

Jochen P. Lipps

Neue H-Chelate mit dualer Fluoreszenz



Neue H-Chelate mit dualer Fluoreszenz

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
an der Universität Konstanz

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion
Fachbereich Chemie

vorgelegt von
Jochen Lipps

Tag der mündlichen Prüfung: 19.03.2008

Referent: Prof. Dr. Ewald Daltrozzo
Referent: Prof. Dr. Gerhard Müller

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008

Zugl.: Konstanz, Univ., Diss., 2008

978-3-86727-599-6

Alle Rechte liegen beim Autor und Prof. Dr. Ewald Daltrozzo

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-599-6

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Juni 2003 bis zum November 2007 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ewald Daltrozzo am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II im Fachbereich Chemie der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Sektion der Universität Konstanz.

Inhaltsverzeichnis

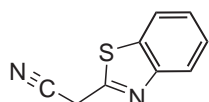
Abkürzungsverzeichnis & Begriffsdefinitionen	ix
Verwendete Apparaturen und Methoden	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Hintergrund	1
1.2 Reaktionsmechanismus	3
1.3 In der Literatur beschriebene H-Chelate	6
1.4 Spektroskopische Eigenschaften der H-Chelate	7
1.5 ES IPT: Excited State Intramolecular Proton Transfer	9
1.6 Zusammenfassung	12
1.7 Aufgabenstellung	13
2 Akzeptorseite	15
2.1 Übersicht	15
2.2 2-Cyanmethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin (IV)	16
2.3 2-Cyanmethyl-7-(N,N-dimethylamino)chinolin	26
2.4 2-Cyanmethyl-6-methoxychinolin (V)	28
2.5 2-Cyanmethyl-6-nitrochinolin (VI)	30
2.6 Fazit	32
2.7 In der Arbeit verwendete Acetonitrilderivate	32
3 Donatorseite	37
3.1 Übersicht	37
3.2 Dialkoxysubstituierte 2-Aminobenzaldehydverbindungen	38
3.3 4-Methoxy-2-nitro-3-pivaloyloxybenzaldehyd	43
3.4 Monoalkoxysubstituierte 2-Nitrobenzaldehyd-Verbindungen	44
3.5 5-Acetamino-2-nitrobenzaldehyd	46
3.6 5-N,N-Dimethylamino-2-aminobenzaldehyd	46
3.7 Fazit	47
4 H-Chelate	49
4.1 Übersicht	49
4.2 Die dargestellten H-Chelate	50
5 Acylierung bzw. Alkylierung der 2-Aminogruppe	87
5.1 Übersicht	87
5.2 Substitution durch Alkylhalogenide	88

5.3	Substitution durch Alkylaldehyde	88
5.4	Substitution durch Meerwein-Salze	89
5.5	Substitution durch Säurechloride	89
5.6	Darstellung N-alkylierter H-Chelate	91
5.7	Die acylierten H-Chelate	93
6	Alkylierung des Chinolinstickstoffs der Donatorseite	101
6.1	Übersicht	101
6.2	2-(Isopropylamino)benzaldehyd	103
6.3	2-(n-Butylamino)benzaldehyd	104
6.4	Die dargestellten 1-N-alkylierten H-Chelate	105
7	Spektroskopische Daten der H-Chelate	109
8	Diskussion	113
8.1	Überblick	113
8.2	H-Chelate	114
8.3	Pivaloylierung der 2-Aminogruppe	126
8.4	Acylierung bzw. Alkylierung der 2-Aminogruppe	128
8.5	Alkylierung des Chinolinstickstoffs der Donatorseite	132
8.6	Das Phänomen einer weißen Fluoreszenz	133
8.7	Zweitprotonierung	136
8.8	Deprotonierung	139
8.9	Konzentrations- und Lösungsmittelleffekte	142
9	Zusammenfassung	143
9.1	Aufgabenstellung	143
9.2	Ergebnisse	144
9.3	Ausblick	149
10	Experimenteller Teil	151
10.1	Akzeptorseite	151
10.2	Donatorseite	170
10.3	H-Chelate	182
10.4	Substitutionen der Aminogruppe des H-Chelaten	226
10.5	Alkylierung des 1-Chinolinstickstoffs im H-Chelat	235
	Dank	243
	Literaturverzeichnis	245
	Verzeichnis der dargestellten H-Chelate	251

Abkürzungsverzeichnis & Begriffsdefinitionen

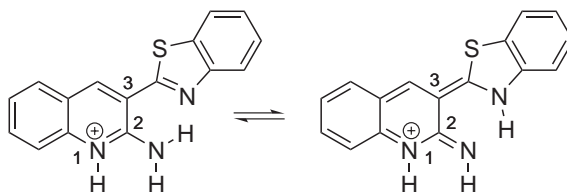
3-Substituent
Acetonitrilderivate

vgl. *Akzeptorseite*
Heterocyclische Verbindungen, die an 2-Stellung zum Ringstickstoffatom einen Cyanmethylsubstituenten tragen, z. B. 2-Cyanmethylbenzothiazol:



Acetonitrile
Akzeptorseite

vgl. *Acetonitrilderivate*
Bezeichnung für den an 3-Stellung verknüpften Heterocyclus der *H-Chelate*, der (nach Protonierung) im angeregten Zustand ein Proton der Aminogruppe der Donatorseite aufnimmt.



n-BuLi
„Blaue“ Fluoreszenz

n-Butyllithium
Fluoreszenz der H-Chelate ohne Protonentransfer im angeregten Zustand (vgl. *ESIPT*).

„Blaue“ Emission
br.s

vgl. „Blaue“ Fluoreszenz
breites Singulett (NMR)

c

Konzentration [*mol/L*]

d

Dublett (NMR)

d

Schichtdicke der Messküvette (UV/Vis/Fl-Spektroskopie) [*cm*]

dd

Doppeldublett (NMR)

DC

Dünnschichtchromatographie

DCM

Dichlormethan (Methylenchlorid)

dtr

Doppeltriplett (NMR)

DMF

Dimethylformamid

Donatorseite

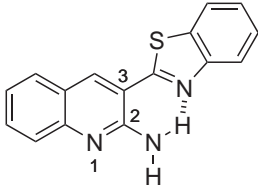
Bezeichnung für das 2-Aminochinolin-System der *H-Chelate*, dessen Aminogruppe im angeregten Zustand ein Proton an den an 3-Stellung verknüpften Heterocyclus abgibt (vgl. Abbildung *Akzeptorseite*).

Duale Fluoreszenz	Durch das Tautomerengleichgewicht der <i>H-Chelate</i> im angeregten Zustand, kann sowohl die „blaue“ Fluoreszenz der 2-Amino- als auch die „rote“ Fluoreszenz der 2-Iminochinolinform beobachtet werden, je nach Gleichgewichtslage und <i>Fluoreszenzquantenausbeute</i> (vgl. Abbildung <i>Akzeptorseite</i>). Auch wenn von „blauer“ bzw. „roter“ Fluoreszenz die Rede ist, ist die sichtbare Fluoreszenz nicht zwangsläufig ebenfalls „blau“ bzw. „rot“: In der vorliegenden Arbeit wird „blaue“ bzw. „rote“ Fluoreszenz als Synonym für die kurz- bzw. langwellige Emission der dualen Fluoreszenz verwendet, auch wenn im konkreten Fall die „blaue“ Fluoreszenz z. B. eher als „grün“ wahrgenommen werden könnte.
ϵ	<i>Extinktionskoeffizient</i>
E	<i>Extinktion</i>
EE	Essigsäureethylester
ESIPT	<u>E</u> xcited <u>S</u> tate (<u>I</u> ntra/ <u>I</u> nter)molecular <u>P</u> roton <u>T</u> ransfer. Es wird zwischen Inter- ($ESI_{er}PT$) und Intramolekularem $ESI_{ra}PT$ Protonentransfer unterschieden. In dieser Arbeit ist mit ESIPT immer der Intramolekulare Protonentransfer gemeint.
Ether	Diethylether
Extinktion	Die Extinktion E ist ein Begriff für die Abschwächung der Intensität von Strahlung beim Durchgang von Materie, durch Absorptions- und Streuprozesse.
Extinktionskoeffizient	Der Extinktionskoeffizient ϵ ist ein wellenlängenabhängiges Maß für die Stärke der Wechselwirkung einer Strahlung mit einer Substanz in Lösung. Die Berechnung erfolgt aus der fundamentalen Gleichung der Photochemie, dem Lambert-Beerschen Gesetz: $E = \epsilon * c * d$
Fluoreszenzquantenausbeute	Die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F ist das Verhältnis der durch Fluoreszenz emittierten (n_{Fl}) zu den absorbierten (n_{Abs}) Lichtquanten:

$$\phi_F = n_{Fl}/n_{Abs}$$

Sie ist unabhängig von der Anregungswellenlänge, da sie vom schwingungsrelaxierten S_1 -Zustand ausgeht. Sie genügt folgender Beziehung:

$$\int_0^{\infty} F_{\lambda}(\lambda_F) d\lambda_F = \phi_F$$

$F_{\lambda}(\lambda_F)$	Die Funktion $F_{\lambda}(\lambda_F)$ repräsentiert ein Fluoreszenzspektrum (vgl. <i>Fluoreszenzquantenausbeute</i> bzw. <i>Wellenzahlendarstellung</i>).
H-Chelate	Sammelbegriff für die in dieser Arbeit dargestellten 2-Aminochinolinverbindungen, die eine intramolekulare Wasserstoffbrücke mit dem an 3-Stellung verknüpften N-Heterocyclus ausbilden, z. B. 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin:
	
Heteroarylacetonitrilverbindungen	vgl. <i>Acetonitrilderivate</i>
Isosbestischer Punkt	Die Wellenlänge, bei der Edukte und Produkte gleiche Extinktionskoeffizienten zeigen.
λ	Wellenlänge [nm]
λ^2	Faktor zur Umrechnung der Wellenlängen- in die Wellenzahlendarstellung (vgl. <i>Wellenzahlendarstellung</i>).
l.verbr.s.	leicht verbreitertes Singulett (NMR)
m	Multiplett (NMR)
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon (Lösungsmittel)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
quint	Quintett (NMR)
„Rote“ Fluoreszenz	Fluoreszenz der <i>H-Chelate</i> nach Protonentransfer im angeregten Zustand (vgl. <i>ESIPT</i>).
„Rote“ Emission	vgl. <i>„Rote“ Fluoreszenz</i>
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
s.br.s	stark verbreitertes Singulett (NMR)
sext	Sextett (NMR)
S_0	Grundzustand eines Moleküls
S_1	Erster angeregter Zustand eines Moleküls
Stokes-Shift	Der Unterschied (in Wellenlängen oder Wellenzahlen) der Maxima des langstwelligen Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums des gleichen Elektronenübergangs wird nach George G. Stokes bezeichnet.
TCC	Trichlorisocyanursäure
TCM	Trichlormethan (Chloroform)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran

Abkürzungsverzeichnis & Begriffsdefinitionen

TMS	Tetramethylsilan (Interner Standard bei der Messung der ^1H – NMR-Spektren)
tr	Triplet (NMR)
tr.d	Triplet eines Dubletts (NMR)
Wellenlänge	λ [nm]
Wellenzahlen	Da die Wellenlängenskala nicht Energieproportional ist, wird zum Vergleich der Spiegelbildsymmetrie von Absorption und Fluoreszenz die zur Energie proportionale Wellenzahlenskala benutzt. Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ errechnen sich nach $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ und haben die Dimension [1/cm]
ϕ_F	Fluoreszenzquantenausbeute
Wellenzahldarstellung	Stellt man den Emissionsmonochromator des Fluoreszenzspektrometers auf die Wellenlänge λ_F mit der Spaltbreite $\Delta\lambda_F$ ein, ist die relative Intensität proportional der emittierten Photonen im Wellenlängenbereich von λ_F bis $\lambda_F + \Delta\lambda_F$ bzw. im Wellenzahlenbereich von $1/\lambda_F$ bis $1/(\lambda_F + \Delta\lambda_F)$. Die Anzahl der gemessenen Photonen entspricht der Beziehung:

$$F_\lambda(\lambda_F) \Delta\lambda_F = F_{\tilde{\nu}}(\tilde{\nu}_F) \Delta\tilde{\nu}_F.$$

Aus

$$\Delta\tilde{\nu}_F = \left(\frac{1}{\lambda_F + \Delta\lambda_F} \right) - \frac{1}{\lambda_F} \Leftrightarrow \Delta\tilde{\nu}_F = \frac{\Delta\lambda_F}{(\lambda_F + \Delta\lambda_F) \lambda_F}$$

und mit

$$\Delta\lambda_F \ll \lambda_F$$

ergibt sich:

$$F_\lambda(\lambda_F) = F_{\tilde{\nu}}(\tilde{\nu}_F) \frac{1}{\lambda_F \lambda_F} \Leftrightarrow F_\lambda(\lambda_F) \lambda_F^2 = F_{\tilde{\nu}}(\tilde{\nu}_F)$$

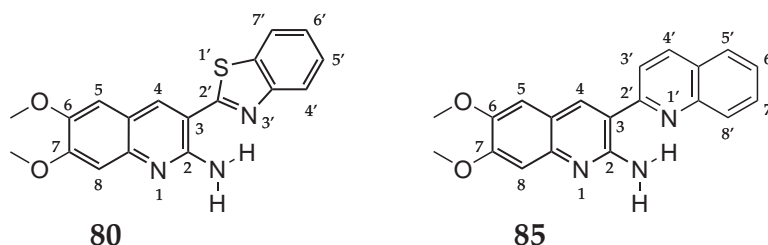
Man sieht deutlich, daß $F_\lambda(\lambda_F)$ nicht äquivalent zu $F_{\tilde{\nu}}(\tilde{\nu}_F)$ ist. Vor der Darstellung der Fluoreszenzspektren in Wellenzahlen hat also in der Wellenlängendarstellung die Multiplikation mit λ_F^2 zu erfolgen [1] (vgl. *Fluoreszenzquantenausbeute*).

Verwendete Apparaturen und Methoden

¹H-NMR-Spektren

¹H-NMR-Spektren wurden von Peter Schneckenburger an einem JEOL JNM-GX 400 (400 MHz) aufgenommen, als interner Standard wurde TMS verwendet.

Numerierung der Ringpositionen



Bei den H-Chelaten wurde die Donatorseite als Haupt-, die Akzeptorseite als Sekundärheterocyclus betrachtet. Die Ringpositionen der Akzeptorseite wurden zur Unterscheidbarkeit mit einem Apostroph versehen.

Elementar-Analysen (CHN)

Elementar-Analysen wurden von Marina Galetskaya mit einem *vario EL* der Firma **Elementar** durchgeführt. Die prozentualen Angaben beziehen sich auf den theoretischen Wert, in den Klammern steht die jeweils gefundene Zusammensetzung.

Chromatographie

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit *Plastikfolien Kieselgel 60 F₂₅₄*, präparative Chromatographie mit *Kieselgel 60* durchgeführt, beides Produkte der Firma Merck.

UV/Vis-bzw. Fluoreszenz-Spektroskopie

UV/Vis-Extinktionsspektren wurden an einem *Cary 50 Bio* der Firma Varian gemessen, Fluoreszenz-Spektren an einem Eigenbau-Spektrometer von F. Menges [2]. Sämtliche abgebildete Spektren der vorliegenden Arbeit wurden, sofern nicht anders erwähnt, in DCM aufgenommen.

Extinktionskoeffizienten

Einige H-Chelate lagen in DCM protoniert vor; die Extinktionskoeffizienten wurden (u. U. nach Basen-Zugabe) in EtOH bestimmt.

Fluoreszenzquantenausbeuten

In der vorliegenden Arbeit wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten nicht direkt, sondern nach der Relativ-Methode von Parker und Rees bestimmt [3]: Substanzen mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute dienen als Referenz.

Die Gleichung zur Berechnung lautet:

$$\phi_P = \phi_R * \frac{E_R}{E_P} * \frac{I_R}{I_P} * \frac{n_P^2}{n_R^2} * \frac{D_P}{D_R}$$

ϕ : Fluoreszenzquantenausbeute der Probe (P) bzw. Referenz (R)

E: Extinktion

I: Intensität des Erregerlichts bei der Einstrahlwellenlänge

n: Brechungsindex des Lösungsmittel

D: Integral des korrigierten Fluoreszenzspektrums

Wenn der Absolutwert der bestimmten ϕ_F -Werte $\geq 30\%$ ist, bietet diese Methode eine Reproduzierbarkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten von $\pm 5\%$. Mit sinkenden ϕ_F -Werten nimmt der Fehler der auf diese Weise bestimmten Werte zu: Fluoreszenzquantenausbeuten zwischen 10–30% zeigen einen Fehler von $\pm 20\%$. Für Fluoreszenzquantenausbeuten $\leq 10\%$ steigt der Fehler auf $\pm 30\%$, in der Diplomarbeit Ehlers wird genauer auf das Thema eingegangen [4]. Generell gelten diese Fehlergrenzen nur, wenn die Absorption der Referenzsubstanz bei der für die Anregung der Fluoreszenz der untersuchten Verbindung benutzten Wellenlänge eine nicht zu geringe Extinktion hat. ϕ_F -Werte, die mit Anregungswellenlängen, für die diese Bedingung nicht erfüllt war, ermittelt wurden, sind mit einem Stern * versehen. Als Referenz für H-Chelate, bei denen die Einstrahlwellenlänge > 400 nm lag, diente eine 0.1 N NaOH-Lösung von Fluorescein, die eine Fluoreszenzquantenausbeute von 92% besitzt. Als Referenz für H-Chelate, bei denen die Einstrahlwellenlänge < 400 nm lag, diente eine 0,1 N Perchlorsäure-Lösung von Chinolinsulfat, die eine Fluoreszenzquantenausbeute von 60% besitzt [5].

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

1853 prägte Sir G. G. Stokes den Begriff „Fluoreszenz“, abgeleitet vom (fluoreszierenden) Mineral „Flußspat“. War der Nutzen in den Anfangstagen auf die reine Beobachtung dieses Phänomens beschränkt, sind fluoreszierende Verbindungen heutzutage aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken: Optische Aufheller werden dem Waschmittel zugegeben, die für das menschliche Auge unsichtbares ultraviolettes Licht absorbieren und sichtbares „blaues“ Licht emittieren, in weißen LEDs wird das von Halbleiterkristallen erzeugte blaue Licht durch einen Fluoreszenzfarbstoff in weißes Licht umgewandelt, in Discotheken wird ultraviolettes Licht benutzt, um fluoreszierende Farben zum Leuchten zu bringen.

Auch in der Biochemie sind organische Fluoreszenzfarbstoffe nicht mehr wegzudenken: Fluoreszierende Proteine wie das „Green Fluorescent protein“ (GFP) dienen als Marker zur optischen Verfolgung verschiedenster Vorgänge in Zellen [6], für Untersuchungen auf DNA-Chips werden mit Fluoreszenz-Markern modifizierte Nukleotide eingesetzt [7] (Abbildung 1.1), sogar einzelne Moleküle können durch Einzelmolekül-fluoreszenzspektroskopie beobachtet werden [8] (Abbildung 1.2).

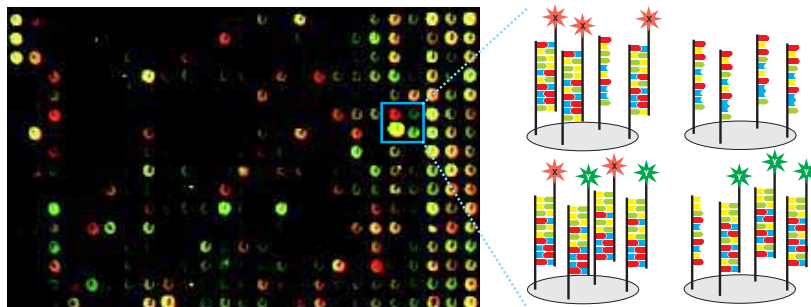


Abbildung 1.1 – Ortsaufgelöste Fluoreszenz-Detektion der mit Fluoreszenzlabeln markierten Oligonucleotiden nach der Hybridisierung auf dem DNA-Chip [9]

Für eine praktische Anwendung müssen die Fluoreszenzfarbstoffe jedoch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute ϕ besitzen, die das Verhältnis der durch Fluoreszenz emittierten (n_{Fl}) zu absorbierten (n_{Abs}) Lichtquanten bezeichnet: $\phi = n_{Fl}/n_{Abs}$. Im Rahmen der Grundlagenforschung nach Fluoreszenzfarbstoffen mit hohen Quantenausbeuten werden in unserer Arbeitsgruppe seit Jahrzehnten 2-Heteroarylacetonitrilverbindungen als Edukte für die Synthese der verschiedensten neuen chromophoren Systeme dargestellt und umgesetzt (z. B. [11, 12, 13, 14]).

1 Einleitung

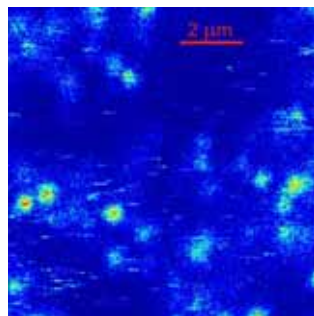


Abbildung 1.2 – Einzelmolekülspektroskopie mit einem Rasterfluoreszenzmikroskop [10]

Schon lange ist bekannt, daß 2-Aminobenzaldehyd I mit den Acetonitrilderivaten Cyanacetamid zu 3-Acetamido-2-aminochinolin II bzw. Malodinitril zu 3-Cyano-2-aminochinolin III reagiert [15] (Abbildung 1.3).

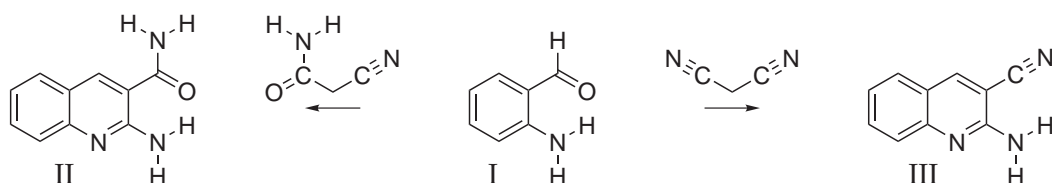


Abbildung 1.3 – Chinolinsynthese mit 2-Aminobenzaldehyd und Cyanacetamid (II) bzw. 2-Aminobenzaldehyd und Malodinitril (III)

Daher lag es nahe, 2-Aminobenzaldehyd auch für die Reaktion mit „unseren“ 2-Heteroarylacetonitrilverbindungen IV einzusetzen. Aufgabe der Dissertation Kammerer war es, auf diesem Weg die H-Chelate Va darzustellen [16] (Abbildung 1.4).

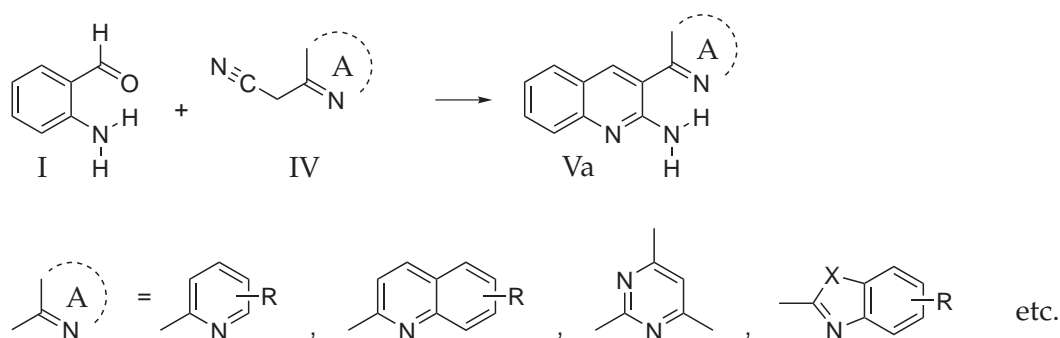


Abbildung 1.4 – Darstellung der H-Chelate Va;
R = OAlk, ^tButyl, etc.; X = O, S, NR'; R' = Alkyl, Benzyl

1.2 Reaktionsmechanismus

W. Borsche und W. Doeller haben 1939 Umsetzungen von Benzaldehyd VI mit 2-Heteroarylacetonitrilverbindungen durchgeführt [17]. Hierbei fand auch 2-(Cyanmethyl)benzothiazol VII Verwendung, mit dem 2-Benzothiazol-2-yl-3-phenylacrylonitril VIII dargestellt werden konnte (Abbildung 1.5).

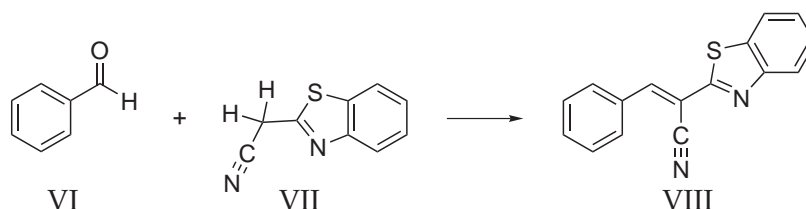


Abbildung 1.5 – Die Umsetzung von Benzaldehyd VI mit 2-(Cyanmethyl)benzothiazol VII zu 2-Benzothiazol-2-yl-3-phenylacrylonitril VIII

R. Baati et al. haben 1999 Anilin IX mit Phenylacetonitril X unter alkalischen Bedingungen zu 2,N-Diphenylacetamidin XI umgesetzt [18] (Abbildung 1.6).

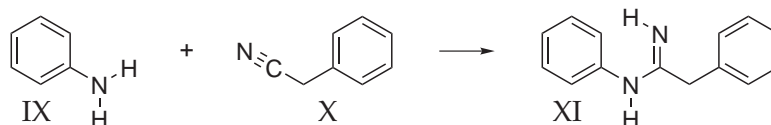


Abbildung 1.6 – Synthese von 2,N-Diphenylacetamidin aus Anilin und Phenylacetonitril

Setzt man Phenylacetonitril X dagegen mit 2-Aminobenzaldehyd I um, so wird das Ringschlußprodukt 3-Phenyl-2-aminochinolin XII erhalten [16] (Abbildung 1.7).

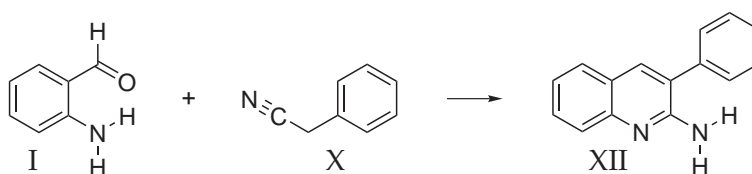


Abbildung 1.7 – Produkt der Umsetzung von 2-Aminobenzaldehyd und Phenylacetonitril

Da bei dieser Reaktion keine Zwischenstufe isoliert werden konnte, stellt sich die Frage nach dem Mechanismus der Umsetzung eines 2-Aminobenzaldehydderivats mit einer Acetonitrilverbindung. Reagiert der Aldehydschiffbase mit der Methylengruppe (Abbildung 1.5) oder erfolgt zuerst ein Angriff des 2-Aminosubstituenten auf die Nitrilgruppe (Abbildung 1.6)?

Bei den in unserer Arbeitsgruppe bisher durchgeführten Umsetzungen, konnte lediglich das jeweilige H-Chelat als Produkt isoliert werden - mit Ausnahme der Umsetzung von 2-Aminobenzaldehyd I mit 4-Nitrobenzonitril XIII. Bei dieser Reaktion

1 Einleitung

bleibt die Umsetzung auf der Zwischenstufe des 3-(2-Aminophenyl)-2-(4-nitrophenyl)acrylonitril XIV stehen, der Ringschluß kann dann u. a. thermisch erfolgen (Abbildung 1.8).

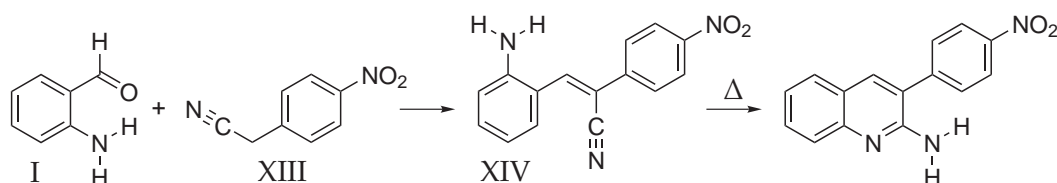


Abbildung 1.8 – Produkt der Umsetzung von 2-Aminobenzaldehyd I und *p*-Nitrophenylacetonitril XIII

Darüberhinaus ist seit langem bekannt, daß bei geeigneter Stellung von Amino- zu Nitrilgruppen unter Ringschlußbildung eine Umlagerung der Aminoprotonen zum Stickstoff des Nitrils erfolgt. So gelang R. Pschorr bereits 1898 die Darstellung von 2-Aminoquinolin XVI unter Basenzugabe aus 2-Aminozimtsäurenitril XV [19] (Abbildung 1.9).

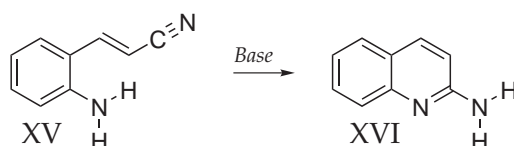


Abbildung 1.9 – Chinolinsynthese nach Pschorr

Die Umsetzung zu den H-Chelaten erfolgt im basischen Medium. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß das Zwischenprodukt – von der genannten Ausnahme abgesehen – nie isoliert werden konnte. Hat der Aldehydschubstituent erst mit der Methylengruppe des Acetonitrilderivats reagiert, so ist die unmittelbare Folgereaktion der Ringschluß zu einem 2-(Amino)chinolinderivat.

Als eines der ersten H-Chelate gelang M. Kammerer die Darstellung von 3-(Benzo-thiazol-2-yl)chinolin-2-amin XVII aus 2-Aminobenzaldehyd I mit 2-(Cyanmethyl)-benzothiazol VII. Anhand dieser Umsetzung sei der genaue Reaktionsmechanismus erklärt:

In einer Knoevenagel¹-Reaktion wird durch Zugabe einer Base ein α -H-Proton abstrahiert und das Acetonitrilderivat VII in das mesomerie-stabilisierte Enolat-Anion VIIb überführt. Es erfolgt ein nucleophiler Angriff am Aldehyd-Kohlenstoffatom des 2-Aminobenzaldehyds I und die Bildung des stark basischen Alkoholat-Ions VIIc. Das von der katalytisch wirkenden Base zuvor abstrahierte Proton führt zum Alkohol VIId und Wasserabspaltung dann zum Kondensationsprodukt VIIe. Durch die alkalische Reaktionsführung wird der intramolekulare Ringschluß zum Imin-Anion

¹Heinrich Emil Albert Knoevenagel (18. Juni 1865 – 11. August 1921)

VIIc begünstigt, Reprotonierung führt zum Imin VIIe. Durch eine 1,3-H-Umlagerung wird das H-Chelat XVII erhalten (Abbildung 1.10).

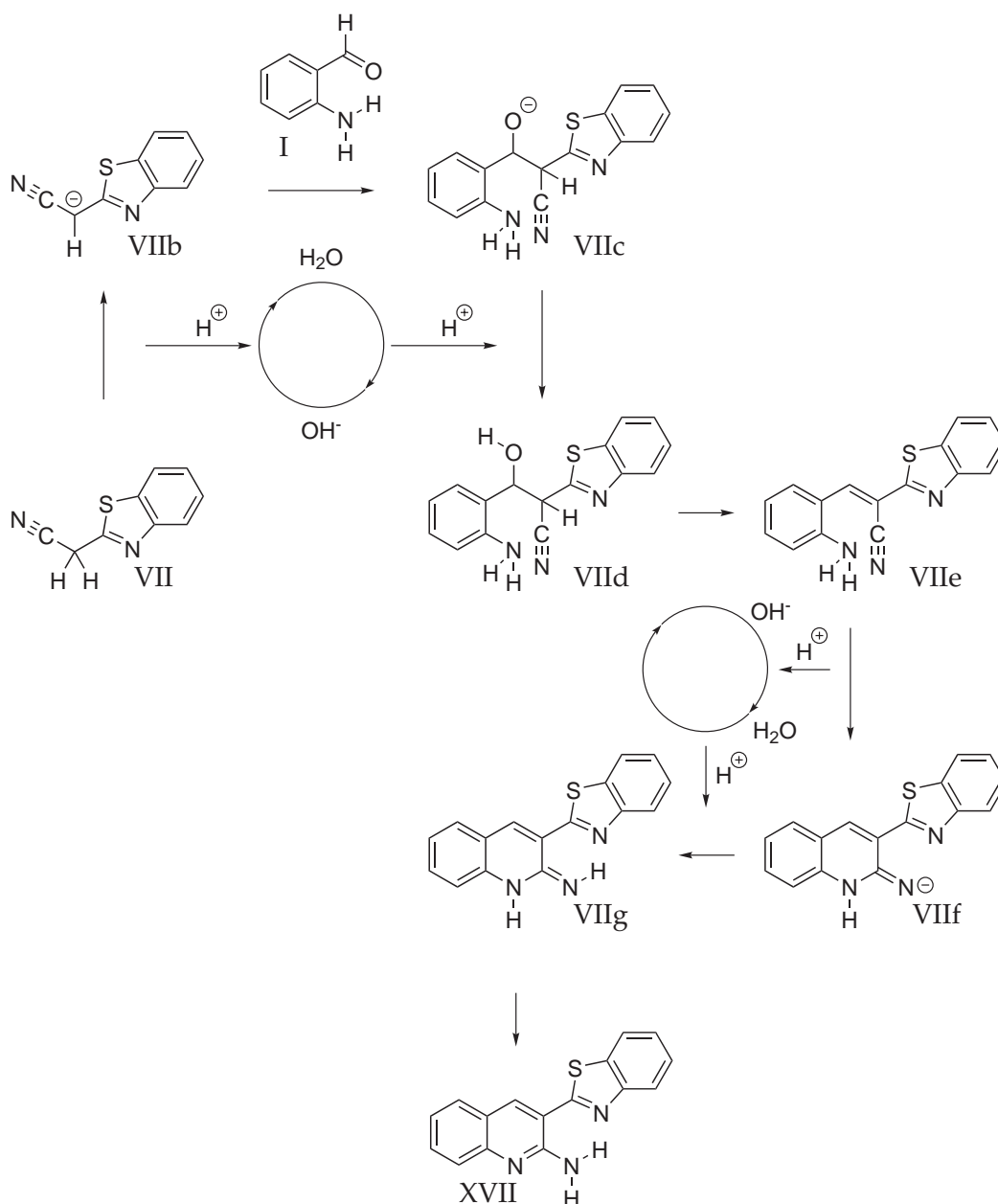


Abbildung 1.10 – Reaktionsmechanismus der Umsetzung von 2-(Amino)benzaldehyd I mit 2-(Cyanmethyl)benzothiazol VII zum H-Chelat XVII

Lösungen dieser Verbindungsklasse zeigen i. a. bereits bei Raumtemperatur schwache (meist „blaue“) Fluoreszenz, deren spektrale Verteilung weitgehend spiegelsymmetrisch zur längstwelligsten Absorptionsbande ist.

1.3 In der Literatur beschriebene H-Chelate

Interessanterweise haben L. Bukowskie und M. Janowiec bei der Suche nach tuberkulostatischen Wirkstoffen im Jahre 1990 eine verwandte Verbindung dargestellt [20] (Abbildung 1.11).

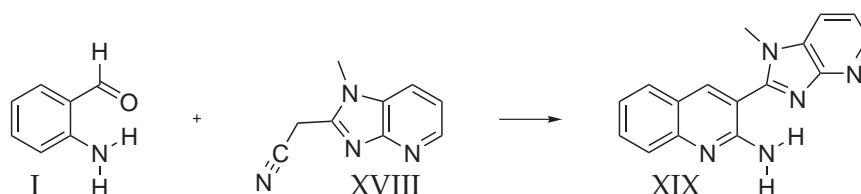


Abbildung 1.11 – Von Bukowskie und Janowiec dargestelltes 2-Aminochinolinderivat

Ausgangspunkt war 1-Methyl-1H-2-(cyanomethyl)imidazo[4,5-b]pyridin XVIII, eine Verbindungsklasse, in der Vertreter mit deutlich tuberkulostatischer Aktivität gefunden wurden. Bei dieser Verbindung wurde die Reaktivität der Nitril- und Methylengruppe untersucht. Die Nitrilgruppe wurde in Ester, Amid, Thioamid, Oxim, Hydrazid und Hydrazon überführt, die Methylengruppe wurde in einer Knoevenagel-Reaktion mit Benzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Veratraldehyd, Vanillin und 2-Aminobenzaldehyd umgesetzt. Durch letztgenannte Reaktion wurde 1-Methyl-1H-2-[3-(2-amino)chinolinyl]imidazo[4,5-b]pyridin XIX erhalten, allerdings sind mit dieser Verbindung keine Untersuchungen bezüglich tuberkulostatischer Wirkung beschrieben.

Auf einem gänzlich anderen Reaktionsweg kamen 2001 A. A. Fadda et al. zu einer ähnlichen Verbindungsklasse [21]. Es wurden Reaktionen des Isatosäureanhydrids (N-Carboxy-Anthranilsäure) XX untersucht und hierbei auch Umsetzungen mit 2-Cyanmethylbenzothiazol VII und 2-Cyanmethylbenzimidazol XXI in kochendem Eisessig, mit Natriumacetat als Base, durchgeführt. Als Produkte wurden hierbei 3-(Benzothiazol-2-yl)-2-amino-4-hydroxychinolin XXII bzw. 3-(Benzimidazol-2-yl)-2-amino-4-hydroxychinolin XXIII erhalten (Abbildung 1.12).

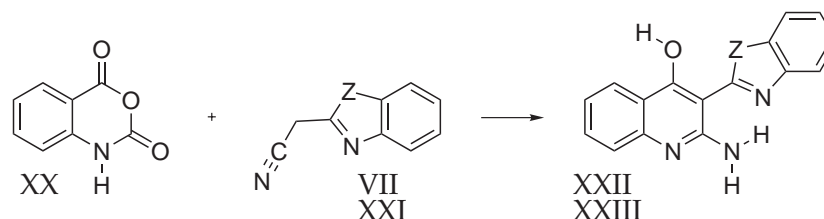


Abbildung 1.12 – 2-Aminochinolinsynthese nach Fadda et al.;
VII: Z=S; XXI: Z=N; XXI: Z=S; XXIII: Z=N

Wie Bukowskie und Janowiec erwähnen auch Fadda et al. keine Beobachtung einer Fluoreszenz bzw. Untersuchungen auf diesem Gebiet.

1.4 Spektroskopische Eigenschaften der H-Chelate

Auffallendster Effekt bei der Protonierung der Verbindungen Va, die in der neutralen Form eine meist schwache „blaue“ Fluoreszenz zeigen, ist oft das Auftreten einer „roten“ Fluoreszenz. Die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz ist inzwischen seit langem bekannt und bedeutend. So wird sie in einem Praktikumsversuch der physikalischen Chemie an Hand des Absorptions- und Emissionsverhaltens von Acridon vor und nach Säurezugabe untersucht. Bei dieser Verbindung ist sowohl die Verschiebung des Absorptionsmaximums um 700 Wellenzahlen von 25700 (390 nm) auf 25000 (400 nm) als auch die Verschiebung des Fluoreszenzmaximums um 2000 Wellenzahlen von 24950 (401 nm) auf 22950 (436 nm) deutlich zu sehen (Abbildung 1.13).

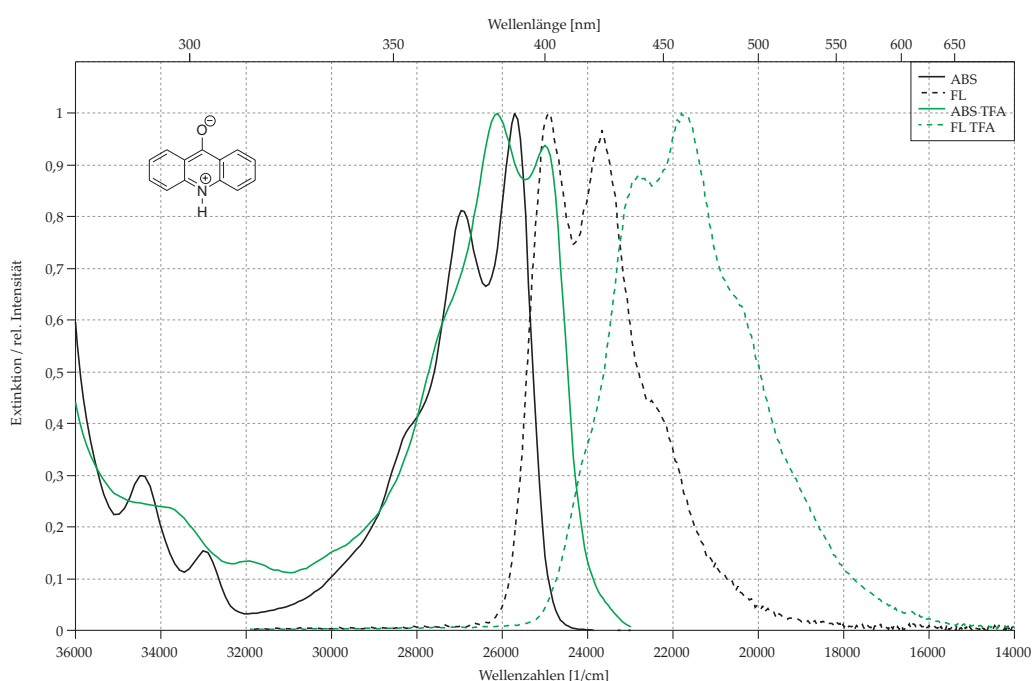


Abbildung 1.13 – Absorptions- und Emissionsverhalten von Acridon in Methylenchlorid

Betrachtet man nun die Absorptions- und Emissionsspektren des von M. Kammerer dargestellten H-Chelats XVII, so sind nach Säurezugabe deutlich zwei unterschiedliche Emissionen zu sehen. Das Maximum der „blauen“ Fluoreszenz liegt bei 22950 Wellenzahlen (436 nm), das der „roten“ Fluoreszenz bei 16314 Wellenzahlen (613 nm) und zeigt eine sehr viel größere Intensität. Betrachtet man nur die Lage der „roten“ Emission, würde man mit dem Maximum der längstwelligen Absorptionsbande auf einen Stokes-Shift von über 10.000 Wellenzahlen (235 nm) kommen (Abbildung 1.14).

1 Einleitung

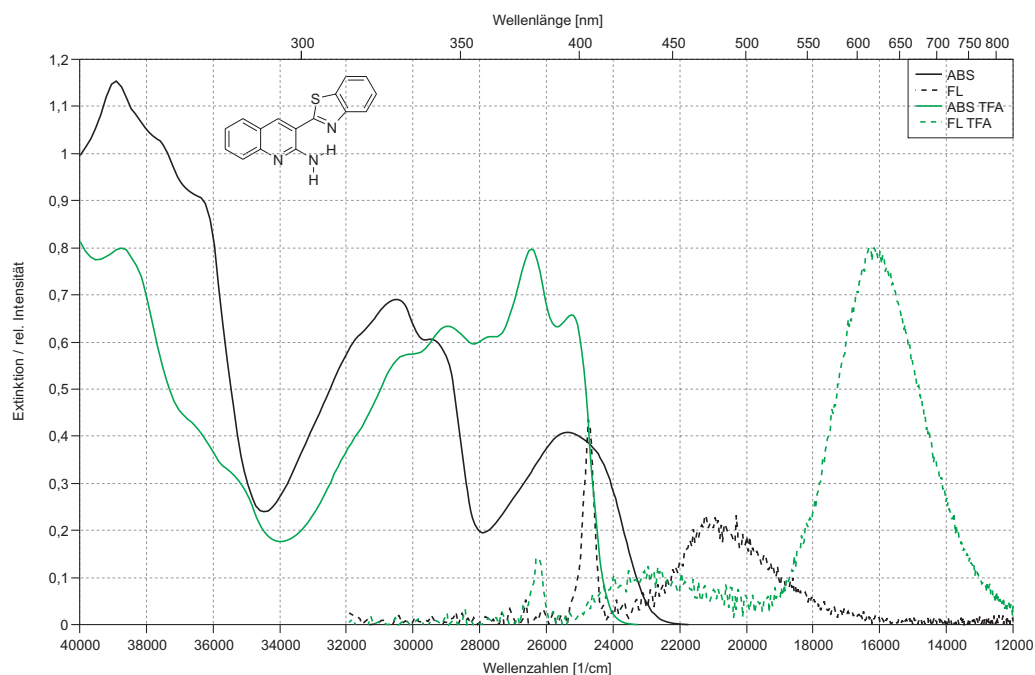


Abbildung 1.14 – Absorptions- und Emissionsverhalten des H-Chelats XVII als neutrale bzw. protonierte Form in DCM

Wie kommt die „rote“ Fluoreszenz zustande? Sie kann erst nach Protonierung beobachtet werden, jedoch ist eine einfache pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz ausgeschlossen, da der extreme Stokes-Effekt dieser Möglichkeit entgegensteht. Alle bei der Protonierung auftretenden Veränderungen von Absorption und Fluoreszenz sind gemäß Abbildung 1.15 zu erklären, wonach im ersten angeregten Elektronenzustand XVIIb* ein partieller Protonentransfer zum Tautomeren XVIIc* (Excited State Intramolecular Proton Transfer = ES IPT) stattfindet.

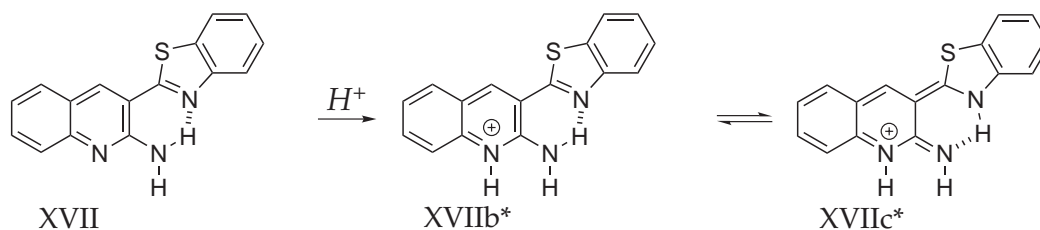


Abbildung 1.15 – Intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand als Erklärung für die „rote“ Fluoreszenz

1.5 ESIPT: Excited State Intramolecular Proton Transfer

Als erster berichtete K. Weber 1931 davon, daß sich bei einigen organischen Verbindungen eine Änderung des Säure-Base-Gleichgewichts ergab, je nachdem ob die Untersuchung im Grundzustand oder im ersten angeregten Zustand durchgeführt wurde [22]. 1949 konnte T. Förster die richtige Erklärung für dieses Verhalten geben [23] und wurde Pionier auf dem Forschungsgebiet des intermolekularen Protonentransfers im angeregten Zustand ($ESI_{er}PT$). Sechs Jahre später erkannte A. Weller einen ungewöhnlich großen Stokes-Shift zwischen der Absorption und Fluoreszenz des Salicylsäuremethylesters XXIVa [24], der nach Methylierung der Hydroxygruppe XXV nicht mehr beobachtet werden konnte. Weller schlug als Ursache für die rotverschobene Fluoreszenz die Bildung des Tautomeren XXIVb durch einen intramolekularen Protonentransfer im angeregten Zustand vor ($ESI_{ra}PT$) (Abbildung 1.16).

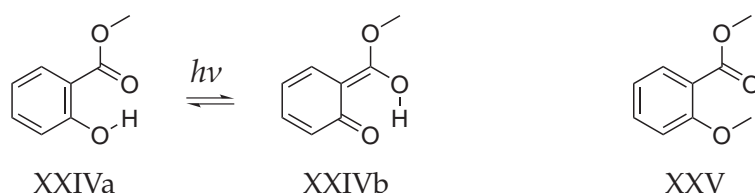


Abbildung 1.16 – Intramolekularer Protonentransfer des Salicylsäuremethylesters im angeregten Zustand

1993 haben L. G. Arnaut und S. J. Formosinho in einer umfassenden Veröffentlichung über inter- und intramolekularen Protonentransfer im angeregten Zustand, den aktuellen Forschungsstand zusammengefaßt [25, 26].

Demnach gilt als gesichert, daß funktionelle Gruppen des Typs $R-OH$, $R-NH_2$ und $R-NH_3^+$ nach Absorption im S_1 -Zustand stärkere Säuren (schwächere Basen), während $R_2C=OH^+$, $R-CO_2H$, $R-CO_2H_2^+$, $R-SO_3H_2^+$, $R-PO_3H_3^+$, $R-AsO_3H_3^+$ und $R-NO_2H$ stärkere Basen (schwächere Säuren) werden. Für aromatische Verbindungen gilt allgemein, daß im ersten angeregten Zustand aus Elektronendonator-Gruppen stärkere Donatoren werden, während Elektronenakzeptor-Gruppen Elektronen noch stärker anziehen. Die Effekte durch Elektronenanregung können dabei durchaus drastische Auswüchse annehmen, z. B. wurde bei pK-Werten organischer Säuren ein Anstieg von bis zu 32 Einheiten beobachtet.

Wenn nun die basische oder die azide Seite in einem Molekül im angeregten Zustand noch basischer oder noch azider wird, dann kann im angeregten Zustand eine Tautomerbildung durch intramolekularen Protonentransfer erfolgen. In den meisten der bekannten Fälle fungieren Sauerstoffatome als Protonendonatoren und Stickstoffatome als Protonenakzeptoren (O-H...N-Systeme). Der intramolekulare Protonentransfer erfolgt dabei meist über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beteiligten Reaktionszentren.

1 Einleitung

Die von uns dargestellten H-Chelate Va sind Vertreter des seltenen Falles eines N–H...N-Systems: Die 2-Aminogruppe des Chinolins ist die azide Donatorseite und bildet eine Wasserstoffbrücke zum Ringstickstoff des 3-Heteroarylsubstituenten, der basischen Akzeptorseite, aus. Nach Protonierung stellt sich im angeregten Zustand ein Tautomerengleichgewicht zwischen der Amino- (Vb) und der Iminoform (Vc) ein (Abbildung 1.17).

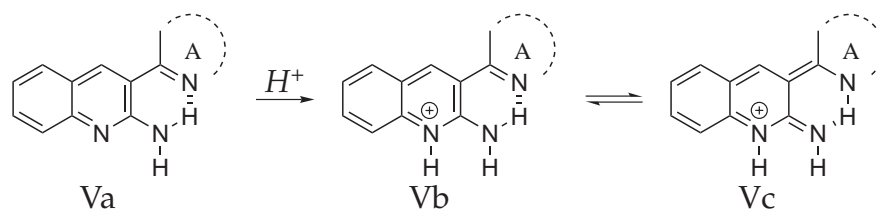


Abbildung 1.17 – Tautomerengleichgewicht der H-Chelate

Dualfluoreszierende Systeme mit intramolekularer N–H...N-Brücke sind im Gegensatz zu dualfluoreszierenden Systemen bzw. Systemen mit anomal großer Fluoreszenzlücke (Systeme, bei denen im angeregten Zustand der intramolekulare Protonen-transfer zu 100% erfolgt) mit N–H...O-Brücken wenig bekannt [16].

Ob bei einer Verbindung V lediglich „rote“ oder „blaue“ Fluoreszenz, oder beide Emissionen zugleich auftreten, lässt sich anhand Abbildung 1.18 verstehen:

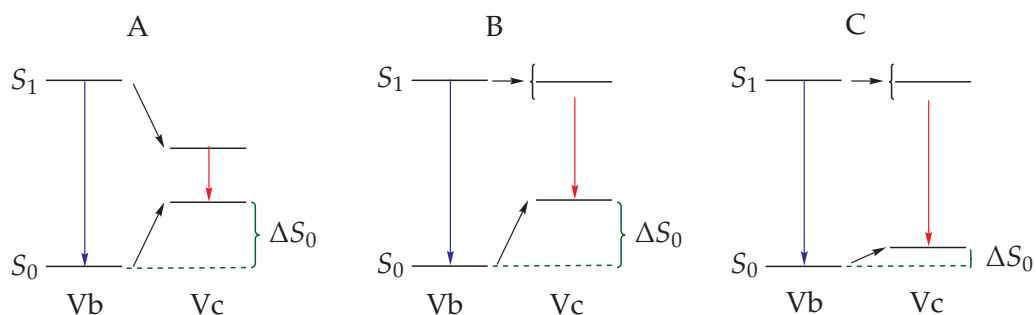


Abbildung 1.18 – A: Nur „rote“ Fluoreszenz, scheinbar großer Stokes-Effekt, große Fluoreszenzlücke;

B: Duale Fluoreszenz;

C: Duale Fluoreszenz, zusätzlich bereits im S_0 Anteil von Vc

A: Liegt der S_1 -Zustand von Vc energetisch deutlich niedriger als Vb, so befindet sich das Tautomerengleichgewicht völlig auf der Seite von Vc und es kann nur „rote“ Fluoreszenz beobachtet werden. Die Verbindung hat dann einen scheinbar großen Stokes-Effekt bzw. eine große Fluoreszenzlücke.

B: Liegt der S_1 -Zustand von Vc energetisch auf ähnlichem Niveau wie von Vb, so kann neben der „roten“ auch eine „blaue“ Fluoreszenz, die sogenannte duale Fluoreszenz,

beobachtet werden. In beiden Fällen ist der energetische Unterschied ΔS_0 zwischen $S_0[Vb]$ und $S_0[Vc]$ so groß, daß im Grundzustand das Gleichgewicht der beiden Tautomerformen vollständig auf der Seite Vb liegt.

C: Liegt der S_1 -Zustand, wie im Fall B, von Vc energetisch auf ähnlichem Niveau wie von Vb, so kann auch bei C die „rote“ neben der „blauen“ Fluoreszenz beobachtet werden. Nähern sich darüberhinaus die energetischen Lagen der beiden Grundzustände an, so stellt sich bereits hier ein Gleichgewicht zwischen Vb und Vc ein.

Die Gleichgewichtskonstante K des Tautomerengleichgewichts berechnet sich nach $K = [S_1(Vc)]/[S_1(Vb)]$. Für $K < 0,01$ wird lediglich „blaue“, für $K > 0,99$ nur „rote“ Fluoreszenz beobachtet. Liegt K zwischen 0,01 und 0,99, kann – entsprechend große Fluoreszenzquantenausbeute vorausgesetzt – duale Fluoreszenz erhalten werden.

Tieftemperaturmessungen zeigen, daß – in Übereinstimmung mit der für den unterschiedlich großen Doppelbindungscharakter der die beiden heteroaromatischen Teilsysteme verknüpfenden Bindung zu erwartenden unterschiedlichen intramolekularen Beweglichkeit – die Raumtemperatur-Fluoreszenzquantenausbeuten der Tautomeren Vb und Vc deutlich verschieden sind und so die bei Raumtemperatur beobachtbaren Fluoreszenzen für den angeregten Zustand eine viel zu weite Verschiebung des Tautomerengleichgewichtes vortäuschen [27]. Eine Abschätzung des im S_1 -Zustandes vorliegenden Gleichgewichtes erfordert also zumindest Tieftemperatur-Untersuchungen.

Bis auf wenige Ausnahmen entsprechen alle bisher dargestellten Verbindungen V nach Protonierung bei Raumtemperatur dem Fall (B), lediglich mit 6-Ringheterocyclen (Chinolin, Pyridin, Pyrimidin) substituierte 2-Aminochinoline entsprechen dem Fall (A) und zeigen ausschließlich „rote“ Fluoreszenz.

Anhand der Verbindung XVII seien alle Ergebnisse zusammenfassend dargestellt:

In der Neutralform XVIIa wird kein $ESI_{ra}PT$ beobachtet. Die Azidität der Aminogruppe bzw. die Basizität des Stickstoffatoms der Benzothiazolyl-Gruppe sind auch im angeregten Zustand XVIIa* zu schwach, um einen Protonentransfer zu ermöglichen. Nach Protonierung zu XVIIb ändern sich die Basizitäten der beteiligten Reaktionszentren, so daß im ersten angeregten Zustand durch intramolekularen Protonentransfer ein Tautomerengleichgewicht zwischen der Amino- (XVIIb*) und der Iminoform (XVIIc*) beobachtet werden kann. Kehrt XVIIb* durch Emission in den Grundzustand XVIIb zurück, so wird „blaue“ Fluoreszenz beobachtet, „rote“ Fluoreszenz dementsprechend beim Übergang von XVIIc* nach XVIIc. Durch die geänderten Basizitäten im Grundzustand, lagert sich XVIIc durch intramolekularen Protonentransfer wieder in das Tautomer XVIIb um (Abbildung 1.19).

1 Einleitung

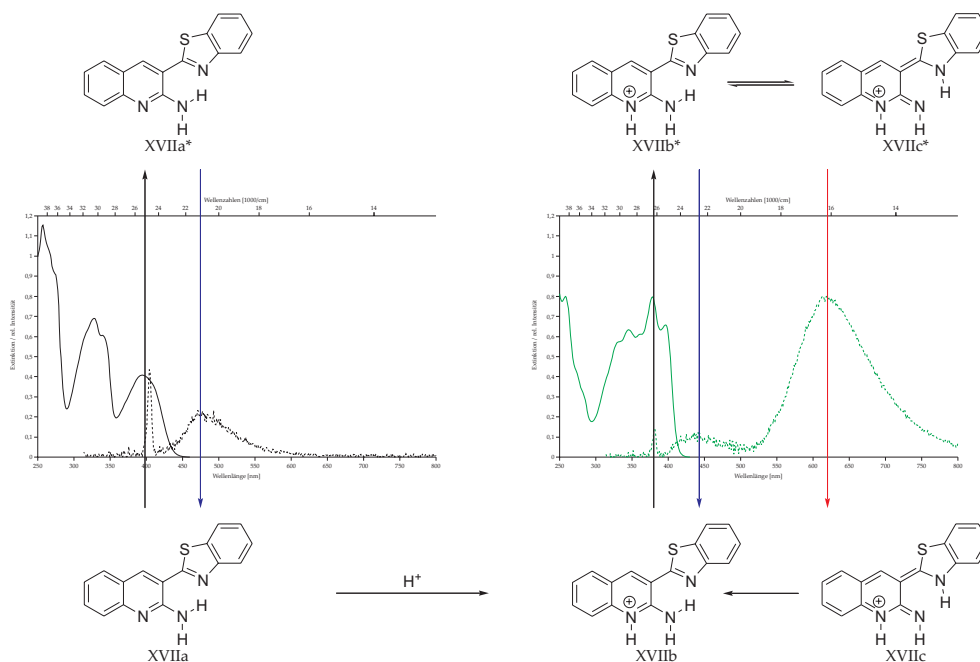


Abbildung 1.19 – Erklärung der dualen Fluoreszenz

1.6 Zusammenfassung

Bei allen bisher aus 2-Aminobenzaldehyd [16] und den aus 2-Amino-3-formylpyridin und 2-Amino-5-nitrobenzaldehyd [28] dargestellten Typen Va, liegen die protonierten Formen Vb im ersten angeregten Elektronengrundzustand nur zu einem kleinen Bruchteil als Tautomeres Vc vor. Im Elektronengrundzustand S_0 liegen sowohl die neutrale als auch die protonierte Form aller bisher bekannten Verbindungen Va zu 100% als Tautomeres Vb vor (Abbildung 1.20).

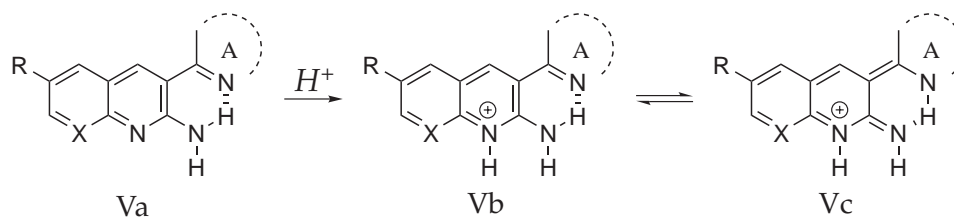


Abbildung 1.20 – Tautomerengleichgewicht nach Protonierung;
 $X = N, C; R = H, NO_2$ für $X = C$

1.7 Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Dissertation war es, durch Variation der heteroaromatischen Teilsysteme (insbesondere durch Kombination von elektronenschiebenden und elektronenziehenden Substituenten) das $Vb \rightleftharpoons Vc$ -Tautomeren-Gleichgewicht im S_1 und ggf. auch im S_0 -Zustand systematisch zu verschieben und somit Systeme mit „maßgeschneiderter“ dualer Fluoreszenz herzustellen.

2 Akzeptorseite

2.1 Übersicht

Im Rahmen der Diplomarbeit [28] wurde 2-Amino-3-formylpyridin I mit 2-Amino-5-dimethylanilinthioschwefelsäure II umgesetzt und die auf der Akzeptorseite mit einer Dimethylaminogruppe substituierte Verbindung III dargestellt. III konnte dabei allerdings nur mit einer Ausbeute von 0,04% erhalten werden (Abbildung 2.1).

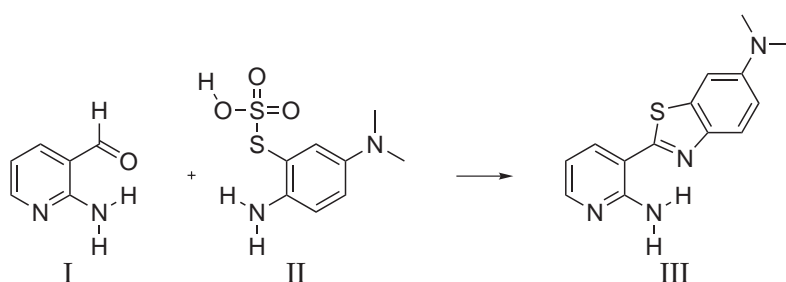


Abbildung 2.1 – Im Rahmen der Diplomarbeit dargestellte, auf der Akzeptorseite mit einer Dimethylaminogruppe substituierte Verbindung

Verbindung III hat in TCM mit 90% eine sehr hohe Raumtemperatur-Fluoreszenzquantenausbeute, die auf den starken +M-Effekt des Dimethylaminosubstituenten zurückzuführen ist, der den Doppelbindungscharakter der C–C-Brücke zwischen der Donatorseite und der Akzeptorseite verstärkt (IIIa→IIIb) und die Möglichkeit zur strahlungslosen Desaktivierung stark reduziert (Abbildung 2.2).

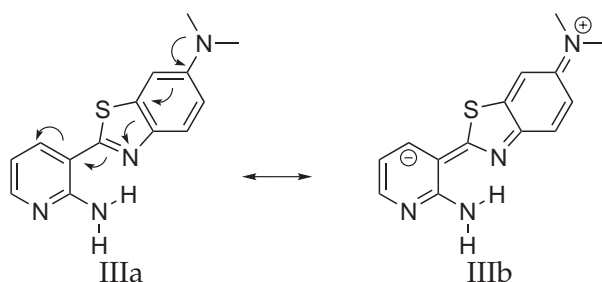


Abbildung 2.2 – Wirkung des +M-Effekts des Dimethylaminosubstituenten auf die C–C-Brücke

Protonierung von III führt zu hypsochromer Absorptionsverschiebung. Die protonierte Verbindung (in TCM, mit TFA) zeigt eine stark langwellig verschobene Fluoreszenz

2 Akzeptorseite

($\lambda_{Fmax} \sim 570 \text{ nm}$) mit einer geringen Raumtemperatur-Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 7% und weicht damit vom Verhalten aller anderen in der Diss. Kammerer [16] und Dipl. Lipps [28] beschriebenen Systeme ab.

Im Gegensatz zu den in der Einleitung beschriebenen H-Chelaten erfolgt die Darstellung dieser Verbindung nicht durch die Umsetzung von 2-Aminobenzaldehyd und einem Acetonitrilderivat. Diese Methode ist deshalb in ihrer Anwendung sehr beschränkt, auch spricht die Ausbeute gegen ihren Einsatz. Jetzt hat sich bei den bisher dargestellten H-Chelaten gezeigt, daß bei Verbindungen, die einen 6-Ringheterocyclycus auf der Akzeptorseite tragen, nur rote Fluoreszenz beobachtet wird, das Tautomerengleichgewicht im angeregten Zustand also weit auf der Seite der Iminoform liegt. Allerdings ist die Intensität dieser Emission sehr schwach.

Zur Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeuten dieser Verbindungen sollten mesomer aktive Substituenten eingebaut werden, um dadurch Einfluß auf den Doppelbindungscharakter der C–C-Brücke zwischen der Donator- und der Akzeptorseite zu nehmen. Es wurden deshalb Wege gesucht, um 2-(Cyanmethyl)chinolin in 6-Position mit einer Dimethylamino- (IV), Methoxy- (V) bzw. einer Nitrogruppe (VI) zu substituieren (Abbildung 2.3).

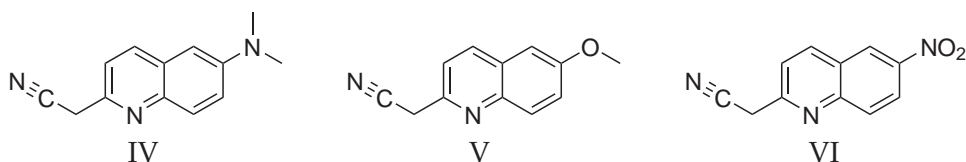


Abbildung 2.3 – Mesomer aktive Substituenten an 2-(Cyanmethyl)chinolin

2.2 2-Cyanmethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin (IV)

2.2.1 2-Chlor-6-(N,N-dimethylamino)chinolin als Ausgangsverbindung

2-Chlorheteroaromaten VII lassen sich mit Cyanessigsäure-tert-butylester VIII zu den Verbindungen IX und anschließend thermisch oder sauer zum 2-Cyanmethylderivat X umsetzen (Abbildung 2.4).

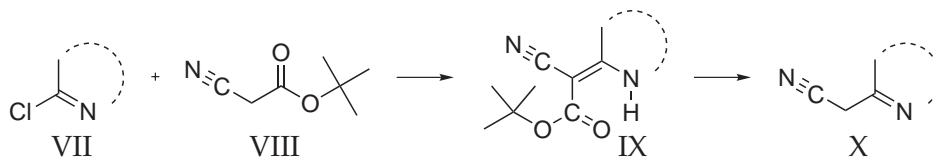


Abbildung 2.4 – Ein Weg zur Darstellung von Acetonitrilderivaten

2.2 2-Cyanmethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin (IV)

Diese Reaktion hat sich in unserer Arbeitsgruppe als allgemein anwendbare Methode erwiesen (siehe z. B. [11, 12] und dort zitierte Arbeiten). So sollte 2-Chlor-6-(N,N-dimethylamino)chinolin dargestellt und mit Cyanessigsäure-tert-butylester und Salzsäure zu 2-Cyanmethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin umgesetzt werden.

Dazu wurde N,N-Dimethylanilin **1** mit Natriumnitrit zu p-Nitroso-N,N-dimethylanilin **2** nitrosiert [29] und in Salzsäure mit Zinkpulver zum N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin **3** reduziert [30]. **3** wird in Toluol mit 3-Ethoxyacrylsäurechlorid **5** und Triethylamin zu 3-Ethoxypropenoyl-4-(N,N-dimethylamino)anilin **10** umgesetzt, wobei Triethylamin entstehenden Chlorwasserstoff bindet und als Salz aus der Reaktionslösung ausfällt. Der Ringschluß zu 2-Hydroxy-6-(N,N-dimethylamino)chinolin **11** erfolgt in konzentrierter Schwefelsäure, Chlorierung mit Phosphoroxychlorid ergibt dann 2-Chlor-6-(N,N-dimethylamino)chinolin **12** [31] (Abbildung 2.5).

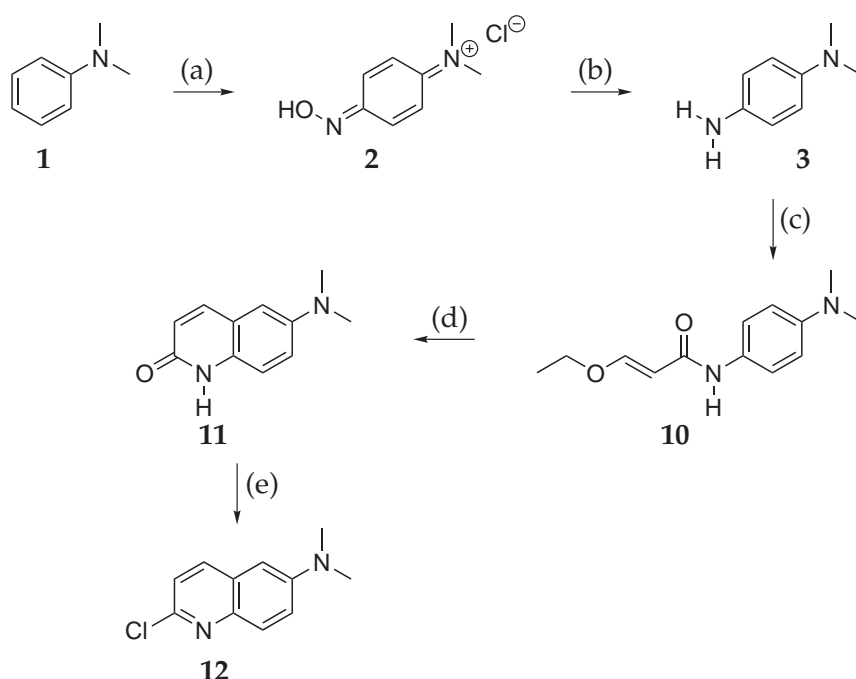


Abbildung 2.5 – Darstellung von 2-Chlor-6-(N,N-dimethylamino)chinolin;
(a) NaNO₂; (b) Zn, HCl; (c) Toluol, 3-Ethoxyacrylsäurechlorid **5**;
(d) konz. H₂SO₄; (e) POCl₃

Für die Darstellung des benötigten 3-Ethoxyacrylsäurechlorids **5** wurden zwei Methoden verwendet. C. Janiak et al. haben **5** in einem Schritt aus Phosgen **4** und Ethylvinylether **7** dargestellt [31]. Will man nicht mit dem sehr giftigen Phosgen arbeiten, kann man **5** in einer 3-Stufen-Synthese nach M. Hojo et al. bzw. L.-F. Tietze et al. darstellen [32, 33]: Trichloressigsäurechlorid **6** wird mit Ethylvinylether **7** zu 1,1,1-Trichlor-4-ethoxy-but-3-en-2-on **8** umgesetzt und zu 3-Ethoxyacrylsäure **9** hydrolisiert [34]. Chlorierung mit Thionylchlorid liefert **5** [35] (Abbildung 2.6).

2 Akzeptorseite

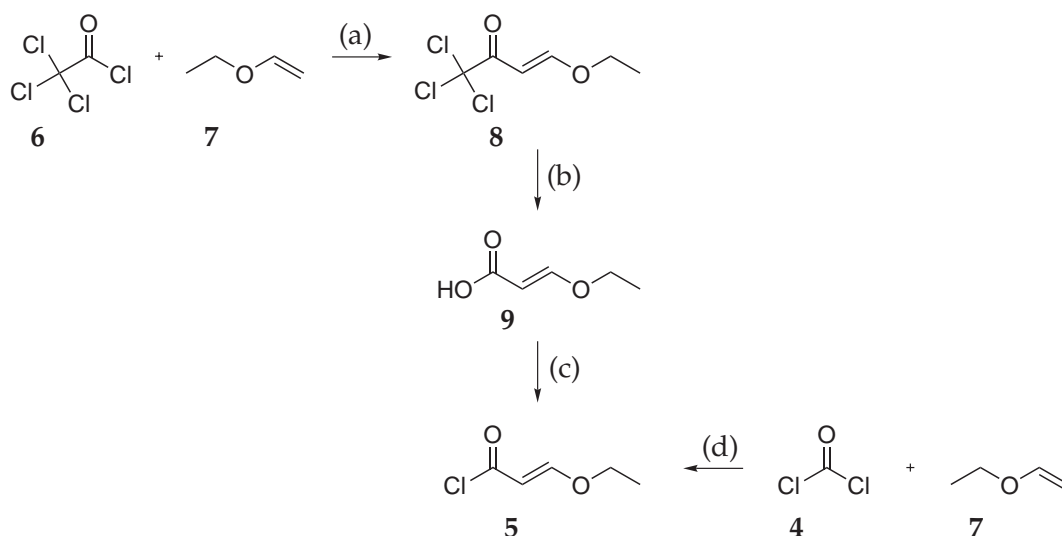


Abbildung 2.6 – Darstellung von 3-Ethoxyacrylsäurechlorid;
 (a) Pyridin, Schutzgas; (b) Toluol, KOH; (c) Thionylchlorid;
 (d) Toluol, Triethylamin

Bei der Umsetzung von 3-Ethoxyacrylsäurechlorid **5** mit N,N-Dimethyl-p-phenylen-diamin **3** zu 3-Ethoxypropenoyl-4-(N,N-dimethylamino)anilin **10** konnten die Ergebnisse der Literatur [31] jedoch nicht reproduziert werden. Die Ausbeute sollte nach Umkristallisation aus Chloroform bei 65% liegen, jedoch ging das Rohprodukt bereits in geringen Mengen Chloroform schon in der Kälte quantitativ in Lösung. Die literaturbeschriebene Darstellung wurde deshalb modifiziert. Ohne Zugabe von Triethylamin fällt **10** als Hydrochlorid aus, die Neutralform wird durch Zugabe von Base zur sauren wässrigen Lösung erhalten. Die Gesamtausbeute über beide Stufen lag bei über 67%.

Für den Ringschluß zum 2-Hydroxy-6-(N,N-dimethylamino)chinolin **11** sollte **10** gemäß Literatur 24 Stunden bei 50 °C in konzentrierter Schwefelsäure gerührt werden und die Ausbeute nach Umkristallisation bei 72% liegen. Auch bei diesem Schritt konnten die Ergebnisse der Literatur nicht reproduziert werden, die Ausbeuten lagen unter 20%. Da auch die Variation der Reaktionsbedingungen keine gesteigerte Ausbeute ergab, wurde diese Reaktion einer genaueren Betrachtung unterzogen. Verfolgt man den Reaktionsverlauf identischer Ansätze bei verschiedenen Reaktionstemperaturen durch Dünnschichtchromatographie, so kann man am Erscheinen eines charakteristischen roten Punktes erkennen, daß ab 30 °C der Zerfall von **10** zur Vorstufe N,N-Dimethyl-p-phenylen-diamin **3** beginnt. Es zeigt sich allerdings auch, daß die Geschwindigkeit der Ringschlußreaktion mit zunehmender Temperatur steigt. Die geeignetste Methode zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts ist die Aufnahme von UV/Vis-Spektren, da das Maximum der Absorption von **10** (303 nm) bei fast der gleichen Wellenlänge liegt wie das Minimum von **11** (317 nm) (Abbildung 2.7).

2.2 2-Cyanmethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin (IV)

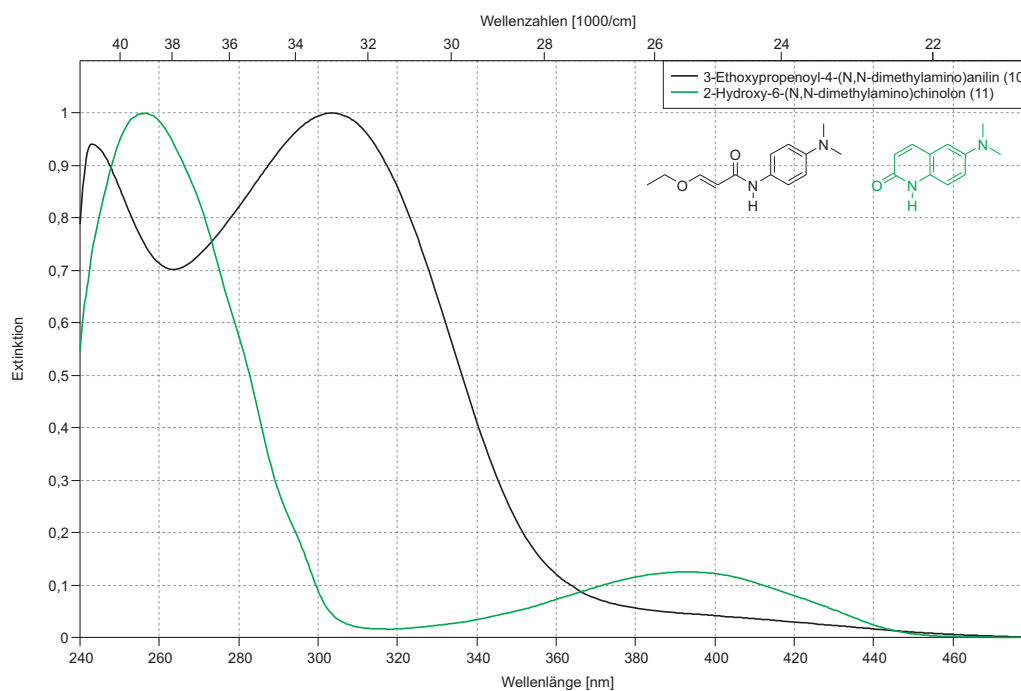


Abbildung 2.7 – UV/Vis-Absorption von 10 und 11 in TCM

Trägt man die Extinktion bei 310 nm der verschiedenen Reaktionstemperaturen gegen die Zeit auf, so zeigt sich, daß die Reaktionsmischungen exponentiell einem Minimum der Extinktion bei etwa 0.1 entgegenstreben, jedoch die Extinktion der reinen Verbindung 11 (etwa 0.025) nie erreicht wird (Abbildung 2.8).

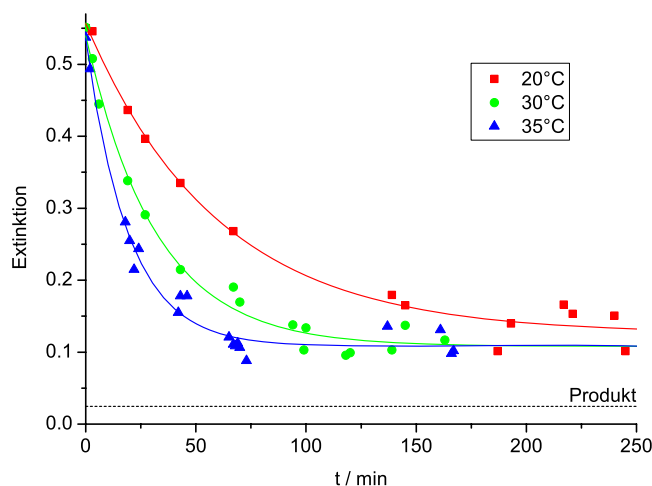


Abbildung 2.8 – Zeitliche Änderung der Extinktion der Reaktionsmischung bei verschiedenen Temperaturen

2 Akzeptorseite

Um die Nebenreaktion, den Zerfall zu **3**, möglichst zurückzudrängen, ist also eine Umsetzung bei maximal 30 °C anzuraten. Sobald die Extinktion bei 310 nm das für Reaktionsmischungen beobachtete Minimum erreicht, wird aufgearbeitet. Auf diese Weise konnten Ausbeuten von bis zu 50% (nach Reinigung) erreicht werden.

11 wird dann in Phosphoroxychlorid zum 2-Chlor-6-(N,N-dimethylamino)chinolin **12** umgesetzt. Je nach Reinheitsgrad von **11** wurden dabei Ausbeuten von bis zu 93% erreicht, im Durchschnitt lag die Ausbeute bei 80%.

12 sollte nun zu 2-Cyanmethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin IV umgesetzt werden. Durch Natriumhydrid wird ein α -H-Proton des Cyanessigsäure-tert-butylester VIII abstrahiert und das Anion VIIIb in NMP mit **12** umgesetzt. Die Bildung eines Produkts konnte hierbei allerdings nicht beobachtet werden (Abbildung 2.9).

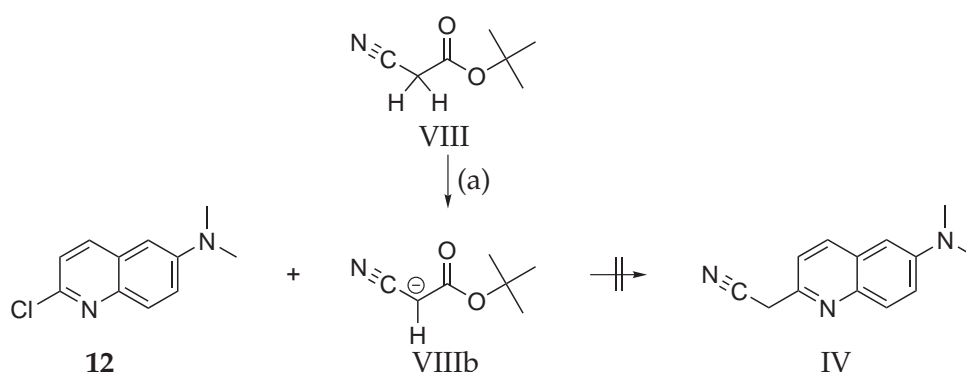


Abbildung 2.9 – Versuchte Darstellung von IV; (a) NMP, NaH

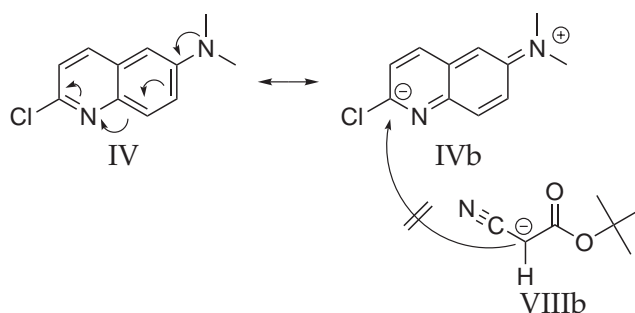


Abbildung 2.10 – Durch die elektronenschiebende Dimethylaminogruppe (IV) ist das Substitutionszentrum zu elektronegativer (IVb) für den nucleophilen Angriff von VIIIb

Der Grund hierfür dürfte im starken mesomeren Effekt der Dimethylaminogruppe liegen. Die Elektronendichte am Substitutionszentrum wird dadurch derart erhöht, daß kein nucleophiler Angriff des Anions VIIIb stattfinden kann (Abbildung 2.10).

2.2.2 Photochemische Umsetzung von 2-Chlor-6-(N,N-dimethylamino)chinolin

Es ist bekannt, daß aromatische Chloratome auf photochemischem Weg ausgetauscht werden können [36, 37, 38]. **12** wurde deshalb mit Acetonitril und Natriumamid in flüssigem Ammoniak mit einer UV-Lampe bestrahlt (Abbildung 2.11).

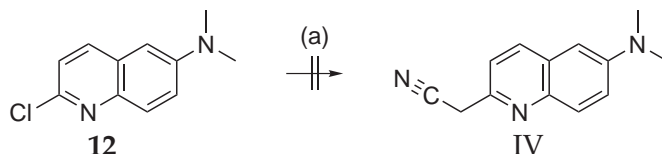


Abbildung 2.11 – Die photochemische Umsetzung von **12**; (a) fl. NH_3 , MeCN, NaNH_2 , $h\nu$

Es konnte allerdings auch hierbei kein Umsatz zum gewünschten 2-Cyanmethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin **IV** beobachtet werden.

2.2.3 6-(N,N-Dimethylamino)chinaldin als Ausgangsverbindung

Da die Seitenkettenschlorierung von Methylchinolinen durch Chlor eine Chlorbombe erfordert und zudem wegen Zweitchlorierung oft Probleme bereitet, bietet die von G. E. Jeromin et al. beschriebene Seitenkettenschlorierung mit Trichlorisocyanursäure (TCC) eine bequeme Alternative, um mit einer Ausbeute von 53% von **15** zu **18** kommen [39] (Abbildung 2.12).

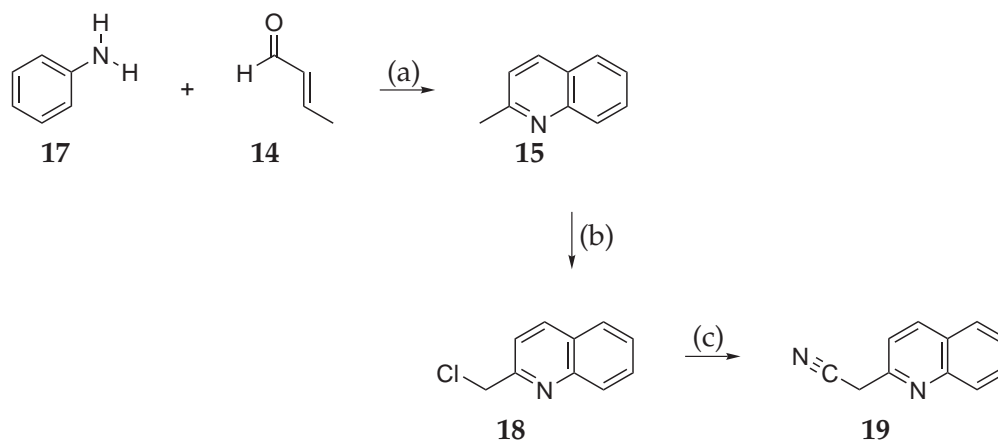
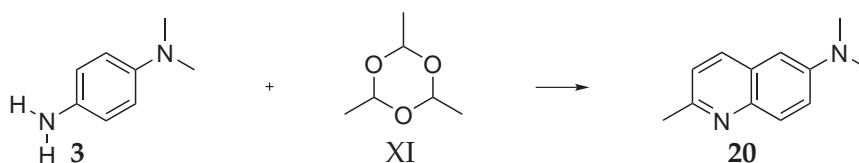


Abbildung 2.12 – Darstellung von 2-(2-Chinolinyl)acetonitril **19**;
 (a) 6M HCl, ZnCl_2 , NH_4OH ; (b) Chloroform, Trichlorisocyanursäure;
 (c) DMF, NaCN

Das benötigte Chinaldin wurde durch Umsetzung von Anilin **17** mit Crotonaldehyd **14** synthetisiert, mit Zinkdichlorid als Zinksalzkomplex ausgefällt und durch Behandlung mit Ammoniak als reine Verbindung dargestellt [40]. 2-(Chlormethyl)chinaldin

18 wird dann in DMF mit Natriumcyanid und 26% Ausbeute zum 2-(2-Chinolinyl)-acetonitril **19** umgesetzt [16].

Da der Darstellung von IV aus 2-Chlor-6-(N,N-dimethylamino)chinolin **12** kein Erfolg beschieden war, wurde nun 6-(N,N-Dimethylamino)chinaldin als Ausgangsverbindung gewählt. Hierbei zeigt sich die Verbindung als in der Literatur wenig beschrieben. Zur unsubstituierten chinaldin-analogen Darstellung aus N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin mit Crotonaldehyd fanden sich keine Arbeiten. Lediglich eine Arbeit von H. Barbier aus dem Jahre 1920 wurde gefunden [41]. Hierbei wurde N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin **3** mit 2,4,6-Trimethyl-[1,3,5]trioxan XI umgesetzt (Abbildung 2.13).



*Abbildung 2.13 – Darstellung von 6-(N,N-Dimethylamino)chinaldin **20** nach Barbier*

Mit 6-Methoxychinaldin XIII fand sich jedoch eine ähnliche Verbindung, die von Z. Song et al. durch eine Skraup-Reaktion dargestellt wurde [42]. 4-Methoxyanilin XII wurde in Ethanol mit Chlorwasserstoff, einem Oxidationsmittel und Crotonaldehyd **14** umgesetzt. XIII wurde mit 63% Ausbeute als Zinksalz ausgefällt (Abbildung 2.14).

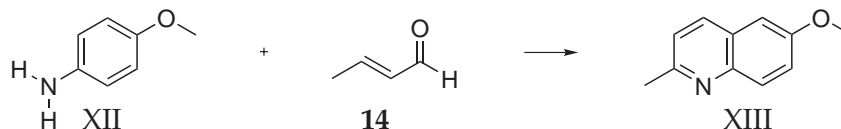


Abbildung 2.14 – Darstellung von 6-Methoxychinaldin XIII nach Song et al.

In einer Doebner-Miller-Reaktion, also der Umsetzung von 4-Methoxyanilin XII mit Crotonaldehyd **14** ohne Zugabe eines Oxidationsmittels, gelang C. M. Leir die Darstellung von 6-Methoxychinaldin XIII mit einer Ausbeute von 51%, ebenfalls als Zinksalz [40, 43].

Bei den nun durchgeführten Umsetzungen von N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin **3** anstelle von 4-Methoxyanilin XII hat sich gezeigt, daß zur Darstellung von 6-(N,N-Dimethylamino)chinaldin **20** die Zugabe eines Oxidationsmittels nicht notwendig ist. Auch muß zur Isolation des Produktes kein Zinksalz zugegeben werden. Erhitzt man **3** in absolutem Ethanol und Chlorwasserstoff zum Rückfluß und tropft **14** langsam zu, so fällt 6-(N,N-Dimethylamino)chinaldin **20** nach beendeter Reaktion beim Abkühlen langsam als Hydrochlorid aus, die Ausbeute beträgt hierbei 56%. Dieser Wert ist nicht überragend und konnte durch Variation der Reaktionsbedingungen auch nicht weiter

2.2 2-Cyanmethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin (IV)

optimiert werden, aber durch die gute Handhabung dieser Reaktion können leicht größere Mengen dargestellt werden (Abbildung 2.15).

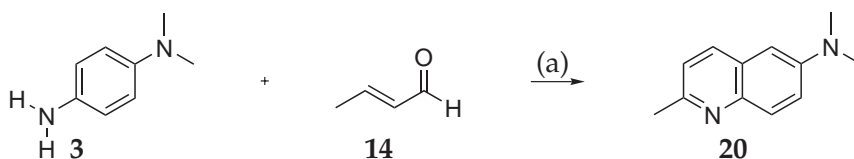


Abbildung 2.15 – Darstellung von 6-(N,N-Dimethylamino)chinaldin 20; (a) abs. EtOH, HCl

Setzt man 20 nun mit TCC um, so wird allerdings nicht die Seitenkette chloriert und 2-Chlormethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin XIV erhalten, sondern der Aromat in 5-Stellung substituiert und 5-Chlor-6-(N,N-dimethylamino)chinaldin 22 mit 47% Ausbeute erhalten (Abbildung 2.16).

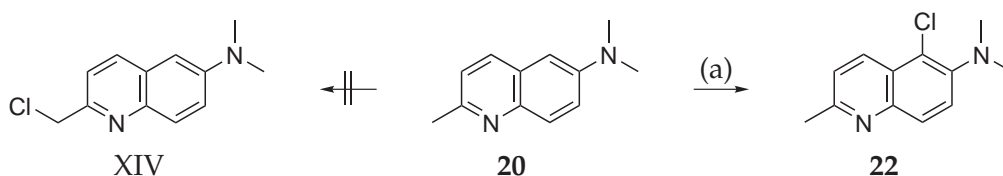


Abbildung 2.16 – Das Chlorierungsprodukt von 6-(N,N-dimethylamino)chinaldin durch TCC; (a) TCM, TCC

Eine ähnliche Beobachtung machten H. Y. Choi et al. bei der Bromierung von 6-Methoxychinaldin XV [44]. Mit einer Ausbeute von 40% wurde das Substitutionsprodukt 5-Brom-6-methoxychinaldin XVI erhalten, mit 47% das Additionsprodukt 5-Brom-6,6-dimethoxy-5,6-dihydrochinaldin XVII (Abbildung 2.17).

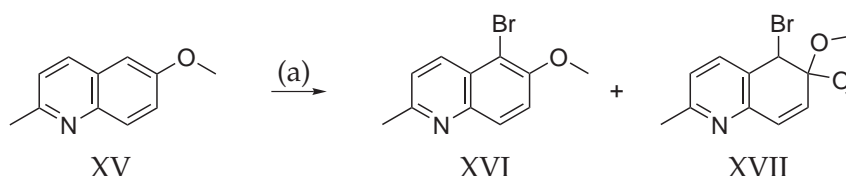


Abbildung 2.17 – Bromierung von 6-Methoxychinaldin; (a) Br₂, NaHCO₃, MeOH, H₂O

Da die direkte Chlorierung bzw. Bromierung von an 6-Stellung elektronenschiebende Gruppen tragender Chinaldinderivate nicht zur gewünschten Seitenkettenchlorierung bzw. -bromierung führt, wurde nach alternativen Wegen gesucht.

G. Lai et al. [45] haben 2-Hydroxymethylnaphthalin XVIII in einer Eintopfreaktion über die Zwischenstufe des Tosylats XIX zu 2-Chlormethylnaphthalin XX umgesetzt (Abbildung 2.18).

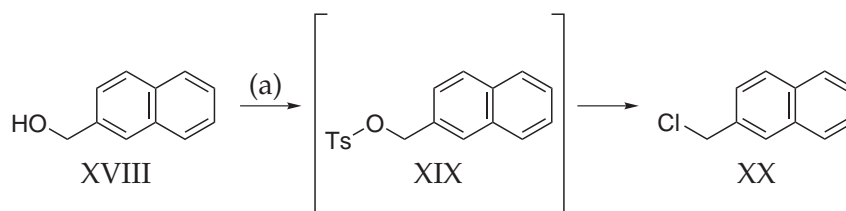


Abbildung 2.18 – Darstellung von 2-Chlormethylnaphthalin XX;
(a) DCM, Tosylchlorid, Triethylamin, DMAP, MeOH

Das für analoge Arbeiten benötigte 6-(N,N-dimethylamino)chinolin-2-yl-methanol **24** war bisher nicht literaturbekannt, ebensowenig wie die Vorstufe 2-Formyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin **23** (Abbildung 2.19).

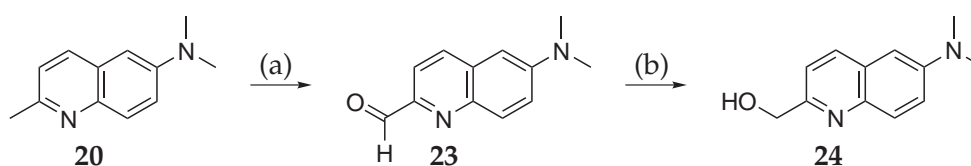


Abbildung 2.19 – Darstellung von 6-(N,N-dimethylamino)chinolin-2-yl-methanol **24**;
(a) Dioxan, H₂O, SeO₂; (b) abs. MeOH, NaBH₄

Die Darstellung von **23** gelang durch Oxidation mit Selendioxid und Wasser in Dioxan mit einer Ausbeute von 46% [46]. Die Umsetzung zu **24** wurde in absolutem Methanol mit Natriumborhydrid durchgeführt und ergab eine Ausbeute von 60% [47].

Die weitere Umsetzung zu 2-Chlormethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin XIV gelang jedoch nicht, da bei der Umsetzung von **24** mit Tosylchlorid die Bildung des Tosylats XXI nicht beobachtet werden konnte. Auch Umsetzungen mit Mesylchlorid zeigten keine Tendenzen zur Bildung des Mesylats (Abbildung 2.20).

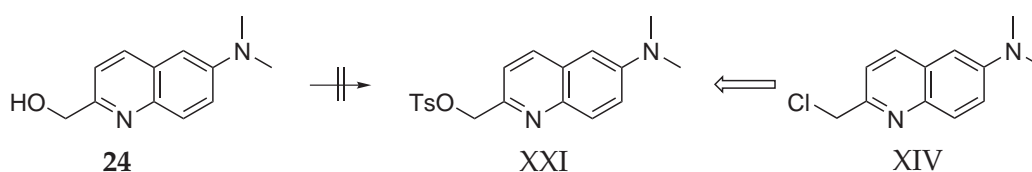


Abbildung 2.20 – Versuchte Tosylierung von **24**

Der Grund hierfür liegt in der 6-Stellung des elektronenschiebenden Dimethylaminosubstituenten, weshalb die Tosyl- bzw. Mesylgruppe besonders leicht abgespalten werden kann und extrem hydrolyseempfindlich ist (vgl. Abbildung 2.23).

K. Fukase et al. haben 4-(Pivaloylamino)benzylalkohol XXII in Methylenchlorid mit Thionylchlorid zu 4-(Pivaloylamino)benzylchlorid XXIII umgesetzt [48] (Abbildung

2.2 2-Cyanmethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin (IV)

2.21).

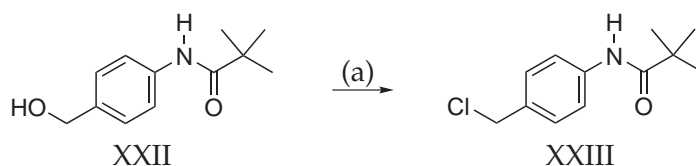


Abbildung 2.21 – Chlorierung von XXII mit Thionylchlorid; (a) DCM, SOCl_2

Es wurde nun versucht, 6-(N,N-dimethylamino)chinolin-2-yl-methanol **24** mit Thionylchlorid zu chlorieren, allerdings konnte nach dem Aufarbeiten lediglich das Edukt wiedergewonnen werden (Abbildung 2.22).

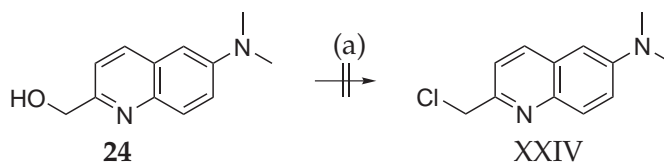


Abbildung 2.22 – Versuch der Chlorierung von **24** mit Thionylchlorid; (a) DCM, SOCl_2

Der Grund hierfür liegt in der 6-Stellung des elektronenschiebenden Dimethylaminosubstituenten, weshalb das Chloratom besonders leicht abgespalten werden kann und extrem hydrolyseempfindlich ist (Abbildung 2.23).

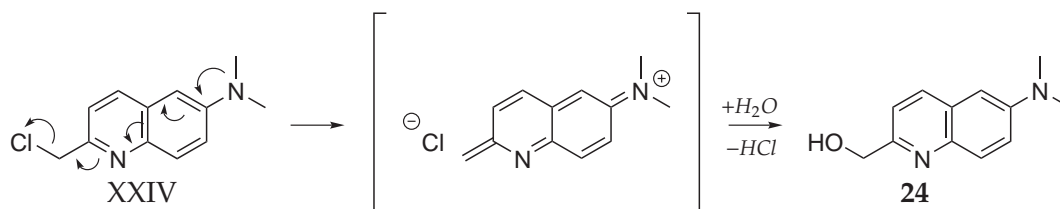


Abbildung 2.23 – Hydrolyse-Empfindlichkeit der Verbindung XXIV

Um überschüssiges Thionylchlorid bzw. HCl aus der Reaktionslösung zu entfernen, wird üblicherweise mit einer alkalischen Lösung aufgearbeitet, was zweifelsfrei zurück zur Ausgangsverbindung führen würde. Gibt man zur Reaktionslösung nun Triethylamin, um HCl als Triethylammoniumhydrochlorid auszufällen, so findet sich in der Reaktionslösung dennoch nur **24**. Ob sich das Chlorierungsprodukt XXIV gar nicht erst gebildet hat oder ob es trotz der wasserfreien Aufarbeitung hydrolysiert wurde, läßt sich nicht sagen. Um das offensichtliche Problem der Aufarbeitung zu umgehen, wurde in einer Eintopfreaktion 3 Stunden nach Zugabe des Thionylchlorids im Überschuß in DMF gelöstes Natriumcyanid zugetropft und bei 60 °C über Nacht gerührt. Das Lösungsmittelgemisch wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt. Es konnte jedoch in keiner

der Fraktionen 2-Cyanmethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin IV nachgewiesen werden.

2.3 2-Cyanmethyl-7-(N,N-dimethylamino)chinolin

2-Cyanmethyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin konnte nicht dargestellt werden, da die elektronenschiebende Dimethylaminogruppe Reaktionsschritte verhindert hat, die an der entsprechenden unsubstituierten Chinolinverbindung mit gutem Erfolg durchgeführt werden können. Da nicht bekannt war, ob dies für Dimethylaminosubstituenten allgemein gilt oder lediglich für die konkret vorliegende 6-Stellung, sollte nun versucht werden, die Dimethylaminogruppe an 7-Stellung zu verschieben.

2.3.1 2-Chlor-7-(N,N-dimethylamino)chinolin als Ausgangsverbindung

2-Chlor-7-(N,N-dimethylamino)chinolin **29** wurde bisher lediglich in einer Arbeit von M. Nasr et al. beschrieben und wurde ausgehend von N,N-Dimethyl-m-phenyldiamin **27** über 5 Stufen hinweg in 45% Ausbeute synthetisiert [49] (Abbildung 2.24).

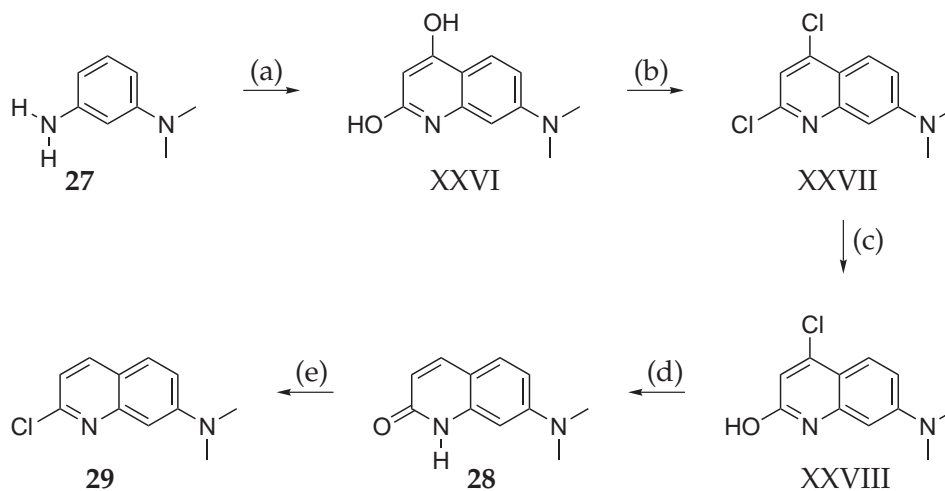


Abbildung 2.24 – Darstellung von **28** nach Nasr et al.; (a) Malonsäurediethylester; (b) POCl₃; (c) 6N HCl; (d) H₂, Ni; (e) POCl₃

Dieser Syntheseweg erschien zu umständlich. Gleich der Darstellung von 2-Hydroxy-6-(N,N-dimethylamino)chinolin **11** aus N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin **3** und 3-Ethoxyacrylsäurechlorid **5**, sollte 2-Hydroxy-7-(N,N-dimethylamino)chinolin **28** entsprechend aus N,N-Dimethyl-m-phenyldiamin **27** dargestellt werden und dann mit Phosphoroxychlorid zum 2-Chlor-7-(N,N-dimethylamino)chinolin **29** überführt

2.3 2-Cyanmethyl-7-(*N,N*-dimethylamino)chinolin

werden. **27** wird durch Nitrierung von Dimethylanilin **1** (Ausbeute: 56%) und anschließender Reduktion mit Zinkpulver in Salzsäure (Ausbeute: 97%) erhalten [50, 51] (Abbildung 2.25).

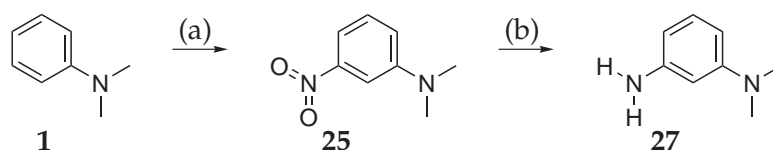


Abbildung 2.25 – Synthese von *N,N*-Dimethyl-*m*-phenyldiamin **27**; (a) H_2SO_4 , HNO_3 ; (b) HCl , H_2O , Zn

Die Umsetzung von **27** mit **5** führt mit 28% Ausbeute direkt zum gewünschten 2-Hydroxy-7-(dimethylamino)chinolin **28**, das als Hydrochlorid aus der Reaktionslösung ausfällt (Abbildung 2.26).

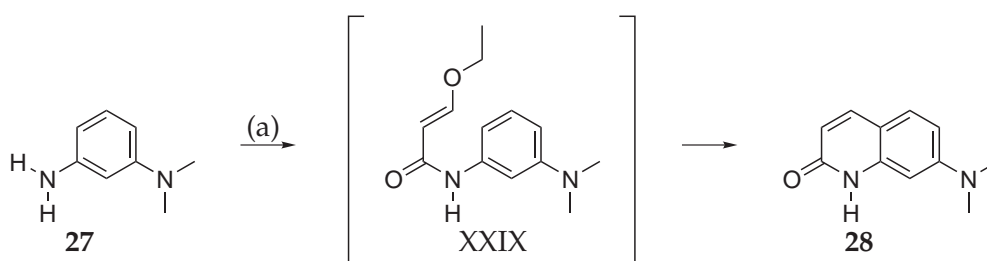


Abbildung 2.26 – Darstellung von 2-Hydroxy-7-(*N,N*-dimethylamino)chinolin **28**; (a) Toluol, 3-Ethoxyacrylsäurechlorid **5**

Auf den ersten Blick ist es ein überraschendes Ergebnis, daß die Reaktion nicht auf der Zwischenstufe des 3-Ethoxypropenoyl-3-(*N,N*-dimethylamino)anilins XXIX stehen bleibt. Durch den elektronenschiebenden Effekt des Dimethylaminosubstituenten wird jedoch der intramolekulare Ringschluß begünstigt (XXIXb). Ethanolat wird durch Elektronenumlagerung abgespalten (XXIXc), abstrahiert als starke Base das Proton des sp^3 -Kohlenstoffatoms und führt so zu einer Rearomatisierung und zum 2-Hydroxy-7-(*N,N*-dimethylamino)chinolin **28** (Abbildung 2.27).

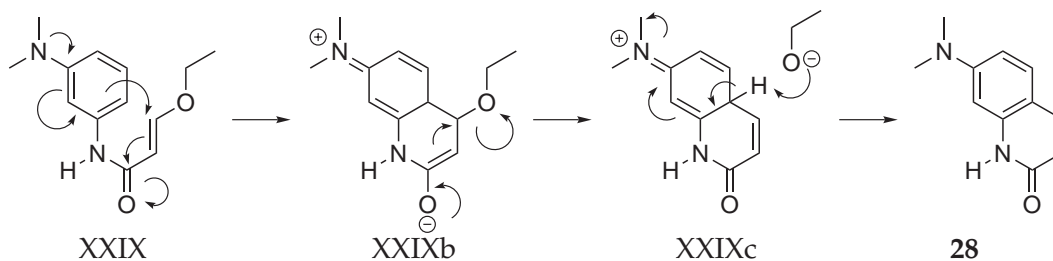


Abbildung 2.27 – Ringschlußmechanismus

Die schlechte Ausbeute deutet auf Nebenreaktionen, da das gewünschte Produkt durch das Ausfallen als Hydrochlorid ständig aus dem chemischen Gleichgewicht entfernt wird und die Umsetzung deshalb quantitativ verlaufen sollte. Eine mögliche Nebenreaktion ist der Ringschluß zu 2-Hydroxy-5-(N,N-dimethylamino)chinolin XXX, denn je nachdem wie der 3-Ethoxypropenoylrest des Stickstoffs steht (XXIX bzw. XXIX'), kann der Ringschluß in ortho- oder para-Stellung zum Dimethylamino-substituenten erfolgen (Abbildung 2.28).

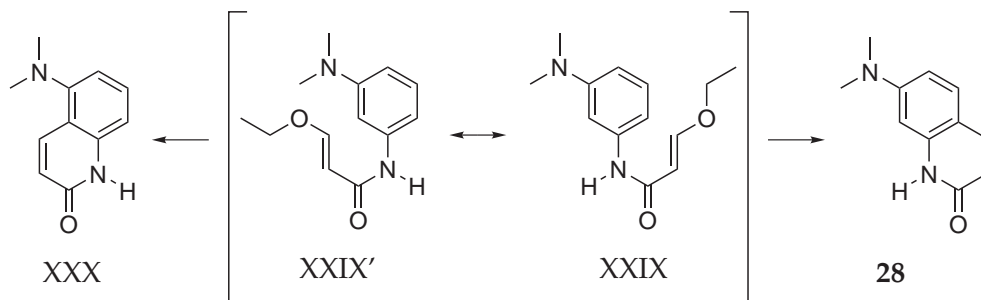


Abbildung 2.28 – Eine mögliche, unerwünschte Nebenreaktion bei der Umsetzung zu 28

Sollte dieser alternative Ringschluß erfolgen, so verbleibt XXX in Lösung, denn im Filterkuchen konnte ausschließlich 28 nachgewiesen werden. Um die neutrale Form zu erhalten, wird der Filterkuchen in Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Unprotoniert ist das Produkt in Wasser nicht löslich und kann abfiltriert werden.

Durch Umsetzung mit Phosphoroxychlorid kann dann mit einer Ausbeute von 80% 2-Chlor-7-(N,N-dimethylamino)chinolin 29 dargestellt werden (Abbildung 2.29).

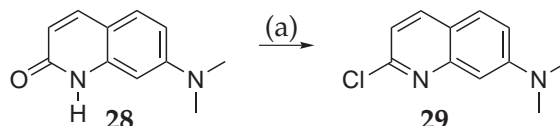


Abbildung 2.29 – Die Darstellung von 2-Chlor-7-(dimethylamino)chinolin 29; (a) POCl₃

Die Darstellung von 2-Cyanmethyl-7-(N,N-dimethylamino)chinolin XXV gelang jedoch nicht, da die Umsetzung von 29 mit Cyanessigsäure-tert-butylester zu keiner nachweisbaren Bildung von XXXI führt (Abbildung 2.30).

2.4 2-Cyanmethyl-6-methoxychinolin (V)

Ein Methoxysubstituent übt einen viel kleineren elektronenschiebenden Effekt als eine Dimethylaminogruppe aus. Es sollte deshalb untersucht werden, ob die Metho-

2.4 2-Cyanmethyl-6-methoxychinolin (V)

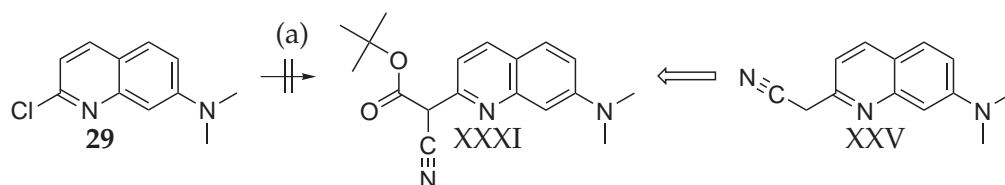


Abbildung 2.30 – Die Darstellung von 2-Chlor-7-(N,N-dimethylamino)chinolin **29**;
(a) NMP, NaH, Cyanessigsäure-tert-butylester

den, die bei der versuchten Darstellung der dimethylaminosubstituierten Chinolin-acetonitrilverbindung keinen Erfolg brachten, wenigstens bei einem Methoxysubstituenten zum Ziel führen.

Das hierfür benötigte 6-Methoxychinaldin **31** kann – wie bereits erwähnt (Abbildung 2.14) – nach Z. Song et al. dargestellt werden [42]. Da die Ergebnisse allerdings nicht reproduziert werden konnten, wurde zur Darstellung auf die Methode von C. M. Leir zurückgegriffen [40]. Hierbei wird 4-Methoxyanilin **30** in 6 molarer HCl unter Rückfluß mit Crotonaldehyd **14** umgesetzt. **31** wird auch hierbei mit Zinkdichlorid als Zinksalz mit einer Ausbeute von 50% aus der Reaktionsmischung ausgefällt (Literatur: 51%) und mit wäßrigem Ammoniak vom Zink befreit (Abbildung 2.31).

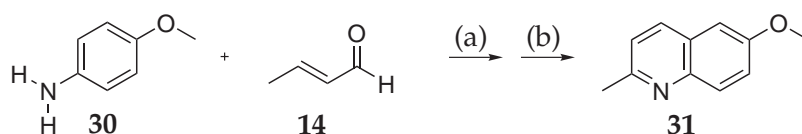


Abbildung 2.31 – Darstellung von 6-Methoxychinaldin **31** nach C. M. Leir;
(a) 6M HCl, ZnCl₂; (b) H₂O, 25% NH₃

6-Methoxychinaldin **31** wurde nun in TCM mit TCC umgesetzt [39] (Abbildung 2.32).

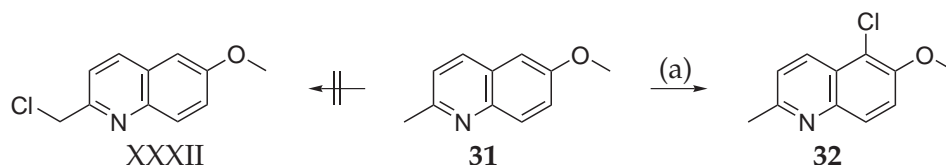


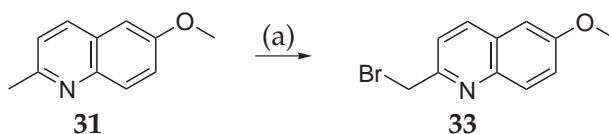
Abbildung 2.32 – Das Chlorierungsprodukt der Umsetzung von **31** mit TCC; (a) TCM, TCC

Gleich der Umsetzung von 6-(N,N-Dimethylamino)chinaldin **20** mit TCC (Abbildung 2.16), wurde auch hier nicht das 2-Methylkohlenstoffatom (XXXII), sondern der Ring in ortho-Stellung zum elektronenschiebenden Substituenten chloriert und 5-Chlor-6-methoxychinaldin **32** mit 64% Ausbeute erhalten, eine bisher literaturunbekannte

2 Akzeptorseite

Verbindung. Bereits erwähnt wurde, daß H. Y. Choi et al. (Seite 23, Abbildung 2.17) 5-Brom-6-methoxychinaldin durch Bromierung des 6-Methoxychinaldins **31** mit Brom [44] erhalten haben. Durch den elektronenschiebenden Effekt der Methoxy- bzw. der Dimethylaminogruppe ist die Elektronendichte in ortho-Stellung soweit erhöht, daß die elektrophile Substitution durch ein Chlor- bzw. Bromatom so sehr begünstigt, daß keine andere Position durch TCC bzw. Brom angegriffen wird.

P. D. Jones und T. E. Glass gelang die Darstellung des 2-Brommethyl-6-methoxychinolins **33** durch Bromierung des 2-Methylkohlenstoffatoms mit NBS in Tetrachlorkohlenstoff in 62% Ausbeute [52] (Abbildung 2.33).



*Abbildung 2.33 – Darstellung von 2-Brommethyl-6-methoxychinolin durch NBS;
(a) Tetrachlorkohlenstoff, NBS, AIBN*

In der Literatur wird die Reaktionsmischung durch Säulenchromatographie gereinigt, da neben der einfachbromierten auch die doppeltbromierte Verbindung entsteht. Es wurden nun Versuche unternommen, die unterschiedlichen Basizitäten der Produkte und des Edukts zu nutzen, um durch Einstellung des passenden pH-Werts und Extraktion der Lösung, die Verbindungen voneinander abzutrennen.

Jedoch führt der Kontakt mit Wasser sofort zu einer vollständigen Hydrolyse. Selbst nach Behandlung mit konzentrierter Salzsäure konnte im Rahmen der weiteren Aufarbeitung durch Dünnschichtchromatographie keines der ursprünglich entstandenen Bromierungsprodukte mehr nachgewiesen werden. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung muß also zwingend im wasserfreien Medium erfolgen, durch Säulenchromatographie. Auf diese Weise konnte 2-Brommethyl-6-methoxychinolin **33** mit 23% Ausbeute gewonnen werden. Allerdings gelang die weitere Umsetzung nicht, da durch die sehr hohe Empfindlichkeit **33** zu diesem Zeitpunkt vermutlich bereits zum Alkohol hydrolysiert war.

2.5 2-Cyanmethyl-6-nitrochinolin (VI)

Ein Nitrosubstituent übt einen elektronenziehenden Effekt aus. Es sollte deshalb untersucht werden, ob es gelänge, an 6-Stellung eine Nitrogruppe einzubauen.

C. Tahtaoui et al. haben 6-Nitrochinaldin **35** in kleinen Ansätzen durch Umsetzung von 4-Nitroanilin **34** mit Crotonaldehyd **14** in 6N Salzsäure und mehrstündigem Sieden erhalten. Es wurde mit KOH alkalisiert und durch Säulenchromatographie gereinigt (Ausbeute: 60%) [53]. (Abbildung 2.34).

2.5 2-Cyanmethyl-6-nitrochinolin (VI)

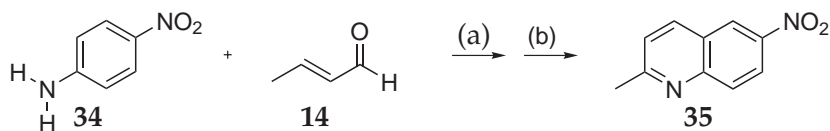


Abbildung 2.34 – Darstellung von 6-(Nitrochinaldin; (a) EtOH, HCl; (b) H₂O, Na₂CO₃

Setzt man **34** dagegen mit unserer Methode in abs. Ethanol mit darin gelöstem Chlorwasserstoff in der Siedehitze um, so fällt beim Abkühlen das Hydrochlorid des 6-Nitrochinaldins langsam aus. Es wird in Wasser aufgenommen und mit Natriumcarbonat alkalisiert, um die neutrale Verbindung **35** zu erhalten (Ausbeute: 28%).

Durch Umsetzung von **35** mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu XXXIII (Ausbeute: 85%) und anschließender Umsetzung in Tosylchlorid (Ausbeute: 29%) gelang M. Nishikawa et al. die Darstellung von 2-Chlormethyl-6-nitrochinolin **36** [54] (Abbildung 2.35).

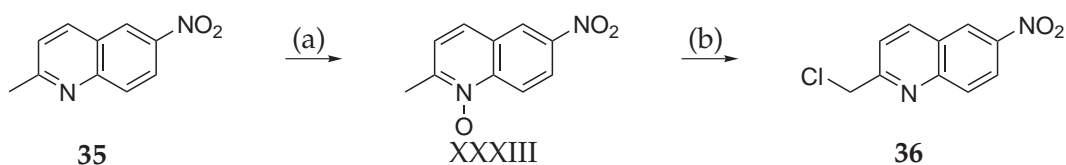


Abbildung 2.35 – Darstellung von 2-Chlormethyl-6-nitrochinolin nach Nishikawa et al.; (a) TCM, *m*-Chlorperbenzoesäure; (b) Tosylchlorid

Aufreinigung beider Reaktionsschritte erfolgt durch Säulenchromatographie, die Gesamtausbeute beträgt 25%. Dies erschien uns als zu umständlich, deshalb wurde die Umsetzung mit der vertrauten Methode der Chlorierung durch Trichlorisocyanursäure (TCC) durchgeführt (Abbildung 2.36).

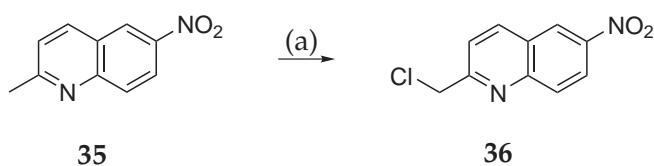


Abbildung 2.36 – Darstellung von 2-Chlormethyl-6-nitrochinolin; (a) TCM, TCC

Hierbei entsteht ein Substanzgemisch aus unumgesetzten Edukt und dem mono- und dem dichlorierten Produkt. Durch Extraktion mit Salzsäure und Variation des

2 Akzeptorseite

pH-Werts kann 2-Chlormethyl-6-nitrochinolin **36** von den Nebenprodukten abgetrennt werden (Ausbeute: 26%). Die weitere Umsetzung von **36** mit Natriumcyanid zu 2-Cyanmethyl-6-nitrochinolin VI gelang nicht. Aus dem teerartigen Rückstand nach dem Aufarbeiten konnte keinerlei Verbindung isoliert werden (Abbildung 2.37).

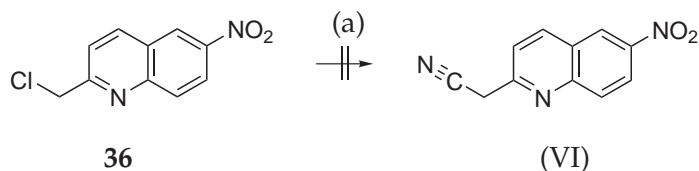


Abbildung 2.37 – Versuchte Darstellung von VI; (a) DMF, NaCN, NaI

2.6 Fazit

Mit den beschriebenen Synthesemethoden gelang es nicht, Chinolinacetonitrilderivate mit elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Substituenten darzustellen. Es konnten vier nicht literaturbekannte Verbindungen dargestellt werden (Abbildung 2.38) sowie einige Synthesewege bekannter Verbindungen optimiert bzw. alternative Darstellungen gezeigt werden.

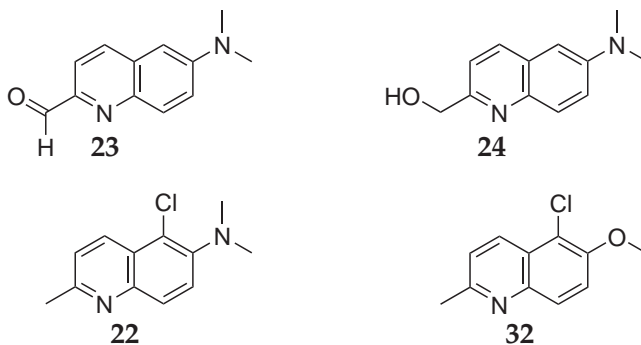


Abbildung 2.38 – Dargestellte, bisher in der Literatur nicht beschriebene Verbindungen

Später in unserer Arbeitsgruppe von G. Fischer durchgeführte Versuche, durch Metallkatalyse zum gewünschten dialkylaminosubstituierten Chinolinacetonitrilderivat zu gelangen, waren bisher ebenfalls nicht von Erfolg gekrönt (Abbildung 2.39).

2.7 In der Arbeit verwendete Acetonitrilderivate

Da es nicht gelang, auf der Akzeptorseite elektronenschiebende bzw. elektronenziehende Substituenten einzuführen, wurden die Bemühungen zur Einführung solcher

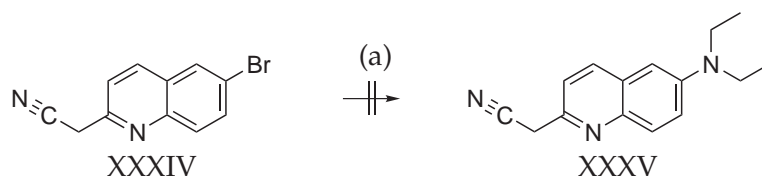


Abbildung 2.39 – Versuchte metallkatalytische Darstellung von 2-Cyanomethyl-6-(N,N-diethylamino)chinolin XXXV; (a) Toluol, Pd(OAc)₂, Diethylamin

Gruppen auf die Donatorseite verlagert. Für die bei den Darstellungen der H-Chelate verwendeten Acetonitrilverbindungen, wurde auf bereits in der Arbeitsgruppe von ehemaligen bzw. aktuellen Doktoranden dargestellte und noch vorhandene Substanzen zurückgegriffen oder sie wurden nach bekannten Vorschriften neu dargestellt.

2.7.1 2-(Cyanomethyl)chinolin

2-(Cyanomethyl)chinolin **19** wird durch Chlorierung von Chinaldin **16** und anschließendem Halogen-Cyanid-Austausch dargestellt [16, 11, 39] (Abbildung 2.40).

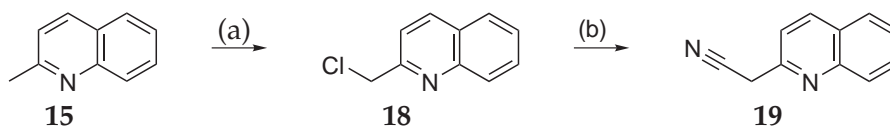


Abbildung 2.40 – Darstellung von 2-(Cyanomethyl)chinolin; (a) TCM, TCC; (b) DMF, NaCN

2.7.2 2-(Cyanomethyl)benzothiazol

G. H. Elgemeie et al. haben 2-Cyanomethylbenzothiazol **39** aus 2-Aminothiophenol **37** und Malonsäuredinitril **38** in Essigsäure und Ethanol dargestellt [55], eine Verbindung, die auch bereits W. Sowoidnich so dargestellt hat [56] (Abbildung 2.41).

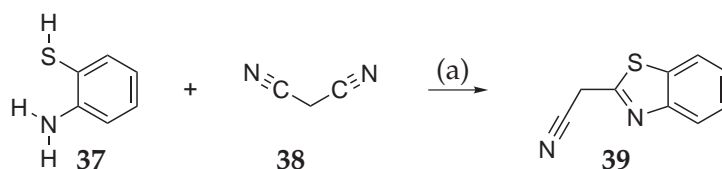


Abbildung 2.41 – Darstellung von 2-(Cyanomethyl)benzothiazol; (a) HAc, EtOH

2.7.3 2-(Cyanmethyl)benzoxazol

2-(Cyanmethyl)benzoxazol **42** wird durch eine Umsetzung von 2-Aminophenol **40** mit Cyanacetimid säureethylester-Hydrochlorid **41** in Chloroform dargestellt, wie es z. B. M. Kammerer in seiner Diss. beschrieben hat [16] (Abbildung 2.42).

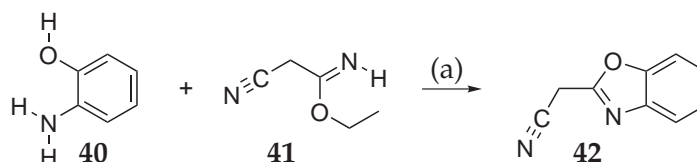


Abbildung 2.42 – Darstellung von 2-(Cyanmethyl)benzoxazol; (a) TCM

2.7.4 2-Cyanmethyl-6-(^tbutyl)benzothiazol

Diese Verbindung wurde von G. Fischer in seiner Diplomarbeit nach einem in der Diss. Reiß beschriebenen Verfahren dargestellt [14, 13].

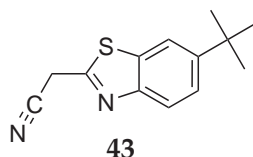


Abbildung 2.43 – 2-Cyanmethyl-6-(tert-butyl)benzothiazol

2.7.5 2-Cyanmethyl-6-methoxybenzothiazol

Diese Verbindung war in der Arbeitsgruppe noch vorrätig. Die verwendete Charge wurde von T. F. Schlatterer im Rahmen seiner Promotion dargestellt [12].

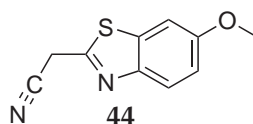


Abbildung 2.44 – 2-Cyanmethyl-6-methoxybenzothiazol

2.7.6 2-Cyanmethyl-6-chlor-4-phenylchinolin

Diese Verbindung wurde von R. Bozaru im Rahmen ihrer Promotion dargestellt.

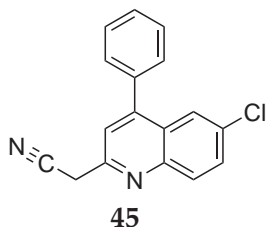


Abbildung 2.45 – 2-Cyanmethyl-6-chlor-4-phenylchinolin

2.7.7 2-Cyanmethylnaphtho[1,2-d]thiazol

Diese Verbindung war in der Arbeitsgruppe noch vorrätig. Die verwendete Charge wurde von Cheng dargestellt.

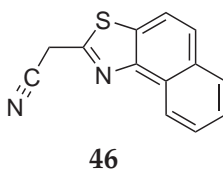


Abbildung 2.46 – 2-Cyanmethylnaphtho[1,2-d]thiazol

2.7.8 2-Cyanmethyl-6-methylpyridin

Diese Verbindung war in der Arbeitsgruppe noch vorrätig. Die verwendete Charge wurde von W. Sulger dargestellt.

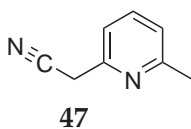


Abbildung 2.47 – 2-Cyanmethyl-6-methylpyridin

2.7.9 2,6-Bis-cyanmethyl-pyridin

Diese Verbindung war in der Arbeitsgruppe noch vorrätig. Die verwendete Charge wurde von W. Sulger dargestellt.

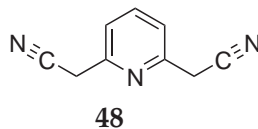


Abbildung 2.48 – 2,6-Bis-cyanmethyl-pyridin

2.7.10 2-Cyanmethyl-4,6-(dimethyl)pyrimidin

Diese Verbindung war in der Arbeitsgruppe noch vorrätig. Die verwendete Charge wurde von T. F. Schlatterer im Rahmen seiner Promotion dargestellt [12].

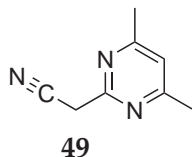


Abbildung 2.49 – 2-Cyanmethyl-4,6-(dimethyl)pyrimidin

3 Donatorseite

3.1 Übersicht

Im Rahmen der Diplomarbeit [28] gelang es, auf der Donatorseite in 5-Stellung einen Nitros substituenten einzuführen (I) sowie 2-Amino-3-formylpyridin II darzustellen (Abbildung 3.1).

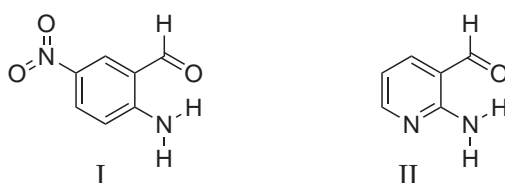


Abbildung 3.1 – In der Diplomarbeit dargestellte *ortho*-Aminobenzaldehydverbindungen

Untersuchungen der aus diesen Verbindungen synthetisierten H-Chelate und der von M. Kammerer in seiner Dissertation dargestellten Substanzen [16] haben gezeigt, daß vor allem Substituenten mit elektronenschiebendem Effekt Einfluß auf das Tautomerengleichgewicht und damit auf das Verhältnis der „blauen“ und „roten“ Fluoreszenz ausüben (Kapitel 1.6, Seite 12). Da es nicht gelang, Substituenten dieser Art auf der Akzeptorseite einzuführen (Kapitel 2.6, Seite 32), sollten die Gruppen nun auf der Donatorseite eingebaut werden.

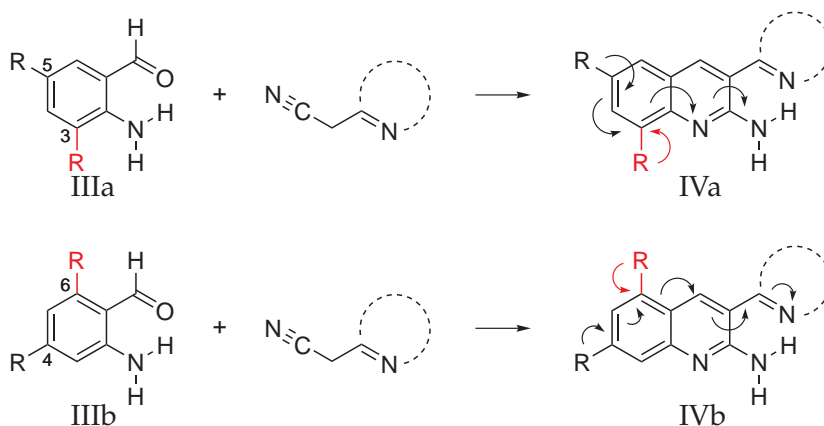


Abbildung 3.2 – Elektronenschiebende Effekte im H-Chelat IV bei entsprechender 3- bzw. 5- und 4- bzw. 6-Substitution der *o*-Aminobenzaldehydverbindung IIIa bzw. IIIb

3 Donatorseite

Elektronenschiebende Substituenten an 3- bzw. 5-Stellung der o-Aminobenzaldehydverbindung IIIa üben im H-Chelat IVa einen mesomeren Effekt auf das Stickstoffatom der Aminogruppe aus. Ist dagegen die 4- bzw. 6-Stellung substituiert (IIIb), so wirkt der mesomere Effekt auf die C-C-Brücke zwischen der Donator- und Akzeptorseite (IVb) (Abbildung 3.2).

Eine bevorzugte Position der Substitutionspositionen 3–6 gab es nicht, beide Effekte waren erwünscht. Der Schwerpunkt sollte hierbei auf methoxy- und dimethylaminosubstituierten 2-Aminobenzaldehydderivaten (V bzw. VI) liegen (Abbildung 3.3).



Abbildung 3.3 – Zielverbindungen

3.2 Dialkoxysubstituierte 2-Aminobenzaldehydverbindungen

3.2.1 4,5-Dimethoxy-2-aminobenzaldehyd

Während der Diplomarbeit gelang es nicht, durch Nitrierung (VIII) und anschließender Reduktion aus 3,4-Dimethoxybenzaldehyd VII 4,5-Dimethoxy-2-aminobenzaldehyd IX darzustellen [28] (Abbildung 3.4).

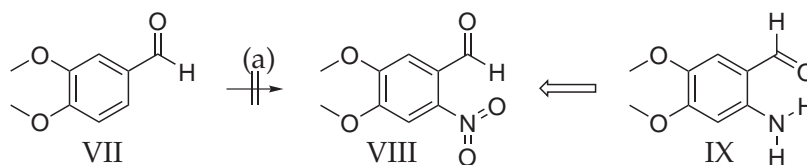


Abbildung 3.4 – Versuchte Darstellung von 4,5-Dimethoxy-2-aminobenzaldehyd;
(a) H_2SO_4 , HNO_3

Die damalige Erklärung war die hohe Lichtempfindlichkeit, denn schon seit langem finden Verbindungen dieser Art als photolabile Schutzgruppen Verwendung: Bereits 1970 führten A. Patchornik et al. 2-Nitroveratryl als Schutzgruppe für Amine ein [57]. Der Nitros substituent des geschützten Amins X reagiert durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge ≥ 350 nm photochemisch mit dem ortho-ständigen Kohlenstoffatom (XI). Spontane CO_2 -Abspaltung führt zum freien Amin, die Schutzgruppe verbleibt als 4,5-Dimethoxy-2-nitrosobenzaldehyd XII (Abbildung 3.5).

3.2 Dialkoxysubstituierte 2-Aminobenzaldehydverbindungen

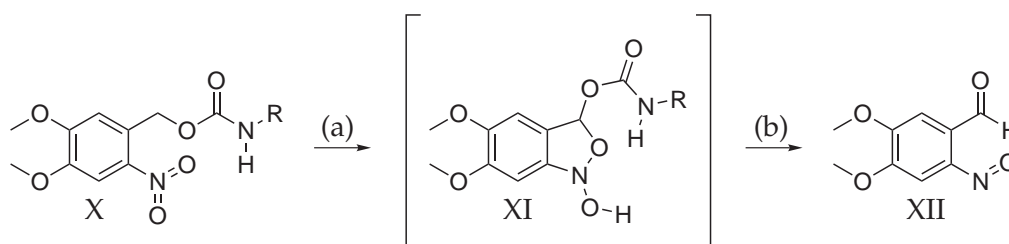


Abbildung 3.5 – Abspaltung der photolabilen Schutzgruppe;
(a) $h\nu$, $\lambda \geq 350\text{nm}$; (b) $-\text{CO}_2$, $-\text{H}_2\text{N} - \text{R}$

Auf 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd VIII bezogen, würde die photochemische Reaktion zum Intermediat XIII führen. In der Folgereaktion kann kein CO_2 abgespalten werden, statt dessen wird als erste Stufe der Zersetzung 4,5-Dimethoxy-2-nitrosobenzoessäure XIV erhalten (Abbildung 3.6).

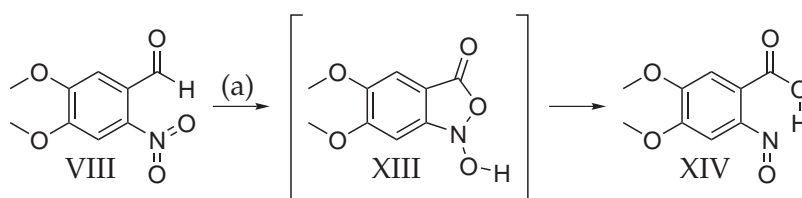


Abbildung 3.6 – Photochemische Umwandlung von VIII; (a) $h\nu$

In der Diplomarbeit konnten im Rohprodukt der Nitrierung nur Spuren von VIII nachgewiesen werden. Da diese Verbindung jedoch gemäß Literatur bekannt ist und in dieser zwar die Lichtempfindlichkeit erwähnt wird, aber nicht daß bei der Darstellung besondere Bedingungen eingehalten werden müssen, wurde die Synthese erneut versucht.

Nachdem die Darstellung durch geänderte Synthesebedingungen nun erfolgreich war, läßt sich heute sagen, daß die Lichtempfindlichkeit dieser Verbindung kein Problem darstellt. Grund für die Darstellungsprobleme in der Diplomarbeit war, daß die Nitrierung mit Nitriersäure versucht wurde, also einer Mischung aus konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure.

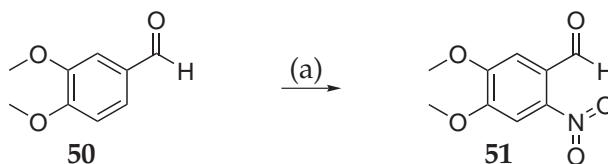


Abbildung 3.7 – Darstellung von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd 51; (a) 65% HNO_3

3 Donatorseite

Trägt man Veratraldehyd **50** dagegen in 65%ige Salpetersäure ein, so erhält man 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd **51** mit einer Ausbeute von 72% nach Umkristallisation (Literatur: 90%) [58] (Abbildung 3.7).

Die hellgelben Kristalle werden zweckmäßig unter Lichtausschluß aufbewahrt, eine kleine Probe hat sich nach einiger Zeit an Tageslicht braun verfärbt, es dürfte sich um die Reaktion gemäß Abbildung 3.6 handeln.

Um eine aromatische Nitrogruppe zum Amin zu reduzieren, sind in der Literatur viele Möglichkeiten beschrieben. C. Vitry et al. reduzieren die Nitrogruppe in Methanol mit Natriumdithionit und einer Ausbeute von 35% [59]. J. M. Muchowski und M. L. Maddox gelingt die Reduktion mit 77% Ausbeute in Essigsäureethylester, Wasser, Ammoniumchlorid und Eisenpulver [60]. Eine weitere Möglichkeit ist die platinkatalysierte Reduktion mit Wasserstoff in Ethanol.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reduktion in einer EtOH/H₂O-Mischung mit Eisenpulver und Salzsäure durchgeführt (Abbildung 3.8).

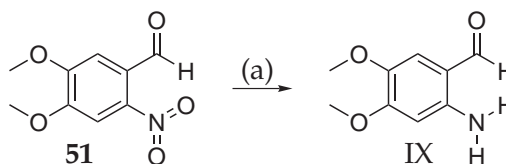


Abbildung 3.8 – Darstellung von 4,5-Dimethoxy-2-aminobenzaldehyd IX;
(a) EtOH, H₂O, HCl, Fe-Pulver

Neben Kostengründen sprachen auch praktische Gründe für diese Art der Reaktionsführung: Es gelang nicht, IX in reinem Zustand zu erhalten. Zwar schreiben J. M. Muchowski und M. L. Maddox, daß es gelang die Verbindung durch Säulenchromatographie rein darzustellen, doch in unserem Fall wurde, nachdem das Lösungsmittel der Produktfraktionen am Rotationsverdampfer entfernt war, nach Trocknung eine gummiartige, inerte Masse erhalten, die von keinem laborgängigen Lösungsmittel mehr in Lösung gebracht werden konnte.

Durch die Amino- und Aldehyds substituenten besteht bei IX die Möglichkeit zur Selbstkondensation und es könnten sich bei geeigneten Bedingungen Polymere bilden. Da im Rotationsverdampfer Wasser sofort entfernt wird, liegt das Gleichgewicht der Kondensationsreaktion weit auf Seiten der Produkte (Abbildung 3.9).

Für die weitere Umsetzung mit den Acetonitrilderivaten ist eine Isolation von IX aus dem Reaktionsgemisch allerdings gar nicht nötig, da die Ringschlußreaktion zu den H-Chelaten ebenfalls in Ethanol durchgeführt wird (Kapitel 4.1, Seite 49). Deshalb ist bei den 2-Aminobenzaldehydderivaten die Nitro-Vorstufe die geeignete Lagerungsform. Erst bei anstehender Umsetzung zu einem H-Chelat wird als Vorstufe die Nitrogruppe zum Amin reduziert.

3.2 Dialkoxysubstituierte 2-Aminobenzaldehydverbindungen

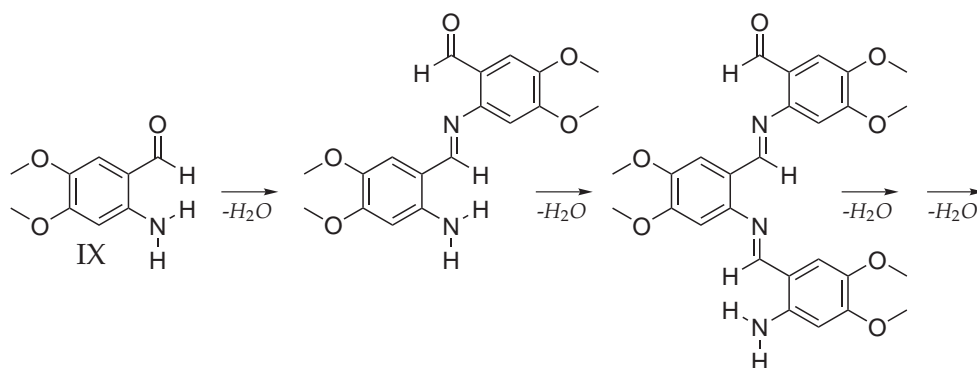


Abbildung 3.9 – Selbstkondensation von IX zu Polymeren

3.2.2 4,5-Dialkoxy-2-nitrobenzaldehyd

Nachdem es durch Nitrierung in Salpetersäure gelang, 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd **51** darzustellen, sollten nun die Methoxygruppen gegen längererkettige Alkoxy substituenten ausgetauscht werden. Hierzu wurde 3,4-Dihydroxybenzaldehyd **52** in 2-Butanon mit Alkylbromiden und Kaliumcarbonat alkyliert [61] (Abbildung 3.10).

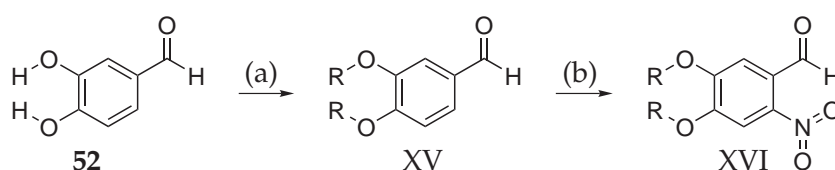


Abbildung 3.10 – Darstellung von 4,5-Dialkoxy-2-nitrobenzaldehyd XVI;
(a) 2-Butanon, Alkylbromid, K_2CO_3 ; (b) HNO_3

Analog wurde zur Darstellung von 5-Alkoxy-4-methoxy-2-nitrobenzaldehydverbindungen XVIII Vanillin **53** in 2-Butanon mit Alkylbromiden und Kaliumcarbonat umgesetzt (XVII) (Abbildung 3.11).

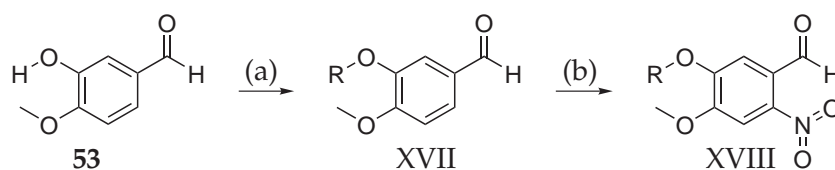


Abbildung 3.11 – Darstellung von 5-Alkoxy-4-methoxy-2-nitrobenzaldehyd XVIII;
(a) 2-Butanon, Alkylbromid, K_2CO_3 ; (b) HNO_3

Die Alkylierungen gelangen mit nahezu quantitativer Ausbeute und es wurden Derivate mit Butyloxy-, Hexyloxy- und Octyloxy substituenten synthetisiert (Tabelle 3.1).

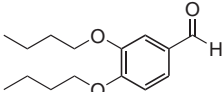
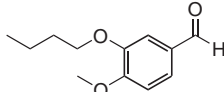
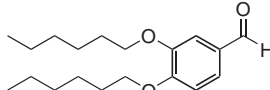
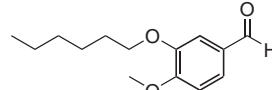
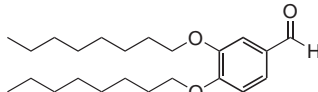
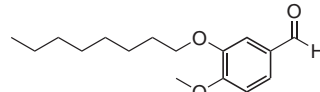
Produkt	Ausbeute	Produkt	Ausbeute
 54	97%	 57	99%
 55	70%	 58	99%
 56	93%	 59	99%

Table 3.1 – Ausbeuten der Umsetzungen von 3,4-Dihydroxybenzaldehyd bzw. Vanillin

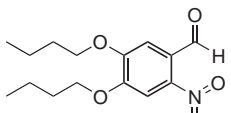
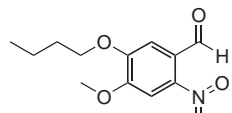
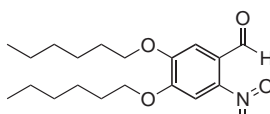
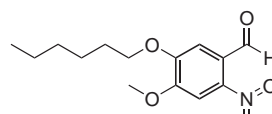
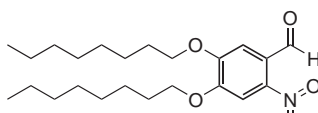
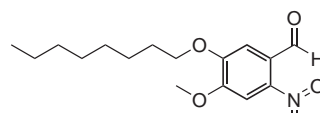
Produkt	Ausbeute	Produkt	Ausbeute
 60	82%	 63	74%
 61	42%	 64	61%
 62	74%	 65	93%

Table 3.2 – Ausbeuten der Nitrierung von 3,4-Dialkoxybenzaldehyd-Derivaten

Die Darstellung der Nitro-Produkte gelang in 65%iger Salpetersäure, wobei es mit dieser Methode eine natürliche Grenze auf Grund der Länge der Alkylreste gibt: So gelingt die Nitrierung des 3,4-(Dioctyloxy)benzaldehyds ohne Probleme, 3-Tetradecyloxy-4-methoxybenzaldehyd dagegen ist in Salpetersäure unlöslich und ergibt kein

Nitrierungsprodukt, das Edukt konnte nach dem Aufarbeiten nahezu quantitativ wiedergewonnen werden (Tabelle 3.2).

3.3 4-Methoxy-2-nitro-3-pivaloyloxybenzaldehyd

Befinden sich bei 2-Aminobenzaldehydderivaten Dialkoxysubstituenten in 4- und 5-Stellung, so üben diese im H-Chelat mesomeren Einfluß sowohl auf die Amino- gruppe als auch auf die C–C-Brücke zwischen der Donator- und Akzeptorseite aus (Abbildung 3.2, Seite 37).

Durch Umsetzung von Vanillin **53** mit Pivaloylchlorid zu 4-Methoxy-3-pivaloyloxybenzaldehyd **66** (Ausbeute nach Umkristallisation: 36%) sollte der elektronenschiebende Effekt auf den Aminosubstituenten im H-Chelat durch Acylierung verhindert werden. Die Nitrierung von **66** führt mit einer Ausbeute von 32% zu 4-Methoxy-2-nitro-3-pivaloyloxybenzaldehyd **67**, einer in der Literatur bisher nicht beschriebenen Verbindung (Abbildung 3.12).

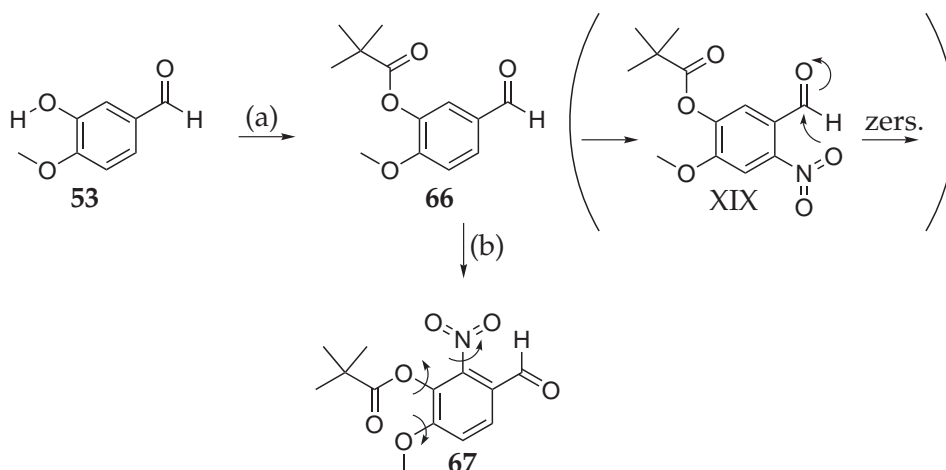


Abbildung 3.12 – Produkt der Nitrierung von 4-Methoxy-2-nitro-5-oxyloxybenzaldehyd **66**;
 (a) DCM, Et_3N , Pivaloylchlorid; (b) HNO_3

Überraschend ist, daß bei der Nitrierung nicht die sterisch weitaus weniger beanspruchte Verbindung **XIX** erhalten wird. Es scheint, daß diese Verbindung eine Zersetzung gemäß Abbildung 3.6 (Seite 39) erfährt, im Gegensatz zu **67**: Durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten und deren räumliche Anordnung ist die Anlagerung eines Sauerstoffatoms der Nitrogruppe an den Aldehyds substituenten erschwert, die Verbindung ist stabil und kann isoliert werden.

3.4 Monoalkoxysubstituierte 2-Nitrobenzaldehyd-Verbindungen

3.4.1 5-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd

Hierbei handelt es sich zwar um ein literaturbekanntes Molekül, doch überzeugen die bisher bekannten Synthesen durch umständliche Reaktionsführung oder Einsatz von sehr teuren Ausgangsverbindungen, wie z. B. der Methylierung des teuren 5-Hydroxy-2-nitrobenzaldehyd XX durch Methylsulfat (H.-J. Knölker et al.) bzw. Methyljodid (J.-L. Reymond et al.) zu 5-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd XXI [62, 63] nicht (Abbildung 3.13).

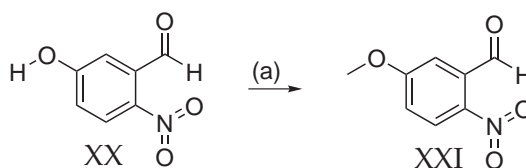


Abbildung 3.13 – Darstellung von 5-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd XXI nach Reymond et al.;
(a) MeI, Cs₂CO₃, DMF

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde deshalb eine neue Methode ausgearbeitet: J. A. Turner hat N-pivaloylgeschütztes 4-Chloranilin XXII ortho-ständig formyliert, indem er mit n-BuLi das benachbarte Wasserstoffatom abstrahierte (XXIII) und dann DMF zur Reaktionsmischung gab. 2-Pivalylamino-5-chlorbenzaldehyd XXIV wurde so mit einer Ausbeute von 77% erhalten [64] (Abbildung 3.14).

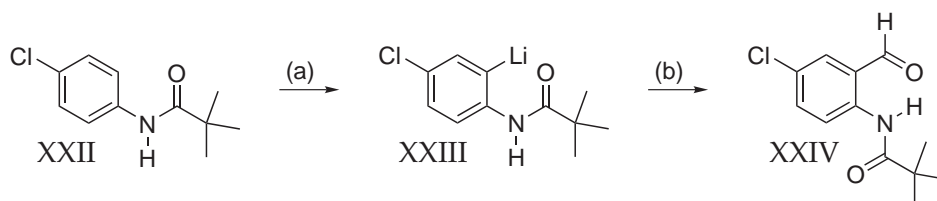


Abbildung 3.14 – Formylierung von N-Pivaloyl-4-chloranilin nach Turner;
(a) THF, n-BuLi; (b) DMF

Das für dieses Reaktionsprinzip benötigte N-Pivaloyl-4-methoxyanilin **69** wurde nach M. Patel et al. durch Umsetzung von 4-Methoxyanilin **68** mit Pivaloylchlorid und einer Ausbeute von 96% (Literatur: 83–94%) erhalten [65]. Die Umsetzung gemäß J. A. Turner ergab 2-Pivalylamino-5-methoxybenzaldehyd **70** mit einer Ausbeute von 42% (Abbildung 3.15).

Zur Abspaltung der Pivaloylschutzgruppe wird in konz. Salzsäure zum Rückfluß erhitzt und anschließend mit Natriumcarbonat neutralisiert [66]. Hierbei ist zu beachten, daß 5-Methoxy-2-aminobenzaldehyd **71** nur durch Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre dargestellt werden konnte. Bei Umsetzungen ohne Schutzgas konnte

3.4 Monoalkoxysubstituierte 2-Nitrobenzaldehyd-Verbindungen

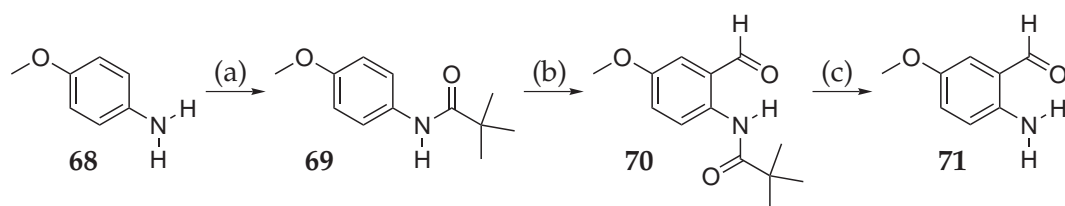


Abbildung 3.15 – Neue Methode zur Darstellung von 5-Methoxy-2-aminobenzaldehyd 71;
(a) DCM, Et_3N , Pivaloylchlorid; (b) abs. THF, $n\text{-BuLi}$, DMF; (c) EtOH, HCl

im Reaktionsgemisch weder das gewünschte Produkt noch das unumgesetzte Edukt nachgewiesen werden. Da auch diese monomethoxysubstituierte ortho-Aminobenzaldehydverbindung zur Selbstkondensation neigt, sollte nach dem alkalischen Aufarbeiten und der Extraktion mit DCM das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer nicht vollständig entfernt werden und der Rückstand zur Umsetzung zum H-Chelat mit Ethanol aufgenommen werden. Die Pivaloyl-Vorstufe ist die zu bevorzugende Lagerungsform. Erst bei anstehender Umsetzung zu einem H-Chelat wird als Vorstufe die Pivaloyl-Schutzgruppe entfernt.

3.4.2 3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd

Bei der Nitrierung von 3-Methoxybenzaldehyd entstehen laut H. H. Hodgson et al. sowohl 3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd 73 als auch 5-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd. Von den beiden Nitrierungsprodukten konnte jedoch lediglich 73 durch Umkristallisation des Produktgemischs aus Benzol als Feststoff isoliert werden (Literaturausbeute: 33%) [67] (Abbildung 3.16).

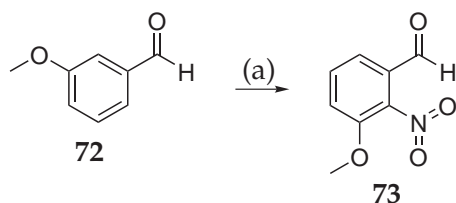


Abbildung 3.16 – Darstellung von 3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd 73; (a) H_2SO_4 , HNO_3

Bei einer analogen Umsetzung konnte 73 durch Digerieren des Rohprodukts mit Toluol in 20% Ausbeute dargestellt werden. Im Filtrat konnte jedoch nicht nur das 5-Methoxy-2-nitrobenzaldehyd nachgewiesen werden, es fanden sich alle vier möglichen Nitrierungsprodukte.

3.5 5-Acetamino-2-nitrobenzaldehyd

Zur Darstellung dieser Verbindung ist 3-Nitrobenzaldehyd **75** die Ausgangsverbindung. Nach P. G. Tsoungas et al. wird diese in Ethanol mit Eisenpulver zu 3-Aminobenzaldehyd **76** reduziert [68]. Die Isolation von **76** bereitete Probleme, vermutlich unterliegt auch diese Verbindung der Selbstkondensation. Die Reaktionslösung der Reduktion wird für die weitere Umsetzung deshalb lediglich filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Zum Rückstand gibt man das dreifache Volumen Essigsäureanhydrid, je nach Größe des Ansatzes ist die Wärmeentwicklung der exothermen Acylierungs-Reaktion ausreichend, um das Reaktionsgemisch zum Sieden zu bringen. Es wird mit Wasser versetzt, mit Natronlauge alkalisiert und mit Ether extrahiert. Nachdem am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt wurde, verbleibt 3-(Acetamino)benzaldehyd **77** als oranges Öl, das in der Kälte langsam durchkristallisiert. Die Ausbeute über beide Stufen ist 48%. Durch Nitrierung erhält man mit einer Ausbeute von 25% 5-Acetamino-2-nitrobenzaldehyd **78** [69] (Abbildung 3.17).

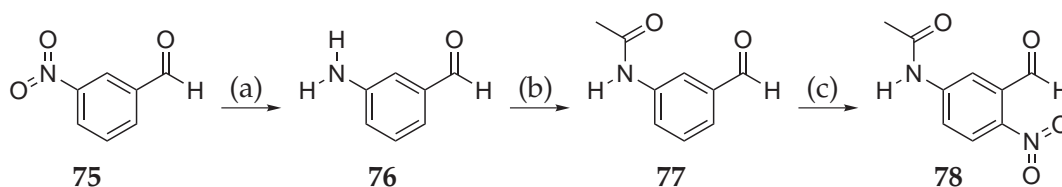


Abbildung 3.17 – Darstellung von 5-Acetamino-2-nitrobenzaldehyd **78**;
 (a) EtOH, Fe; (b) Ac₂O; (c) H₂SO₄, HNO₃

3.6 5-N,N-Dimethylamino-2-aminobenzaldehyd

Gemäß der Darstellungsmethode von 5-Methoxy-2-aminobenzaldehyd **71** (vgl. Abbildung 3.15, Seite 45), sollte mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin **3** als Startverbindung das literaturunbekannte 5-N,N-Dimethylamino-2-aminobenzaldehyd **XXVI** gewonnen werden.

Die Umsetzung mit Pivaloylchlorid zum N-Pivaloyl-4-(N,N-dimethylamino)anilin **79** gelingt mit einer Ausbeute von 89%, allerdings kann nach der Umsetzung mit n-BuLi und DMF in THF kein 2-Pivalylamino-5-(N,N-dimethylamino)benzaldehyd **XXV** nachgewiesen werden. Als Produkt wird lediglich unumgesetztes **79** erhalten. Durch den elektronenschiebenden Effekt des Dimethylaminosubstituenten wird das aromatische System zu elektronenreich, sodaß durch n-BuLi kein Ringproton abstrahiert wird, da eine negative Ladung durch das Molekül nicht stabilisiert werden kann (Abbildung 3.18).

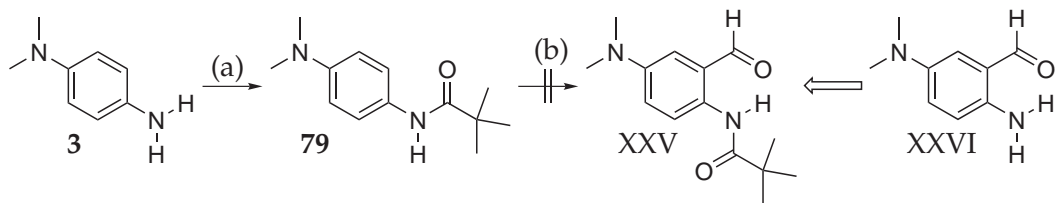
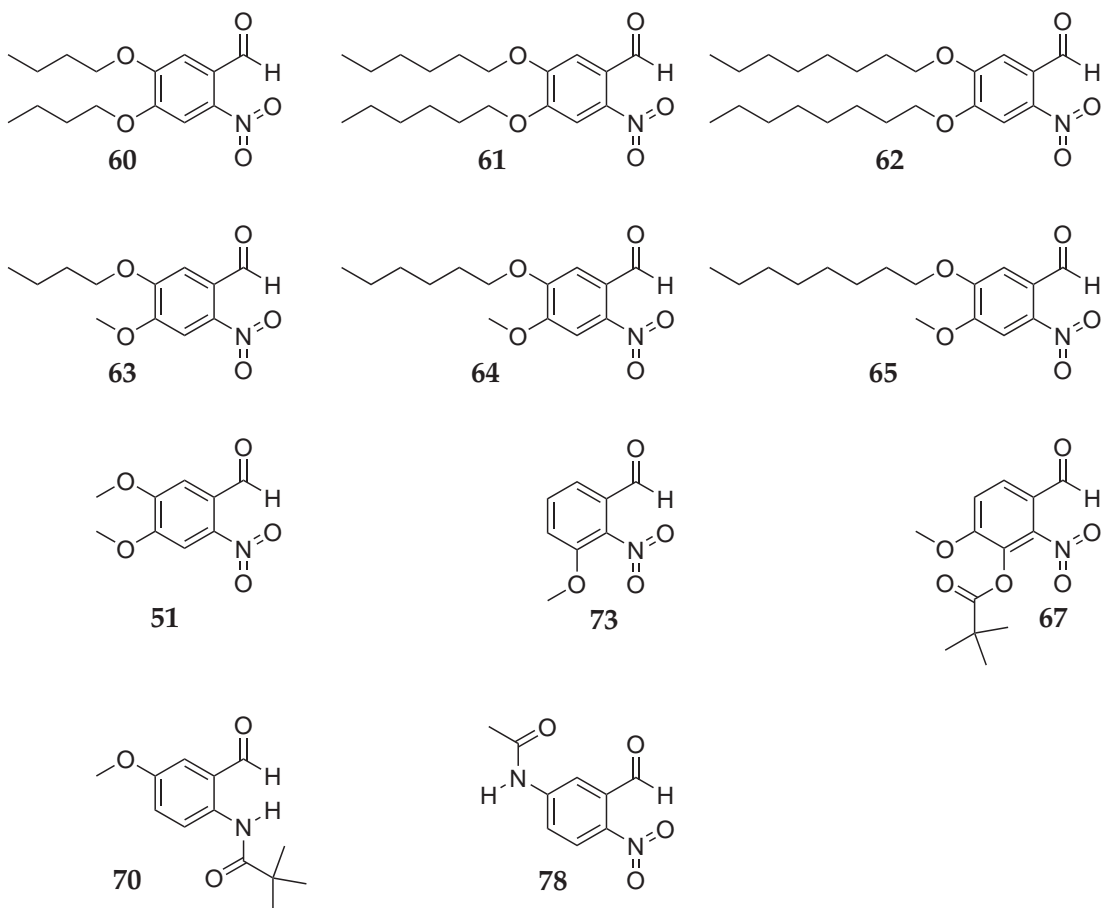


Abbildung 3.18 – Versuchte Darstellung von 5-Dimethylamino-2-aminobenzaldehyd XXVI;
 (a) DCM, Et_3N , Pivaloylchlorid; (b) abs. THF, $n\text{-BuLi}$, DMF;

3.7 Fazit

Wie bei den Synthesebemühungen auf der Akzeptorseite gelang es auch auf der Donatorseite nicht, Dimethylaminosubstituenten einzubauen. Es konnten allerdings 11 verschiedene mono- bzw. dialkoxy- sowie acetamino-substituierte Verbindungen dargestellt werden:



4 H-Chelate

4.1 Übersicht

Mit den in den Kapiteln *Akzeptorseite* (Seite 15) und *Donatorseite* (Seite 37) dargestellten Verbindungen wurden nun die Umsetzungen zu den H-Chelaten durchgeführt. Aus praktischen Gründen liegen die meisten der Donatormoleküle als, bei Abwesenheit von Licht (Abbildung 3.6, Seite 39), stabile Nitroverbindung vor. Die Nitroverbindungen werden erst kurz vor der Umsetzung zum H-Chelat zum Amin reduziert. Die typische Arbeitsweise sei an der Umsetzung von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (**51**) mit 2-(Cyanmethyl)benzothiazol (**39**) gezeigt (Abbildung 4.1).

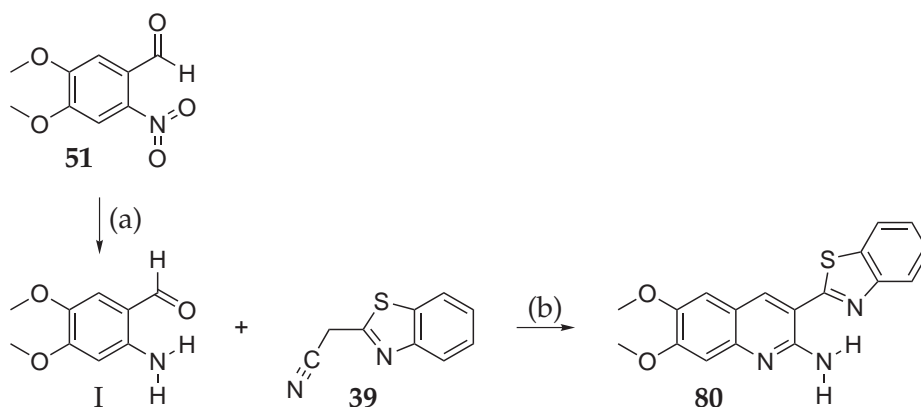


Abbildung 4.1 – Typische Darstellung eines H-Chelats; (a) EtOH, H₂O, Fe, HCl; (b) NaOH

51 wird in einem Ethanol/Wasser-5/1-Gemisch mit Eisenpulver und Salzsäure zur Reduktion (**I**) mehrere Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die heiße Reaktionsmischung wird, zur Abtrennung der Eisenrückstände, direkt zu festem **39** filtriert. Es wird wieder zum Rückfluß erhitzt und in der Siedehitze werden katalytische Mengen einer 10%igen Natronlaugenlösung zugegeben, kurz danach fällt **80** als gelber Feststoff aus.

Donatormoleküle mit einer Pivaloylschutzgruppe am 2-Aminosubstituenten wurden analog direkt im Anschluß an die Schutzgruppenabspaltung zu den H-Chelaten umgesetzt.

Die meisten der dargestellten H-Chelate fallen bereits in der Siedehitze aus, lediglich einige wenige sind in kochendem Ethanol löslich und fallen erst beim Abkühlen aus.

4 H-Chelate

Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt – je nach Löslichkeit – durch Digerieren in Ethanol bzw. Umkristallisation aus kochendem Ethanol.

Einen Sonderfall stellt die H-Chelate-Klasse dar, die an 6-Stellung einen Acetaminosubstituenten trägt. Am Beispiel der Verbindung **140** sollte die Acetyl-Schutzgruppe entfernt und das freie Amin alkyliert werden, damit diese Verbindungsklasse für weitere Umsetzungen zur Verfügung steht. Hierzu wurde in konzentrierter Salzsäure zum Rückfluß erhitzt und nach dem Aufarbeiten konnte **141** mit einer Ausbeute von 76% in Form roter Kristalle gewonnen werden. Die Alkylierung mit Bromdecan gelang mit einer Ausbeute von 67% nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie (Abbildung 4.2).

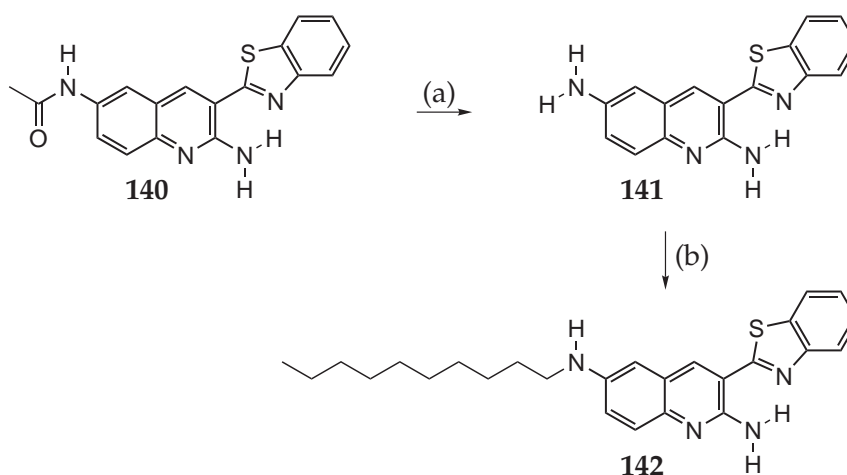
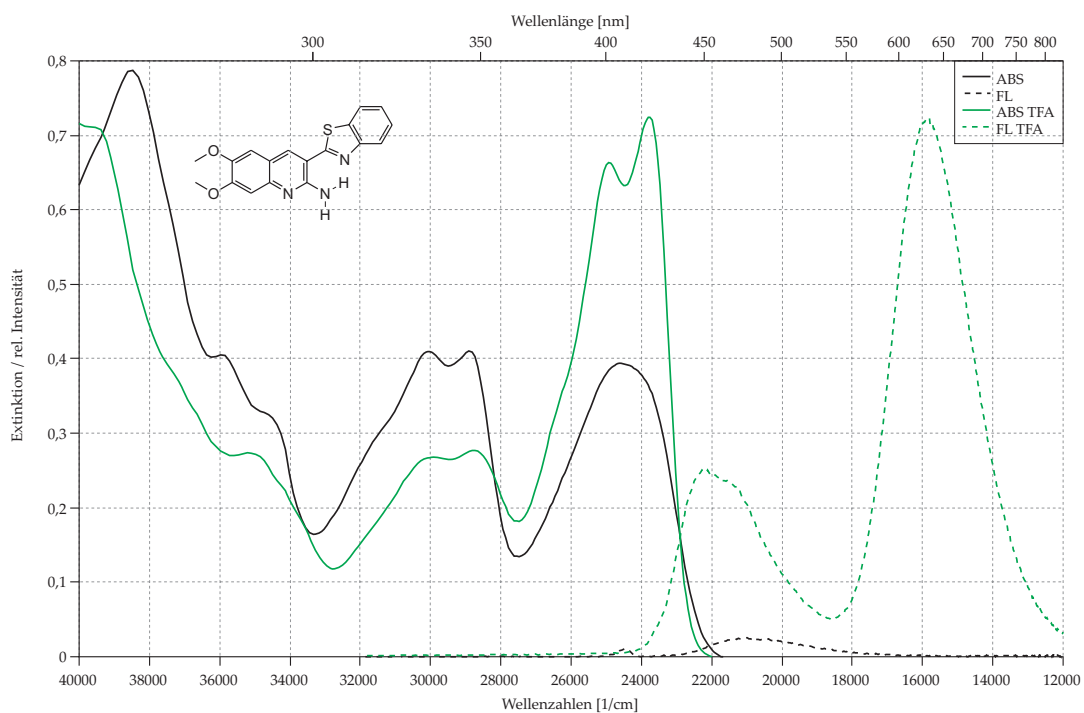


Abbildung 4.2 – Darstellung von **142**; (a) konz. HCl; (b) Dichlorbenzol, Bromdecan, K_2CO_3

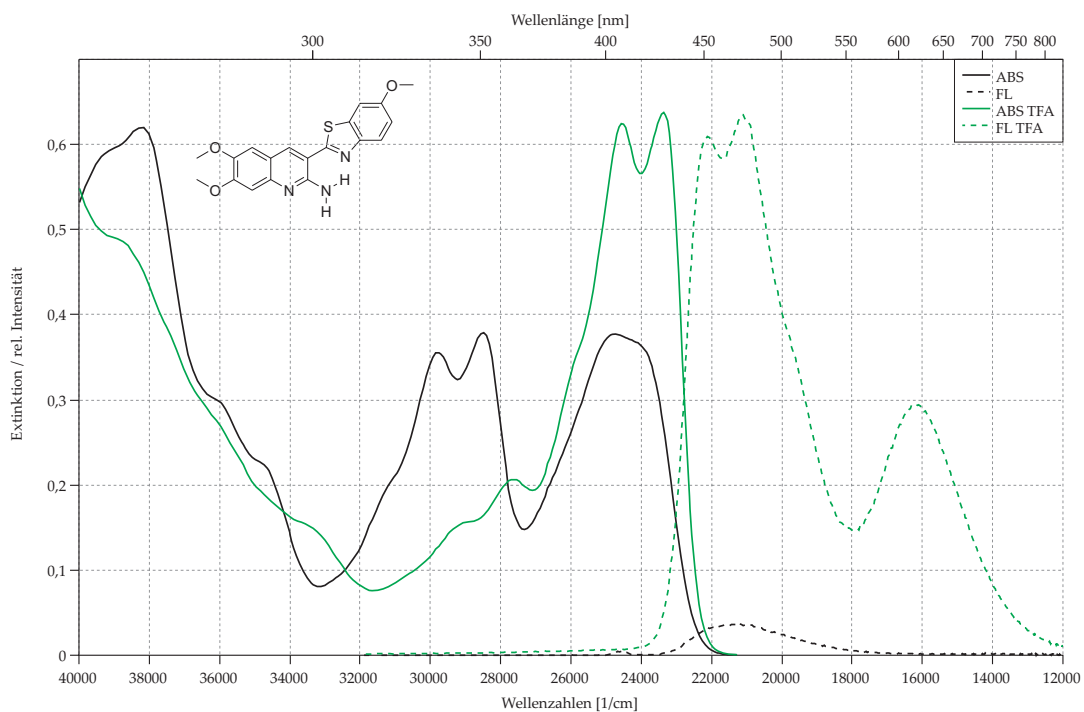
4.2 Die dargestellten H-Chelate

Die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden – wenn nicht anders angegeben – in DCM aufgenommen. Um die duale Fluoreszenz zu beobachten, wurden zur Protonierung der H-Chelate jeweils 5 μ l TFA zu 2,5 ml einer $1 - 3 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung in die Küvette gegeben (die entsprechenden Spektren tragen in der Legende die Kennzeichnung „TFA“), die Darstellung erfolgt in Wellenzahlen (vgl. Abschnitt *Abkürzungsverzeichnis & Begriffsdefinitionen*, Seite xi).

4.2.1 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (80)

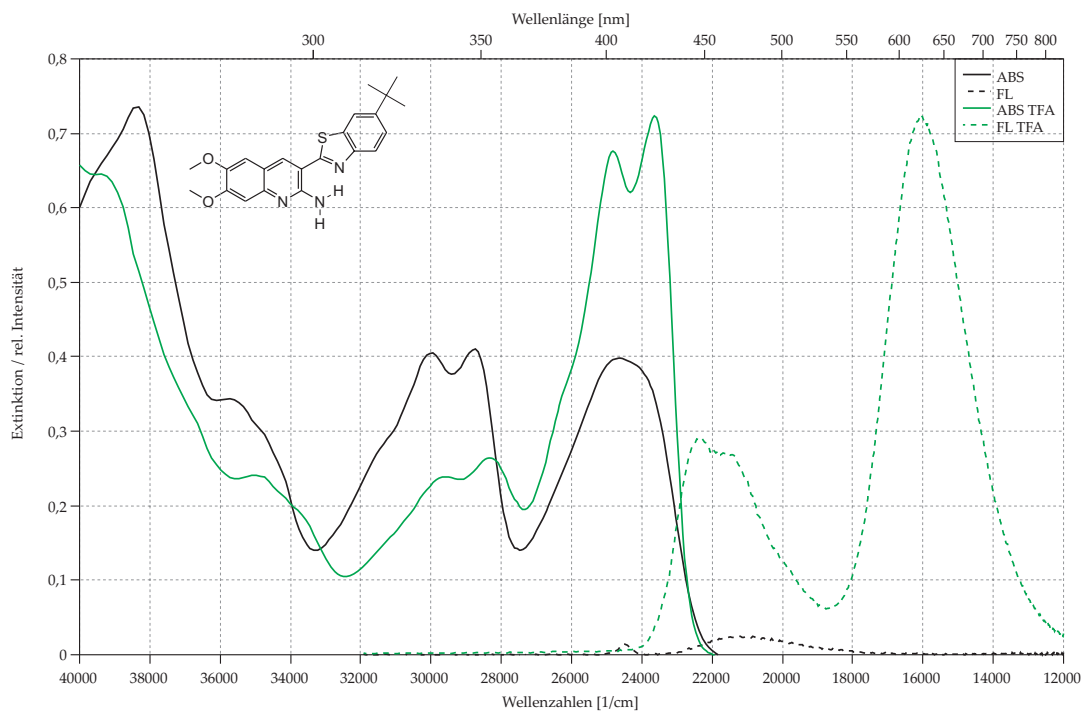


4.2.2 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (81)

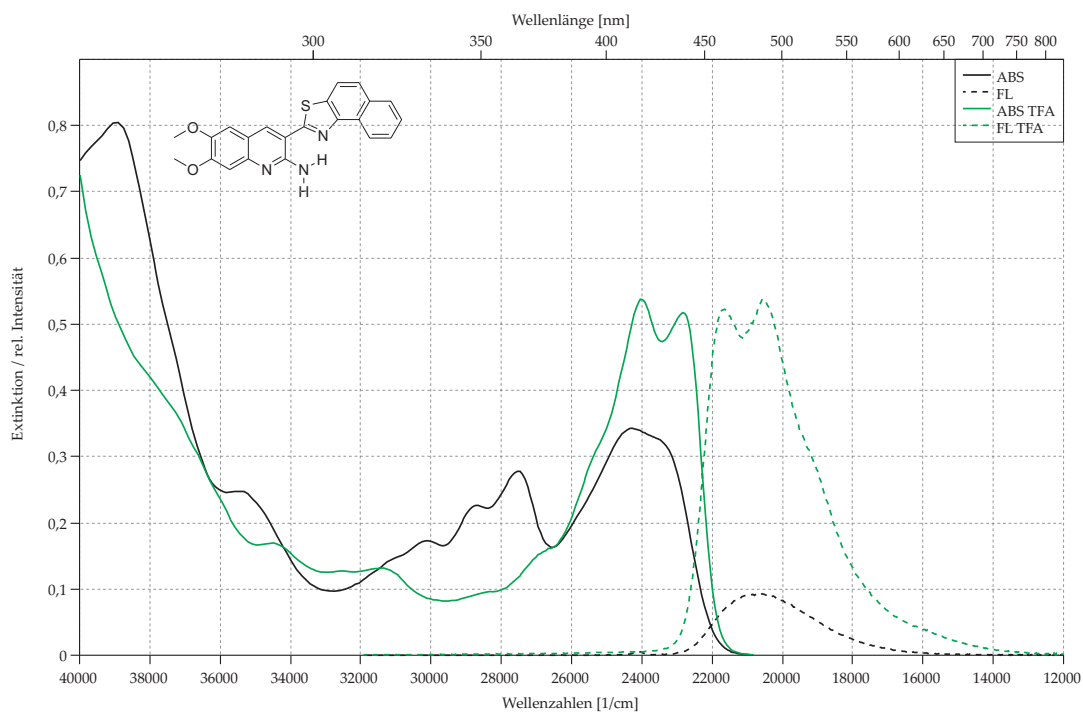


4 H-Chelate

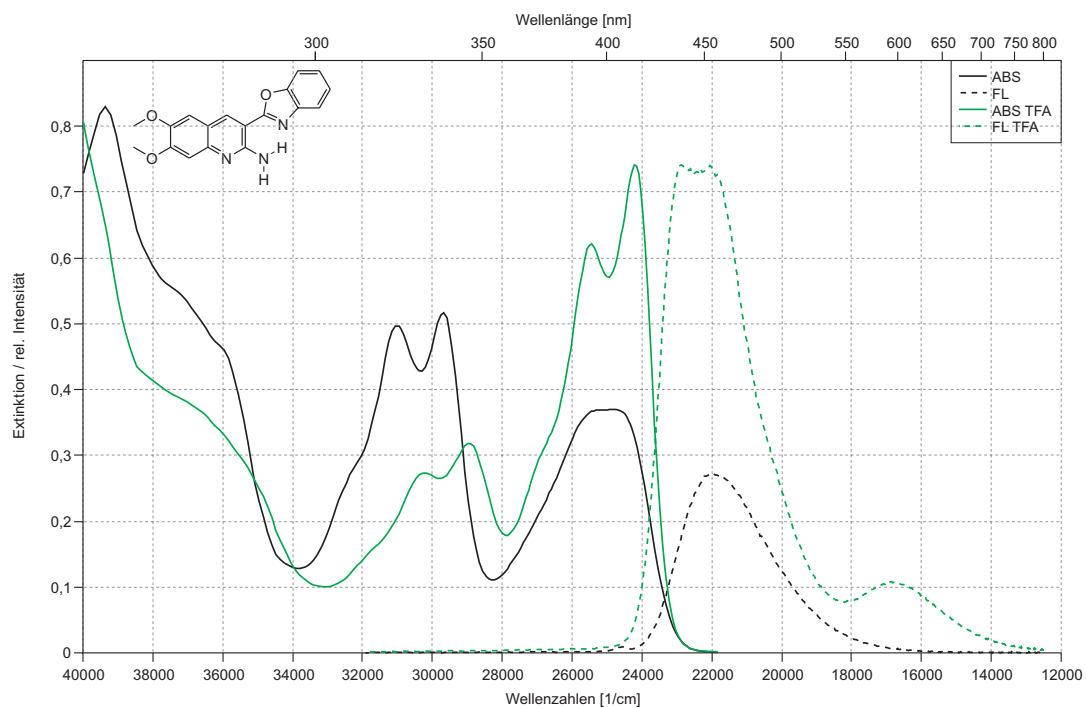
4.2.3 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (82)



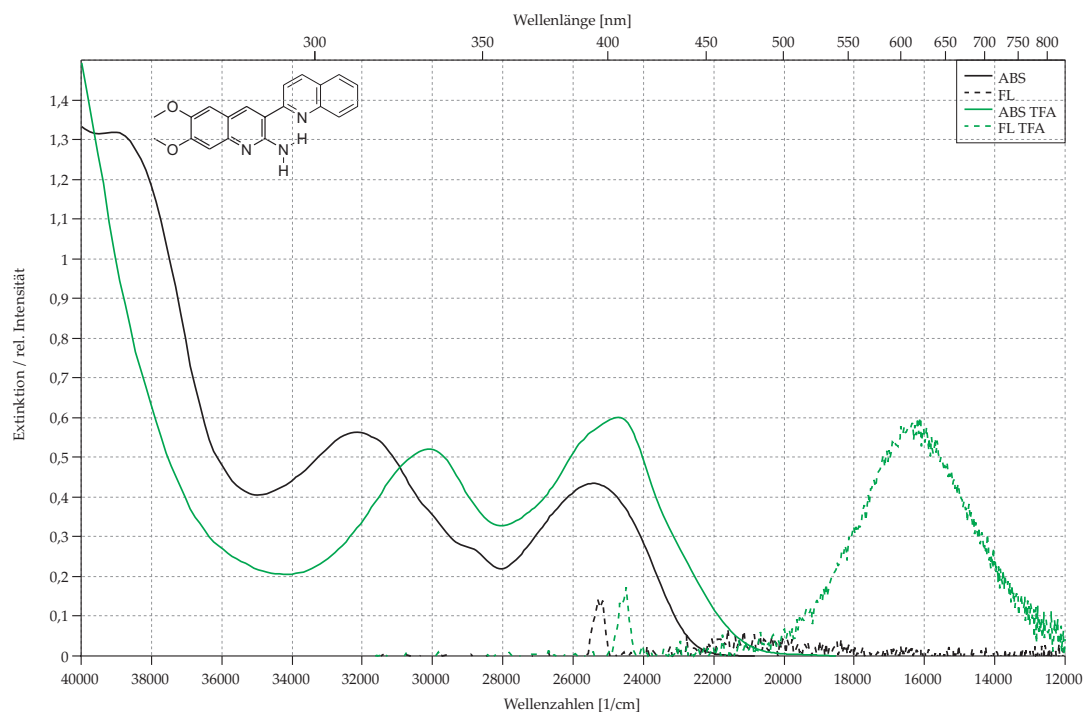
4.2.4 3-(Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (83)



4.2.5 3-(Benzoxazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (84)

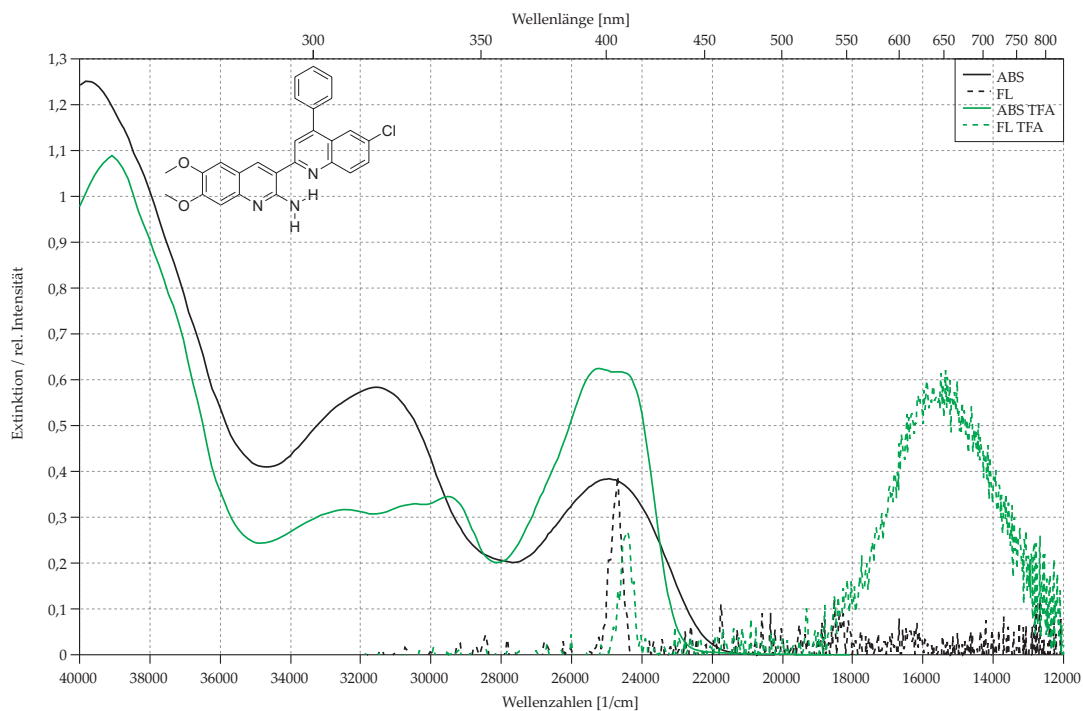


4.2.6 3-(Chinolin-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (85)

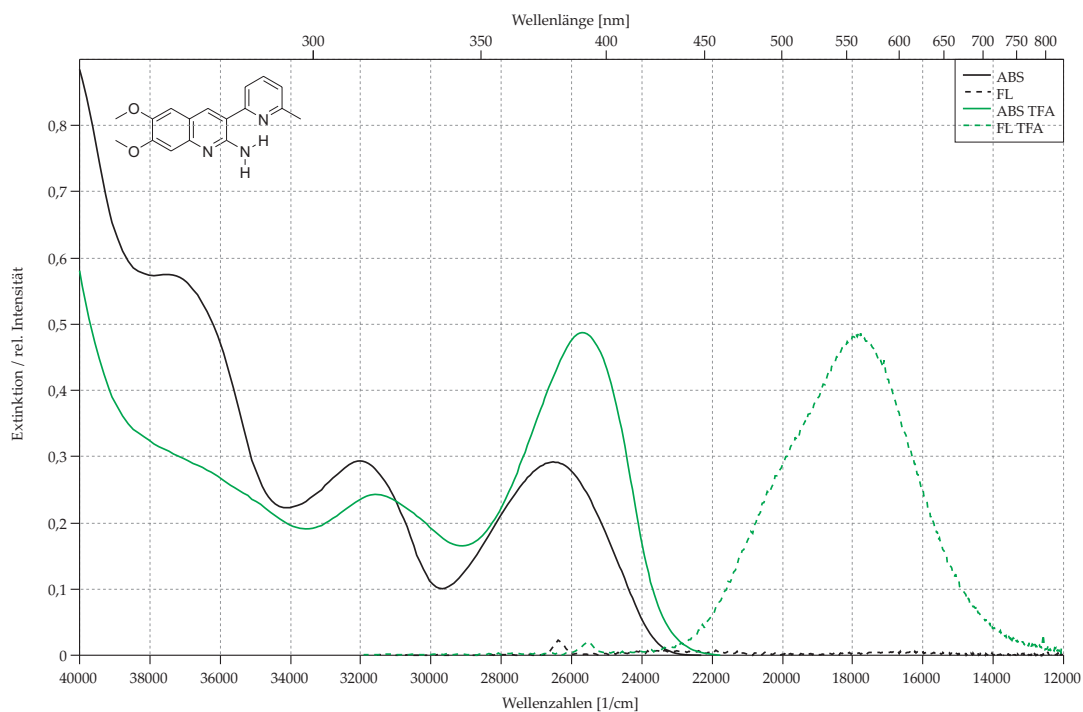


4 H-Chelate

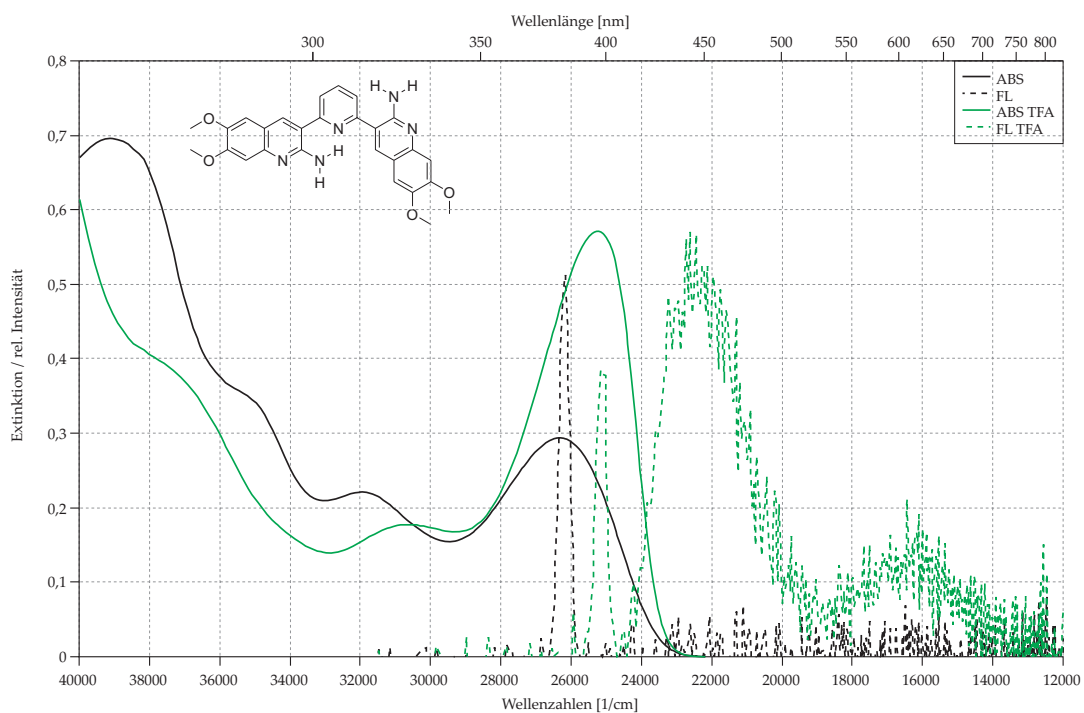
4.2.7 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (86)



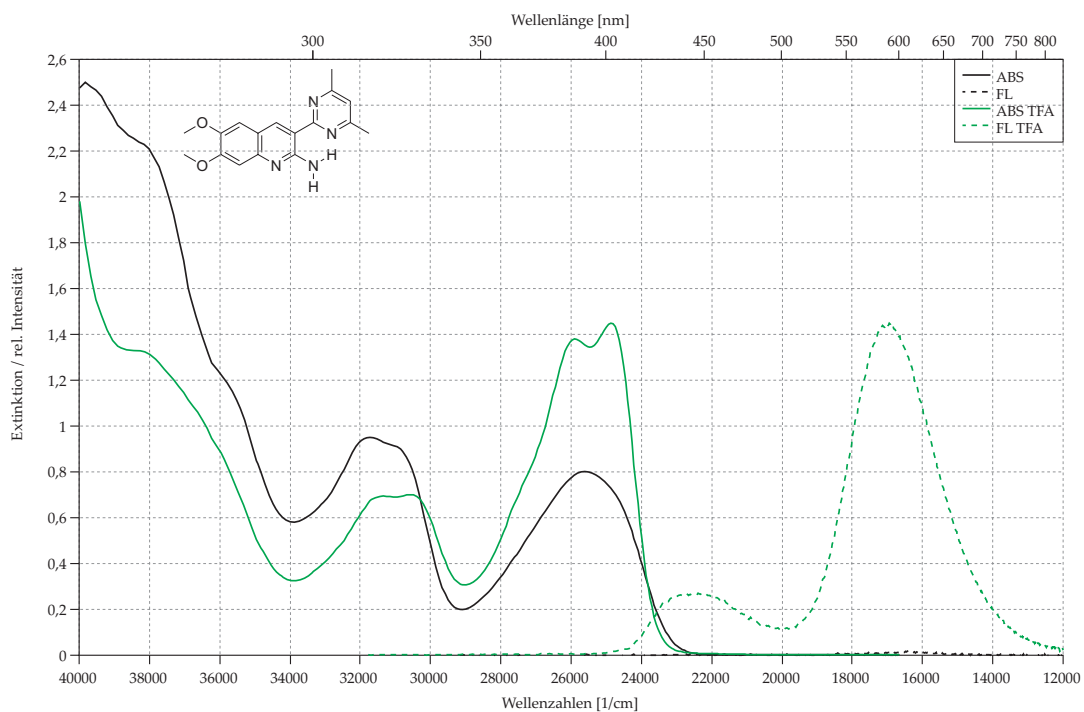
4.2.8 3-(6-Methylpyrid-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (87)



4.2.9 1,6-Bis(6,7-dimethoxy-2-aminochinolin-3-yl)pyridin (88)

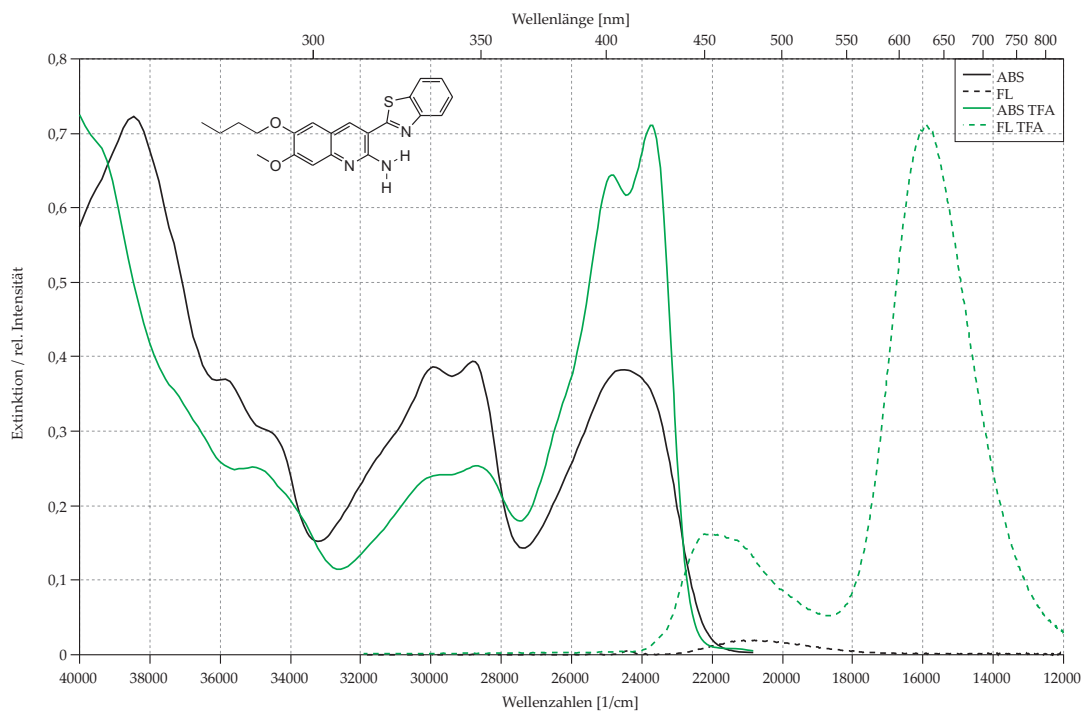


4.2.10 3-(4,6-Dimethylpyrimid-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (89)

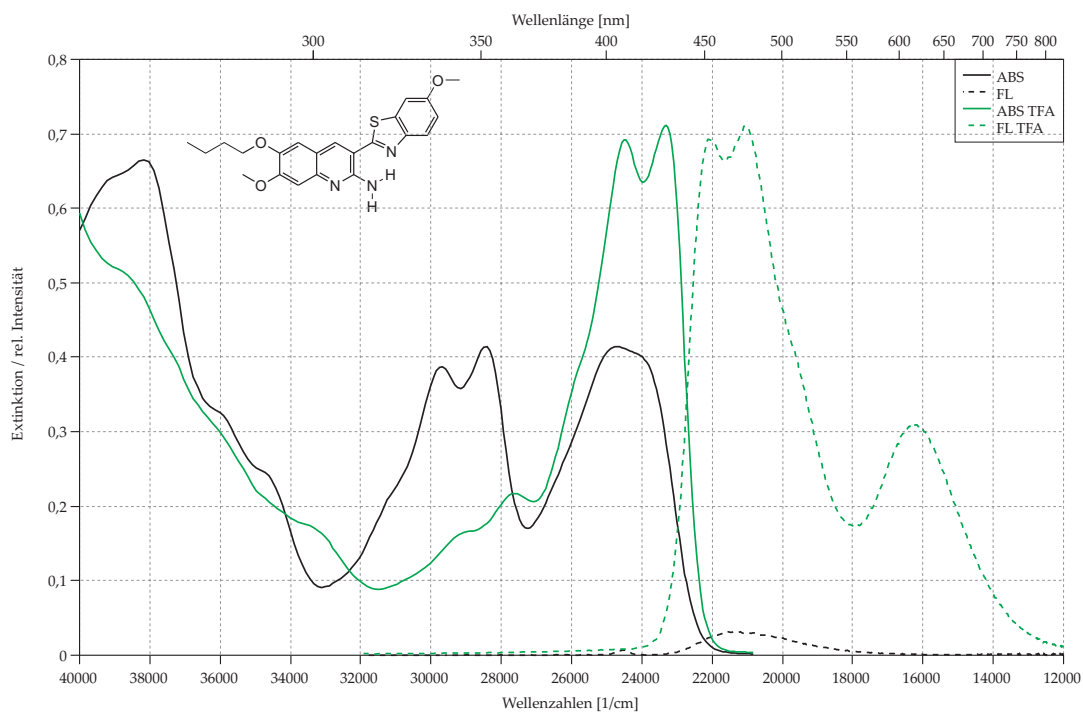


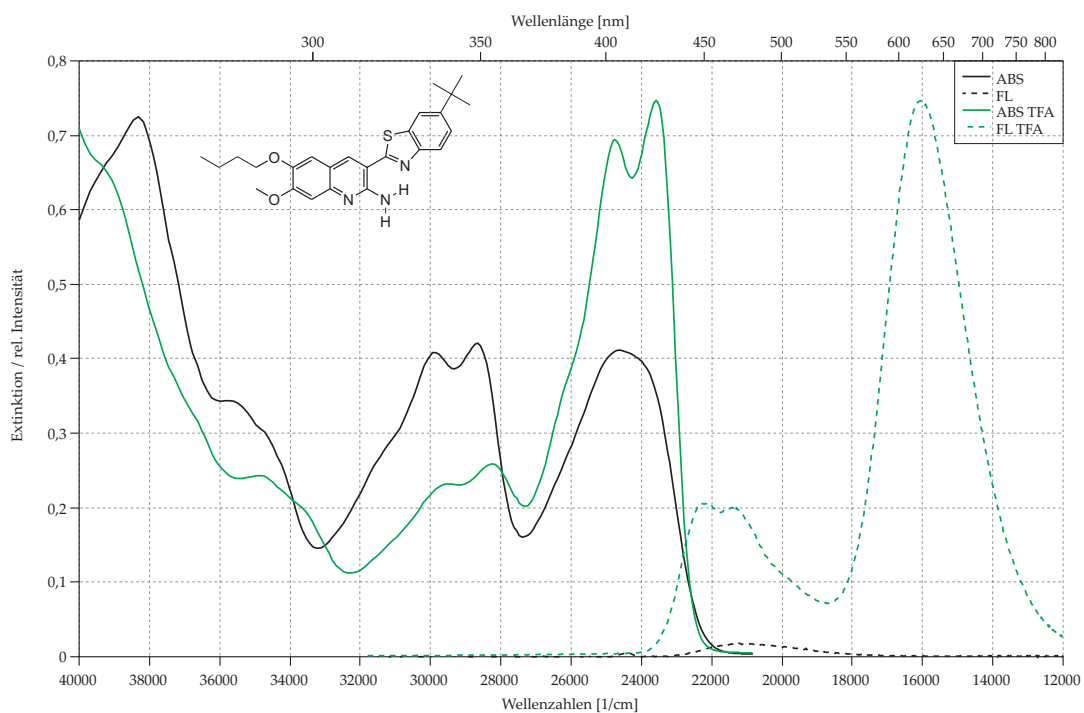
4 H-Chelate

4.2.11 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-butyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (90)

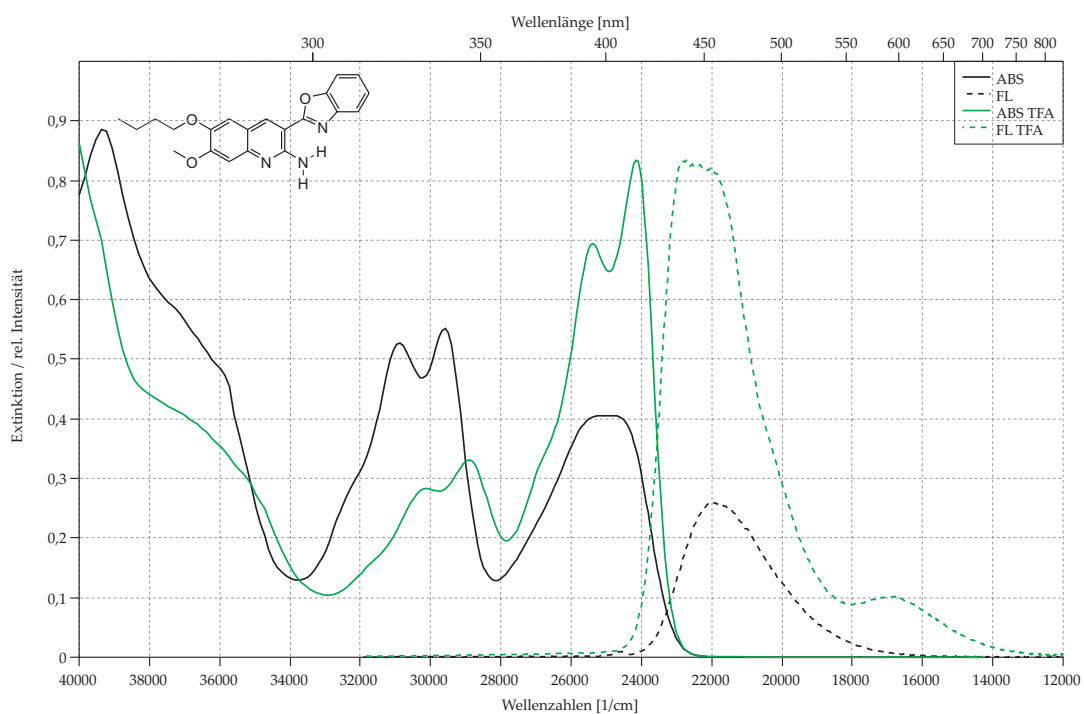


4.2.12 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6-butyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (91)



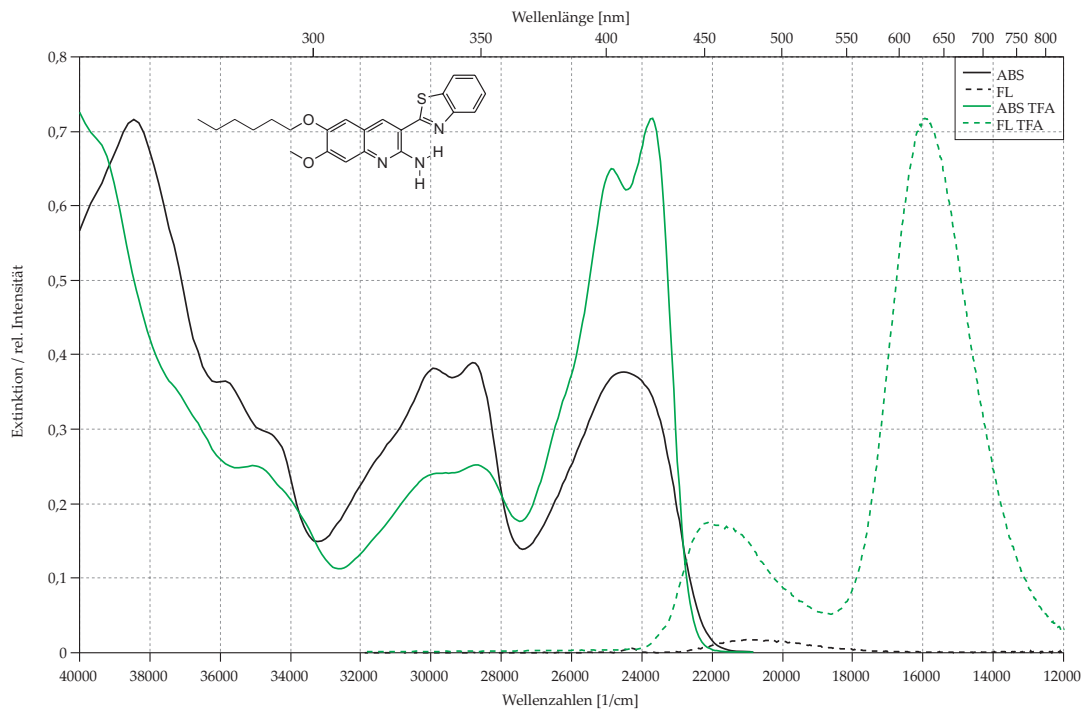
4.2.13 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6-butyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (92)

4.2.14 3-(Benzoxazol-2-yl)-6-butyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (93)

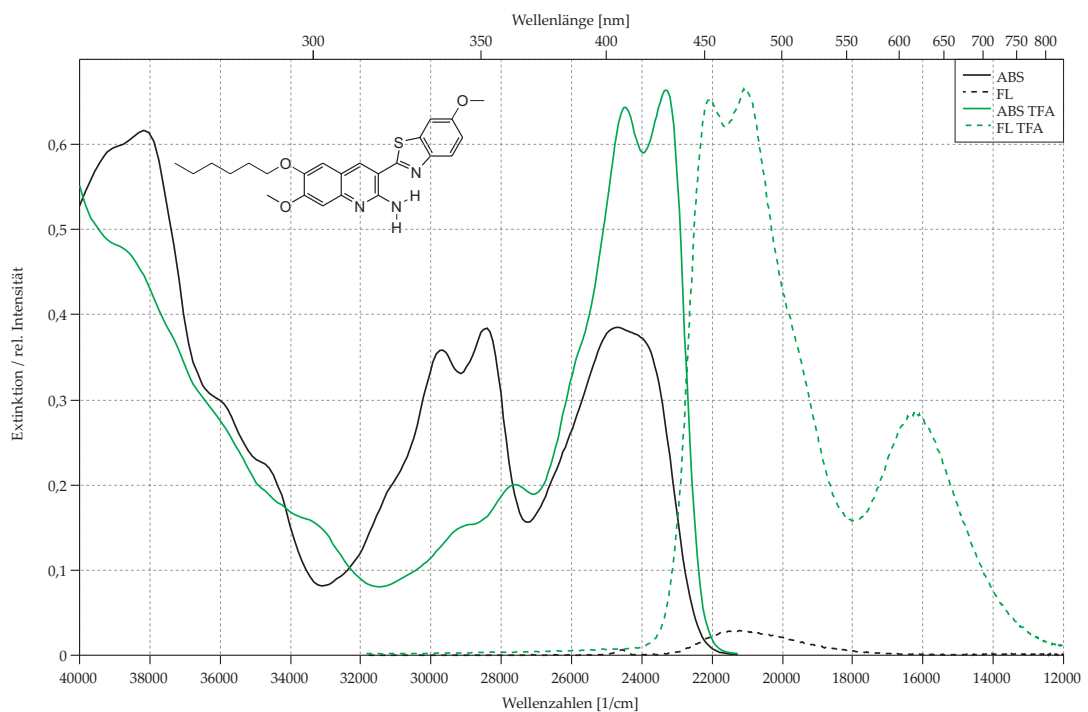


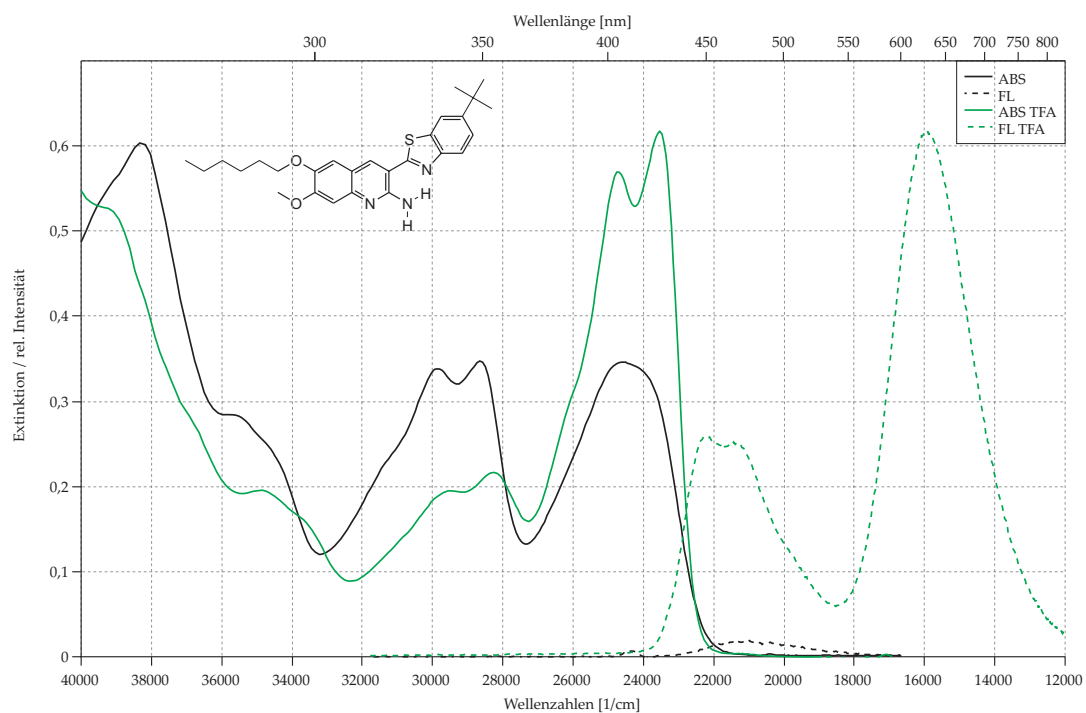
4 H-Chelate

4.2.15 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-hexyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (94)

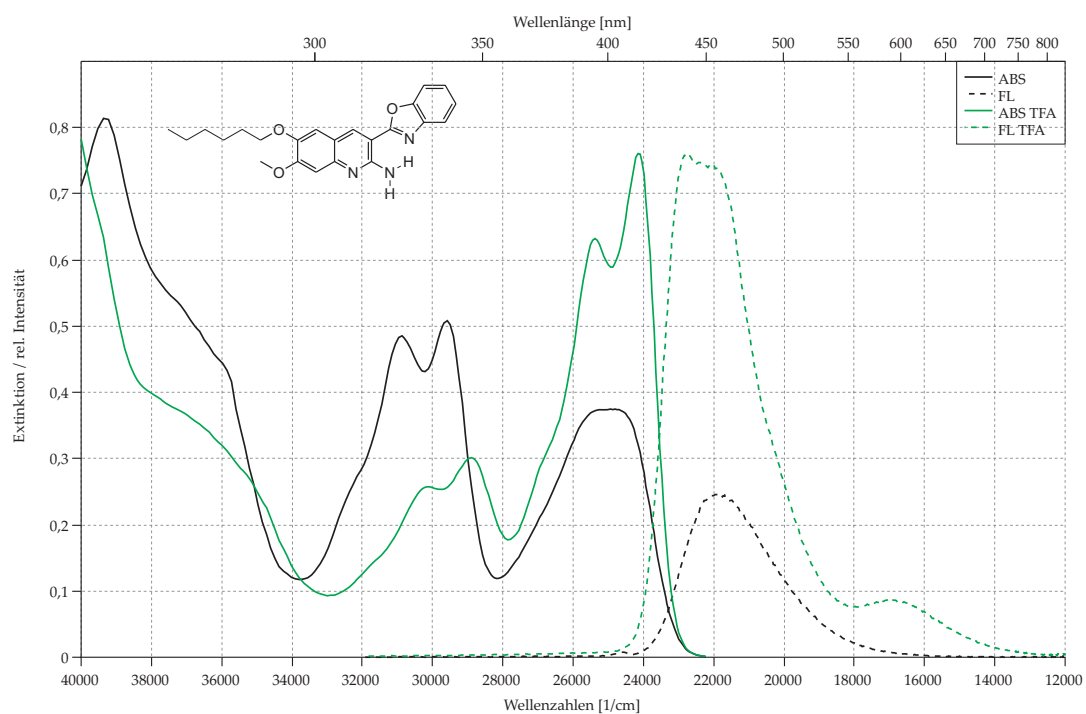


4.2.16 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6-hexyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (95)



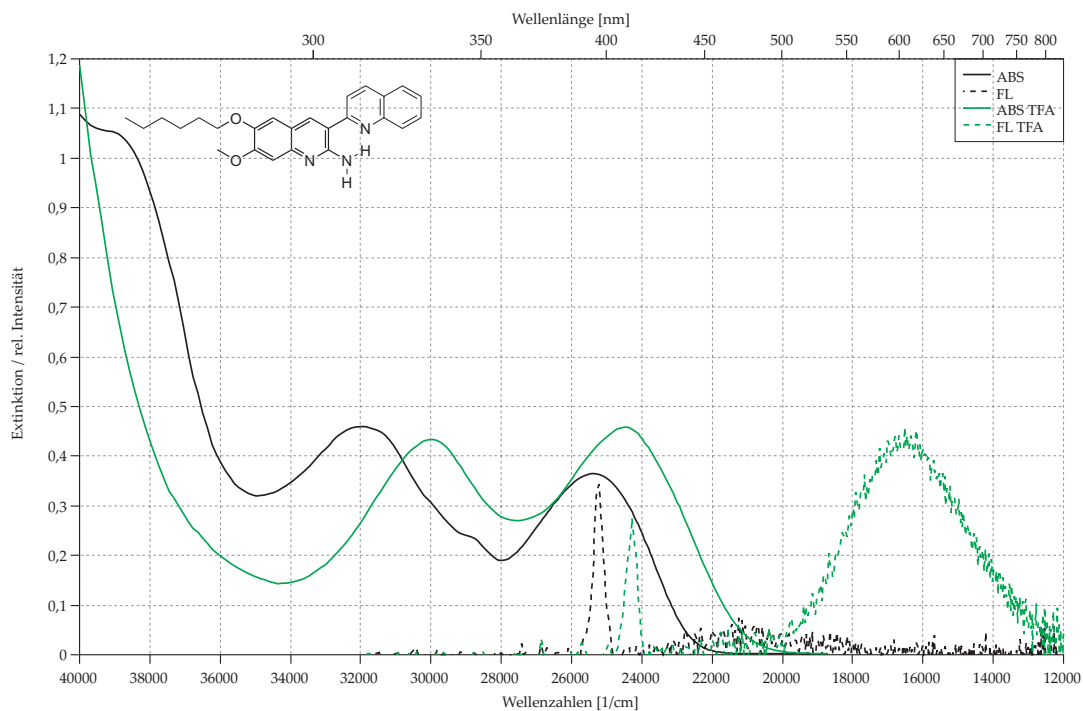
4.2.17 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6-hexyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (96)

4.2.18 3-(Benzoxazol-2-yl)-6-hexyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (97)

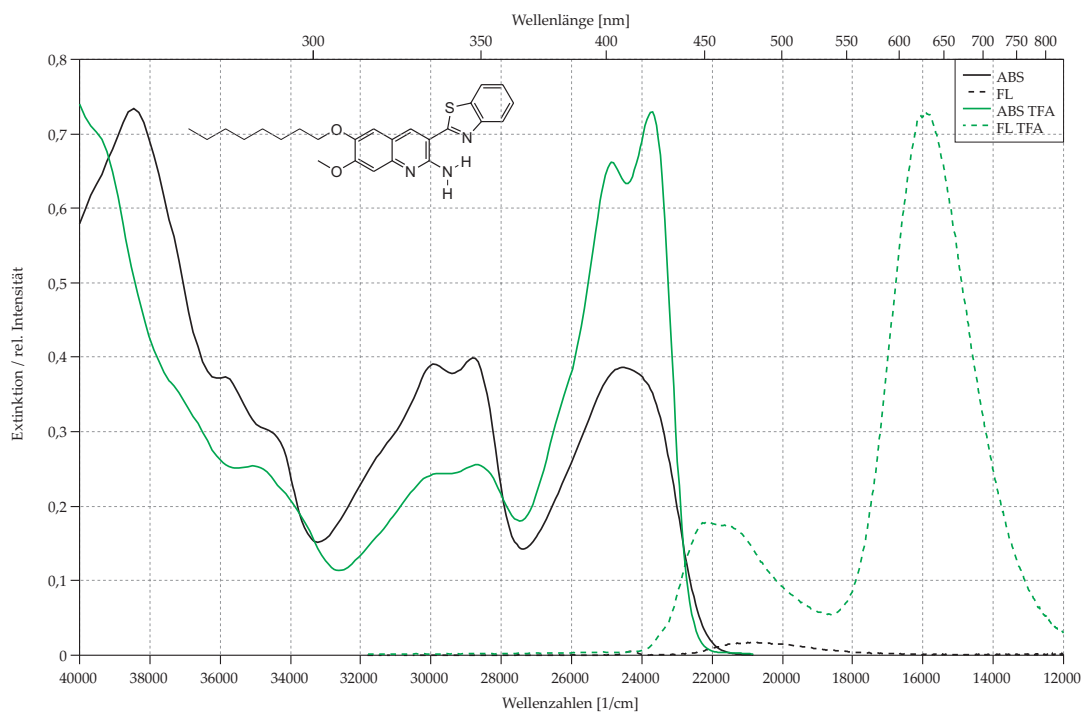


4 H-Chelate

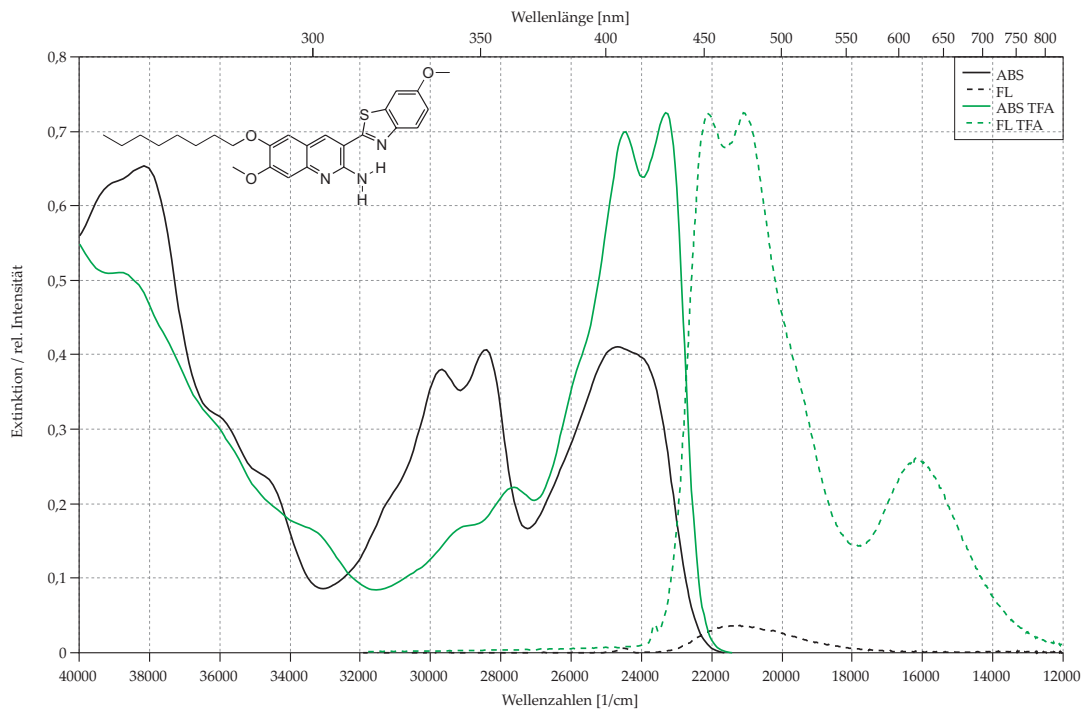
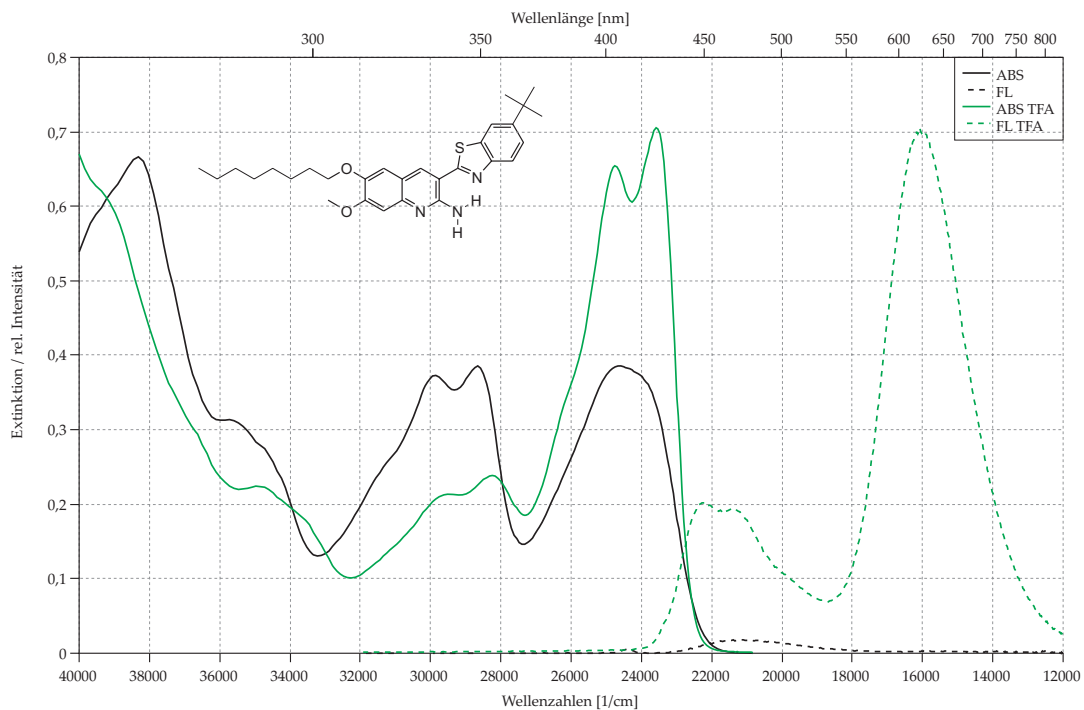
4.2.19 3-(Chinolin-2-yl)-6-hexyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (98)



4.2.20 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-octyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (99)

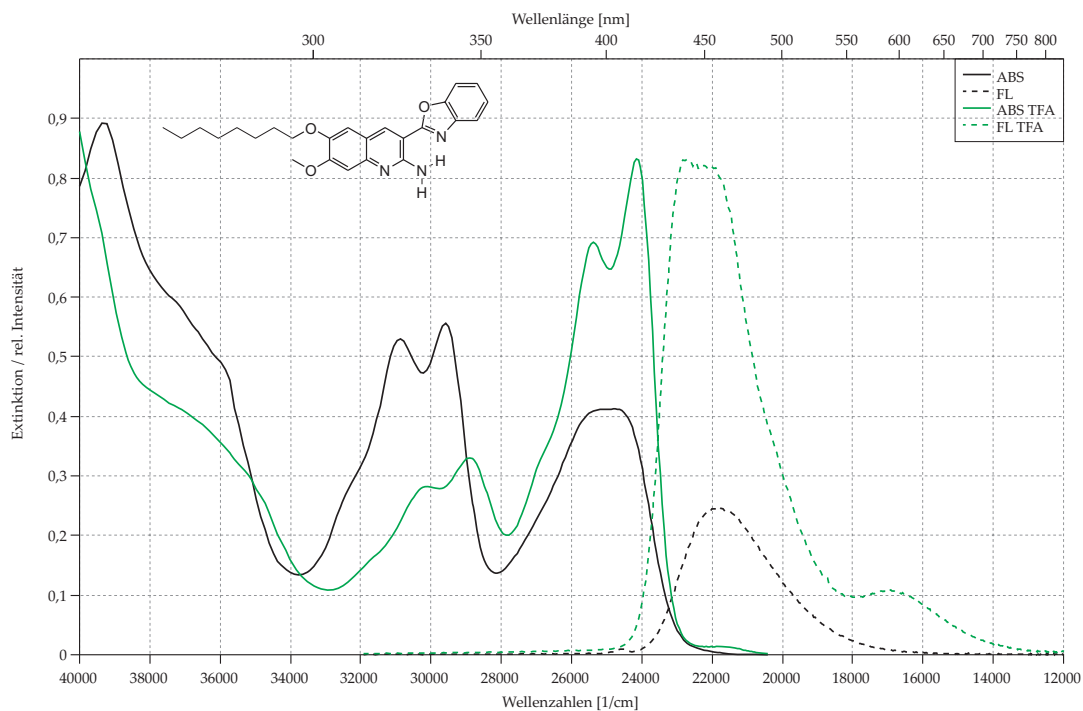


4.2.21 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6-octyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (100)

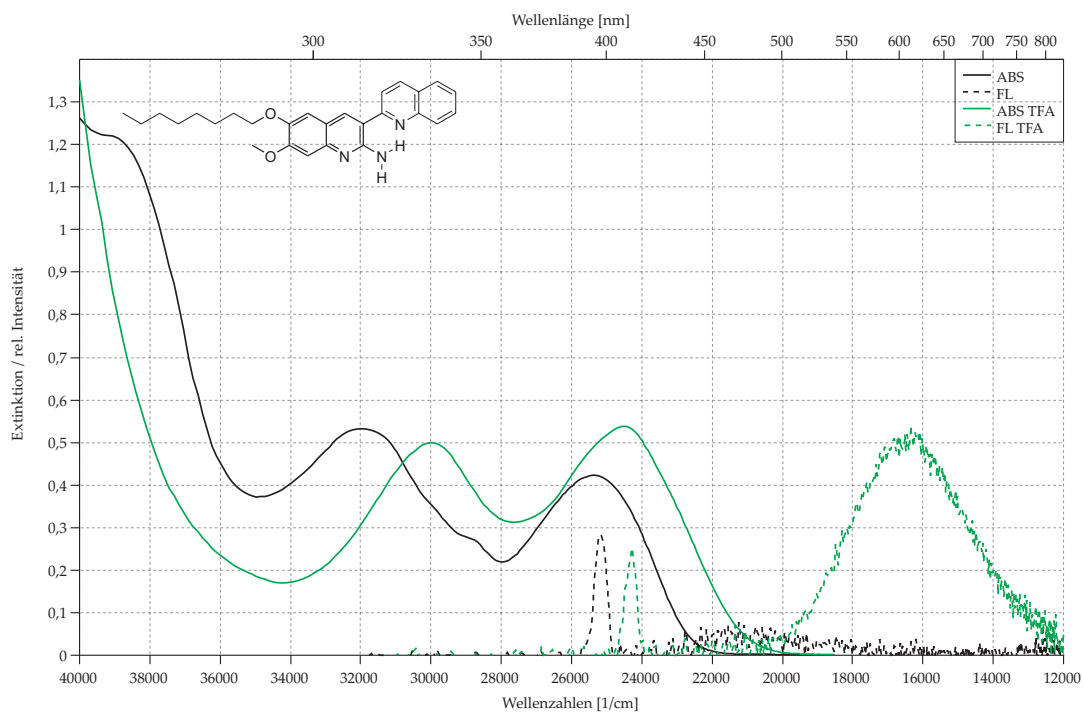
4.2.22 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6-octyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (101)

4 H-Chelate

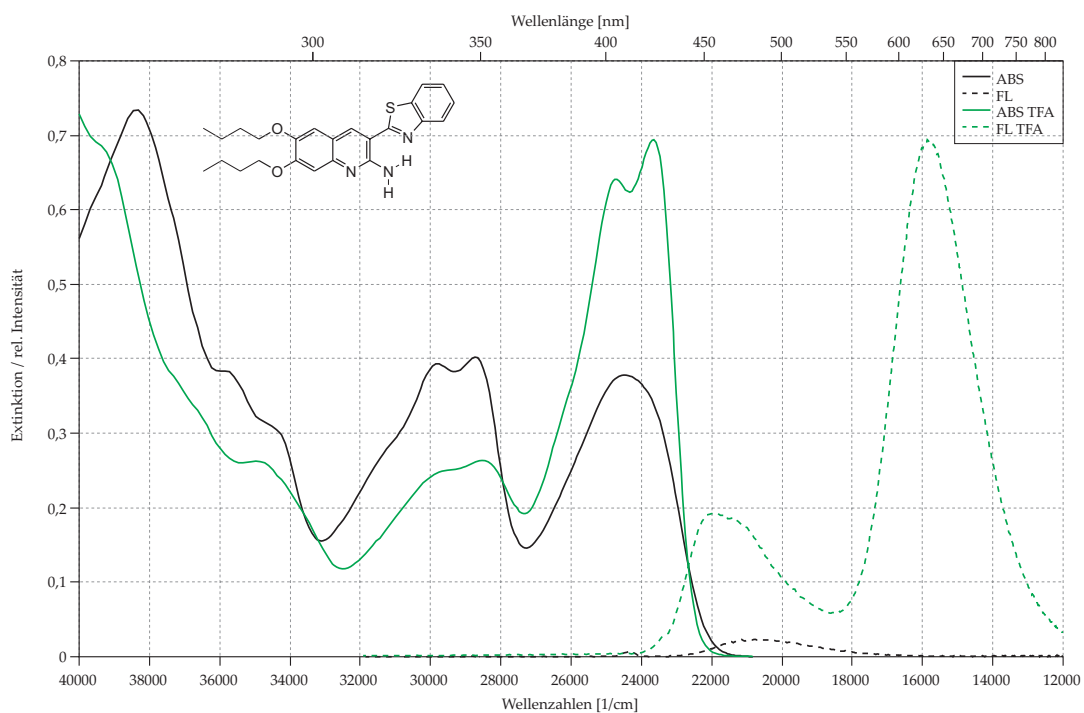
4.2.23 3-(Benzoxazol-2-yl)-6-octyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (102)



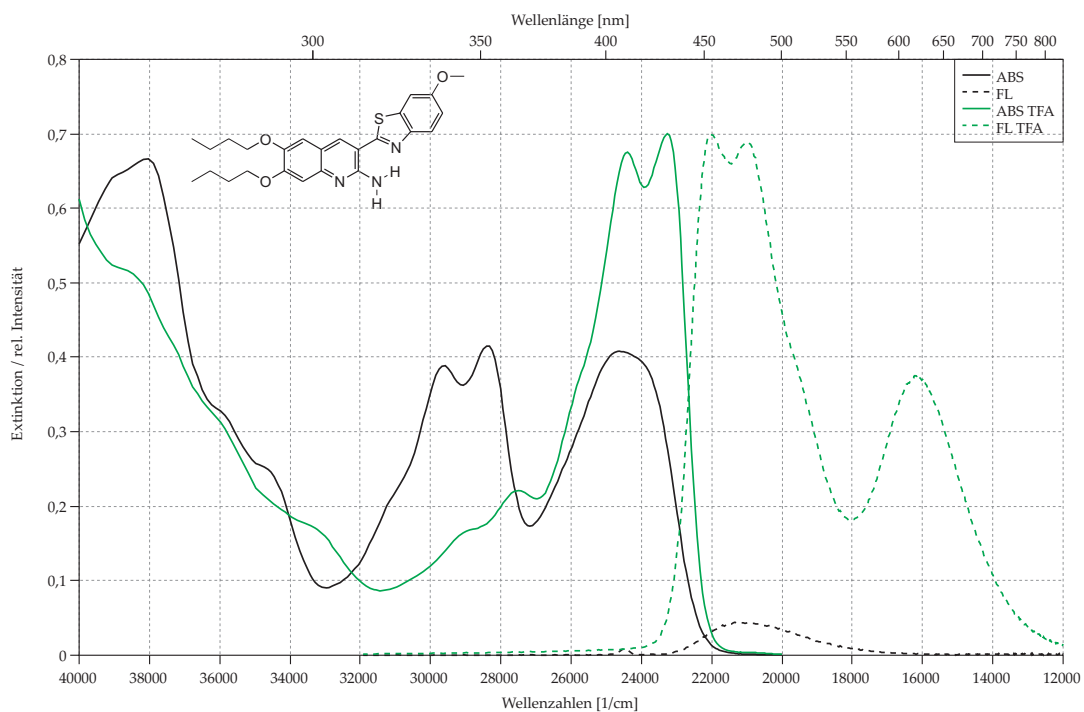
4.2.24 3-(Chinolin-2-yl)-6-octyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (103)



4.2.25 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dibutoxychinolin-2-amin (104)

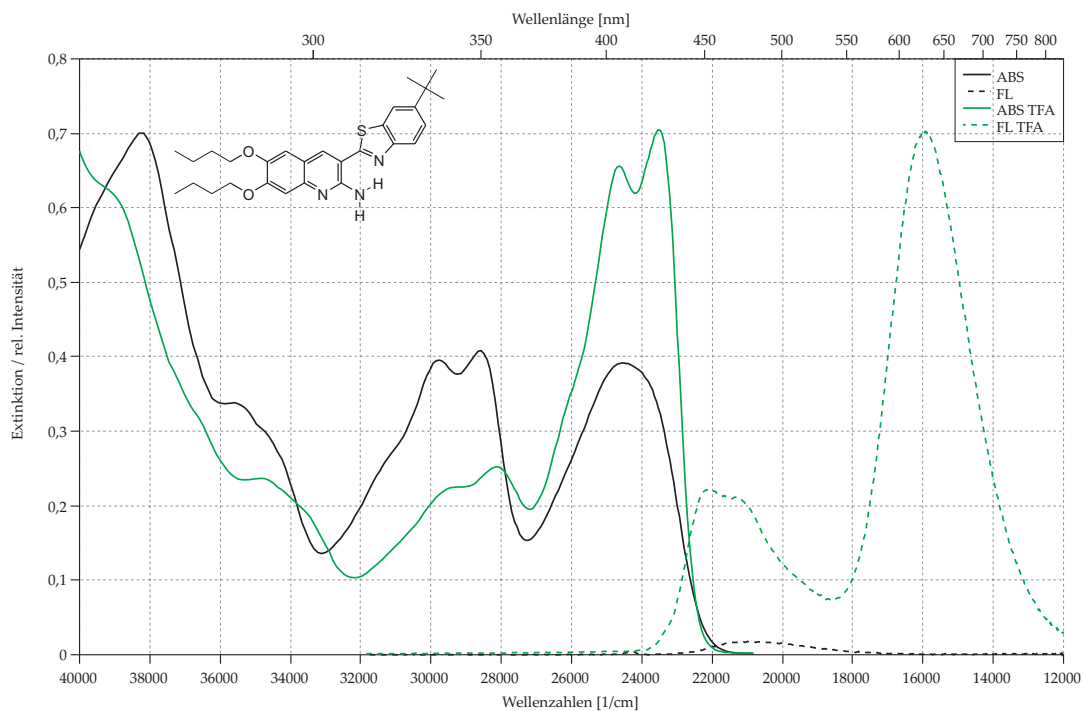


4.2.26 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6,7-dibutoxychinolin-2-amin (105)

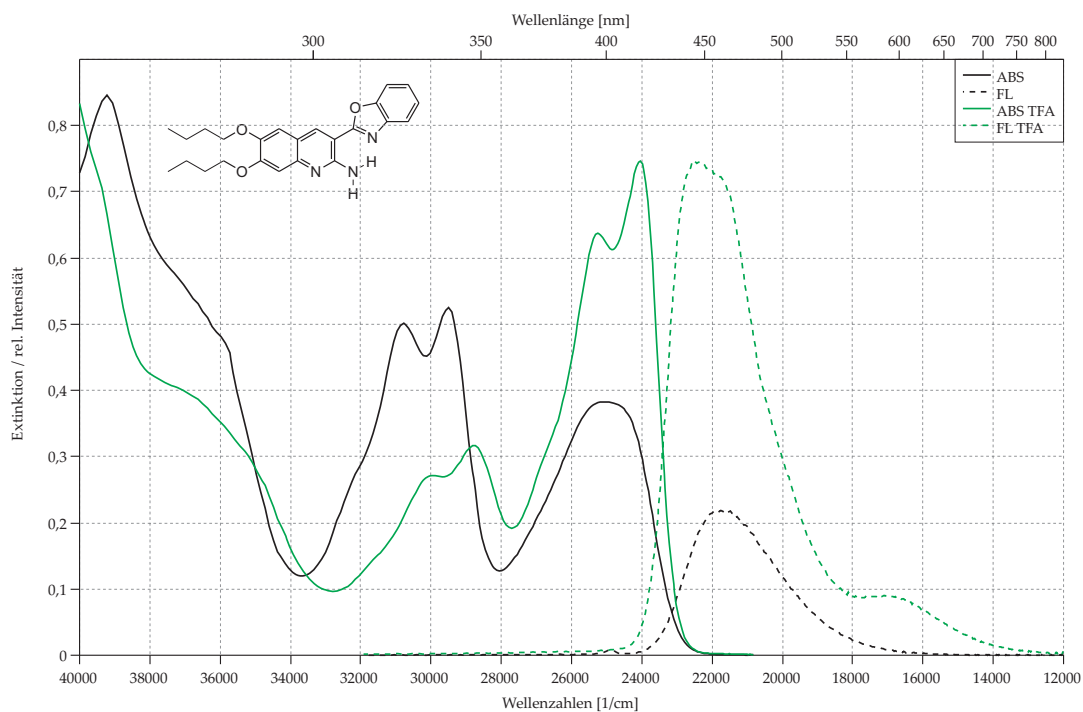


4 H-Chelate

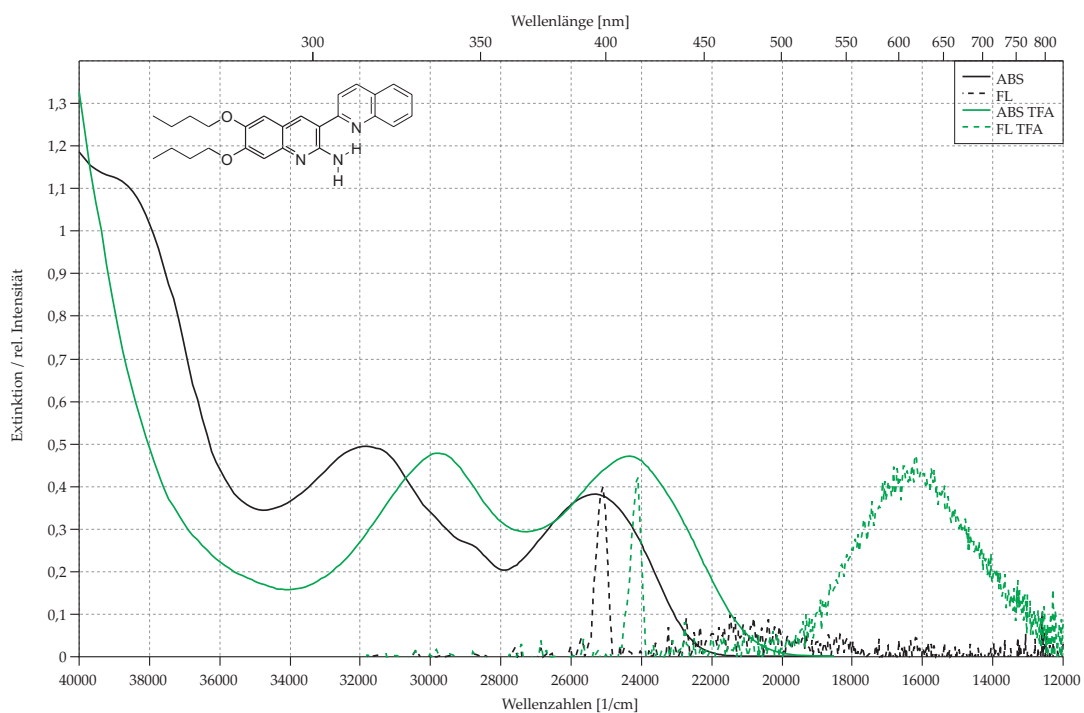
4.2.27 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6,7-dibutoxychinolin-2-amin (106)



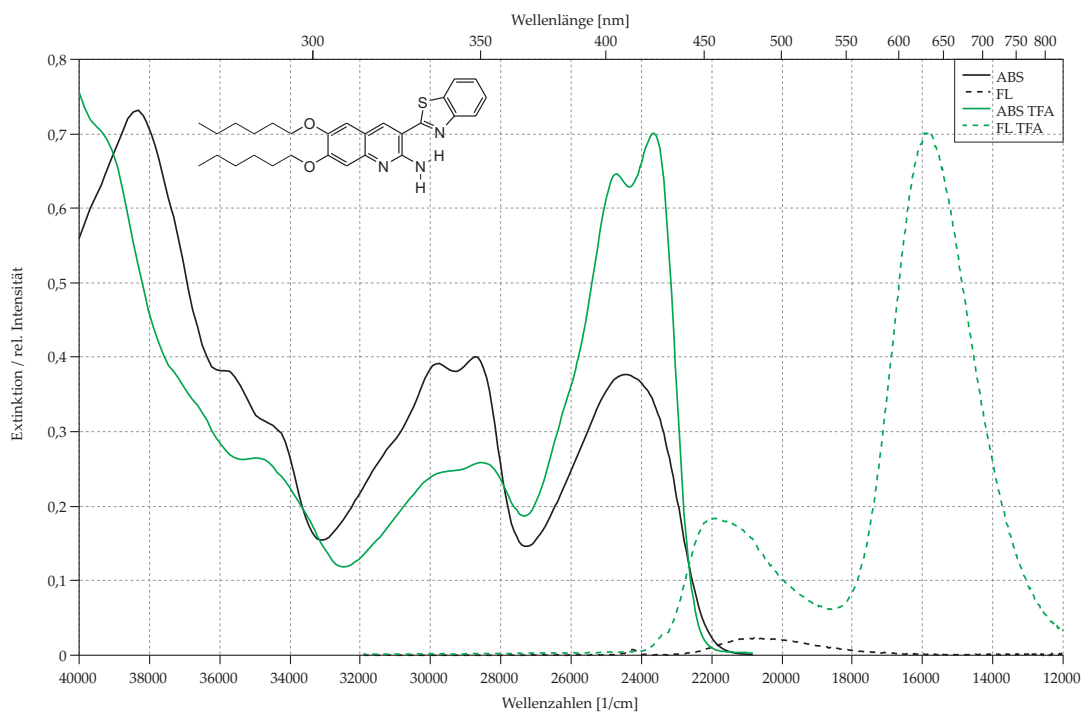
4.2.28 3-(Benzoxazol-2-yl)-6,7-dibutoxychinolin-2-amin (107)



4.2.29 3-(Chinolin-2-yl)-6,7-dibutoxychinolin-2-amin (108)

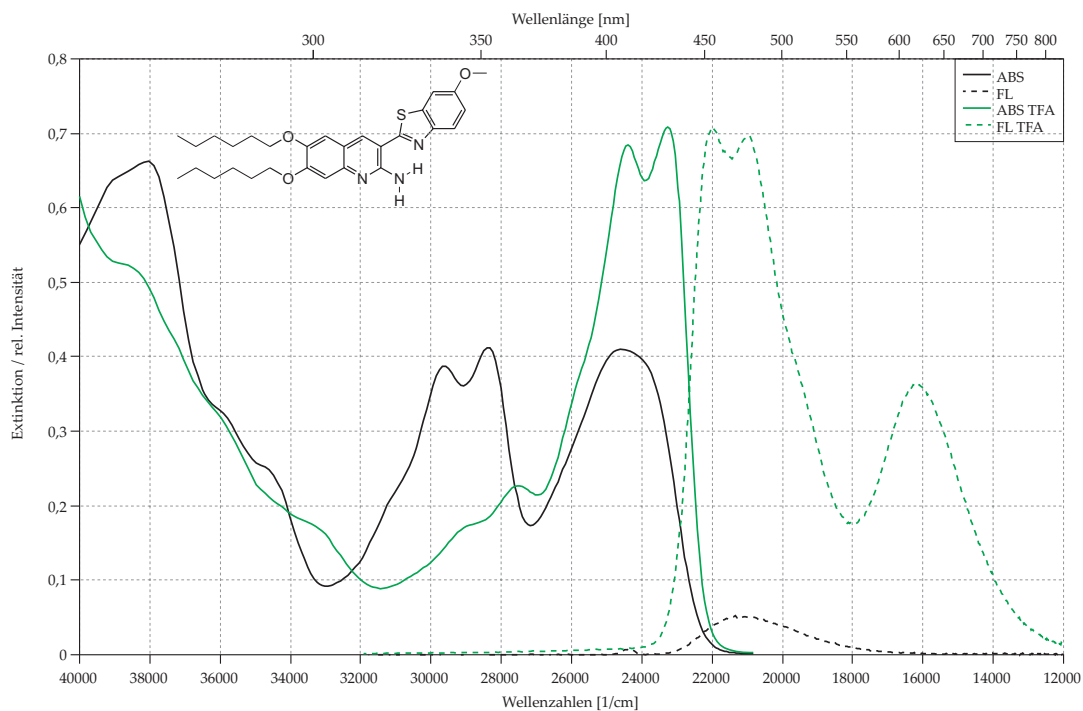


4.2.30 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dihexyloxychinolin-2-amin (109)

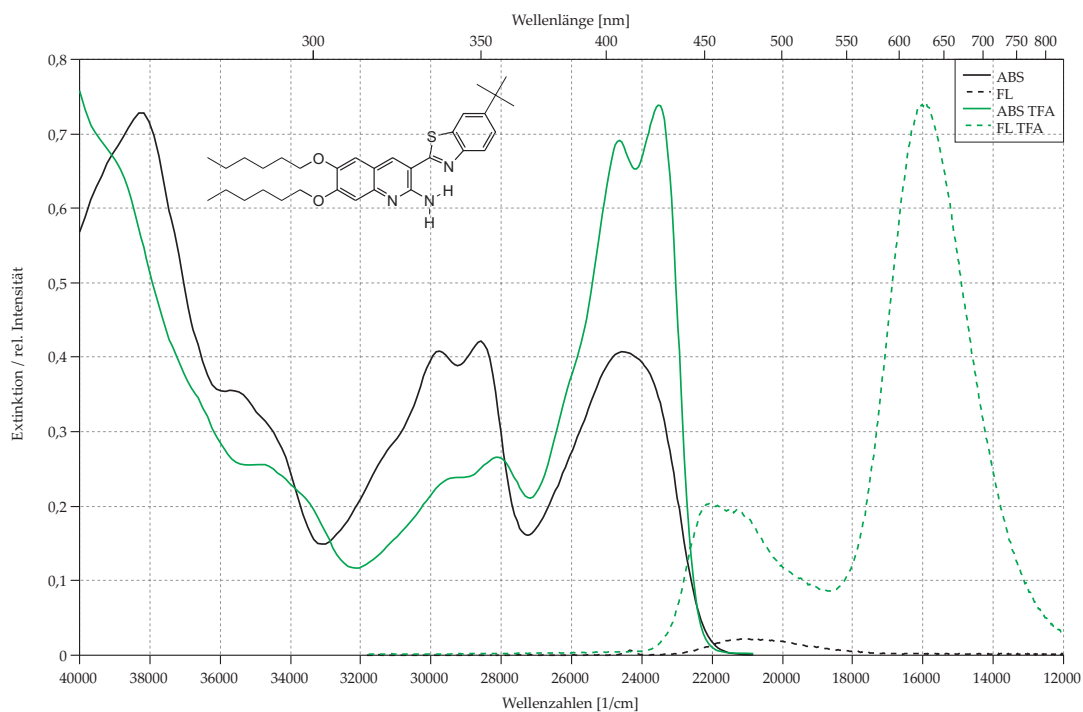


4 H-Chelate

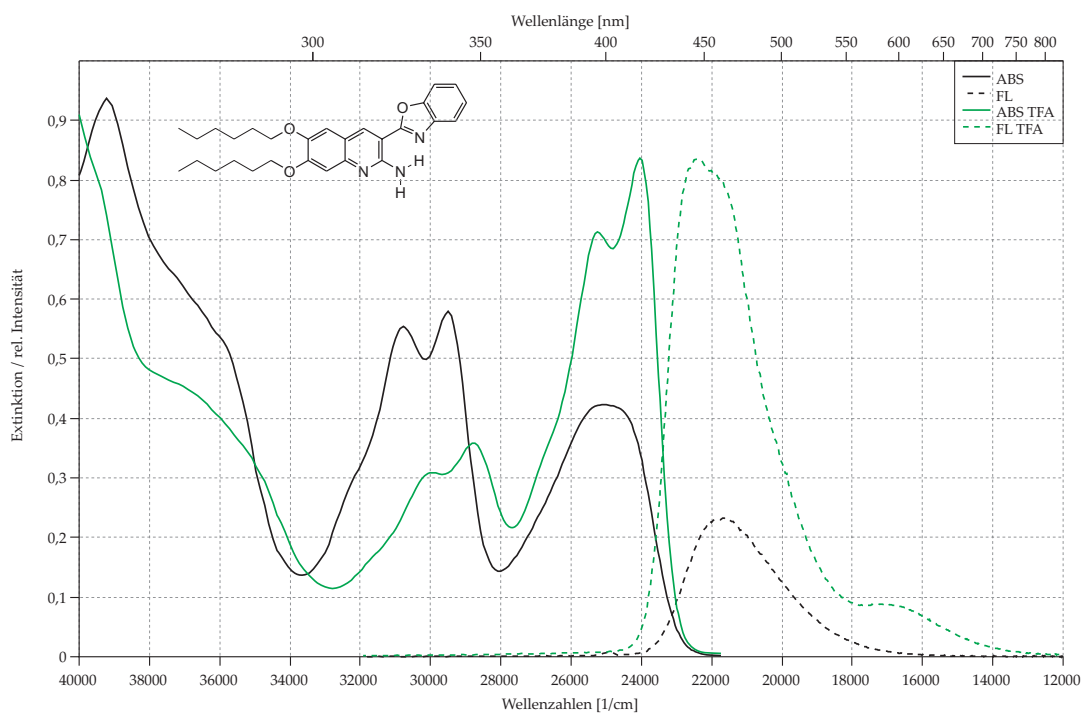
4.2.31 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6,7-dihexyloxychinolin-2-amin (110)



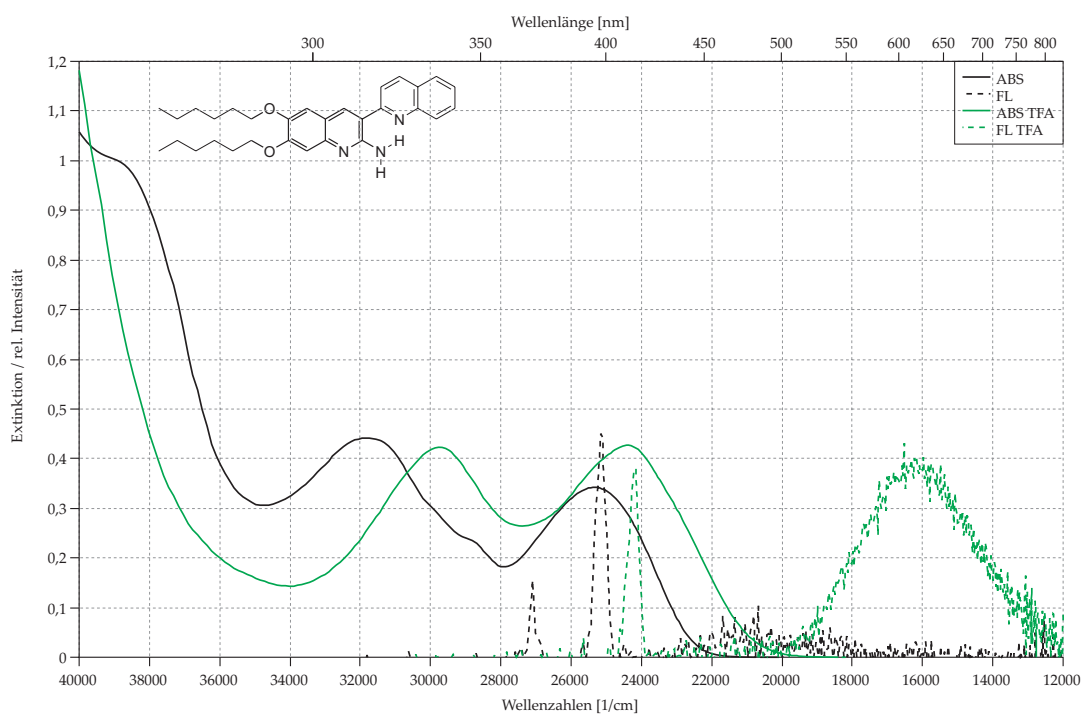
4.2.32 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6,7-dihexyloxychinolin-2-amin (111)



4.2.33 3-(Benzoxazol-2-yl)-6,7-dihexyloxychinolin-2-amin (112)

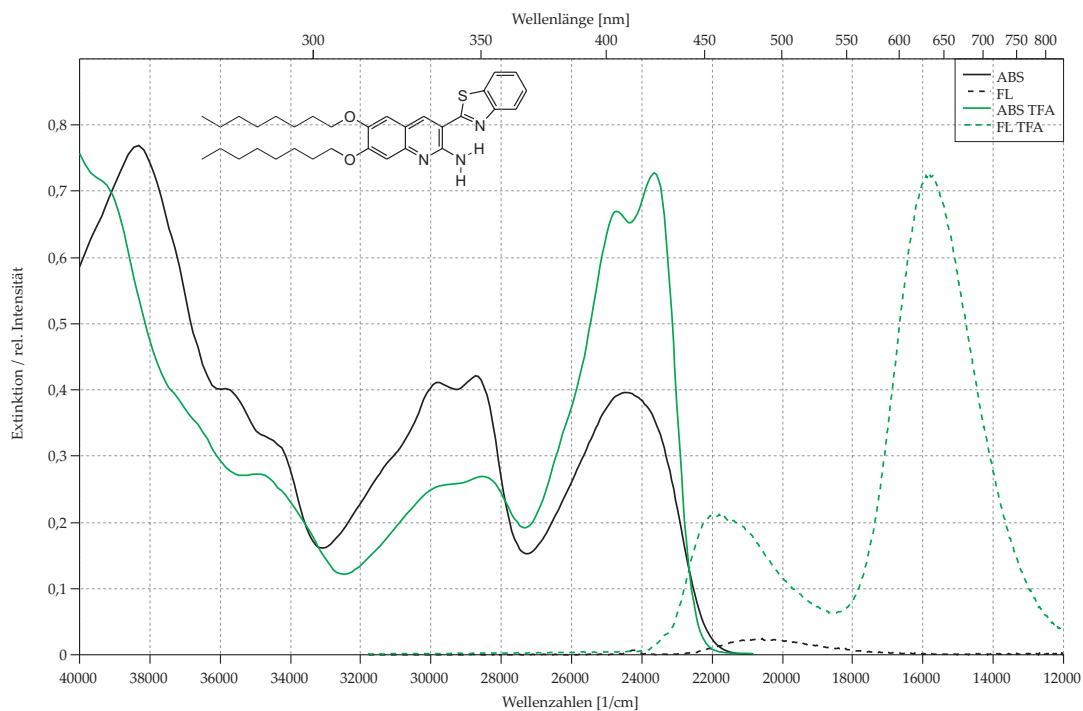


4.2.34 3-(Chinolin-2-yl)-6,7-dihexyloxychinolin-2-amin (113)

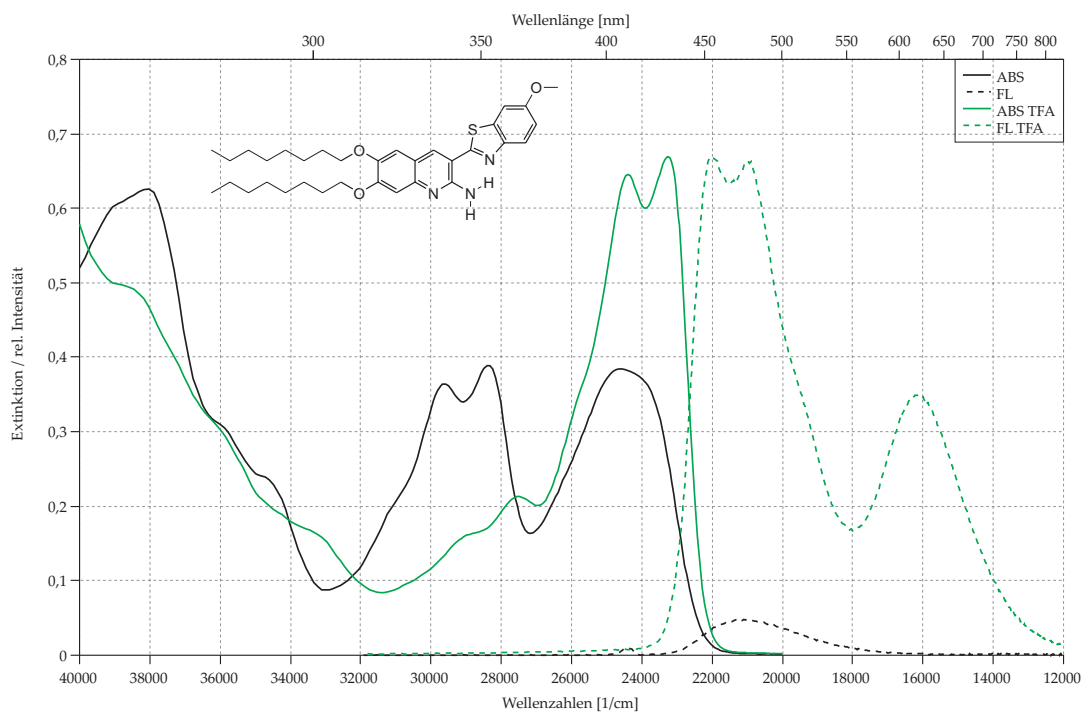


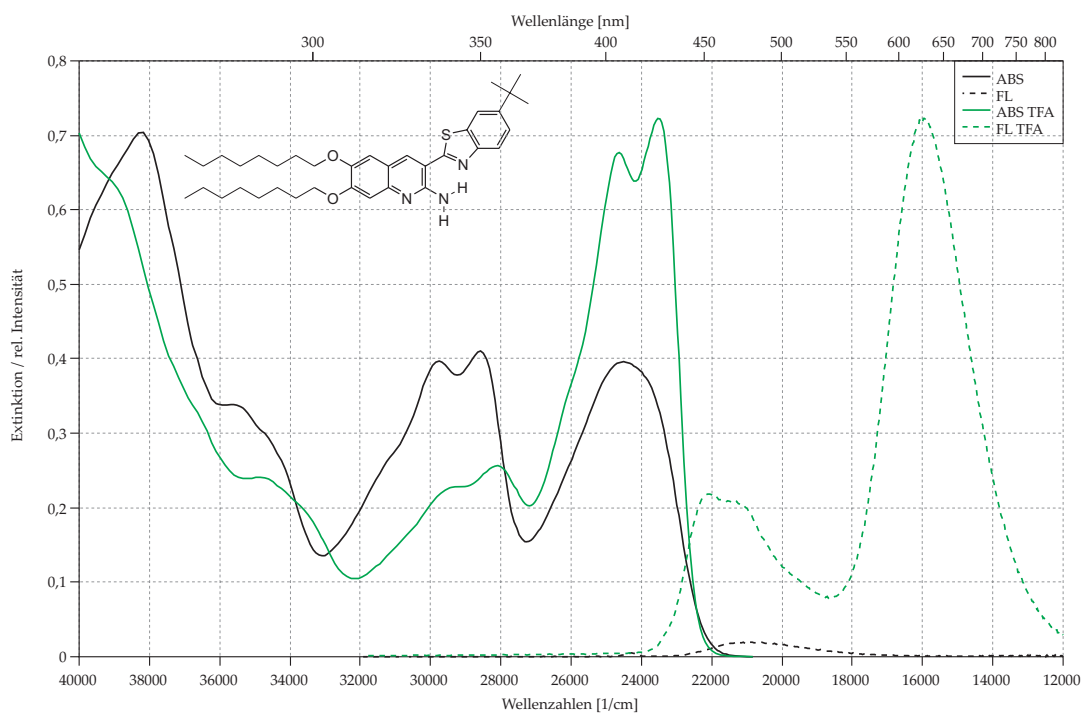
4 H-Chelate

4.2.35 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dioctyloxychinolin-2-amin (114)

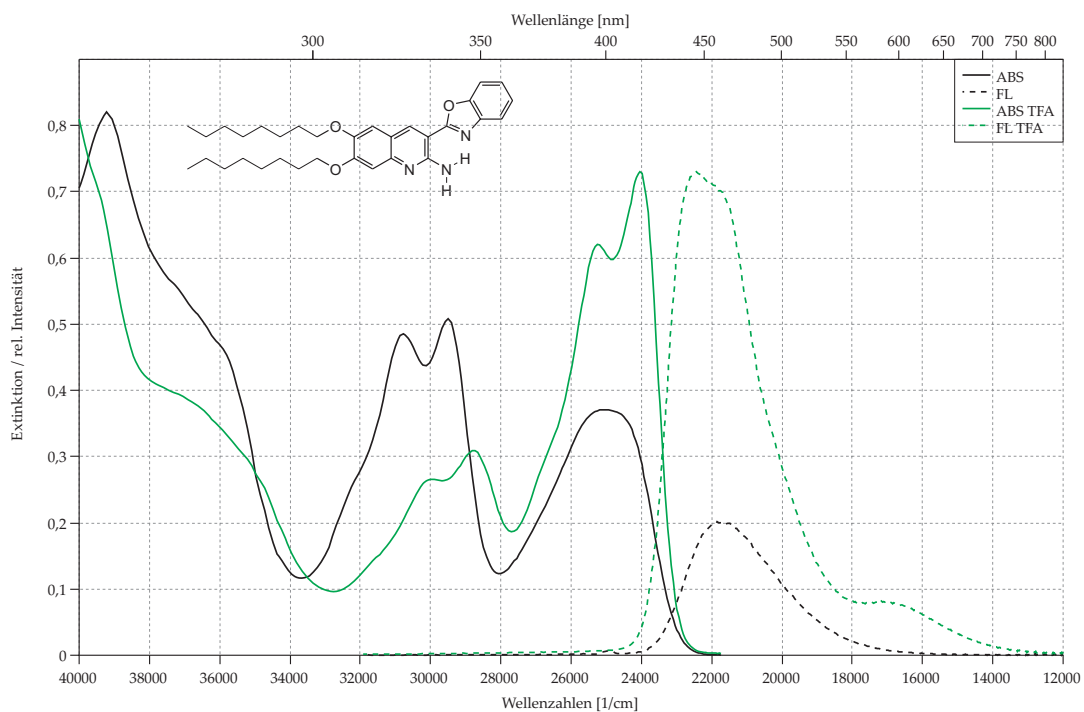


4.2.36 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6,7-dioctyloxychinolin-2-amin (115)



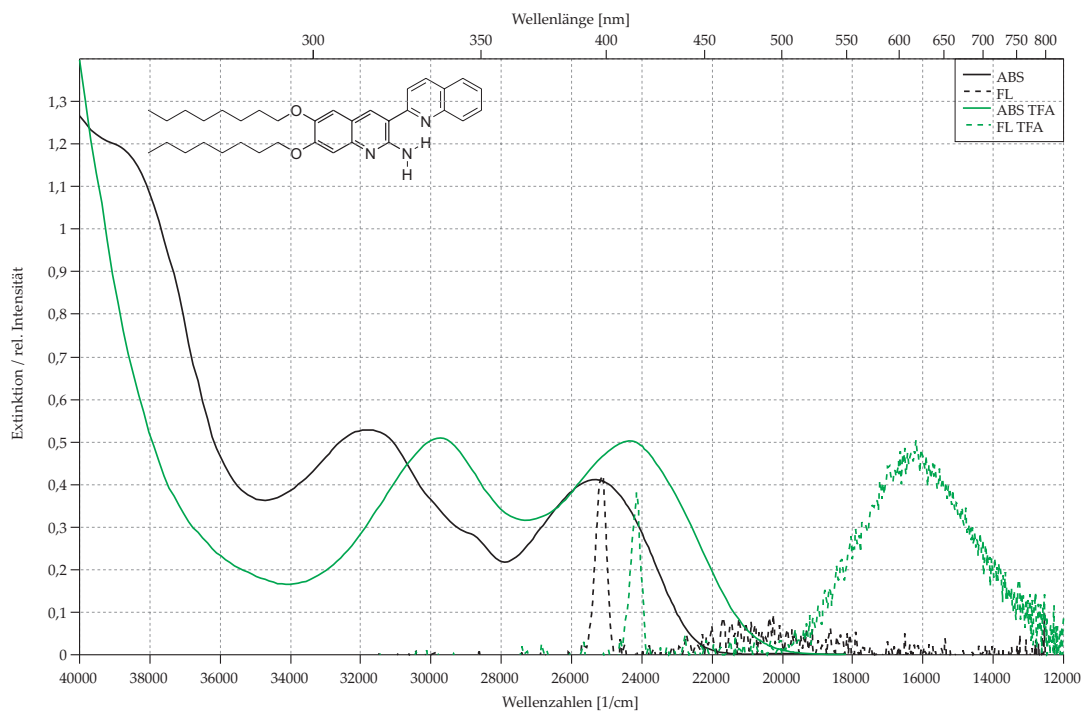
4.2.37 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6,7-dioctyloxychinolin-2-amin (116)

4.2.38 3-(Benzoxazol-2-yl)-6,7-dioctyloxychinolin-2-amin (117)

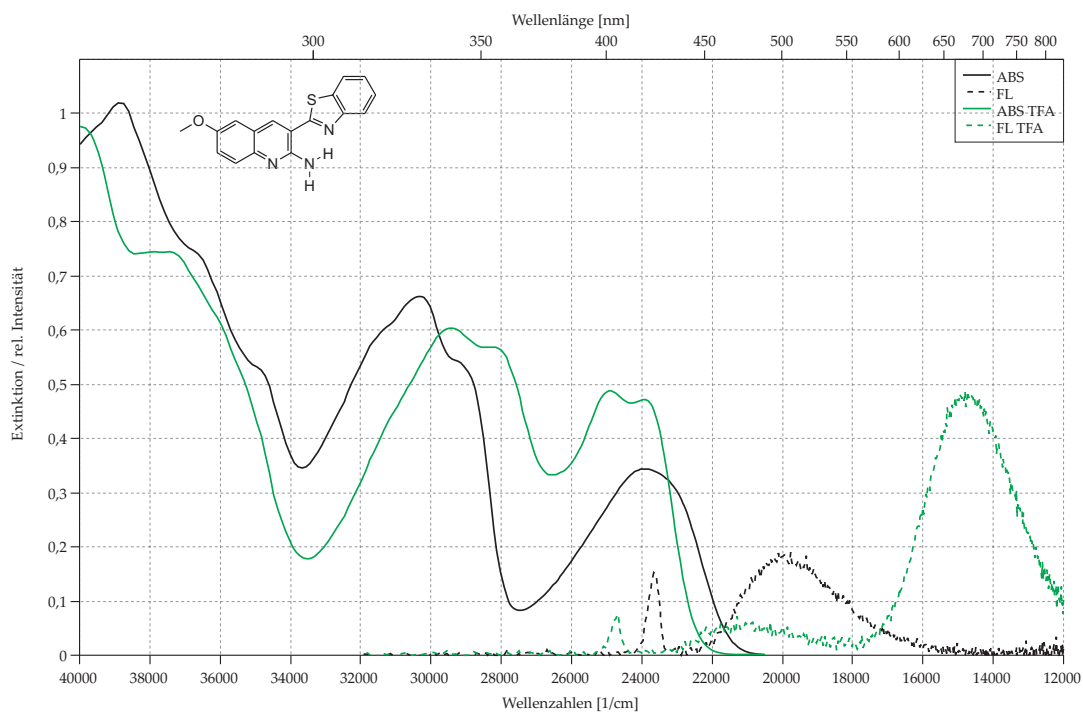


4 H-Chelate

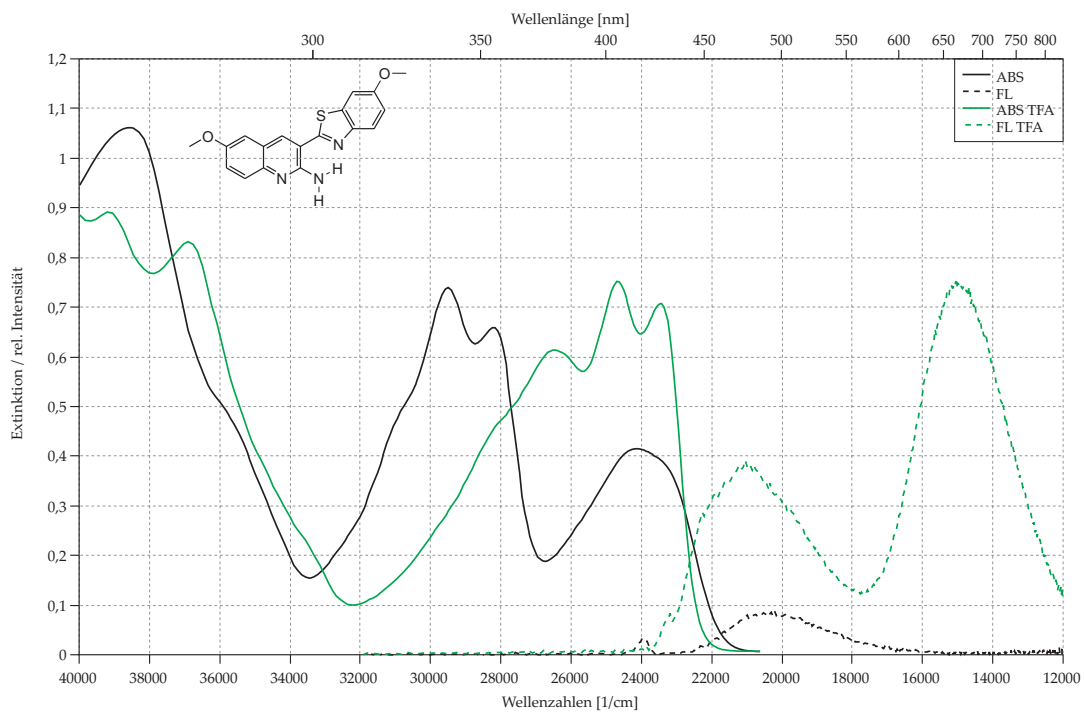
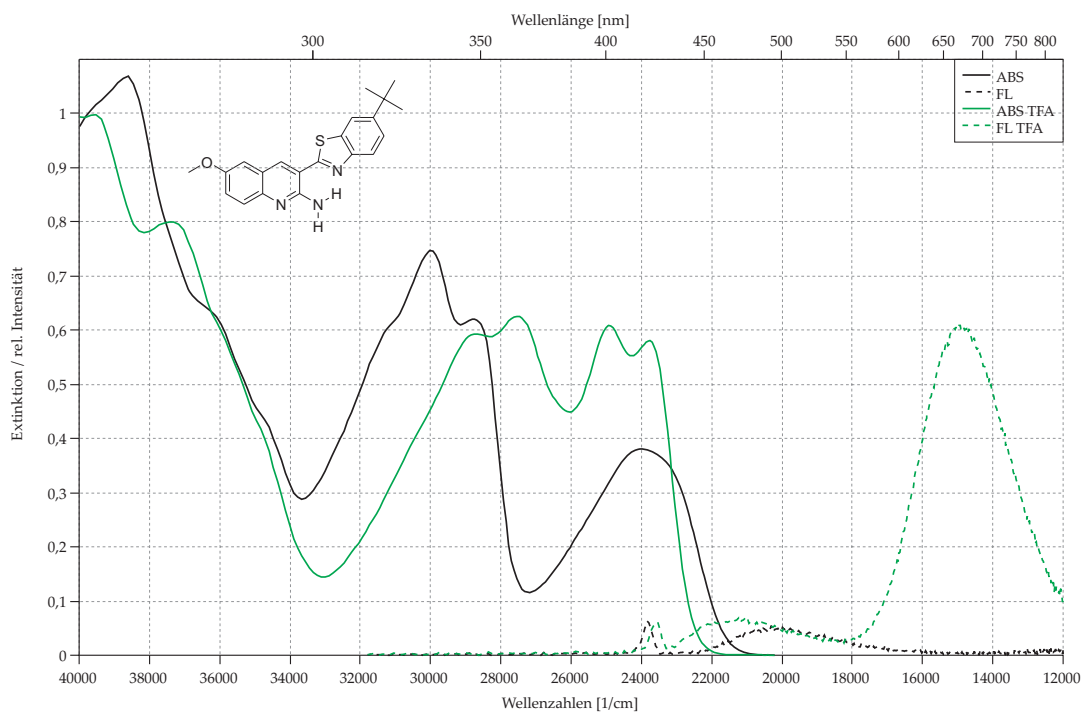
4.2.39 3-(Chinolin-2-yl)-6,7-dioctyloxychinolin-2-amin (118)



4.2.40 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (119)

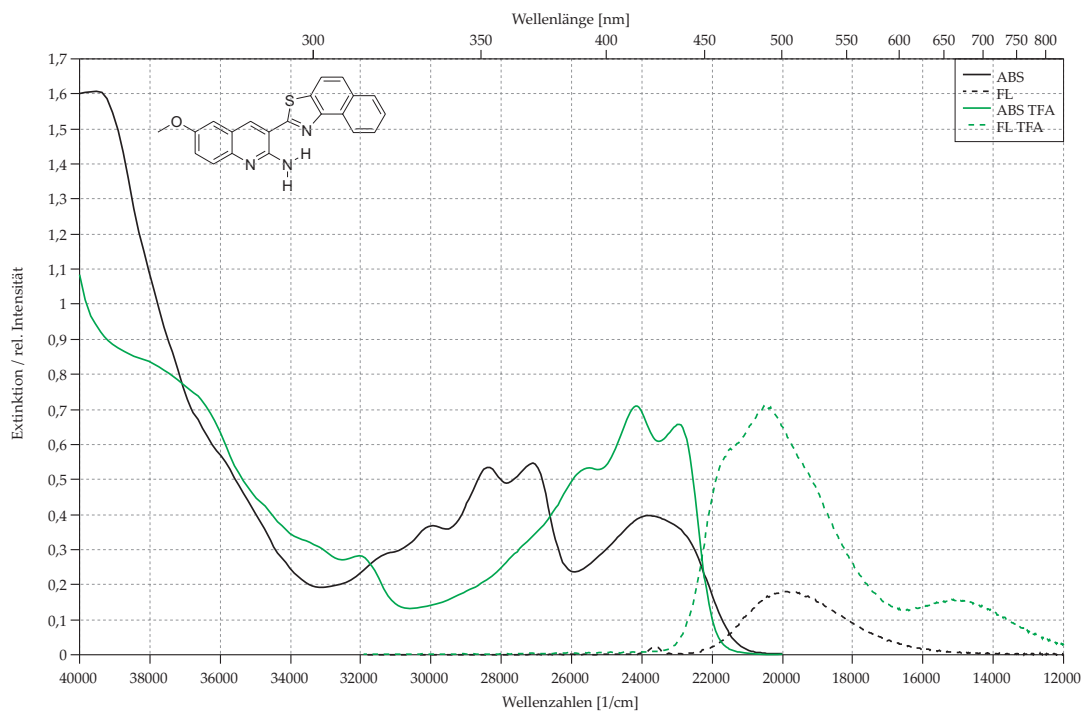


4.2.41 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (120)

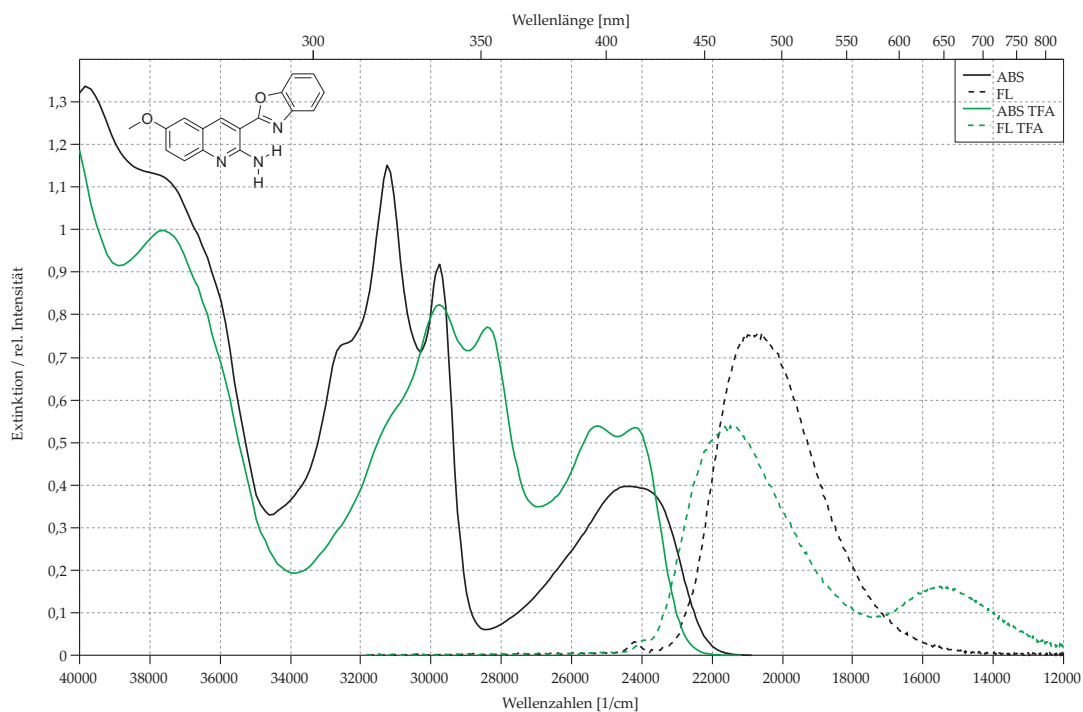
4.2.42 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (121)

4 H-Chelate

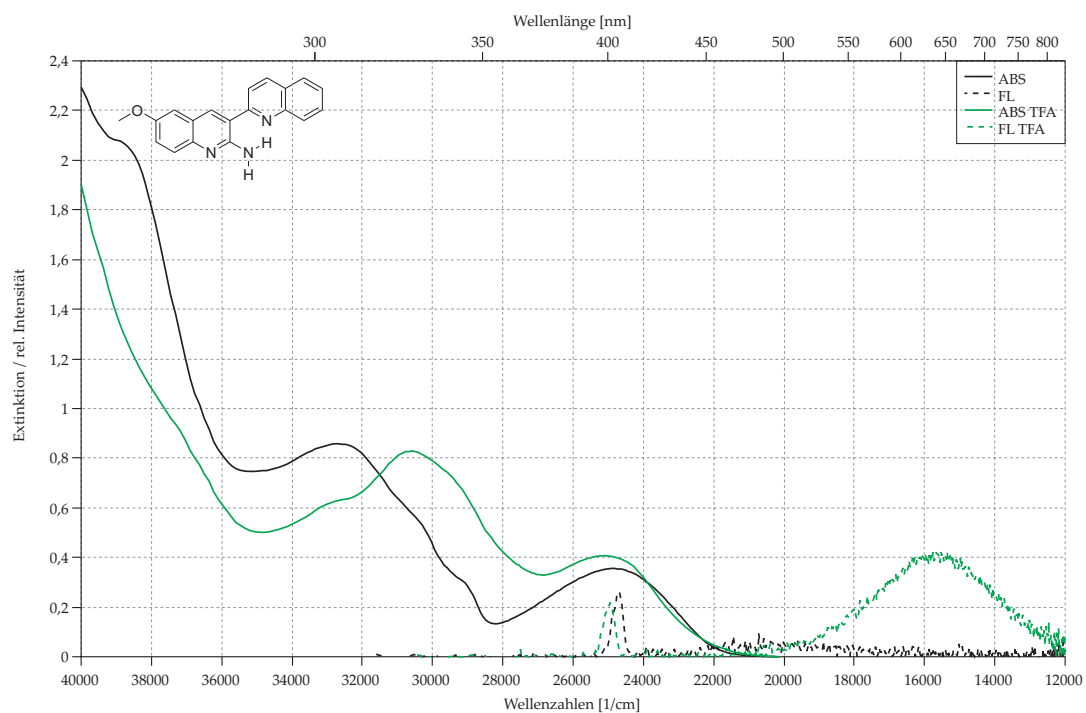
4.2.43 3-(Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (122)



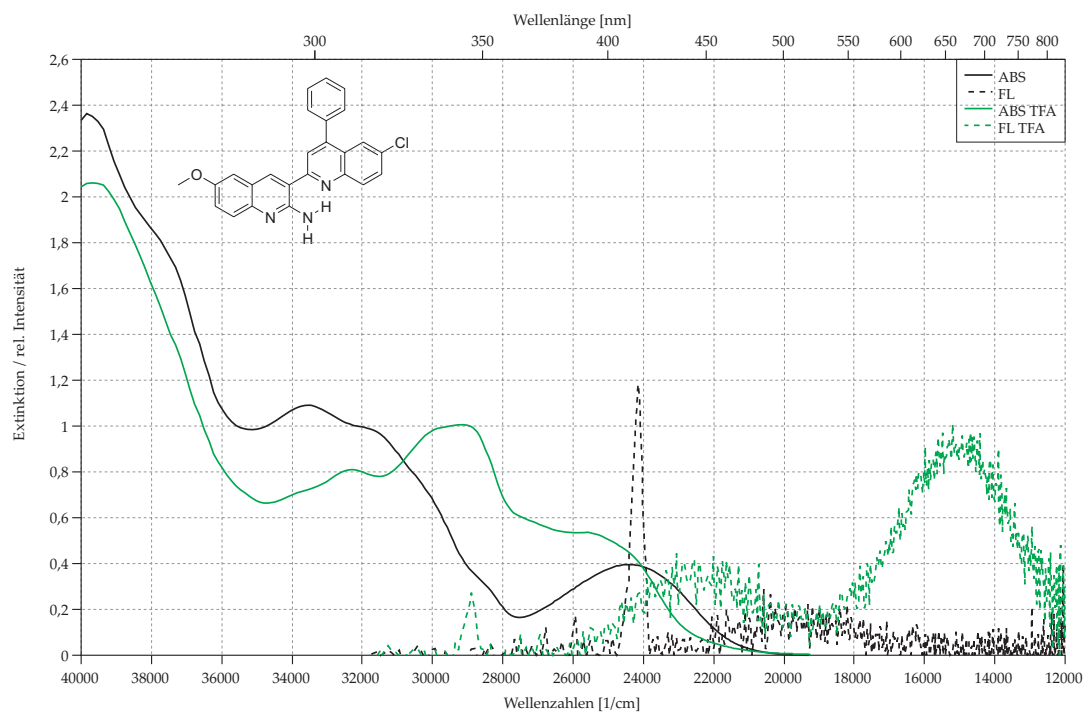
4.2.44 3-(Benzoxazol-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (123)



4.2.45 3-(Chinolin-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (124)

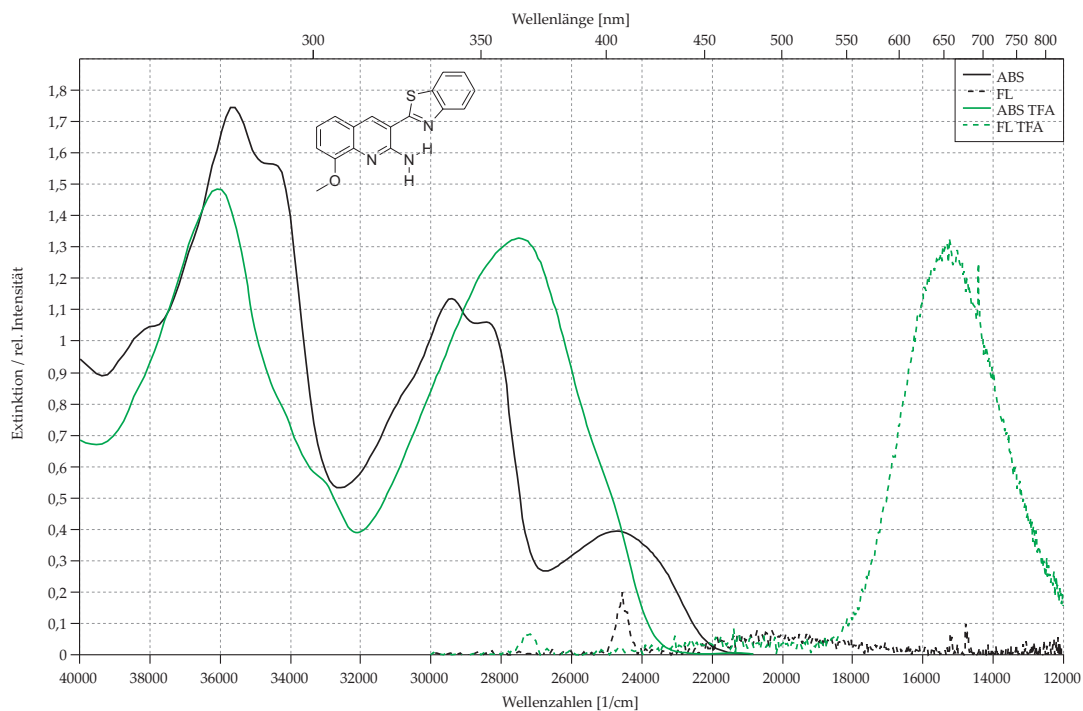


4.2.46 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (125)

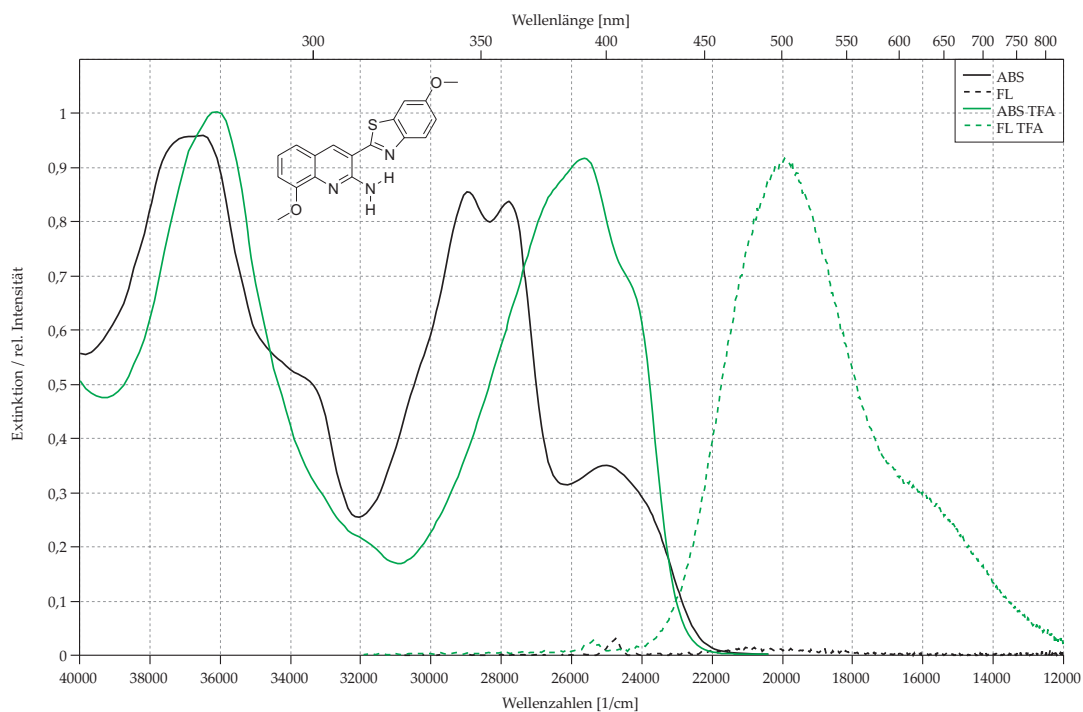


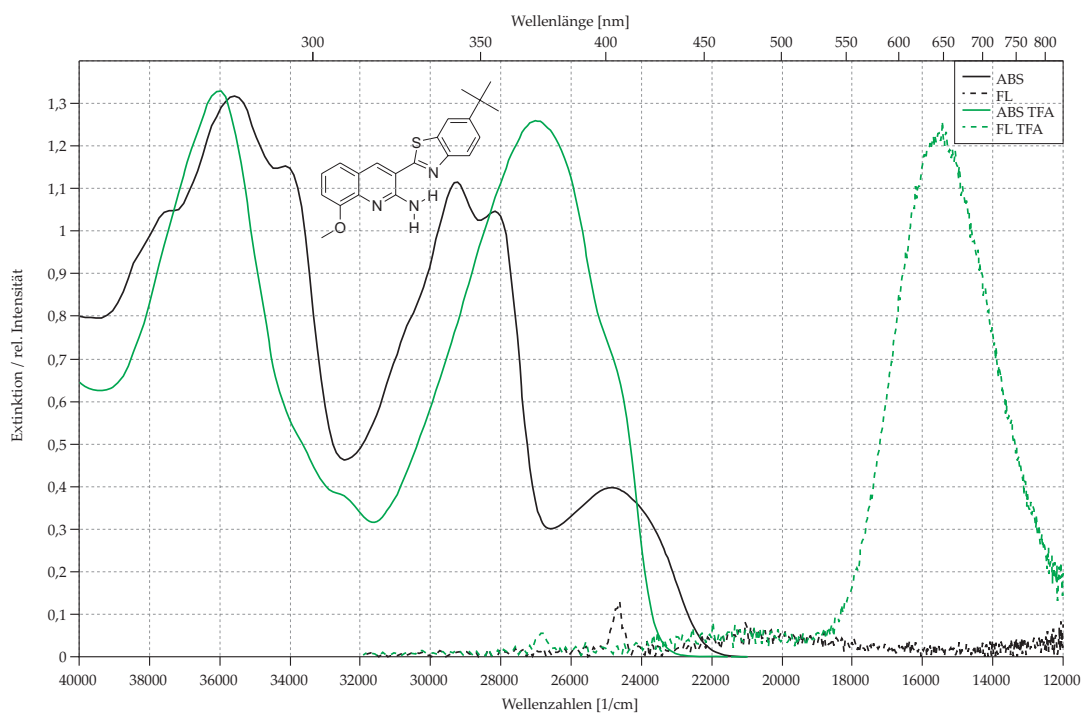
4 H-Chelate

4.2.47 3-(Benzothiazol-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (126)

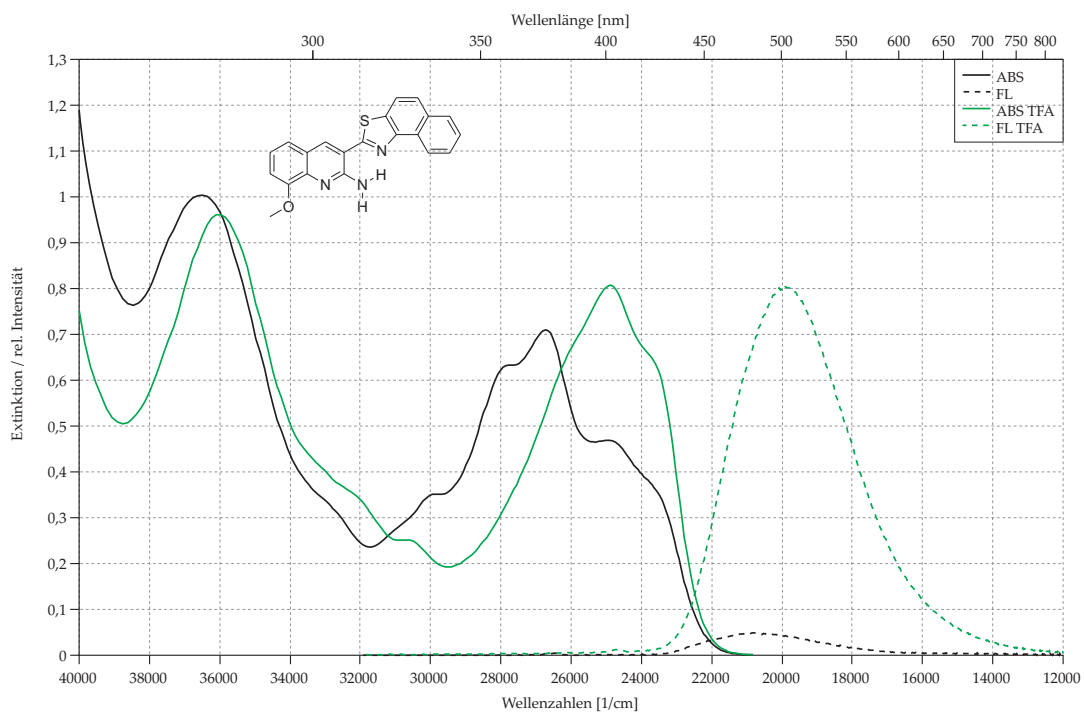


4.2.48 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (127)



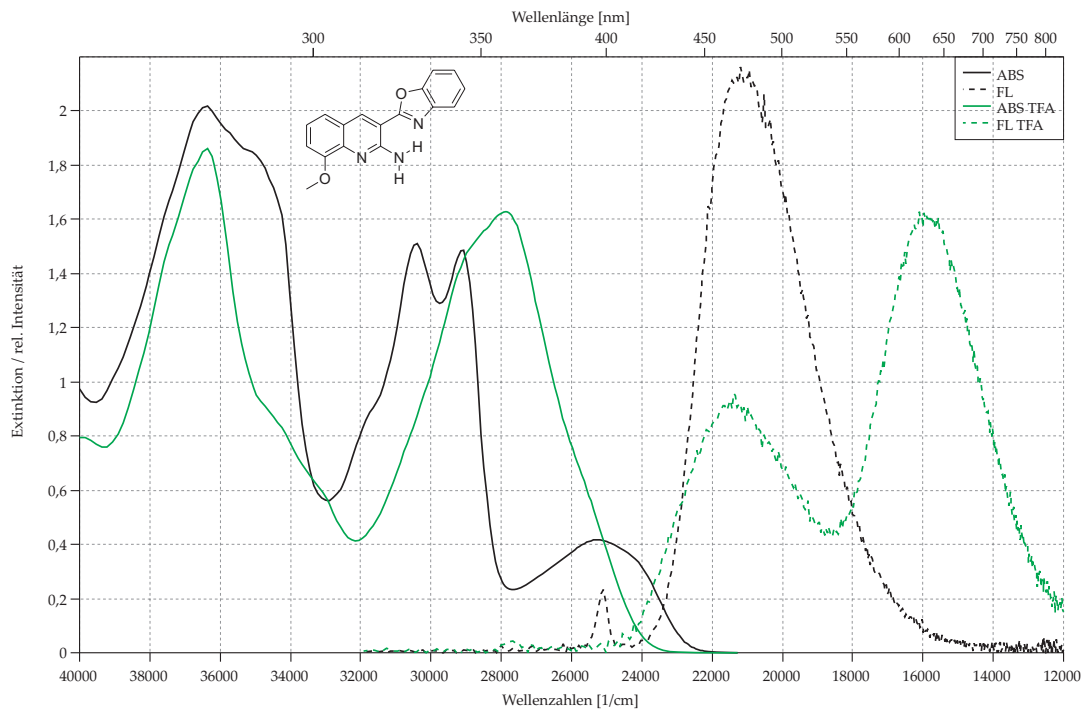
4.2.49 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (128)

4.2.50 3-(Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (129)

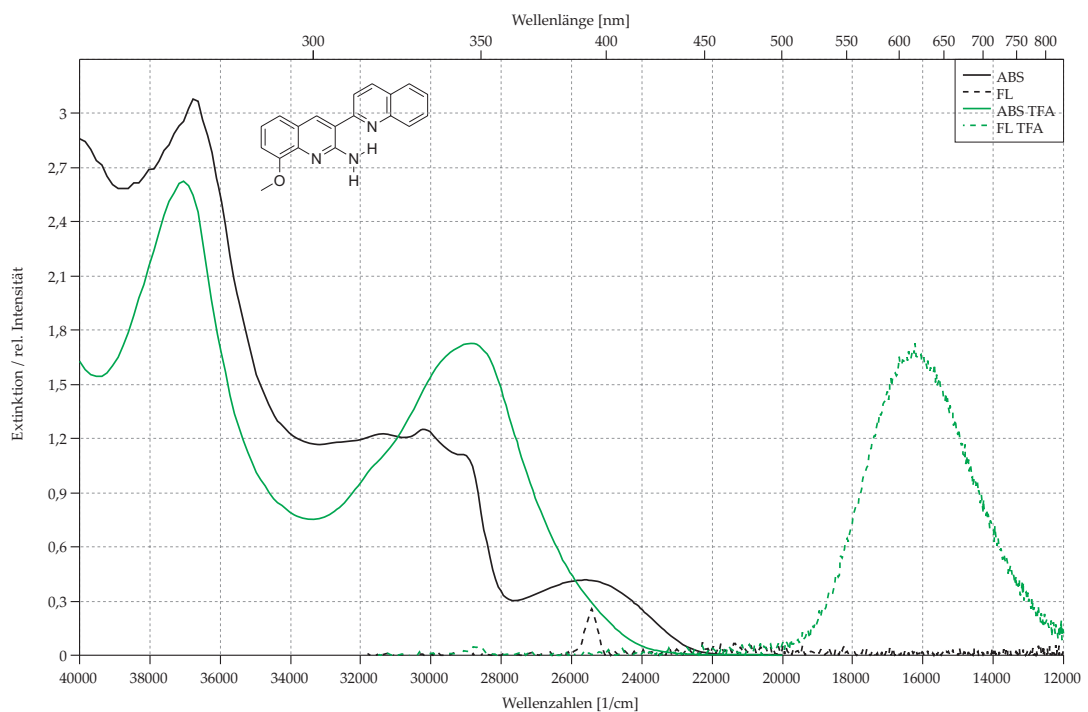


4 H-Chelate

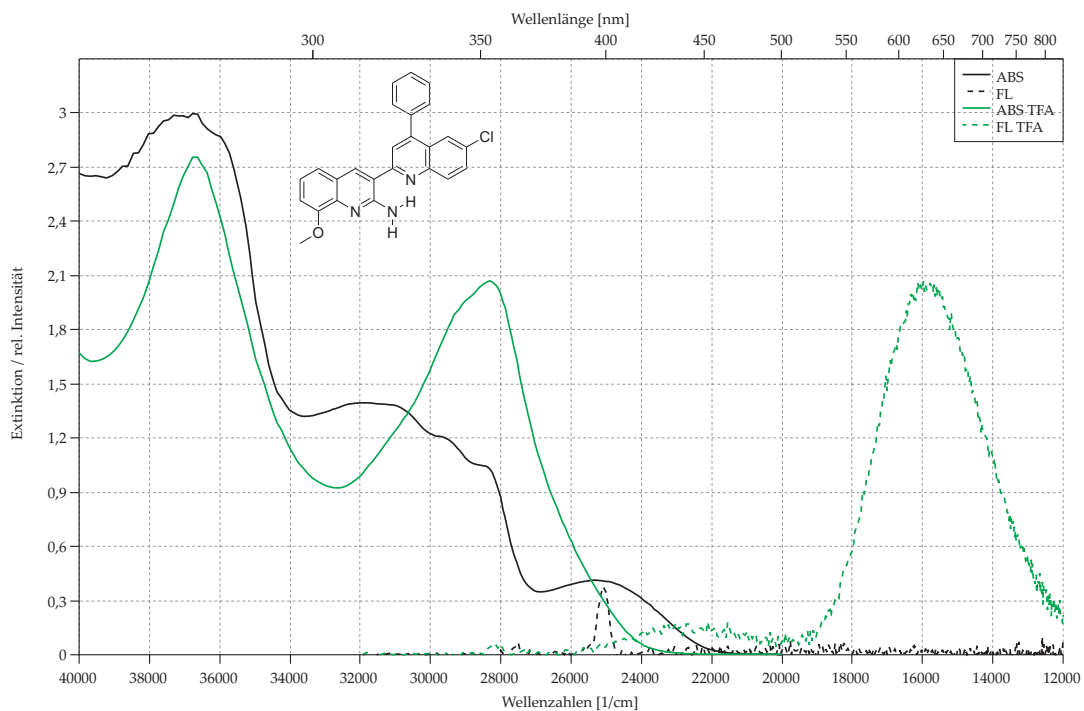
4.2.51 3-(Benzoxazol-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (130)



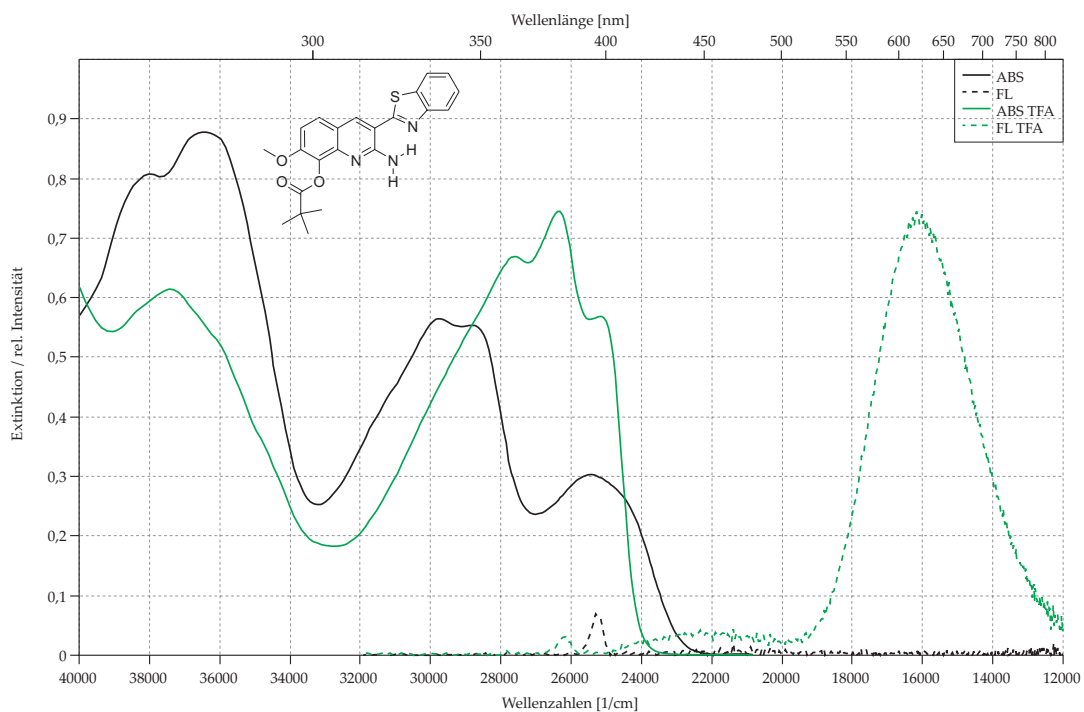
4.2.52 3-(Chinolin-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (131)



4.2.53 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (132)

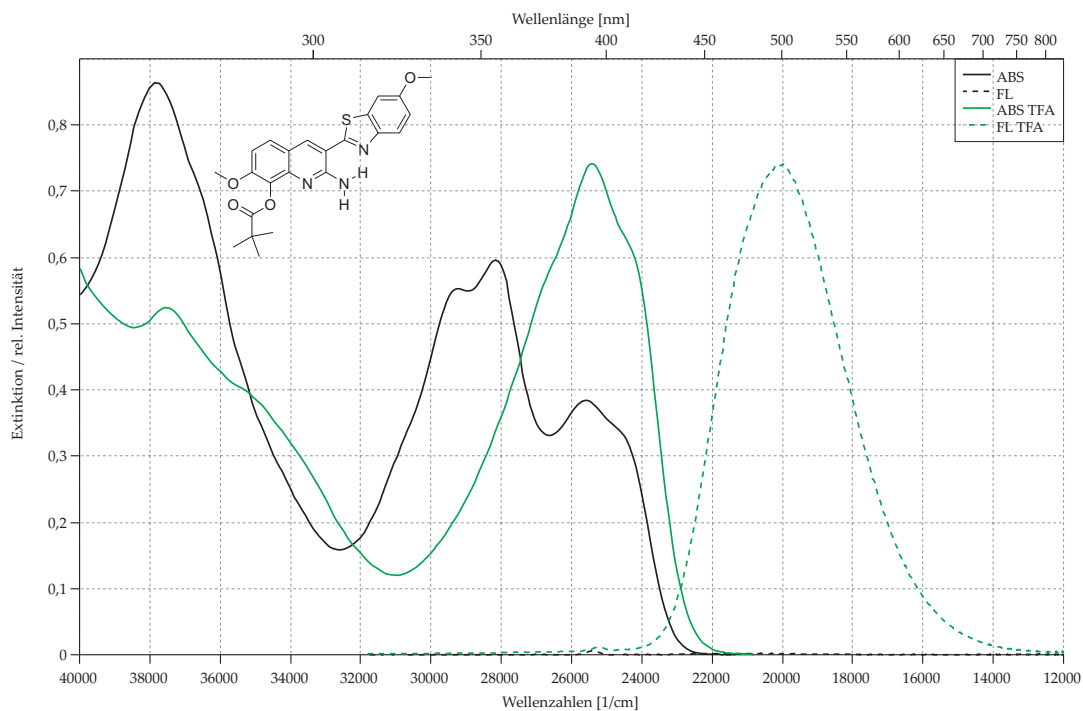


4.2.54 3-(Benzothiazol-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (133)

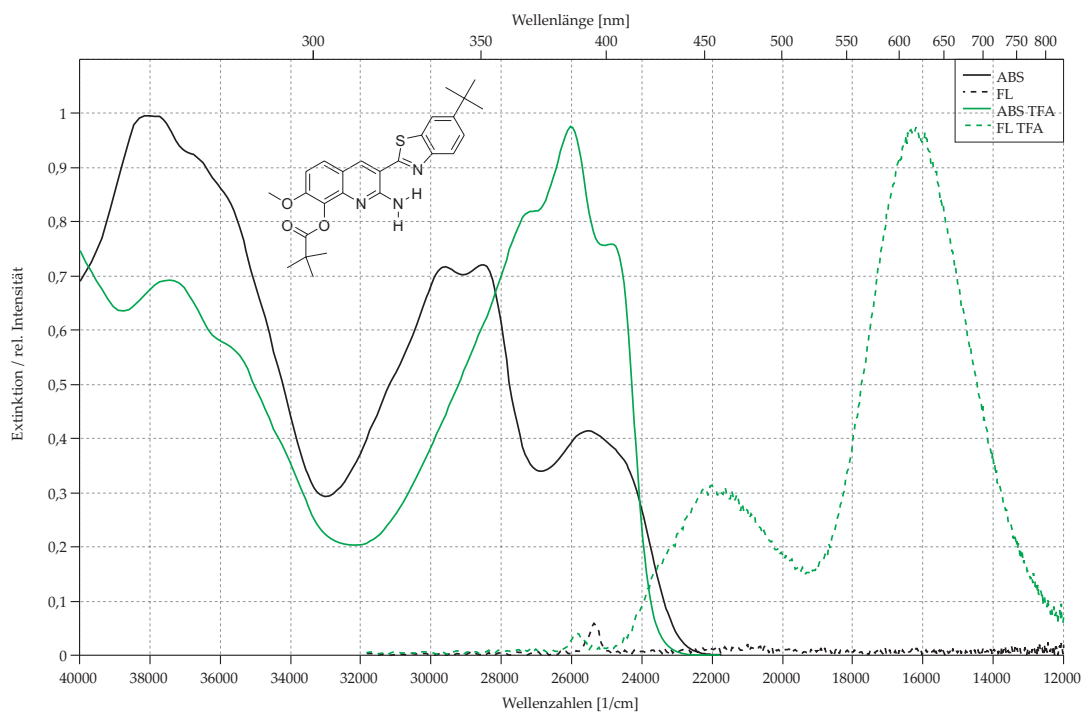


4 H-Chelate

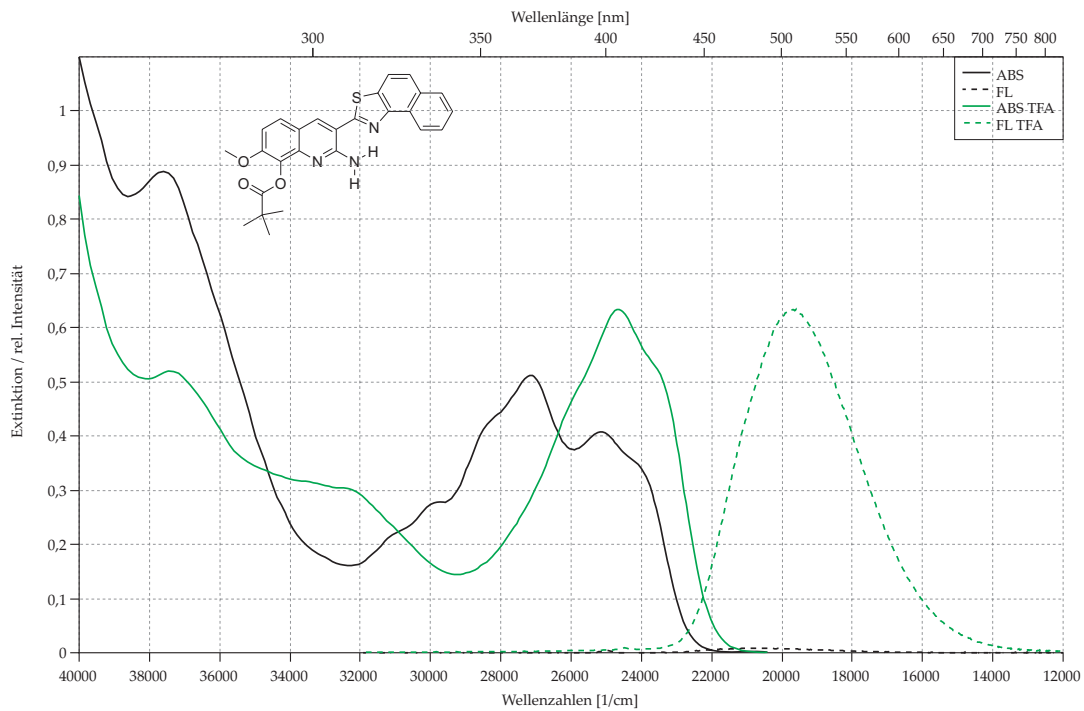
4.2.55 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (134)



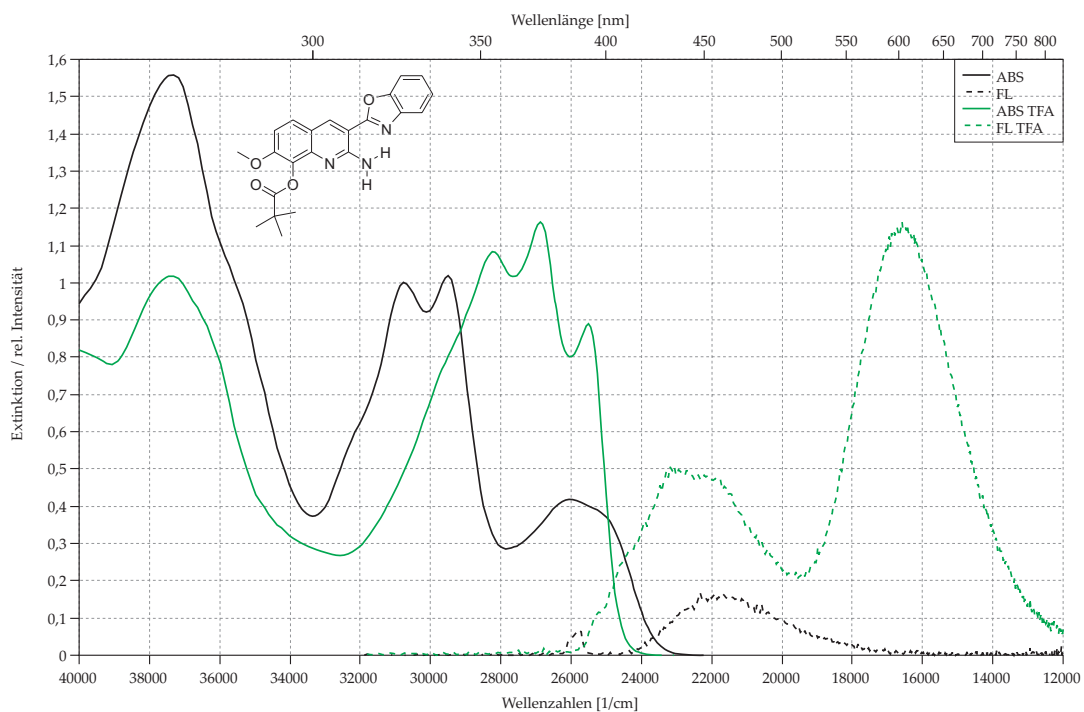
4.2.56 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (135)



4.2.57 3-(Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (136)

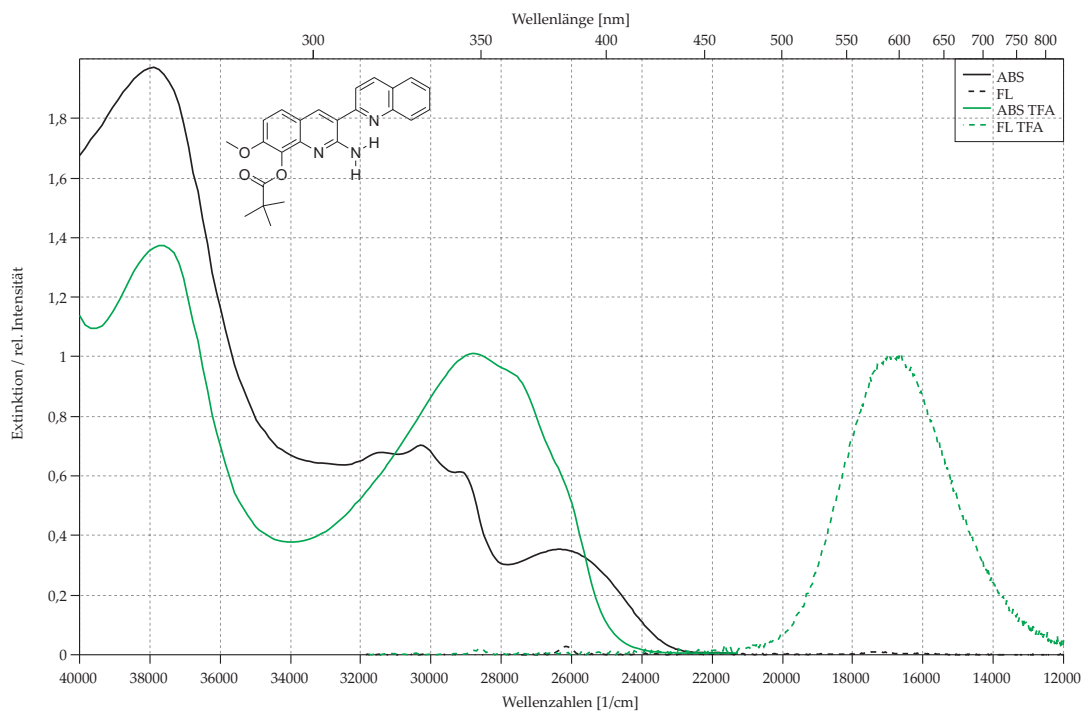


4.2.58 3-(Benzoxazol-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (137)

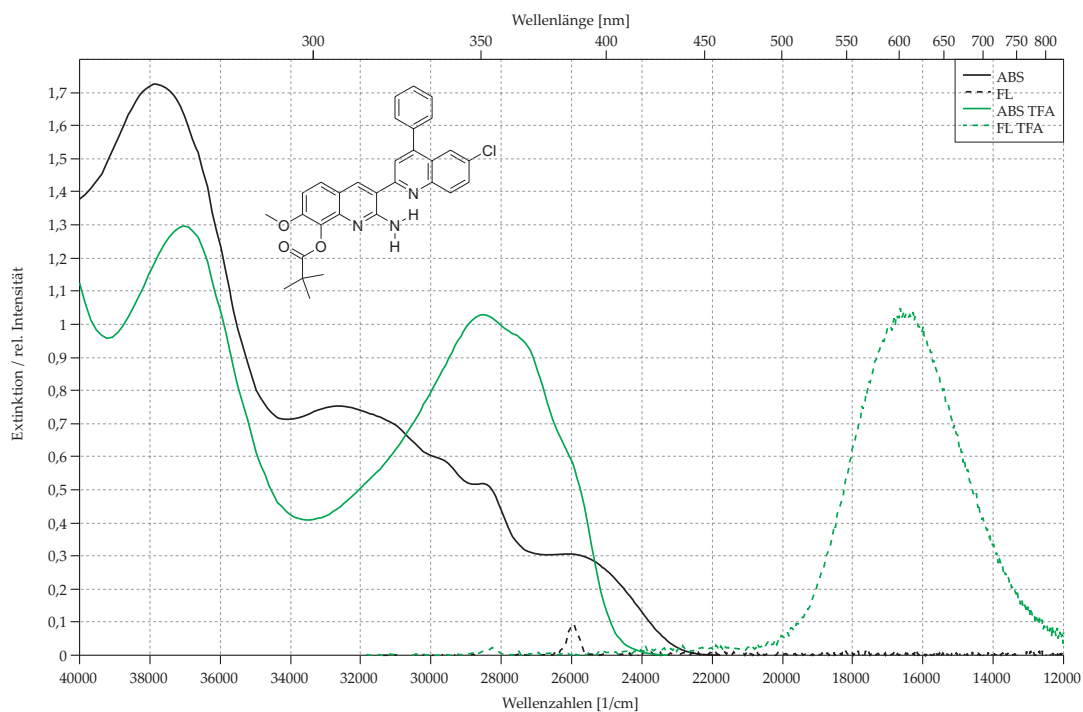


4 H-Chelate

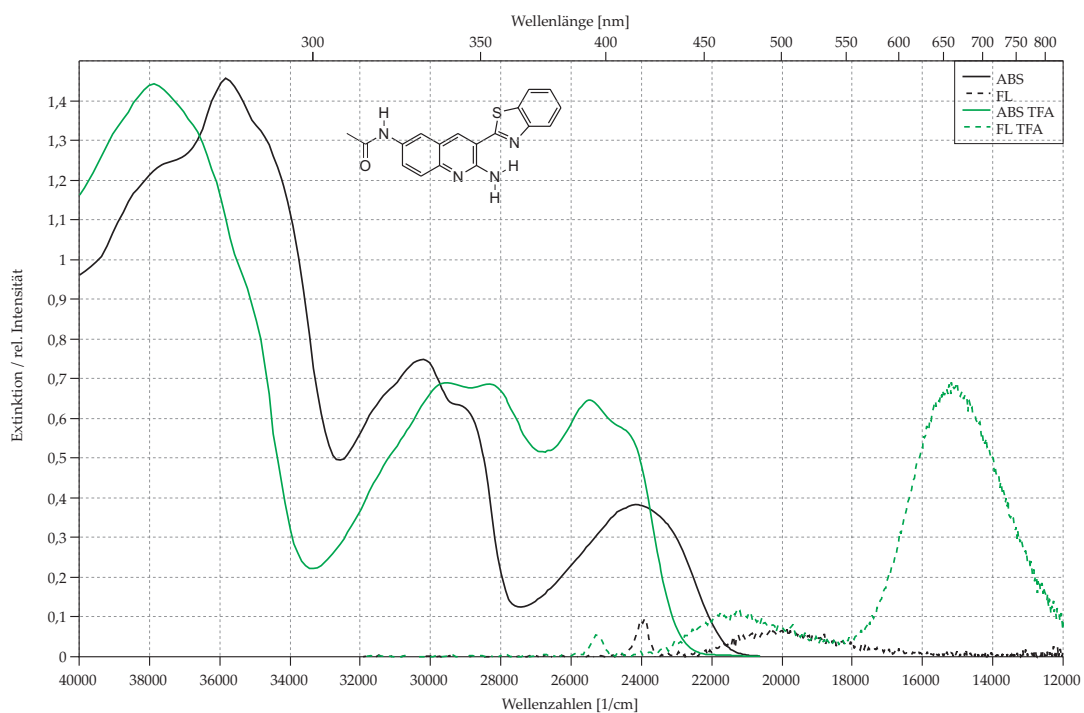
4.2.59 3-(Chinolin-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (138)



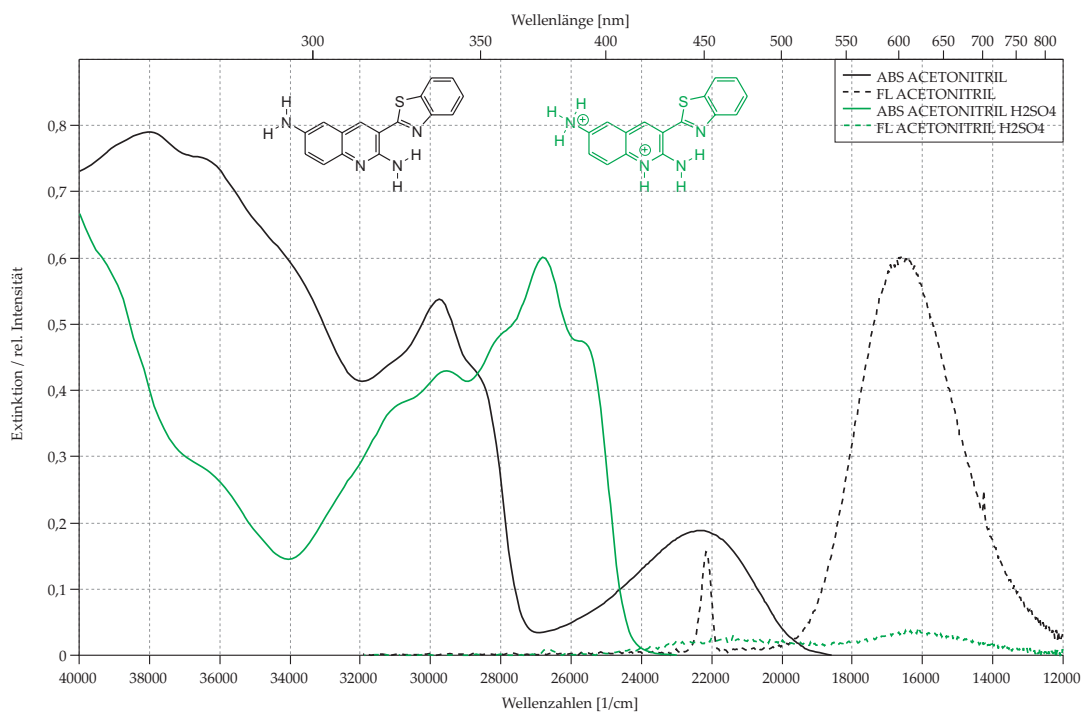
4.2.60 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (139)



4.2.61 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (140)

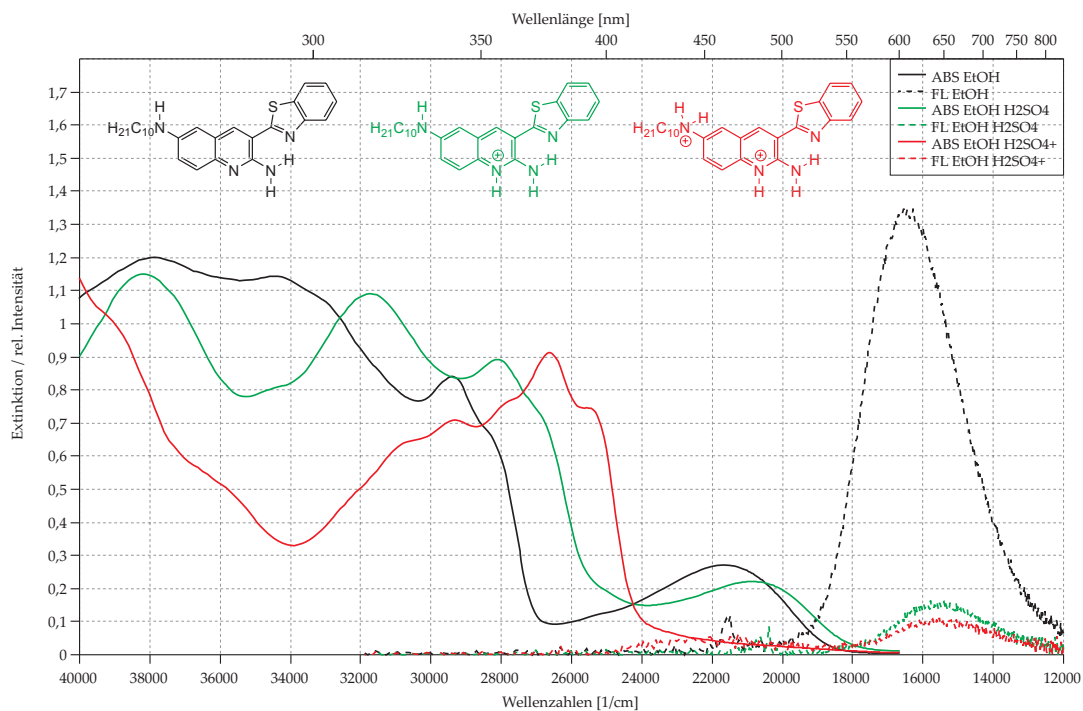


4.2.62 3-(Benzothiazol-2-yl)-2,6-diaminochinolin (141)

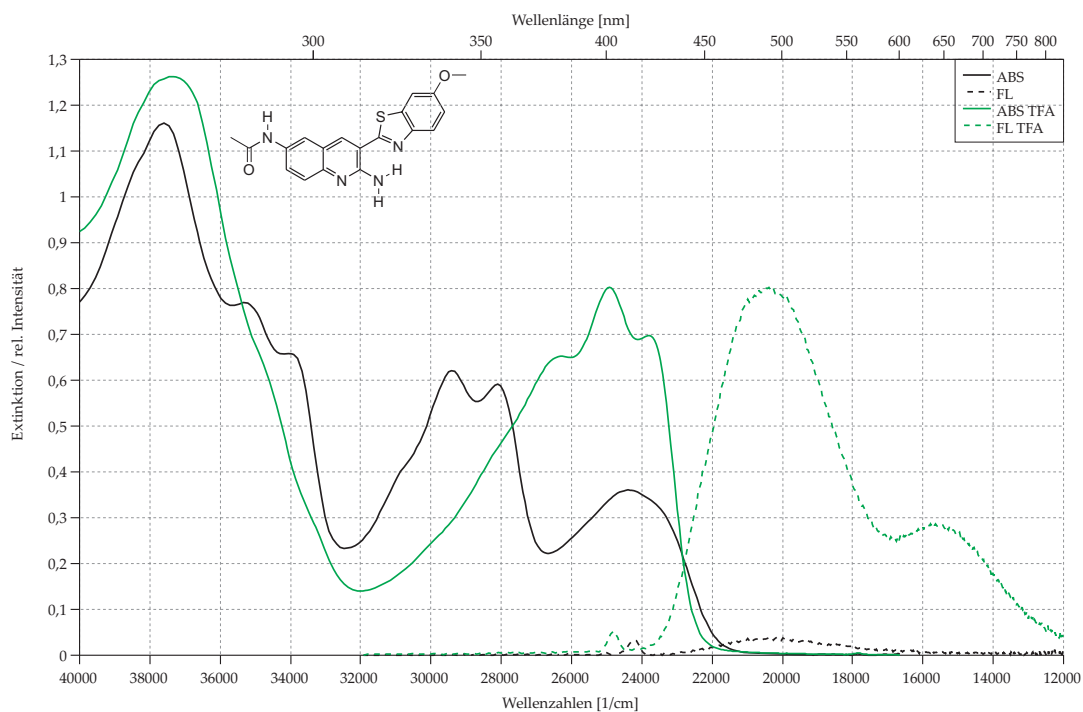


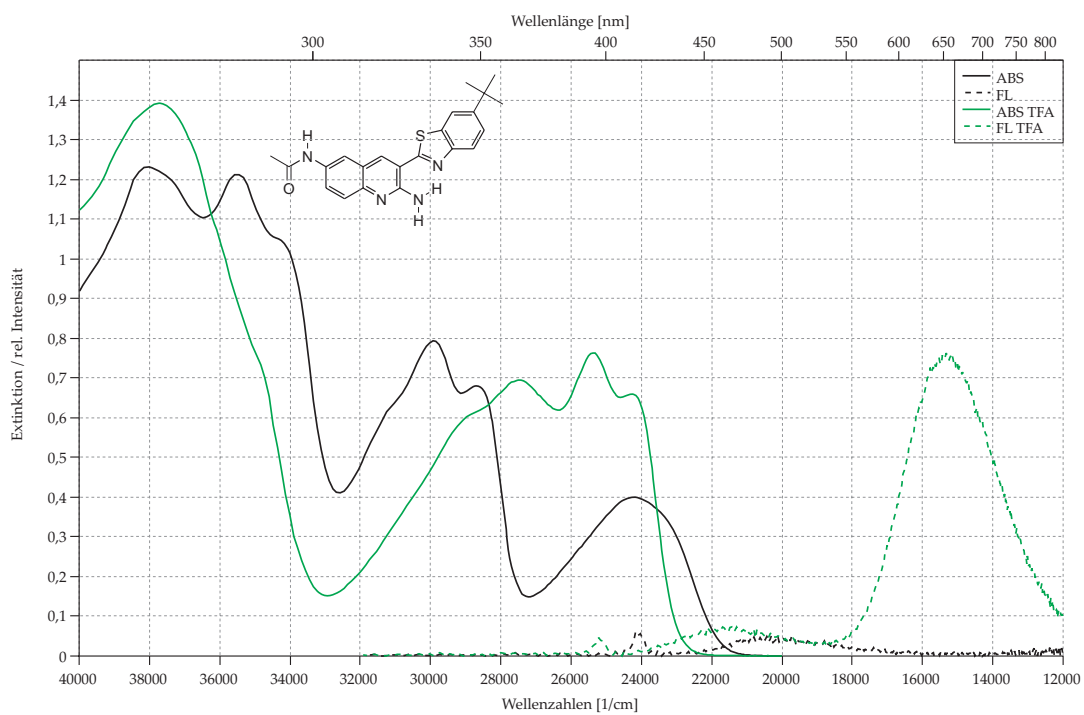
4 H-Chelate

4.2.63 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-(decylamino)chinolin-2-amin (142)

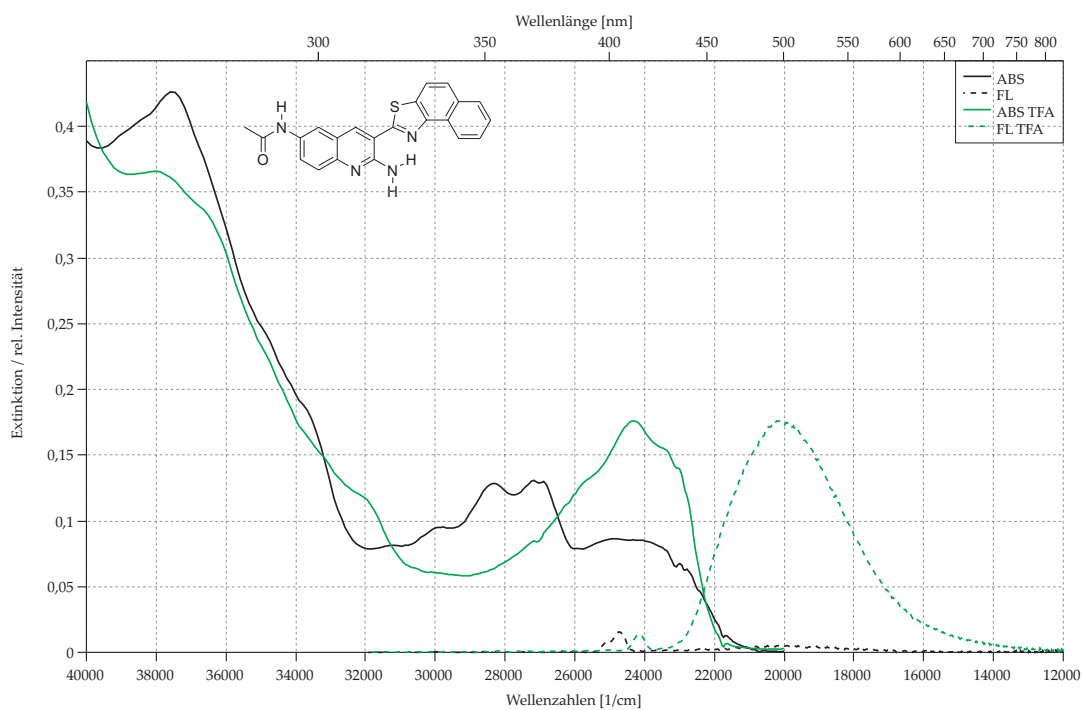


4.2.64 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (143)



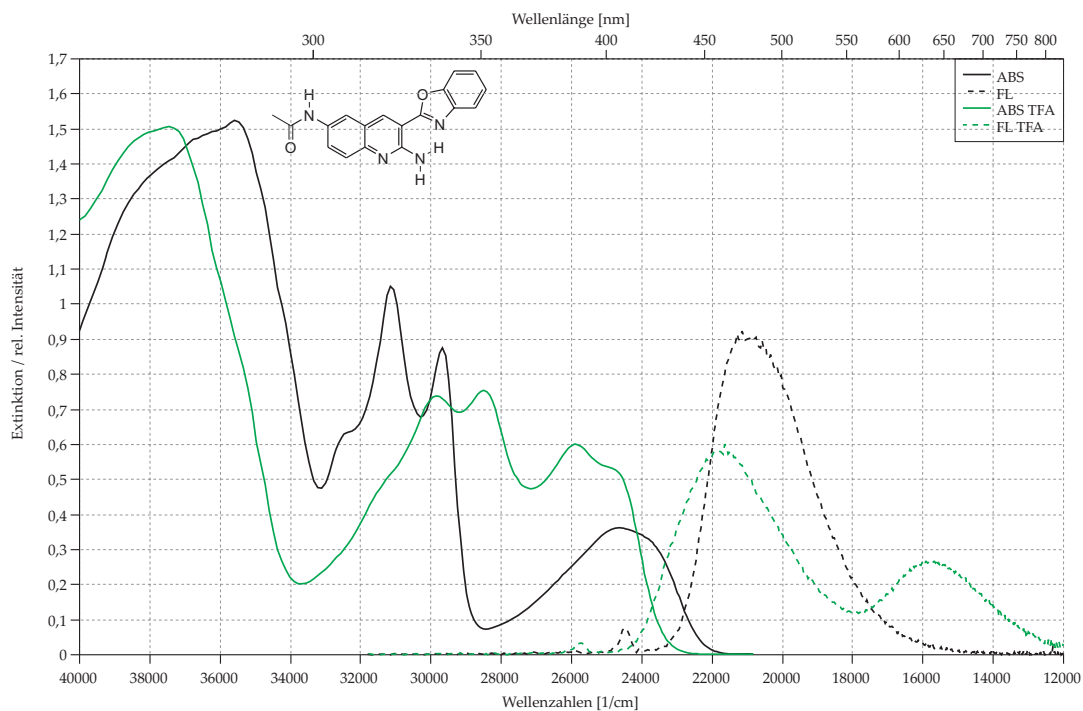
4.2.65 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (144)

4.2.66 3-(Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (145)

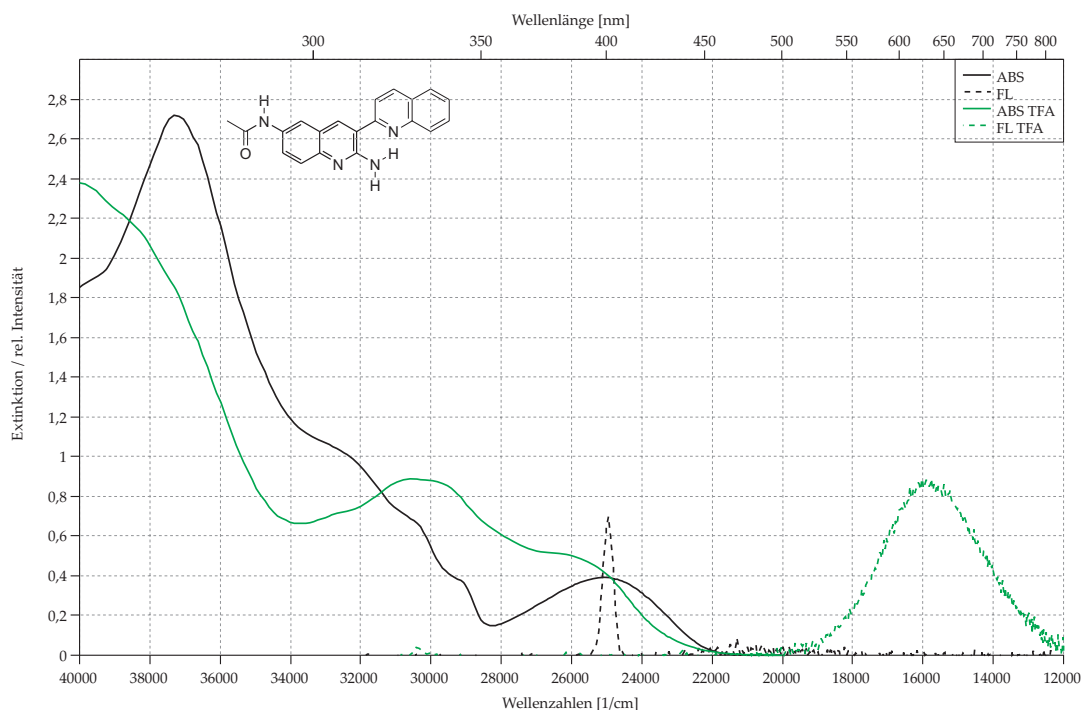


4 H-Chelate

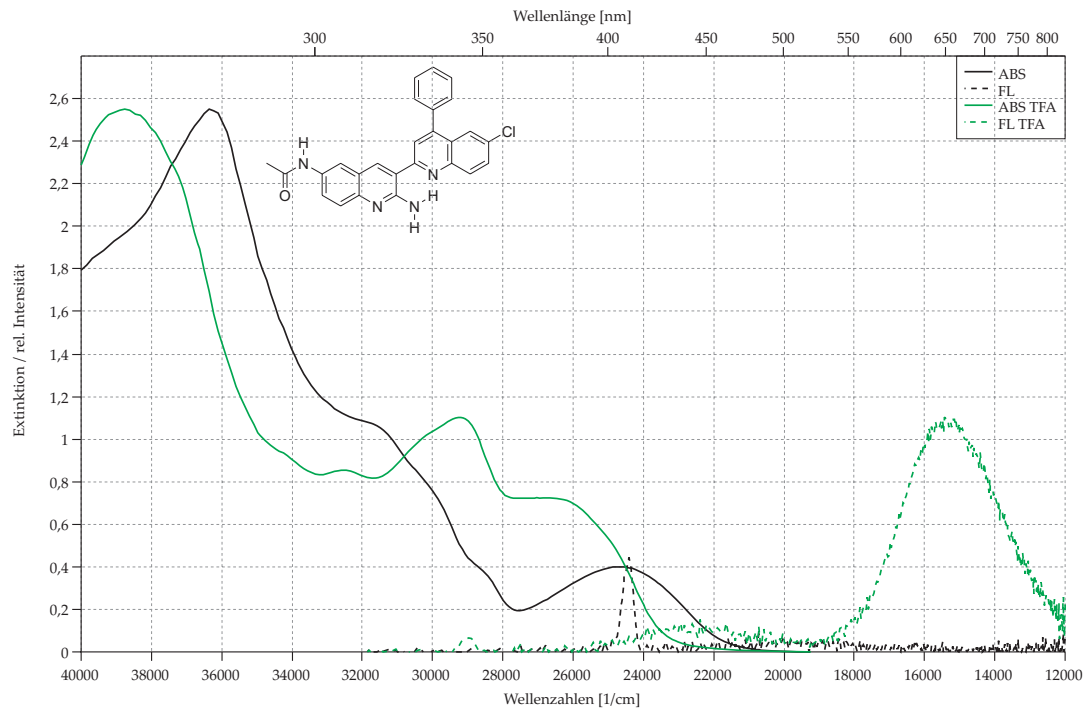
4.2.67 3-(Benzoxazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (146)



4.2.68 3-(Chinolin-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (147)



4.2.69 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (148)



5 Acylierung bzw. Alkylierung der 2-Aminogruppe

5.1 Übersicht

Bei allen H-Chelaten scheint die Rotation der 2-Aminogruppe selbst bei tiefen Temperaturen nicht eingefroren zu sein. Da die Rotation ein effizienter Desaktivierungskanal der durch Absorption aufgenommenen Energie ist und dadurch zu einer Verminderung der Fluoreszenzquantenausbeute führt, sollte die Beweglichkeit dieser Gruppe durch Substitution mit einem Alkylrest eingeschränkt werden.

Im Rahmen seiner Dissertation versuchte M. Kammerer, das H-Chelat I zu alkylieren (II), allerdings erbrachten Umsetzungen mit Methyljodid bzw. Methylsulfat keinen Erfolg [16] (Abbildung 5.1).

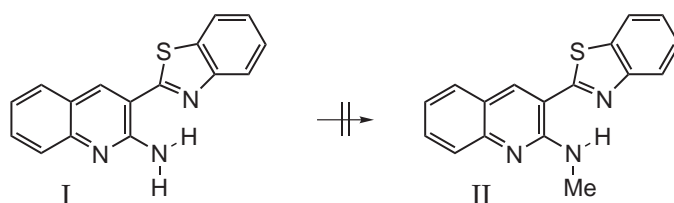


Abbildung 5.1 – Umsetzung des H-Chelats I mit Methyljodid bzw. Methylsulfat führte nicht zur alkylierten Verbindung II

Drastischere Bedingungen führen ebenfalls nicht zu einer Alkylierung, sondern unter den gewählten Bedingungen (DMF, KOH, MeI) im besten Fall zum Austausch des Aminosubstituenten gegen einen Sauerstoff (III) (Abbildung 5.2).

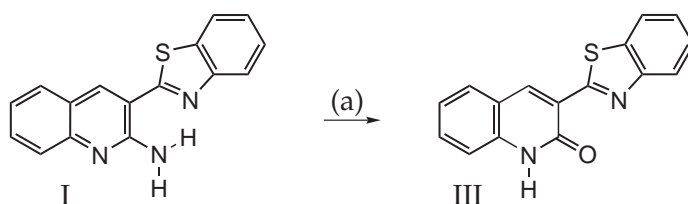


Abbildung 5.2 – Drastische Reaktionsbedingungen können zum Austausch des Aminosubstituenten gegen Sauerstoff führen; (a) DMF, KOH, MeI, 100°C

Für die Alkylierung der 2-Aminogruppe der H-Chelate mußte also ein neuer Ansatz gefunden werden.

5.2 Substitution durch Alkylhalogenide

Alkylierungen von Aminogruppen durch Alkylhalogenide sind in der Literatur häufig beschriebene Umsetzungen, allerdings schränkt die schlechte Löslichkeit der H-Chelate die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten ein. Lediglich DCM und TCM zeigten sich in der Lage, die H-Chelate auch in der Kälte zu lösen, die Löslichkeit in THF war vorhanden, wenn auch sehr schlecht. Aufgrund der niedrigen Siedetemperatur schied DCM als Lösungsmittel aus, TCM wegen der Empfindlichkeit gegenüber Basen. In ortho-Dichlorbenzol löst sich das H-Chelat **80** erst in der Siedehitze, ebenso kann NMP oder Pyridin verwendet werden. In diesen drei Lösungsmitteln wurde nun versucht, **80** mit Octylbromid zu alkylieren, aber auch durch Variation der Basen (NaNH_2 , K_2CO_3) wurde keine Umsetzung beobachtet (Abbildung 5.3).

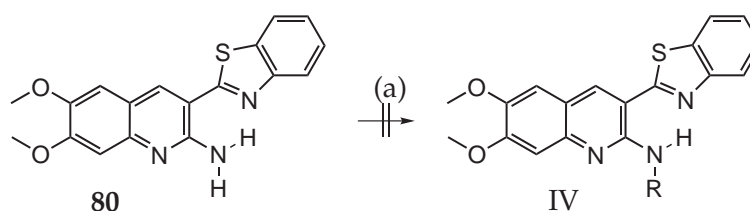


Abbildung 5.3 – Umsetzungen des H-Chelats **80** mit Alkylhalogeniden führt nicht zur alkylierten Verbindung IV; (a) Alkylbromid, verschiedene Basen, verschiedene Lösungsmittel

Erhitzt man das H-Chelat direkt in Octylbromid zum Rückfluß, erhält man ein Gemisch unterschiedlicher Reaktionsprodukte, die sich in ihrem Laufverhalten so ähnlich sind, daß sie nicht durch Säulenchromatographie getrennt werden konnten. Durch eine Untersuchung des Rohprodukts durch $^1\text{H-NMR}$ konnte gezeigt werden, daß vor allem ein Austausch der Methyl- gegen Octylsubstituenten stattfindet. Eine, in unserer Arbeitsgruppe von D. Samson durchgeführte, palladiumkatalysierte Umsetzung von **80** mit Octylbromid, ergab ebenfalls kein Alkylierungsprodukt.

5.3 Substitution durch Alkylaldehyde

Die direkte Alkylierung mit Alkylhalogeniden brachte keinen Erfolg. Es wurde deshalb versucht, den 2-Aminosubstituenten des H-Chelats **80** mit Alkylaldehyd zum Imin zu kondensieren (V) und anschließend durch Hydrieren mit Natriumborhydrid bzw. Lithiumaluminiumhydrid zur alkylierten Zielverbindung VI zu gelangen (Abbildung 5.4).

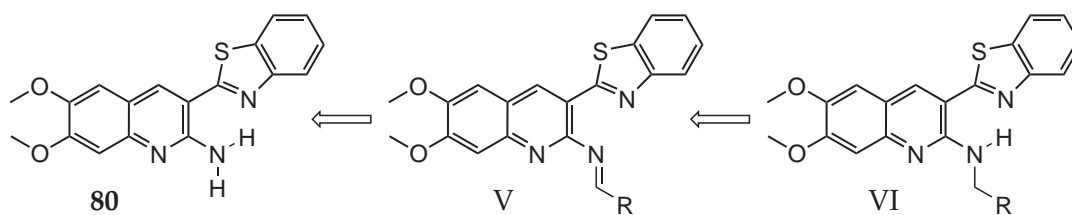


Abbildung 5.4 – Idee zur Darstellung von N-alkylierten Verbindungen durch Umsetzung mit Alkylaldehyden und anschließender Hydrierung.

V. Derdau et al. geben eine allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Aldehyden mit Aminen [70]. Analoges Arbeiten mit Butyraldehyd unter Molsieb in DCM führte im Falle des H-Chelats **80** als Aminderivat allerdings zu keiner Umsetzung zum Kondensationsprodukt. Auch der Ersatz von DCM durch TCM und Erhitzen zum Rückfluß führte zu keiner Reaktion, ebensowenig wie das Erhitzen in reinem Butyraldehyd.

5.4 Substitution durch Meerwein-Salze

Auch Umsetzungen unter drastischen Bedingungen führten nicht zu einer Alkylierung des H-Chelats. Es wurde deshalb untersucht, ob eine Umsetzung von **80** mit Meerwein-Salzen – Trimethyloxoniumtetrafluorborat Me_3OBF_4 bzw. Triethyloxoniumtetrafluorborat Et_3OBF_4 – in DCM zu einer Umsetzung führt. Bereits nach einigen Minuten flockt ein gelber Feststoff aus, der sich nach genauerer Untersuchung allerdings als ein Salz des H-Chelats erwies, offensichtlich enthielt das verwendete Meerweinsalz HBF_4 .

5.5 Substitution durch Säurechloride

Die 2-Aminogruppe der H-Chelate hat sich gegenüber den bisher durchgeführten Substitutionsreaktionen als inert erwiesen. Da im Rahmen der Eduktsynthese jedoch ein Anilinderivat mit Pivaloylchlorid geschützt werden konnte (Kapitel 3.15, Seite 45), sollte eine entsprechende Umsetzung zeigen, ob auch die 2-Aminogruppe der H-Chelate mit Säurechloriden acyliert werden können.

Da eine Reaktion in TCM keine Umsetzung ergab, wurde stattdessen THF als Lösungsmittel verwendet, wie von A. Godard et al. beschrieben wurde [71]. Das pivaloylgeschützte H-Chelat **149** konnte auf diese Weise aus **80** dargestellt werden (Abbildung 5.5).

Der Reaktionsfortschritt wird durch Messung der UV/Vis-Absorption verfolgt, da sich die Lage des Maximums der längstwelligsten Absorption des H-Chelats und des

5 Acylierung bzw. Alkylierung der 2-Aminogruppe

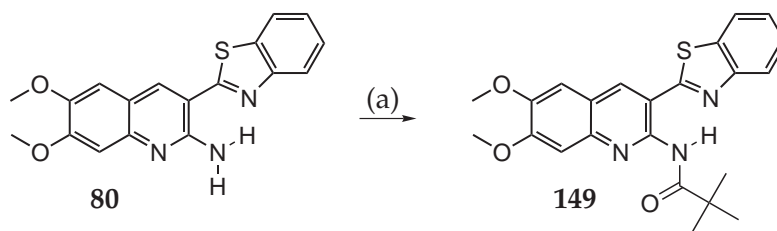


Abbildung 5.5 – Die Umsetzung von **80** mit Pivaloylchlorid; (a) abs THF, Et₃N, PvCl

pivaloylgeschützten H-Chelats deutlich unterscheiden. Da es auf Grund des Laufverhaltens nicht gelingt, das Produkt chromatographisch vom Edukt zu trennen, ist peinlichst genau auf vollständige Umsetzung zu achten, bei Bedarf wird so lange weiteres Pivaloylchlorid zugegeben, bis die Absorption des H-Chelats bei 425 nm vollständig verschwunden ist (Abbildung 5.6).

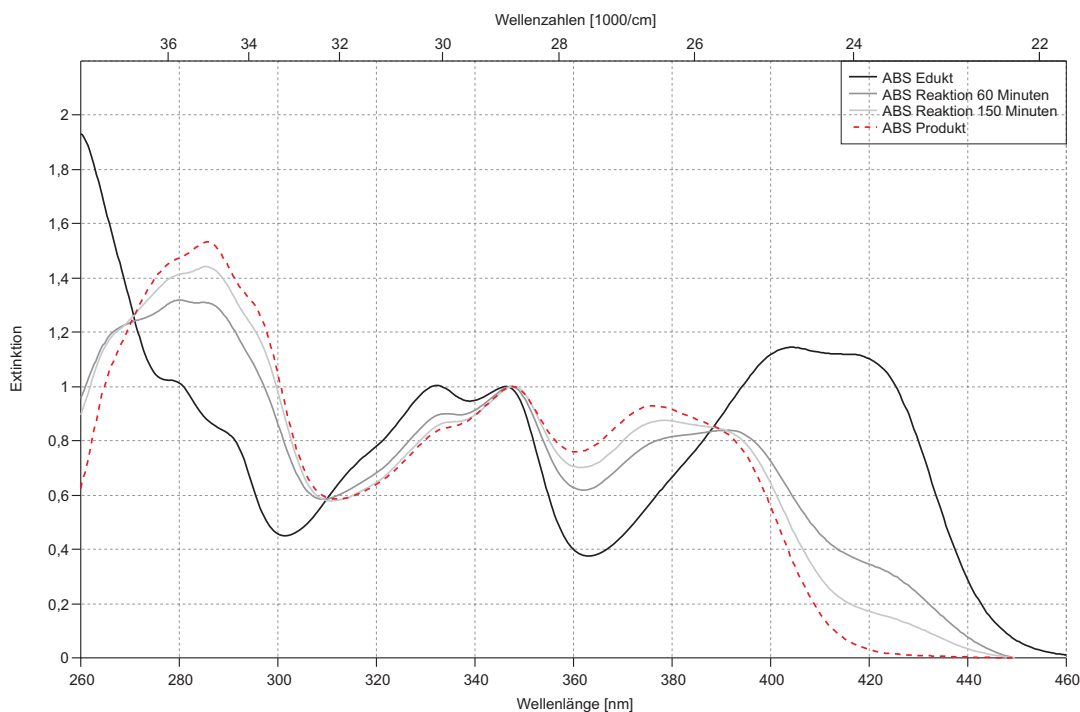


Abbildung 5.6 – Reaktionsverlauf der Umsetzung von **80** mit Pivaloylchlorid zu **149** (TCM)

Lässt sich durch Absorptionsmessung kein Edukt mehr nachweisen, wird die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt. Da das Produkt nicht wasserlöslich ist, beginnt es bei genügender Wasserzugabe aus der THF/Wasser-Mischung auszuflocken. Es wird abfiltriert, in TCM gelöst, mit Wasser zur Entfernung von Pivaloylchlorid/Pivaloylsäure-Überresten extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält einen öligen Rückstand, der rasch durchkristallisiert, die Ausbeuten betragen dabei bis zu 98%. Da weder die

H-Chelate noch die pivaloylgeschützten Verbindungen in Wasser löslich sind, lassen sich scheinbar schlechtere Ausbeuten auf Verluste beim Aufarbeiten zurückführen.

Da die Acylierung der H-Chelate mit Pivaloylchlorid bei sorgfältigem Arbeiten in nahezu quantitativer Ausbeute gelingt, sollten mit dieser Methode auch Umsetzungen mit Benzoylchlorid und Acetylchlorid durchgeführt werden. Doch die Umsetzung mit diesen Säurechloriden gelingt nur partiell, es wird ein Produkt/Edukt-Gemisch erhalten. Die Verfolgung des Reaktionsfortschritts durch Messung der Absorption zeigt zwar ein deutliches Abnehmen der Extinktion des Edukts bei 425 nm, doch im Gegensatz zu der Umsetzung mit Pivaloylchlorid verschwindet diese Bande nicht vollständig, auch nicht bei weiterer Zugabe des Acylierungsreagenzes (Abbildung 5.7).

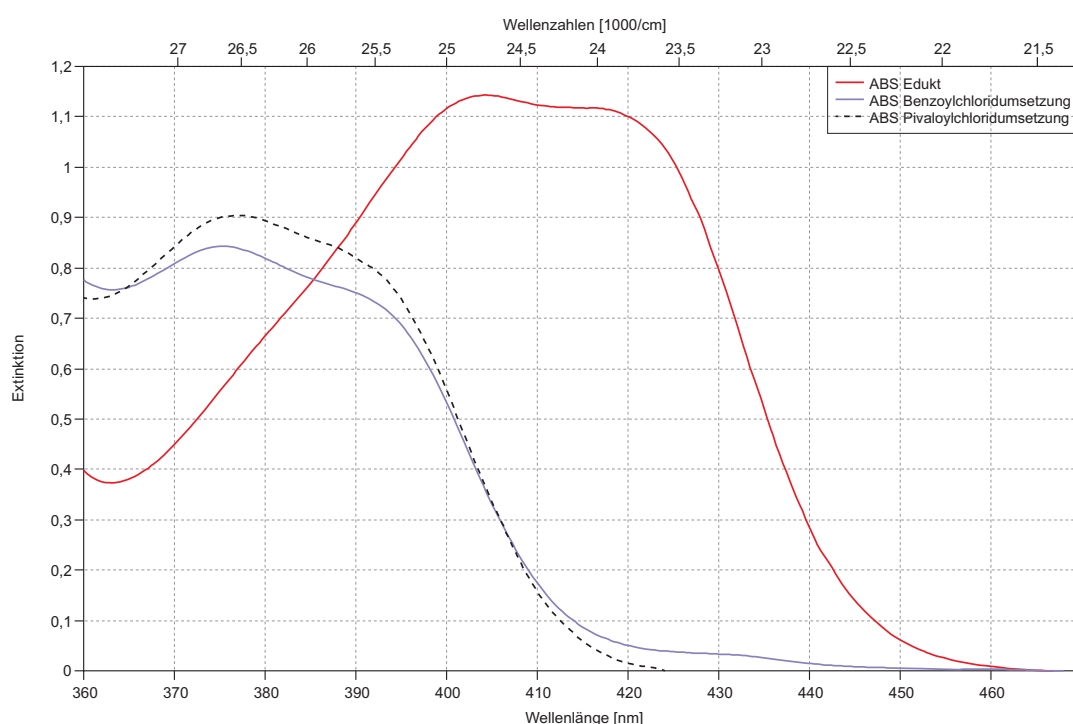


Abbildung 5.7 – Die Umsetzung eines H-Chelats mit Benzoylchlorid führt nicht zu vollständiger Acylierung, wie man aus dem Vergleich der Spektren von H-Chelat und pivaloylierter Verbindung sehen kann.

5.6 Darstellung N-alkylierter H-Chelate

Durch die Umsetzung mit Pivaloylchlorid gelang es letztendlich, die sich gegenüber direkten Alkylierungsreaktionen als inert erweisende 2-Aminogruppe zu substituieren. Durch die dem Aminosubstituenten direkt benachbarte Carbonylgruppe

5 Acylierung bzw. Alkylierung der 2-Aminogruppe

wird ein elektronenziehender Effekt ausgeübt, der zu deutlich unterschiedlichen Absorptionsspektren führt, wodurch die bequeme spektroskopische Reaktionsverfolgung erst ermöglicht wird (Abbildung 5.6, Seite 90).

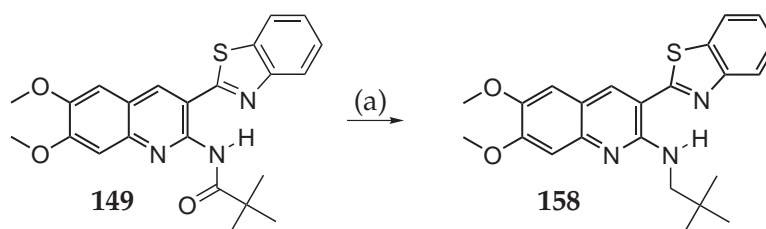


Abbildung 5.8 – N-Alkylierung durch Hydrierung; (a) abs. THF, LiAlH_4

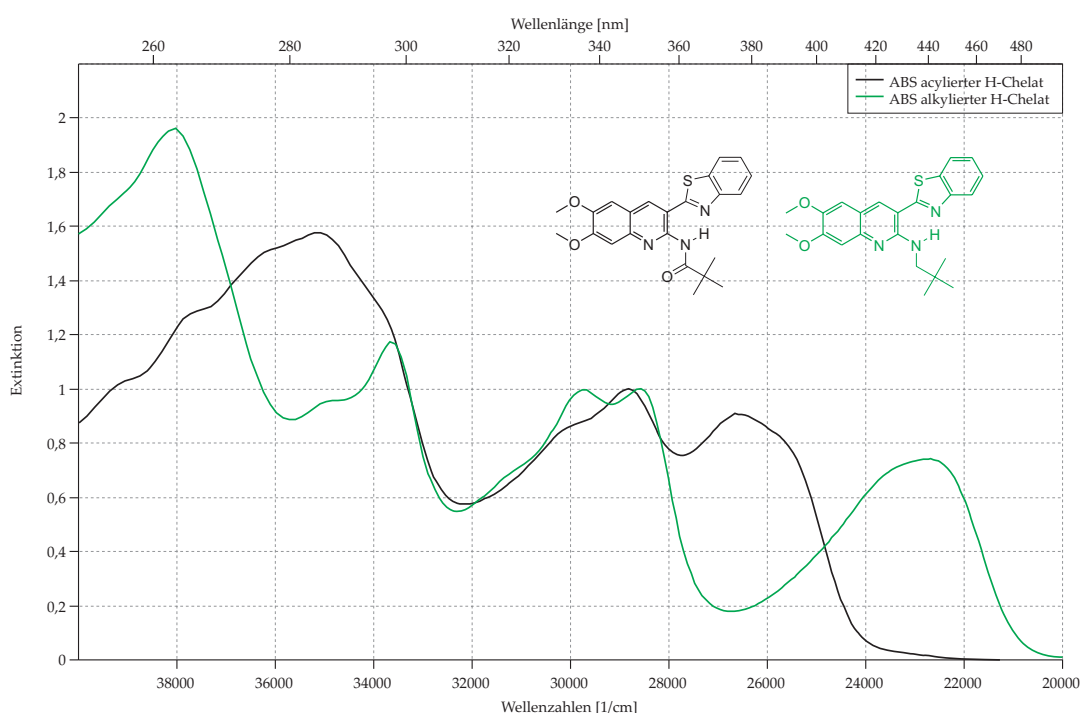


Abbildung 5.9 – Der deutliche Unterschied der Absorptionsspektren ermöglicht die bequeme spektroskopische Reaktionsverfolgung der Hydrierung der acylierten H-Chelate

Wie am Anfang dieses Kapitels (Seite 87) geschrieben wurde, soll die Rotation der Aminogruppe bei tiefer Temperatur durch Einführung eines geeigneten Substituenten erschwert werden. Durch die Acylierung wird die Rotation der Aminogruppe zwar erschwert, allerdings ist durch den elektronenziehenden Charakter des Pivaloylrestes die Vergleichbarkeit mit den spektralen Eigenschaften des entsprechenden, unsubstituierten H-Chelats nicht mehr gegeben. Die Carbonylgruppe sollte nun durch Hydrierung entfernt werden, d. h. der Acyl- sollte zu einem Alkylsubstituent umgewandelt werden. J. P. Bezombes et al. haben pivaloylgeschütztes Anilin in THF durch

LiAlH_4 in das entsprechend alkylierte Anilin überführt (Ausbeute: 89%) [72]. Durch diese Methode war es möglich, das acylierte H-Chelat **149** in das alkylierte H-Chelat **158** zu überführen (Ausbeute: 33%) (Abbildung 5.8).

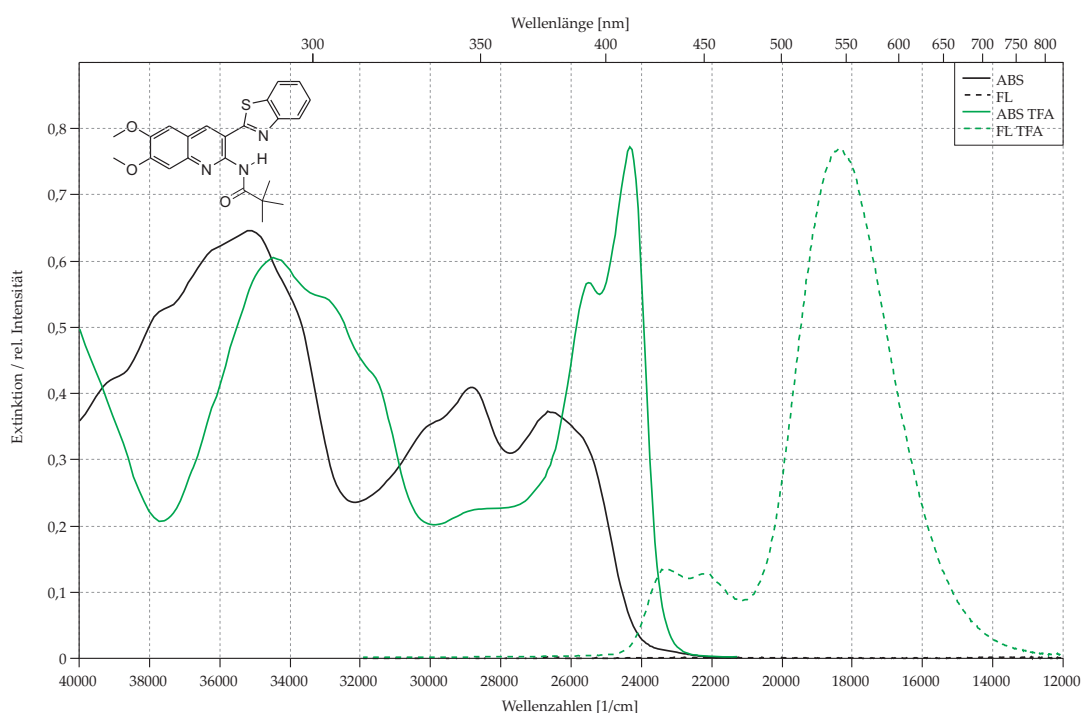
Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs erfolgt auch bei dieser Umsetzung am besten spektroskopisch, da sich das Absorptionsspektrum des acylierten H-Chelats deutlich vom dem des alkylierten H-Chelats unterscheidet (Abbildung 5.9).

Das abgebildete Spektrum des N-alkylierten H-Chelats **158** gleicht erwartungsgemäß dem der unsubstituierten Amino-Verbindung.

5.7 Die acylierten H-Chelate

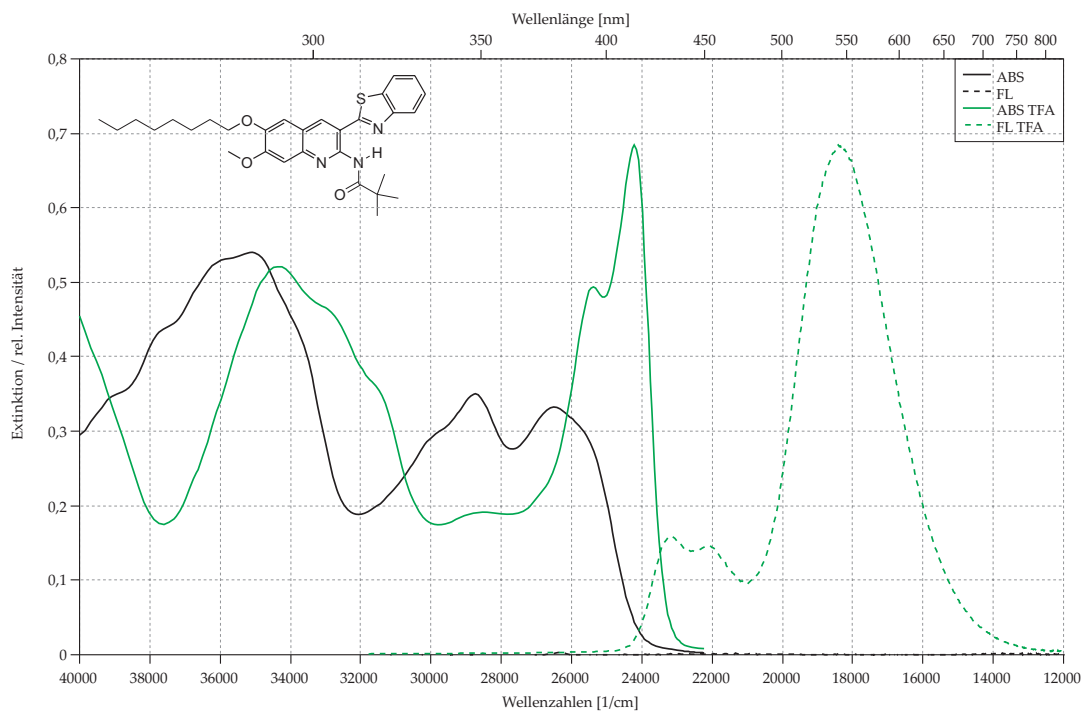
Die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden – wenn nicht anders angegeben – in DCM aufgenommen. Um die duale Fluoreszenz zu beobachten, wurden zur Protonierung der H-Chelate jeweils 5 μl TFA zu 2,5 ml einer $1 - 3 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung in die Küvette gegeben (die entsprechenden Spektren tragen in der Legende die Kennzeichnung „TFA“), die Darstellung erfolgt in Wellenzahlen (vgl. Abschnitt *Abkürzungsverzeichnis & Begriffsdefinitionen*, Seite xi).

5.7.1 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-(dimethoxy)chinolin-2-pivaloylamin **149**

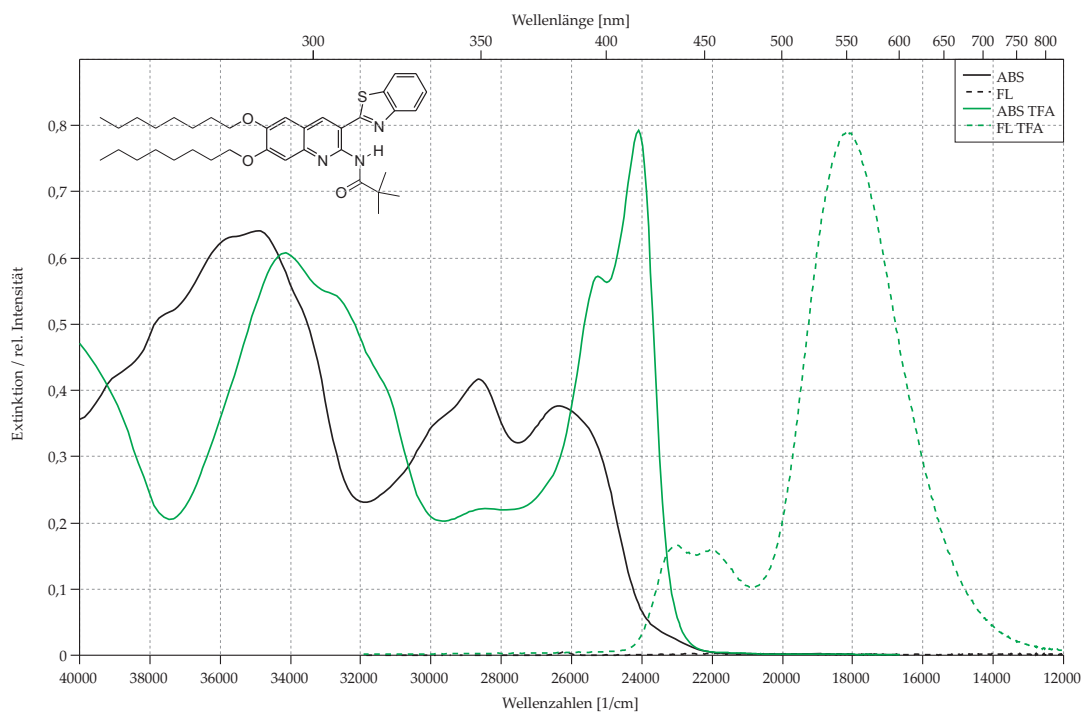


5 Acylierung bzw. Alkylierung der 2-Aminogruppe

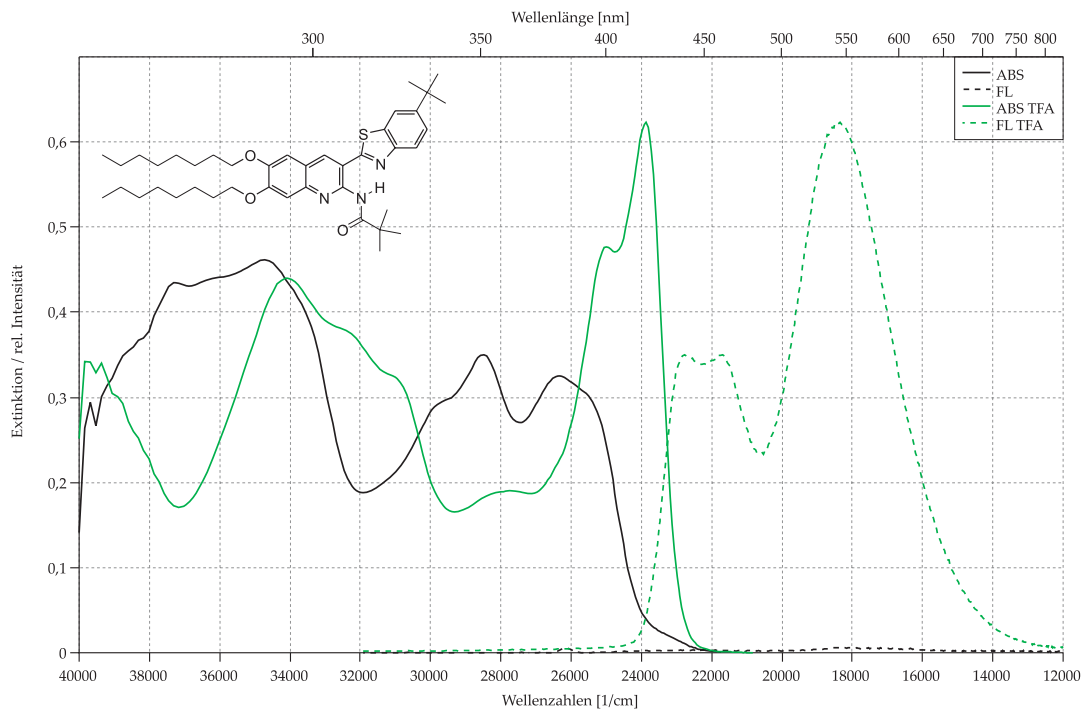
5.7.2 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-octyloxy-7-(methoxy)chinolin-2-pivaloylamin 150



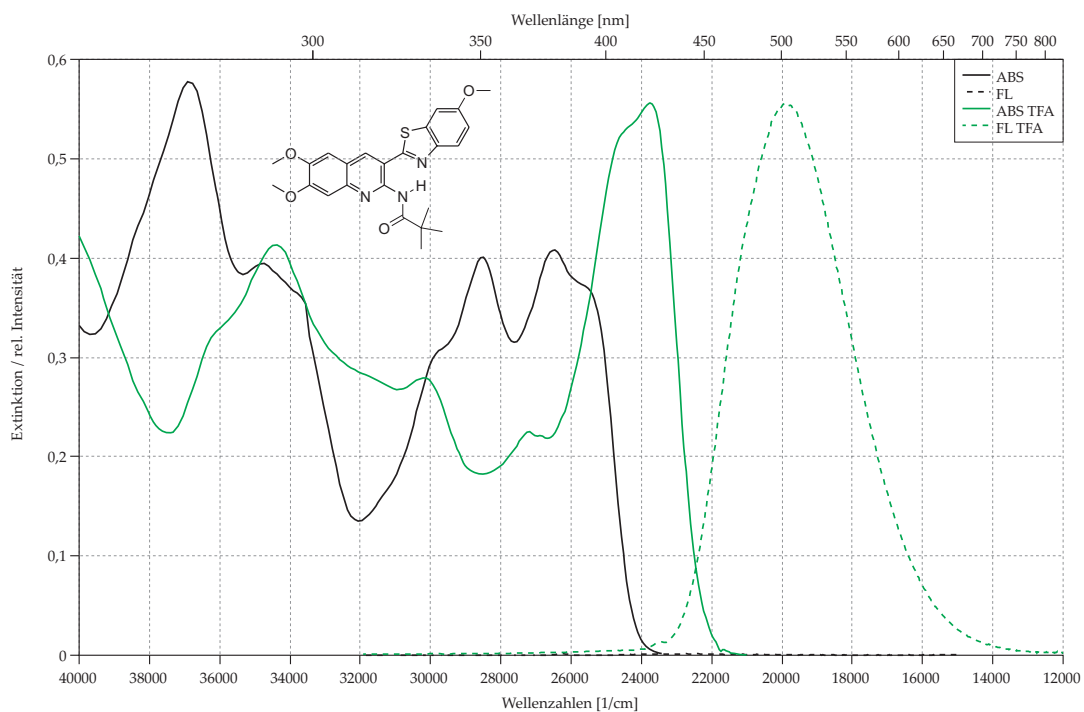
5.7.3 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-(dioctyloxy)chinolin-2-pivaloylamin 151



5.7.4 3-[6-(tert.butyl)benzothiazol-2-yl]-6,7-(dioctyloxy)chinolin-2-pivaloylamin 152

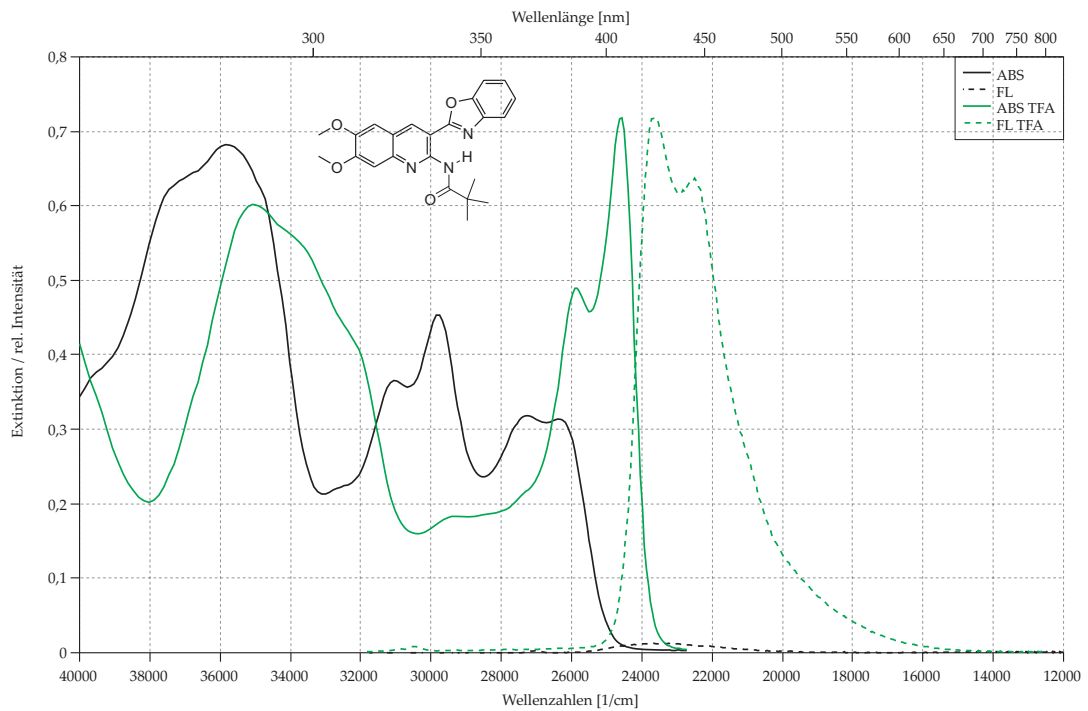


5.7.5 3-[6-(Methoxy)benzothiazol-2-yl]-6,7-(dimethoxy)chinolin-2-pivaloylamin 153

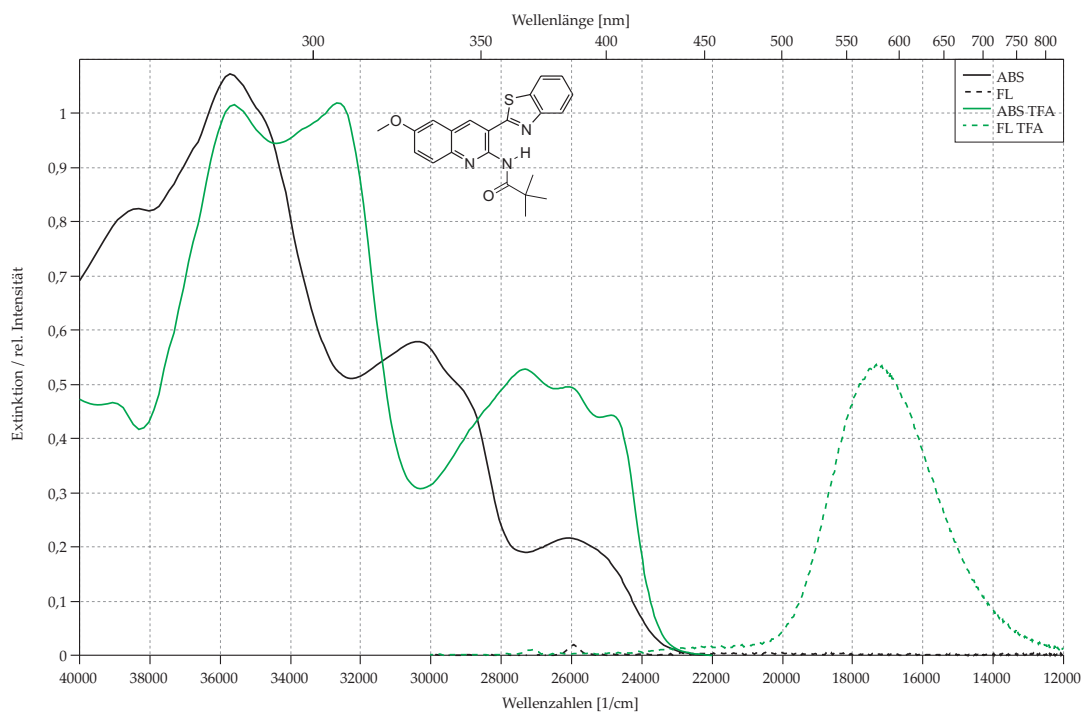


5 Acylierung bzw. Alkylierung der 2-Aminogruppe

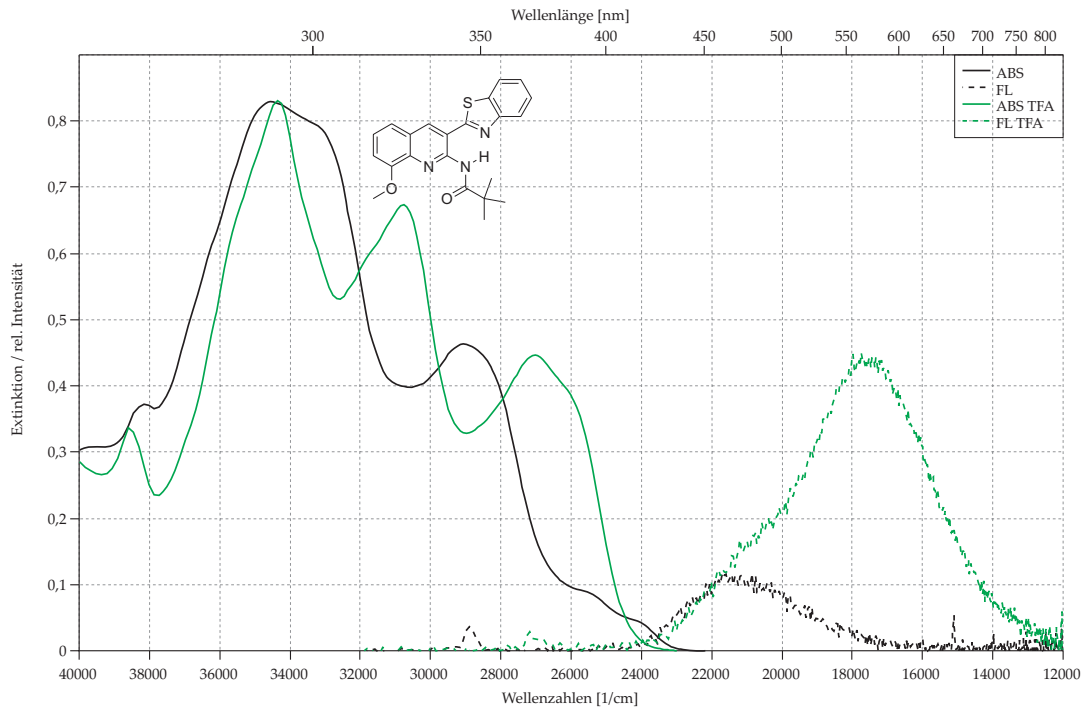
5.7.6 3-(Benzoxazol-2-yl)-6,7-(dimethoxy)chinolin-2-pivaloylamin 154



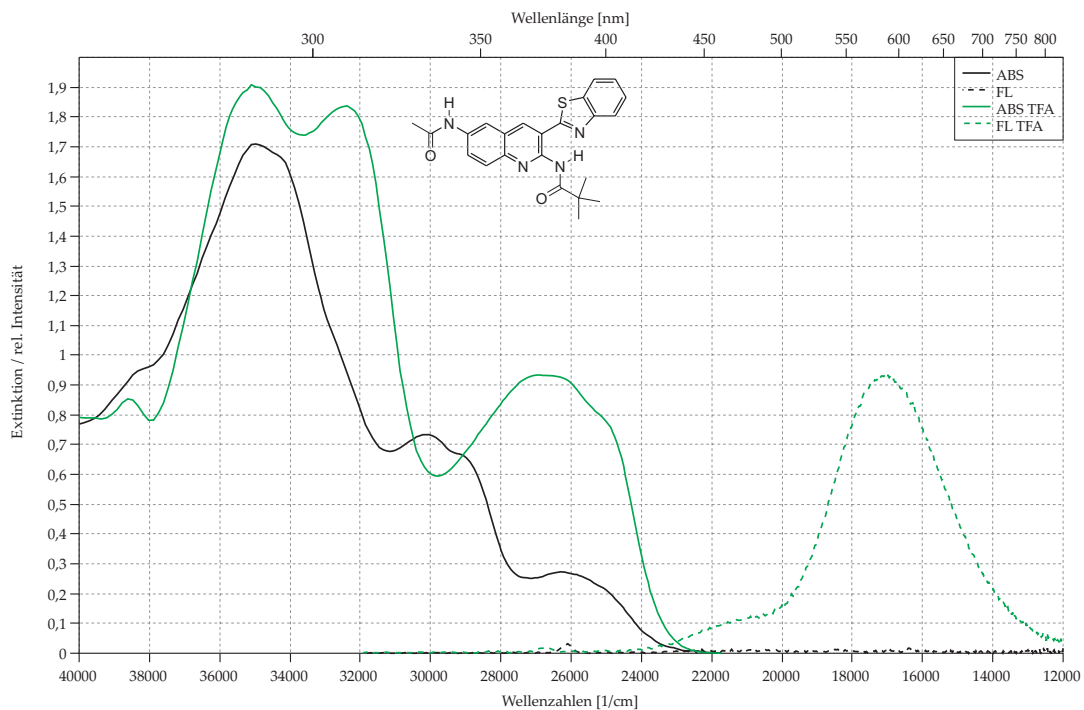
5.7.7 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-(methoxy)chinolin-2-pivaloylamin 155



5.7.8 3-(Benzothiazol-2-yl)-8-(methoxy)chinolin-2-pivaloylamin 156

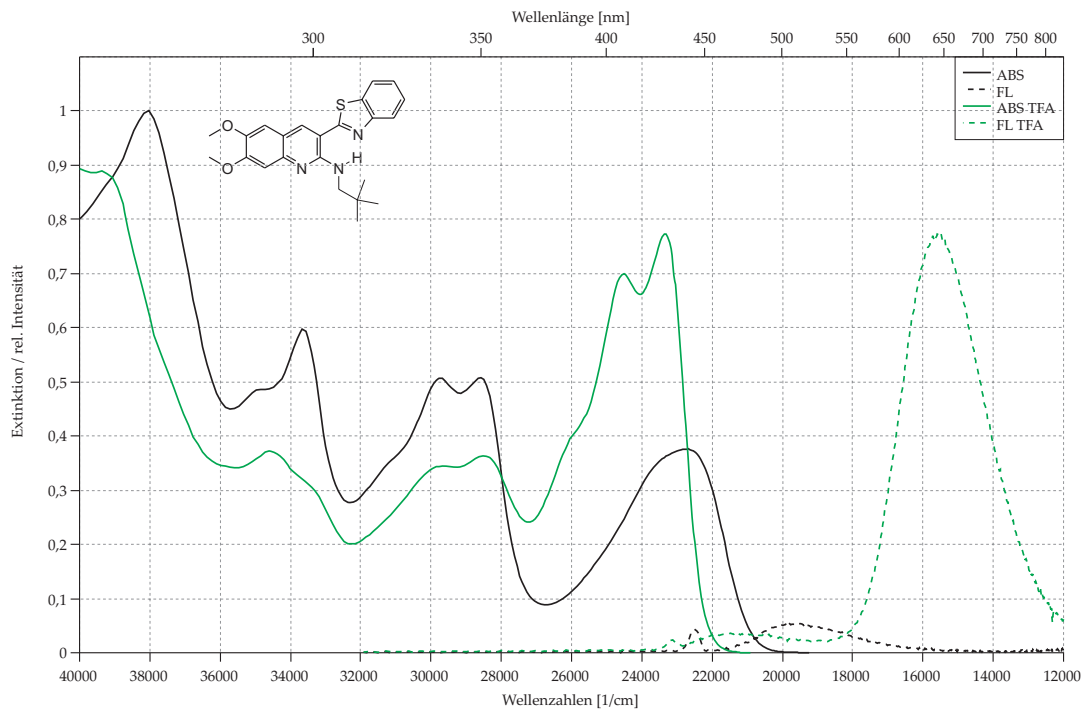


5.7.9 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-pivaloylamin 157

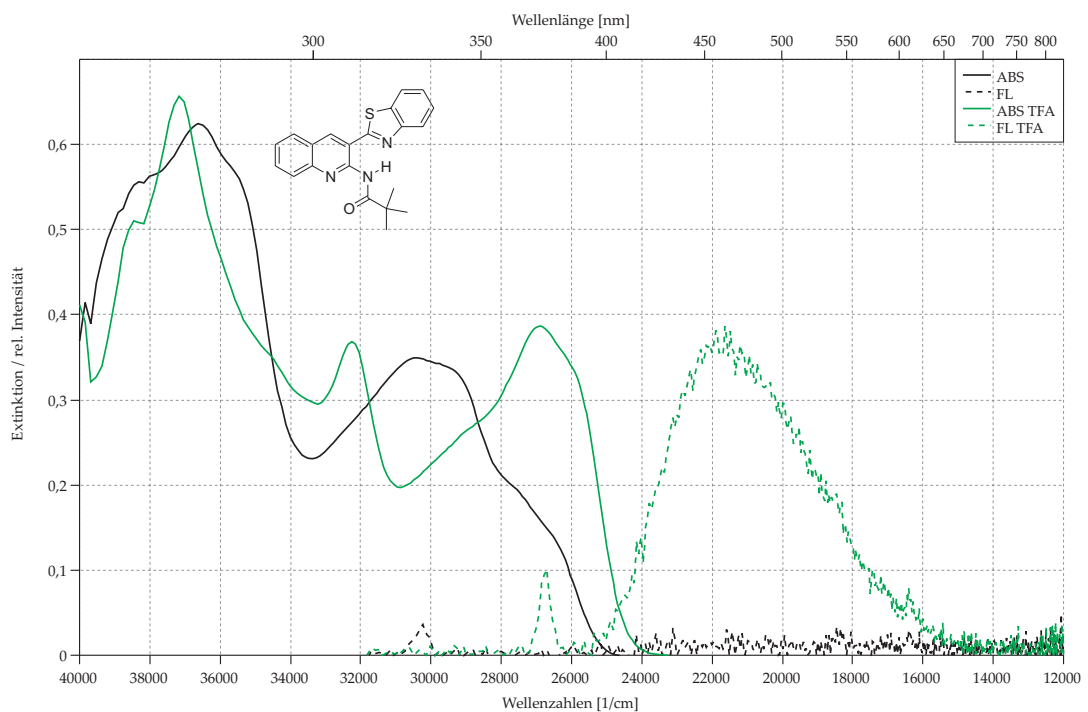


5 Acylierung bzw. Alkylierung der 2-Aminogruppe

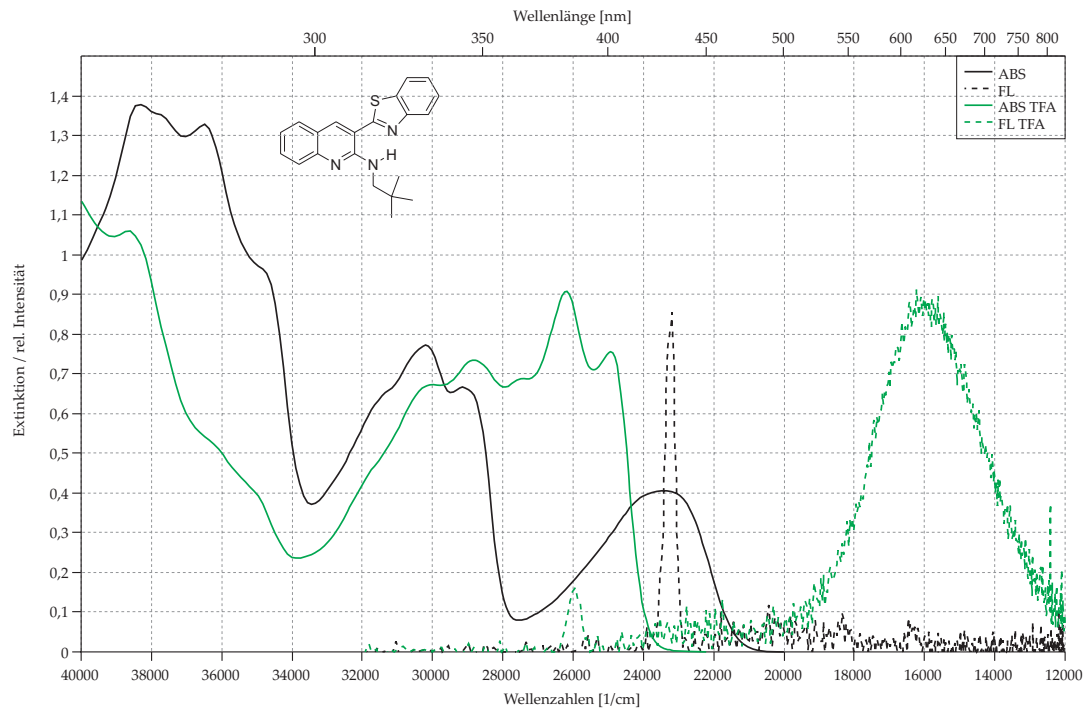
5.7.10 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-(dimethoxy)chinolin-2-neopentylamin 158



5.7.11 3-(Benzothiazol-2-yl)chinolin-2-pivaloylamin 159



5.7.12 3-(Benzothiazol-2-yl)chinolin-2-neopentylamin 160



6 Alkylierung des Chinolinstickstoffs der Donatorseite

6.1 Übersicht

In der Einleitung wurde gezeigt, daß alle bisher dargestellten H-Chelate erst nach Protonierung duale Fluoreszenz zeigen. Auch die im Rahmen dieser Dissertation dargestellten Verbindungen zeigen ohne Protonierung lediglich die normale Fluoreszenz. Erst nach Protonierung wird duale Fluoreszenz beobachtet, wie das Beispiel der Verbindung **80** zeigt (Abbildung 6.1).

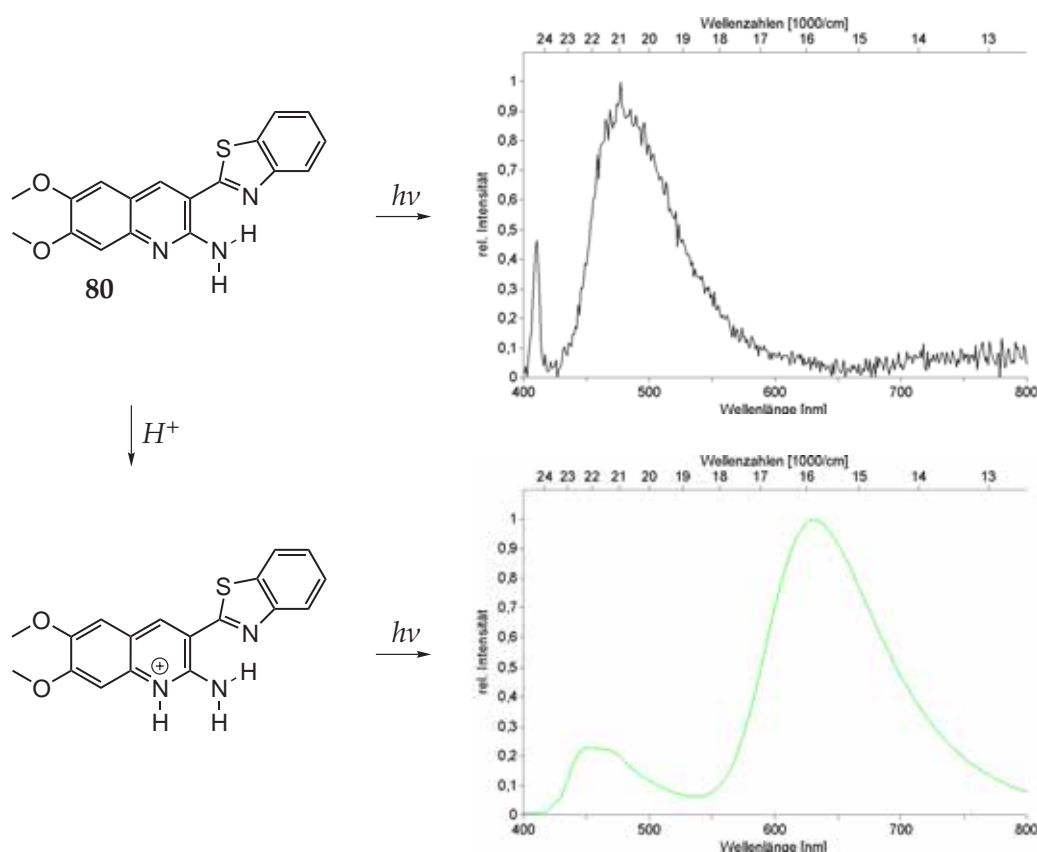


Abbildung 6.1 – Fluoreszenz des H-Chelats **80** und seiner protonierten Form

Die Protonierungsposition sollte nun durch einen Alkylrest blockiert werden. Wie in Kapitel 5 (Seite 87) gezeigt wurde, erweisen sich die H-Chelate gegenüber den gängigen Alkylierungsmethoden als inert. Soll der Ringstickstoff des Chinolingerüsts

6 Alkylierung des Chinolinstickstoffs der Donatorseite

also einen Alkylrest zu tragen, so muß dieser bereits vor der Umsetzung zu den H-Chelaten vorhanden sein (Abbildung 6.2).

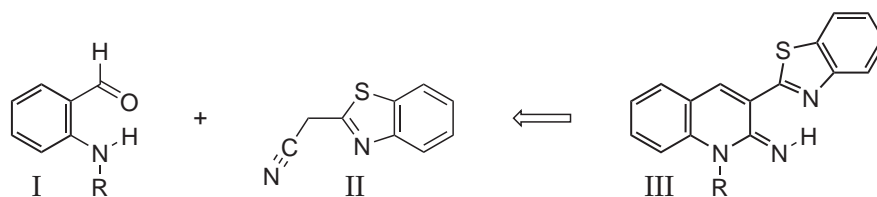


Abbildung 6.2 – Synthesestrategie zur Darstellung 1-N-alkylierter Chinoline

Die ersten Untersuchungen diesbezüglich hat M. Kammerer in seiner Dissertation durchgeführt, indem er N-Methylantranilsäure IV mit LiAlH_4 zu 2-(Methylamino)benzylalkohol V hydrierte und anschließend mit Mangandioxid zu 2-(Methylamino)benzaldehyd VI oxidierte [16] (Abbildung 6.3).

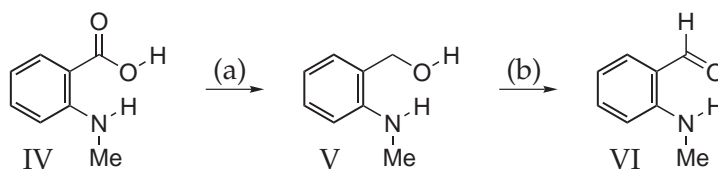


Abbildung 6.3 – Darstellung von 2-(Methylamino)benzaldehyd;
(a) abs. THF, LiAlH_4 ; (b) MnO_2

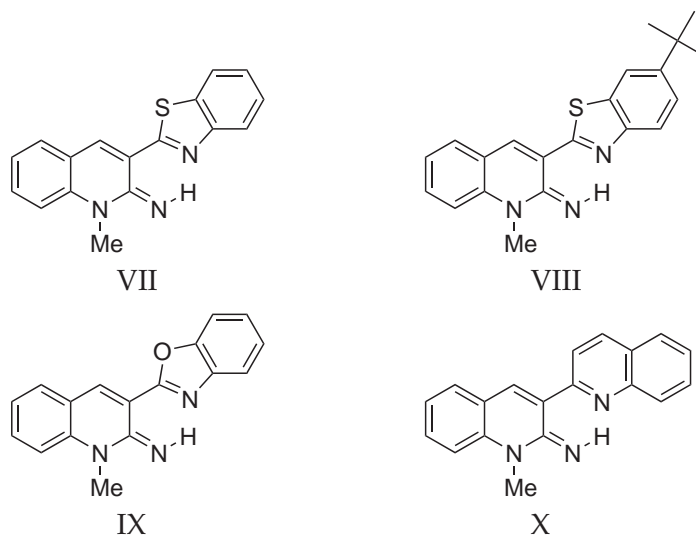


Abbildung 6.4 – In der Diss. Kammerer beschriebene 1-Methylchinolin-2-iminderivate

Mit VI gelang die Umsetzung mit einigen Acetonitrilderivaten und es konnten die H-Chelate VII - X dargestellt werden (Abbildung 6.4).

Aufgabe war es nun, einen allgemeinen Zugang zu N-alkylierten 2-Aminobenzaldehydverbindungen zu finden.

6.2 2-(Isopropylamino)benzaldehyd

M. Suzuki et al. beschreiben die Darstellung von 2-(Isopropylamino)benzaldehyd **163** [73]. Dabei wird 2-Aminobenzylalkohol **161** in einer Eintopfreaktion mit Aceton zum 2-(Isopropylimino)benzylalkohol XI umgesetzt und ohne Isolation mit Natriumborhydrid zu 2-(Isopropylamino)benzylalkohol **162** hydriert (Ausbeute: 70%, Literatur: 71%). Die Oxidation zu **163** gelingt mit Mangandioxid (gefällt, aktiv) in Toluol und einer Ausbeute von 79% (Literatur: 62%) (Abbildung 6.5).

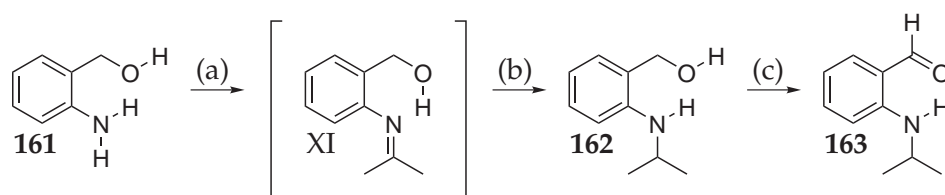


Abbildung 6.5 – Darstellung von 2-(Isopropylamino)benzaldehyd;
(a) Aceton, HAc, NaAc, EtOH, H₂O; (b) NaBH₄; (c) Toluol, MnO₂

Da diese Verbindung nicht sehr stabil ist, wird sie in der Literatur durch Behandlung mit Salzsäure in das stabilere Hydrochlorid überführt. Für die Umsetzung mit den Acetonitrilverbindungen ist die Stabilität allerdings soweit ausreichend, daß das Rohprodukt einige Zeit unter Schutzgas im Kühlschrank aufbewahrt werden kann. Dennoch ist zu empfehlen, diese Verbindung in der benötigten Menge erst kurz vor dem Gebrauch darzustellen.

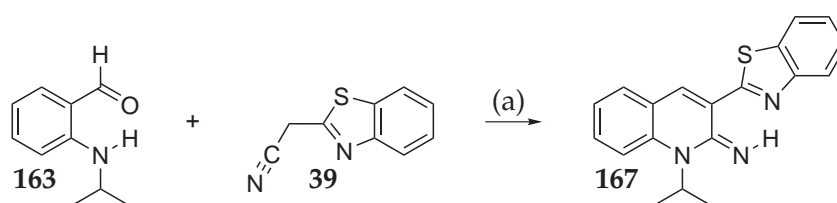


Abbildung 6.6 – Das Produkt der Umsetzung von **163** mit **39**; (a) EtOH, NaOH

Die Umsetzung des 2-(Isopropylamino)benzaldehyds **163** mit den Acetonitrilderivaten sei am Beispiel der Umsetzung mit 2-(Cyanmethyl)benzothiazol **39** gezeigt, es findet hierbei die gleiche Methode wie bei der Darstellung der H-Chelate (Kapitel 4.1, Seite 49) Verwendung (Abbildung 6.6).

6 Alkylierung des Chinolinstickstoffs der Donatorseite

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen H-Chelaten bereitet diese Substanzklasse Probleme bei der Aufarbeitung. Durch die Instabilität des N-alkylierten Aminobenzaldehyds entstehen mehr unerwünschte Nebenprodukte und der Verschmutzungsgrad des nach dem Abkühlen ausgefallenen Produkts ist sehr viel größer. Durch die Abspaltung des Isopropylsubstituenten kann auch das entsprechende H-Chelat entstehen. In einigen Fällen sogar ausschließlich: So konnte bei der Umsetzung mit 2-(Cyanmethyl)chinolin **19** lediglich 3-(2-Chinolinyl)chinolin-2-amin **XII** isoliert werden, mit einer Ausbeute von 13% (Abbildung 6.7).

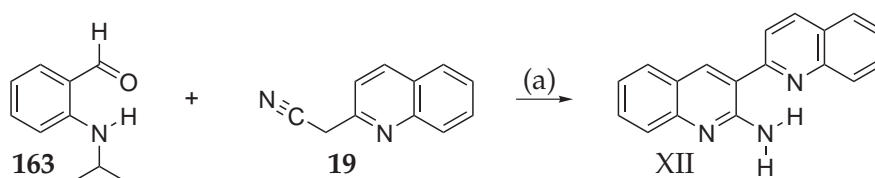


Abbildung 6.7 – Das Produkt der Umsetzung von **163** mit **19**; (a) EtOH, NaOH

Als Elektronenmangel-Aromaten können Acetonitrilderivate der Chinolinklasse die negative Ladung des 2-Carbanions bei der Umsetzung zu den H-Chelaten (siehe Kapitel 1.2, Seite 3) viel besser stabilisieren als Elektronenüberschuß-Aromaten, wie z. B. Vertreter der Benzothiazolklasse. Dementsprechend sind sie reaktionsträger und ergeben schlechtere Ausbeuten. Bieten sich 2-(Isopropylamino)benzaldehyd **163** und – durch Abspaltung des Isopropylrests – 2-Aminobenzaldehyd als Reaktionspartner an, läuft die Umsetzung mit letzterem bevorzugt ab.

6.3 2-(n-Butylamino)benzaldehyd

Da die Darstellung von 2-(Isopropylamino)benzylalkohol **163** im wässrigen Medium durchgeführt wird, ist dieser Weg der N-Alkylierung des 2-Aminobenzylalkohols auf wasserlösliche Ketone oder Aldehyde beschränkt. Es sollte diese Methode also dahingehend modifiziert werden, daß beliebige Alkylreste verknüpft werden können.

K. Wallace et al. haben Aminopyridinbasen mit Aldehydderivaten zu Iminen umgesetzt und diese mit Natriumborhydrid hydriert [74]. Bei gleicher Reaktionsführung wurde 2-Aminobenzylalkohol **161** mit Butyraldehyd umgesetzt und mit einer Ausbeute von 99% wurde 2-(n-Butylimino)benzylalkohol **164** in Form gelber Kristalle erhalten. Die Hydrierung zu 2-(n-Butylamino)benzylalkohol **165** wird in Ethanol mit Natriumborhydrid durchgeführt (Abbildung 6.8).

6.4 Die dargestellten 1-N-alkylierten H-Chelate

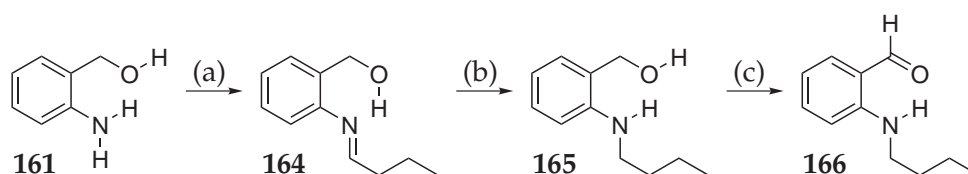


Abbildung 6.8 – Darstellung von 2-(n-Butylamino)benzaldehyd;
(a) Ether, Butyraldehyd; (b) EtOH, NaBH₄; (c) Toluol, MnO₂

Da diese Umsetzung allerdings nicht quantitativ gelingt, muß das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt werden und es wird dementsprechend eine Ausbeute von lediglich 28% erhalten. 2-(n-Butylamino)benzaldehyd **166** wird dann durch Oxidation mit Mangandioxid (gefällt, aktiv) in Toluol dargestellt (Ausbeute: 63%).

Für die Lage der Absorption und Fluoreszenz ist kein Unterschied zu erwarten, wenn statt eines Isopropyl- ein n-Butylrest mit dem Ringstickstoff des Chinolins verknüpft ist. Deshalb wurde **166** lediglich mit 2-(Cyanmethyl)benzothiazol **39** umgesetzt, um zu zeigen, daß durch diese Methode prinzipiell beliebige Alkylreste eingebaut werden können (Abbildung 6.9).

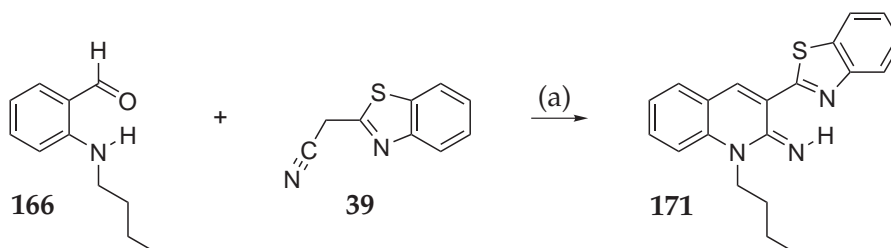


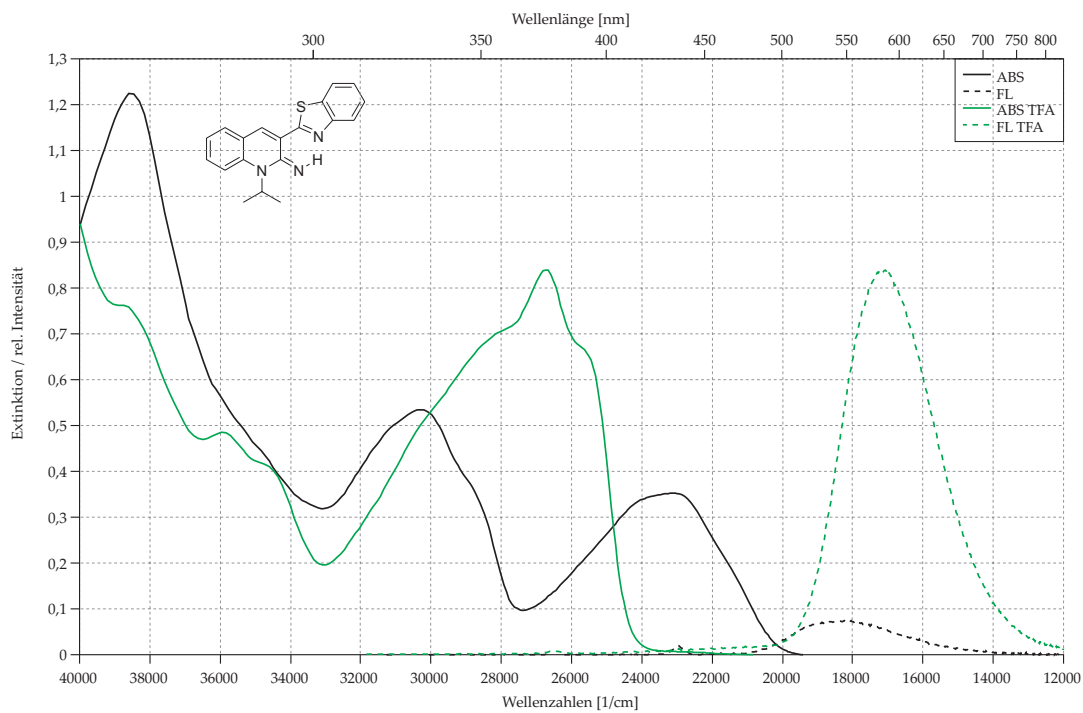
Abbildung 6.9 – Das Produkt der Umsetzung von **166** mit **39**; (a) EtOH, NaOH

6.4 Die dargestellten 1-N-alkylierten H-Chelate

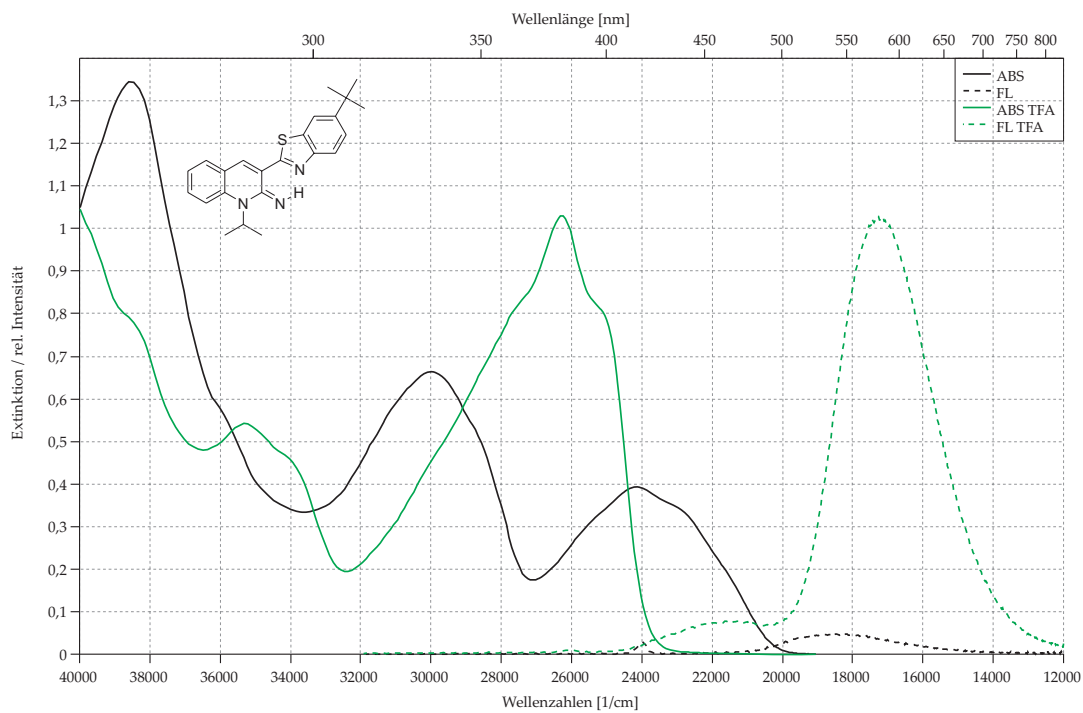
Die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden – wenn nicht anders angegeben – in DCM aufgenommen. Um die duale Fluoreszenz zu beobachten, wurden zur Protonierung der H-Chelate jeweils 5 µl TFA zu 2,5 ml einer $1 - 3 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung in die Küvette gegeben (die entsprechenden Spektren tragen in der Legende die Kennzeichnung „TFA“), die Darstellung erfolgt in Wellenzahlen (vgl. Abschnitt *Abkürzungsverzeichnis & Begriffsdefinitionen*, Seite xi).

6 Alkylierung des Chinolinstickstoffs der Donatorseite

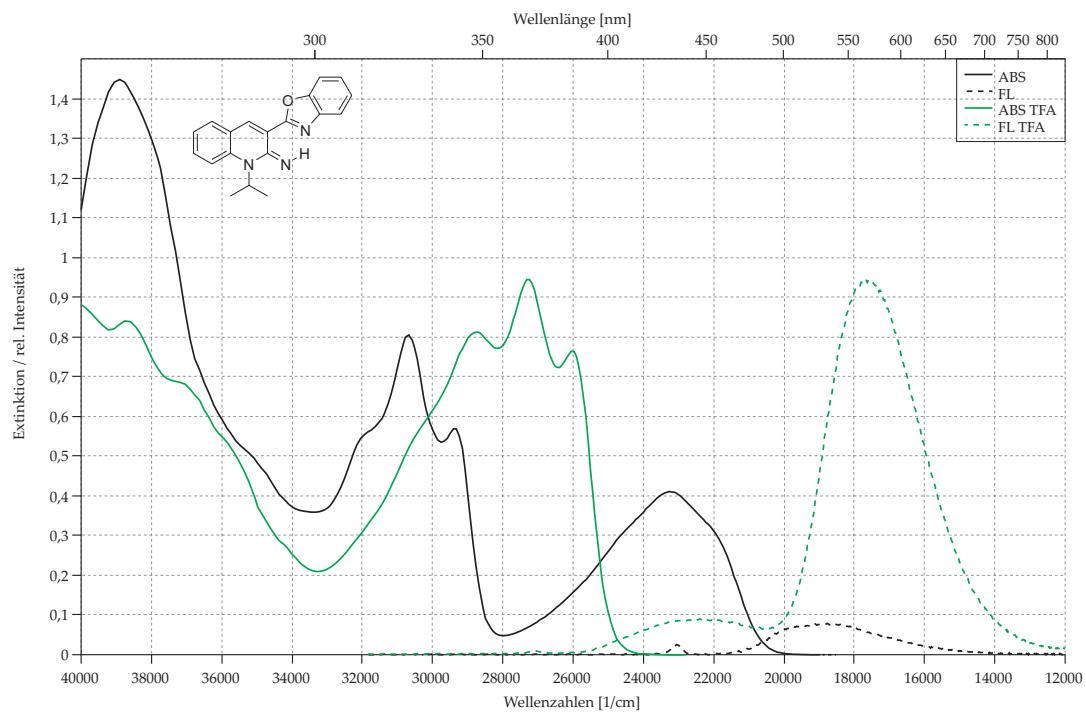
6.4.1 3-(Benzothiazol-2-yl)-1-isopropylchinolin-2-imin 167



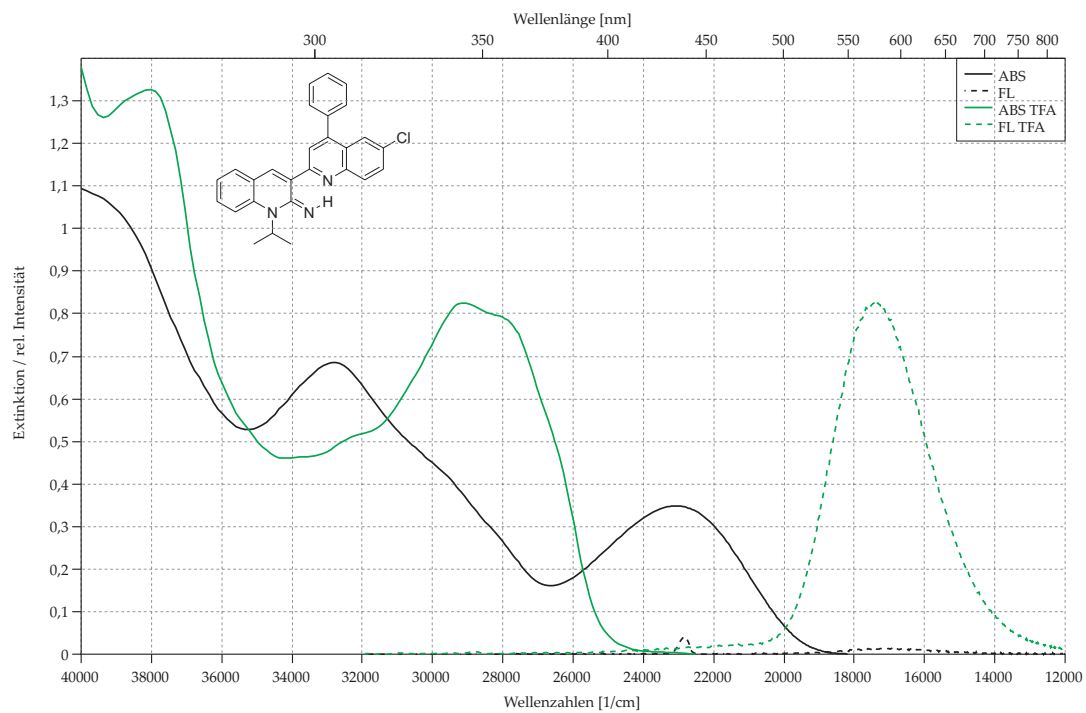
6.4.2 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-1-isopropylchinolin-2-imin 168



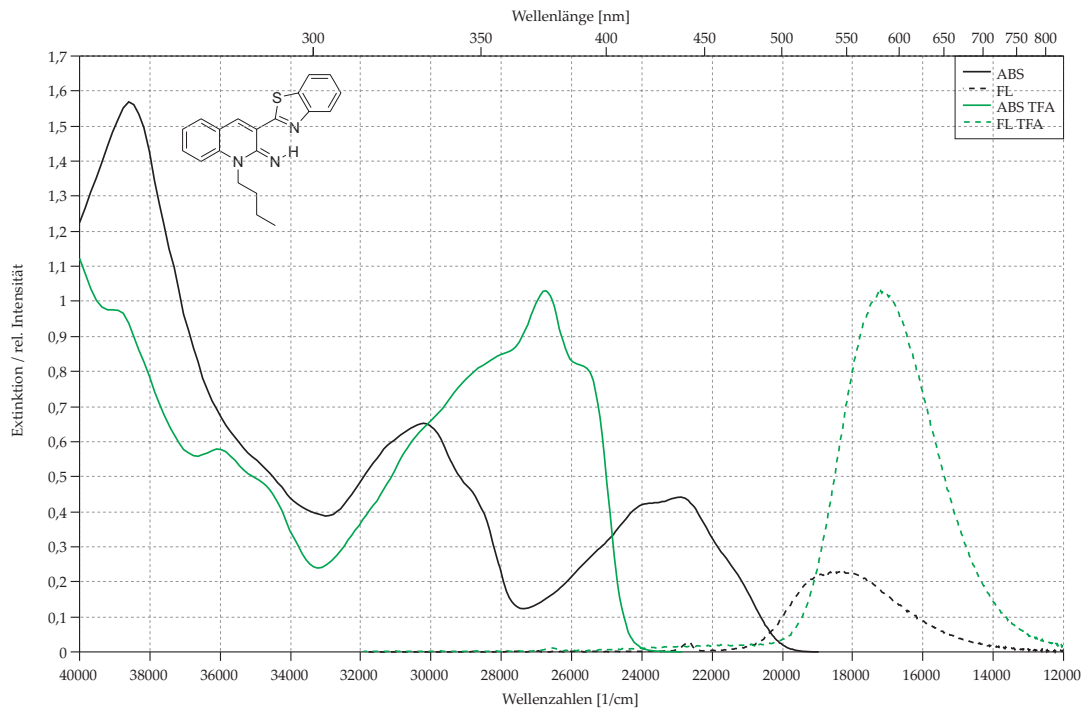
6.4.3 3-(Benzoxazol-2-yl)-1-isopropylchinolin-2-imin 169



6.4.4 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-1-isopropylchinolin-2-imin 170



6.4.5 3-(Benzothiazol-2-yl)-1-(n-butyl)chinolin-2-imin 171



7 Spektroskopische Daten der H-Chelate

Im Folgenden sind die Maxima der Absorption ($\tilde{\nu}_{max}^{abs}$ bzw. λ_{max}^{abs}), die Maxima der dualen Fluoreszenzen ($\tilde{\nu}_1^{fl}$ bzw. λ_1^{fl} und $\tilde{\nu}_2^{fl}$ bzw. λ_2^{fl}), die Gesamtquantenausbeuten (ϕ_{FI}) sowie die Quantenausbeuten der „blauen“ und „roten“ Fluoreszenz (ϕ_{blau} bzw. ϕ_{rot}) der H-Chelate (#) tabellarisch zusammengestellt. Verbindungen, bei denen eine Einstrahlwellenlänge verwendet wurde, bei der die Referenzsubstanz nur eine kleine Extinktion zeigt, sind mit einem Stern gekennzeichnet (vgl. Abschnitt *Fluoreszenzquantenausbeuten*, Seite xiv).

Da die „neutralen“ Verbindungen nur sehr schwach fluoreszieren und deshalb Aussagen bezüglich der Quantenausbeuten zu sehr fehlerbehaftet wären, beziehen sich die Daten ausschließlich auf die protonierten H-Chelate.

In der letzten Tabellenspalte ist das Verhältnis der Intensitäten der „roten“ (I_{F,λ_2}) zur „blauen“ (I_{F,λ_1}) Fluoreszenz (falls das entsprechende H-Chelat beide Emissionen zeigt) aufgetragen. Das Verhältnis ist >1 bei dominierender „roter“ Fluoreszenz. Kann nur „rote“ Fluoreszenz beobachtet werden, ist „rot“ in die Tabelle eingetragen. Das Verhältnis ist <1 bei dominierender „blauer“ Fluoreszenz. Kann nur „blaue“ Fluoreszenz beobachtet werden, ist „blau“ in die Tabelle eingetragen.

Die Daten entstammen Messungen in DCM; um die protonierte Form zu erhalten, wurden 5 μ l TFA zu 2,5 ml einer $1 - 3 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung zugegeben. Nur die Verbindung **141** wurde in Acetonitril/Schwefelsäure gemessen. Zur besseren Übersicht sind Verbindungen mit identischer Substituion der Donatorseite in Blöcken zusammengefasst.

#	$\tilde{\nu}_{max}^{abs}$	(λ_{max}^{abs})	ϕ_{FI}	$\tilde{\nu}_1^{fl}$	(λ_1^{fl})	$\phi_{„blau“}$	$\tilde{\nu}_2^{fl}$	(λ_2^{fl})	$\phi_{„rot“}$	$\frac{I_{F,\lambda_2}}{I_{F,\lambda_1}}$
80	23752	(421)	21%	22007	(451)	5%	15752	(627)	16%	4,67
81	23363	(428)	42%	21093	(474)	30%	16112	(613)	12%	0,61
82	23583	(424)	18%	21439	(447)	5%	15861	(618)	13%	4,52
83	22830	(438)	42%	20571	(460)	42%	-	-	-	„blau“
84	24212	(413)	42%	22060	(435)	37%	16855	(589)	5%	0,19
85*	24751	(404)	2%	-	-	-	16671	(600)	2%	„rot“
86*	24629	(406)	1%	-	-	-	15888	(630)	1%	„rot“
87*	25709	(389)	13%	-	-	-	17911	(558)	13%	„rot“
88*	25250	(396)	1%	22439	(442)	1%	-	-	-	„blau“
89*	25002	(400)	24%	22275	(447)	2%	17075	(577)	22%	16,59
90	23754	(421)	26%	22007	(450)	5%	15916	(620)	21%	6,04

7 Spektroskopische Daten der H-Chelate

#	$\tilde{\nu}_{max}^{abs}$	(λ_{max}^{abs})	ϕ_{Fl}	$\tilde{\nu}_1^{fl}$	(λ_1^{fl})	$\phi_{„blau“}$	$\tilde{\nu}_2^{fl}$	(λ_2^{fl})	$\phi_{„rot“}$	$\frac{I_{E\lambda_2}}{I_{E\lambda_1}}$
91	23311	(429)	54%	21044	(452)	39%	16256	(612)	15%	0,57
92	23585	(424)	32%	21289	(448)	7%	15916	(617)	25%	4,97
93	24155	(414)	44%	22007	(438)	40%	16793	(580)	4%	0,16
94	23697	(422)	28%	22113	(452)	6%	15833	(620)	22%	5,71
95	23311	(429)	50%	20996	(452)	36%	16112	(609)	14%	0,56
96	23585	(424)	26%	21389	(448)	8%	16028	(616)	18%	5,18
97	24155	(414)	45%	22007	(438)	41%	16917	(580)	4%	0,15
98*	24450	(409)	1%	-	-	-	16520	(605)	1%	„rot“
99	23697	(422)	30%	21849	(451)	6%	15806	(618)	24%	5,66
100	23309	(429)	46%	21044	(452)	33%	16198	(614)	13%	0,47
101	23585	(424)	34%	21389	(449)	8%	15944	(619)	26%	4,83
102	24155	(413)	45%	21901	(438)	41%	16917	(581)	4%	0,17
103*	24510	(408)	1%	-	-	-	16343	(612)	1%	„rot“
104	23641	(423)	26%	21849	(451)	6%	15725	(627)	20%	4,98
105	23256	(430)	46%	20996	(452)	31%	16141	(613)	15%	0,71
106	23530	(425)	32%	22007	(450)	8%	15861	(621)	24%	4,38
107	24039	(416)	41%	22275	(444)	37%	17107	(585)	4%	0,16
108*	24331	(411)	1%	-	-	-	16824	(595)	1%	„rot“
109	23641	(423)	27%	22060	(453)	6%	15944	(627)	21%	3,79
110	23256	(430)	45%	20948	(454)	31%	16141	(614)	14%	0,68
111	23530	(425)	31%	22060	(453)	7%	15916	(620)	24%	5,03
112	24039	(416)	43%	22275	(445)	40%	16980	(589)	3%	0,14
113*	24211	(413)	1%	-	-	-	16401	(610)	1%	„rot“
114	23641	(423)	26%	21797	(453)	6%	15725	(628)	20%	4,74
115	23256	(430)	42%	20900	(453)	28%	16000	(614)	14%	0,68
116	23530	(425)	33%	21289	(452)	8%	15944	(622)	25%	4,62
117	24039	(416)	43%	22275	(442)	39%	17171	(582)	4%	0,15
118*	24939	(401)	1%	-	-	-	15806	(633)	1%	„rot“
119*	24936	(401)	3%	21289	(470)	0,5%	14736	(663)	2,5%	9,73
120	23473	(426)	6%	21044	(475)	2%	14929	(659)	4%	2,70
121	23752	(421)	4%	20996	(455)	0,5%	14689	(658)	3,5%	12,17
122	22936	(436)	16%	20342	(487)	14%	15052	(654)	2%	0,30
123	24214	(413)	12%	21289	(462)	10%	15433	(633)	2%	0,42
124*	25126	(398)	2%	-	-	-	16343	(612)	2%	„rot“
125	29155	(343)	1%	22007	(454)	0,3%	14411	(694)	0,7%	3,42
126	27470	(364)	2%	-	-	-	15252	(656)	2%	„rot“
127*	25639	(390)	11%	19728	(507)	9%	15384	(650)	2%	0,37
128	27024	(370)	2%	-	-	-	15433	(630)	2%	„rot“
129*	24876	(402)	46%	19685	(498)	46%	-	-	-	„blau“
130	27856	(359)	4%	21389	(468)	1,5%	15564	(621)	2,5%	2,31
131	28902	(346)	2%	-	-	-	16671	(600)	2%	„rot“

#	\tilde{v}_{max}^{abs}	(λ_{max}^{abs})	ϕ_{FI}	\tilde{v}_1^{fl}	(λ_1^{fl})	$\phi_{„blau“}$	\tilde{v}_2^{fl}	(λ_2^{fl})	$\phi_{„rot“}$	$\frac{I_{E,\lambda_2}}{I_{E,\lambda_1}}$
132	28329	(353)	2%	22113	(435)	0,2%	15671	(620)	1,8%	15,85
133	26383	(379)	5%	22138	(448)	0,3%	16028	(611)	4,7%	25,15
134*	25379	(394)	32%	19900	(492)	32%	-	-	-	„blau“
135*	26039	(384)	7%	21642	(453)	1,5%	15944	(606)	5,5%	4,22
136*	24631	(406)	68%	19601	(503)	68%	-	-	-	„blau“
137*	25511	(392)	5%	23061	(431)	1,5%	16431	(592)	3,5%	3,19
138	28819	(347)	7%	-	-	-	16732	(585)	7%	„rot“
139	28490	(351)	6%	-	-	-	16285	(601)	6%	„rot“
140*	25443	(393)	2%	21191	(470)	0,3%	15027	(648)	1,7%	8,44
141	26807	(373)	2%	21389	(468)	0,8%	16141	(620)	1,2%	1,66
142	26385	(379)	2%	21591	(463)	0,7%	16401	(610)	1,3%	1,69
143*	24939	(401)	25%	20252	(476)	21%	15202	(620)	4%	0,47
144*	25379	(394)	2%	21439	(452)	0,2%	15151	(644)	1,8%	14,53
145*	24332	(411)	39%	19900	(492)	39%	-	-	-	„blau“
146*	25907	(386)	8%	21642	(462)	6%	15671	(619)	2%	0,61
147	30581	(327)	4%	-	-	-	15752	(624)	4%	„rot“
148	29240	(342)	2%	22384	(447)	0,4%	15101	(637)	1,6%	10,55
149	24329	(411)	61%	23296	(430)	7%	18269	(538)	54%	7,22
150	24214	(413)	56%	23178	(430)	8%	18233	(543)	48%	5,45
151	24098	(415)	57%	23003	(434)	7%	18125	(547)	50%	6,07
152	23866	(419)	50%	21694	(438)	15%	18269	(534)	35%	2,11
153	23754	(421)	62%	19728	(497)	62%	-	-	-	„blau“
154	24571	(407)	68%	23597	(422)	68%	-	-	-	„blau“
155	27326	(366)	19%	-	-	-	17171	(570)	19%	„rot“
156	27023	(371)	5%	-	-	-	17334	(556)	5%	„rot“
157	26957	(371)	11%	-	-	-	16886	(573)	11%	„rot“
158	23310	(429)	8%	21013	(471)	0,5%	15485	(636)	7,5%	30,43
159	26881	(372)	4%	21642	(457)	4%	-	-	-	„blau“
160*	24936	(401)	1%	-	-	-	15617	(640)	1%	„rot“
KA17	26453	(396)	3%	21954	(436)	0,2%	15861	(613)	2,8%	18,81
167	26664	(375)	20%	-	-	-	16980	(589)	20%	„rot“
168	26244	(381)	22%	21289	(453)	1,5%	17139	(574)	20,5%	16,49
169	27184	(386)	29%	21797	(429)	3%	17334	(564)	26%	10,40
170	29070	(344)	24%	-	-	-	17669	(566)	24%	„rot“
171	26735	(374)	24%	-	-	-	17075	(586)	24%	„rot“

8 Diskussion

8.1 Überblick

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen diskutiert. Aufgabe der vorliegenden Dissertation war es, die Lage des Tautomerengleichgewichts $Ia \rightleftharpoons Ib$ durch Substitutionen am Heteroaromaten systematisch zu beeinflussen. Tautomerenform Ia zeigt „blaue“ Fluoreszenz, Ib ist für die „rote“ Emission verantwortlich. (Abbildung 8.1).

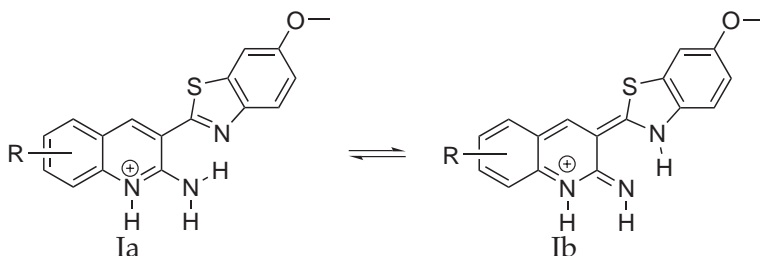


Abbildung 8.1 – Tautomerengleichgewicht $Ia \rightleftharpoons Ib$ im angeregten Zustand

Die Tautomerenform Ib zeigt wegen der Doppelbindung der C–C-Brücke zwischen den aromatischen Teilsystemen deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeuten, da die strahlungslosen Desaktivierungsmöglichkeiten durch Rotationen an Bedeutung verlieren. Zeigt eine Verbindung also keine oder nur eine sehr schwache „rote“ Fluoreszenz, so ist dies ein Hinweis darauf, daß das Tautomerengleichgewicht in diesem Fall mit Sicherheit auf Seiten der für die „blaue“ Emission verantwortlichen Tautomerenform Ia liegt.

Trägt hingegen bei einer Verbindung die „blaue“ Emission nur einen geringen Teil zur Fluoreszenzquantenausbeute bei, so läßt sich bei niedriger Gesamtfluoreszenzquantenausbeute nicht sagen, daß das Tautomerengleichgewicht auf Seiten der für die „rote“ Fluoreszenz verantwortlichen Form Ib liegt. Es läßt sich in diesem Fall mit Gewißheit lediglich sagen, daß die Fluoreszenzquantenausbeute der Tautomerenform Ia deutlich schlechter ist als die der Tautomerenform Ib.

Erst bei einer anteiligen Fluoreszenzquantenausbeute von $> 50\%$ kann man sagen, daß das Tautomerengleichgewicht $Ia \rightleftharpoons Ib$ dieser Verbindung sicher auf Seiten der entsprechenden Tautomerenform liegt (in mindestens dem gemessenen Prozentsatz).

8.2 H-Chelate








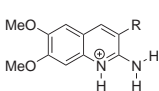
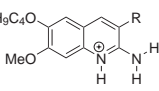
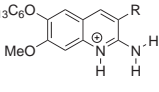
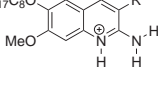
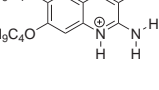
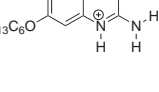
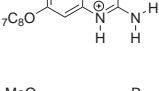
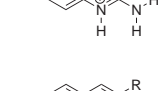
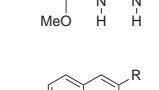
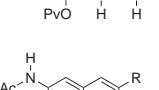
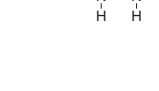
R =							
	21% 2,89 (80)	42% 0,61 (81)	18% 2,50 (82)	42% < 0,1 (83)	42% 0,19 (84)	2% > 20 (85)	1% > 20 (86)
	26% 6,04 (90)	54% 0,57 (91)	32% 4,97 (92)	-	44% 0,16 (93)	-	-
	28% 5,71 (94)	50% 0,56 (95)	26% 5,18 (96)	-	45% 0,15 (97)	1% „rot“ (98)	-
	30% 5,66 (99)	46% 0,47 (100)	34% 4,83 (101)	-	45% 0,17 (102)	1% „rot“ (103)	-
	26% 4,98 (104)	46% 0,71 (105)	32% 4,38 (106)	-	41% 0,16 (107)	1% „rot“ (108)	-
	27% 3,79 (109)	45% 0,68 (110)	31% 5,03 (111)	-	43% 0,14 (112)	1% „rot“ (113)	-
	26% 4,74 (114)	42% 0,68 (115)	33% 4,62 (116)	-	43% 0,15 (117)	1% „rot“ (118)	-
	3% 9,73 (119)	6% 2,70 (120)	4% 12,17 (121)	16% 0,22 (122)	12% 0,3 (123)	2% „rot“ (124)	1% 3,42 (125)
	2% „rot“ (126)	11% 0,37 (127)	2% „rot“ (128)	46% „blau“ (129)	4% 1,70 (130)	2% „rot“ (131)	2% 15,85 (132)
	5% 25,15 (133)	32% „blau“ (134)	7% 4,22 (135)	68% < 0,1 (136)	5% 3,19 (137)	7% „rot“ (138)	6% „rot“ (139)
	2% 8,44 (140)	25% 0,47 (143)	2% 14,53 (144)	39% „blau“ (145)	8% 0,61 (146)	4% „rot“ (147)	2% 10,55 (148)

Tabelle 8.1 – Angegeben sind die RT-Fluoreszenzquantenausbeuten in DCM, das Verhältnis der Intensitäten der „roten“ zur „blauen“ Fluoreszenz (vgl. Kapitel 7, Seite 109), sowie in Klammern die Bezeichnung der entsprechenden H-Chelate.

8.2.1 Variation des 3-Substituenten

6'-^tButylbenzothiazol-2-yl-Substitution

Ersetzt man das 6'-H-Atom im Benzothiazol-2-yl-Substituenten durch eine ^tButyl-Gruppe, so ändern sich die Fluoreszenzquantenausbeuten erwartungsgemäß kaum. Auch das Verhältnis der „roten“ zur „blauen“ Fluoreszenz ist auf vergleichbarem Niveau, mit deutlich größerem Anteil der „roten“ Emission.

6'-Methoxybenzothiazol-2-yl-Substitution

Ersetzt man das 6'-H-Atom im Benzothiazol-2-yl-Substituenten dagegen durch eine Methoxy-Gruppe, so steigen die Fluoreszenzquantenausbeuten deutlich an. Dies ist einem drastischen Anstieg der anteiligen Quantenausbeute der „blauen“ Fluoreszenz zuzuschreiben, wie sich auch deutlich am Verhältnis der „roten“ zur „blauen“ Fluoreszenz erkennen läßt: War bei Benzothiazol-2-yl- bzw. 6'-^tButylbenzothiazol-2-yl-Substitution die „rote“ Fluoreszenz deutlich dominierend, so ist nun die „blaue“ Fluoreszenz dominant (Abbildung 8.2).

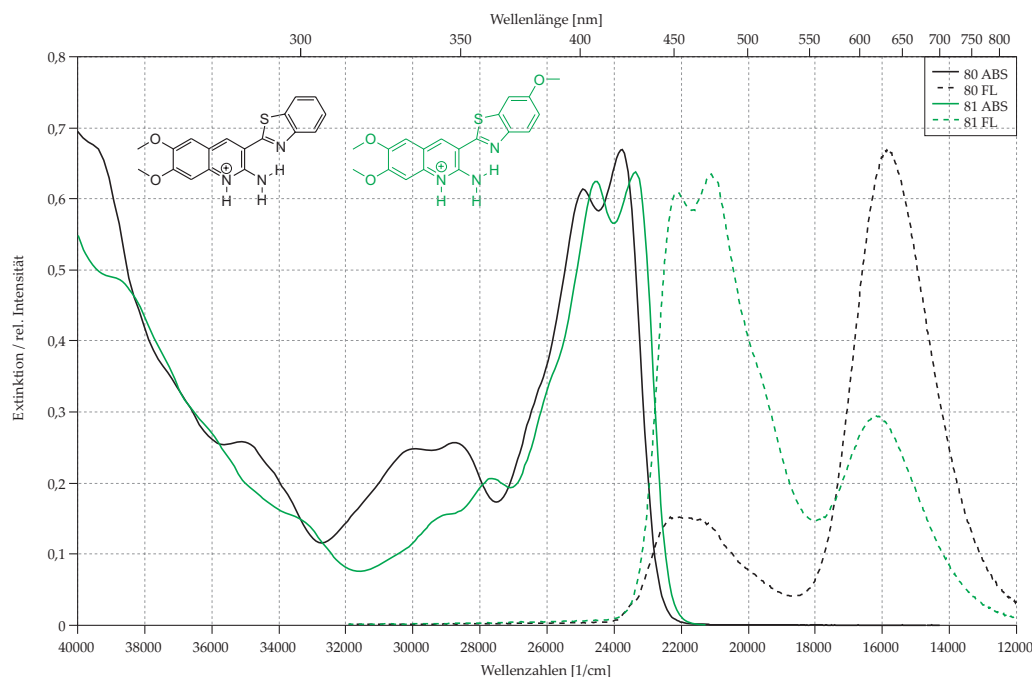


Abbildung 8.2 – Einfluß der Substitution des 6'-H-Atoms durch eine Methoxy-Gruppe auf das Verhältnis der „blauen“ zur „roten“ Fluoreszenz, gezeigt am Beispiel der Verbindungen 80 und 81.

Der Grund hierfür liegt nicht unbedingt in einer Verschiebung der Lage des Tautomerengleichgewichts $Ia \rightleftharpoons Ib$ zugunsten der für die „blaue“ Fluoreszenz verantwortlichen Form Ia (Abbildung 8.3).

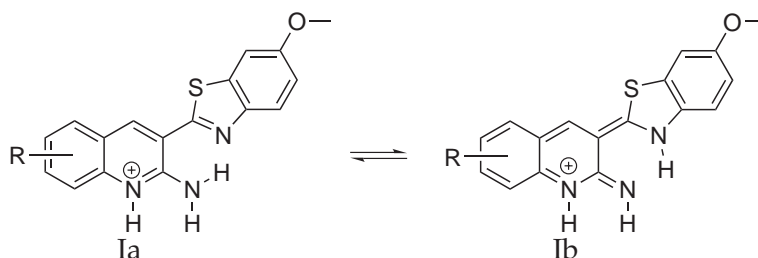


Abbildung 8.3 – Tautomerengleichgewicht $Ia \rightleftharpoons Ib$ im angeregten Zustand

Der 6'-Methoxy-Substituent übt im angeregten Zustand einen auf die C–C-Brücke der heterocyclischen Teilsysteme gerichteten elektronenschiebenden Effekt aus, der zu einem partiellen Doppelbindungscharakter führt. Dadurch verlieren strahlungslose Desaktivierungskanäle an Bedeutung, die bei den 3-Benzothiazol-2-yl-substituierten H-Chelaten der Grund der schlechten Fluoreszenzquantenausbeuten der zur „blauen“ Fluoreszenz führenden Tautomerenformen waren (Abbildung 8.4).

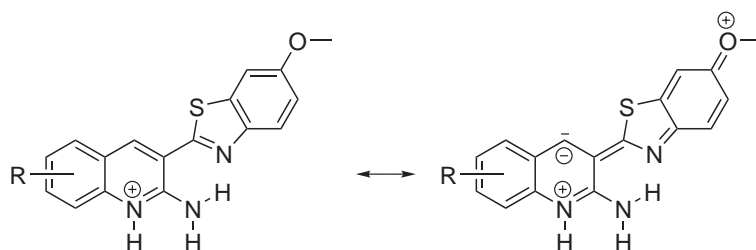


Abbildung 8.4 – Einfluß des 6'-Methoxy-Substituenten auf die C-C-Brücke zwischen den beiden aromatischen Teilsystemen, gezeigt am Beispiel einer der möglichen mesomeren Grenzformen.

Der Einfluß des elektronenschiebenden Effekts der 6'-Methoxy-Gruppe auf die C–C-Brücke der zur „roten“ Fluoreszenz führenden Tautomerenform Ib ist durch die Doppelbindung zwischen den beiden aromatischen Teilsystemen dagegen sehr gering. Betrachtet man die Quantenausbeuten der „roten“ Emissionen, zeigt sich sogar, daß diese deutlich schlechter sind als bei den 3-Benzothiazol-2-yl-substituierten H-Chelaten: Die Änderung des Verhältnisses der „roten“ zur „blauen“ Fluoreszenz ist also nicht alleine im Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute der „blauen“ Emission begründet.

Benzoxazol-2-yl-Substitution

Ersetzt man die Benzothiazol-2-yl- durch eine Benzoxazol-2-yl-Gruppe, tauscht also formal ein Schwefel- gegen ein Sauerstoffatom, so steigt die Fluoreszenzquantenausbeute deutlich an. Allerdings sinken die Fluoreszenzquantenausbeuten der „roten“ Emissionen deutlich, die „blauen“ Emissionen dominieren (Abbildung 8.5).

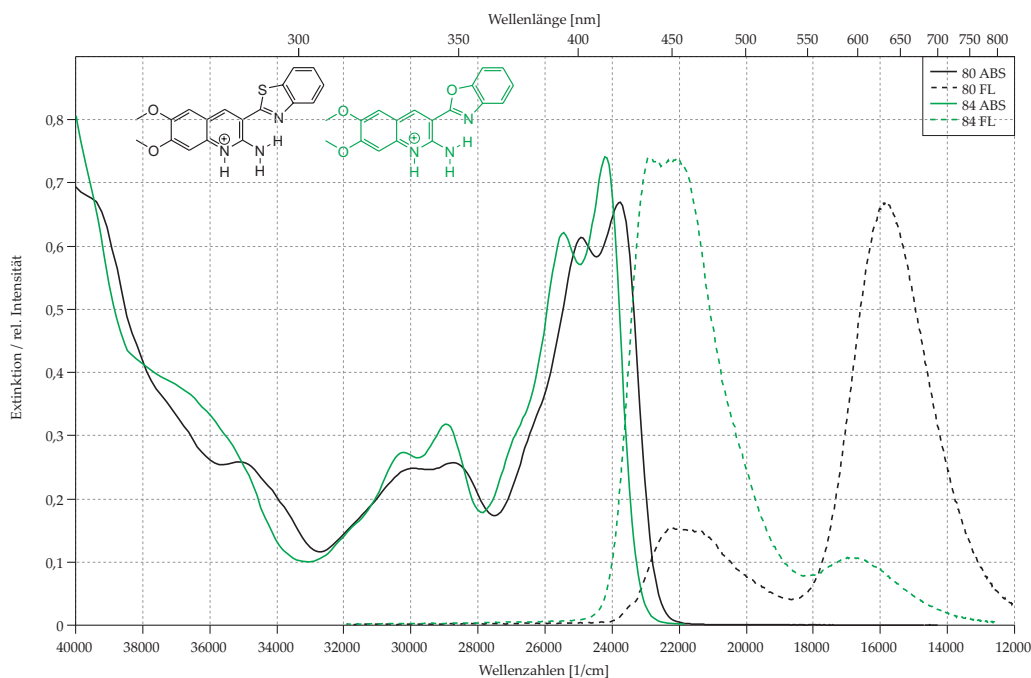


Abbildung 8.5 – Einfluß der Substitution des Schwefel- durch ein Sauerstoffatom auf das Verhältnis der „blauen“ zur „roten“ Fluoreszenz, gezeigt am Beispiel der Verbindungen **80** und **84**.

Dieses Verhalten läßt sich leicht erklären: Durch die deutlich größere Elektronegativität des Sauerstoffatoms wird die Elektronendichte am Stickstoffatom verringert.

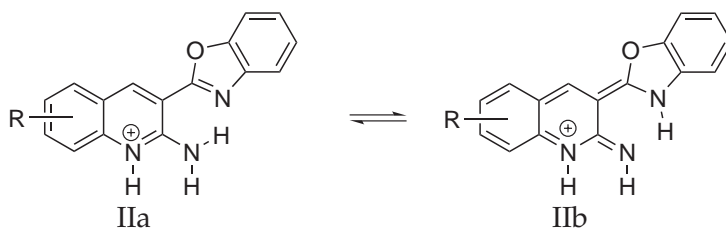


Abbildung 8.6 – Tautomerengleichgewicht $\text{IIa} \rightleftharpoons \text{IIb}$ im angeregten Zustand

8 Diskussion

Die Basizität sinkt und dadurch die Fähigkeit durch intramolekularen Protonentransfer ein Proton zu binden. Das Tautomerengleichgewicht $\text{IIa} \rightleftharpoons \text{IIb}$ befindet sich also auf Seiten der für die „blaue“ Fluoreszenz verantwortlichen Form IIa (Abbildung 8.6).

Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl-Substitution

Anneliert man an das aromatische System des Benzothiazol-2-yl-Substituenten einen Benzolring, geht man also zum Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl-Substituenten über, sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute der „roten“ Emission und es kann kaum noch „rote“ Fluoreszenz beobachtet werden (Abbildung 8.7).

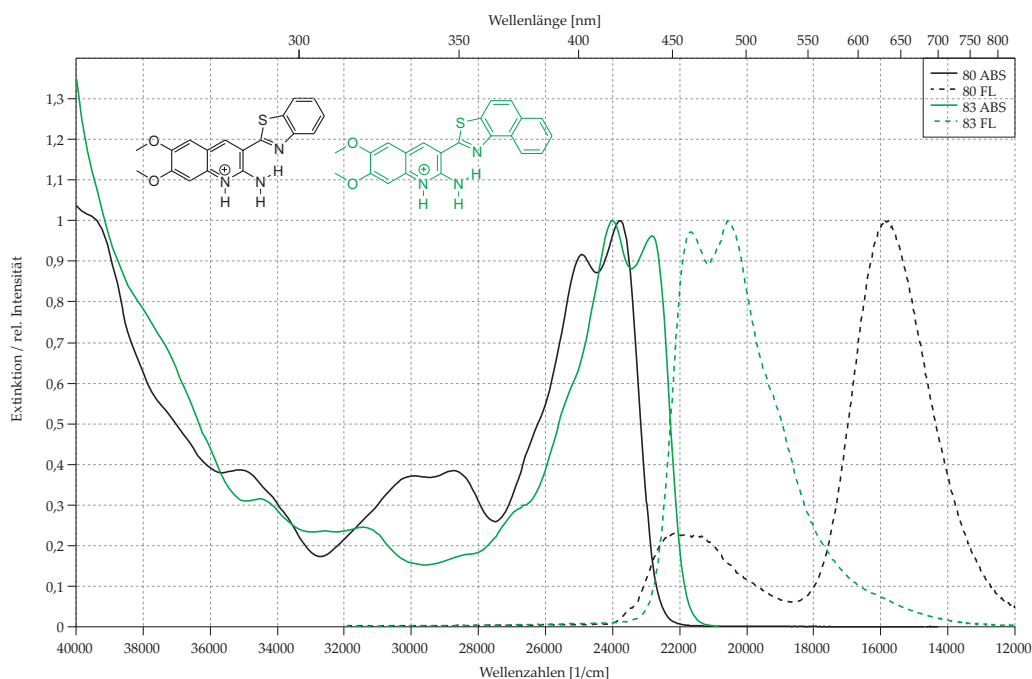


Abbildung 8.7 – Einfluß der Substitution der Benzothiazol-2-yl- durch die Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl-Gruppe auf das Verhältnis der „blauen“ zur „roten“ Fluoreszenz, gezeigt am Beispiel der Verbindungen 80 und 83.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten dieser Verbindungen sind allerdings sehr hoch und gehören von allen dargestellten H-Chelaten jeweils zu den höchsten, **136** hat in Acetonitril mit $\phi = 77\%$ die höchste Fluoreszenzquantenausbeute aller dargestellter H-Chelate überhaupt.

Chinolin-2-yl- bzw. 6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl-Substitution

Geht man zum Chinolin-2-yl-Substituenten über, so erhält man ausschließlich „rote“ Fluoreszenz, unabhängig von der Substitution der Donatorseite: Eine Beobachtung, die schon in der Diss. Kammerer [16] gemacht wurde. Ist an 3-Stellung 6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl verknüpft, so dominiert weiterhin die „rote“ Fluoreszenz, je nach Substitution der Donatorseite kann allerdings auch „blaue“ Fluoreszenz beobachtet werden. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind bei diesen H-Chelaten allerdings allesamt sehr schwach und liegen unabhängig von der Substitution der Donatorseite zwischen 1 und 2%. Eine Ausnahme bilden die 7-Methoxy-8-pivaloyloxy-substituierten H-Chelate: Hier liegen die Fluoreszenzquantenausbeuten bei 6%.

Der Grund, daß bei diesen Verbindungen nur „rote“ Fluoreszenz beobachtet werden kann, liegt allerdings nicht darin, daß sich die Lage des Tautomerengleichgewichts $\text{IIIa} \rightleftharpoons \text{IIIb}$ weit auf Seiten der für die „rote“ Fluoreszenz verantwortlichen Form IIIb befinden würde, vielmehr sind die Fluoreszenzquantenausbeuten beider Tautomeren derart niedrig, daß im Falle der Form IIIa gar keine Fluoreszenz beobachtet werden kann. Die Tautomerform IIIb scheint nur deshalb eine schwache Fluoreszenz zu zeigen, weil die Doppelbindung der C–C-Brücke zwischen den beiden aromatischen Teilsystemen die strahlungslose Desaktivierung durch Torsion reduziert (Abbildung 8.8).

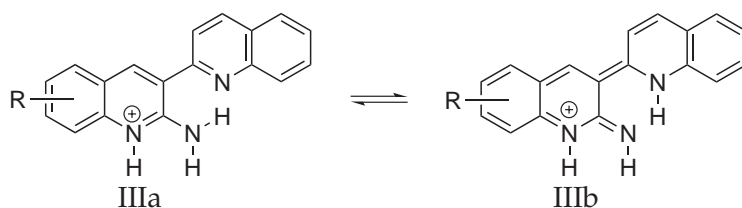


Abbildung 8.8 – Tautomerengleichgewicht $\text{IIIa} \rightleftharpoons \text{IIIb}$ im angeregten Zustand

8.2.2 Variation der 6,7,8-Substituenten

6,7-Dialkoxy-Substitution

Die unsubstituierte Kammerer-Verbindung **KA17** zeigt eine Fluoreszenzquantenausbeute von 3%. Durch die 6,7-Alkoxy-Substitutionen steigen die Fluoreszenzquantenausbeuten der „roten“ Emissionen auf etwa 20%.

Da auch die Fluoreszenzquantenausbeuten der „blauen“ Emissionen steigen, werden die Verhältnisse der Intensitäten der „roten“ zu „blauen“ Fluoreszenzen schlechter (Abbildung 8.9).

8 Diskussion

Erwartungsgemäß zeigen sich bei Variation der Alkylreste keine Unterschiede bei den optischen Eigenschaften der Verbindungen, lediglich die Löslichkeit wird beeinflusst. So lassen sich die Dibutoxy-, Dihexyloxy- bzw. Dioctyloxy-substituierten H-Chelate in Ethanol umkristallisieren, die entsprechenden Dimethoxy-substituierten Verbindungen hingegen nicht.

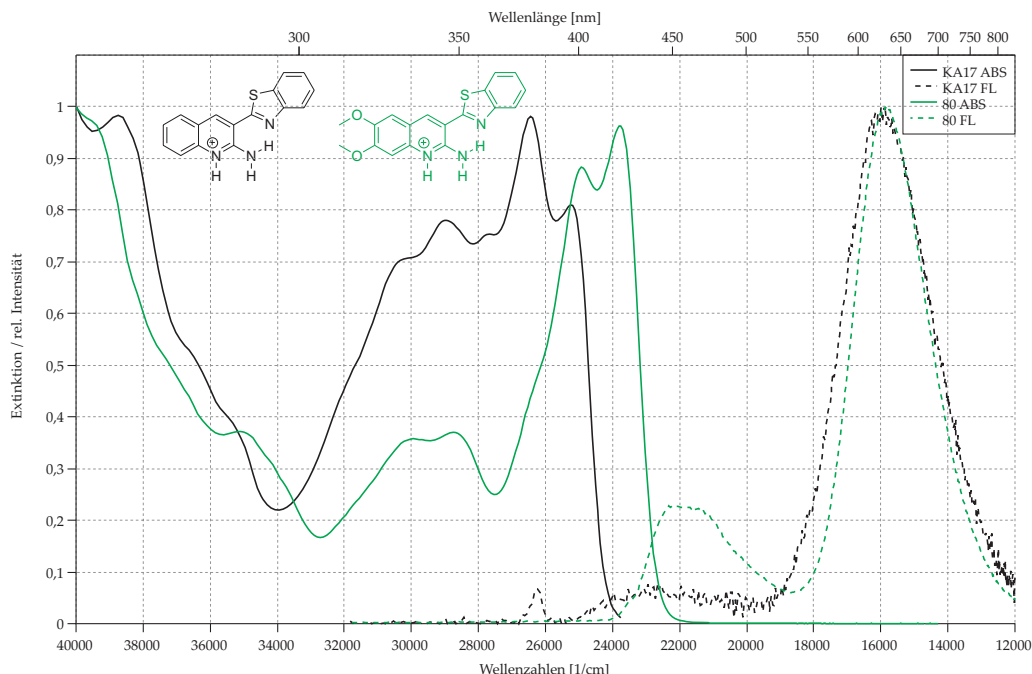


Abbildung 8.9 – Einfluß der 6,7-Dialkoxy-Substitution auf das Verhältnis der „blauen“ zur „roten“ Fluoreszenz, gezeigt am Beispiel der Verbindungen KA17 und 80.

6-Methoxy-Substitution

Im Gegensatz zur 6,7-Dimethoxy-Substitution werden bei einer Monomethoxy-Substitution an 6-Stellung keine großen Auswirkungen auf die Emissions-Eigenschaften der H-Chelate beobachtet. Die Fluoreszenzquantenausbeute der substituierten Verbindung **119** ist mit 3% identisch mit der der unsubstituierten Kammerer-Verbindung. Lediglich die Maxima der Fluoreszenzen sind längerwellig verschoben, da **119** entsprechend längerwellig absorbiert (Abbildung 8.10).

Vergleicht man die 6-Methoxy-substituierten mit den zusätzlich an 7-Stellung einen Methoxy-Substituenten tragenden Verbindungen, zeigt sich deutlich, daß das Fehlen des 7-Methoxy-Substituenten zu einem deutlichen Einbruch der Fluoreszenzquantenausbeuten führt. Im angeregten Zustand wirken Methoxy-Substituenten als starke Elektronendonoren und erhöhen mesomer die Elektronendichte im Aromaten. Ein Methoxy-Substituent an 7-Stellung übt Einfluß auf die C–C-Brücke zwischen den

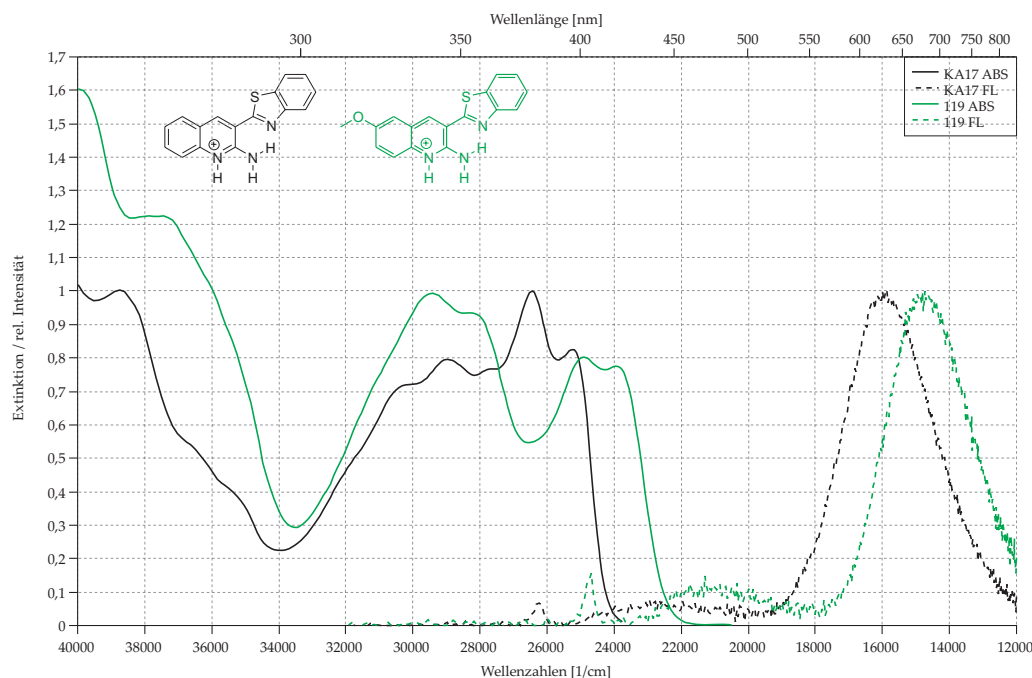


Abbildung 8.10 – Einfluß der 6-Methoxy-Substitution auf das Verhältnis der „blauen“ zur „roten“ Fluoreszenz, gezeigt am Beispiel der Verbindungen KA17 und I19.

beiden aromatischen Teilsystemen der H-Chelate aus und verstärkt die Bindungsfestigkeit. Durch den nun partiellen Doppelbindungscharakter ist die Beweglichkeit der beiden aromatischen Teilsysteme zueinander eingeschränkt und die strahlungslosen Desaktivierungskanäle verlieren an Bedeutung, die Fluoreszenzquantenausbeute steigt (Abbildung 8.11).

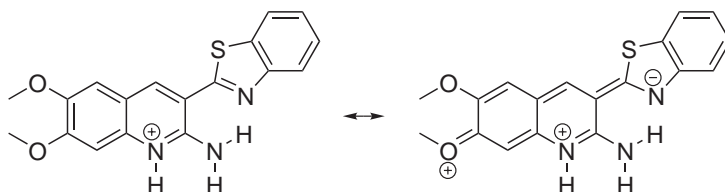


Abbildung 8.11 – Einfluß des 7-Methoxy-Substituenten auf die C-C-Brückenbindung der beiden aromatischen Teilsysteme des H-Chelaten **80** im angeregten Zustand

Fehlt der 7-Methoxy-Substituent, führt dies gerade bei der für die „blaue“ Fluoreszenz verantwortlichen Tautomerenform IVa zu strahlungsloser Desaktivierung, die Fluoreszenzquantenausbeuten sinken (Abbildung 8.12).

Durch die Doppelbindung zwischen den beiden aromatischen Teilsystemen, ist die Quantenausbeute der für die „rote“ Fluoreszenz verantwortlichen Tautomerenform

8 Diskussion

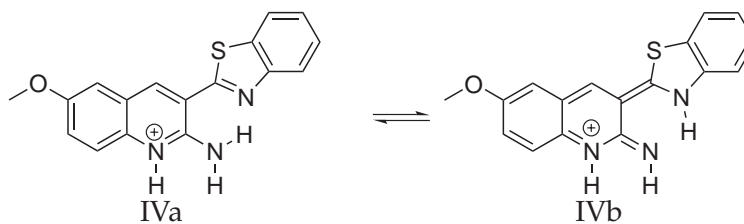


Abbildung 8.12 – Tautomerengleichgewicht IVa \rightleftharpoons IVb des H-Chelats **119** im angeregten Zustand

IVb deutlich höher. Deshalb haben die 6-Methoxy-substituierten H-Chelate ein größeres Verhältnis der „roten“ zur „blauen“ Fluoreszenz als die entsprechenden 6,7-Dimethoxy-substituierten Verbindungen. Dies allerdings auf Kosten der Fluoreszenzquantenausbeuten, die teilweise um den Faktor 8 niedriger liegen.

8-Methoxy-Substitution

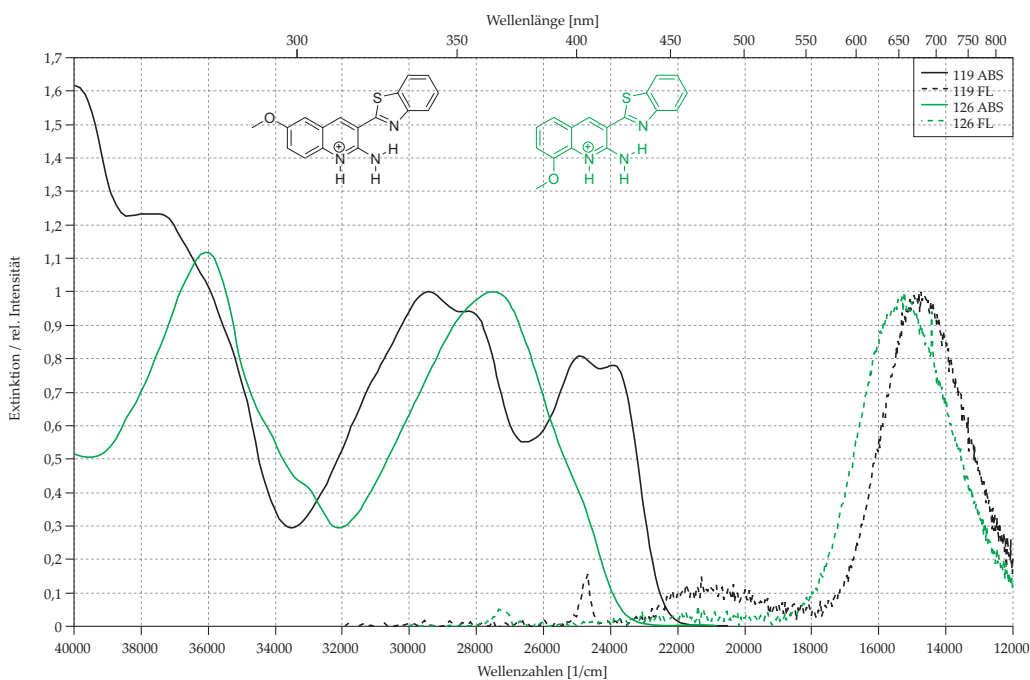


Abbildung 8.13 – Unterschied der Methoxy-Substitution an 6- bzw. 8-Stellung auf das Verhältnis der „blauen“ zur „roten“ Fluoreszenz, gezeigt am Beispiel der Verbindungen **119** und **126**.

Ersetzt man statt des Wasserstoffatoms an 6-Stellung, das an 8-Stellung durch einen Methoxy-Substituenten, so hat dies keinen großen Einfluß auf die Emissions-Eigenschaften. Dies war auch zu erwarten, üben doch Substituenten an diesen beiden

Positionen mesomer ähnliche Effekte auf den Aromaten aus. Durch das Fehlen des 7-Methoxy-Substituenten sind auch bei den 8-Methoxy-substituierten H-Chelaten die Fluoreszenzquantenausbeuten sehr gering und liegen auf ähnlichem Niveau wie die der 6-Methoxy-substituierten Verbindungen. Lediglich die Fluoreszenzquantenausbeuten der für die „blaue“ Fluoreszenz verantwortlichen Tautomeren sind bei 8-Methoxy-Substitution noch niedriger als bei 6-Methoxy-Substitution. Deshalb ist das Verhältnis der „roten“ gegenüber der „blauen“ Fluoreszenzen noch deutlicher auf Seiten der langwelligen Emissionen (Abbildung 8.13).

Ausnahmen bilden die H-Chelate **127** (6'-Methoxybenzothiazol-2-yl-Substituent an 3-Stellung) bzw. **129** (Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl-Substituent an 3-Stellung): Diese zeigen gegenüber den 6-Methoxy-substituierten Pendants eine deutliche Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute der „blauen“ Emission.

7-Methoxy-8-pivaloyloxy-Substitution

Um zu zeigen, daß ein 7-Methoxy-Substituent zu hohen Fluoreszenzquantenausbeuten führt, sollten gezielt derart substituierte H-Chelate dargestellt werden. Allerdings konnten 7-Methoxy-substituierte H-Chelate synthetisch nicht erhalten werden. Es gelang aber die Darstellung von 7-Methoxy-8-pivaloyloxy-substituierten H-Chelate. Durch die Pivaloyl-Schutzgruppe sollte erreicht werden, daß der 8-Substituent keinen elektronenschiebenden Effekt auf die Verbindung ausüben kann.

Die Quantenausbeuten steigen gegenüber den 6- bzw. 8-Methoxy-substituierten H-Chelaten durch den 7-Methoxy-Substituenten erwartungsgemäß an, sind aber noch immer deutlich kleiner als bei den 6,7-Dialkoxy-substituierten Verbindungen und liegen - mit zwei Ausnahmen - deutlich unter 10%. Die Ursache dafür dürfte in der großen Beweglichkeit der Pivaloylschutzgruppe liegen, wodurch sich dieser Verbindungsklasse zusätzliche Wege der strahlungslosen Desaktivierung eröffnen.

Außergewöhnlich hohe Fluoreszenzquantenausbeuten zeigen die Verbindungen **134** und **136**, wobei letztere in Acetonitril mit 77% die höchste Quantenausbeute aller dargestellten H-Chelate überhaupt erreicht. Angesichts der schlechten Quantenausbeuten der restlichen 7-Methoxy-8-pivaloyloxy-substituierten H-Chelate ist dies überraschend, doch zeigen Verbindungen mit 6'-Methoxybenzothiazol-2-yl- und Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl-Substituenten in ihren Reihen (also beim Vergleich der an 6,7,8-Stellung gleichsubstituierten Verbindungen) generell hohe Fluoreszenzquantenausbeuten.

6-Acetamino-Substitution

Ersetzt man in 6-Stellung den Methoxy- durch einen Acetamino-Substituenten, hat dies auf die optischen Eigenschaften der H-Chelate keine großen Auswirkungen.

8 Diskussion

Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind deutlich unter 10% und liegen auf dem Niveau der 6-Methoxy-substituierten Verbindungen. Ausnahmen hierbei bilden wieder die mit 6'-Methoxybenzothiazol-2-yl- und Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl-substituierten H-Chelate, die mit 25% (**143**) bzw. 39% (**145**) deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeuten zeigen.

Fazit

Gute Quantenausbeuten werden, bis auf die angesprochenen Ausnahmen, generell bei den 6,7-Dialkoxy-substituierten Verbindungen erhalten. Hauptgrund dafür ist der 7-Alkoxy-Substituent, der im angeregten Zustand durch seinen elektronenschiebenden Effekt auf die Festigkeit der C-C-Brückenbindung der beiden aromatischen Teilsysteme der H-Chelate wirkt und dadurch die strahlungslose Desaktivierung durch Torsionsschwingungen an Bedeutung verliert. Fehlt der 7-Alkoxy-Substituent, brechen - im Vergleich - die Fluoreszenzquantenausbeuten deutlich ein.

Vergleicht man die 3-Substituenten bezüglich ihres Einflusses auf die Fluoreszenzquantenausbeuten, so zeigt sich, daß die 6'-Substitution des Benzothiazol-2-yl-Substituenten mit einer Methoxy-Gruppe zu deutlich gesteigerter Fluoreszenzquantenausbeute führt. Da H-Chelate mit einem 3-Benzoxazol-2-yl-Substituenten ebenfalls sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten zeigen, sollte dieser Effekt durch eine 6'-Substitution weiter gesteigert werden können. Die Synthese solcher 6'-Methoxybenzoxazol-2-yl-substituierten H-Chelate steht aus. Eine Steigerung der Quantenausbeuten wäre auch durch Austausch der Methoxy- gegen Dimethylamino-Substituenten zu erwarten.

Eine Aussage über die Lage der Tautomerengleichgewichte läßt sich nicht treffen, da die Fluoreszenzquantenausbeuten hierfür zu niedrig liegen. Allein bei Verbindung **136**, die in Acetonitril nur eine „blaue“ Emission mit einer Fluoreszenzquantenbeute von 77% zeigt, läßt sich mit Gewißheit sagen, daß das Tautomerengleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite der für die „blaue“ Fluoreszenz verantwortlichen Tautomerform liegt.

8.2.3 Sonderfälle

3-(Benzothiazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (**140**)

Um zu zeigen, daß von 6-Acetamino-substituierten H-Chelaten die Acetyl-Schutzgruppe entfernt werden kann und das freie Amin für Umsetzungen zur Verfügung steht, wurde 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (**140**) herangezogen. Das entschützte H-Chelat **141** wurde mit Decylbromid zu **142** umgesetzt.

Sowohl das freie als auch das alkylierte Amin zeigen ähnliche Fluoreszenzquantenausbeuten wie das Acetamino-substituierte H-Chelat. Allerdings ist lediglich beim acetylgeschützten Amin die „blaue“ Fluoreszenz sehr schwach ausgeprägt: Entfernt man die Acetylschutzgruppe, so steigen die Quantenausbeuten der „blauen“ zuungunsten der „roten“ Emissionen sowohl bei der Amino- als auch bei der Decylamino-Verbindung deutlich an.

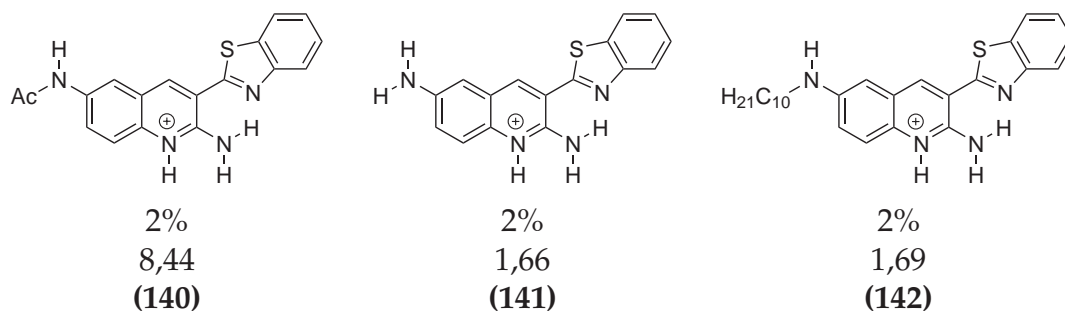


Tabelle 8.2 – Angegeben sind die RT-Fluoreszenzquantenausbeuten in DCM, das Verhältnis der Intensitäten der „roten“ zur „blauen“ Fluoreszenz (vgl. Kapitel 7, S. 109), sowie in Klammern die Bezeichnung der entsprechenden H-Chelate.

Pyridin- bzw. Pyrimidin-Substitution an 3-Stellung

Es wurden 6,7-Dimethoxy-substituierte H-Chelate dargestellt, mit an 3-Stellung verknüpften Pyridin- bzw. Pyrimidin-Substituenten.

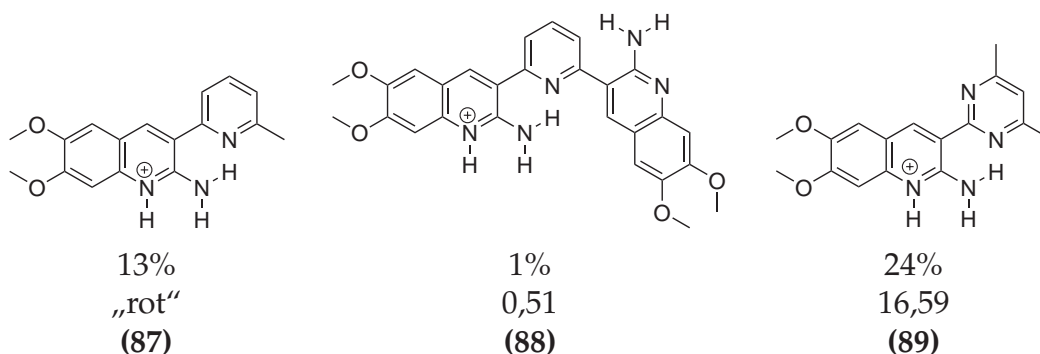


Tabelle 8.3 – Angegeben sind die RT-Fluoreszenzquantenausbeuten in DCM, das Verhältnis der Intensitäten der „roten“ zur „blauen“ Fluoreszenz (vgl. Kapitel 7, Seite 109), sowie in Klammern die Bezeichnung der entsprechenden H-Chelate.

Befindet sich ein 6-Methylpyridin-2-yl-Substituent (**87**) an 3-Stellung, so wird lediglich rote Fluoreszenz beobachtet. Die Quantenausbeute hierbei beträgt 13%.

Ersetzt man an der Pyridingruppe den Methyl- durch einen 6,7-Dimethoxy-2-aminochinolin-3-yl-Substituenten (**88**), beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute lediglich noch 1%. Anteilige „rote“ Fluoreszenz kann hierbei kaum beobachtet werden. Grund für die schlechten Fluoreszenzquantenausbeuten ist die räumliche Anordnung des Moleküls: Durch die sterisch anspruchsvollen Gruppen eröffnen sich dem H-Chelat viele Möglichkeiten zur strahlungslosen Desaktivierung.

Ersetzt man im Pyridin-Substituenten ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom, führt also an 3-Stellung eine 4,6-Dimethylpyrimid-2-yl-Gruppe ein (**89**), wird eine Fluoreszenzquantenausbeute von 22% erreicht. Im Gegensatz zum 6-Methylpyrid-2-yl-Substituent (**87**) wird eine schwache „blaue“ Emission mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 2% beobachtet.

8.3 Pivaloylierung der 2-Aminogruppe

Substituiert man die 2-Aminogruppe mit einem Pivaloylrest, so ist bei Raumtemperatur trotz des möglichen Tautomerengleichgewichts $Va \rightleftharpoons Vb \rightleftharpoons Vc$ im Grundzustand keine Fluoreszenz nachweisbar (Abbildung 8.14).

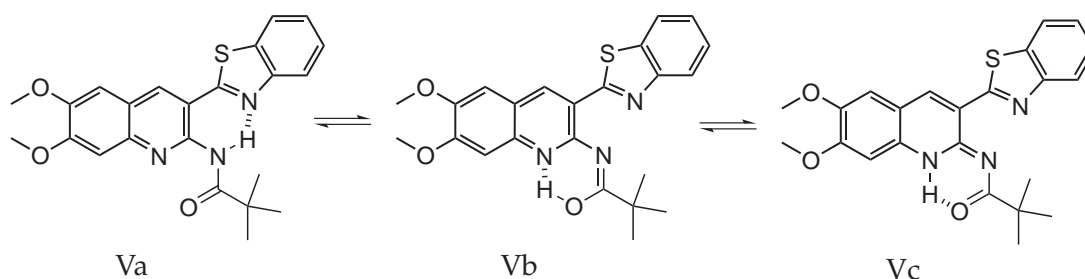


Abbildung 8.14 – Zusätzliches Tautomerengleichgewicht $Va \rightleftharpoons Vb \rightleftharpoons Vc$ der pivaloylierten H-Chelate, gezeigt am Beispiel der Verbindung **149**

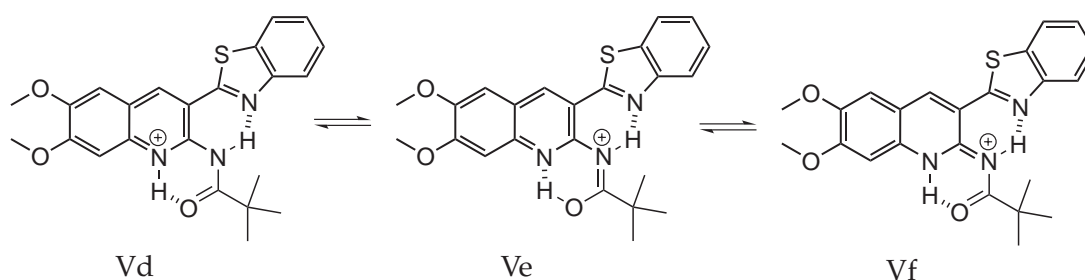


Abbildung 8.15 – Mögliches Tautomerengleichgewicht $Vd \rightleftharpoons Ve \rightleftharpoons Vf$ nach Protonierung

Protonierung führt zu einer weiteren Wasserstoffbrückenbindung, wobei das Tautomerengleichgewicht $Vd \rightleftharpoons Ve \rightleftharpoons Vf$ möglich wird: Durch die Wasserstoffbrückenbin-

8.3 Pivaloylierung der 2-Aminogruppe

dungen werden die strahlungslosen Desaktivierungen stark eingeschränkt, dies führt zu erhöhter Quantenausbeute im Vergleich zu den nicht pivaloylierten H-Chelaten (Abbildung 8.15).

Im angeregten Zustand stellt sich das Tautomerengleichgewicht $V_d/V_e/V_f \rightleftharpoons V_g$ ein (Abbildung 8.16).

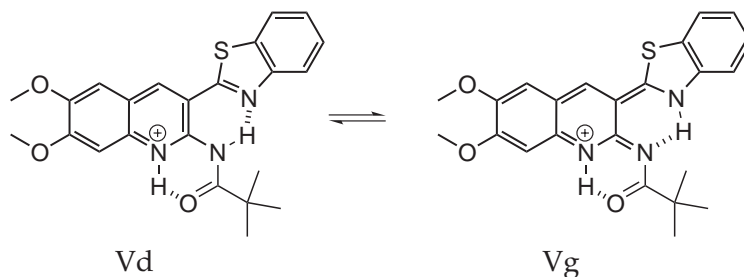


Abbildung 8.16 – Das Tautomerengleichgewicht $V_d \rightleftharpoons V_g$ der pivaloylierten H-Chelate im angeregten Zustand: Doppelte Wasserstoffbrückenbindungen führen zu hohen Quantenausbeuten

Durch die Pivaloylierung wird die Absorption der H-Chelate hypsochrom verschoben, dementsprechend auch die der Fluoreszenzen (Abbildung 8.17).

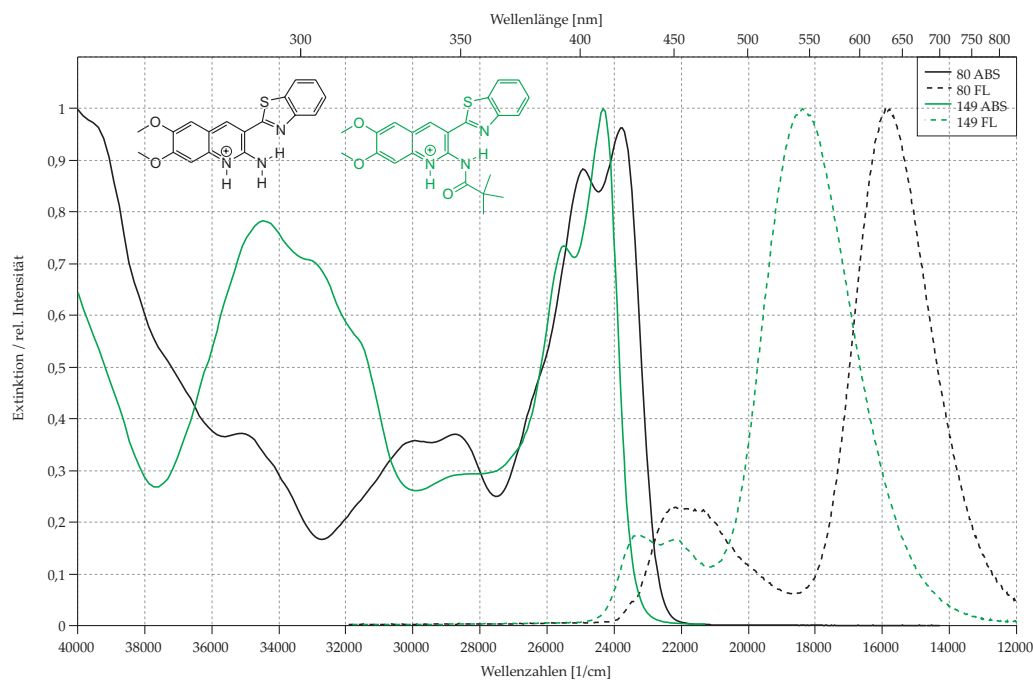


Abbildung 8.17 – Einfluß der Pivaloylierung auf die Lagen der Absorption bzw. Fluoreszenz, gezeigt am Beispiel der Verbindungen 80 und 149.

8 Diskussion

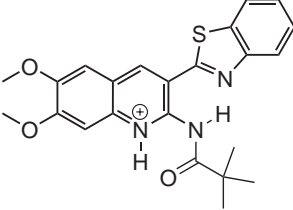
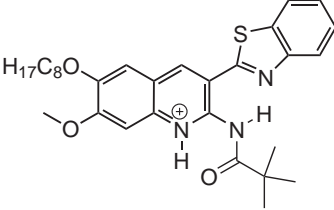
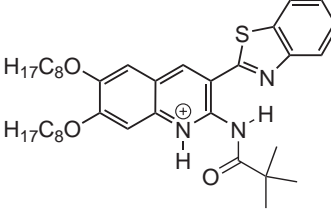
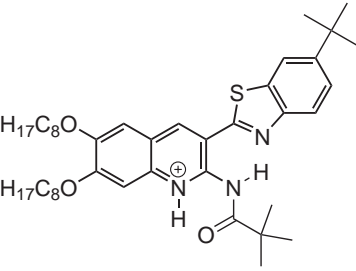
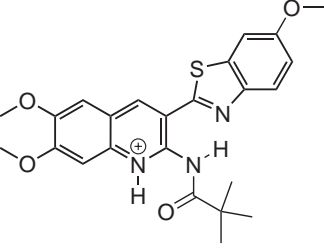
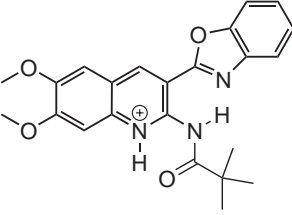
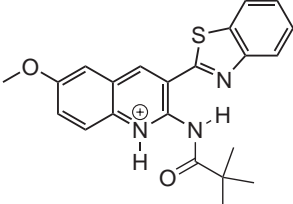
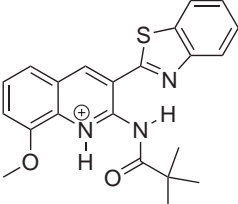
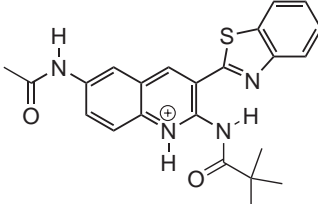
		
61% 7,22 (149)	56% 5,45 (150)	57% 6,07 (151)
		
50% 2,11 (152)	62% „blau“ (153)	68% „blau“ (154)
		
19% „rot“ (155)	5% „rot“ (156)	11% „rot“ (157)

Tabelle 8.4 – Angegeben sind die RT-Fluoreszenzquantenausbeuten in DCM, das Verhältnis der Intensitäten der „roten“ zur „blauen“ Fluoreszenz (vgl. Kapitel 7, Seite 109), sowie in Klammern die Bezeichnung der entsprechenden H-Chelate.

8.4 Acylierung bzw. Alkylierung der 2-Aminogruppe

Die Alkylierung der 2-Aminogruppe mit Alkylhalogeniden gelang nicht. Auch Umsetzungen der H-Chelate mit Aldehydderivaten zu 2-Imino-Verbindungen gelangen nicht. Da jedoch die Substitution mit Pivaloylchlorid gelang, konnten durch Hydrie-

8.4 Acylierung bzw. Alkylierung der 2-Aminogruppe

Die Acylierung der Carbonyl-Gruppe H-Chelate mit 2-Neopentylamin-Substituenten erhalten werden. Auf diesem Weg wurden die H-Chelate **158** und **160** dargestellt.

Führt die Pivaloylierung des H-Chelats **80** zu deutlich gesteigerter Fluoreszenzquantenausbeute (vgl. Abschnitt 8.3, Seite 126), so wird diese durch die Hydrierung wieder reduziert. Im Vergleich zur pivaloylierten Verbindung **149** zeigt das H-Chelat **158** mit 8% eine deutlich schlechtere Fluoreszenzquantenausbeute. Diese ist sogar deutlich schlechter als die des am Amin unsubstituierten H-Chelats **80** (Tabelle 8.5).

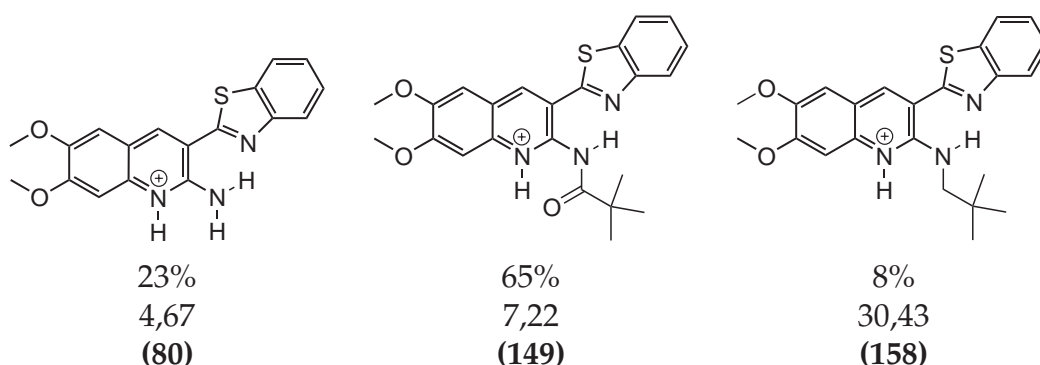


Tabelle 8.5 – Angegeben sind die RT-Fluoreszenzquantenausbeuten in DCM, das Verhältnis der Intensitäten der „roten“ zur „blauen“ Fluoreszenz (vgl. Kapitel 7, Seite 109), sowie in Klammern die Bezeichnung der entsprechenden H-Chelate.

Im Gegensatz zum am Amin unsubstituierten H-Chelat **80** zeigt die alkylierte Verbindung **158**, im Vergleich zur jeweiligen „roten“ Fluoreszenz, eine deutlich schlechtere Fluoreszenzquantenausbeute der „blauen“ Emission (Abbildung 8.18).

Der Grund dafür ist der sterisch anspruchsvolle Neopentylsubstituent: Durch ihn eröffnen sich neue Wege der strahlungslosen Desaktivierung, obwohl die Rotation der sekundären Aminogruppe erheblich schwerer gehen sollte als die Rotation der primären Aminogruppe. Dies führt zu einer deutlich schlechteren Fluoreszenzquantenausbeute der für die „blaue“ Emission verantwortlichen Form VIa. Die schlechte Gesamtfluoreszenzquantenausbeute zeigt, daß durch den Neopentyl-Substituenten auch bei der für die „rote“ Emission verantwortlichen Tautomerform VIb die strahlungslose Desaktivierung stark an Bedeutung gewinnt. Allerdings ist diese durch die Doppelbindung der C–C-Brücke zwischen den beiden aromatischen Teilsystemen nicht so drastisch ausgeprägt wie bei der Tautomerform VIa (Abbildung 8.19).

Entsprechendes Verhalten zeigt die Kammerer-Verbindung **KA17**. Die Pivaloylierung ergibt eine leicht gesteigerte Fluoreszenzquantenausbeute, die Hydrierung des H-Chelats **159** führt zur Verbindung **160**, die kaum noch Fluoreszenz zeigt (Tabelle 8.6).

8 Diskussion

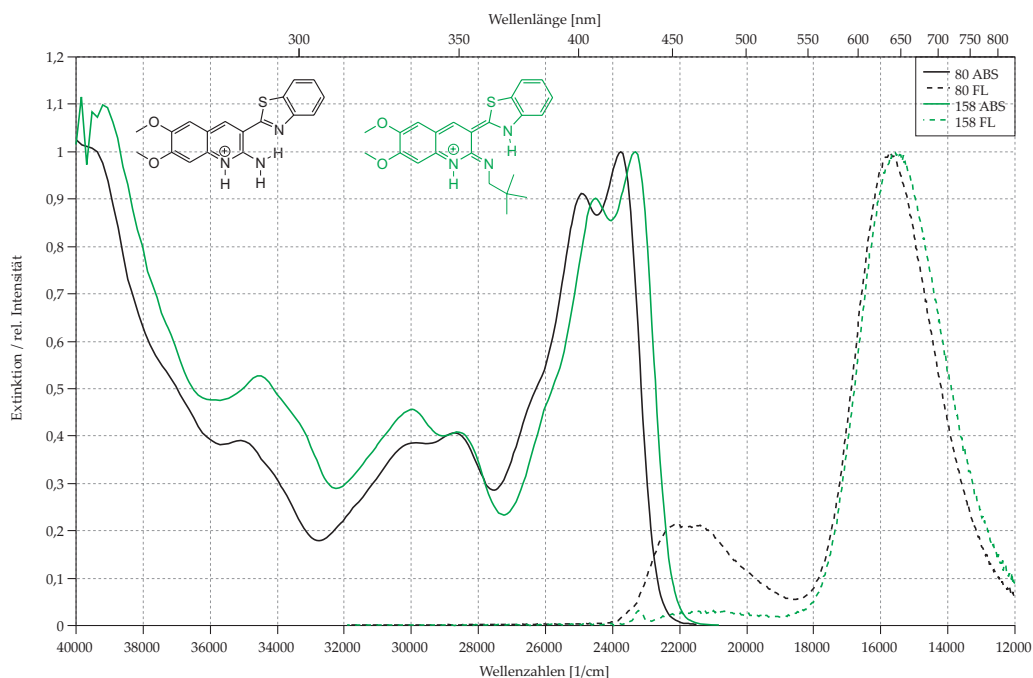


Abbildung 8.18 – Einfluß der Alkylierung der 2-Aminogruppe auf das Verhältnis der „blauen“ zur „roten“ Fluoreszenz, gezeigt am Beispiel der Verbindungen **80** und **158**.

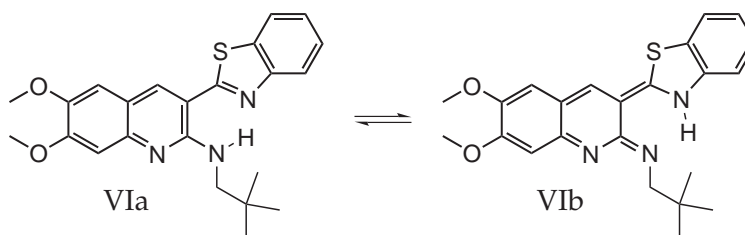


Abbildung 8.19 – Tautomerengleichgewicht $\text{VIa} \rightleftharpoons \text{VIb}$ des H-Chelats **158** im angeregten Zustand

Auch beim H-Chelat **160** zeigt sich: Der Neopentylsubstituent führt zu einer deutlich schlechteren Quantenausbeute der für die „blaue“ Emission verantwortlichen Form **VIIa** des Tautomerengleichgewichts $\text{VIIa} \rightleftharpoons \text{VIIb}$ (Abbildung 8.20).

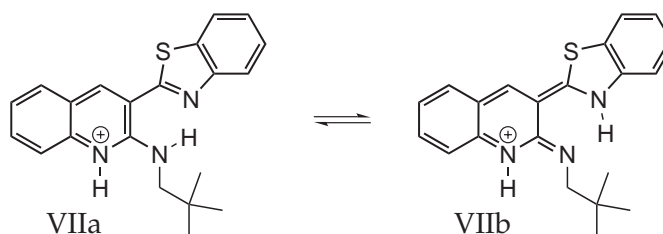


Abbildung 8.20 – Tautomerengleichgewicht des H-Chelats **160** im angeregten Zustand

8.4 Acylierung bzw. Alkylierung der 2-Aminogruppe

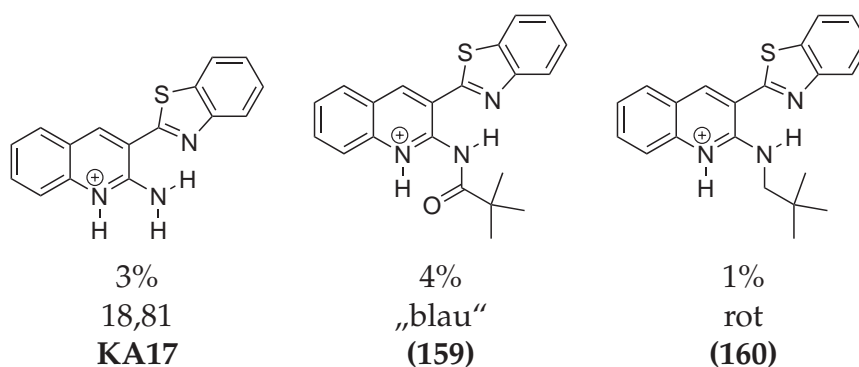


Tabelle 8.6 – Angegeben sind die RT-Fluoreszenzquantenausbeuten in DCM, das Verhältnis der Intensitäten der „roten“ zur „blauen“ Fluoreszenz (vgl. Kapitel 7, Seite 109), sowie in Klammern die Bezeichnung der entsprechenden H-Chelate.

Das Neopentyl-substituierte H-Chelat zeigt keine andere Lage des S_1 -Tautomerengleichgewichts als die Kammerer-Verbindung **KA17**. Der Grund für das stärkere Rauschen der Emission ist die Abnahme der Gesamtfluoreszenzquantenausbeute (Abbildung 8.21).

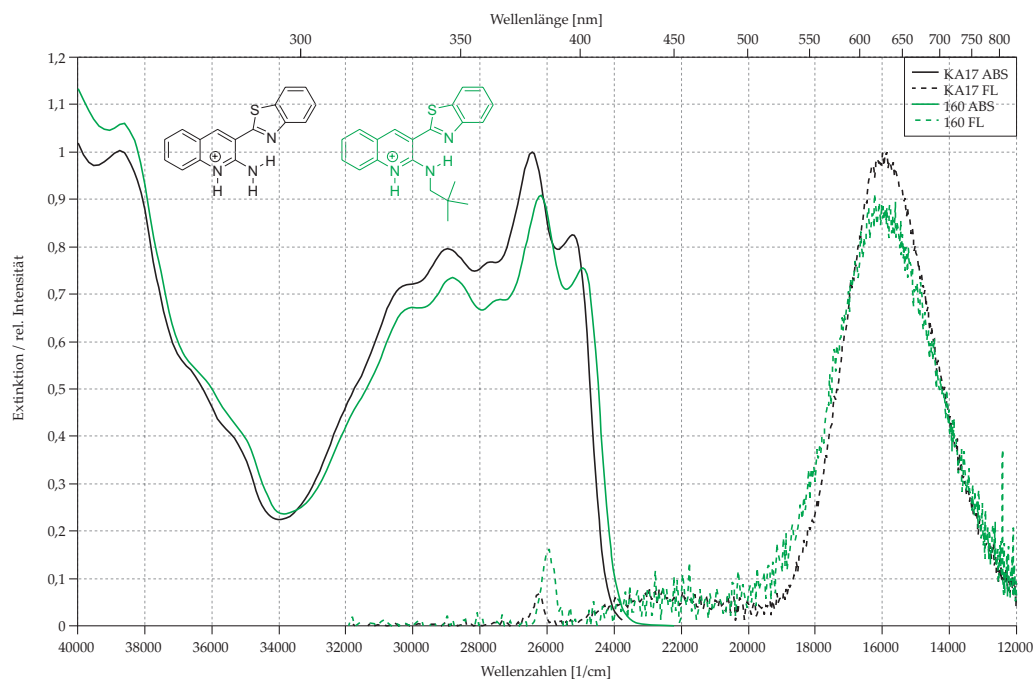


Abbildung 8.21 – Einfluß der Alkylierung der 2-Aminogruppe auf das Verhältnis der „blauen“ zur „roten“ Fluoreszenz, gezeigt am Beispiel der Verbindungen **KA17** und **160**.

8.5 Alkylierung des Chinolinstickstoffs der Donatorseite

Eine Alkylierung der H-Chelate an 1-Stellung führt zu deutlich höherer Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindungen. Im Vergleich mit der Kammerer-Verbindung **KA17** steigt durch die Substitution die Fluoreszenzquantenausbeute von 3 auf 20% beim alkylierten H-Chelat **167** (Tabelle 8.7).

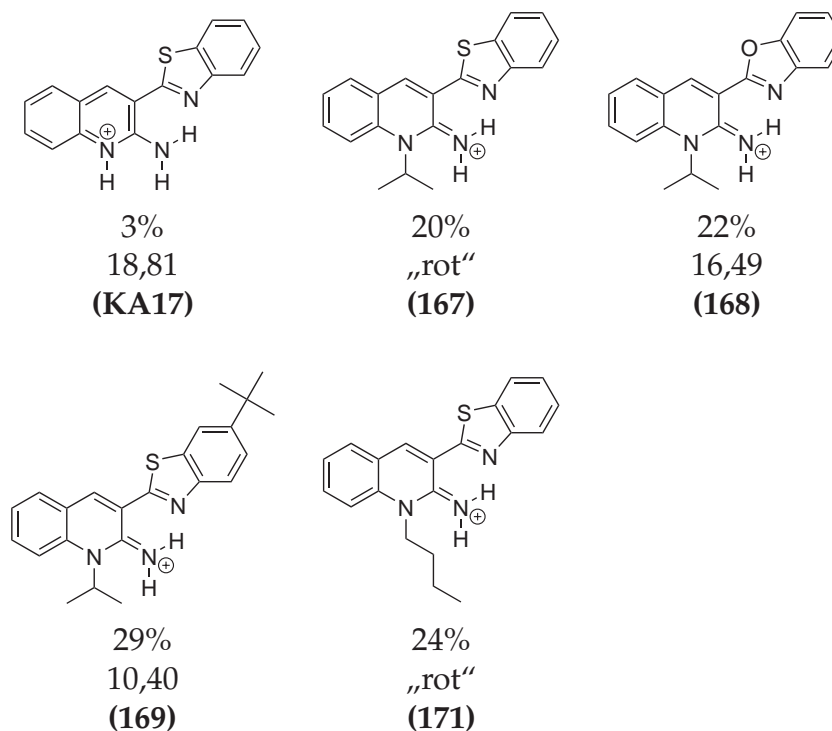


Tabelle 8.7 – Angegeben sind die RT-Fluoreszenzquantenausbeuten in DCM, das Verhältnis der Intensitäten der „roten“ zur „blauen“ Fluoreszenz (vgl. Kapitel 7, Seite 109), sowie in Klammern die Bezeichnung der entsprechenden H-Chelate.

Bemerkenswert hierbei ist, daß der hohen Fluoreszenzquantenausbeute nahezu ausschließlich „rote“ Emission zu Grunde liegt, die „blaue“ Fluoreszenz bei den an 1-Stellung alkylierten H-Chelaten keine große Bedeutung spielt (Abbildung 8.22).

Dies läßt sich nicht durch die hohe Beweglichkeit der Isopropyl-Gruppe erklären: Zwar eröffnen sich dadurch der für die „blaue“ Fluoreszenz verantwortlichen Tautomerform VIIIa des Tautomerengleichgewichts VIIIa \rightleftharpoons VIIIb neue Möglichkeiten zur strahlungslosen Desaktivierung, der Tautomerform VIIIb allerdings ebenso in gleichem Maß (Abbildung 8.23).

Beide Tautomerformen müßten daher schlechtere Fluoreszenzquantenausbeuten zeigen als die an 1-Stellung unsubstituierten Pendants. Offensichtlich ist dies nicht der

Fall. Die einzige Erklärung ist, daß das Tautomerengleichgewicht $\text{VIIIa} \rightleftharpoons \text{VIIIb}$ durch die Alkylierung weit auf die Seite der für die „rote“ Fluoreszenz verantwortlichen Form VIIIb verschoben wird.

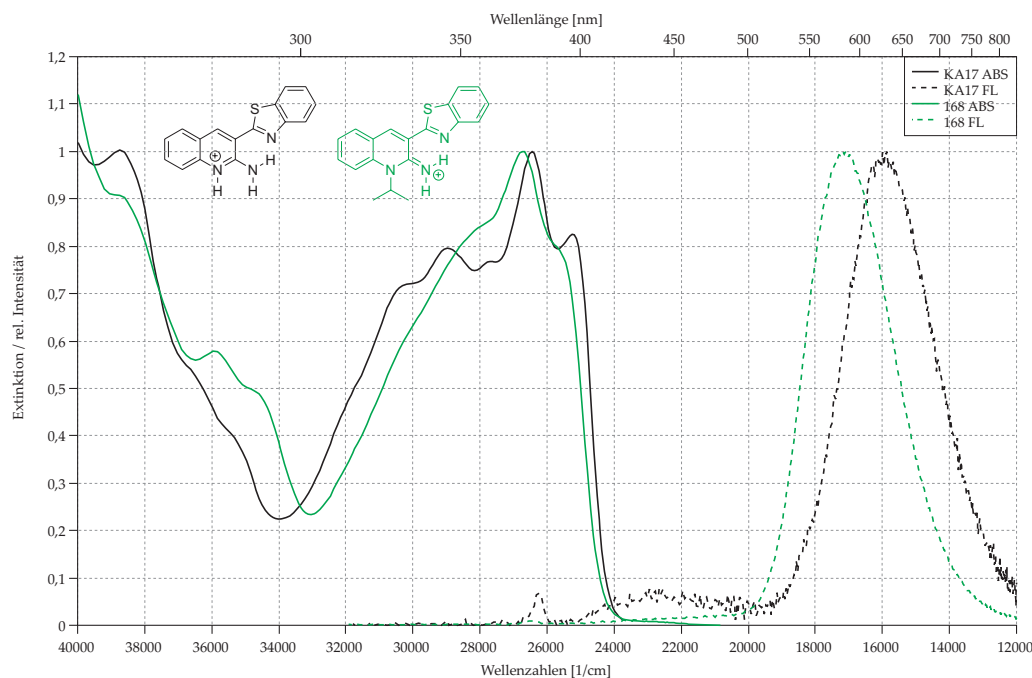


Abbildung 8.22 – Einfluß der Alkylierung an 1-Stellung auf das Verhältnis der „blauen“ zur „roten“ Fluoreszenz, gezeigt am Beispiel der Verbindungen KA17 und 167.

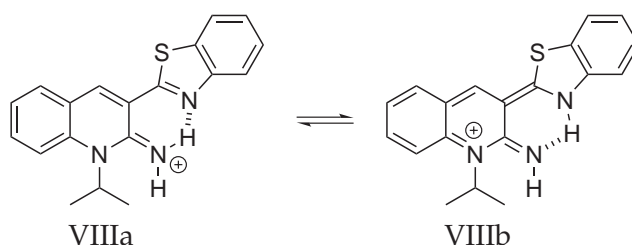


Abbildung 8.23 – Tautomerengleichgewicht $\text{VIIIa} \rightleftharpoons \text{VIIIb}$ des H-Chelats 167 im angeregten Zustand

8.6 Das Phänomen einer weißen Fluoreszenz

Bei den Fluoreszenzmessungen der H-Chelate wurde bemerkt, daß Lösungen der Verbindungen, die an 6,7-Stellung Dialkoxy- und an 3-Stellung 6'-Methoxybenzothiazol-2-yl-Substituenten tragen, bei direkter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 365 nm weißes Licht emittieren. Dies war überraschend, erschienen für das Auge

8 Diskussion

doch alle anderen H-Chelate in der Farbe der dominierenden Fluoreszenz, in „blau“ oder „rot“. Eine „Titration“ mit TFA ergab, daß durch Säurezugabe zwischen der „roten“ und „blauen“, eine dritte Fluoreszenzbande in Erscheinung tritt und die Lösung als Resultat eine Emission über den gesamten sichtbaren Bereich des Lichtes zeigt (Abbildung 8.24).

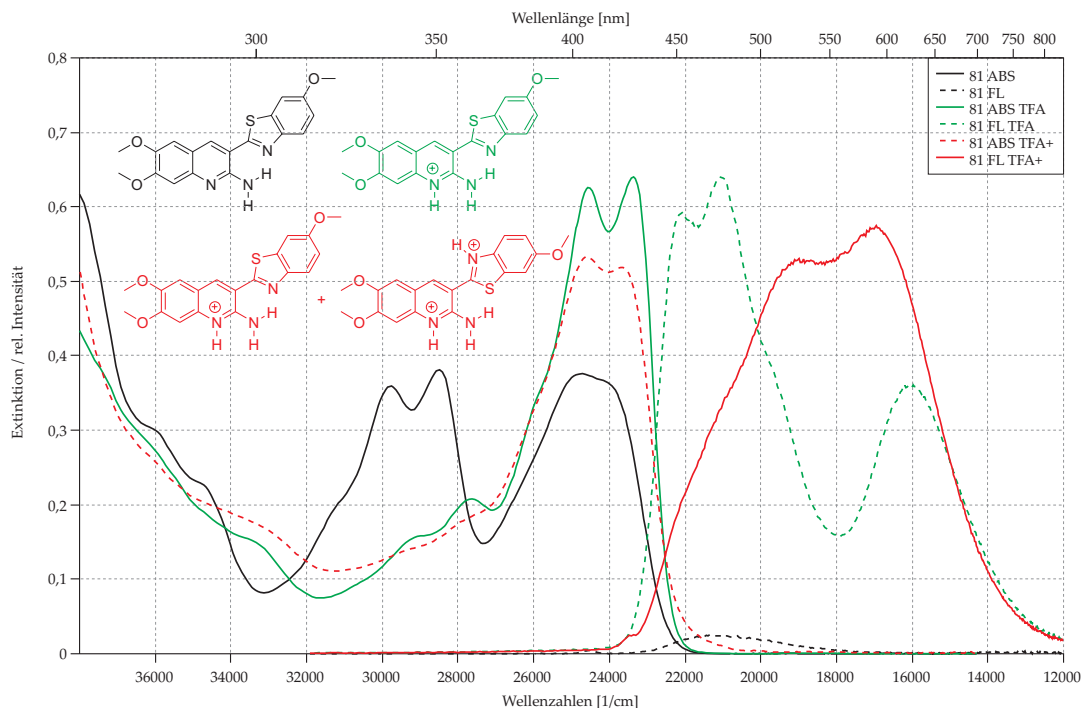


Abbildung 8.24 – Spektren der Verbindung 81 mit TFA in DCM. Auch bei Zugabe von 300 μl TFA („TFA+“) zu 2,5 ml einer $1 - 3 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung in der Küvette, ist eine vollständige Diprotonierung noch nicht erreicht, die resultierende Fluoreszenz setzt sich aus der dualen Emission der monoprotonierten und der Emission der diprotonierten Verbindung zusammen und erstreckt sich über den gesamten sichtbare Bereich des Lichtes. Die Fluoreszenzquantenausbeute dieser Lösung ist 42% und entspricht damit zufällig der Fluoreszenzquantenausbeute der Lösung der monoprotonierten Verbindung.

Durch weitere Säurezugabe nimmt die Intensität der „blauen“, später dann auch die Intensität der „roten“ Fluoreszenz ab, der mit dem Auge wahrgenommene Farbton ändert sich im Laufe dieser „Titration“ von Weiß nach Gelb.

Die Erklärung für das Auftreten dieser „dritten“ Fluoreszenz ist die einer Zweitprotonierung des H-Chelats am Ringstickstoff des an 3-Stellung verknüpften Heterocyclus (Abbildung 8.25).

Da bei den gewählten Konzentrationen eine vollständige Zweitprotonierung in DCM mit TFA nicht erreicht werden konnte, wurden Messungen in Acetonitril mit Schwefelsäure durchgeführt. So gelingt die vollständige Diprotonierung (Abbildung 8.26).

8.6 Das Phänomen einer weißen Fluoreszenz

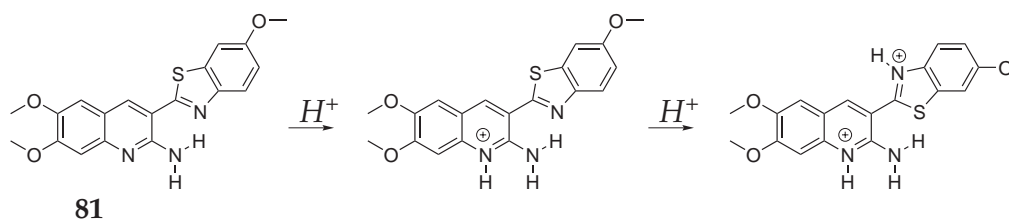


Abbildung 8.25 – Bei ausreichender Säurezugabe kann bei den H-Chelaten eine Zweitprotonierung am Ringstickstoffatom des an 3-Stellung verknüpften Substituenten erfolgen

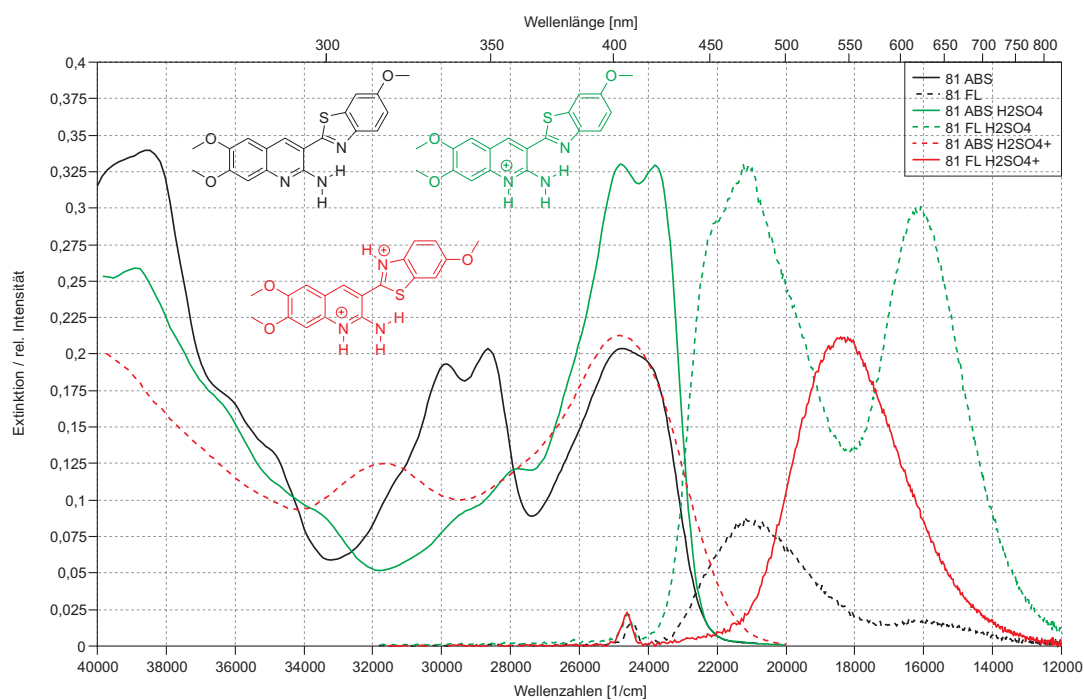


Abbildung 8.26 – Spektren der Verbindung **81** mit Schwefelsäure in Acetonitril. Zugabe von 200 μl Schwefelsäure zu 2,5 ml Lösung in der Küvette führt zu vollständiger Diprotonierung.

Beim Übergang von der mono- zur diprotonierten Form zeigen sich drei isosbestische Punkte, bei 295, 375 und 436 nm (33840, 26700 und 22890 Wellenzahlen). Die Fluoreszenzquantenausbeute der diprotonierten Verbindung ist in Acetonitril 21%, die der monoprotinierten Verbindung 36%, die der neutralen Form 9%.

Die Zweitprotonierung ist keine Besonderheit der 6,7-Dialkoxy- und 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-Substituenten tragenden H-Chelate. So lässt sich auch bei Verbindung **80**, die an 3-Stellung mit einer Benzothiazol-2-yl-Gruppe substituiert ist, in Acetonitril mit Schwefelsäure eine vollständige Zweitprotonierung erreichen, wenn auch in diesem Fall erst nach Zugabe von 300 μl Schwefelsäure (Abbildung 8.27).

8 Diskussion

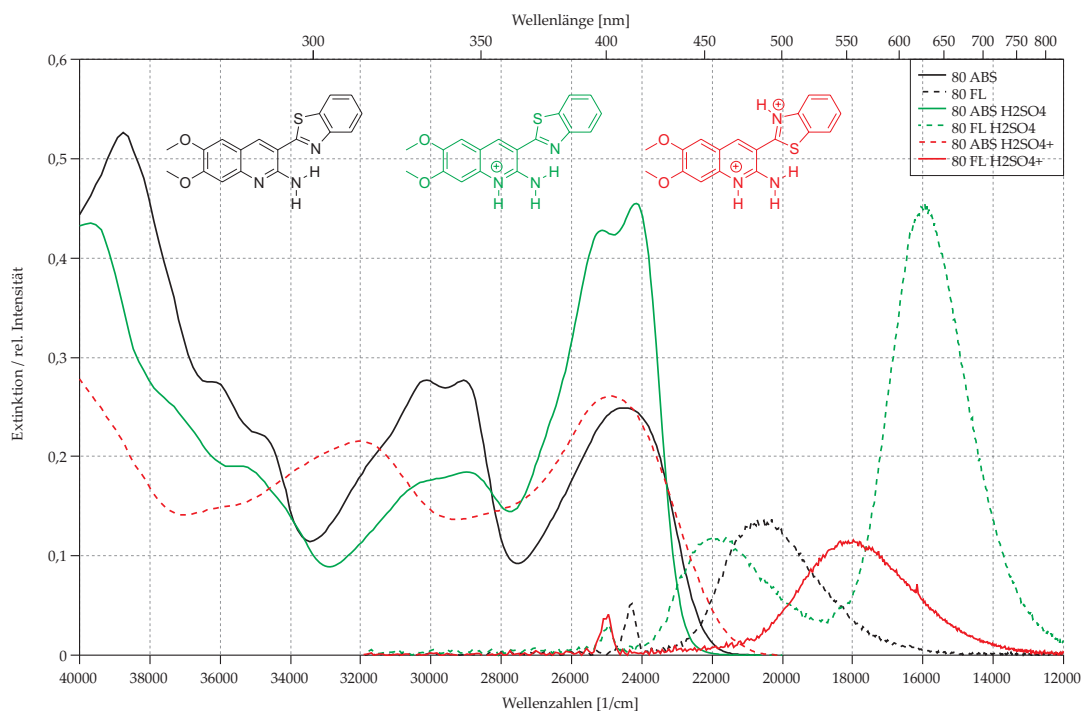


Abbildung 8.27 – Spektren der Verbindung **80** mit Schwefelsäure in Acetonitril. Zugabe von 300 μl Schwefelsäure zu 2,5 ml Lösung in der Küvette führt zu vollständiger Diprotonierung.

Beim Übergang von der mono- zur diprotonierten Form zeigen sich bei **81** drei isobestische Punkte, bei 289, 327 und 437 nm (34625, 30565 und 23300 Wellenzahlen). Die Fluoreszenzquantenausbeute der diprotonierten Verbindung ist in Acetonitril 7%, die der monoprotonierten Verbindung 17%, die der neutralen Form 5%.

Allerdings zeigt eine Lösung von **80** keine weiße Fluoreszenz. Dies ist eine Besonderheit der 6,7-Dialkoxy- und 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-Substituenten tragenden H-Chelate: Nur bei dieser Verbindungsklasse zeigen bei Raumtemperatur die „roten“ und „blauen“ Fluoreszenzen ähnliche Intensitäten. Die Emission der zweitprotonierten Form füllt genau die Lücke zwischen den beiden Emissionen der monoprotonierten Verbindung. Dadurch erstreckt sich die resultierende Gesamtfluoreszenz der Lösung über den gesamten spektralen Bereich des sichtbaren Lichts und erscheint für das Auge weiß.

8.7 Zweitprotonierung

Da H-Chelate mit an 3-Stellung verknüpften Chinolin-Substituenten ausschließlich „rote“ Emissionen zeigen, ist eine resultierende „weiße“ Emission für diese Verbin-

dingungsklasse nicht zu erwarten. Allerdings sind Vertreter dieser Verbindungsklasse bereits in DCM mit wenig TFA leicht in die diprotonierte Form zu überführen.

Als Beispiel sei das Absorptionsspektrum des H-Chelats **118** gezeigt: Die neutrale und die monoprotionierte Form zeigen zwei isosbestische Punkte, die bei 331 und 432 nm liegen, beim Übergang von der mono- zur diprotonierten Form zeigen sich drei isosbestische Punkte, die bei 309, 364 und 421 nm liegen (Abbildung 8.28).

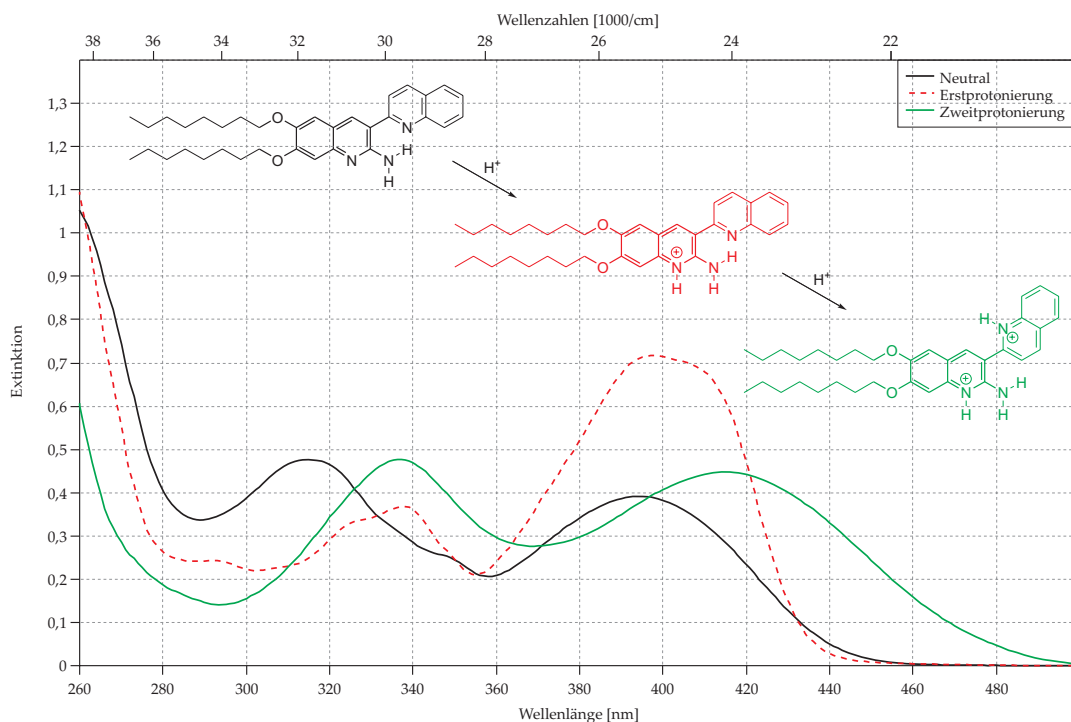


Abbildung 8.28 – Absorption der neutralen, der vollständig mono- und der vollständig diprotonierten Form der Verbindung **118** (TCM, TFA)

Die Verbindung **89** gehört nicht zur Klasse der 3-chinolinsubstituierten H-Chelate, ist aber durch den elektronenreichen 3-Pyrimidin-Substituenten nach der vollständigen Monoprotonierung am Chinolin-Ringstickstoff ebenfalls leicht weiter zu protonieren: Die neutrale und die monoprotionierte Form zeigen zwei isosbestische Punkte, die bei 330 und 420 nm liegen, beim Übergang von der mono- zur diprotonierten Form zeigen sich sechs isosbestische Punkte, die bei 260, 283, 313, 331, 364 und 412 nm liegen (Abbildung 8.29).

Einen anderen Fall stellt die Verbindung **142** da. Die vollständige Erstprotonierung erfolgt sehr schnell, der isosbestische Punkt liegt bei 305 nm, der Übergang von der mono- zur diprotonierten Form zeigt isosbestische Punkte bei 255 und 364 nm (Abbildung 8.30).

8 Diskussion

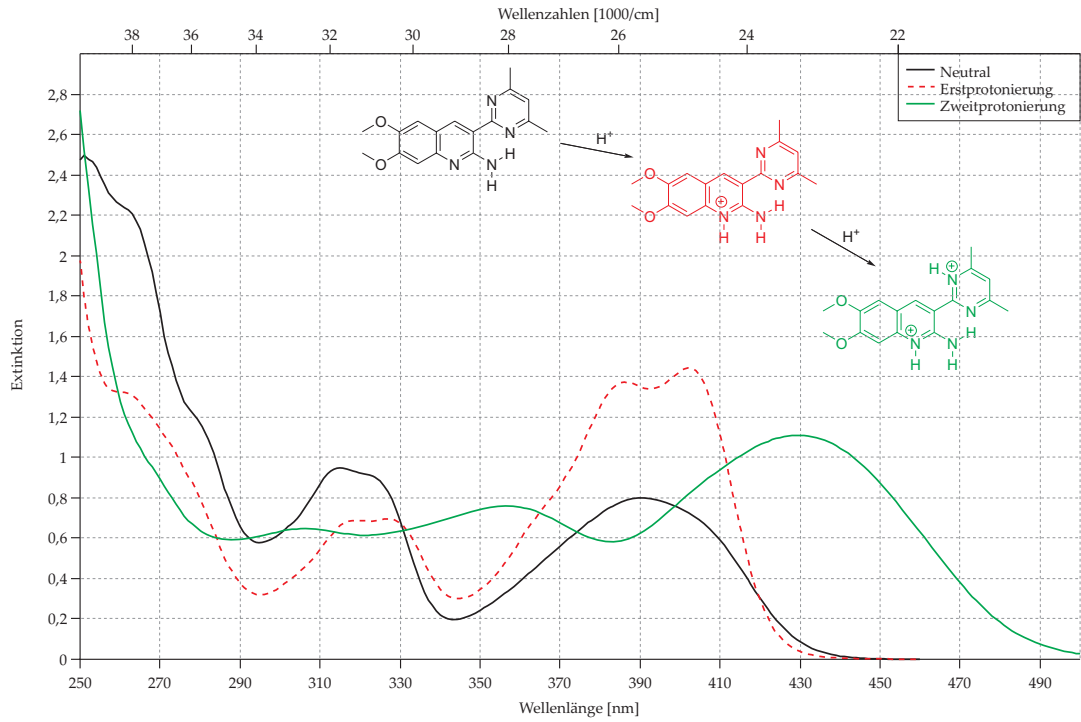


Abbildung 8.29 – Absorption der neutralen, der vollständig mono- und der vollständig diprotonierten Form der Verbindung 89 (TCM, TFA)

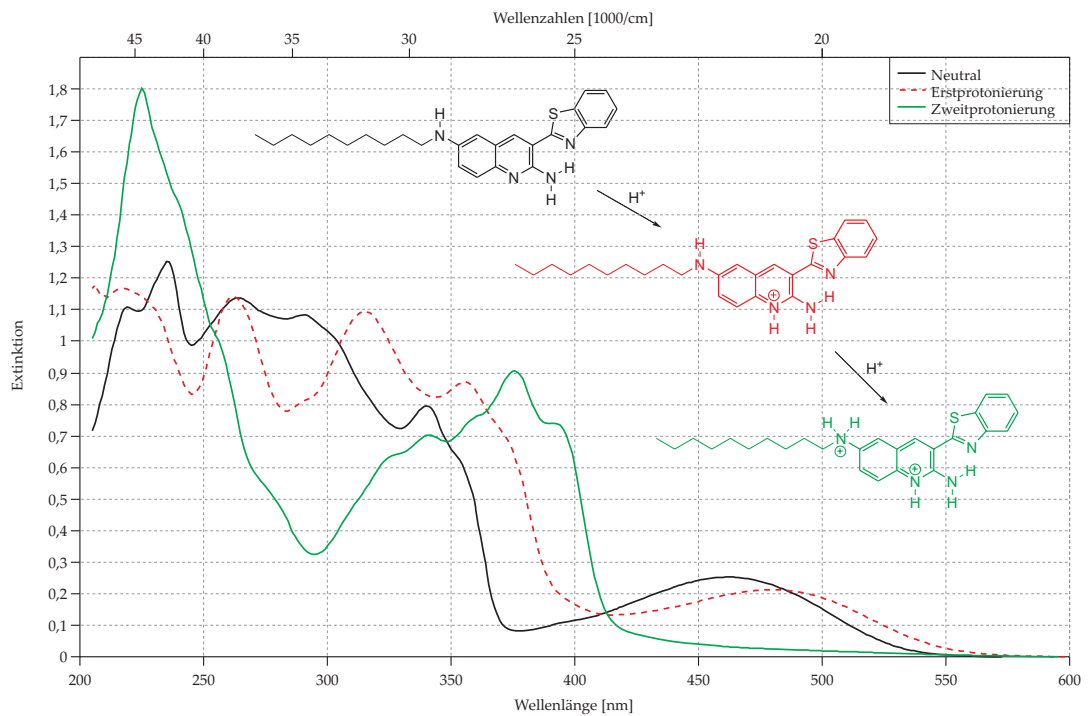


Abbildung 8.30 – Die zwei Protonierungsformen des H-Chelats 142 (EtOH, H₂SO₄)

Daß die Erstprotonierung am Ringstickstoff des Chinolinsystems und die Zweitprotonierung am N-Alkylsubstituenten erfolgt, zeigt der Vergleich mit dem Absorptionsspektrum der protonierten Kammerer-Verbindung **KA17**, die dem an 6-Stellung unsubstituierten H-Chelat **142** entspricht (Abbildung 8.31).

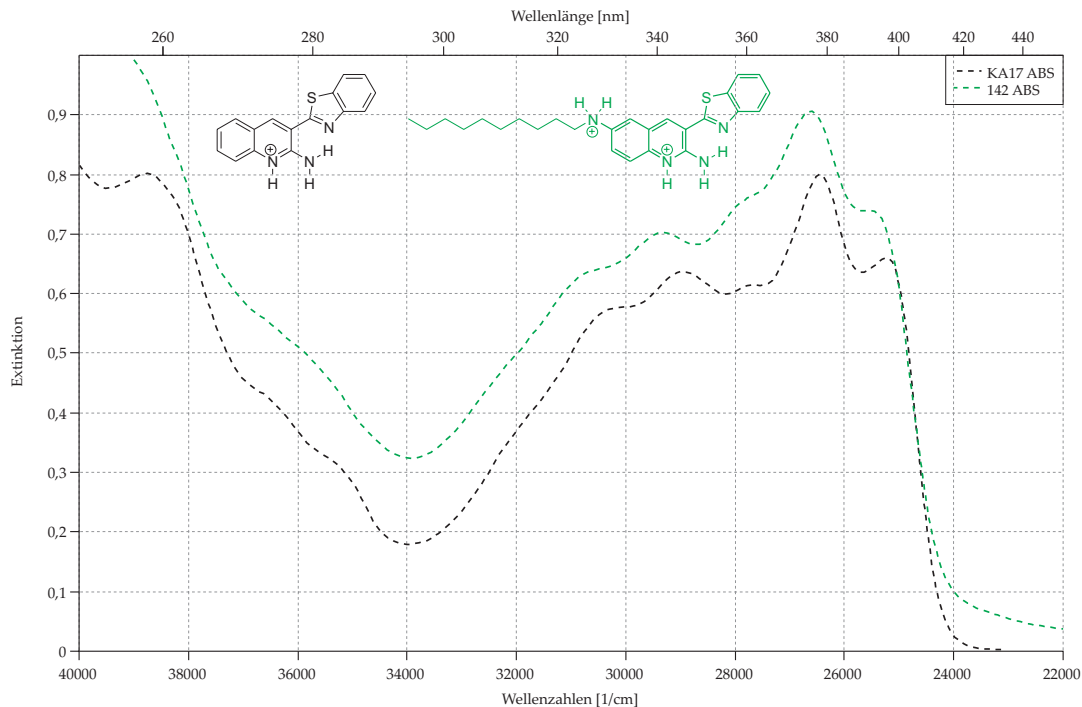


Abbildung 8.31 – Vergleich der Absorption des diprotonierten H-Chelats **142** mit der protonierten Verbindung **KA17** (DCM, TFA)

Durch die Protonierung wird der elektronenschiebende Effekt des N-Alkyl-Substituenten aufgehoben und quasi aus dem π -Elektronensystem des H-Chelats entfernt, der nun der Kammerer-Verbindung **KA17** ähnelt, was sich im charakteristischen Erscheinungsbild des S_0 – S_1 -Übergangs im Absorptionsspektrum zeigt.

8.8 Deprotonierung

Im Rahmen der Bestimmung der Extinktionskoeffizienten hat sich gezeigt, daß die Verbindungsklasse der 1-N-alkylierten H-Chelate selbst in hochreinem Ethanol durch den Alkohol teilweise protoniert werden. Als Beispiel seien Absorptionsspektren der Verbindung **169** gezeigt, bei denen die lokalen Maxima des in Ethanol gelösten H-Chelats bei 367 und 387 nm deutlich zu sehen sind; erst durch Basenzugabe erhält man die Neutralform (Abbildung 8.32).

8 Diskussion

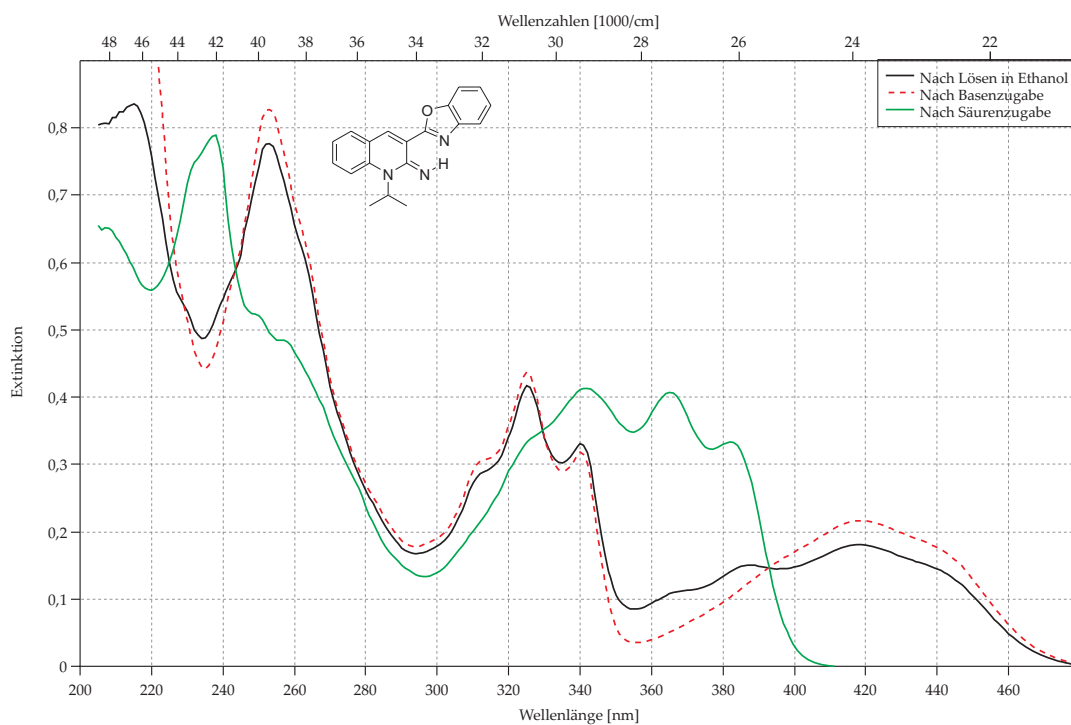


Abbildung 8.32 – Partielle Protonierung der 1-N-alkylierten H-Chelate durch das Lösungsmittel (EtOH) am Beispiel der Verbindung **169**

Eine vollständige Deprotonierung konnte nur bei der Verbindungsklasse der 7-Methoxy-8-pivaloyloxy-substituierten H-Chelate beobachtet werden. Grund ist die elektronenziehende 8-Pivaloyloxy-Gruppe, die die Abspaltung eines Wasserstoffatoms am 2-Amino-Substituenten erleichtert (Abbildung 8.33).

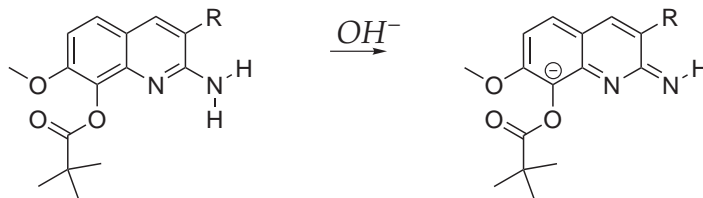


Abbildung 8.33 – Die elektronenziehende 8-Pivaloyloxy-Gruppe erleichtert die Abspaltung eines Wasserstoffatoms am 2-Aminosubstituenten

Als Beispiel seien die Spektren der Verbindung **134** gezeigt (Abbildung 8.34).

Beim Übergang von der neutralen zur deprotonierten Form treten vier isosbestische Punkte auf, bei 42735, 34000, 30300 und 26200 Wellenzahlen (233, 294, 331 und 381 nm). Bemerkenswert ist, daß bei dieser Verbindungsklasse die deprotonierten Formen deutliche Fluoreszenzintensitäten zeigen. Die Quantenausbeuten der Anionen sind zwar alle geringer als die der entsprechenden monoprotinierten Formen, aber

signifikant höher als die der Neutralformen. In allen Fällen ist die Fluoreszenzlücke verhältnismäßig groß (ohne daß ein Protonentransfer als Ursache dafür verantwortlich gemacht werden kann!) (Tabelle 8.8).

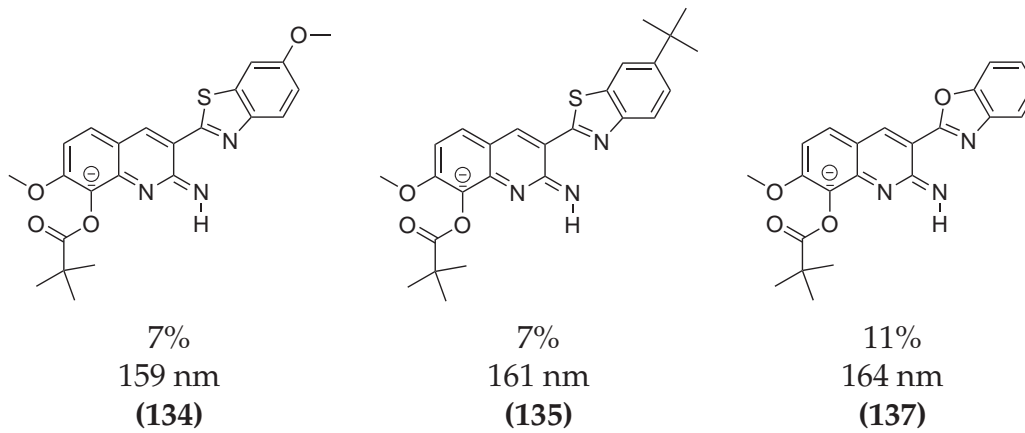


Tabelle 8.8 – Angegeben sind die RT-Fluoreszenzquantenausbeuten in DCM, die Fluoreszenzlücke, sowie in Klammern die Bezeichnung der entsprechenden H-Chelate.

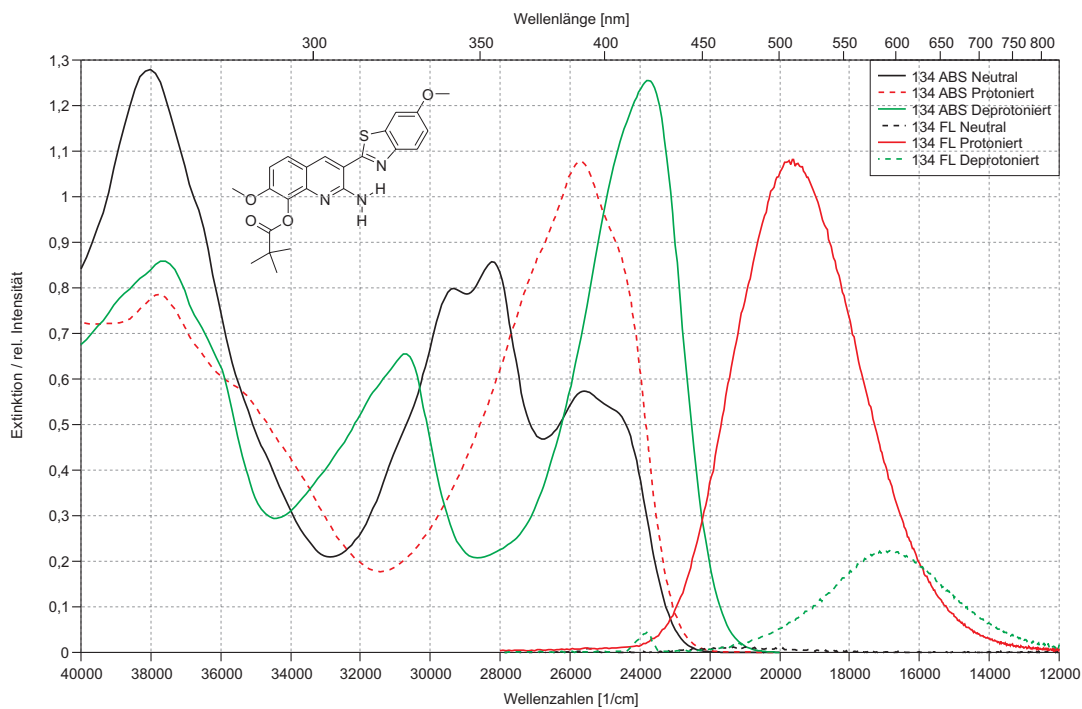


Abbildung 8.34 – Absorptions- und Fluoreszenzspektren der neutralen, protonierten (H_2SO_4) bzw. deprotonierten (KOH) Verbindung **134** in EtOH

8.9 Konzentrations- und Lösungsmittelleffekte

Zur Untersuchung der Konzentrations- und Lösungsmittelleffekte wurde die Verbindung **136** herangezogen, da diese nach Protonierung in DCM eine sehr gute Fluoreszenzquantenausbeute zeigt. Als Ergebnis läßt sich nach mehrfachen Messungen sagen, daß das monoprotonierte **136** in EtOH eine Fluoreszenzquantenausbeute von etwa 50% zeigt. In DCM und in TCM liegen die Fluoreszenzquantenausbeuten mit etwa 60% eindeutig höher. Verdünnt man eine $3,5 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung von **136** in DCM/TFA auf $1,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L, so steigt die Fluoreszenzquantenausbeute auf 68%. Eine sehr verdünnte Lösung Acetonitril/Schwefelsäure zeigt eine Fluoreszenzquantenausbeute von 77%.

Eine vollständige Zweitprotonierung gelingt in DCM mit den üblichen Säuremengen nicht, wie man am Beispiel des H-Chelats **81** sehen kann (Abbildung 8.24): In Lösung liegt nach Zugabe von 300 μ l TFA sowohl die mono- als auch diprotonierte Form vor, mit 42% ist die Fluoreszenzquantenausbeute der Mischung identisch mit der für die monoprotonierten Form bestimmten. In Acetonitril gelingt die vollständige Zweitprotonierung von **81** bereits bei Zugabe von 200 μ l Schwefelsäure (Abbildung 8.26), die Fluoreszenzquantenausbeute einer solchen Lösung berechnet sich zu 21% (ϕ_F der monoprotonierten Form in Acetonitril ist 36%).

Die gleiche Tendenz zeigt sich beim H-Chelat **80**: In DCM zeigt die monoprotonierte Verbindung eine Fluoreszenzquantenausbeute von 22%, in Acetonitril nur noch 17%. Es ist ungeklärt, ob der Rückgang lediglich auf das Acetonitril zurückzuführen ist oder das Lösungsmittel in Kombination mit der Schwefelsäure dafür verantwortlich ist.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten scheinen bei gleichen Konzentrationen in DCM und TCM generell höher zu sein als in EtOH bzw. Acetonitril (Tabelle 8.9).

	DCM	TCM	MeCN	EtOH
80	2	-	5	2
80 (H^+)	21	23	17	7
80 ($2H^+$)	-	-	7	-
81	5	-	8	3
81 (H^+)	42	-	39	16
81 ($2H^+$)	-	-	21	-
136	2	1	2	-
136 (H^+)	68 ^(*)	60	77 ^(*)	53
136 ($2H^+$)	-	-	-	-

^(*) sehr verdünnte Lösungen

*Tabelle 8.9 – Vergleich der Fluoreszenzquantenausbeuten der H-Chelate **80**, **81** und **136** in verschiedenen Lösungsmitteln*

9 Zusammenfassung

9.1 Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Dissertation war es, die Lage des Tautomerengleichgewichts $\text{IIa} \rightleftharpoons \text{IIb}$ durch Substitutionen am Heteroaromaten systematisch zu beeinflussen. Dabei sollten elektronenschiebende Substituenten auf der H-Akzeptorseite bzw. elektronenziehende Substituenten auf der Donatorseite das Tautomerengleichgewicht auf die Seite von IIb verschieben. Dabei ist der Substituenteneinfluß auf das Tautomerengleichgewicht im Elektronengrundzustand (S_0) und im ersten angeregten Elektronenzustand (S_1) von Interesse, da somit Systeme mit „maßgeschneiderter“ dualer Fluoreszenz oder solche, die lediglich „rote“ Fluoreszenz zeigen, hergestellt werden könnten (Abbildung 9.1).

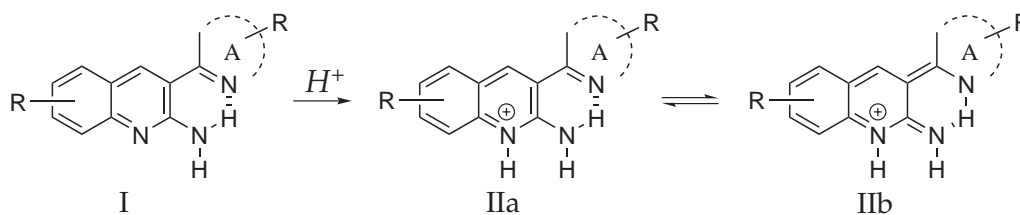


Abbildung 9.1 – Aufgabenstellung: Beeinflussung des Tautomerengleichgewichts $\text{IIa} \rightleftharpoons \text{IIb}$ durch geeignete Substitution; R = elektronenschiebende bzw. -ziehende Substituenten

Die Tautomerenform IIb zeigt wegen der Doppelbindung der C–C-Brücke zwischen den aromatischen Teilsystemen deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeuten, da die strahlungslosen Desaktivierungsmöglichkeiten an Bedeutung verlieren. Zeigt eine Verbindung also keine oder nur eine sehr schwache „rote“ Fluoreszenz, so ist dies ein Hinweis darauf, daß das Tautomerengleichgewicht in diesem Fall auf der Seite der für die „blaue“ Emission verantwortlichen Tautomerenform IIa liegt.

9.2 Ergebnisse

H-Chelate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 86 neue H-Chelate dargestellt.

Wie sich zeigt, stellt sich ohne Protonierung der 1-Stellung kein Tautomerengleichgewicht ein, die Verbindungen zeigen lediglich eine schwache „blaue“ Fluoreszenz. Erst nach Protonierung kann eine „rote“ Fluoreszenz beobachtet werden.

Eine Aussage über die genaue Lage des Tautomerengleichgewichts $\text{IIa} \rightleftharpoons \text{IIb}$ kann nicht getroffen werden, die Quantenausbeuten ist hierzu bei allen H-Chelaten zu niedrig.

Eine Ausnahme stellt Verbindung **136** da: Diese zeigt in Acetonitril mit $\phi_F = 77\%$ die höchste Fluoreszenzquantenausbeute aller dargestellter H-Chelate überhaupt.

Da **136** lediglich „blaue“ Fluoreszenz zeigt, kann man mit Sicherheit sagen, daß das S_1 -Tautomerengleichgewicht weit auf Seiten der für die „blaue“ Emission verantwortlichen Tautomerform **IIIa** liegt. Da die für die „rote“ Emission verantwortliche Tautomerform **IIIb** für gewöhnlich höhere Quantenausbeuten zeigt als die Tautomerform **IIIa**, kann in diesem Fall sogar mit ziemlicher Sicherheit gesagt werden, daß das Tautomerengleichgewicht auch im S_1 -Zustand vollständig auf Seiten von **IIIa** liegt (Abbildung 9.2).

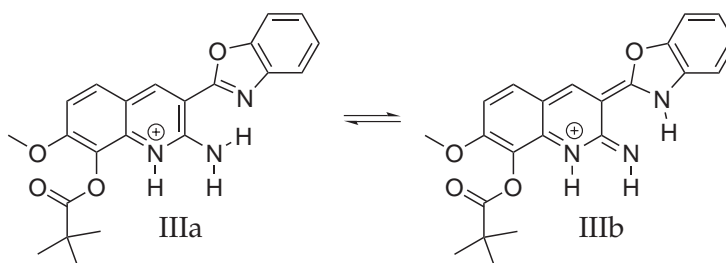


Abbildung 9.2 – Tautomerengleichgewicht $\text{IIIa} \rightleftharpoons \text{IIIb}$ der Verbindung **136** im angeregten Zustand

Gute Fluoreszenzquantenausbeuten werden (bis auf die Ausnahme **136**) allgemein nur bei den 6,7-Dialkoxy-substituierten Verbindungen erhalten. Hauptgrund dafür ist der 7-Alkoxy-Substituent, der im angeregten Zustand durch seinen elektronenschiebenden Effekt auf die Festigkeit der C–C-Brückenbindung der beiden aromatischen Teilsysteme der H-Chelate wirkt und dadurch die strahlungslose Desaktivierung durch Rotation an Bedeutung verliert. Fehlt der 7-Alkoxy-Substituent, brechen - im Vergleich - die Fluoreszenzquantenausbeuten deutlich ein.

Vergleicht man die 3-Substituenten bezüglich ihres Einflusses auf die Fluoreszenzquantenausbeuten, so zeigt sich, daß die 6'-Substitution des Benzothiazol-2-yl-Substituenten mit einer Methoxy-Gruppe zu deutlich gesteigerter Fluoreszenzquantenausbeute führt.

Pivaloylierung der 2-Aminogruppe

Um den Einfluß der Rotation der 2-Aminogruppe zu studieren, sollte diese durch einen Alkylrest substituiert und damit die Beweglichkeit eingeschränkt werden.

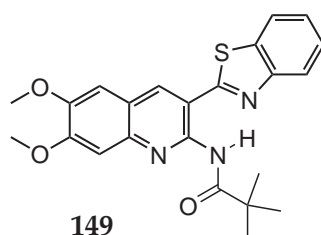


Abbildung 9.3 – 149 als typisches Beispiel für ein pivaloyliertes H-Chelat

Da sich die Aminogruppe als unreaktiv gegenüber Alkylhalogeniden erwies, mußten andere Möglichkeiten der Substitution in Betracht gezogen werden. Auch die Umsetzung mit Aldehyd-Verbindungen zu einem Imin, das dann zu den entsprechenden Alkyl-Substituenten hydriert werden könnte, brachte kein positives Ergebnis. Es gelang dann aber die Entdeckung, daß die 2-Aminogruppe der H-Chelate quantitativ mit Pivaloylchlorid umgesetzt werden kann. So wurden 10 pivaloylierte H-Chelate dargestellt.

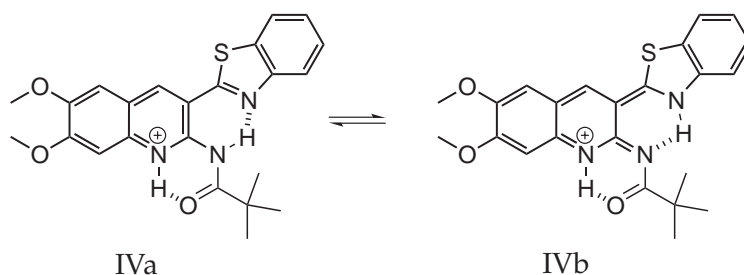


Abbildung 9.4 – Die guten Fluoreszenzquantenausbeuten der pivaloylierten H-Chelate lassen sich auf eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung, gebildet durch den Pivaloyl-Substituenten, zurückführen, gezeigt am Beispiel der Verbindung 149

Wie sich zeigt, führt die Pivaloylierung der 2-Aminogruppe nach Protonierung zu deutlich gesteigerten Fluoreszenzquantenausbeuten. Die Ursache liegt wohl in einer

9 Zusammenfassung

zweiten Wasserstoffbrückenbindung, die durch den Pivaloylrest im Molekül ausgebildet wird. Dadurch wird die strahlungslose Desaktivierung im Vergleich zu den nicht pivaloylierten H-Chelaten zurückgedrängt (Abbildung 9.4).

Alkylierung der 2-Aminogruppe

Die pivaloylierten H-Chelate können mit Lithiumaluminiumhydrid zu den an der 2-Aminogruppe mit Neopentyl alkylierten Verbindungen hydriert werden.

Auf diese Weise wurden 2 mit Neopentyl alkylierte H-Chelate dargestellt.

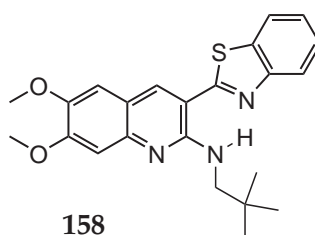


Abbildung 9.5 – 158 als typisches Beispiel für ein mit Neopentyl alkyliertes H-Chelat

Wie sich zeigt, ist die Fluoreszenzquantenausbeute der H-Chelate mit einem Neopentylrest deutlich schlechter als die der entsprechenden unsubstituierten Verbindung.

Alkylierung des Chinolinstickstoffs der Donatorseite

Eine weitere Aufgabe war die Alkylierung der 1-Stellung der H-Chelate und dadurch eine Blockade der Protonierungsposition. In der Diss. Kammerer [16] wurden hierzu schon erste Untersuchungen mit Methyljodid bzw. Methylsulfat vorgenommen. Es sollte nun eine allgemeine Synthesestrategie entwickelt werden, um beliebige Alkylreste zu verknüpfen.

Es wurden 5 an 1-Stellung alkylierte H-Chelate dargestellt.

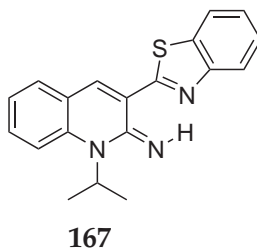


Abbildung 9.6 – 167 als typisches Beispiel für ein an 1-Stellung alkyliertes H-Chelat

Wie sich zeigt, führt eine Alkylierung der H-Chelate an 1-Stellung zu deutlich höherer Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindungen. Im Vergleich mit der unsubstituierten Kammerer-Verbindung **KA17** steigt die Fluoreszenzquantenausbeute von 3 auf 20% beim alkylierten H-Chelat **167**.

Hierbei ist bemerkenswert, daß der hohen Fluoreszenzquantenausbeute nahezu ausschließlich „rote“ Emission zu Grunde liegt, die „blaue“ Fluoreszenz bei den an 1-Stellung alkylierten H-Chelaten kaum beobachtet werden kann. Dies läßt sich nicht durch die hohe Beweglichkeit der Isopropyl-Gruppe erklären: Zwar eröffnen sich der für die „blaue“ Fluoreszenz verantwortlichen Tautomerenform Va des Tautomerengleichgewichts $Va \rightleftharpoons Vb$ dadurch neue Möglichkeiten zur strahlungslosen Desaktivierung, der Tautomerenform Vb allerdings ebenso in gleichem Maß (Abbildung 9.7).

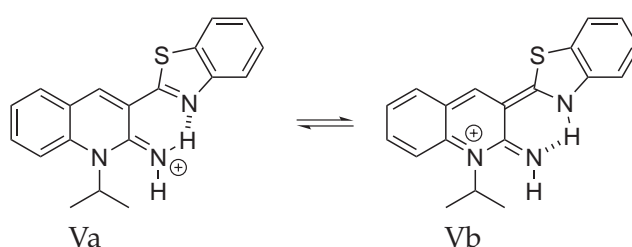


Abbildung 9.7 – Tautomerengleichgewicht $Va \rightleftharpoons Vb$ des H-Chelats **167** im angeregten Zustand

Beide Tautomerenformen müßten daher schlechtere Fluoreszenzquantenausbeuten zeigen, als die an 1-Stellung unsubstituierten Pendants. Offensichtlich ist dies nicht der Fall. Die einzige Erklärung ist, daß durch die Alkylierung das Tautomerengleichgewicht $Va \rightleftharpoons Vb$ weit auf die Seite der für die „rote“ Fluoreszenz verantwortlichen Form Vb verschoben wird.

Weißer Fluoreszenz

Bei ausreichender Säurezugabe kann eine Zweitprotonierung der H-Chelate beobachtet werden (Abbildung 9.8).

Die Fluoreszenz der diprotonierten Form VIc liegt zwischen den Emissionsbanden der beiden Formen des Tautomerengleichgewichts VIa \rightleftharpoons VIb. Im Falle der 6,7,6'-Trialkoxy-substituierten H-Chelate, die gute Fluoreszenzquantenausbeuten sowohl bei der „blauen“ als auch der „roten“ Emission zeigen, führt dies - wenn die Formen VIb und VIc in einem geeigneten Verhältnis vorliegen - zu einer Fluoreszenz über den gesamten sichtbaren Bereich des Lichtes (Abbildung 9.9).

Die Besonderheit hierbei ist, daß organische Verbindungen nur selten weiße Fluoreszenz zeigen [75]. Um eine weiße Fluoreszenz zu erhalten, werden für gewöhnlich

9 Zusammenfassung

Mischungen geeigneter Fluoreszenzfarbstoffe hergestellt [76]. Im Falle der 6,7,6'-Trialkoxy-substituierten H-Chelate kann die weiße Fluoreszenz mit einer einzigen Verbindung realisiert werden.

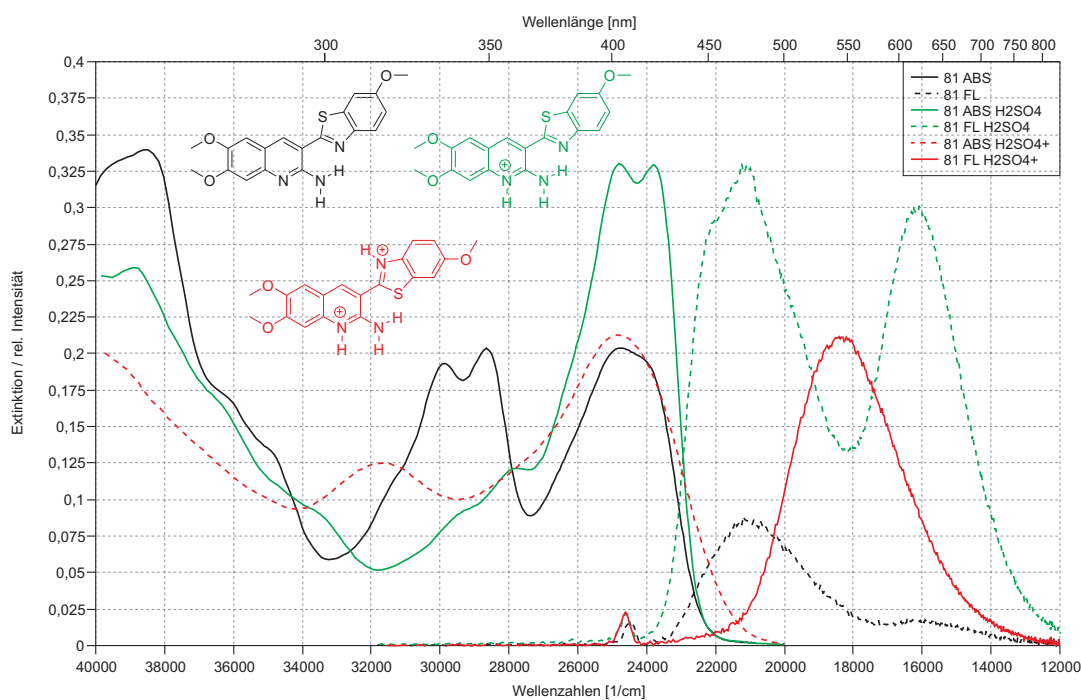


Abbildung 9.8 – Partielle Zweitprotonierung im angeregten Zustand kann bei den 6,7,6'-Trialkoxy-substituierten H-Chelaten zu weißer Fluoreszenz führen. Die Fluoreszenz der diprotonierten Form liegt genau zwischen der dualen Emission der monoprotonierten Form. Die resultierende Gesamtfluoreszenz einer Lösung, die beide protonierte Formen in geeignetem Verhältnis enthält, streckt sich über den gesamten sichtbaren Bereich des Lichts (gezeigt am Beispiel einer Lösung der Verbindung **81** in Acetonitril/Schwefelsäure).

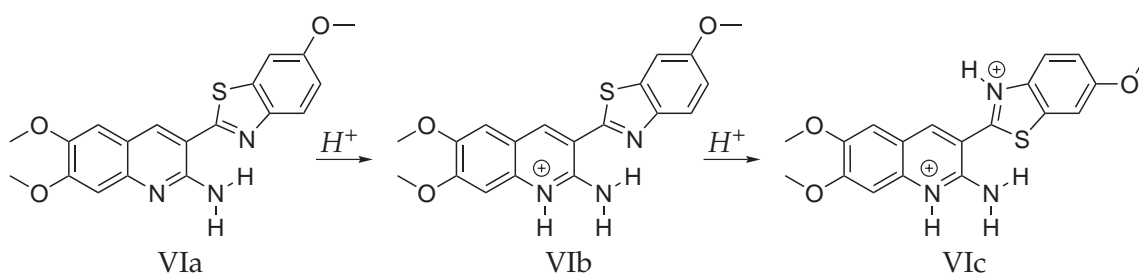


Abbildung 9.9 – Zweitprotonierung der H-Chelate, gezeigt am Beispiel der Verbindung **81**

9.3 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, welche Substituenten an welchen Positionen zu großen Fluoreszenzquantenausbeuten führen bzw. welche Positionen die Lage des Tautomerengleichgewichts beeinflussen können. Substituiert man die Donatorseite an 6-Stellung mit einer Methoxygruppe, so hat dies keine Auswirkung auf die Fluoreszenzquantenausbeuten. Wird eine zusätzliche Methoxy-Gruppe an 7-Stellung verknüpft, so steigen die Fluoreszenzquantenausbeuten deutlich an. Ebenso zeigt die 6'-Substitution des 3-Benzothiazol-2-yl-substituierten H-Chelats eine deutliche Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute.

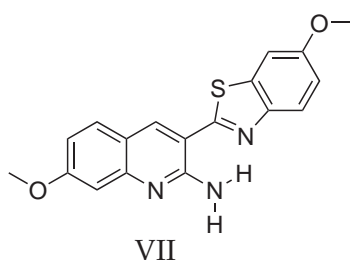


Abbildung 9.10 – Deutlich gesteigerte Fluoreszenzquantenausbeute sind durch die 7,6'-Dimethoxy-Substituenten zu erwarten

Beide Effekte sollten in der Verbindung 3-(6'-Methoxybenzoxazol-2-yl)-7-methoxychinolin-2-amin VIII kumulieren und zu einer nochmals gesteigerten Fluoreszenzquantenausbeute führen, die Synthese dieser Verbindung steht allerdings aus (Abbildung 9.10).

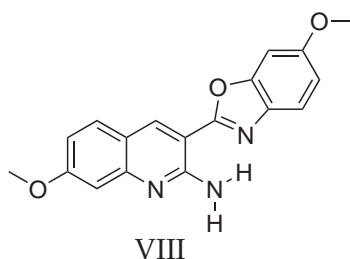


Abbildung 9.11 – Eine weitere Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute gegenüber der Verbindung VII ist durch die Substitution des Schwefelatoms gegen ein Sauerstoffatom zu erwarten

3-Benzoxazol-2-yl-substituierte H-Chelate zeigen deutlich höhere Quantenausbeuten als die entsprechenden 3-Benzothiazol-2-yl-substituierten Verbindungen. Das H-Chelat 3-(6'-Methoxybenzoxazol-2-yl)-7-methoxychinolin-2-amin VIII sollte eine gegenüber der Verbindung VII nochmals gesteigerte Fluoreszenzquantenausbeute ha-

9 Zusammenfassung

ben, die Synthese dieser Verbindung steht allerdings auch hier noch aus (Abbildung 9.11).

Da Dimethylamino-Substituenten gegenüber Methoxy-Gruppen die besseren Elektrendonoren sind, sollte der entsprechende „Austausch“ zu einer weiteren Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeuten führen.

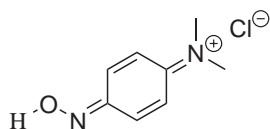
10 Experimenteller Teil

10.1 Akzeptorseite

10.1.1 Dimethylanilin (1)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältlichliches N,N-Dimethylanilin, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.1.2 p-Nitroso-N,N-dimethylanilin * HCl (2) [29]



150 g (1,24 mol) **1** werden zu 500 ml rauchender Salzsäure gegeben und die entstehende Suspension wird durch ein Kältebad auf unter 0 °C abgekühlt. 88,4 g (1,28 mol) Natriumnitrit werden in 150 ml Wasser gelöst und bei guter Rührung unterhalb der Oberfläche zugetropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches sollte 5 °C nicht übersteigen, gegebenenfalls wird durch Zugabe von Eis gekühlt. Nach vollständiger Zugabe wird das Kältebad entfernt und nach einer Stunde filtriert. Der Filterkuchen wird mit 200ml einer 50%igen Mischung aus konzentrierter Salzsäure und Wasser gewaschen, dann mit 50 ml Ethanol. In einer großen Kristallisierschale wird der gelborangene Filterkuchen zerbrochen und über Nacht an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 178 g (0,95 mol) $\hat{=}$ 77%

Summenformel: C₈H₁₁ClN₂O (186,64 g/mol)

10.1.3 N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (3) [30]

40 g (0,21 mol) **2** werden zu 300 ml rauchender Salzsäure gegeben und im Eisbad abgekühlt. In die gelbe Suspension wird solange vorsichtig Zinkstaub eingetragen bis eine klare Lösung vorliegt und überschüssiges Zinkpulver als deutliche Graufärbung zu erkennen ist. Das Eisbad wird entfernt und es wird bei Raumtemperatur noch 1–2 Stunden gerührt, mindestens aber solange, bis die Mischung komplett entfärbt ist bzw. lediglich noch einen leichten rosa Schimmer zeigt. Es wird filtriert und das Filtrat erneut im Eisbad abgekühlt und mit 40%iger Natronlauge versetzt. Schnell bildet sich ein weißflockiger Niederschlag von Zinkhydroxid, der durch weitere Zugabe der Natronlauge als Zn(OH)_4^{2-} wieder in Lösung gebracht wird. Das Produkt schwimmt als dunkles Öl auf der alkalischen Lösung. Es wird 4x mit je 250 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende dunkle Öl wird über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert, das Produkt siedet bei 135 °C (12 mbar).

Ausbeute: Die Höhe der Ausbeute hängt von der Reinheit des eingesetzten Edukts ab. Bei Reduktion von frisch dargestelltem **2** werden Ausbeuten von bis zu 25 g (0,18 mol) \cong 85% erreicht.

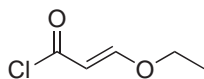
Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ (136,19 g/mol)

Anmerkungen: Da N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin **3** einen Festpunkt von 36 °C hat, sollte die Destillationsbrücke bei der Aufarbeitung nicht gekühlt werden. Wegen der sehr hohen Licht- und Luftempfindlichkeit, sollte diese Verbindung erst kurz vor der Weiterverarbeitung dargestellt werden. In reinem Zustand bildet **3** farblose Kristalle, die sich in der Kälte, selbst unter Lichtausschluß und unter Schutzgasatmosphäre bereits nach wenigen Wochen schwarz verfärben.

10.1.4 Phosgen (4)

Ursprünglich von BASF in einer Stahlflasche bezogen, wurde das Phosgen in unserer Arbeitsgruppe zur besseren Handhabung mit 20% Gehalt in Toluol gelöst.

10.1.5 3-Ethoxyacrylsäurechlorid (5) [31] Methode A



910 g (1,84 mol) einer 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol **4** werden unter Schutzgas auf -15 °C abgekühlt und es werden 19,7 g (0,195 mol) Triethylamin zugegeben.

Nach 10 Minuten werden langsam 134 g (1,86 mol) Ethylvinylether zugetropft. Man läßt 48 Stunden rühren, filtriert und destilliert fraktioniert. Die Fraktion bei 78-82 °C (10 mbar) enthält 5.

Ausbeute: 77 g (0,57 mol) \cong 31%

Summenformel: C₅H₇ClO₂ (134,56 g/mol)

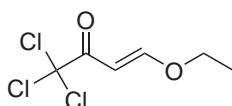
10.1.6 Trichloressigsäurechlorid (6)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliches Trichloressigsäurechlorid, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.1.7 Ethylvinylether (7)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältlichen Ethylvinylether, der von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.1.8 1,1,1-Trichlor-4-ethoxy-but-3-en-2-on (8) [32, 33]

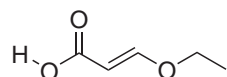


270 g (1,485 mol) 6 werden in 117,5 g (1,485 mol) absolutem Pyridin unter Schutzgas und KPG-Rührer auf -10 °C abgekühlt. Es werden 137 g (1,9 mol) Ethylvinylether 7 zugegeben und die Reaktionsmischung wird 10 Stunden bei 0 °C gerührt. 200 ml Wasser werden zugegeben und es wird 4x mit je 400 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand, ein rotes Öl, wird über eine kurze Vigreux-Kolonnen fraktioniert destilliert. Die Fraktion bei 116 °C (7 mbar) enthält 8.

Ausbeute: 212,5 g (0,98 mol) \cong 66%

Summenformel: C₆H₇Cl₃O₂ (217,48 g/mol)

10.1.9 3-Ethoxyacrylsäure (9) [34]

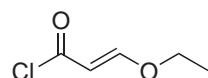


Die leicht gelbliche Flüssigkeit **8** wird in 1000 ml Toluol aufgenommen und mit 95,1 g (1,7 mol) Kaliumhydroxid in 375 ml Wasser versetzt und 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit etwa 400ml 6N Salzsäure angesäuert und die beiden Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird 3x mit je 300ml DCM extrahiert, anschließend werden die vereinigten Toluol- und Methylenchloridextrakte mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer entfernt. Der getrocknete Rückstand wird aus n-Heptan umkristallisiert und 3-Ethoxyacrylsäure **9** wird in Form leicht braungefärbter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 83,1 g (0,72 mol) \cong 73%

Summenformel: C₅H₈O₃ (116,12 g/mol)

10.1.10 3-Ethoxyacrylsäurechlorid **5** [35] Methode B



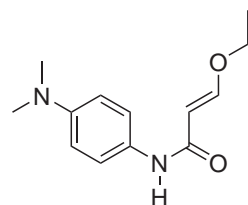
60 g (0,52 mol) **9** werden in 92 ml Thionylchlorid bis zum Ende der SO₂-Gasentwicklung zum Rückfluß erhitzt. Dann wird der Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt und das unumgesetzte Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Fraktion bei 78–82 °C (10 mbar) enthält **5**.

Ausbeute: 60,67 g (0,45 mol) \cong 87%

Gesamtausbeute über 3 Stufen: 42%

Summenformel: C₅H₇ClO₂ (134,56 g/mol)

10.1.11 3-Ethoxypropenoyl-4-(N,N-dimethylamino)anilin (**10**) [31]



19,4 g (0,14 mol) **3** werden in 900 ml Toluol unter Schutzgas auf 90 °C erwärmt. 19,2 g (0,14 mol) **5** werden in 100 ml Toluol gelöst und langsam zugetropft. Im Gegensatz zur Literatur wird kein Triethylamin zugegeben (vergl. Seite 17). Sehr schnell beginnt dadurch das Hydrochlorid von **10** auszufallen. Nach beendeter Zugabe wird noch 1-2 Stunden bei 90 °C gerührt. Es wird heiß filtriert und der Filterkuchen solange mit Toluol gewaschen, bis das Filtrat farblos bleibt. Der hellbeige Filterkuchen wird in einer Kristallisierschale zerdrückt und über Nacht an Luft getrocknet.

Ausbeute: 33,4 g (0,13 mol) $\hat{=}$ 87%

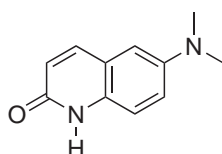
Summenformel: C₁₃H₁₉ClN₂O₂ (270,76 g/mol)

Das Hydrochlorid wird in 1000 ml Wasser gelöst und nicht gelöste Nebenprodukte abfiltriert. Das saure Filtrat wird mit gesättigter Natriumcarbonatlösung auf einen pH-Wert von 7–8 gebracht, bei dem **10** quantitativ aus Lösung ausfällt. Es wird abfiltriert (das Filtrat hat von unumgesetztem **3** eine rosa-violette Farbe) und der Filterkuchen wird mit viel Wasser, dann mit Diethylether gewaschen. Der gelbe Filterkuchen wird in einer Kristallisierschale zerdrückt und über Nacht an Luft getrocknet.

Ausbeute: 22,9 g (0,098 mol) $\hat{=}$ 70%

Summenformel: C₁₃H₁₈N₂O₂ (234,29 g/mol)

10.1.12 2-Hydroxy-6-(N,N-dimethylamino)chinolon (**11**) [31]



Unter Schutzgasatmosphäre werden 100 ml konzentrierte Schwefelsäure auf unter -5 °C abgekühlt. 10 g (0,043 mol) **10** werden in 500ml Methylenchlorid gelöst und zügig zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird auf 30 °C erwärmt und zur schnelleren Entfernung der Methylenchloridphase Schutzgas durchgeblasen. Der Reaktionsverlauf wird durch Messung der Extinktion bei 310nm verfolgt (eine kleine Probe wird entnommen, mit Wasser verdünnt, mit gesättigter Natriumcarbonatlösung alkalisiert, mit Chloroform extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet). Nach etwa 120 Stunden nähert sich die Reaktion dem Ende. Sobald die Extinktion bei auf 1 normierten Spektren bei 310nm unter 0,1 gesunken ist, wird aufgearbeitet. Die dunkelrote Schwefelsäurelösung wird auf 500 g Eis gegossen und solange 5N Natronlauge zugetropft, bis deutliche Flockenbildung zu beobachten ist. Es wird abfiltriert, der braunrote Filterkuchen mit viel Wasser aufgeschlämmt und gewaschen und das Filtrat mit 5N Natronlauge bis pH 8 alkalisiert und erneut abfiltriert.

10 Experimenteller Teil

Rohausbeute: 7,1 g (0,04 mol) \cong 89%

Der gelborange Filterkuchen wird aus 35 ml Aceton umkristallisiert/digiert.

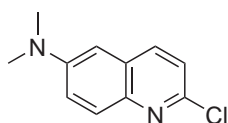
Ausbeute: 3,94 g (0,021 mol) \cong 50%

Summenformel: C₁₁H₁₂N₂O (188,23 g/mol)

CHN-Analyse: C 70.19 (70.15), H 6.43 (6.16), N 14.88 (15.10)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 2.97 (s, 6H, N(CH₃)₂), 6.67 (d, J=9.5 Hz, 1H, H3), 6.78 (d, J=2.7 Hz, 1H, H5), 7.07 (dd, J=9.0 Hz, J=2.7 Hz, 1H, H7), 7.28 (d, J=9.0 Hz, 1H, H8), 7.72 (d, J=9.5 Hz, 1H, H4), 11.59 (verbr.s, 1H, NH)

10.1.13 2-Chlor-6-(N,N-dimethylamino)chinolin (12)



7,5 g (0,0398 mol) **11** werden langsam in 50 ml Phosphoroxychlorid eingetragen. Die dunkle Suspension wird solange zum Rückfluß erhitzt, bis aller Feststoff in Lösung gegangen ist, mindestens aber für 5 Minuten. Der Rückflußkühler wird durch eine Destillationsbrücke ersetzt und das Phosphoroxychlorid entfernt. Der hochviskose, dunkle Rückstand wird auf 150 g Eis gegossen und mit 5N Natronlauge neutralisiert, wobei **12** ab etwa pH 6 auszuflocken beginnt. Es wird filtriert, der orangebraune Filterkuchen mit Wasser gewaschen, in einer Kristallisierschale zerbrochen und über Nacht an Luft getrocknet.

Rohausbeute: 7,64 g (0,037 mol) \cong 93%

Reinigung durch Chromatographie oder durch Sublimation (140 °C, 0,2 mbar; aus 5,96 g Rohprodukt werden 4,68 g (78%) hellgelbe Kristalle erhalten).

Summenformel: C₁₁H₁₁N₂Cl (206,67 g/mol)

CHN-Analyse: C 63.93 (63.87), H 5.36 (5.25), N 13.55 (13.56)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.07 (s, 6H, N(CH₃)₂), 6.79 (d, J=2.4 Hz, 1H, H5), 7.24 (d, J=8.8 Hz, 1H, H3), 7.35 (dd, J=9.3 Hz, J=2.7 Hz, 1H, H7), 7.86 (d, J=9.5 Hz, 1H, H8), 7.89 (d, J=9.0 Hz, 1H, H4)

10.1.14 Anilin (13)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliches Anilin, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.1.15 Crotonaldehyd (14)

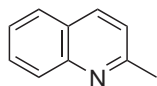
Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliches Crotonaldehyd, das von der Firma **MERCK-Schuchardt** bezogen wurde.

10.1.16 Zinksalz des Chinaldins (15) [40]

163 g (1,75 mol) **13** werden in 820 ml 6M Salzsäure gelöst und zum Rückfluß erhitzt, dann werden langsam 129 g (1,84 mol) **14** zugetropft. Nach vollständiger Zugabe läßt man noch 60 Minuten kochen. Man entfernt das Ölbad und sobald kein Reflux mehr beobachtet wird, gibt man 240 g (1,75 mol) Zinkdichlorid zu und läßt die Reaktionsmischung abkühlen und über Nacht stehen. Das ausgefallene Zinksalz des Chinaldins wird abfiltriert und der Filterkuchen 2x mit DCM digeriert.

Ausbeute: 229 g (0,92 mol) \cong 53%

Summenformel: $C_{10}H_{10}Cl_2NZn_{0,5}$ (247,79 g/mol)

10.1.17 Chinaldin (16) [40]

229 g (0,92 mol) **15** werden in 1200 ml Wasser im Scheidetrichter suspendiert und man bringt das Zinksalz durch 570 ml 30%ige Ammoniaklösung in Lösung. Es wird mit 3x je 200 ml Ether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

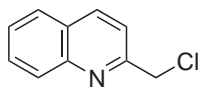
Ausbeute: 117 g (0,82 mol) \cong 89%

Summenformel: $C_{10}H_9N$ (143,19 g/mol)

10.1.18 Trichlorisocyanursäure (TCC) (17)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliche Trichlorisocyanursäure, die von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.1.19 2-(Chlormethyl)chinaldin (18) [39]



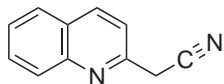
87,7 g (0,61 mol) **16** werden in 610 ml TCM gelöst und auf 60 °C erwärmt. Es werden 59,3 g (0,26 mol) **17** über einen Zeitraum von 120 Minuten langsam zugegeben. Man läßt weitere 120 Minuten rühren und filtriert nach dem Abkühlen von der ausgefallen Isocyanursäure bzw. nichtumgesetzter TCC ab und extrahiert das Filtrat 3x mit je 150 ml 10%iger Salzsäure. Mit ca. 70 ml 40%iger Natronlauge stellt man den pH-Wert der Lösung auf 3–4 ein und extrahiert 3x mit je 150 ml EE. Über Magnesiumsulfat wird getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 46,4 g (0,26 mol) $\hat{=}$ 43%

Summenformel: C₁₀H₈ClN (177,63 g/mol)

Anmerkungen: Neutralisiert man die wäßrige Phase und extrahiert mit EE, erhält man nicht umgesetztes **16** zurück.

10.1.20 2-(Cyanmethyl)chinolin (19) [16]



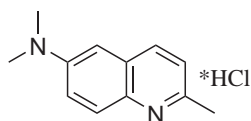
22 g (0,12 mol) **18** werden in 55 ml DMF gelöst und im Eisbad gekühlt. Langsam werden 12,2 g Natriumcyanid zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht bei 60 °C gerührt. Das DMF wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit 100 ml Wasser aufgenommen und 3x mit je 100 ml Ether extrahiert. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 3 mbar siedet das Produkt ab etwa 135 °C in Form eines gelben Öls.

Ausbeute: 7,6 g (0,045 mol) $\hat{=}$ 36%

Summenformel: C₁₁H₈N₂ (168,07 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 4.13 (s, 2H, CH₂), 7.54 (d, J=8.5 Hz, 1H, H3), 7.58 (verbr. dtr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H6), 7.76 (dtr, J=8.5 Hz, J=7.1 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H7), 7.84 (d, J=8.3, 1H, H5), 8.06 (d, J=8.5 Hz, 1H, H8), 8.23 (d, J=8.3 Hz, 1H, H4)

10.1.21 6-(N,N-Dimethylamino)chinaldin * HCl (20)

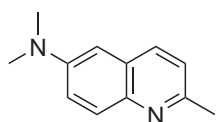


20,67 g (0,15 mol) **3** werden unter Schutzgasatmosphäre in 200 ml absolutem Ethanol gelöst. 16,6 g (0,45 mol) HCl (ethanolische Lösung von eingeleitetem Chlorwasserstoff, Gehalt etwa 30%) werden zugegeben und die Reaktionsmischung wird zum Rückfluß erhitzt. Langsam werden 16,8 g (0,24 mol) **14** (in 50ml Ethanol) zugetropft. Man kocht weitere 30 Minuten, läßt abkühlen und über Nacht vollständig kristallisieren. Man filtriert, wäscht mit wenig Ethanol, zerbricht den hellbeigen Filterkuchen und läßt an Luft trocknen.

Ausbeute: 19,7 g (0,09 mol) $\hat{=}$ 60%

Summenformel: C₁₂H₁₅ClN₂ (222,71 g/mol)

10.1.22 6-(N,N-Dimethylamino)chinaldin (21)



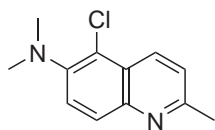
19,7 g (0,09 mol) **20** werden in 400 ml Wasser gelöst und der pH-Wert wird mit gesättigter Natriumcarbonatlösung vorsichtig auf 8–9 gebracht und vom ausgefallenen Produkt filtriert. Es kommt vor, daß **21** nicht als Feststoff ausfällt, sondern sich als dunkles Öl sammelt. In diesem Fall wird mit TCM extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt ein rotes Öl, das in der Kälte sehr schnell auskristallisiert.

Ausbeute: 13,92 g (0,075 mol) $\hat{=}$ 83%

Summenformel: C₁₂H₁₄N₂ (186,25 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 2.67 (s, 3H, 2-CH₃), 3.05 (s, 6H, N(CH₃)₂), 6.79 (d, J=2.9 Hz, 1H, H5), 7.16 (d, J=8.5 Hz, 1H, H3), 7.34 (dd, J=9.3 Hz, J=2.7 Hz, 1H, H7), 7.85 (d, J=8.3 Hz, 1H, H4), 7.87 (d, J=9.0 Hz, 1H, H8)

10.1.23 5-Chlor-6-(N,N-dimethylamino)chinaldin (22)



0,9 g (0,0048 mol) **21** werden unter Schutzgas in 25 ml TCM gelöst und zum Rückfluß erhitzt. Man gibt langsam 1 g (0,004 mol) **17** zu. Man verfolgt die Reaktion durch DC. Nach etwa 3 Stunden ist kein **21** mehr nachzuweisen. Man filtriert die Reaktionsmischung und entfernt das TCM am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt. Man erhält ein dunkles Öl, das in der Kälte schnell auskristallisiert.

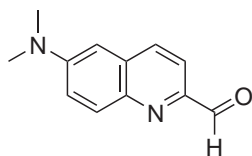
Ausbeute: 0,5 g (0,0023 mol) $\hat{=}$ 47%

Summenformel: C₁₂H₁₃N₂Cl (220,7 g/mol)

CHN-Analyse: C 65.31 (65.32), H 5.94 (5.91), N 12.69 (12.71)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 2.73 (s, 3H, 2-CH₃), 2.93 (s, 6H, N(CH₃)₂), 7.33 (d, J=8.8 Hz, 1H, H3), 7.56 (d, J=9.0 Hz, 1H, H7), 7.92 (d, J=9.0 Hz, 1H, H8), 8.47 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4)

10.1.24 2-Formyl-6-(N,N-dimethylamino)chinolin (23)



2,1 g (0,011 mol) **21** werden mit 22 ml Dioxan, 2,5 g (0,023 mol) Selendioxid und 0,41 ml (0,023 mol) Wasser zum Rückfluß erhitzt. DC-Kontrolle zeigt, daß **21** nach etwa 20 Stunden nicht mehr nachgewiesen werden kann. Man läßt abkühlen und filtriert vom ausgefallenen Selen. Man wäscht mit (bezogen auf Dioxan) dem vierfachen Volumen EE und filtriert den im Filtrat ausgefallenen Feststoff ab. Man extrahiert das Filtrat 3x mit der äquivalenten Menge Wasser, anschließend mit 5%er Natriumcarbonatlösung, um ev. entstandenes 2-Carboxy-6-(N,N-dimethylamino)chinolin zu entfernen. Die EE-Extrakte werden über CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält ein dunkles Öl, welches in der Kälte rasch durchkristallisiert.

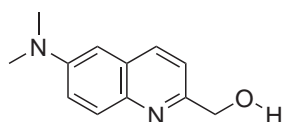
Ausbeute: 1,03 g (0,005 mol) $\hat{=}$ 46%

Summenformel: C₁₂H₁₂N₂O (200,2 g/mol)

CHN-Analyse: C 71.89 (72.11), H 6.04 (6.58), N 13.99 (13.73)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 3.15 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.78 (d, $J=2.9$ Hz, 1H, H5), 7.41 (dd, $J=9.5$ Hz, $J=2.9$ Hz, 1H, H7), 7.89 (d, $J=8.5$ Hz, 1H, H3), 8.00 (d, $J=8.3$ Hz, 1H, H4), 8.05 (d, $J=9.5$ Hz, 1H, H8), 10.12 (d, $J=0.7$ Hz, 1H, C(O)H)

10.1.25 6-(*N,N*-dimethylamino)chinolin-2-yl-methanol (24)



0,5 g (0,0025 mol) **23** wird in 50 ml absolutem Methanol gelöst und es wird die äqui molare Menge Natriumborhydrid (0,09 g) zugegeben. DC-Kontrolle zeigt, daß nach etwa 2 Stunden kein Edukt mehr nachzuweisen ist. Man versetzt mit 50 ml Wasser und extrahiert mit DCM, trocknet über K_2CO_3 und trocknet am Rotationsverdampfer. Reinigung kann durch Chromatographie erfolgen, mit einer Laufmittelmischung aus TCM und MeOH, im Verhältnis 8:1.

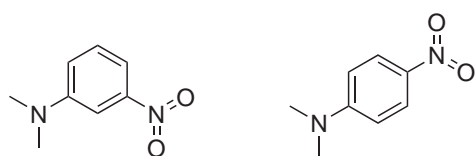
Ausbeute: 0,3 g (0,0015 mol) $\hat{=}$ 60%

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (202,3 g/mol)

CHN-Analyse: C 71.26 (71.25), H 6.98 (6.97), N 13.85 (13.87)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 3.08 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.85 (s, 2H, CH_2), 6.83 (d, $J=2.9$ Hz, 1H, H5), 7.16 (d, $J=8.3$ Hz, 1H, H3), 7.36 (dd, $J=9.3$ Hz, $J=2.9$ Hz, 1H, H7), 7.92 (d, $J=9.3$ Hz, 1H, H8), 7.94 (d, $J=8.3$ Hz, 1H, H4), OH wegen Austausch nicht zu sehen

10.1.26 *m*-Nitro-*N,N*-dimethylanilin (25) und *p*-Nitro-*N,N*-dimethylanilin (26) [50]



175 ml Schwefelsäure (98%) werden in einer Kältemischung auf unter -20 °C abgekühlt, dann werden langsam 50g (0,41 mol) **1** zugetropft. Nitriersäure (27 ml Schwefelsäure (98%), 30 ml Salpetersäure (65%)) wird so schnell zugetropft, daß die Innentemperatur der Reaktionsmischung 5 °C nicht übersteigt. Es wird noch 5 Stunden gerührt, wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht wird. Es wird auf 2000 ml Eis gegossen und das als Nebenprodukt entstandene *p*-Nitro-*N,N*-dimethylanilin **26** abfiltriert (der Filterkuchen kann mehrfach aus 75 ml Toluol

10 Experimenteller Teil

umkristallisiert werden, man erhält das gelbe Paraprodukt in Form dünner, langer Nadeln).

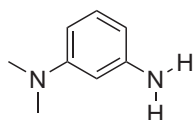
Das Filtrat wird solange mit gesättigter Natriumcarbonatlösung versetzt, bis die Farbe der aufschäumenden Masse deutlich Orange geworden ist. Es wird vom Niederschlag abfiltriert (der aus einer Mischung aus beiden Nitroverbindungen besteht), das Filtrat neutralisiert und filtriert. Der rote Filterkuchen wird aus 75 ml Ethanol umkristallisiert, man erhält m-Nitro-N,N-dimethylanilin **25** in Form großer, roter Rhomben.

Ausbeute 25: 38,3 g (0,23 mol) $\hat{=}$ 56%

Ausbeute 26: 7,3 g (0,044 mol) $\hat{=}$ 11%

Summenformel: C₈H₁₀N₂O₂ (166,18 g/mol)

10.1.27 N,N-Dimethyl-m-phenylendiamin (**27**) [51]

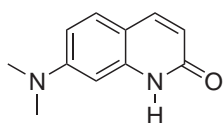


10 g (0,06 mol) **25** werden in 100 ml rauchender Salzsäure und 100 ml Wasser gelöst und im Eisbad abgekühlt. Langsam werden 25 g Zinkpulver eingetragen und 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nicht gelöstes Zink wird abfiltriert, Aufarbeitung erfolgt analog der Darstellung von **3**. **27** siedet bei 140 °C (7 mbar).

Ausbeute: 7,1 g (0,052 mol) $\hat{=}$ 87%

Summenformel: C₈H₁₂N₂ (136,19 g/mol)

10.1.28 2-Hydroxy-7-(N,N-dimethylamino)chinolin (**28**)



21,55 g (0,16 mol) **27** werden in 431 ml Toluol unter Schutzgas auf 90 °C erwärmt. 28,4 g (0,19 mol) **5** werden in 142 ml Toluol aufgenommen und langsam zugetropft. Es wird noch 3 Stunden bei 90 °C gerührt, mit der Zeit fällt **28** als Hydrochlorid aus. Es wird heiß filtriert und der Filterkuchen solange mit Toluol gewaschen, bis er farblos bleibt. Der hellbeige Filterkuchen wird in einer Kristallisierschale zerdrückt und über Nacht an Luft getrocknet. Zur Darstellung der neutralen Verbindung wird

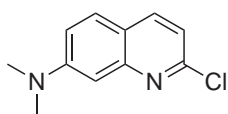
in Wasser aufgenommen, mit gesättigter Natriumcarbonatlösung neutralisiert und abfiltriert.

Ausbeute: 8,46 g (0,045) $\hat{=}$ 28%

Summenformel: C₁₁H₁₂N₂O (188,23 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.06 (s, 6H, N(CH₃)₂), 6.38 (d, J=9.3 Hz, 1H, H3), 6.45 (d, J=2.4 Hz, 1H, H8), 6.64 (dd, J=8.8 Hz, J=2.4 Hz, 1H, H6), 7.36 (d, J=8.8 Hz, 1H, H5), 7.63 (d, J=9.3 Hz, 1H, H4), 11.38 (verbr.s, 1H, NH)

10.1.29 2-Chlor-7-(N,N-dimethylamino)chinolin (29)



8 g (0,043 mol) **28** werden langsam in 60 ml Phosphoroxychlorid eingetragen. Die dunkle Suspension wird solange zum Rückfluß erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist, mindestens aber für 5 Minuten. Der Rückflußkühler wird durch eine Destillationsbrücke ersetzt und das Phosphoroxychlorid entfernt. Der hochviskose, dunkle Rückstand wird auf 150 g Eis gegossen und mit 40%iger Natronlauge neutralisiert. Es wird filtriert, mit viel Wasser gewaschen und der Filterkuchen in einer Kristallierschale über Nacht an Luft getrocknet.

Reinigung durch Chromatographie oder Sublimation (analog **12**).

Ausbeute: 8,32 g (0,04 mol) $\hat{=}$ 94%

Summenformel: C₁₁H₁₁ClN₂ (206,7 g/mol)

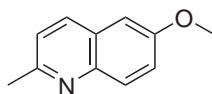
CHN-Analyse: C 63.93 (63.94), H 5.36 (5.34), N 13.55 (13.54)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.10 (s, 6H, N(CH₃)₂), 7.05 (d, J=8.3 Hz, 1H, H3), 7.06 (s, 1H, H8), 7.13 (dd, J=9.0 Hz, J=2.7 Hz, 1H, H6), 7.62 (d, J=9.0 Hz, 1H, H5), 7.88 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4)

10.1.30 4-Methoxyanilin (30)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliches 4-Methoxyanilin, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.1.31 6-Methoxychinaldin (31) [40]



61,6 g (0,5 mol) **30** werden in 250 ml 6M HCl zum Rückfluß erhitzt und 36,8 g **14** zugetropft. Nach 30 Minuten wird die Reaktion beendet und wenn die Reaktionslösung nicht mehr siedet werden 68,15 g Zinkdichlorid zugegeben. Über Nacht wird zur vollständigen Kristallisation stehen gelassen, dann wird abfiltriert und der Filterkuchen mit DCM gewaschen bzw. digeriert. **31** wird als hellbeiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 69,3 g (0,22 mol) \cong 45%

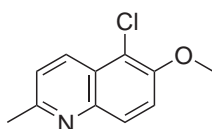
Summenformel: C₁₁H₁₁Cl₂NOZn (309,51 g/mol)

Um die zinkfreie Verbindung zu erhalten, werden 15 g (0,05 mol) des Zinksalzes in 150 ml Wasser aufgenommen und mit 100 ml 25% Ammoniaklösung im Scheidetrichter geschüttelt. Es wird 3x mit je 100 ml Ether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält ein dunkles Öl, das rasch durchkristallisiert.

Ausbeute: 8,32 g (0,048 mol) \cong 96%

Summenformel: C₁₁H₁₁NO (173,21 g/mol)

10.1.32 5-Chlor-6-methoxychinaldin (32)



8,56 g (0,05 mol) **31** werden in 100 ml TCM gelöst und auf 60 °C erhitzt. Langsam werden 3,83 g (0,017 mol) (**17**) zugegeben. Nachdem alles TCC in der Reaktionsmischung ist, wird noch 90 Minuten gerührt (DC-Kontrolle) und nach dem Abkühlen vom Rest-TCC bzw. von der ausgefallenen Isocyanursäure filtriert. Das Filtrat wird 3x mit je 50 ml 1N HCl-Lösung extrahiert und die vereinten HCl-Extrakte mit NaOH-Lösung vorsichtig neutralisiert und das ausgefallene Produkt abfiltriert. **31** bleibt im Neutralen in Lösung und fällt erst im Alkalischen aus.

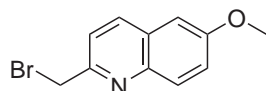
Ausbeute: 6,67 g (0,032 mol) \cong 64%

Summenformel: C₁₁H₁₀ClNO (207,66 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 2.73 (s, 3H, 2-CH₃), 4.04 (s, 3H, O-(CH₃)), 7.35 (d, J=8.5

Hz, 1H, H3), 7.49 (d, J=9.3 Hz, 1H, H7), 7.98 (d, J=9.3 Hz, 1H, H8), 8.42 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4)

10.1.33 2-Brommethyl-6-methoxychinolin (33)



3,94 g (0,023 mol) **32** werden in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Es werden 4,1 g (0,023 mol) NBS zugegeben und die Reaktionsmischung zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird mit der Zugabe von 5 Spatelspitzen AIBN gestartet. Nach 3 Stunden wird abgekühlt, filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol chromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 1,35 g (0,005 mol) $\hat{=}$ 23%

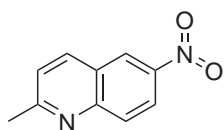
Summenformel: C₁₁H₁₀BrNO (252,11 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.93 (s, 3H, O-(CH₃)), 4.71 (s, 2H, CH₂), 7.07 (d, J=2.9 Hz, 1H, H5), 7.38 (dq, J=9.3 Hz, J=2.9 Hz, 1H, H7), 7.53 (d, J=8.5 Hz, 1H, H3), 7.98 (d, J=9.3 Hz, 1H, H8), 8.07 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4)

10.1.34 4-Nitroanilin (34)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliches 4-(Nitro)anilin, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.1.35 6-Nitrochinaldin (35)



27,2 g (0,2 mol) **34** werden mit 21,9 g (0,6 mol) HCl (ethanolische Lösung von eingeleitetem Chlorwasserstoff, Gehalt etwa 30%) in 250 ml absolutem Ethanol gelöst und zum Rückfluß erhitzt. Langsam werden 22,6 g (0,32 mol) **14**, gelöst in 60 ml Ethanol, zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 Minuten gekocht, dann läßt man abkühlen und über Nacht vollständig kristallisieren. Man filtriert und wäscht mit etwas Ethanol. Der Filterkuchen wird in 500 ml Wasser gelöst, von nichtlöslichen Nebenprodukten filtriert und das Filtrat mit Natriumcarbonat alkalisiert. Das ausgefallene

10 Experimenteller Teil

Produkt wird filtriert, gewaschen und an Luft über Nacht getrocknet, man erhält ein beiges Pulver.

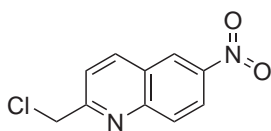
Ausbeute: 10,7 g (0,057 mol) $\hat{=}$ 28%

Summenformel: C₁₀H₈N₂O₂ (188,2 g/mol)

CHN-Analyse: C 63.82 (63.85), H 4.28 (4.13), N 14.89 (14.75)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 2.81 (s, 3H, 2-CH₃), 7.45 (d, J=8.3 Hz, 1H, H3), 8.13 (d, J=9.3 Hz, 1H, H8), 8.22 (d, J=8.3 Hz, 1H, H4), 8.45 (dd, J=9.3 Hz, J=2.7 Hz, 1H, H7), 8.75 (d, J=2.7 Hz, 1H, H5)

10.1.36 2-Chlormethyl-6-nitrochinolin (36)



5,0 g (0,027 mol) **35** werden in 50 ml TCM gelöst und auf 60 °C erwärmt. Langsam werden 3,12 g (0,0135 mol) **(17)** zugegeben. Nachdem alles TCC in der Reaktionsmischung ist, wird noch 90 Minuten gerührt (DC-Kontrolle) und nach dem Abkühlen vom Rest-TCC bzw. von der ausgefallenen Isocyanursäure filtriert. Die Reaktionsmischung enthält ein Gemisch aus Edukt, dem mono- und dem dichlorierten Produkt. Es wird 3x mit je 50 ml 10% HCl extrahiert um das Edukt und das monochlorierte Produkt aus der TCM-Phase zu entfernen. Mit 40% NaOH-Lösung wird der pH auf 3-4 eingestellt, bei dem ein gelber Feststoff auszufallen beginnt. Es wird mit DCM extrahiert, in der organischen Phase findet sich **36**. Neutralisiert man die wässrige Phase und extrahiert mit DCM, so erhält man unumgesetztes Edukt.

Ausbeute: 1,54 g (0,007 mol) $\hat{=}$ 26%

Summenformel: C₁₀H₇ClN₂O₂ (222,63 g/mol)

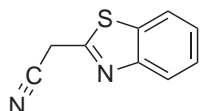
¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 4.88 (s, 2H, CH₂), 7.81 (d, J=8.8 Hz, 1H, H3), 8.23 (d, J=9.3 Hz, 1H, H8), 8.41 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4), 8.51 (dd, J=9.3 Hz, J=2.4 Hz, 1H, H7), 8.81 (d, J=2.4 Hz, 1H, H5)

10.1.37 2-Aminothiophenol (37)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliches 2-Aminothiophenol, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.1.38 Malonsäuredinitril (38)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliches Malonsäuredinitril, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.1.39 2-(Cyanmethyl)benzothiazol (39) [55]

12,5 g (0,1 mol) **37** werden mit 6,6 g (0,1 mol) **38** und 6 g (0,1 mol) Essigsäure in 50 ml Ethanol über Nacht gerührt. Das graue Produkt wird abfiltriert und in kaltem Ethanol digeriert.

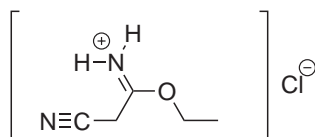
Ausbeute: 11,2 g (0,064 mol) $\hat{=}$ 64%

Summenformel: C₉H₆N₂S (174,2 g/mol)

CHN-Analyse: C 62.05 (61.74), H 3.47 (3.48), N 16.08 (15.98)

10.1.40 2-Aminophenol (40)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliches 2-Aminothiophenol, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

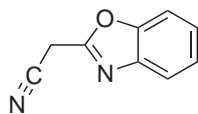
10.1.41 Hydrochlorid des Cyanacetimidssäureethylesters (41) [16]

50 g (0,76 mol) **38** werden mit 44,2 ml (0,76 mol) abs. Ethanol in 500 ml abs. Ether gelöst und im Eisbad gekühlt. Es wird etwa 90 Minuten Chlorwasserstoffgas knapp über die Oberfläche der Reaktionsmischung geleitet, das Hydrochlorid des Produkts beginnt in Form eines hellgrauen Feststoffs auszufallen. Es wird filtriert und der Filterkuchen gut mit Ether gewaschen und am Rotationsverdampfer getrocknet.

Ausbeute: 102 g (0,69 mol) $\hat{=}$ 90%

Summenformel: C₅H₉ClN₂O (148,59 g/mol)

10.1.42 2-(Cyanmethyl)benzoxazol (42) [16]



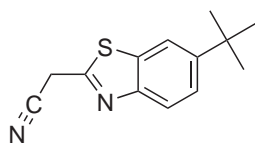
5 g (0,046 mol) **40** werden mit 6,8 g (0,046 mol) **41** in 100 ml TCM suspendiert und über Nacht gerührt. Die bräunliche Suspension wird 3x mit je 100 ml einer 10%igen Natronlaugenlösung extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das TCM am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 4,4 g (0,028 mol) \cong 60%

Summenformel: C₉H₆N₂O (158,16 g/mol)

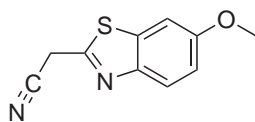
Anmerkungen: Läßt man den öligen Rückstand nach dem Entfernen des TCMs erstarren, erhält man eine feste Masse, die man kaum zerkleinern kann, ohne den Glaskolben dabei zu zerstören. Es ist deshalb besser, den öligen Rückstand in DCM aufzunehmen und in einem Becherglas abdampfen zu lassen.

10.1.43 2-Cyanmethyl-6-(*t*-butyl)benzothiazol (43) [13]

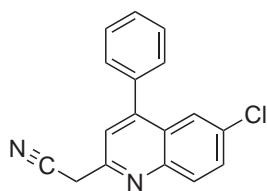


Diese Verbindung wurde von G. Fischer in seiner Diplomarbeit nach einem in der Diss. Reiß beschriebenen Verfahren dargestellt.

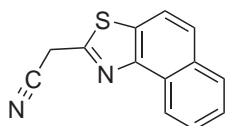
10.1.44 2-Cyanmethyl-6-methoxybenzothiazol (44) [12]



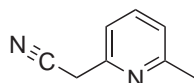
Diese Verbindung war in der Arbeitsgruppe noch vorrätig. Die verwendete Charge wurde von T. F. Schlatterer im Rahmen seiner Promotion dargestellt.

10.1.45 2-Cyanmethyl-6-chlor-4-phenylchinolin (45)

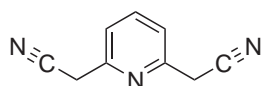
Diese Verbindung wurde von R. Bozaru im Rahmen ihrer Promotion dargestellt.

10.1.46 2-(Cyanmethyl)naphtho[1,2-d]thiazol (46)

Diese Verbindung war in der Arbeitsgruppe noch vorrätig. Die verwendete Charge wurde von Cheng dargestellt.

10.1.47 2-Cyanmethyl-6-methylpyridin (47)

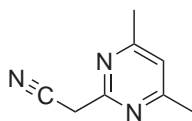
Diese Verbindung war in der Arbeitsgruppe noch vorrätig. Die verwendete Charge wurde von W. Sulger dargestellt.

10.1.48 2,6-Bis-cyanmethyl-pyridin (48)

Diese Verbindung war in der Arbeitsgruppe noch vorrätig. Die verwendete Charge wurde von W. Sulger dargestellt.

10 Experimenteller Teil

10.1.49 2-Cyanmethyl-4,6-(dimethyl)pyrimidin (49) [12]



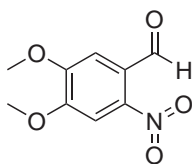
Diese Verbindung war in der Arbeitsgruppe noch vorrätig. Die verwendete Charge wurde von T. F. Schlatterer im Rahmen seiner Promotion dargestellt.

10.2 Donatorseite

10.2.1 Veratraldehyd (50)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliches Veratraldehyd, das von der Firma Acros Organics bezogen wurde.

10.2.2 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (51) [58]



500 ml 65%iger Salpetersäure werden im Eisbad auf etwa 0 °C abgekühlt und 40 g (0,241 mol) 50 unter gutem Rühren langsam zugegeben. Nach 30 Minuten wird das Eisbad entfernt und es wird so lange gerührt, bis aller Veratraldehyd in Lösung gegangen ist. Nach weiteren 30 Minuten wird auf etwa 1500 ml Eis gegossen. Das hellgelbe Produkt wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und aus 400 ml einer 95%igen Ethanol/Wasser-Mischung umkristallisiert.

Ausbeute: 36,32 g (0,17 mol) $\hat{=}$ 72%

Summenformel: C₉H₉NO₅ (211,18 g/mol)

CHN-Analyse: C 51.19 (51.16), H 4.30 (4.37), N 6.63 (6.69)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 4.02 (s, 3H, 4-O-CH₃), 4.03 (s, 3H, 5-O-CH₃), 7.42 (s, 1H, H6), 7.62 (s, 1H, H3), 10.45 (s, 1H, C(O)H)

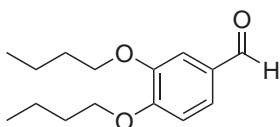
10.2.3 3,4-Dihydroxybenzaldehyd (52)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältlichem 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.2.4 Vanillin (53)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältlichem Vanillin, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.2.5 3,4-(Dibutoxy)benzaldehyd (54) [61]

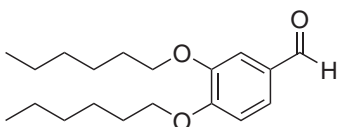


6,9 g (0,05 mol) **52** werden mit 19,2 g (0,14 mol) 1-Brombutan und 34,5 g (0,25 mol) Kaliumcarbonat unter Schutzgasatmosphäre in 200 ml 2-Butanon zum Rückfluß erhitzt. Nach 20 Stunden (bzw. nachdem durch Dünnschichtchromatographie kein Edukt mehr nachgewiesen werden kann) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer nahezu komplett entfernt und der Rückstand mit 200 ml Wasser aufgenommen und 3x mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Extrakte werden vereint, 2x mit je 150 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 12,1 g (0,048 mol) \cong 97%

Summenformel: $C_{15}H_{22}O_3$ (250,33 g/mol)

10.2.6 3,4-(Dihexyloxy)benzaldehyd (55) [61]



6,9 g (0,05 mol) **52** werden mit 23,1 g (0,14 mol) 1-Bromhexan und 34,5 g (0,25 mol) Kaliumcarbonat unter Schutzgasatmosphäre in 200 ml 2-Butanon zum Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung analog **54**.

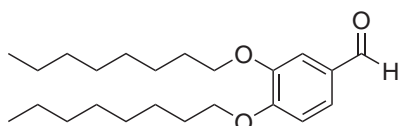
10 Experimenteller Teil

Ausbeute: 10,6 g (0,035 mol) \cong 70%

Summenformel: C₁₉H₃₀O₃ (306,44 g/mol)

Anmerkung: die im Vergleich zu den anderen Umsetzungen schlechtere Ausbeute kommt daher, daß das Rohprodukt versuchsweise durch Säulenchromatographie gereinigt wurde. Für die weitere Umsetzung (Nitrierung) ist eine Aufreinigung allerdings nicht notwendig, das Rohprodukt ist von ausreichender Qualität.

10.2.7 3,4-(Dioctyloxy)benzaldehyd (56) [61]

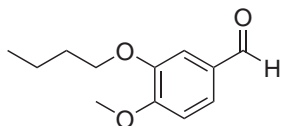


6,9 g (0,05 mol) **52** werden mit 27 g (0,14 mol) 1-Bromooctan und 34,5 g (0,25 mol) Kaliumcarbonat unter Schutzgasatmosphäre in 200 ml 2-Butanon zum Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung analog **54**.

Ausbeute: 17 g (0,047 mol) \cong 93%

Summenformel: C₂₃H₃₈O₃ (362,55 g/mol)

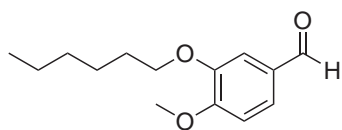
10.2.8 3-Butoxy-4-methoxybenzaldehyd (57) [61]



20 g (0,13 mol) **53** werden mit 25,2 g (0,18 mol) 1-Brombutan und 90,8 g (0,66 mol) Kaliumcarbonat unter Schutzgasatmosphäre in 500 ml 2-Butanon zum Rückfluß erhitzt. Nach 20 Stunden (bzw. nachdem durch Dünnschichtchromatographie kein Edukt mehr nachgewiesen werden kann) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer nahezu komplett entfernt und der Rückstand mit 200 ml Wasser aufgenommen und 3x mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Extrakte werden vereint, 2x mit je 150 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält ein braunes Öl, das über Nacht durchkristallisiert.

Ausbeute: 27,1 g (0,13 mol) \cong 99%

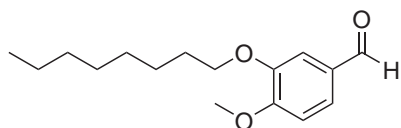
Summenformel: C₁₂H₁₆O₃ (208,25 g/mol)

10.2.9 3-Hexyloxy-4-methoxybenzaldehyd (58) [61]

20 g (0,13 mol) **53** werden mit 30,4 g (0,18 mol) 1-Bromhexan und 90,8 g (0,66 mol) Kaliumcarbonat unter Schutzgasatmosphäre in 500 ml 2-Butanon zum Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung analog **57**. Man erhält ein gelbes Öl, das über Nacht durchkristallisiert.

Ausbeute: 30,4 g (0,13 mol) $\hat{=}$ 99%

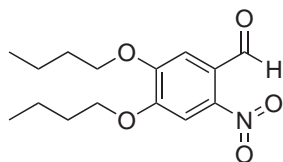
Summenformel: C₁₄H₂₀O₃ (236,31 g/mol)

10.2.10 4-Methoxy-3-(octyloxy)benzaldehyd (59) [61]

20 g (0,13 mol) **53** werden mit 35,5 g (0,18 mol) 1-Bromoctan und 90,8 g (0,66 mol) Kaliumcarbonat unter Schutzgasatmosphäre in 500 ml 2-Butanon zum Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung analog **57**. Man erhält ein rötliches Öl, das über Nacht durchkristallisiert.

Ausbeute: 34 g (0,13 mol) $\hat{=}$ 99%

Summenformel: C₁₆H₂₄O₃ (264,36 g/mol)

10.2.11 4,5-Dibutoxy-2-nitrobenzaldehyd (60) [58]

100 ml 65%ige Salpetersäure werden im Eisbad gekühlt und 12,1 g (0,048 mol) **54** werden langsam zugegeben. Es wird noch 30 Minuten im Eisbad gerührt, danach noch 4 Stunden bei Raumtemperatur, mit der Zeit bilden sich gelbe Flocken. Das

10 Experimenteller Teil

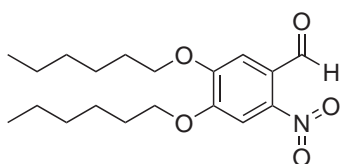
Produkt wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und aus 50 ml einer 95%igen Ethanol/Wasser-Mischung umkristallisiert.

Ausbeute: 11,8 g (0,04 mol) $\hat{=}$ 82%

Summenformel: C₁₅H₂₁NO₅ (295,33 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.99 (m, 6H, O-(CH₂)₃-CH₃), 1.51 (m, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-CH₃), 1.85 (sext, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 4H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-CH₃), 4.10 (tr, J=6.6 Hz, J=6.4 Hz, 2H, 4-O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 4.13 (dtr, J=6.6 Hz, J=1.5 Hz, 2H, 5-O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 7.37 (s, 1H, H₆), 7.57 (s, 1H, H₃), 10.42 (s, 1H, C(O)H)

10.2.12 4,5-Dihexyloxy-2-nitrobenzaldehyd (61) [58]



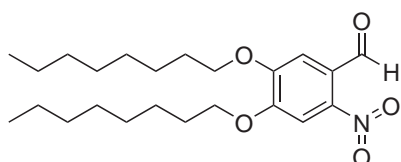
61 ml 65%ige Salpetersäure werden im Eisbad gekühlt, dann werden 9 g (0,029 mol) **55** langsam zugegeben. Es wird noch 30 Minuten im Eisbad gerührt, danach noch 4 Stunden bei Raumtemperatur, mit der Zeit bilden sich gelbe Flocken. Das Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus 50 ml einer 95%igen Ethanol/Wasser-Mischung umkristallisiert.

Ausbeute: 4,32 g (0,012 mol) $\hat{=}$ 42%

Summenformel: C₁₉H₂₉NO₅ (351,44 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.91 (dtr, J=7.1 Hz, J=1.7 Hz, 6H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.35 (m, 8H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.48 (verbr.m, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 1.87 (m, 4H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₃-CH₃), 4.10 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 4-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 4.13 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 5-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 7.38 (s, 1H, H₆), 7.58 (s, 1H, H₃), 10.43 (s, 1H, C(O)H)

10.2.13 4,5-Dioctyloxy-2-nitrobenzaldehyd (62) [58]



103 ml 65%ige Salpetersäure werden im Eisbad gekühlt und 18,1 g (0,05 mol) **56** werden langsam zugegeben. Es wird noch 30 Minuten im Eisbad gerührt, danach

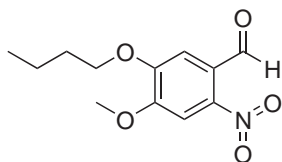
noch 4 Stunden bei Raumtemperatur, mit der Zeit bilden sich gelbe Flocken. Das Produkt wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und aus 50 ml einer 95%igen Ethanol/Wasser-Mischung umkristallisiert.

Ausbeute: 15 g (0,037 mol \cong 74%)

Summenformel: C₂₃H₃₇NO₅ (407,54 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.89 (verbr.tr, J=7.1 Hz, J=6.8 Hz, 6H, O-(CH₂)₇-CH₃), 1.14-1.42 (br.m, 16H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₄-CH₃), 1.48 (verbr.sext, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₄-CH₃), 1.87 (sext, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=6.8 Hz, 4H, O-(CH₂)-(CH₂)₅-CH₃), 4.09 (tr, J=6.8 Hz, 2H, 4-O-(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 4.13 (dtr, J=6.6 Hz, J=1.5 Hz, 2H, 5-O-(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.38 (s, 1H, H₆), 7.57 (s, 1H, H₃), 10.43 (s, 1H, C(O)H)

10.2.14 5-Butoxy-4-methoxy-2-nitrobenzaldehyd (63) [58]



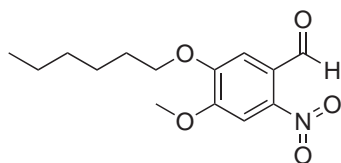
275 ml 65%ige Salpetersäure werden im Eisbad gekühlt, dann werden 27 g (0,13 mol) 57 langsam zugegeben. Es wird noch 30 Minuten im Eisbad gerührt, danach noch 4 Stunden bei Raumtemperatur. Es bilden sich gelborange Flocken, die nach einiger Zeit wieder in Lösung gehen. Die Reaktionslösung wird auf 300 ml Eis gegossen, wobei das Produkt sofort in Form gelber Flocken ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und aus 50 ml einer 95%igen Ethanol/Wasser-Mischung umkristallisiert.

Ausbeute: 24,3 g (0,096 mol) \cong 74%

Summenformel: C₁₂H₁₅NO₅ (253,25 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.00 (dtr, J=7.3 Hz, J=2.2 Hz, 3H, O-(CH₂)₃-CH₃), 1.52 (m, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-CH₃), 1.87 (dsext, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-CH₃), 4.00 (s, 3H, O-CH₃), 4.14 (quint, J=6.8 Hz, J=6.6 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 7.41 (s, 1H, H₆), 7.59 (s, 1H, H₃), 10.44 (s, 1H, C(O)H)

10.2.15 5-Hexyloxy-4-methoxy-2-nitrobenzaldehyd (64) [58]



10 Experimenteller Teil

275 ml 65%ige Salpetersäure werden im Eisbad gekühlt, dann werden 31 g (0,13 mol) **58** langsam zugegeben. Es wird noch 30 Minuten im Eisbad gerührt, danach noch 4 Stunden bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird auf 300 ml Eis gegossen, wobei das Produkt sofort in Form gelber Flocken ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und aus 50 ml einer 95%igen Ethanol/Wasser-Mischung umkristallisiert.

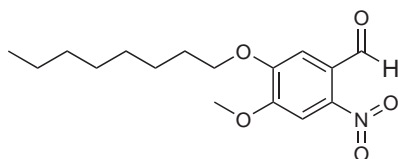
Ausbeute: 22,4 g (0,08 mol) $\hat{=}$ 61%

Summenformel: C₁₄H₁₉NO₅ (281,30 g/mol)

CHN-Analyse: C 59.78 (59.09), H 6.81 (6.73), N 4.98 (5.43)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.91 (verbr.tr, J=7.1 Hz, 3H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.36 (m, 4H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.49 (verbr.m, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.90 (quint, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₃-CH₃), 4.00 (s, 3H, O-CH₃), 4.15 (tr, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 7.41 (s, 1H, H₆), 7.59 (s, 1H, H₃), 10.44 (s, 1H, C(O)H)

10.2.16 4-Methoxy-2-nitro-5-(octyloxy)benzaldehyd (**65**) [58]



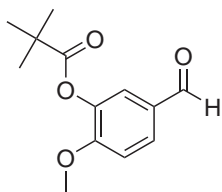
275 ml 65%ige Salpetersäure werden im Eisbad gekühlt, dann werden 35 g (0,13 mol) **59** langsam zugegeben. Es wird noch 30 Minuten im Eisbad gerührt, danach noch 4 Stunden bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird auf 300 ml Eis gegossen, wobei das Produkt sofort in Form gelber Flocken ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und aus 50 ml einer 95%igen Ethanol/Wasser-Mischung umkristallisiert.

Ausbeute: 37,4 g (0,12 mol) $\hat{=}$ 93%

Summenformel: C₁₆H₂₃NO₅ (309,36 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.89 (verbr.tr, J=7.1 Hz, J=6.6 Hz, 3H, O-(CH₂)₇-CH₃), 1.29 (m, 8H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₄-CH₃), 1.48 (verbr.m, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₄-CH₃), 1.90 (quint, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₅-CH₃), 4.00 (s, 3H, O-CH₃), 4.14 (tr, J=6.8 Hz, J=6.6 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.41 (s, 1H, H₆), 7.59 (s, 1H, H₃), 10.44 (s, 1H, C(O)H)

10.2.17 4-Methoxy-3-(pivaloyloxy)benzaldehyd (66)



5 g (0,033 mol) **52** werden in 75 ml DCM gelöst und im Eisbad abgekühlt. Man gibt 5,1 ml (3,67g, 0,036 mol) Triethylamin und 4,5 ml (4,38g, 0,036 mol) Pivaloylchlorid zu und läßt 4 Stunden rühren. Man extrahiert die Reaktionsmisch 3x mit je 75 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das DCM am Rotationsverdampfer. Das noch mit Edukt verunreinigte Rohprodukt kann mit TCM chromatographiert werden, man erhält ein helles Öl, das über Nacht durchkristallisiert. Jedoch stört das Vanillin bei der weiteren Umsetzung nicht, so daß Aufreinigung durch Chromatographie nicht nötig ist.

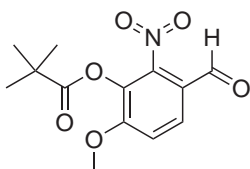
Ausbeute: 2,8 g (0,012 mol) $\hat{=}$ 36%

Summenformel: C₁₃H₁₆O₄ (236,3 g/mol)

CHN-Analyse: C 66.09 (65.45), H 6.83 (6.02), N - (-)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.38 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.88 (s, 3H, O-CH₃), 7.18 (d, J=8.3 Hz, 1H, H5), 7.47 (dd, J=9.0 Hz, J=2.0 Hz, 1H, H6), 7.48 (s, 1H, H2), 9.94 (s, 1H, C(O)H)

10.2.18 4-Methoxy-2-nitro-3-(pivaloyloxy)benzaldehyd (67) [58]



150 ml rauchende Salpetersäure werden im Eisbad abgekühlt. 15,45 g (0,065 mol, Rohprodukt) **66** werden langsam zugetropft. Nach 5 Stunden wird auf 1000 ml Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen und abfiltriert.

Ausbeute: 5,91 g (0,021 mol) $\hat{=}$ 32%

Summenformel: C₁₃H₁₅NO₆ (281,26 g/mol)

CHN-Analyse: C 55.51 (55.67), H 5.38 (5.24), N 4.98 (4.98)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.41 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.93 (s, 3H, O-CH₃), 7.39 (d, J=8.3 Hz, 1H, H5), 7.71 (d, J=8.5 Hz, 1H, H6), 9.90 (s, 1H, C(O)H)

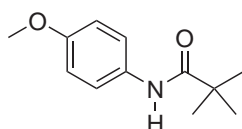
10 Experimenteller Teil

Anmerkung: Setzt man durch Chromatographie gereinigtes **66** ein, beträgt die Ausbeute der Nitrierung 63%. Unter Berücksichtigung des ursprünglich eingesetzten Vanillins reduziert sich die Ausbeute über beide Stufen auf 23%. Die Gesamtausbeute über zwei Stufen, ohne Aufreinigung durch Säulenchromatographie, beträgt 26%.

10.2.19 4-Methoxyanilin (**68**)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältlichen 4-Methoxyanilin, das von der Firma **Hoechst** spendiert worden war.

10.2.20 N-Pivaloyl-4-methoxyanilin (**69**) [65]

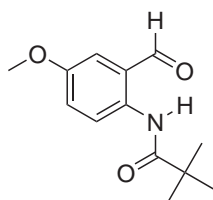


10 g (0,081 mol) **68** werden in 160 ml DCM gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Es werden 11,4 ml (0,081 mol) Triethylamin zugegeben und nach 30 Minuten 10 ml (0,081 mol) Pivaloylchlorid. Nach 180 Minuten im Eis wird die Reaktionsmischung 3x mit je 100 ml Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das DCM am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 16,1 g (0,078 mol) \cong 96%

Summenformel: C₁₂H₁₇NO₂ (207,27 g/mol)

10.2.21 2-Pivalylamino-5-methoxybenzaldehyd (**70**) [64]



Unter Schutzgas werden 10,35 g (0,05 mol) **69** in 80 ml absolutem THF auf -78 °C abgekühlt. Langsam werden dann 80 ml (0,125 mol) n-BuLi (1,6 molare Hexanlösung) zugetropft. 30 Minuten nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung

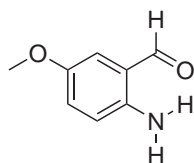
im Eisbad langsam auf 0 °C aufgewärmt. Diese Temperatur wird 30 Minuten gehalten, dann wird wieder auf -78 °C abgekühlt und eine Mischung aus 4,6 ml (0,06 mol) DMF und 20 ml absolutem THF wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird noch 30 Minuten bei -78 °C gehalten, dann langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Man gießt vorsichtig auf Eis, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase mit 100 ml PE. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt mittels Säulenchromatographie mit einem Laufmittelgemisch aus PE (9) und EE (1).

Ausbeute: 4,9 g (0,021 mol) $\hat{=}$ 42%

Summenformel: C₁₃H₁₇NO₃ (235,28 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.35 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.86 (s, 3H, O-CH₃), 7.17 (d, J=3.2 Hz, 1H, H₆), 7.18 (dd, J=8.8 Hz, J=2.9 Hz, 1H, H₄), 8.74 (d, J=8.5 Hz, 1H, H₃), 9.90 (s, 1H, C(O)H), 11.13 (verbr.s, 1H, NH)

10.2.22 2-Amino-5-methoxybenzaldehyd (71) [66]



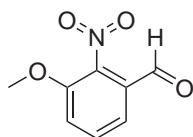
0,5 g (0,0021 mol) **70** werden unter Schutzgas in 20 ml Ethanol und 40 ml 2N HCl etwa 15 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird dann mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit DCM extrahiert und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat am Rotationsverdampfer eingeeengt.

Anmerkung: Entfernt man das Lösungsmittel vollständig vom Rohprodukt, bleibt ein Feststoff zurück der sich nicht mehr lösen läßt, vermutlich polymerisiertes (**71**). Es sollte am Rotationsverdampfer also nur soweit eingeeengt werden, daß ein Öl verbleibt, das zur Umsetzung mit den Acetonitrilverbindungen sofort wieder mit Ethanol aufgenommen wird.

10.2.23 3-Methoxybenzaldehyd (m-Anisaldehyd) (72)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliches 3-Methoxybenzaldehyd, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.2.24 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd (73) [67]



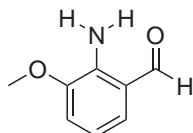
5 ml (0,041 mol) **72** werden im Eisbad abgekühlt. Es wird Nitriersäure aus 4,1 ml (0,14 mol) 65%iger Salpetersäure und 4,92 ml konzentrierter Schwefelsäure bereitet und langsam zugetropft. Es wird noch 30 Minuten im Eisbad gerührt, dann 180 Minuten bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird auf 120 ml Eiswasser gegossen und mit Ether extrahiert. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird mit kaltem Toluol digeriert.

Ausbeute: 1,48 g (0,0082 mol) $\hat{=}$ 20%

Summenformel: C₈H₇NO₄ (181,15 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.96 (s, 3H, O-CH₃), 7.34 (dd, J=8.5 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H4), 7.51 (dd, J=7.8 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6), 7.62 (tr, J=8.1 Hz, 1H, H5), 9.95 (s, 1H, C(O)H)

10.2.25 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd (74)



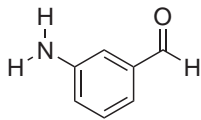
3 g (0,0017 mol) (**73**) wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift (Kapitel ??, Seite ??) umgesetzt und mit den Acetonitrilderivaten weiterverarbeitet. Ein kleiner Teil der Reaktionslösung wurde für die ¹H-NMR-Untersuchung chromatographisch gereinigt.

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.88 (s, 3H, O-CH₃), 6.38 (br.s, 2H, NH₂), 6.68 (tr, J=7.8 Hz, 1H, H5), 6.88 (dd, J=7.8 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H4), 7.12 (dd, J=7.8 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6), 9.85 (s, 1H, C(O)H)

10.2.26 3-Nitrobenzaldehyd (75)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliches 3-Nitrobenzaldehyd, das von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

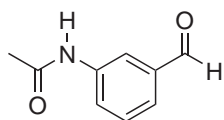
10.2.27 3-Aminobenzaldehyd (76) [68]



50 g (0,33 mol) 75 werden mit 200 g Eisenpulver, 250 ml Wasser, 600 ml Ethanol und 8 ml Salzsäure (37%) zum Rückfluß erhitzt. Nach 150 Minuten wird heiß durch Kieselsäure filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt.

Ausbeute: Es wird ohne Isolierung zu 77 umgesetzt.

10.2.28 3-(Acetamino)benzaldehyd (77)



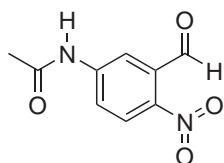
Das eingeeengte Filtrat 76 wird mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid vermischt. Durch die stark exotherme Reaktion beginnt die Reaktionsmischung zu sieden. Es wird 10 Minuten zum Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen zur Zersetzung des nicht umgesetzten Essigsäureanhydrids mit Wasser versetzt. Mit gesättigter NaOH-Lösung wird die Mischung schwach alkalisiert und anschließend mit Ether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleibt ein orangefarbenes Öl, das langsam durchkristallisiert.

Ausbeute: 26 g (0,16 mol) $\hat{=}$ 48%

Summenformel: C₉H₉NO₂ (163,17 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 2.21 (s, 3H, -C(O)CH₃), 7.48 (tr, J=8.1 Hz, J=7.6 Hz, 1H, H5), 7.61 (d, J=7.6 Hz, 1H, H6), 7.76 (br.s, 1H, -NH-C(O)CH₃), 7.88 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4), 8.00 (s, 1H, H2), 9.97 (s, 1H, C(O)H)

10.2.29 5-Acetamino-2-nitrobenzaldehyd (78) [69]



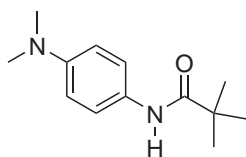
10 Experimenteller Teil

16,7 g (0,1 mol) **77** werden in 50 ml Essigsäure bei 70 °C gelöst und nach dem Abkühlen langsam zu einer eisgekühlten Mischung aus 33,5 g rauchender Salpetersäure und 100 g konzentrierter Schwefelsäure getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man noch eine Stunde stehen und gießt dann auf 300 g Eis, das Rohprodukt fällt aus und wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Es wird aus 500 ml Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 5,22 g (0,025 mol) \cong 25%

Summenformel: C₉H₈N₂O₄ (208,17 g/mol)

10.2.30 N-Pivaloyl-4-(N,N-dimethylamino)anilin (**79**) [65]



13,62 g (0,1 mol) **3** werden in 200 ml DCM gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Es werden 13,9 ml (0,1 mol) Triethylamin zugegeben und nach 30 Minuten 12,3 ml (0,1 mol) Pivaloylchlorid. Nach 180 Minuten im Eis wird die Reaktionsmischung 3x mit je 100 ml Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das DCM am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 19,7 g (0,09 mol) \cong 89%

Summenformel: C₁₃H₂₀N₂O (220,31 g/mol)

10.3 H-Chelate

Die Umsetzung zu den H-Chelaten erfordert eine Acetonitrilverbindung sowie ein 2-Aminobenzaldehyd-Derivat. Da sich letztere bei der Darstellung als nicht isolierbar erwiesen haben (Kapitel 3.8, Seite 40), werden sie in Form der stabileren Nitro- bzw. pivaloylgeschützten Vorstufen gelagert und diese erst bei Bedarf zum freien Amin umgesetzt.

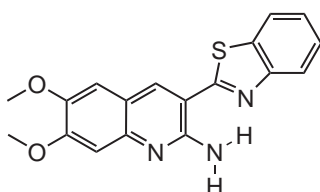
10.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

1,0 g des substituierten 2-Nitrobenzaldehyd-Derivats wird mit Eisenpulver (10 Äquivalente: 0,01 mol Nitroverbindung -> 0,1 mol Eisenpulver) in 20 ml Ethanol und 4 ml Wasser und konz. Salzsäure (Faktor 1/20 zum Eisenpulver: 2,0 g Eisenpulver -> 0,1 ml Salzsäure) 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird durch

Kieselgur direkt zur äquivalenten Menge der Acetonitrilverbindung filtriert und der Filterkuchen mit Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird zum Rückfluß erhitzt und mit 10%iger Natronlauge (Faktor 100 zur Stoffmenge der Nitroverbindung: 0,01 mol \rightarrow 1 ml Natronlauge) versetzt. Bis auf wenige Ausnahmen ist das H-Chelat in der Siedehitze in Ethanol nicht löslich und fällt sofort aus. Nach dem Abkühlen wird filtriert und der Filterkuchen in 20 ml Ethanol umkristallisiert bzw. bei den nicht löslichen H-Chelaten digeriert.

0,5 g 2-Pivalylamino-5-methoxybenzaldehyd **70** werden gemäß Vorschrift (Kapitel 10.2.22, Seite 179) durch Salzsäure entschützt. Der Rückstand wird nach dem Aufarbeiten mit der äquimolaren Menge der Acetonitrilverbindung in 10ml Ethanol zum Rückfluß erhitzt und gemäß der entsprechenden Schritte der Arbeitsvorschrift für 2-Nitrobenzaldehyd-Derivate weiterverarbeitet.

10.3.2 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (**80**)



1 g (0,0047 mol) **51** wird mit 0,82 g (0,0047 mol) **39** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,85 g (0,0025 mol) $\hat{=}$ 45%

Summenformel: C₁₈H₁₅N₃O₂S (337,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 64.08 (64.08), H 4.39 (4.48), N 12.49 (12.45)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 408 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 417 \text{ nm}$

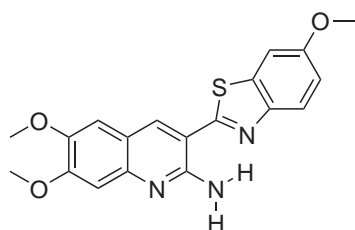
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 473 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 456 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 640 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 19500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 31900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 21%

¹H-NMR (CD₂Cl₂), δ [ppm]: 3.93 (s, 3H, 7-O-CH₃), 3.96 (s, 3H, 6-O-CH₃), 6.99 (s, 1H, H5), 7.00 (s, 1H, H8), 7.06 (s, 2H, NH₂), 7.42 (dtr, \overline{J} =8.3 Hz, J=7.3 Hz, J= $\overline{1.2}$ Hz, 1H, H5'), 7.51 (dtr, J=8.5 Hz, J=7.3 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H6'), 7.94 (dd, J=8.1 Hz, J=0.7 Hz, 1H, H7'), 8.03 (dd, J=8.3 Hz, J=0.7 Hz, 1H, H4'), 8.33 (s, 1H, H4)

10.3.3 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (81)



0,45 g (0,0025 mol) **51** werden mit 0,51 g (0,0025 mol) **44** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,68 g (0,0019 mol) $\hat{=}$ 78%

Summenformel: C₁₉H₁₇N₃O₃S (367,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 62.11 (62.44), H 4.66 (4.49), N 11.44 (12.16)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 403 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 423 \text{ nm}$

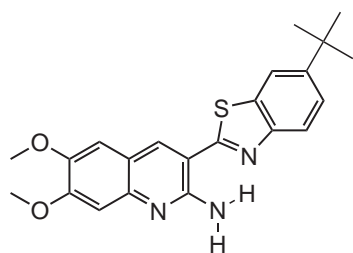
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 470 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 447 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 621 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 23000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 35200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 42%

¹H-NMR (CD₂Cl₂), δ [ppm]: 3.90 (s, 3H, 6'-O-CH₃), 3.93 (s, 3H, 7-O-CH₃), 3.96 (s, 3H, 6-O-CH₃), 6.99 (s, 1H, H5), 7.00 (s, 1H, H8), 7.02 (br.s, 2H, NH₂), 7.09 (dd, J=9.0 Hz, J=2.7 Hz, 1H, H5'), 7.40 (d, J=2.4 Hz, 1H, H7'), 7.90 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4'), 8.26 (s, 1H, H4)

10.3.4 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (82)



1 g (0,0047 mol) **51** werden mit 1,08 g (0,0047 mol) **43** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 1,27 g (0,0032 mol) $\hat{=}$ 69%

Summenformel: C₂₂H₂₃N₃O₂S (393,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 67.15 (67.20), H 5.89 (5.82), N 10.68 (10.73)

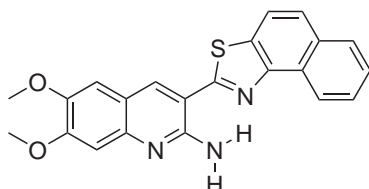
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 406 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 424 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 471 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 447 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 618 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 18%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.41 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.98 (s, 3H, 7-O-CH₃), 4.01 (s, 3H, 6-O-CH₃), 7.00 (s, 1H, H5), 7.04 (s, 1H, H8), 7.09 (verbr.s, 2H, NH₂), 7.54 (d, J=8.3 Hz, H, H5'), 7.89 (s, 1H, H7'), 7.92 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4'), 8.29 (l.verbr.s, 1H, H4)

10.3.5 3-(Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (83)



0,5 g (0,0024 mol) **51** werden mit 0,53 g (0,0024 mol) **46** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 1,75 g (0,0044 mol) $\hat{=}$ 20%

Summenformel: C₂₂H₁₇N₃O₂S (387,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 68.20 (68.19), H 4.42 (4.44), N 10.85 (10.87)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 411 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 413 \text{ nm}$

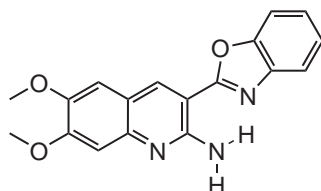
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 484 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 460 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 23700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 33900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 42%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.99 (s, 3H, 7-O-CH₃), 4.02 (s, 3H, 6-O-CH₃), 7.00 (s, 1H, H5), 7.06 (s, 1H, H8), 7.24 (br.s, 2H, NH₂), 7.60 (dtr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6'), 7.70 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H5'), 7.83 (d, J=8.5 Hz, 1H, H8'), 7.92 (d, J=8.8 Hz, 1H, H9'), 7.96 (d, J=8.1 Hz, 1H, H7'), 8.33 (s, 1H, H4), 8.74 (d, J=8.3 Hz, 1H, H4')

10.3.6 3-(Benzoxazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (84)



1 g (0,005 mol) **51** wird mit 0,75 g (0,005 mol) **42** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

10 Experimenteller Teil

Ausbeute: 1,03 g (0,0032 mol) $\hat{=}$ 64%

Summenformel: C₁₈H₁₅N₃O₃ (321,3 g/mol)

CHN-Analyse: C 67.28 (67.10), H 4.71 (5.21), N 13.08 (12.70)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 404 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 410 \text{ nm}$

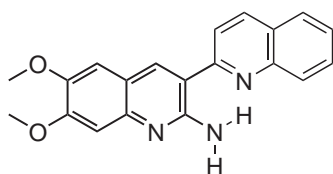
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 458 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 440 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 606 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 18500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 31100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 42%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.98 (s, 3H, 7-O-CH₃), 4.01 (s, 3H, 6-O-CH₃), 7.03 (s, 1H, H5), 7.05 (br.s, 2H, NH₂), 7.07 (s, 1H, H8), 7.37 (m, 2H, H5', H6'), 7.59 (m, 1H, H7'), 7.74 (m, 1H, H4'), 8.70 (s, 1H, H4)

10.3.7 3-(Chinolin-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (85)



1,12 g (0,0053 mol) **51** werden mit 0,89 g (0,0053 mol) **19** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,57 g (0,0017 mol) $\hat{=}$ 32%

Summenformel: C₂₀H₁₇N₃O₂ (331,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 72.49 (73.38), H 5.17 (5.22), N 12.68 (12.62)

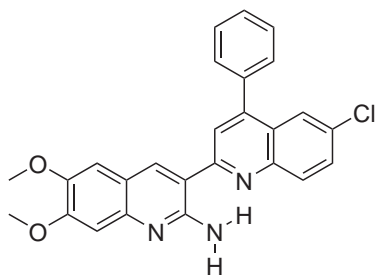
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 393 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 404 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = 600 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 2%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.98 (s, 3H, 7-O-CH₃), 4.01 (s, 3H, 6-O-CH₃), 7.03 (s, 1H, H5), 7.09 (s, 1H, H8), 7.46 (br.s, 2H, NH₂), 7.56 (tr, J=7.8 Hz, J=7.1 Hz, 1H, H6'), 7.74 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H7'), 7.83 (d, J=8.1 Hz, 1H, H5'), 7.96 (d, J=8.8 Hz, 1H, H3'), 8.07 (d, J=8.3 Hz, 1H, H8'), 8.26 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4'), 8.35 (s, 1H, H4)

10.3.8 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (86)



0,5 g (0,0024 mol) **51** werden mit 0,66 g (0,0024 mol) **45** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,57 g (0,0017 mol) $\hat{=}$ 32%

Summenformel: C₂₆H₂₀ClN₃O₂ (441,9 g/mol)

CHN-Analyse: C 70.67 (70.61), H 4.56 (4.61), N 9.51 (9.51)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 400 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 400 \text{ nm}$

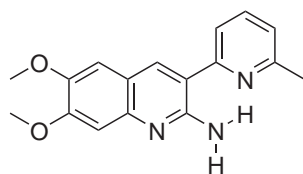
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 16900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 30500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 1%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.95 (s, 3H, 7-O-CH₃), 4.01 (s, 3H, 6-O-CH₃), 6.99 (s, 1H, H5), 7.08 (s, 1H, H8), 7.16 (br.s, 2H, NH₂), 7.57 (m, 5H, Ph), 7.68 (dd, $\overline{J}=9.0 \text{ Hz}$, $J=2.4 \text{ Hz}$, 1H, H7'), 7.86 (d, $J=2.2 \text{ Hz}$, 1H, H5'), 7.91 (s, 1H, H3'), 8.08 (d, $J=8.8 \text{ Hz}$, 1H, H8'), 8,34 (s, 1H, H4)

10.3.9 3-(6-Methylpyrid-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (87)



1,82 g (0,0086 mol) **51** werden mit 1,14 g (0,0086 mol) **47** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 1,3 g (0,0044 mol) $\hat{=}$ 51%

Summenformel: C₁₇H₁₇N₃O₂ (295,3 g/mol)

CHN-Analyse: C 69.14 (69.07), H 5.80 (5.82), N 14.23 (14.22)

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 377 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 389 \text{ nm}$

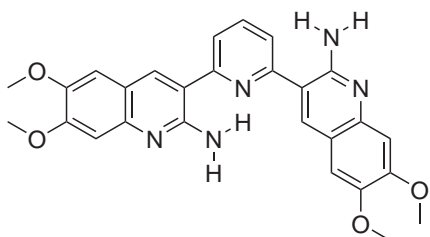
Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = 558 \text{ nm}$

10 Experimenteller Teil

Fluoreszenzquantenausbeute: 13%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 2.62 (s, 3H, 6'- CH_3), 3.96 (s, 3H, 7-O- CH_3), 4.00 (s, 3H, 6-O- CH_3), 6.76 (br.s, 2H, NH_2), 6.98 (s, 1H, $\overline{\text{H5}}$), 7.07 (s, 1H, $\overline{\text{H8}}$), 7.11 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, $\overline{\text{H5}'}$), 7.58 (d, $J=7.7$ Hz, 1H, $\text{H3}'$), 7.70 (tr, $J=7.8$ Hz, 1H, $\text{H4}'$), 8.10 (s, 1H, H4)

10.3.10 1,6-Bis-(6,7-dimethoxy-2-aminochinolin-3-yl)-pyridin (88)



1,73 g (0,0082 mol) **51** werden mit 0,5 g (0,0032 mol) **48** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,64 g (0,0013 mol) $\hat{=}$ 41%

Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_4$ (483,5 g/mol)

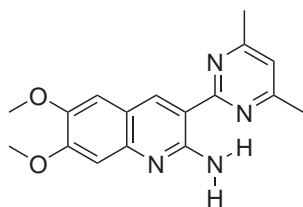
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max}}(\text{H}^+) = 396 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{\text{max}} = - \text{nm}$; $\lambda_1(\text{H}^+) = 442 \text{ nm}$, $\lambda_2(\text{H}^+) = 609 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 1%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 3,84 (s, 6H, 7-O- CH_3 , 7''-O- CH_3), 3,88 (s, 6H, 6-O- CH_3 , 6''-O- CH_3), 6,58 (verbr.s, 4H, 2-NH $_2$, 2''-NH $_2$), 6,97 (l.verbr.s, $\overline{2\text{H}}$, $\overline{\text{H5}}$, $\overline{\text{H5}''}$), 7,20 (l.verbr.s, 2H, $\overline{\text{H8}}$, $\overline{\text{H8}'}$), 7,85 (l.verbr.d, $J=7.8$ Hz, 2H, $\text{H3}'$, $\text{H5}'$), 8,07 (l.verbr.tr, $J=7.6$ Hz, 1H, $\text{H4}'$), 8,28 (l.verbr.s, 2H, H4 , $\text{H4}''$)

10.3.11 3-(4,6-Dimethylpyrimid-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-amin (89)



0,51 g (0,0023 mol) **51** werden mit 0,34 g (0,0023 mol) **49** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,2 g (0,00064 mol) $\hat{=}$ 28%

Summenformel: C₂₇H₂₅N₅O₄ (483,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 67.07 (67.07), H 5.21 (5.30), N 14.48 (14.51)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 390 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 398 \text{ nm}$

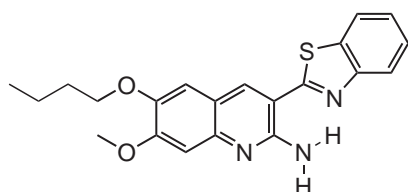
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 451 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 586 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 18000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 30700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 24%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 2.56 (s, 6H, 4'-CH₃, 6'-CH₃), 3.96 (s, 3H, 7-O-CH₃), 4.00 (s, 3H, 6-O-CH₃), 6.92 (s, 1H, H5'), 7.04 (s, 1H, H5), 7.06 (s, 1H, H8), 7.15 (s.br.s, 2H, NH₂), 9.15 (s, 1H, H4)

10.3.12 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-butoxy-7-methoxychinolin-2-amin (90)



1 g (0,0039 mol) **63** wird mit 0,68 g (0,0039 mol) **39** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,44 g (0,0012 mol) $\hat{=}$ 30%

Summenformel: C₂₁H₂₁N₃O₂S (379,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 66.47 (66.57), H 5.58 (5.62), N 11.07 (11.34)

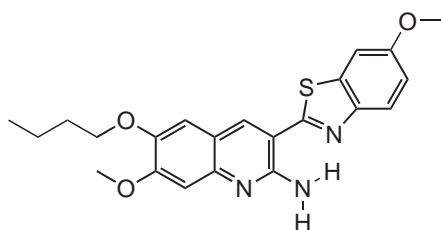
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 407 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 421 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 474 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 450 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 620 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 26%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.99 (tr, J=7.3 Hz, 3H, O-(CH₂)₃-CH₃), 1.53 (sext, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-CH₃), 1.91 (quint, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-CH₃), 3.96 (s, 3H, O-CH₃), 4.16 (tr, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 6.98 (s, 1H, H5), 7.03 (s, 1H, H8), 7.25 (verbr.s, 2H, NH₂), 7.40 (tr, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 1H, H5'), 7.48 (tr, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, 1H, H6'), 7.90 (d, J=7.8 Hz, 1H, H7'), 7.99 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4'), 8.29 (s, 1H, H4)

10.3.13 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6-butoxy-7-methoxychinolin-2-amin (91)



1 g (0,0039 mol) **63** wird mit 0,81 g (0,0039 mol) **44** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,6 g (0,0015 mol) $\hat{=}$ 38%

Summenformel: C₂₂H₂₃N₃O₃S (409,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 64.53 (64.48), H 5.66 (5.67), N 10.26 (10.26)

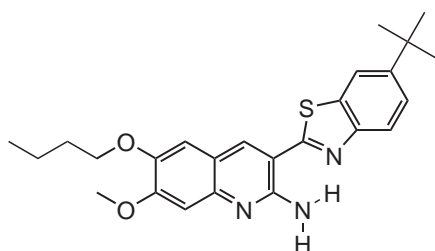
UV/Vis-Absorption (DCM): λ_{max} = 404 nm; $\lambda_{max}(H^+)$ = 429 nm

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 464 nm; $\lambda_1(H^+)$ = 452 nm, $\lambda_2(H^+)$ = 612 nm

Fluoreszenzquantenausbeute: 54%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.99 (tr, J=7.3 Hz, 3H, O-(CH₂)₃-CH₃), 1.53 (sext, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-CH₃), 1.91 (quint, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-CH₃), 3.90 (s, 3H, 6'-O-CH₃), 3.96 (s, 3H, 7-O-CH₃), 4.16 (tr, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 6.99 (s, 1H, H₅'), 7.04 (s, 1H, H₈), 7.08 (dd, J=8.8 Hz, J=2.4 Hz, 1H, H₅'), 7.33 (br.s, 2H, NH₂), 7.36 (d, J=2.4 Hz, 1H, H₇'), 7.87 (d, J=9.0 Hz, 1H, H₄'), 8.24 (s, 1H, H₄)

10.3.14 3-(6-^tButylbenzothiazol-2-yl)-6-butoxy-7-methoxychinolin-2-amin (92)



1 g (0,0039 mol) **63** wird mit 0,9 g (0,0039 mol) **43** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,45 g (0,001 mol) $\hat{=}$ 26%

Summenformel: C₂₅H₂₉N₃O₂S (435,6 g/mol)

CHN-Analyse: C 68.93 (68.82), H 6.71 (6.72), N 9.65 (9.62)

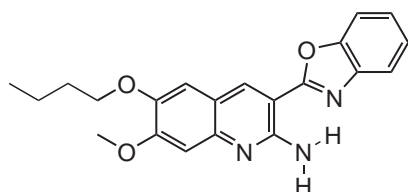
UV/Vis-Absorption (DCM): λ_{max} = 406 nm; $\lambda_{max}(H^+)$ = 424 nm

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 471 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 448 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 617 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 32%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 0.99 (tr, 3H, O-(CH_2)₃- CH_3), 1.41 (s, 9H, C(CH_3)₃), 1.52 (sext, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 2H, O-(CH_2)₂-(CH_2)- CH_3), 1.90 (quint, J=7.6 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH_2)-(CH_2)-(CH_2)- CH_3), 3.96 (s, 3H, O- CH_3), 4.16 (tr, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH_2)-(CH_2)₂- CH_3), 7.00 (s, 1H, H5), 7.04 (s, 1H, H8), 7.37 (br.s, 2H, NH_2), 7.54 (d, J=8.5 Hz, 1H, H5'), 7.89 (s, 1H, H7'), 7.91 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4'), 8.29 (s, 1H, H4)

10.3.15 3-(Benzoxazol-2-yl)-6-butoxy-7-methoxychinolin-2-amin (93)



1 g (0,0039 mol) **63** wird mit 0,62 g (0,0039 mol) **42** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,37 g (0,001 mol) \cong 26%

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ (363,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 69.41 (69.58), H 5.82 (5.79), N 11.56 (11.76)

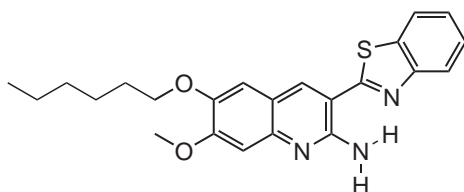
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 403 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 414 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 452 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 438 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 580 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 44%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 1.00 (tr, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 3H, O-(CH_2)₃- CH_3), 1.53 (sext, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 2H, O-(CH_2)₂-(CH_2)- CH_3), 1.92 (quint, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH_2)-(CH_2)-(CH_2)- CH_3), 3.96 (s, 3H, O- CH_3), 4.17 (tr, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH_2)-(CH_2)₂- CH_3), 6.87 (s.br.s, 2H, NH_2), 7.02 (s, 1H, H5), 7.04 (s, 1H, H8), 7.37 (m, J=9.0 Hz, J=7.3 Hz, 2H, H5', H6'), 7.59 (m, J=9.0 Hz, J=6.8 Hz, 1H, H4'), 7.74 (m, J=9.0 Hz, J=6.8 Hz, 1H, H7'), 8.69 (s, 1H, H4)

10.3.16 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-hexyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (94)



10 Experimenteller Teil

2 g (0,007 mol) **64** werden mit 1,22 g (0,007 mol) **39** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 1,81 g (0,004 mol) $\hat{=}$ 69%

Summenformel: C₂₃H₂₅N₃O₂S (407,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 67.79 (67.36), H 6.18 (6.35), N 10.31 (10.24)

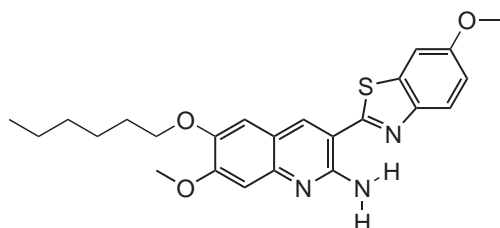
UV/Vis-Absorption (DCM): λ_{max} = 408 nm; $\lambda_{max}(H^+)$ = 422 nm

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 476 nm; $\lambda_1(H^+)$ = 452 nm, $\lambda_2(H^+)$ = 620 nm

Fluoreszenzquantenausbeute: 28%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.91 (tr, 3H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.35 (m, 4H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.49 (verbr.quint, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.93 (quint, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₃-CH₃), 3.97 (s, 3H, O-CH₃), 4.16 (tr, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₄-CH₃), 6.99 (s, 1H, H5), 7.03 (s, 1H, H8), 7.09 (s.br.s, 2H, NH₂), 7.40 (tr, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, 1H, H5'), 7.49 (tr, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, 1H, H6'), 7.91 (d, J=7.8 Hz, 1H, H7'), 8.01 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4'), 8.30 (s, 1H, H4)

10.3.17 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6-hexyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (**95**)



1 g (0,0036 mol) **64** wird mit 0,73 g (0,0036 mol) **44** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,7 g (0,0016 mol) $\hat{=}$ 44%

Summenformel: C₂₄H₂₇N₃O₃S (437,6 g/mol)

CHN-Analyse: C 65.88 (65.96), H 6.22 (6.60), N 9.60 (9.65)

UV/Vis-Absorption (EtOH): λ_{max} = 404 nm; $\lambda_{max}(H^+)$ = 424 nm

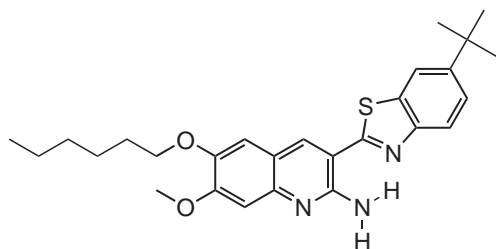
Fluoreszenz (EtOH): λ_{max} = 470 nm; $\lambda_1(H^+)$ = 452 nm, $\lambda_2(H^+)$ = 627 nm

Extinktionskoeffizient (EtOH): ϵ_{max} = 24600 M⁻¹cm⁻¹; $\epsilon_{max}(H^+)$ = 38400 M⁻¹cm⁻¹

Fluoreszenzquantenausbeute: 50%

¹H-NMR (CDCl₃, T=50°C), δ [ppm]: 0.92 (tr, J=7.1 Hz, 3H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.37 (m, 4H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.51 (verbr.quint, J=7.6 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.92 (quint, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₃-CH₃), 3.91 (s, 3H, 6'-O-CH₃), 3.96 (s, 3H, 7-O-CH₃), 4.16 (tr, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₄-CH₃), 6.99 (s, 1H, H5), 7.06 (s, 1H, H8), 7.09 (dd, J=8.8 Hz, J=2.4 Hz, 1H, H5'), 7.35 (br.s, 2H, NH₂), 7.36 (d, J=2.4 Hz, 1H, H7'), 7.88 (d, J=9.0 Hz, 1H, H4'), 8.23 (s, 1H, H4)

10.3.18 3-(6-^tButylbenzothiazol-2-yl)-6-hexyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (96)



1 g (0,0036 mol) **64** wird mit 0,83 g (0,0036 mol) **43** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,77 g (0,0017 mol) $\hat{=}$ 46%

Summenformel: C₂₇H₃₃N₃O₂S (463,6 g/mol)

CHN-Analyse: C 69.94 (69.91), H 7.17 (7.22), N 9.06 (8.99)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 408 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 421 \text{ nm}$

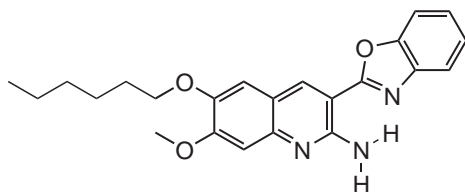
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 470 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 448 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 636 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 22100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 35900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 26%

¹H-NMR (CDCl₃, T=50°C), δ [ppm]: 0.91 (tr, J=6.8 Hz, J=6.6 Hz, 3H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.37 (quint, J=7.1 Hz, 4H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.42 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.50 (verbr.m, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 1.92 (quint, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₃-CH₃), 3.96 (s, 3H, O-CH₃), 4.16 (tr, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 7.00 (s, 1H, H5), 7.06 (s, 1H, H8), 7.40 (br.s, 2H, NH₂), 7.55 (dd, J=8.5 Hz, J=1.7 Hz, 1H, H5'), 7.89 (d, J=1.5 Hz, 1H, H7'), 7.92 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4'), 8.29 (s, 1H, H4)

10.3.19 3-(Benzoxazol-2-yl)-6-hexyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (97)



1 g (0,0036 mol) **64** wird mit 0,57 g (0,0036 mol) **42** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Typische Ausbeute: 0,69 g (0,0018 mol) 49%

Summenformel: C₂₃H₂₅N₃O₃ (391,5 g/mol)

10 Experimenteller Teil

CHN-Analyse: C 70.57 (70.44), H 6.44 (6.78), N 10.73 (10.79)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 405 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 411 \text{ nm}$

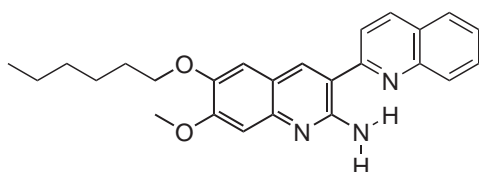
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 459 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 444 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 610 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 22800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 39100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 45%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.91 (verbr.tr, J=7.1 Hz, 3H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.36 (m, 4H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.49 (verbr.quint, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.93 (quint, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₃-CH₃), 3.97 (s, 3H, O-CH₃), 4.16 (tr, J=7.1 Hz, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 6.89 (s.br.s, 2H, NH₂), 7.02 (s, 1H, H5), 7.04 (s, 1H, H8), 7.37 (m, J=9.3 Hz, 2H, H5', H6'), 7.59 (m, J=9.3 Hz, 1H, H4'), 7.74 (m, J=9.0 Hz, 1H, H7'), 8.69 (s, 1H, H4)

10.3.20 3-(Chinolin-2-yl)-6-hexyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (98)



1 g (0,0036 mol) **64** wird mit 0,61 g (0,0036 mol) **19** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,39 g (0,001 mol) $\hat{=}$ 27%

Summenformel: C₂₅H₂₇N₃O₂ (401,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 74.79 (74.74), H 6.78 (6.73), N 10.47 (10.48)

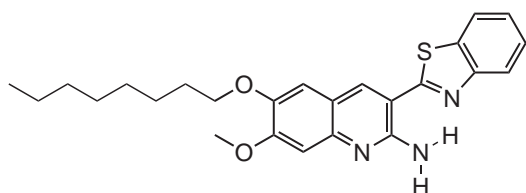
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 394 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 409 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 471 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 605 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 1%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.91 (tr, J=7.1 Hz, 3H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.36 (sept, 4H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.50 (verbr.quint, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.93 (quint, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₃-CH₃), 3.97 (s, 3H, O-CH₃), 4.16 (tr, J=7.1 Hz, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 7.03 (s, 1H, H5), 7.08 (s, 1H, H8), 7.56 (br.s, 2H, NH₂), 7.56 (tr, J=7.8 Hz, J=7.1 Hz, 1H, H6'), 7.75 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H7'), 7.84 (d, J=7.8 Hz, 1H, H5'), 7.96 (d, J=8.8 Hz, 1H, H3'), 8.07 (d, J=8.5 Hz, 1H, H8'), 8.26 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4'), 8.35 (s, 1H, H4)

10.3.21 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-octyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (99)



1 g (0,003 mol) **65** wird mit 0,52 g (0,003 mol) **39** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,64 g (0,0015 mol) $\hat{=}$ 49%

Summenformel: C₂₅H₂₉N₃O₂S (435,6 g/mol)

CHN-Analyse: C 68.93 (68.70), H 6.71 (6.78), N 9.65 (9.78)

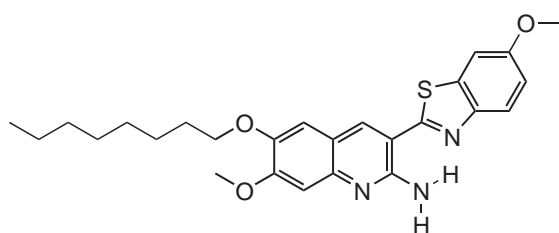
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 408 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 422 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 476 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 451 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 618 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 30%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.88 (tr, J=6.8 Hz, 3H, O-(CH₂)₇-CH₃), 1.32 (verbr.m, 8H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₄-CH₃), 1.48 (verbr.quint, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₄-CH₃), 1.91 (quint, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)₁-(CH₂)₅-CH₃), 3.96 (s, 3H, O-CH₃), 4.14 (tr, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)₆-CH₃), 6.99 (s, 1H, H8), 7.03 (s, 1H, H5), 7.33 (br.s, 2H, NH₂), 7.40 (dtr, J=8.1 Hz, J=7.3 Hz, J=0.7 Hz, 1H, H5'), 7.48 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.3 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H6'), 7.90 (d, J=7.8 Hz, 1H, H7'), 7.99 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4'), 8.30 (s, 1H, H4)

10.3.22 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6-octyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (100)



1 g (0,003 mol) **65** wird mit 0,61 g (0,003 mol) **44** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,48 g (0,001 mol) $\hat{=}$ 33%

Summenformel: C₂₆H₃₁N₃O₃S (465,6 g/mol)

CHN-Analyse: C 67.07 (67.09), H 6.71 (6.63), N 9.02 (9.01)

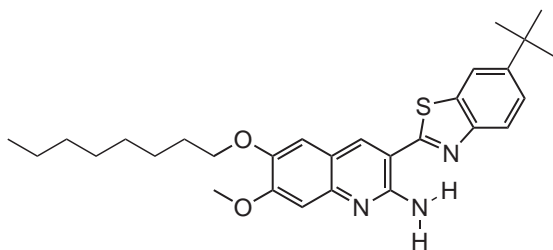
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 405 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 429 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 470 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 452 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 614 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 46%

¹H-NMR (CDCl₃, T=50°C), δ [ppm]: 0.88 (tr, J=6.8 Hz, 3H, O-(CH₂)₇-CH₃), 1.29 (verbr.m, 8H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₄-CH₃), 1.48 (verbr.quint, J=7.6 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 1.92 (quint, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₅-CH₃), 3.90 (s, 3H, 6'-O-CH₃), 3.96 (s, 3H, 7-O-CH₃), 4.14 (tr, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 6.98 (s, 1H, H5), 7.04 (s, 1H, H8), 7.08 (dd, J=9.0 Hz, J=2.4 Hz, 1H, H5'), 7.35 (br.s, 2H, NH₂), 7.35 (d, J=2.2 Hz, 1H, H7'), 7.87 (d, J=9.0 Hz, 1H, H4'), 8.23 (s, 1H, H4)

10.3.23 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6-octyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (101)



1 g (0,003 mol) **65** wird mit 0,69 g (0,003 mol) **43** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,7 g (0,0014 mol) $\hat{=}$ 47%

Summenformel: C₂₉H₃₇N₃O₂S (491,7 g/mol)

CHN-Analyse: C 70.84 (70.93), H 7.58 (7.64), N 8.55 (8.45)

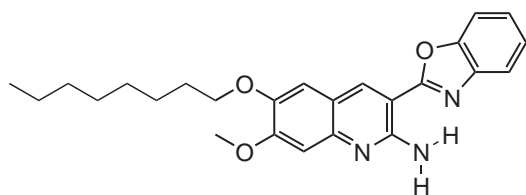
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 406 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 424 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 468 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 449 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 619 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 34%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.89 (tr, J=6.8 Hz, 3H, O-(CH₂)₇-CH₃), 1.34 (m, 8H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₄-CH₃), 1.41 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,48 (verbr.quint, J=7.6 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 1.92 (quint, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₅-CH₃), 3.97 (s, 3H, O-CH₃), 4.15 (tr, J=6.8 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.01 (s, 1H, H5), 7.06 (s, 1H, H8), 7.51 (br.s, 2H, NH₂), 7.55 (dd, J=8.8 Hz, J=1.7 Hz, 1H, H5'), 7.90 (d, J=1.7 Hz, 1H, H7'), 7.92 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4'), 8.31 (s, 1H, H4)

10.3.24 3-(Benzoxazol-2-yl)-6-octyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (102)



1 g (0,003 mol) **65** wird mit 0,47 g (0,003 mol) **42** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,41 g (0,00098 mol) $\hat{=}$ 33%

Summenformel: C₂₅H₂₉N₃O₃ (419,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 71.57 (71.40), H 6.97 (6.90), N 10.02 (10.04)

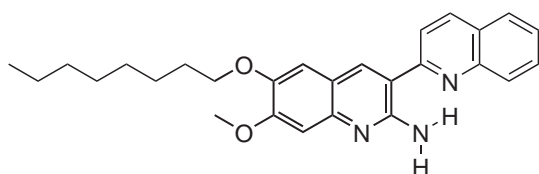
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 403 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 413 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 454 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 438 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 581 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 45%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.89 (tr, J=6.8 Hz, 3H, O-(CH₂)₇-CH₃), 1.33 (br.m, 8H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₄-CH₃), 1.48 (verbr.quint, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₄-CH₃), 1.93 (quint, J=7.6 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₅-CH₃), 3.97 (s, 3H, O-CH₃), 4.16 (tr, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.03 (s, 1H, H5), 7.04 (br.s, 2H, NH₂), 7.05 (s, 1H, H8), 7.37 (m, 2H, H5', H6'), 7.59 (m, 1H, H7'), 7.74 (m, 1H, H4'), 8.70 (s, 1H, H4)

10.3.25 3-(Chinolin-2-yl)-6-octyloxy-7-methoxychinolin-2-amin (103)



1 g (0,003 mol) **65** wird mit 0,61 g (0,0036 mol) **19** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,41 g (0,00095 mol) $\hat{=}$ 30%

Summenformel: C₂₇H₃₁N₃O₂ (429,6 g/mol)

CHN-Analyse: C 75.49 (75.38), H 7.27 (7.22), N 9.78 (9.91)

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 394 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 408 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 471 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 612 \text{ nm}$

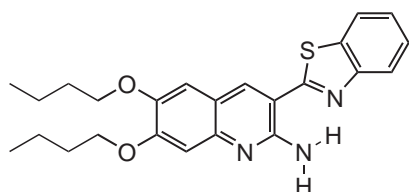
Fluoreszenzquantenausbeute: 1%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.89 (tr, J=6.8 Hz, 3H, O-(CH₂)₇-CH₃), 1.31 (verbr.m, 8H,

10 Experimenteller Teil

O-(CH₂)₂-(CH₂)₄-CH₃), 1.49 (verbr. quint, J=8.1 Hz, J=7.3, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₄-CH₃), 1.93 (quint, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₅-CH₃), 3.97 (s, 3H, O-CH₃), 4.17 (tr, J=7.1 Hz, 2H, O-(CH₂)₆-CH₃), 7.02 (s, 1H, H5), 7.07 (s, 1H, H8), 7.17 (br.s, 2H, NH₂), 7.55 (dtr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6'), 7.74 (dtr, J=8.5 Hz, J=7.1 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H7'), 7.84 (dd, J=8.3 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H5'), 7.96 (d, J=8.8 Hz, 1H, H3'), 8.09 (d, J=8.3 Hz, 1H, H8'), 8.26 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4'), 8.32 (s, 1H, H4)

10.3.26 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dibutoxychinolin-2-amin (104)



1 g (0,0034 mol) **60** wird mit 0,59 g (0,0034 mol) **39** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,82 g (0,002 mol) $\hat{=}$ 57%

Summenformel: C₂₄H₂₇N₃O₂S (421,6 g/mol)

CHN-Analyse: C 68.38 (68.03), H 6.46 (6.45), N 9.97 (9.93)

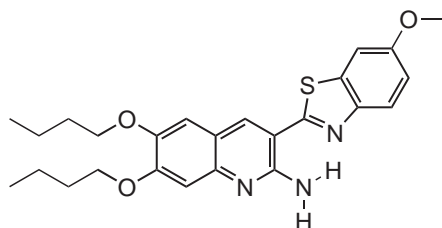
UV/Vis-Absorption (DCM): λ_{max} = 408 nm; $\lambda_{max}(H^+)$ = 423 nm

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 473 nm; $\lambda_1(H^+)$ = 451 nm, $\lambda_2(H^+)$ = 627 nm

Fluoreszenzquantenausbeute: 26%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.00 (tr, J=7.1 Hz, 3H, 6-O-(CH₂)₃-CH₃), 1.02 (tr, J=7.3 Hz, 3H, 7-O-(CH₂)₃-CH₃), 1.55 (sept, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-CH₃), 1,88 (sext, J=7.3 Hz, J=6.8 Hz, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-CH₃), 4,09 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 6-O-(CH₂)₂-CH₃), 4.14 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 7-O-(CH₂)₂-CH₃), 7.01 (s, 1H, H5), 7.04 (s, 1H, H8), 7.38 (br.s, 2H, NH₂), 7.40 (tr, J=7.8 Hz, J=7.6 Hz, 1H, H5'), 7.49 (tr, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, 1H, H6'), 7.90 (d, J=7.8 Hz, 1H, H7'), 8.00 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4'), 8.29 (s, 1H, H4)

10.3.27 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6,7-dibutoxychinolin-2-amin (105)



1 g (0,0034 mol) **60** wird mit 0,69 g (0,0034 mol) **44** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,82 g (0,0018 mol) $\hat{=}$ 54%

Summenformel: C₂₅H₂₉N₃O₃S (451,6 g/mol)

CHN-Analyse: C 66.49 (66.59), H 6.47 (6.81), N 9.31 (9.44)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 405 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 425 \text{ nm}$

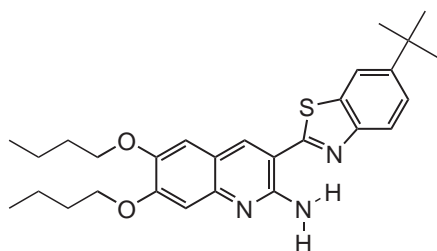
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 472 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 452 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 628 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 23900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 37600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 46%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.00 (tr, J=7.1 Hz, 3H, 6-O-(CH₂)₃-CH₃), 1.02 (tr, J=7.1 Hz, 3H, 7-O-(CH₂)₃-CH₃), 1.54 (sept, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-CH₃), 1.88 (sext, 4H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-CH₃), 3.90 (s, 3H, 6'-O-CH₃), 4.08 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 6-O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 4.14 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 7-O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 6.99 (s, 1H, H5), 7.02 (s, 1H, H8), 7.08 (dd, J=9.0 Hz, J=2.4 Hz, 1H, H5'), 7.29 (br.s, 2H, NH₂), 7.35 (d, J=2.2 Hz, 1H, H7'), 7.87 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4'), 8.21 (s, 1H, H4)

10.3.28 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6,7-dibutoxychinolin-2-amin (106)



1 g (0,0034 mol) **60** wird mit 0,78 g (0,0034 mol) **43** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,78 g (0,0016 mol) $\hat{=}$ 48%

Summenformel: C₂₈H₃₅N₃O₂S (477,7 g/mol)

CHN-Analyse: C 70.41 (69.97), H 7.39 (7.62), N 8.80 (8.62)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 408 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 421 \text{ nm}$

Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 472 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 450 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 635 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 22900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 36900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

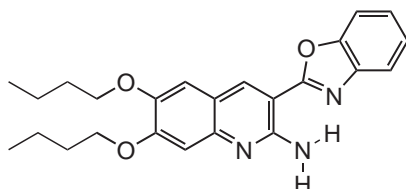
Fluoreszenzquantenausbeute: 32%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.00 (tr, J=7.3 Hz, 3H, 7-O-(CH₂)₃-CH₃), 1.02 (tr, J=7.3 Hz, 3H, 6-O-(CH₂)₃-CH₃), 1.41 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.54 (sept, J=7.3 Hz, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-CH₃), 1.88 (m, 4H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-CH₃), 4.09 (tr, J=6.8 Hz, J=6.6 Hz, 2H, 7-O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 4.14 (tr, J=6.8 Hz, J=6.6 Hz, 2H, 6-O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 7.01 (s, 1H, H5), 7.03 (s, 1H, H8), 7.33 (br.s, 2H, NH₂), 7.54 (dd, J=8.8 Hz, J=2.0

10 Experimenteller Teil

Hz, 1H, H5'), 7.89 (d, J=1.7 Hz, 1H, H7'), 7.92 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4'), 8.27 (s, 1H, H4)

10.3.29 3-(Benzoxazol-2-yl)-6,7-dibutoxychinolin-2-amin (107)



1 g (0,0034 mol) **60** wird mit 0,54 g (0,0034 mol) **42** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Typische Ausbeute: 0,64 g (0,0016 mol) 46%

Summenformel: C₂₄H₂₇N₃O₃ (405,2 g/mol)

CHN-Analyse: C 71.09 (70.98), H 6.71 (6.68), N 10.36 (10.41)

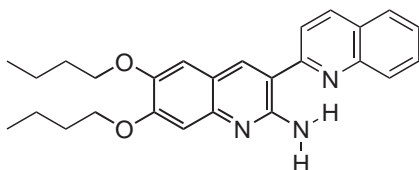
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 399 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 416 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 457 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 444 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 585 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 41%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.00 (tr, J=7.6 Hz, 3H, 6-O-(CH₂)₃-CH₃), 1.02 (tr, J=7.3 Hz, 3H, 7-O-(CH₂)₃-CH₃), 1.56 (m, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-CH₃), 1.89 (sext, J=6.6 Hz, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-(CH₂)-CH₃), 4.09 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 6-O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 4.15 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 7-O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 6.86 (br.s, 2H, NH₂), 7.02 (s, 1H, H5), 7.03 (s, 1H, H8), 7.36 (tr, J=9.3 Hz, 2H, H5', H6'), 7.58 (m, J=9.3 Hz, 1H, H4'), 7.74 (m, J=9.3 Hz, 1H, H7'), 8.67 (s, 1H, H4)

10.3.30 3-(Chinolin-2-yl)-6,7-dibutoxychinolin-2-amin (108)



1 g (0,0034 mol) **60** wird mit 0,57 g (0,0034 mol) **19** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,55 g (0,0013 mol) $\hat{=}$ 39%

Summenformel: C₂₆H₂₉N₃O₂ (415,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 75.15 (75.23), H 7.03 (7.07), N 10.11 (10.08)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 392 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 392 \text{ nm}$

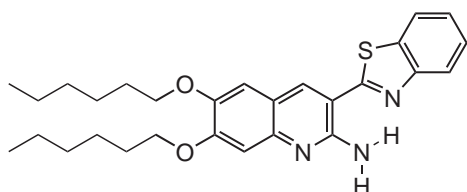
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 16350 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 29000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 1%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 1.01 (sext, $J=7.6 \text{ Hz}$, $J=7.3 \text{ Hz}$, 6H, O-(CH_2)₃-CH₃), 1.54 (m, $J=7.6 \text{ Hz}$, $J=7.3 \text{ Hz}$, 4H, O-(CH_2)₂-(CH_2)-CH₃), 1.88 (sext, 4H, $J=7.3 \text{ Hz}$, $J=7.1 \text{ Hz}$, O-(CH_2)-(CH₂)-(CH₂)-CH₃), 4.09 (tr, $J=6.6 \text{ Hz}$, 2H, 7-O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 4.15 (tr, $J=6.6 \text{ Hz}$, 2H, 6-O-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 7.03 (s, 1H, H5), 7.07 (s, 1H, H8), 7.50 (br.s, 2H, NH₂), 7.55 (dtr, $J=8.1 \text{ Hz}$, $J=7.1 \text{ Hz}$, $J=1.0 \text{ Hz}$, 1H, H6'), 7.74 (dtr, $J=8.3 \text{ Hz}$, $J=7.1 \text{ Hz}$, $J=1.2 \text{ Hz}$, 1H, H7'), 7.83 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 1H, H5'), 7.95 (d, $J=8.8 \text{ Hz}$, 1H, H3'), 8.07 (d, $J=8.3 \text{ Hz}$, 1H, H8'), 8.25 (d, $J=8.5 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 8.32 (s, 1H, H4)

10.3.31 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dihexyloxychinolin-2-amin (109)



4,0 g (0,0114 mol) **61** werden mit 1,99 g (0,0114 mol) **39** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 2,84 g (0,0059 mol) $\hat{=}$ 52%

Summenformel: C₂₈H₃₅N₃O₂S (477,7 g/mol)

CHN-Analyse: C 70.41 (70.21), H 7.39 (7.16), N 8.80 (8.92)

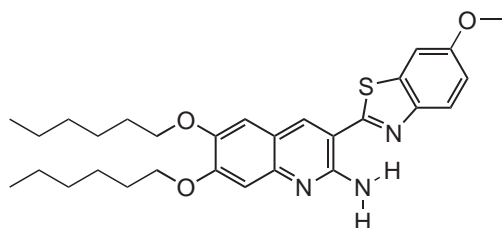
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 409 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 423 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 483 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 453 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 627 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 27%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 0.92 (s, 6H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.37 (s, 8H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.51 (s, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 1.89 (s, 4H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₃-CH₃), 4.08 (tr, $J=6.1 \text{ Hz}$, 2H, 6-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 4.13 (tr, $J=6.1 \text{ Hz}$, 2H, 7-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 7.00 (s, 1H, H5), 7.03 (s, 1H, H8), 7.32 (verbr.s, 2H, NH₂), 7.40 (tr, $J=7.3 \text{ Hz}$, $J=7.1 \text{ Hz}$, 1H, H5'), 7.49 (tr, $J=7.6 \text{ Hz}$, $J=7.1 \text{ Hz}$, 1H, H6'), 7.90 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 1H, H7'), 8.00 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 8.29 (s, 1H, H4)

10.3.32 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6,7-dihexyloxychinolin-2-amin (110)



1 g (0,00285 mol) **61** wird mit 0,58 g (0,00285 mol) **44** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,68 g (0,0013 mol) $\hat{=}$ 45%

Summenformel: C₂₉H₃₇N₃O₃S (507,3 g/mol)

CHN-Analyse: C 68.61 (67.84), H 7.35 (7.60), N 8.28 (8.25)

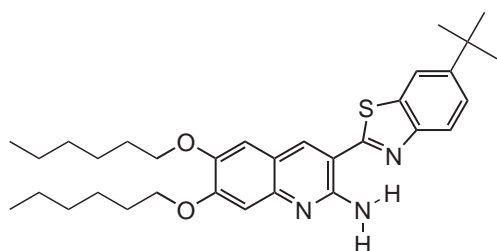
UV/Vis-Absorption (DCM): λ_{max} = 407 nm; $\lambda_{max}(H^+)$ = 430 nm

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 469 nm; $\lambda_1(H^+)$ = 454 nm, $\lambda_2(H^+)$ = 614 nm

Fluoreszenzquantenausbeute: 45%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.91 (verbr. d, J=3.7 Hz, 6H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.36 (verbr. d, 8H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.51 (verbr. m, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.88 (br. m, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₃-CH₃), 3.90 (s, 3H, 6'-O-CH₃), 4.07 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 6-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 4.12 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 7-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 6.99 (s, 1H, H5), 7.02 (s, 1H, H8), 7.07 (dd, J=8.8 Hz, J=2.2 Hz, 1H, H5'), 7.35 (br. s, 2H, NH₂), 7.35 (d, J=2.0 Hz, 1H, H7'), 7.87 (d, J=9.0 Hz, 1H, H4'), 8.21 (s, 1H, H4)

10.3.33 3-(6-^tButylbenzothiazol-2-yl)-6,7-dihexyloxychinolin-2-amin (111)



1 g (0,00285 mol) **61** wird mit 0,66 g (0,00285 mol) **43** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,64 g (0,0016 mol) $\hat{=}$ 42%

Summenformel: C₃₂H₄₃N₃O₂S (533,8 g/mol)

CHN-Analyse: C 72.01 (72.09), H 8.12 (8.18), N 7.87 (7.96)

UV/Vis-Absorption (EtOH): λ_{max} = 407 nm; $\lambda_{max}(H^+)$ = 421 nm

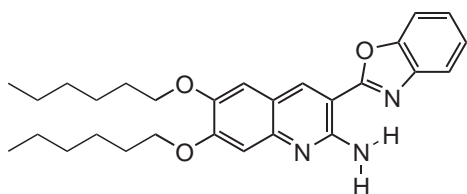
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 473 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 452 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 629 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 22200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 36200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 31%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 0.92 (qu, 6H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.37 (verbr.m, 8H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.41 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.52 (verbr.m, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 1.90 (verbr.m, 4H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₃-CH₃), 4.08 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 6-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 4.13 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 7-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 7.01 (s, 1H, H5), 7.04 (s, 1H, H8), 7.42 (br.s, 2H, NH₂), 7.55 (dd, J=8.5 Hz, J=1.7 Hz, 1H, H5'), 7.89 (d, J=1.2 Hz, 1H, H7'), 7.92 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4'), 8.28 (s, 1H, H4)

10.3.34 3-(Benzoxazol-2-yl)-6,7-dihexyloxychinolin-2-amin (112)



1 g (0,00285 mol) **61** wird mit 0,45 g (0,00285 mol) **42** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,55 g (0,0012 mol) $\hat{=}$ 42%

Summenformel: C₂₈H₃₅N₃O₃ (461,6 g/mol)

CHN-Analyse: C 72.86 (72.75), H 7.64 (7.51), N 9.10 (9.09)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 403 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 412 \text{ nm}$

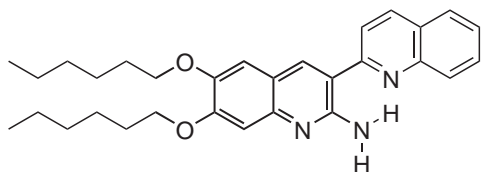
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 462 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 446 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 606 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 19500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 33400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 43%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 0.92 (verbr. sext, 6H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.37 (verbr.m, 8H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.51 (verbr.m, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 1.89 (sext, J=6.8 Hz, J=6.6 Hz, 4H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₃-CH₃), 4.07 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 6-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 4.14 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 7-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 7.03 (s, 1H, H5), 7.04 (s, 1H, H8), 7.10 (br.s, 2H, NH₂), 7.37 (m, 2H, H5', H6'), 7.58 (m, 1H, H7'), 7.74 (m, 1H, H4'), 8.68 (s, 1H, H4)

10.3.35 3-(Chinolin-2-yl)-6,7-dihexyloxychinolin-2-amin (113)



1 g (0,00285 mol) **61** wird mit 0,48 g (0,00285 mol) **19** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,24 g (0,00051 mol) $\hat{=}$ 18%

Summenformel: C₃₀H₃₇N₃O₂ (471,6 g/mol)

CHN-Analyse: C 76.40 (76.36), H 7.91 (7.90), N 8.91 (8.93)

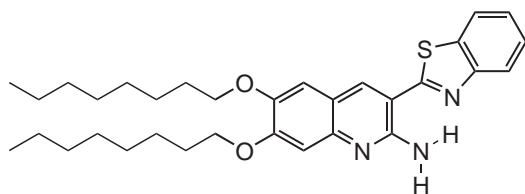
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 395 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 413 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 474 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 610 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 1%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.90 (dtr, J=7.1 Hz, 6H, O-(CH₂)₅-CH₃), 1.35 (m, 8H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.49 (verbr.m, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 1.87 (sext, J=8.1 Hz, J=6.8 Hz, 4H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₃-CH₃), 4.05 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 7-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 4.12 (tr, J=6.6 Hz, 2H, 6-O-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 7.01 (s, 1H, H5), 7.05 (s, 1H, H8), 7.54 (tr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H6'), 7.68 (br.s, 2H, NH₂), 7.72 (dtr, J=8.5 Hz, J=7.1 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H7'), 7.81 (d, J=8.1 Hz, 1H, H5'), 7.94 (d, J=8.8 Hz, 1H, H3'), 8.04 (d, J=8.3 Hz, 1H, H8'), 8.24 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4'), 8.32 (s, 1H, H4)

10.3.36 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dioctyloxychinolin-2-amin (114)



1 g (0,0025 mol) **62** wird mit 0,43 g (0,0025 mol) **39** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,68 g (0,0013 mol) $\hat{=}$ 51%

Summenformel: C₃₂H₄₃N₃O₂S (533,8 g/mol)

CHN-Analyse: C 72.01 (72.06), H 8.12 (8.25), N 7.87 (7.81)

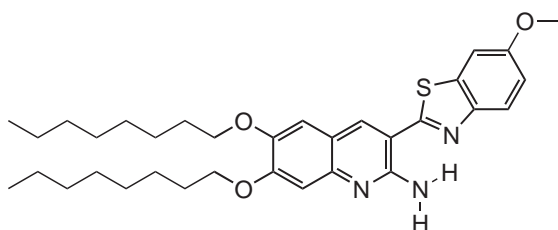
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 409 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 423 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 486 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 453 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 628 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 26%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 0.88 (verbr.tr, $J=6.4$ Hz, 6H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$), 1.35 (verbr.m, 16H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), 1.50 (verbr.m, 4H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), 1.89 (verbr.m, 4H, $\text{O}-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$), 4.08 (tr, $J=6.6$ Hz, 2H, 6-O- $(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 4.13 (tr, $J=6.6$ Hz, 2H, 7-O- $(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 7.01 (s, 1H, H5), 7.04 (s, 1H, H8), 7.41 (tr, $J=7.6$ Hz, 1H, H5'), 7.50 (verbr.tr, $J=7.8$ Hz, $J=7.6$ Hz, 3H, H6', NH_2), 7.90 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, H7'), 8.01 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, H4'), 8.30 (s, 1H, H4)

10.3.37 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6,7-dioctyloxichinolin-2-amin (115)



1 g (0,0025 mol) **62** wird mit 0,51 g (0,0025 mol) **44** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,66 g (0,0012 mol) $\hat{=}$ 47%

Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (563,8 g/mol)

CHN-Analyse: C 70.30 (70.14), H 8.05 (8.20), N 7.45 (7.53)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 405$ nm; $\lambda_{\text{max}}(\text{H}^+) = 425$ nm

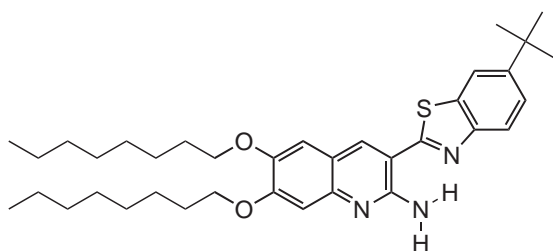
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 474$ nm; $\lambda_1(\text{H}^+) = 452$ nm, $\lambda_2(\text{H}^+) = 627$ nm

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{\text{max}} = 23700$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{\text{max}}(\text{H}^+) = 37000$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 42%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 0.88 (verbr.tr, $J=5.9$ Hz, 6H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$), 1.29 (verbr.m, 16H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), 1.50 (verbr.m, 4H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), 1.89 (verbr.m, 4H, $\text{O}-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$), 3.90 (s, 3H, 6'-O- CH_3), 4.07 (tr, $J=6.6$ Hz, 2H, 6-O- $(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 4.12 (tr, $J=6.6$ Hz, 2H, 7-O- $(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 6.99 (s, 1H, H5), 7.03 (s, 1H, H8), 7.07 (verbr. dd, $J=9.0$ Hz, $J=2.2$ Hz, 1H, H5'), 7.35 (verbr.d, $J=2.0$ Hz, 1H, H7'), 7.40 (br.s, 2H, NH_2), 7.87 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, H4'), 8.22 (s, 1H, H4)

10.3.38 3-(6-^tButylbenzothiazol-2-yl)-6,7-dioctyloxychinolin-2-amin (116)



1 g (0,0025 mol) **62** wird mit 0,58 g (0,0025 mol) **43** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,6 g (0,001 mol) $\hat{=}$ 41%

Summenformel: C₃₆H₅₁N₃O₂S (589,9 g/mol)

CHN-Analyse: C 73.30 (72.77), H 8.71 (9.20), N 7.12 (7.05)

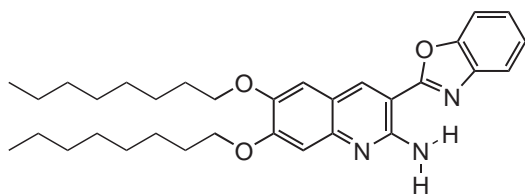
UV/Vis-Absorption (DCM): λ_{max} = 408 nm; $\lambda_{max}(H^+)$ = 425 nm

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 470 nm; $\lambda_1(H^+)$ = 452 nm, $\lambda_2(H^+)$ = 622 nm

Fluoreszenzquantenausbeute: 33%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.89 (verbr.tr, J=7.1 Hz, 6H, O-(CH₂)₇-CH₃), 1.34 (br.m, 16H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₄-CH₃), 1.41 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.51 (verbr.m, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₄-CH₃), 1.89 (verbr.m, 4H, O-(CH₂)-(CH₂)₅-CH₃), 4.08 (tr, J=6.8 Hz, 2H, 6-O-(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 4.13 (tr, J=6.8 Hz, 2H, 7-O-(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.01 (s, 1H, H5), 7.04 (s, 1H, H8), 7.42 (br.s, 2H, NH₂), 7.55 (dd, J=8.8 Hz, J=2.0 Hz, 1H, H5'), 7.89 (d, J=1.5 Hz, 1H, H7'), 7.92 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4'), 8.28 (s, 1H, H4)

10.3.39 3-(Benzoxazol-2-yl)-6,7-dioctyloxychinolin-2-amin (117)



1 g (0,0025 mol) **62** wird mit 0,4 g (0,0025 mol) **42** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Typische Ausbeute: 0,65 g (0,0013 mol) 50%

Summenformel: C₃₂H₄₃N₃O₃ (517,7 g/mol)

CHN-Analyse: C 74.24 (74.30), H 8.37 (8.57), N 8.12 (7.98)

UV/Vis-Absorption (EtOH): λ_{max} = 403 nm; $\lambda_{max}(H^+)$ = 413 nm

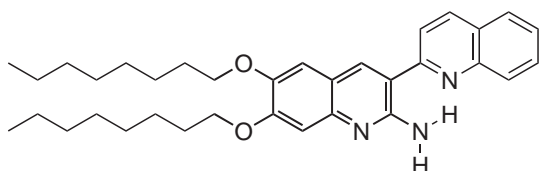
Fluoreszenz (EtOH): λ_{max} = 459 nm; $\lambda_1(H^+)$ = 445 nm, $\lambda_2(H^+)$ = 606 nm

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 20500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 34800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 43%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 0.89 (tr, $J=7.1 \text{ Hz}$, $J=6.8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$), 1.37 (m, 16H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), 1.51 (verbr.sext, $J=7.8 \text{ Hz}$, $J=7.3 \text{ Hz}$, 4H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)-(CH_2)_4-\text{CH}_3$), 1.90 (sext, 4H, $\text{O}-(\text{CH}_2)-(CH_2)-(CH_2)_5-\text{CH}_3$), 4.08 (tr, $J=6.6 \text{ Hz}$, 2H, $\text{O}-(\text{CH}_2)-(CH_2)_6-\text{CH}_3$), 4.14 (tr, $J=6.8 \text{ Hz}$, $J=6.6 \text{ Hz}$, 2H, $\text{O}-(\text{CH}_2)-(CH_2)_6-\text{CH}_3$), 6.87 (s.tr.s, 2H, NH_2), 7.02 (s, 1H, H5), 7.03 (s, 1H, H8), 7.36 (m, $J=9.3 \text{ Hz}$, 2H, H5', H6'), 7.58 (m, $J=9.0 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 7.74 (m, $J=9.0 \text{ Hz}$, 1H, H7'), 8.67 (s, 1H, H4)

10.3.40 3-(Chinolin-2-yl)-6,7-dioctyloxichinolin-2-amin (118)



1 g (0,0025 mol) **62** wird mit 0,48 g (0,00285 mol) **19** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,54 g (0,001 mol) $\hat{=}$ 40%

Summenformel: $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_2$ (527,7 g/mol)

CHN-Analyse: C 77.38 (77.32), H 8.59 (8.50), N 7.96 (7.93)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 393 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 391 \text{ nm}$

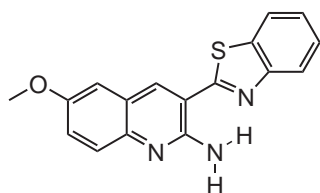
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 17100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 30400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 1%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 0.89 (tr, 6H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$), 1.31 (m, 16H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), 1.51 (m, 4H, $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)-(CH_2)_4-\text{CH}_3$), 1.90 (sext, $J=7.6 \text{ Hz}$, $J=7.3 \text{ Hz}$, $J=7.1 \text{ Hz}$, 4H, $\text{O}-(\text{CH}_2)-(CH_2)-(CH_2)_5-\text{CH}_3$), 4.07 (tr, 2H, $\text{O}-(\text{CH}_2)-(CH_2)_6-\text{CH}_3$), 4.13 (tr, 2H, $\text{O}-(\text{CH}_2)-(CH_2)_6-\text{CH}_3$), 7.03 (s, 1H, H5), 7.06 (s, 1H, H8), 7.46 (br.s, 2H, NH_2), 7.55 (tr, $J=7.3 \text{ Hz}$, $J=7.1 \text{ Hz}$, 1H, H6'), 7.74 (tr, $J=7.6 \text{ Hz}$, $J=7.3 \text{ Hz}$, 1H, H7'), 7.83 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 1H, H5'), 7.95 (d, $J=8.8 \text{ Hz}$, 1H, H3'), 8.07 (d, $J=8.3 \text{ Hz}$, 1H, H8'), 8.25 (d, $J=8.8 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 8.32 (s, 1H, H4)

10.3.41 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (119)



0,35 g (0,0015 mol) **70** werden zu **71** und mit 0,26 g (0,0015 mol) **39** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift weiterverarbeitet.

Ausbeute: 0,26 g (0,0008 mol) $\hat{=}$ 54%

Summenformel: C₁₇H₁₃N₃OS (307,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 66.43 (66.41), H 4.26 (4.47), N 13.67 (13.81)

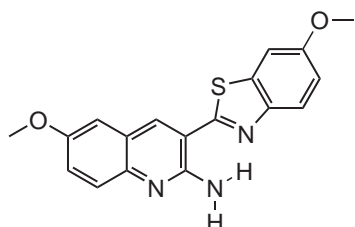
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 419 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 401 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 518 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 470 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 663 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 3%

¹H-NMR (DMSO, T=50°C), δ [ppm]: 3.84 (s, 3H, O-CH₃), 7.28 (dd, J=9.0 Hz, J=2.7 Hz, 1H, H7), 7.38 (d, J=2.9 Hz, 1H, H5), 7.46 (d, J=9.0 Hz, 1H, H8), 7.50 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H5'), 7.57 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.3 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6'), 7.75 (verbr.s, 2H, NH₂), 8.12 (d, J=7.6 Hz, 1H, H7'), 8.18 (d, J=7.3 Hz, 1H, H4'), 8.66 (s, 1H, H4)

10.3.42 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (120)



0,5 g (0,0021 mol) **70** werden zu **71** umgesetzt und mit 0,44 g (0,0021 mol) **44** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift weiterverarbeitet.

Ausbeute: 0,4 g (0,001 mol) $\hat{=}$ 56%

Summenformel: C₁₈H₁₅N₃O₂S (337,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 64.08 (63.97), H 4.48 (4.67), N 12.45 (12.55)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 414 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 420 \text{ nm}$

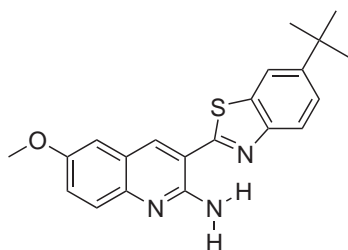
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 489 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 466 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 674 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 13300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 6%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2), δ [ppm]: 3.90 (s, 3H, 6-O- CH_3), 3.91 (s, 3H, 6'-O- CH_3), 7.02 (br.s, 2H, NH_2), 7.06 (d, $J=2.7$ Hz, 1H, H5), 7.11 (dd, $\overline{J}=9.0$ Hz, $J=2.4$ Hz, 1H, $\overline{\text{H5}}$ '), 7.26 (dd, $J=9.0$ Hz, $J=2.9$ Hz, 1H, H7), 7.42 (d, $J=2.7$ Hz, 1H, H7'), 7.53 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, H8), 7.93 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, H4'), 8.35 (s, 1H, H4)

10.3.43 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (121)



0,32 g (0,0014 mol) **70** werden zu **71** umgesetzt und mit 0,31 g (0,0014 mol) **43** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift weiterverarbeitet.

Ausbeute: 0,13 g (0,00036 mol) $\hat{=}$ 26%

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}$ (363,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 69.39 (69.43), H 5.82 (5.77), N 11.56 (11.52)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 417$ nm; $\lambda_{\text{max}}(\text{H}^+) = 398$ nm

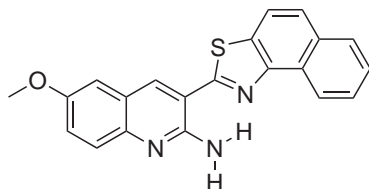
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 499$ nm; $\lambda_1(\text{H}^+) = 480$ nm, $\lambda_2(\text{H}^+) = 673$ nm

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{\text{max}} = 11200$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{\text{max}}(\text{H}^+) = 16400$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 4%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 1.42 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.91 (s, 3H, O- CH_3), 7.05 (d, $J=2.9$ Hz, 1H, H5), 7.08 (br.s, 2H, NH_2), 7.30 (dd, $\overline{J}=9.3$ Hz, $J=2.9$ Hz, 1H, $\overline{\text{H7}}$ '), 7.57 (dd, $J=8.8$ Hz, $J=2.0$ Hz, 1H, H5'), 7.58 (d, $J=9.3$ Hz, 1H, H8), 7.91 (d, $J=9.3$ Hz, 1H, H7'), 7.95 (d, $J=8.5$ Hz, 1H, H4'), 8.37 (s, 1H, H4)

10.3.44 3-(Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (122)



0,32 g (0,0014 mol) **70** werden zu **71** umgesetzt und mit 0,3 g (0,0014 mol) **46** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift weiterverarbeitet.

10 Experimenteller Teil

Ausbeute: 0,2 g (0,00056 mol) $\hat{=}$ 41%

Summenformel: C₂₁H₁₅N₃OS (357,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 70.57 (70.42), H 4.23 (4.22), N 11.76 (11.77)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 420 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 409 \text{ nm}$

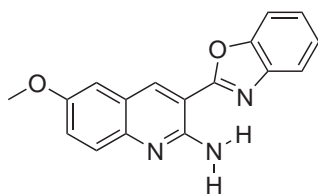
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 505 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 476 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 658 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 13600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 22600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 16%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.92 (s, 3H, O-CH₃), 7.06 (d, J=2.7 Hz, 1H, H5), 7.22 (br.s, 2H, NH₂), 7.31 (dd, J=9.3 Hz, J=2.9 Hz, 1H, $\overline{\text{H7}}$), 7.61 (d, J=9.5 Hz, 1H, H8), 7.62 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H6'), 7.72 (dtr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H5'), 7.87 (d, J=8.8 Hz, 1H, H8'), 7.95 (d, J=8.8 Hz, 1H, H9'), 7.98 (d, J=8.3 Hz, 1H, H7'), 8.44 (s, 1H, H4), 8.77 (d, J=8.3 Hz, 1H, H4')

10.3.45 3-(Benzoxazol-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (123)



0,6 g (0,0026 mol) **70** werden zu **71** umgesetzt und mit 0,4 g (0,0026 mol) **42** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,27 g (0,00093 mol) $\hat{=}$ 36%

Summenformel: C₁₇H₁₃N₃O₂ (291,30 g/mol)

CHN-Analyse: C 70.09 (68.54), H 4.50 (4.57), N 14.42 (14.02)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 414 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 395 \text{ nm}$

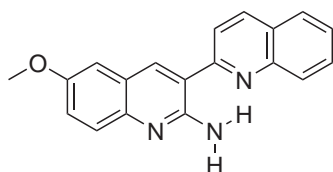
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 484 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 462 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 661 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 9700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 12100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 12%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.91 (s, 3H, O-CH₃), 6.90 (verbr.s, 2H, NH₂), 7.08 (d, J=2.9 Hz, 1H, H5), 7.32 (dd, J=9.3 Hz, J=2.9 Hz, $\overline{\text{H7}}$, H7), 7.39 (m, 2H, H5', H6'), 7.60 (d, J=9.3 Hz, 1H, H8), 7.61 (m, J=9.3 Hz, J=6.8 Hz, 1H, H4'), 7.77 (m, J=9.3 Hz, J=7.3 Hz, 1H, H7'), 8.78 (s, 1H, H4)

10.3.46 3-(Chinolin-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (124)



0,32 g (0,0014 mol) **70** werden zu **71** umgesetzt und mit 0,23 g (0,0014 mol) **19** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift weiterverarbeitet.

Ausbeute: 0,1 g (0,0003 mol) \cong 23%

Summenformel: C₁₉H₁₅N₃O (301,3 g/mol)

CHN-Analyse: C 75.73 (75.10), H 5.02 (5.15), N 13.94 (14.09)

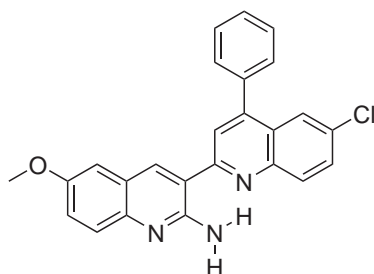
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 402 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 398 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = 612 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 2%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.91 (s, 3H, O-CH₃), 7.07 (d, J=2.7 Hz, 1H, H5), 7.09 (br.s, 2H, NH₂), 7.29 (dd, J=9.3 Hz, J=2.9 Hz, 1H, H7), 7.58 (dtr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6), 7.62 (d, J=9.3 Hz, 1H, H8), 7.76 (dtr, J=8.5 Hz, J=7.1 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H7'), 7.86 (dd, J=8.3 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H5'), 7.97 (d, J=8.8 Hz, 1H, H3'), 8.11 (d, J=8.3 Hz, 1H, H8'), 8.29 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4'), 8.35 (s, 1H, H4)

10.3.47 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-6-methoxychinolin-2-amin (125)



0,32 g (0,0014 mol) **70** werden zu **71** umgesetzt und mit 0,38 g (0,0014 mol) **45** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift weiterverarbeitet.

Ausbeute: 0,15 g (0,00036 mol) \cong 27%

Summenformel: C₂₅H₁₈ClN₃O (411,9 g/mol)

CHN-Analyse: C 72.90 (72.67), H 4.40 (4.52), N 10.20 (10.02)

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 410 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 343 \text{ nm}$

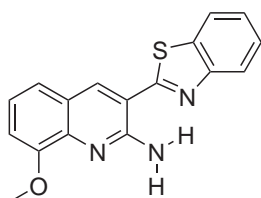
Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 454 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 694 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 1%

10 Experimenteller Teil

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.88 (s, 3H, O-CH₃), 7.03 (d, J=2.7 Hz, 1H, H5), 7.06 (br.s, 2H, NH₂), 7.28 (dd, J=9.3 Hz, J=2.9 Hz, 1H, H7), 7.58 (m, 5H, Ph), 7.61 (d, J=9.3 Hz, 1H, H8), 7.70 (dd, J=9.0 Hz, J=2.2 Hz, 1H, H7'), 7.88 (d, J=2.4 Hz, 1H, H5'), 7.92 (s, 1H, H3'), 8.11 (d, J=9.0 Hz, 1H, H8'), 8.37 (s, 1H, H4)

10.3.48 3-(Benzothiazol-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (126)



0,51 g (0,0028 mol) **73** werden mit 0,56 g (0,0028 mol) **39** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Typische Ausbeute: 0,61 g (0,0022 mol) 71%

Summenformel: C₁₇H₁₃N₃OS (307,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 66.43 (66.53), H 4.26 (4.29), N 13.67 (13.62)

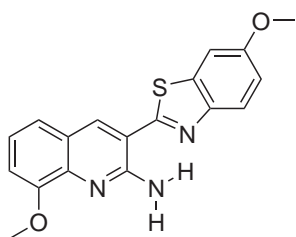
UV/Vis-Absorption (DCM): λ_{max} = 404 nm; λ_{max}(H⁺) = 364 nm

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = 493 nm; λ₁(H⁺) = - nm, λ₂(H⁺) = 656 nm

Fluoreszenzquantenausbeute: 2%

¹H-NMR (TCIE), δ [ppm]: 4.04 (s, 3H, O-CH₃), 7.02 (d, J=7.6 Hz, 1H, H7), 7.20 (tr, J=8.1 Hz, J=7.8 Hz, 1H, H6), 7.33 (verbr.d, J=7.8 Hz, 3H, H5, NH₂), 7.45 (tr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H5'), 7.54 (tr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6'), 7.95 (d, J=8.1 Hz, 1H, H7'), 8.08 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4'), 8.43 (s, 1H, H4)

10.3.49 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (127)



0,51 g (0,0028 mol) **73** werden mit 0,56 g (0,0028 mol) ?? gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Typische Ausbeute: 0,74 g (0,0022 mol) 78%

Summenformel: C₁₈H₁₅N₃O₂S (337,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 64.08 (64.01), H 4.48 (4.47), N 12.45 (12.60)

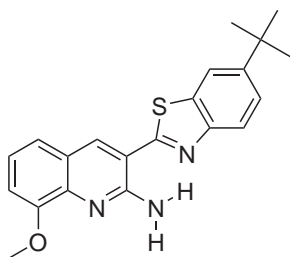
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 400 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 390 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 475 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 507 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 11%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 3.90 (s, 3H, 6'-O-CH₃), 3.93 (s, 3H, 8-O-CH₃), 7.08 (dd, J=7.8 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H7), 7.15 (tr, J=7.8 Hz, 1H, H6), 7.17 (dd, J=9.0 Hz, J=2.7 Hz, 1H, H5'), 7.42 (dd, J=8.1 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H5), 7.67 (br.s, 2H, NH₂), 7.69 (d, J=2.7 Hz, 1H, H7'), 7.99 (d, J=9.0 Hz, 1H, H4'), 8.52 (s, 1H, H4)

10.3.50 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (128)



0,51 g (0,0028 mol) **73** werden mit 0,65 g (0,0028 mol) **43** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Typische Ausbeute: 0,69 g (0,0019 mol) 68%

Summenformel: C₂₁H₂₁N₃OS (363,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 69.39 (69.45), H 5.82 (5.79), N 11.56 (11.57)

Fluoreszenzquantenausbeute: 2%

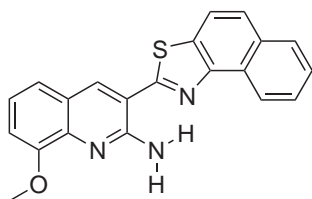
UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 402 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 367 \text{ nm}$

Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 8500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 25700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.40 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.04 (s, 3H, O-CH₃), 6.98 (dd, J=7.8 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H7), 7.16 (tr, J=7.8 Hz, 1H, H6), 7.30 (dd, J=8.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H5), 7.38 (br.s, 2H, NH₂), 7.54 (dd, J=8.8 Hz, J=2.0 Hz, 1H, H5'), 7.88 (d, J=1.7 Hz, 1H, H7'), 7.93 (dd, J=8.8 Hz, J=0.5 Hz, 1H, H4'), 8.40 (s, 1H, H4)

10.3.51 3-(Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (129)



0,51 g (0,0028 mol) **73** werden mit 0,62 g (0,0028 mol) **46** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Typische Ausbeute: 0,71 g (0,002 mol) 71%

Summenformel: C₂₁H₁₅N₃OS (357,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 70.57 (69.97), H 4.23 (4.25), N 11.76 (11.78)

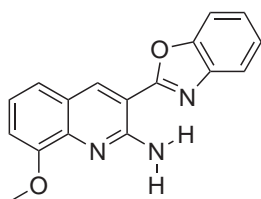
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 374 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 402 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 480 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 498 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 46%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 4.07 (s, 3H, O-CH₃), 7.01 (dd, J=7.6 Hz, J=0.5 Hz, 1H, H7), 7.19 (tr, J=8.1 Hz, J=7.8 Hz, 1H, H6), 7.32 (dd, J=8.1 Hz, J=0.7 Hz, 1H, H5), 7.53 (br.s, 2H, NH₂), 7.61 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6'), 7.70 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H5'), 7.85 (d, J=8.8 Hz, 1H, H8'), 7.93 (d, J=8.8 Hz, 1H, H9'), 7.96 (d, J=8.1 Hz, 1H, H7'), 8.46 (s, 1H, H4), 8.75 (d, J=8.3 Hz, 1H, H4')

10.3.52 3-(Benzoxazol-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (130)



1 g (0,0055 mol) **73** wird mit 0,87 g (0,0055 mol) **42** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 1,32 g (0,0045 mol) $\hat{=}$ 82%

Summenformel: C₁₇H₁₃N₃O₂ (291,30 g/mol)

CHN-Analyse: C 70.09 (69.46), H 4.50 (4.53), N 14.42 (14.34)

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 396 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 359 \text{ nm}$

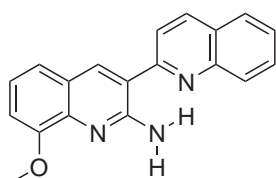
Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 466 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 468 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 621 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 4%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 4.06 (s, 3H, O-CH₃), 7.03 (dd, J=7.8 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H7),

7.20 (br.s, 2H, NH₂), 7.21 (tr, J=7.8 Hz, 1H, H₆), 7.37 (dd, J=8.3 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H₅), 7.38 (dtr, 1H, J=9.5 Hz, J=7.6 Hz, H_{6'}), 7.41 (dtr, J=9.5 Hz, J=7.6 Hz, 1H, H_{5'}), 7.63 (m, J=9.3 Hz, J=7.6 Hz, 1H, H_{4'}), 7.77 (m, J=8.8 Hz, J=7.6 Hz, 1H, H_{7'}), 8.84 (s, 1H, H₄)

10.3.53 3-(Chinolin-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (131)



0,51 g (0,0028 mol) **73** werden mit 0,46 (0,0028 mol) **19** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Typische Ausbeute: 0,37 g (0,0012 mol) 44%

Summenformel: C₁₉H₁₅N₃O (301,3 g/mol)

CHN-Analyse: C 75.73 (75.69), H 5.02 (5.05), N 13.94 (13.89)

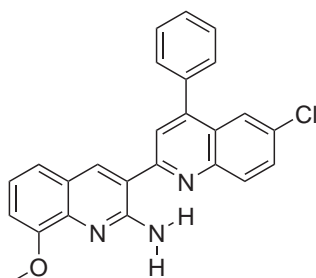
Fluoreszenzquantenausbeute: 2%

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 390 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 346 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = 600 \text{ nm}$

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 4.07 (s, 3H, O-CH₃), 7.00 (dd, J=7.8 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H₇), 7.18 (tr, J=8.1 Hz, J=7.8 Hz, 1H, H₆), 7.33 (dd, J=8.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H₅), 7.46 (br.s, 2H, NH₂), 7.57 (dtr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H_{6'}), 7.76 (dtr, J=8.5 Hz, J=7.1 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H_{7'}), 7.85 (dd, J=8.1 Hz, J=0.7 Hz, 1H, H_{5'}), 7.99 (d, H=8.5 Hz, 1H, H_{3'}), 8.11 (d, J=8.3 Hz, 1H, H_{8'}), 8.28 (d, J=8.8 Hz, 1H, H_{4'}), 8.43 (s, 1H, H₄)

10.3.54 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-8-methoxychinolin-2-amin (132)



10 Experimenteller Teil

0,51 g (0,0028 mol) **73** werden mit 0,77 g (0,0028 mol) **45** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Typische Ausbeute: 1,02 g (0,0025 mol) 88%

Summenformel: C₂₅H₁₈ClN₃O (411,1 g/mol)

CHN-Analyse: C 72.90 (72.76), H 4.40 (4.45), N 10.20 (10.23)

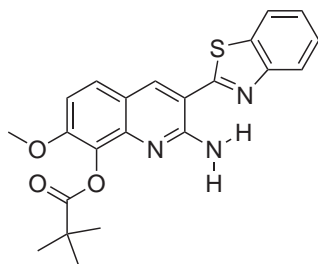
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 396 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 353 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 435 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 620 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 2%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 4.07 (s, 3H, O-CH₃), 7.00 (dd, J=7.8 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H7), 7.17 (dd, J=8.1 Hz, J=7.8 Hz, 1H, H6), 7.29 (dd, J=8.3 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H5), 7.42 (br.s, 2H, NH₂), 7.58 (m, 5H, Ph), 7.70 (dd, J=9.0 Hz, J=2.4 Hz, 1H, H7'), 7.88 (d, J=2.2 Hz, 1H, H5'), 7.93 (s, 1H, H3'), 8.11 (d, J=8.8 Hz, 1H, H8'), 8.44 (s, 1H, H4)

10.3.55 3-(Benzothiazol-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (**133**)



0,75 g (0,0027 mol) **67** werden mit 0,47 g (0,0027 mol) **39** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,6 g (0,0015 mol) $\hat{=}$ 55%

Summenformel: C₂₂H₂₁N₃O₃S (407,49 g/mol)

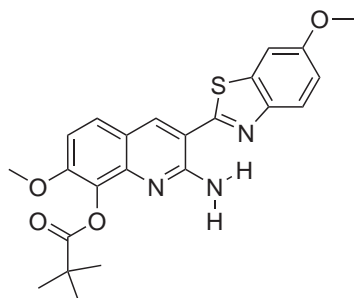
CHN-Analyse: C 64.85 (64.03), H 5.19 (5.77), N 10.31 (10.32)

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 393 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 379 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 448 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 611 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 5%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.44 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.07 (s, 3H, O-CH₃), 6.96 (d, J=8.5 Hz, 1H, H6), 7.38 (br.s, 2H, NH₂), 7.43 (tr, J=8.3 Hz, J=7.3 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H5'), 7.45 (d, J=8.8 Hz, 1H, H5), 7.52 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6'), 7.93 (d, J=7.8 Hz, 1H, H7'), 8.04 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4'), 8.43 (s, 1H, H4)

10.3.56 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (134)


0,5 g (0,0018 mol) **67** werden mit 0,36 g (0,0018 mol) **44** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,54 g (0,0012 mol) $\hat{=}$ 68%

Summenformel: C₂₃H₂₃N₃O₄S (437,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 63.14 (63.18), H 5.30 (5.26), N 9.60 (9.65)

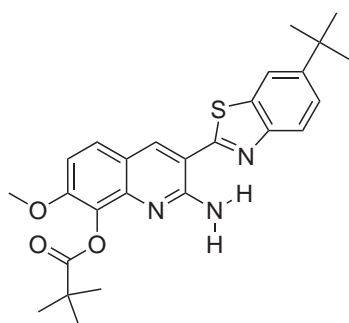
UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 391 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 389 \text{ nm}$

Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 509 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 15500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 29000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 32%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.43 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.91 (s, 3H, 6'-O-CH₃), 4.07 (s, 3H, 7-O-CH₃), 6.95 (d, J=8.5 Hz, 1H, H6), 7.10 (dd, \overline{J} =9.0 Hz, J=2.7 Hz, 1H, $\overline{H5'}$), 7.33 (br.s, 2H, $\overline{NH_2}$), 7.37 (d, J=2.4 Hz, 1H, H7'), 7.44 (d, J=8.8 Hz, 1H, H5), 7.91 (d, J=9.0 Hz, 1H, H4'), 8.35 (s, 1H, H4)

10.3.57 3-(6-^tButylbenzothiazol-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (135)


0,5 g (0,0018 mol) **67** werden mit 0,41 g (0,0018 mol) **43** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

10 Experimenteller Teil

Ausbeute: 0,48 g (0,001 mol) $\hat{=}$ 58%

Summenformel: C₂₆H₂₉N₃O₃S (463,6 g/mol)

CHN-Analyse: C 67.36 (67.38), H 6.31 (6.36), N 9.06 (9.08)

Fluoreszenzquantenausbeute: 7%

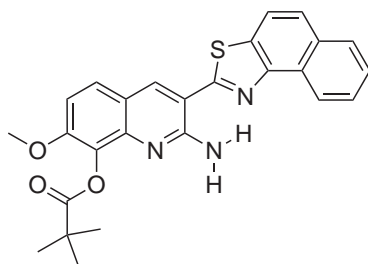
UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 394 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 380 \text{ nm}$

Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 447 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 614 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 12900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 28700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.42 (s, 9H, 6'-C(CH₃)₃), 1.43 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.07 (s, 3H, O-CH₃), 6.96 (d, J=8.8 Hz, 1H, H6), 7.37 (br.s, 2H, NH₂), 7.46 (d, J=8.8 Hz, 1H, H5), 7.57 (dd, J=8.8 Hz, J=2.0 Hz, 1H, H5'), 7.91 (d, J=1.7 Hz, 1H, H7'), 7.96 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4'), 8.41 (s, 1H, H4)

10.3.58 3-(Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxchinolin-2-amin (136)



0,5 g (0,0018 mol) **67** werden mit 0,40 g (0,0018 mol) **46** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,53 g (0,0012 mol) $\hat{=}$ 64%

Summenformel: C₂₆H₂₃N₃O₃S (457,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 68.25 (68.23), H 5.07 (5.08), N 9.18 (9.23)

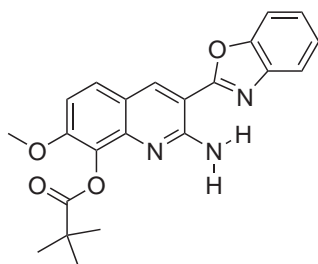
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 398 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 406 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 503 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 68%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.44 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.09 (s, 3H, O-CH₃), 6.97 (d, J=8.5 Hz, 1H, H6), 7.46 (d, J=8.5 Hz, 1H, H5), 7.50 (br.s, 2H, NH₂), 7.61 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6'), 7.71 (d, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H5'), 7.86 (d, J=8.8 Hz, 1H, H8'), 7.93 (d, J=8.8 Hz, 1H, H9'), 7.97 (d, J=8.1 Hz, 1H, H7'), 8.45 (s, 1H, H4), 8.75 (d, J=7.8 Hz, 1H, H4')

10.3.59 3-(Benzoxazol-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (137)



0,5 g (0,0018 mol) **67** werden mit 0,28 g (0,0018 mol) **42** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,48 g (0,0012 mol) $\hat{=}$ 68%

Summenformel: C₂₂H₂₁N₃O₄ (391,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 67.51 (67.46), H 5.41 (5.40), N 10.74 (10.80)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 388 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 369 \text{ nm}$

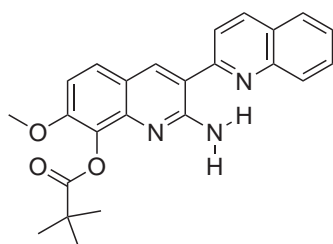
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 464 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 450 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 618 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 10400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 25100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 5%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.44 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.08 (s, 3H, O-CH₃), 6.97 (d, J=8.8 Hz, 1H, H6), 7.40 (m, J=8.8 Hz, J=7.6 Hz, 2H, H5', H6'), 7.50 (d, J=8.8 Hz, 1H, H5), 7.62 (m, J=9.0 Hz, J=7.6 Hz, 1H, H7'), 7.77 (m, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, 1H, H4'), 8.82 (s, 1H, H4), NH₂-Signal nicht zu sehen

10.3.60 3-(Chinolin-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (138)



0,5 g (0,0018 mol) **67** werden mit 0,3 g (0,0018 mol) **19** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,01 g (0,000025 mol) $\hat{=}$ 2%

Summenformel: C₂₄H₂₃N₃O₃ (401,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 71.80 (71.78), H 5.77 (5.78), N 10.47 (10.48)

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 380 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 347 \text{ nm}$

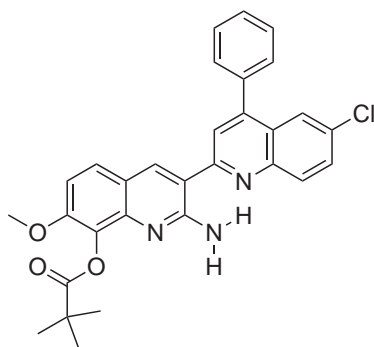
10 Experimenteller Teil

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - nm$; $\lambda_1(H^+) = - nm$, $\lambda_2(H^+) = 585 nm$

Fluoreszenzquantenausbeute: 7%

1H -NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.44 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.10 (s, 3H, O-CH₃), 6.94 (d, J=8.5 Hz, 1H, H6), 7.35 (br.s, 2H, NH₂), 7.43 (d, J=8.5 Hz, 1H, H5), 7.57 (tr, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 1H, H6'), 7.75 (tr, J=7.6 Hz, J=7.1 Hz, 1H, H7'), 7.85 (d, J=8.1 Hz, 1H, H5'), 7.96 (d, J=8.8 Hz, 1H, H3'), 8.11 (d, J=8.5 Hz, 1H, H8'), 8.27 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4'), 8.38 (s, 1H, H4)

10.3.61 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-7-methoxy-8-pivaloyloxychinolin-2-amin (139)



0,5 g (0,0018 mol) **67** werden mit 0,5 g (0,0018 mol) **45** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,04 g (0,00008 mol) $\hat{=}$ 4%

Summenformel: C₃₀H₂₆ClN₃O₃ (512,0 g/mol)

CHN-Analyse: C 70.38 (70.33), H 5.12 (5.12), N 8.21 (8.17)

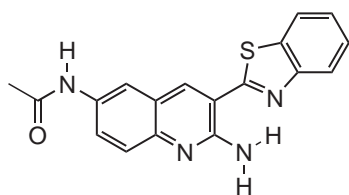
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 383 nm$; $\lambda_{max}(H^+) = 351 nm$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - nm$; $\lambda_1(H^+) = - nm$, $\lambda_2(H^+) = 601 nm$

Fluoreszenzquantenausbeute: 6%

1H -NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.43 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.09 (s, 3H, O-CH₃), 6.93 (d, J=8.8 Hz, 1H, H6), 7.42 (d, J=8.8 Hz, 1H, H5), 7.57 (m, 7H, Ph, NH₂), 7.70 (d, J=7.8 Hz, 1H, H7'), 7.88 (d, J=1.5 Hz, 1H, H5'), 7.91 (s, 1H, H3'), 8.11 (d, J=8.8 Hz, 1H, H8'), 8.41 (s, 1H, H4)

10.3.62 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (140)



1 g (0,0048 mol) **78** wird mit 0,84 g (0,0048 mol) **39** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,53 g (0,0016 mol) \cong 33%

Summenformel: C₁₈H₁₄N₄O₅ (334,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 64.65 (64.33), H 4.22 (4.46), N 16.75 (16.79)

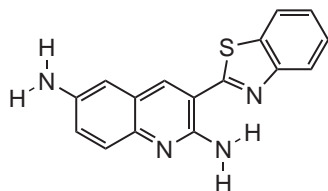
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 414 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 393 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 504 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 470 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 648 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 2%

¹H-NMR (DMSO, T=80°C), δ [ppm]: 2.07 (s, 3H, -C(O)CH₃), 7.47 (verbr.d, J=8.8 Hz, 1H, H8), 7.50 (verbr.tr, J=8.1 Hz, 1H, H5'), 7.56 (verbr.tr, J=7.6 Hz, J=7.1 Hz, 1H, H6'), 7.63 (verbr.d, J=8.5 Hz, 1H, H7), 7.84 (verbr.s, 2H, NH₂), 8.11 (d, J=7.8 Hz, 1H, H7'), 8.17 (d, J=7.8 Hz, 1H, H4'), 8.24 (s, 1H, H5), 8.64 (s, 1H, H4), 10.02 (s, 1H, -NH-C(O)CH₃)

10.3.63 3-(Benzothiazol-2-yl)-2,6-diaminochinolin (141)



0,5 g (0,0015 mol) **140** werden in 20ml konz. HCl suspendiert und zum Rückfluß erhitzt. Nach 90 Minuten wird die klare Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Es wird solange Natronlauge zugegeben, bis das rote Produkt ausflockt.

Durch Sublimation können sehr saubere rote Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 0,34 g (0,0012 mol) \cong 76%

Summenformel: C₁₆H₁₂N₄S (292,1 g/mol)

CHN-Analyse: C 65.73 (65.61), H 4.14 (4.09), N 19.16 (19.22)

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 448 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 373 \text{ nm}$

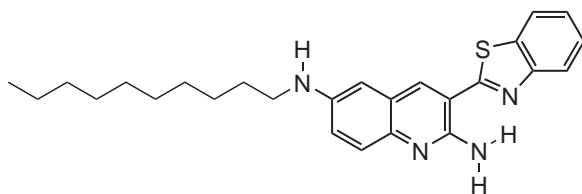
10 Experimenteller Teil

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 591 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 468 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 620 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 2%

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, T=30°C), δ [ppm]: 5.14 (verbr.s, 2H, 6-NH₂), 6.84 (d, J=2.4 Hz, 1H, H5), 7.09 (dd, J=9.0 Hz, J=2.7 Hz, 1H, H7), 7.31 (d, J=8.8 Hz, 1H, H8), 7.46 (verbr.s, 2H, 2-NH₂), 7.48 (dtr, J=8.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H5'), 7.55 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H6'), 8.09 (d, J=7.8 Hz, 1H, H7'), 8.15 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4'), 8.37 (s, 1H, H4)

10.3.64 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-(decylamino)chinolin-2-amin (142)



0,1 g (0,0015 mol) **141** werden mit 0,5 g Kaliumcarbonat und 1ml Bromdecan in 10ml Dichlorbenzol suspendiert und auf 120°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird durch DC verfolgt. Nach etwa 24 Stunden wird die Reaktionsmischung abgekühlt und direkt mit Kieselgel und EE als Laufmittel chromatographiert, $R_f=0,76$.

Ausbeute: 0,1 g (0,00023 mol) $\hat{=}$ 67%

Summenformel: C₂₆H₃₂N₄S (432,6 g/mol)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 461 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 480 \text{ nm}$

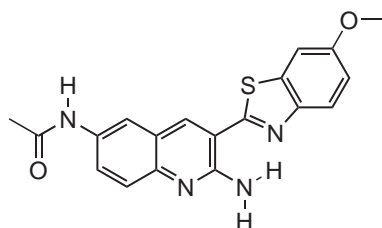
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 598 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 633 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 5900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 4700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 2%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃), δ [ppm]: 0.89 (verbr.tr, 3H, 6-N-(CH₂)₉-CH₃), 1.29 (br.m, 12H, 6-N-(CH₂)₃-(CH₂)₆-CH₃), 1.45 (br.quint, 2H, 6-N-(CH₂)₂-(CH₂)₆-CH₃), 1.69 (quint, 2H, 6-N-(CH₂)-(CH₂)₇-CH₃), 3.19 (tr, J=7.1 Hz, 2H, 6-N-(CH₂)-(CH₂)₈-CH₃), 3.70 (s.br.s, 1H, 6-NH), 6.71 (d, J=2.4 Hz, 1H, H5), 6.96 (br.s, 2H, 2-NH₂), 7.05 (dd, J=9.0 Hz, J=2.7 Hz, 1H, H7), 7.41 (dtr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H5'), 7.49 (d, J=8.8 Hz, 1H, H8), 7.50 (tr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6'), 7.97 (d, J=8.1 Hz, 1H, H7'), 8.03 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4'), 8.31 (s, 1H, H4)

10.3.65 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (143)



1 g (0,0048 mol) **78** wird mit 0,98 g (0,0048 mol) **44** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,72 g (0,002 mol) $\hat{=}$ 41%

Summenformel: C₁₉H₁₆N₄O₂S (364,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 62.62 (61.74), H 4.43 (4.57), N 15.37 (15.29)

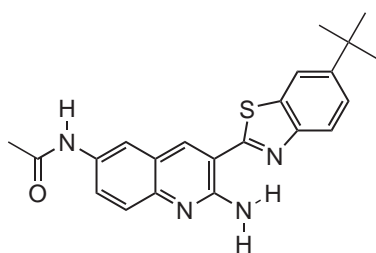
UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 411 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 402 \text{ nm}$

Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 487 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 480 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 668 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 12700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 20800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 25%

¹H-NMR (DMSO, T=80°C), δ [ppm]: 2.08 (s, 3H, -C(O)CH₃), 3.88 (s, 3H, O-CH₃), 7.15 (dd, J=8.8 Hz, J=2.2 Hz, 1H, H5'), 7.46 (d, J=9.0 Hz, 1H, H8), 7.57 (verbr.s, 2H, NH₂), 7.64 (dd, J=8.8 Hz, J=1.7 Hz, 1H, H7), 7.70 (d, J=2.0 Hz, 1H, H7'), 7.98 (d, J=9.0 Hz, 1H, H4'), 8.15 (s, 1H, H5), 8,49 (s, 1H, H4), 9.79 (s, 1H, -NH-C(O)CH₃)

10.3.66 3-(6-^tButylbenzothiazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (144)

1 g (0,0048 mol) **78** wird mit 1,1 g (0,0048 mol) **43** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 1,1 g (0,0027 mol) $\hat{=}$ 56%

Summenformel: C₂₂H₂₂N₄OS (390,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 67.67 (67.69), H 5.68 (6.10), N 14.35 (16.17)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 414 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 398 \text{ nm}$

Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

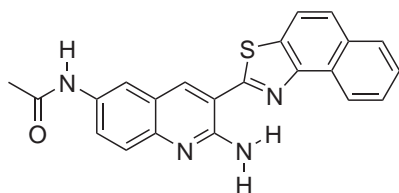
10 Experimenteller Teil

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 11400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 16300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 2%

¹H-NMR (DMSO, T=30°C), δ [ppm]: 1.36 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.07 (s, 3H, -C(O)CH₃), 7.46 (d, J=8.8 Hz, 1H, H8), 7.62 (d, J=8.5 Hz, 2H, H7, H5'), 7.82 (verbr.s, 2H, NH₂), 8.01 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4'), 8.15 (d, J=1.5 Hz, 1H, H7'), 8.25 (d, J=1.7 Hz, 1H, H5), 8.61 (s, 1H, H4), 10.02 (s, 1H, -NH-C(O)CH₃)

10.3.67 3-(Naphtho[1,2-d]thiazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (145)



0,5 g (0,0024 mol) **78** werden mit 0,54 g (0,0024 mol) **46** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,24 g (0,0006 mol) $\hat{=}$ 26%

Summenformel: C₂₂H₁₆N₄OS (384,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 68.73 (68.54), H 4.19 (4.28), N 14.57 (14.52)

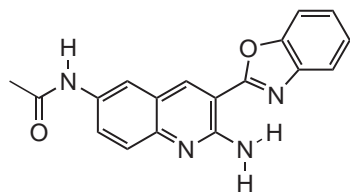
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 402 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 411 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 488 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 492 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 39%

¹H-NMR (DMSO, T=30°C), δ [ppm]: 2.09 (s, 3H, -C(O)CH₃), 7.50 (d, J=9.0 Hz, 1H, H8), 7.64 (dd, J=9.0 Hz, J=2.2 Hz, 1H, H7), 7.67 (tr, J=7.8 Hz, J=7.6 Hz, 1H, H6'), 7.77 (tr, J=7.3 Hz, 1H, H5'), 7.91 (verbr.s, 2H, NH₂), 8.02 (d, J=8.8 Hz, 1H, H8'), 8.11 (d, J=8.1 Hz, 1H, H7'), 8.23 (d, J=8.8 Hz, 1H, H9'), 8.26 (d, J=2.2 Hz, 1H, H5), 8.71 (s, 1H, H4), 8.72 (d, J=10.7 Hz, 1H, H4'), 10.04 (s, 1H, -NH-C(O)CH₃)

10.3.68 3-(Benzoxazol-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (146)



1 g (0,0048 mol) **78** wird mit 0,76 g (0,0048 mol) **42** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,91 g (0,0029 mol) $\hat{=}$ 60%

Summenformel: C₁₈H₁₄N₄O₂ (318,1 g/mol)

CHN-Analyse: C 67.91 (67.70), H 4.43 (4.83), N 17.60 (18.30)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 409 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 395 \text{ nm}$

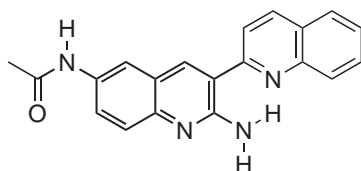
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 477 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 482 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 9600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 11600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 8%

¹H-NMR (DMSO, T=50°C), δ [ppm]: 2.08 (s, 3H, -C(O)CH₃), 7.44 (dtr, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H5'), 7.48 (m, 2H, H8, H6'), 7.57 (br.s, 2H, NH₂), 7.72 (dd, J=9.0 Hz, J=2.2 Hz, 1H, H7), 7.80 (d, J=7.6 Hz, 1H, H7'), 7.86 (dd, J=6.8 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H4'), 8.16 (s, 1H, H5), 8.84 (s, 1H, H4), 9.96 (verbr.s, 1H, -NH-C(O)CH₃)

10.3.69 3-(Chinolin-2-yl)-6-(acetamino)chinolin-2-amin (147)



1 g (0,0048 mol) **78** wird mit 0,81 g (0,0048 mol) **19** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Typische Ausbeute: 0,61 g (0,0019 mol) 39%

Summenformel: C₂₀H₁₆N₄O (328,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 73.15 (73.18), H 4.91 (4.95), N 17.06 (17.11)

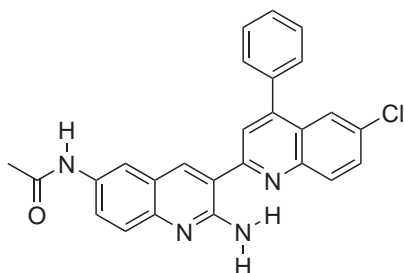
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 398 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 327 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = 624 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 4%

¹H-NMR (DMSO, T=50°C), δ [ppm]: 2.07 (s, 3H, -C(O)CH₃), 7.46 (d, J=9.0 Hz, 1H, H8), 7.61 (dd, J=9.0 Hz, J=2.4 Hz, 1H, H7), 7.63 (dtr, J=8.3 Hz, J=6.8 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H6'), 7.73 (br.s, 2H, NH₂), 7.80 (tr, J=7.6 Hz, 1H, H7'), 8.01 (d, J=8.1 Hz, 1H, H5'), 8.09 (d, J=8.5 Hz, 1H, H8'), 8.19 (s, 1H, H5), 8.29 (d, J=8.8 Hz, 1H, H3'), 8.50 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4'), 8.69 (s, 1H, H4), 9.90 (s, 1H, -NH-C(O)CH₃)

**10.3.70 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-
6-(acetamino)chinolin-2-amin (148)**



0,5 g (0,0024 mol) 78 werden mit 0,67 g (0,0024 mol) 45 gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,17 g (0,00039 mol) \cong 16%

Summenformel: C₂₆H₁₉ClN₄O (438,9 g/mol)

CHN-Analyse: C 71.15 (71.10), H 4.36 (4.37), N 12.77 (12.77)

UV/Vis-Absorption (DCM): λ_{max} = 406 nm; $\lambda_{max}(H^+)$ = 342 nm

Fluoreszenz (DCM): λ_{max} = - nm; $\lambda_1(H^+)$ = 447 nm, $\lambda_2(H^+)$ = 637 nm

Fluoreszenzquantenausbeute: 2%

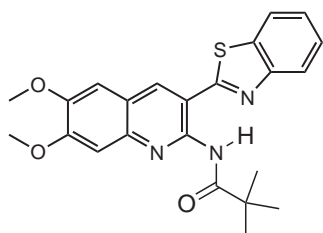
¹H-NMR (DMSO, T=50°C), δ [ppm]: 2.06 (s, 3H, -C(O)CH₃), 7.46 (d, J=9.0 Hz, 1H, H8), 7.57 (dd, J=8.8 Hz, J=2.0 Hz, 1H, H7), 7.64 (m, 7H, Ph, NH₂), 7.78 (d, J=2.2 Hz, 1H, H5'), 7.85 (dd, J=9.0 Hz, J=2.2 Hz, 1H, H7'), 8.24 (d, J=9.0 Hz, 1H, H8'), 8.25 (d, J=2.2 Hz, 1H, H5), 8.29 (s, 1H, H3'), 8.90 (s, 1H, H4), 9.97 (s, 1H, -NH-C(O)CH₃)

10.4 Substitutionen der Aminogruppe des H-Chelaten

10.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das H-Chelat wird mit der äquimolaren Menge Triethylamin und einem 4x molarem Überschuß Pivaloylchlorid unter Schutzgas in abs. THF (Faktor 50 zum H-Chelat: 0,5 g -> 25 ml) über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 150 ml Wasser zugegeben und das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, in TCM gelöst, mit Wasser zur Entfernung von Pivaloylchlorid/Pivalylsäure-Überresten extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält einen öligen Rückstand, der rasch durchkristallisiert.

10.4.2 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-pivaloylamin (149)



0,5 g (0,0015 mol) des H-Chelats **80** werden mit 0,46 g (0,0045 mol) Triethylamin und 0,54 g (0,0045 mol) Pivaloylchlorid in 50 ml abs. THF gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,62 g (0,00147 mol) \cong 98%

Summenformel: C₂₃H₂₃N₃O₃S (421,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 65.54 (64.94), H 5.50 (5.72), N 9.97 (9.79)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 372 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 403 \text{ nm}$

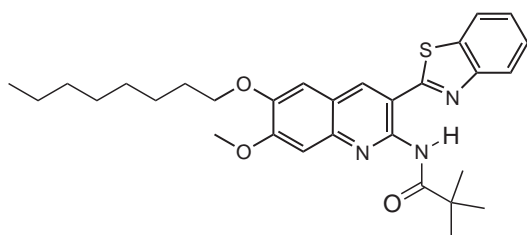
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 428 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 591 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 20400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 35500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 61%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.50 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.03 (s, 3H, 6-O-CH₃), 4.04 (s, 3H, 7-O-CH₃), 7.11 (verbr. s, 1H, H5), 7.47 (dtr, $\overline{J}=8.3 \text{ Hz}$, $J=7.3 \text{ Hz}$, $J=1.0 \text{ Hz}$, 1H, H5'), 7.49 (s, 1H, H8), 7.55 (dtr, $J=8.3 \text{ Hz}$, $J=7.3 \text{ Hz}$, $J=1.0 \text{ Hz}$, 1H, H6'), 7.96 (d, $J=8.1 \text{ Hz}$, 1H, H7'), 8.02 (d, $J=8.1 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 8.52 (verbr.s, 1H, H4), 12.56 (verbr.s, 1H, NH)

10.4.3 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-octyloxy-7-methoxychinolin-2-pivaloylamin (150)



0,25 g (0,00057 mol) des H-Chelats **99** werden mit 0,35 g (0,0034 mol) Triethylamin und 0,41 g (0,0034 mol) Pivaloylchlorid in 25 ml abs. THF gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,27 g (0,00052 mol) \cong 91%

Summenformel: C₃₀H₃₇N₃O₃S (519,7 g/mol)

10 Experimenteller Teil

CHN-Analyse: C 69.33 (69.25), H 7.18 (7.00), N 8.09 (8.04)

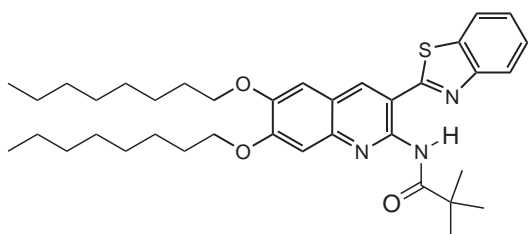
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 377 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 413 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 430 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 543 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 56%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 0.89 (tr, $J=6.8 \text{ Hz}$, 3H, O-(CH_2) $_7$ - CH_3), 1.30 (verbr.m, 10H, O-(CH_2) $_2$ -(CH_2) $_5$ - CH_3), 1.50 (s, 9H, C(CH_3) $_3$), 1.93 (quint, $J=7.6 \text{ Hz}$, $J=7.3 \text{ Hz}$, 2H, O-(CH_2)-(CH $_2$)-(CH $_2$) $_5$ - CH_3), 4.02 (s, 3H, O- CH_3), 4.19 (tr, $J=7.1 \text{ Hz}$, 2H, O-(CH $_2$)-(CH $_2$) $_6$ - CH_3), 7.15 (verbr.s, 1H, H5), 7.47 (s, 1H, H8), 7.47 (tr, $J=8.1 \text{ Hz}$, 1H, H5'), 7.55 (tr, $J=7.3 \text{ Hz}$, 1H, H6'), 7.96 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 1H, H7'), 8.02 (d, $J=8.1 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 8.58 (verbr.s, 1H, H4), 12.62 (verbr.s, 1H, NH)

10.4.4 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dioctyloxychinolin-2-pivaloylamin (151)



0,25 g (0,00044 mol) des H-Chelats **114** werden mit 0,14 g (0,0013 mol) Triethylamin und 0,16 g (0,0013 mol) Pivaloylchlorid in 25 ml abs. THF gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,21 g (0,00034 mol) $\hat{=}$ 77%

Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (617,9 g/mol)

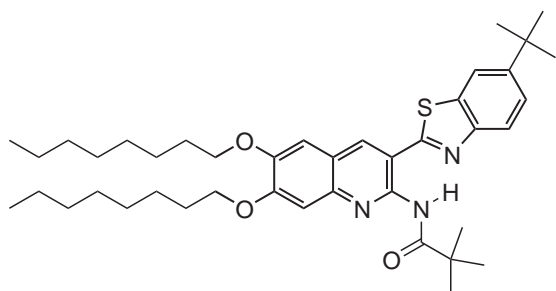
CHN-Analyse: C 71.92 (71.81), H 8.32 (8.32), N 6.80 (6.74)

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 379 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 415 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 434 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 547 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 57%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 0.89 (tr, $J=7.1 \text{ Hz}$, 6H, O-(CH_2) $_7$ - CH_3), 1.36 (m, 16H, O-(CH_2) $_3$ -(CH_2) $_4$ - CH_3), 1.49 (s, 9H, C(CH_3) $_3$), 1.51 (m, 4H, O-(CH_2) $_2$ -(CH_2)-(CH $_2$) $_4$ - CH_3), 1.91 (dq, $J=8.5 \text{ Hz}$, $J=6.8 \text{ Hz}$, $J=2.2 \text{ Hz}$, 4H, O-(CH_2)-(CH $_2$)-(CH $_2$) $_5$ - CH_3), 4.11 (tr, $J=6.8 \text{ Hz}$, 2H, 6-O-(CH $_2$)-(CH $_2$) $_6$ - CH_3), 4.16 (tr, $J=6.8 \text{ Hz}$, 2H, 7-O-(CH $_2$)-(CH $_2$) $_6$ - CH_3), 7.04 (s, 1H, H5), 7.44 (s, 1H, H8), 7.46 (dtr, $J=8.1 \text{ Hz}$, $J=7.1 \text{ Hz}$, $J=1.0 \text{ Hz}$, 1H, H5'), 7.54 (dtr, $J=8.3 \text{ Hz}$, $J=7.3 \text{ Hz}$, $J=1.2 \text{ Hz}$, 1H, H6'), 7.95 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 1H, H7'), 8.02 (d, $J=8.2 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 8.41 (s, 1H, H4), 12.48 (s, 1H, NH)

10.4.5 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-6,7-dioctyloxychinolin-2-pivaloylamin (152)

0,3 g (0,00051 mol) des H-Chelats **116** werden mit 0,1 g (0,001 mol) Triethylamin und 0,35 g (0,003 mol) Pivaloylchlorid in 50 ml abs. THF gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt. Reinigung g des Rohprodukts erfolgt durch Säulenchromatographie mit einem Laufmittelgemisch aus 5 Teilen Toluol und 1 Teil EE.

Ausbeute: 0,28 g (0,00042 mol) $\hat{=}$ 81%

Summenformel: C₄₁H₅₉N₃O₃S (674,0 g/mol)

CHN-Analyse: C 73.06 (72.76), H 8.82 (8.91), N 6.23 (6.11)

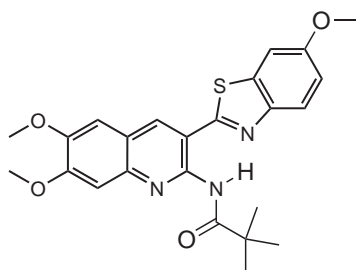
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 380 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 419 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 438 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 534 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 50%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.89 (tr, 6H, O-(CH₂)₇-CH₃), 1.35 (m, 16H, O-(CH₂)₃-(CH₂)₄-CH₃), 1.43 (s, 9H, 6'-C(CH₃)₃), 1.48 (s, 9H, C(O)-C(CH₃)₃), 1.55 (m, 4H, O-(CH₂)₂-(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 1.90 (m, 4H, O-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)₅-CH₃), 4.11 (tr, J=6.8 Hz, J=6.6 Hz, 2H, 6-O-(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 4.16 (tr, J=6.8 Hz, J=6.6 Hz, 2H, 7-O-(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.04 (s, 1H, H5), 7.44 (s, 1H, H8), 7.60 (dd, J=8.8 Hz, J=2.0 Hz, 1H, H5'), 7.93 (d, J=2.0 Hz, 1H, H4'), 7.93 (d, J=8.5 Hz, 1H, H7'), 8.40 (s, 1H, H4), 12.51 (s, 1H, NH)

10.4.6 3-(6-Methoxybenzothiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-pivaloylamin (153)



10 Experimenteller Teil

0,25 g (0,0007 mol) des H-Chelats **81** werden mit 0,21 g (0,002 mol) Triethylamin und 0,25 g (0,002 mol) Pivaloylchlorid in 25 ml abs. THF gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,27 g (0,0006 mol) $\hat{=}$ 88%

Summenformel: C₂₄H₂₅N₃O₄S (451,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 63.84 (63.78), H 5.38 (5.33), N 9.31 (9.32)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 375 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 410 \text{ nm}$

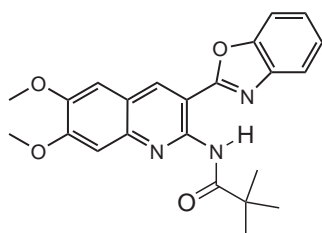
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 518 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 25000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 32500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 62%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.48 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.92 (s, 3H, 6'-O-CH₃), 4.02 (s, 3H, 6-O-CH₃), 4.03 (s, 3H, 7-O-CH₃), 7.05 (s, 1H, H₅), 7.13 (dd, J=9.0 Hz, \overline{J} =2.4 Hz, 1H, H_{5'}), 7.39 (d, J=2.4 Hz, 1H, H_{7'}), 7.48 (s, 1H, H₈), 7.89 (d, J=9.0 Hz, 1H, H_{4'}), 8.38 (s, 1H, H₄), 12.46 (s, 1H, NH)

10.4.7 3-(Benzoxazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-pivaloylamin (154)



0,25 g (0,0008 mol) des H-Chelats **84** werden mit 0,24 g (0,0023 mol) Triethylamin und 0,28 g (0,0023 mol) Pivaloylchlorid in 25 ml abs. THF gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,26 g (0,00147 mol) $\hat{=}$ 82%

Summenformel: C₂₃H₂₃N₃O₄ (405,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 68.13 (68.06), H 5.72 (5.81), N 10.36 (10.31)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 364 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 398 \text{ nm}$

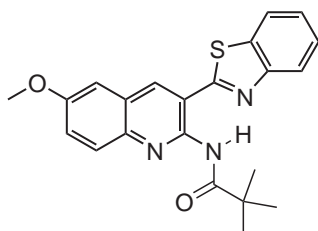
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 419 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 424 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 580 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 18600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 34500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 68%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.50 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.03 (s, 3H, 7-O-CH₃), 4.05 (s, 3H, 6-O-CH₃), 7.13 (s, 1H, H₅), 7.43 (m, 2H, H_{5'}, H_{6'}), 7.56 (verbr.s, 1H, H₈), 7.64 (m, 1H, H_{7'}), 7.77 (m, 1H, H_{4'}), 8.89 (s, 1H, H₄), 12.09 (s, 1H, NH)

10.4.8 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-methoxychinolin-2-pivaloylamin (155)



0,13 g (0,0004 mol) des H-Chelats **119** werden mit 0,13 g (0,0013 mol) Triethylamin und 0,15 g (0,0013 mol) Pivaloylchlorid in 50 ml abs. THF gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,05 g (0,00013 mol) $\hat{=}$ 30%

Summenformel: C₂₂H₂₁N₃O₂S (391,5 g/mol)

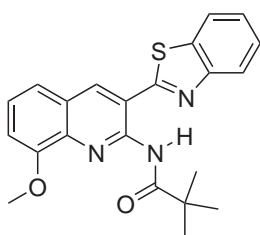
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 383 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 366 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = 570 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 19%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.49 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.95 (s, 3H, O-(CH₃)), 7.12 (verbr.d, J=2.2 Hz, 1H, H5), 7.41 (dd, J=9.3 Hz, J=2.7 Hz, 1H, H7), 7.49 (dtr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H5'), 7.57 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.3 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H6'), 7.98 (d, J=7.8 Hz, 1H, H7'), 8.03 (d, J=9.3 Hz, 1H, H8), 8.05 (d, J=8.8 Hz, 1H, H4'), 8.56 (l.verbr.s, 1H, H4), 12.46 (l.verbr.s, 1H, NH)

10.4.9 3-(Benzothiazol-2-yl)-8-methoxychinolin-2-pivaloylamin (156)



0,3 g (0,001 mol) des H-Chelats **126** werden mit 0,4 g (0,004 mol) Triethylamin und 0,47 g (0,004 mol) Pivaloylchlorid in 30 ml abs. THF gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,32 g (0,00082 mol) $\hat{=}$ 83%

Summenformel: C₂₂H₂₁N₃O₂S (391,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 67.50 (67.15), H 5.41 (5.62), N 10.73 (10.74)

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 344 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 371 \text{ nm}$

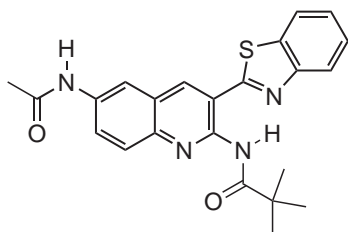
10 Experimenteller Teil

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 461 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = 556 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 5%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 1.49 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.08 (s, 3H, O-(CH_3)), 7.08 (dd, $J=5.6 \text{ Hz}$, $J=3.2 \text{ Hz}$, 1H, H7), 7.39 (d, $J=3.2 \text{ Hz}$, 1H, H6), 7.39 (d, $J=5.9 \text{ Hz}$, 1H, H5), 7.49 (dtr, $J=8.1 \text{ Hz}$, $J=7.3 \text{ Hz}$, $J=0.7 \text{ Hz}$, 1H, H5'), 7.57 (dtr, $J=8.3 \text{ Hz}$, $J=7.1 \text{ Hz}$, $J=1.2 \text{ Hz}$, 1H, H6'), 7.97 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 1H, H7'), 8.06 (d, $J=8.1 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 8.60 (s, 1H, H4), 12.56 (s, 1H, NH)

10.4.10 3-(Benzothiazol-2-yl)-6-acetaminochinolin-2-pivaloylamin (157)



0,51 g (0,0015 mol) des H-Chelats **140** werden mit 0,62 g (0,006 mol) Triethylamin und 0,74 g (0,006 mol) Pivaloylchlorid in 50 ml abs. THF gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 0,65 g (0,0015 mol) $\hat{=}$ 98%

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (418,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 66.01 (65.99), H 5.30 (5.35), N 13.39 (13.38)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 379 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 360 \text{ nm}$

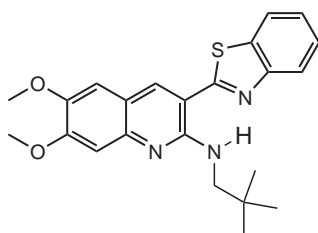
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = 634 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 6800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 18500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 11%

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO , $T=80^\circ\text{C}$), δ [ppm]: 1.33 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.13 (s, 3H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 7.53 (tr, $J=7.6 \text{ Hz}$, $J=7.3 \text{ Hz}$, 1H, H5'), 7.61 (tr, $J=7.3 \text{ Hz}$, $J=7.1 \text{ Hz}$, 1H, H6'), 7.84 (d, $J=9.0 \text{ Hz}$, 1H, H8), 7.87 (dd, $J=9.0 \text{ Hz}$, $J=2.0 \text{ Hz}$, 1H, H7), 8.06 (d, $J=7.8 \text{ Hz}$, 1H, H7'), 8.19 (d, $J=8.1 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 8.41 (s, 1H, H5), 8.86 (s, 1H, H4), 10.07 (s, 1H, $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 11.37 (s, 1H, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

10.4.11 3-(Benzothiazol-2-yl)-6,7-dimethoxychinolin-2-neopentylamin (158)



0,25 g (0,0006 mol) des H-Chelats **149** werden in 50 ml THF aufgenommen und mit 0,05 g (0,0012 mol) Li[AlH₄] zum Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt, es wird sukzessive weiteres Li[AlH₄] zugegeben, bis keine Veränderung der Absorption mehr beobachtet werden kann. Es wird auf 200 ml Wasser gegossen, die gelben Flocken werden abfiltriert, das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Toluol/EE = 5:1) gereinigt.

Ausbeute: 0,08 g (0,0002 mol) $\hat{=}$ 33%

Summenformel: C₂₃H₂₅N₃O₂S (407,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 67.79 (67.81), H 6.18 (6.00), N 10.31 (10.18)

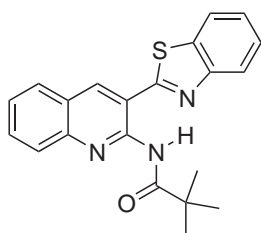
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 439 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 429 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 501 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 471 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 636 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 8%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.16 (s, 9H, CH₂-(CH₃)₃), 3.58 (d, J=5.1 Hz, 2H, CH₂-(CH₃)₃), 3.98 (s, 3H, 7-O-CH₃), 4.03 (s, 3H, 6-O-CH₃), 6.96 (s, 1H, H5), 7.10 (s, 1H, H8), 7.40 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H5'), 7.49 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6'), 7.91 (d, J=8.1 Hz, 1H, H7'), 7.98 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4'), 8.25 (s, 1H, H4), 9.43 (verbr.s, 1H, NH)

10.4.12 3-(Benzothiazol-2-yl)chinolin-2-pivaloylamin (159)



2,0 g (0,0072 mol) des H-Chelats ?? werden mit 2,2 g (0,02 mol) Triethylamin und 5,25 g (0,043 mol) Pivaloylchlorid in 100 ml abs. THF gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

10 Experimenteller Teil

Ausbeute: 2,2 g (0,006 mol) $\hat{=}$ 83%

Summenformel: C₂₁H₁₉N₃OS (361,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 69.78 (69.87), H 5.30 (5.33), N 11.63 (11.64)

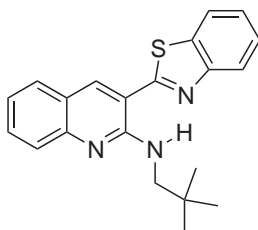
UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 329 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 372 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = 457 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 4%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.50 (s, 9H, C(CH₃)₃), 7.47 (dtr, J=7.6 Hz, J=7.1 Hz, J=0.7 Hz, 1H, H6), 7.50 (dtr, J=7.8 Hz, J=7.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H6'), 7.58 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H5'), 7.74 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.1 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H7), 7.81 (d, J=8.1 Hz, 1H, H5), 7.98 (d, J=8.1 Hz, 1H, H7'), 8.06 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4'), 8.11 (d, J=8.5 Hz, 1H, H8), 8.63 (s, 1H, H4), 12.58 (verbr.s, 1H, NH)

10.4.13 3-(Benzothiazol-2-yl)chinolin-2-neopentylamin (160)



0,75 g (0,0021 mol) des H-Chelats **159** werden in 50 ml abs. THF mit 0,04 g (0,001 mol) *LiAlH₄* zum Rückfluß erhitzt. Nach 12 Stunden zugabe weiterer 0,04 g *LiAlH₄*. Nach 24 Stunden wird - sobald die Reaktionskontrolle durch UV/Vis Absorption keine Änderung mehr zeigt - wird das Heizbad entfernt und die erkaltete Lösung mit Wasser auf 250 ml Gesamtvolumen aufgefüllt, mit der Zeit scheiden sich gelbe Flocken ab. Mit 10%iger Schwefelsäure wird angesäuert und mit TCM extrahiert, über *MgSO₄* getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 0,62 g Rohprodukt, das mit Toluol (das das Edukt **159** nicht eluiert) chromatographiert wird.

Ausbeute: 0,12 g (0,00035 mol) $\hat{=}$ 16%

Summenformel: C₂₁H₂₁N₃S (347,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 72.59 (72.58), H 6.09 (6.04), N 12.09 (12.01)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 420 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 379 \text{ nm}$

Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = - \text{nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{nm}$, $\lambda_2(H^+) = - \text{nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 9100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 18500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 1%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.46 (s, 9H, CH₂-C(CH₃)₃), 3.95 (d, J=5.1 Hz, 2H, CH₂-C(CH₃)₃), 7.19 (dtr, J=8.1 Hz, J=6.8 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H7), 7.43 (dtr, J=8.1 Hz, J=7.3 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6'), 7.51 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.3 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H5'), 7.57 (dtr, J=8.5 Hz, J=7.1 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H6), 7.65 (d, J=8.1 Hz, 1H, H8), 7.68 (d, J=8.3 Hz, 1H, H5),

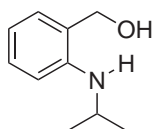
7.93 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, H7'), 8.01 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, H4'), 8.39 (s, 1H, H4), 9.51 (verbr.tr, 1H, NH)

10.5 Alkylierung des 1-Chinolinstickstoffs im H-Chelat

10.5.1 2-Aminobenzylalkohol (161)

Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältlichen 2-Aminobenzylalkohol, der von der Firma **Acros Organics** bezogen wurde.

10.5.2 2-(Isopropylamino)benzylalkohol (162) [73]



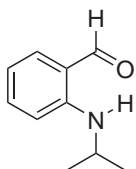
Im Eisbad wird eine Mischung aus 5 g (0,041 mol) der Verbindung **161**, 30 ml Essigsäure, 10 g (0,12 mol) Natriumacetat, 25 ml Aceton, 10 ml Ethanol und 35 ml Wasser abgekühlt. Nach 60 Minuten tropft man über einen ebensolangen Zeitraum 4,67 g (0,12 mol) Natriumborhydrid, gelöst in 20 ml einer 5%igen Natronlaugenlösung, zu. Nach 180 Minuten wird die Reaktionsmischung mit Natriumcarbonat alkalisiert und 3x mit je 100 ml PE extrahiert. Die organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Man erhält einen leicht beigen, amorphen Kristallbrei.

Ausbeute: 4,8 g (0,03 mol) \cong 70%

Summenformel: C₁₀H₁₅NO (165,23 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.25 (d, $J=6.4$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3.67 (sept, $J=6.4$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 4.64 (s, 2H, CH₂-OH), 6.65 (tr, $J=7.6$ Hz, $\bar{J}=7.3$ Hz, 1H, H5), 6.72 (d, $J=8.3$ Hz, 1H, H3), 7.06 (dd, $J=7.3$ Hz, $J=1.5$ Hz, 1H, H6), 7.21 (dtr, $J=9.0$ Hz, $J=7.6$ Hz, $J=1.7$ Hz, 1H, H4)

10.5.3 2-(Isopropylamino)benzaldehyd (163) [73]



10 Experimenteller Teil

9 g (0,05 mol) **162** werden mit 11,9 g (0,14 mol) Mangandioxid (gefällt, aktiv) in 90 ml Toluol 120 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zur Abtrennung des unumgesetzten Mangans durch Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleibt ein rötliches Öl.

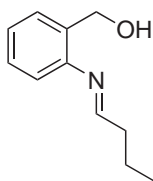
Ausbeute: 9 g (0,05 mol) $\hat{=}$ 79%

Summenformel: C₁₀H₁₃NO (163,22 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.28 (d, J=6.4 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3.75 (oct, J=6.8 Hz, J=6.6 Hz, J=6.4 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 6.64 (dtr, J=7.8 Hz, J=7.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H5), 6.69 (d, J=8.5 Hz, 1H, H3), 7.36 (dtr, J=8.5 Hz, J=7.3 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H4), 7.44 (dd, J=7.8 Hz, J=1.7 Hz, 1H, H6), 8.27 (br.s, 1H, NH), 9.79 (s, 1H, C(O)H)

Anmerkung: **163** sollte unter Schutzgas und im Kühlschrank aufbewahrt werden, da es nicht sonderlich stabil ist und durch Dünnschichtchromatographie recht schnell neuentstandene Verbindungen nachgewiesen werden können.

10.5.4 2-(n-Butylimino)benzylalkohol (**164**)



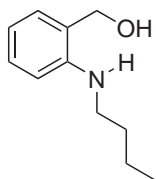
5 g (0,041 mol) **161** werden mit 5 g MgSO₄ in 150 ml Ether gelöst und 3,7 g (0,051 mol) Butyraldehyd, gelöst in 50 ml Ether, werden langsam zugetropft. Reaktionskontrolle durch Dünnschichtchromatographie. Sobald **161** nicht mehr nachzuweisen ist, wird vom MgSO₄ filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält ein gelbes Öl, das rasch durchkristallisiert.

Ausbeute: 7,21 g (0,04 mol) $\hat{=}$ 99%

Summenformel: C₁₁H₁₅NO (177,24 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.99 (tr, J=7.3 Hz, 3H, CH-CH₂-CH₂-CH₃), 1.53 (m, 2H, CH-CH₂-CH₂-CH₃), 1.71 (m, 2H, CH-CH₂-CH₂-CH₃), 3.84 (s, 1H, CH₂-OH), 4.56 (dd, J=6.4 Hz, J=4.9 Hz, 1H, CH-CH₂-CH₂-CH₃), 4.81 (d, J=14.4 Hz, 1H, CHH-OH), 4.95 (d, J=14.7 Hz, 1H, CHH-OH), 6.67 (d, J=7.8 Hz, 1H, H3), 6.80 (dtr, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H5), 6.91 (d, J=7.3 Hz, 1H, H6), 7.07 (dtr, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, J=0.7 Hz, 1H, H4)

10.5.5 2-(n-Butylamino)benzylalkohol (165) [74]



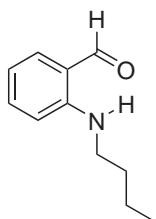
2,5 g (0,014 mol) **164** werden in 25 ml EtOH gelöst und 1,07 g (0,028 mol) Natriumborhydrid zugegeben. Nach 24 Stunden wird mit Wasser auf 300 ml verdünnt und mit TCM extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt ist eine Mischung aus dem Edukt und der gewünschten Substanz. Das saubere Produkt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel TCM) erhalten.

Ausbeute: 0,7 g (0,004 mol) $\hat{=}$ 28%

Summenformel: C₁₁H₁₇NO (179,26 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.97 (tr, J=7.3 Hz, 3H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.45 (sext, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.65 (quint, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.15 (tr, J=7.1 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 4.65 (s, 2H, CH₂-OH), 6.64 (tr, J=7.3 Hz, 1H, H5), 6.67 (d, J=8.1 Hz, 1H, H3), 7.05 (dd, J=7.3 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6), 7.22 (dtr, J=7.8 Hz, J=7.3 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H4)

10.5.6 2-(n-Butylamino)benzaldehyd (166) [73]



0,7 g (0,004 mol) **165** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 0,34 g (0,004 mol) Mangandioxid (gefällt, aktiv) zum Rückfluß erhitzt. Reaktionskontrolle durch stündliche UV/Vis-Absorptionsmessungen. Es wird solange Mangandioxid in 0,1 g (0,001 mol) Portionen zugegeben, bis durch Zugabe keine Änderung der Absorption mehr beobachtet werden kann. Es wird zur Abtrennung des Mangan durch Kieselgur filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol) gereinigt. Man erhält ein gelbes Öl.

Ausbeute: 0,45 g (0,003 mol) $\hat{=}$ 63%

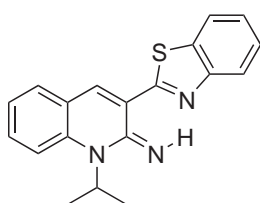
Summenformel: C₁₁H₁₅NO (177,24 g/mol)

10 Experimenteller Teil

CHN-Analyse: C 74.54 (74.53), H 8.53 (8.67), N 7.90 (8.02)

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0.97 (tr, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 3H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.46 (sext, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.67 (quint, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, J=7.1 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.22 (qu, J=7.1 Hz, J=6.8 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 6.66 (dtr, J=7.8 Hz, J=7.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H5), 6.68 (d, J=8.5 Hz, 1H, H3), 7.37 (dtr, J=8.5 Hz, J=7.1 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H4), 7.44 (dd, J=7.8 Hz, J=1.7 Hz, 1H, H6), 8.30 (verbr.s, 1H, NH), 9.80 (s, 1H, C(O)H)

10.5.7 3-(Benzothiazol-2-yl)-1-(isopropyl)chinolin-2-imin (167)



1 g (0,0061 mol) **162** wird in 9 g Ethanol mit 1,06 g (0,0061 mol) **39** zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 0,6 ml 10%ige Natronlauge-Lösung läßt man 30 Minuten kochen. Nach dem Abkühlen läßt man etwas stehen, mit der Zeit fällt das Produkt aus. Man filtriert und kristallisiert aus 20 ml Ethanol um.

Anmerkung: Es kann vorkommen, daß beim Umkristallisieren eine Verunreinigung nicht in Lösung geht. In diesem Fall wird dieses Nebenprodukt durch Dekantieren der siedenden ethanolschen Lösung abgetrennt.

Ausbeute: 1,49 g (0,046 mol) $\hat{=}$ 76%

Summenformel: C₁₉H₁₇N₃S (319,4 g/mol)

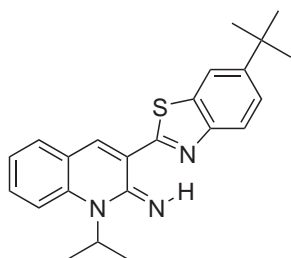
CHN-Analyse: C 71.44 (71.43), H 5.36 (5.40), N 13.15 (13.13)

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 432 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 375 \text{ nm}$

Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 535 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 589 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 20%

¹H-NMR (CDCl₃ + 2 Tr. TFA-d₁), δ [ppm]: 1.90 (d, J=7.1 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 5.93 (sept., J=7.1 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 7.52 (dtr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H6'), 7.54 (tr, J=8.1 Hz, J=7.1 Hz, 1H, H6), 7.58 (dtr, J=8.3 Hz, J=7.3 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H5'), 7.82 (dtr, J=8.8 Hz, J=7.3 Hz, J=1.5 Hz, 1H, H7), 7.91 (dd, J=7.8 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H5), 7.95 (d, J=7.3 Hz, 1H, H7'), 8.01 (d, J=8.8 Hz, 1H, H8), 8.14 (d, J=8.1 Hz, 1H, H4'), 8.56 (s, 1H, H4), 11.72 (br.s, 1H, NH₂⁺), 12.24 (br.s, 1H, NH₂⁺)

10.5.8 3-(6-*t*-Butylbenzothiazol-2-yl)-1-isopropylchinolin-2-imin (168)

1 g (0,0061 mol) **162** wird in 9 g Ethanol mit 1,4 g (0,0061 mol) **43** zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 0,6 ml 10%ige Natronlaugenlösung läßt man 30 Minuten kochen. Im Gegensatz zu den anderen Umsetzungen, fällt das Produkt bereits während dem Sieden aus. Man läßt abkühlen, filtriert und digeriert mit 20 ml siedendem Ethanol.

Ausbeute: 0,49 g (0,0013 mol) \cong 21%

Summenformel: C₂₃H₂₅N₃S (375,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 73.56 (73.37), H 6.71 (6.78), N 11.19 (11.27)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 420 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 376 \text{ nm}$

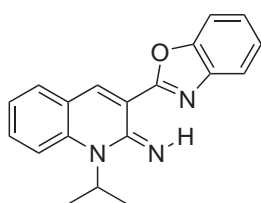
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 522 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 451 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 610 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 8700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 18700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 22%

¹H-NMR (TCIE₃, T=100°C), δ [ppm]: 1.46 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.97 (d, J=6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 6.26 (sept., J=6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 7.56 (tr, J=7.6 Hz, 1H, H7), 7.70 (dd, J=8.8 Hz, J=2.0 Hz, 1H, H5'), 7.85 (dtr, J=8.8 Hz, J=7.6 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H6), 7.91 (d, J=7.8 Hz, 1H, H5), 7.95 (d, J=2.0 Hz, 1H, H7'), 8.04 (d, J=8.8 Hz, 1H, H8), 8.14 (d, J=8.5 Hz, 1H, H4'), 8.52 (s, 1H, H4), 11.85 (br.s, 1H, NH)

10.5.9 3-(Benzoxazol-2-yl)-1-isopropylchinolin-2-imin (169)



1 g (0,0061 mol) **162** wird in 9 g Ethanol mit 0,96 g (0,0061 mol) **42** zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 0,6 ml 10%ige Natronlaugenlösung läßt man 30 Minuten kochen. Nach dem Abkühlen läßt man stehen, mit der Zeit fällt das Produkt aus. Man filtriert und kristallisiert aus 20 ml Ethanol um.

10 Experimenteller Teil

Anmerkung: Es kann vorkommen, daß beim Umkristallisieren eine Verunreinigung nicht in Lösung geht. In diesem Fall wird dieses Nebenprodukt durch Dekantieren der siedenden ethanolischen Lösung abgetrennt.

Ausbeute: 0,89 g (0,003 mol) $\hat{=}$ 48%

Summenformel: C₁₉H₁₇N₃O (303,4 g/mol)

CHN-Analyse: C 75.23 (74.63), H 5.65 (5.90), N 13.85 (13.85)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 418 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 365 \text{ nm}$

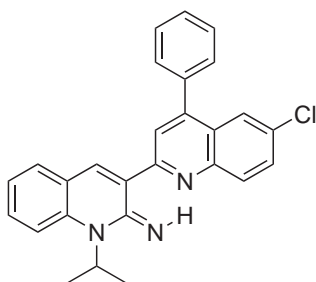
Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 520 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = 434 \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 581 \text{ nm}$

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 8600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{max}(H^+) = 16100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 29%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.70 (d, J=7.1 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 6.07 (s, 1H, CH(CH₃)₂), 7.09 (br.s, 1H, H8), 7.39 (m, 2H, H5', H7'), 7.52 (br.s, 3H, H5, H6, H7), 7.81 (tr.d, J=9.0 Hz, J=7.3 Hz, 1H, H4'), 8.30 (verbr.s, 1H, H4), 9.99 (br.s, 1H, NH)

10.5.10 3-(6-Chlor-4-phenylchinolin-2-yl)-1-isopropylchinolin-2-imin (170)



0,5 g (0,0031 mol) **162** werden in 4,5 g Ethanol mit 0,83 g (0,0061 mol) **45** zum Rückfluß erhitzt. Sobald Produkt ausfällt, läßt man abkühlen. Man filtriert und kristallisiert aus 20 ml Ethanol um.

Anmerkung: Läßt man die Reaktionsmischung mit dem ausgefallenen Produkt noch etwas länger in Ethanol siedend, wurde Zersetzung des Produkts beobachtet bzw. das bereits ausgefallene Produkt ging wieder in Lösung. Es konnte aus der dunklen Lösung kein Produkt mehr isoliert werden.

Ausbeute: 0,11 g (0,0017 mol) $\hat{=}$ 8%

Summenformel: C₂₇H₂₂ClN₃ (423,9 g/mol)

UV/Vis-Absorption (DCM): $\lambda_{max} = 434 \text{ nm}$; $\lambda_{max}(H^+) = 344 \text{ nm}$

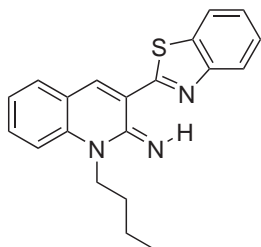
Fluoreszenz (DCM): $\lambda_{max} = 591 \text{ nm}$; $\lambda_1(H^+) = - \text{ nm}$, $\lambda_2(H^+) = 566 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute: 24%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.31 (d, J=6.1 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3.77 (sept, J=6.6 Hz, J=6.4 Hz, J=6.1 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.82 (s, 1H, NH), 6.77 (d, J=8.3 Hz, 1H, H8), 6.81 (tr, J=7.6 Hz, J=7.3 Hz, 1H, H6), 7.35 (dtr, J=8.5 Hz, J=7.3 Hz, J=1.2 Hz, 1H, H7), 7.53 (m, 6H, 4'-C₆H₅), 7.69 (dd, J=9.0 Hz, J=2.2 Hz, 1H, H7'), 7.83 (s, 1H, H3'), 7.88 (d,

$J=2.2$ Hz, 1H, H5'), 7.95 (d, $J=7.3$ Hz, 1H, H5), 8.12 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, H8'), 8.69 (s, 1H, H4)

10.5.11 3-(Benzothiazol-2-yl)-1-(n-butyl)chinolin-2-imin (171)



0,3 g (0,0017 mol) **166** werden in 10 ml Ethanol mit 0,3 g (0,0017 mol) **39** zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 0,17 ml 10%ige Natronlaugenlösung läßt man etwa 20 Minuten kochen. Nach dem Abkühlen versetzt man die Reaktionslösung mit Wasser und extrahiert mit TCM, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird über Säulenchromatographie mit EE als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 0,1 g (0,00003 mol) $\hat{=}$ 18%

Summenformel: C₂₀H₁₉N₃S (333,5 g/mol)

CHN-Analyse: C 72.04 (72.09), H 5.74 (5.68), N 12.60 (12.55)

UV/Vis-Absorption (EtOH): $\lambda_{max} = 425$ nm; $\lambda_{max}(H^+) = 372$ nm

Fluoreszenz (EtOH): $\lambda_{max} = 544$ nm; $\lambda_1(H^+) = -$ nm, $\lambda_2(H^+) = 611$ nm

Extinktionskoeffizient (EtOH): $\epsilon_{max} = 9100$ M⁻¹cm⁻¹; $\epsilon_{max}(H^+) = 17900$ M⁻¹cm⁻¹

Fluoreszenzquantenausbeute: 24%

¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1.05 (tr, $J=7.3$ Hz, 3H, N-(CH₂)₃-CH₃), 1.56 (sext, $J=7.8$ Hz, $J=7.6$ Hz, $J=7.3$ Hz, 2H, N-(CH₂)₂-(CH₂)-CH₃), 1.80 (quint, $J=8.1$ Hz, $J=7.8$ Hz, 2H, N-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-CH₃), 4.32 (br.s, 2H, N-(CH₂)-(CH₂)₂-CH₃), 7.06 (tr, $J=7.6$ Hz, $J=7.3$ Hz, 1H, H7), 7.18 (d, $J=8.8$ Hz, 1H, H8), 7.42 (dtr, $J=8.3$ Hz, $J=7.6$ Hz, $J=1.2$ Hz, 1H, H5'), 7.50 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, H5), 7.51 (tr, $J=7.6$ Hz, 2H, H6, H6'), 7.91 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, H7'), 7.99 (br.s, 1H, H4), 8.08 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, H4')

Dank

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ewald Daltrozzo, danke ich für die wissenschaftliche Betreuung und die fördernde und fordernde Unterstützung sowie die Handlungsfreiheit, die mir bei der Durchführung der Arbeit gewährt wurde.

Herrn Prof. Dr. G. Müller danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Besonders möchte ich Herrn Peter Schneckenburger für die Durchführung der ¹H-NMR-Experimente und der zahlreichen Diskussionen über die Ergebnisse danken.

Für die Aufnahmen der Elementaranalysen danke ich Dirk Haffke, Florian Ullmer und vor allem Marina Galetskaya.

Ferner gilt mein Dank den Studenten, die im Rahmen von Mitarbeiterpraktika an der Durchführung einiger Synthesen und Experimente beteiligt waren: Hülya Dogan, Odin Keiper, Jörg Stumbaum, Steffen Lang und Florian Kessler.

Ich möchte auch der gesamten Arbeitsgruppe für das angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima danken: Dr. Werner Sulger, Dr. Andreas Opitz, Peter Schneckenburger, Rudolf Mack, Ramona Bozaru, Andreas Ehlers, Georg Fischer und vor allem Daniel Samson.

Auch meinen (alten sowie während des Studiums neu gewonnenen) Freunden gilt mein Dank. Ohne euch hätte das Studium bei weitem nicht so viel Spaß gemacht. Besonders erwähnen möchte ich an dieser Stelle Michael Schwan, Uwe Anzenberger, Tobias Billinger, Javier Backmann, Tanja Mack, Elke Hespeler, Katrin Kaspar, Birgit Fredrich, Daniela Holtkamp, Dennis Kucina, Daniel Samson, Dominik Wöll, Corinna Naundorf, David Stepp, Benjamin Bornemann und Jan Müller.

Abschließend möchte ich meinen Eltern Helmut und Monika Lipps, meiner Schwester Ulrike sowie meinen während des Studiums verstorbenen Großeltern Walburga und Josef Mayer dafür danken, daß sie mich immer unterstützten und immer für mich da waren.

Literaturverzeichnis

- [1] B. VALEUR. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [2] F. MENGES. Fluoreszenzmessungen Mittels CCD-Detektion - Aufbau und Test eines neuen Fluoreszenzspektrometers. Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1999.
- [3] C. A. PARKER, W. T. REES. Correction of fluorescence spectra and measurement of fluorescence quantum efficiency. *Analyst*, 1960, 85, 587–600.
- [4] A. EHLERS. Fluoreszenz und Struktur neuer heteroaromatischer H-Chelate. Diplomarbeit, Universität Konstanz, 2003.
- [5] F. MENGES. Persönliche Mitteilung. *Universität Konstanz*, 2007.
- [6] R. Y. TSIEN. The Green Fluorescent Protein. *Annu. Rev. Biochem.*, 1998, 67, 509–544.
- [7] D. J. DUGGAN, M. BITTNER, Y. CHEN, P. MELTZER, J. M. TRENT. Expression profiling using cDNA microarrays. *Nature Genetics*, 1999, 21, 10–14.
- [8] P. TINNEFELD, M. SAUER. Branching out of single-molecule fluorescence spectroscopy: Challenges for chemistry and influence on biology. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 2642–2671.
- [9] D. WÖLL. *Neue photolabile Schutzgruppen mit intramolekularer Sensibilisierung - Synthese, photokinetische Charakterisierung und Anwendung für die DNA-Chip-Synthese*. Dissertation, Universität Konstanz, 2006.
- [10] M. WINTERHALDER. Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie an Ensembles und einzelnen Molekülen: Aufbau eines Experiments und Messungen an neuen NIR-Fluorophoren. Diplomarbeit, Universität Konstanz, 2007.
- [11] W. SULGER. Darstellung und spektroskopische Eigenschaften unsymmetrischer Wasserstoffbrücken-Chelate der Polymethinreihe. Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1978.
- [12] T. F. SCHLATTERER. *Neue Fluoreszenz-Farbstoffe der Pyridazin- und Phthalazinreihe*. Dissertation, Universität Konstanz, 2000.
- [13] A. REISS. *Neue NIR-Farbstoffe*. Dissertation, Universität Konstanz, 1999.
- [14] G. FISCHER. Neue NIR-Fluoreszenzfarbstoffe. Diplomarbeit, Universität Konstanz, 2006.

- [15] E. C. TAYLOR JR., N. W. KALENDA. The Structures of some Alleged Dihydroindoles. *J. Org. Chem.*, **1953**, *18*, 1755–1761.
- [16] M. KAMMERER. *Darstellung und spektroskopische Untersuchungen neuer 3-substituierter 2-Aminoheterozyklen*. Dissertation, Universität Konstanz, **2002**.
- [17] W. BORSCHKE, W. DOELLER. Heterocyclic substituted pyruvic esters. IV. Pyruvic esters from 2-methylbenzoxazole, 2-methylbenzothiazole and 1-substituted 2-methylbenzimidazoles. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1938**, *537*, 53–66.
- [18] R. BAATI, V. GOUVERNEUR, C. MIOSKOWSKI. An improved method for the preparation of amidines via thiophenylimidic esters. *Fr. Synthesis*, **1999**, *6*, 927–929.
- [19] R. PSCHORR. Neue Synthese von α -Aminochinolinen. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1898**, *31*, 1289–1298.
- [20] L. BUKOWSKI, M. JANOWIEC. Synthesis and some reactions of 1-methyl-1H-2-(cyanomethyl)imidazo[4,5-b]pyridine. Tuberculostatic activity of obtained compounds. *Pharmazie*, **1990**, *45*, 904–907.
- [21] A. A. FADDA, H. M. REFAT, M. E. A. ZAKI, E. MONIR. Reaction of Isatoic anhydride with bifunctional reagents: Synthesis of some new Quinazolone fused heterocycles, 2-substituted anilinoheterocyclic derivatives and other related compounds. *Synthetic Communications*, **2001**, *31*, 3537–3545.
- [22] K. WEBER. Close connection between extinction of fluorescence and retardation of photochemical reactions. *Z. physik. Chem.*, **1931**, *15*, 18–44.
- [23] T. FÖRSTER. Phosphorescence of organic materials in solid solutions. *Naturwissenschaften*, **1949**, *36*, 240–245.
- [24] A. WELLER. Fluorescence of salicylic acid and related compounds. *Naturwissenschaften*, **1955**, *42*, 175–176.
- [25] L. G. ARNAUT, S. J. FORMOSINHO. Excited-state proton transfer reactions - I. Fundamentals and intermolecular reactions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1993**, *75*, 1–20.
- [26] S. J. FORMOSINHO, L. G. ARNAUT. Excited-state proton transfer reactions - II. Intramolecular reactions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1993**, *75*, 21–48.
- [27] F. MENGES, E. DALTROZZO, M. KAMMERER, B. M. UZHINOV, YU. A. MEDNYKH. XIX IUPAC Symposium in Photochemistry (Budapest). **2002**.
- [28] J. LIPPS. Neue H-Chelate mit dualer Fluoreszenz. Diplomarbeit, Universität Konstanz, **2003**.
- [29] G. M. BENNETT, E. V. BELL. 2,4-Dinitrobenzaldehyde. *Org. Synth. Coll. Vol. II*, Seiten 223–225.
- [30] J. REILLY, W. J. HICKINBOTTOM. Di-N-butylaniline. *J. Chem. Soc.*, **1918**, 113.

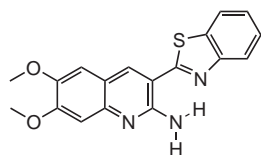
- [31] C. JANIÁK, S. DEBLON, L. UEHLIN. Synthesis of 6,6'-Diamino-2,2'-biquinoline and 2,2'-Bi-1,6-naphthyridine. *Synthesis*, **1999**, 6, 959–964.
- [32] M. HOJO, R. MASUDA, Y. KOKURYO, H. SHIODA, S. MATSUO. Electrophilic substitutions of olefinic hydrogens II. Acylation of vinyl ethers and N-vinyl amides. *Chemistry Letters*, **1976**, Seiten 499–502.
- [33] L.-F. TIETZE, H. MEIER, E. VOSS. Highly Efficient Syntheses of Alkyl 3,3-Dialkoxypropanoates, Alkyl 4-Ethoxy-2-oxo-3-butenates, and Monoprotected Malonaldehydes. *Synthesis*, **1986**, Seiten 274–277.
- [34] M. HOJO, R. MASUDA, S. SAKAGUCHI, M. TAKAGAWA. A Convenient Synthetic Method for β -Alkoxy- and β -Phenoxyacrylic Acids and 3,4-Dihydro-2H-pyran-5- and 2,3-Dihydrofuran-4-carboxylic Acids. *Synthesis*, **1986**, Seiten 1016–1017.
- [35] *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, **1981**.
- [36] W. SULGER. *Synthese und spektroskopische Eigenschaften neuartiger Fluoreszenzfarbstoffe der Polymethinreihe*. Dissertation, Universität Konstanz, **1981**.
- [37] J. KERNER. AG Daltrozzo, unveröffentlichte Ergebnisse. **1980-1982**.
- [38] M. P. MOON, A. P. KOMIN, J. F. WOLFE. Photostimulated reactions of 2-bromopyridine and 2-chloroquinoline with nitrile-stabilized carbanions and certain other nucleophiles. *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 2392–2399.
- [39] G. E. JEROMIN, W. ORTH, B. RAPP, W. WEISS. Seitenkettenchlorierungen von N-Heterocyclen mit Trichlorisocyanursäure (TCC). *Chem. Ber.*, **1987**, 120, 649–651.
- [40] C. M. LEIR. An Improvement in the Doebner-Miller Synthesis of Quinaldines. *J. Org. Chem.*, **1977**, 42(5), 911–913.
- [41] H. BARBIER. Sensitizing dyes derived from the quinolines, quinaldines and lepidines containing the dimethylamino and diethylamino radicals. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1920**, 27, 427–39.
- [42] Z. SONG, M. MERTZMANN, D. L. HUGHES. Improved Synthesis of Quinaldines by the Skraup Reaction. *J. Heterocyclic Chem.*, **1993**, 30, 17.
- [43] O. DOEBNER, W. v. MILLER. Ueber Chinaldinbasen. *Chem. Ber.*, **1883**, 16, 2464–2476.
- [44] H. Y. CHOI, E. SRISOOK, K. S. JANG, D. Y. CHI. Electrophilic Aromatic Addition Reaction: Electrophilic Attack at an Aromatic H Substituent Position. *J. Org. Chem.*, **2004**, 70, 1222–1226.
- [45] G. LAI, P.-Z. TAN, P. GHOSHAL. A One-Pot Method for the Efficient Conversion of Aryl- and Acyl-substituted Methyl Alcohols into Chlorides. *J. Org. Chem.*, **2003**, 33(10), 1727–1732.

- [46] L. H. PETERSON, A. W. DOUGLAS, R. L. TOLMAN. Imidazo[1,2-a]pyridine Anthelmintics. Synthesis of 6-Phenylaminoimidazo[1,2-a]pyridine-2-carbamate and 5-Acylaminopyridines by a Chapman Rearrangement. *J. Heterocycl. Chem.*, **1981**, *18*, 659–662.
- [47] S. W. CHAIKIN, W. G. BROWN. Reduction of aldehydes, Ketones und Acid Chlorides by Sodium Borhydride. *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 122–124.
- [48] K. FUKASE, T. YOSHIMURA, M. HASHIDI, S. KUSUMOTO. 4-Pivaloylaminobenzyl ether, a new temporary protection for hydroxyl functions. *Tetrahedron Letters*, **1991**, *32*, 4019–4022.
- [49] M. NASR, J. C. DRACH, S. H. SMITH, JR. C. SHIPMAN, J. H. BURCKHALTER. 7-Aminoquinolines. A Novel Class of Agents Active against Herpesviruses. *J. Med. Chem.*, **1988**, *31*, 1347–1351.
- [50] H. M. FITCH. m-Nitrodimethylaniline. *Organic Syntheses Collective Volume 3*, *3*, 658–660.
- [51] A. GROLL. Ueber Metanitrodimethylanilin, Metanitrodiäthylanilin und deren Reduktionsproducte. *Chem. Ber.*, **1886**, Seite 198.
- [52] P. D. JONES, T. E. GLASS. Exploring the effects of cooperative interactions on affinity using a pinwheel sensor system. *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 11057–11065.
- [53] C. TAHTAOUI, F. GUILLIER, P. KLOTZ, J.-L. GALZI, M. HIBERT, B. ILIEN. On the Use of Nonfluorescent Dye Labeled Ligands in FRET-Based Receptor Binding Studies. *Journal of Medicinal Chemistry*, **2005**, *48*, 7847–7859.
- [54] M. NISHIKAWA, S. SAEKI, M. HAMANA, H. NODA. Studies on tertiary amine oxides. LXIX. Reactions of 2-chloromethylquinoline derivatives with 2-nitropropane. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **1980**, *28*, 2436–42.
- [55] G. H. ELGEMEIE, H. Z. SHAMS, Y. M. ELKHOLY, N. S. ABBAS. Novel Synthesis of Pyrido[2,1-B]benzothiazoles and 1,3-Benzothiazole derivates. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2000**, *165*, 265–272.
- [56] W. SOWOJDNICH. *Neue Chelate der Benzthiazol- und Benzobisthiazolreihe - Darstellung und spektroskopische Eigenschaften*. Dissertation, Universität Konstanz, **1989**.
- [57] A. PATCHORNIK, B. AMIT, R. B. WOODWARD. Photosensitive Protecting Groups. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 6333–6335.
- [58] S. KUMAR, E. J. WACHTEL, E. KEINAN. Hexaalkoxytricycloquinoxalines: New Discotic Liquid Crystals. *Journal of Organic Chemistry*, **1993**, *58*, 3821–3827.
- [59] C. VITRY, J.-L. VASSE, G. DUPAS, V. LEVACHER, G. QUÉGUINER, J. BOURGUIGNON. Stable annelated chiral NADH models with a rigidified amide part in the quinoline series: synthesis, reactivity and grafting on a Merrifield resin. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 3087–3098.

- [60] J. M. MUCHOWSKI, M. L. MADDOX. Concerning the mechanism of the Friedländer quinoline synthesis. *Canadian journal of chemistry*, **2004**, *82*, 461–478.
- [61] R. MUKKAMALA, C. L. BURNS JR., R. M. CATCHINGS III, R. G. WEISS. Photopolymerization of Carbohydrate-Based Discotic Mesogens. Syntheses and Phase Properties of 1,2,3,4,6-Penta-O-(trans-3,4-dialkoxycinnamoyl)-(D)-glucopyranoses and Their Oligomers. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9498–9508.
- [62] H.-J. KNÖLKER, M. WOLPERT. Transition Metal Complexes in Organic Synthesis, Part 36. Cyclization of Tricarbonyliron Complexes by Oxygen to 4a,9a-Dihydro-9H-carbazoles: Application to the Synthesis of Mukonine, Mukonidine, and Pyrido[3,2,1-jk]carbazoles. *Tetrahedron Letters*, **1997**, *38*, 533–536.
- [63] R. MANETSCH, L. ZHENG, M. T. REYMOND, W.-D. WOGGON, J.-L. REYMOND. A Catalytic Antibody against a Tocopherol Cyclase Inhibitor. *Chemistry: A European Journal*, **2004**, *10*, 2487–2506.
- [64] J. A. TURNER. A General Approach to the Synthesis of 1,6-, 1,7- and 1,8-Naphthyridines. *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 4744–4750.
- [65] M. PATEL, S. S. KO, JR. R. J. MCHUGH, J. A. MARKWALDER, A. S. SRIVASTAVA, B. C. CORDOVA, R. M. KLABE, S. ERICKSON-VIITANEN, G. L. TRAINOR, S. P. SEITZ. Synthesis and Evaluation of analogs of efavirenz (SustivaTM) as HIV-1 reverse transcriptase inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1999**, *9*, 2805–2810.
- [66] E. TAFFAREL, S. CHIRAYIL, R. P. THUMMEL. Synthesis and Properties of Ligands Based on Benzo[g]quinoline. *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 823–828.
- [67] H. H. HODGSON, H. G. BEARD. The Preparation of some Nitrohydroxybenzaldehydes and the Colour Relationships of their Substituted Phenylhydrazones. *Journal of the Chemical Society*, **1927**, Seiten 2375–2384.
- [68] P. G. TSOUNGAS, M. SEARCEY. A convenient access to benzo-substituted phthalazines as potential precursors to DNA intercalators. *Tetrahedron Letters*, **2001**, *42*, 6589–6592.
- [69] P. FRIEDLÄNDER, R. FRISCHT. Über einige Derivate des m-Acetamidobenzaldehyds. *Monatsheft Chemie*, **1903**, *24*, 1–12.
- [70] V. DERDAU, V. SNIECKUS. Condensation of Laterally Lithiated o-Methyl and o-Ethyl Benzamides with Imines Mediated by (-)-Sparteine. Enantioselective Synthesis of Tetrahydroisoquinolin-1-ones. *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 1992–1998.
- [71] A. GODARD, J. M. JACQUELIN, G. QUEGUINER. Metalation of 2-, 3- and 4-pivalamidoquinolines. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1988**, *354*, 273–286.
- [72] J. P. BEZOMBES, P. B. HITCHCOCK, M. F. LAPPERT, P. G. MERLE. Synthesis and structures of lithium N-trimethylsilyl- and -neopentyl-anilides and their Et₂O and tmen adducts. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, Seiten 816–821.

- [73] M. SUZUKI, T. KANEKO, H. KAMIYAMA, Y. OHUCHI, S. YOKOMORI. A practical procedure for preparation of N-(endo-8-(3-Hydroxy)propyl-8-azabicyclo[3.2.1]oct-3-yl)-1-isopropyl-2-oxo-1,2-dihydro-3-quinoline-carboxamide. *Heterocycles*, **2000**, 53(11), 2471–2485.
- [74] K. J. WALLACE, W. J. BELCHER, D. R. TURNER, K. F. SYED UND J. W. STEED. Slow Anion Exchange, Conformational Equilibria, and Fluorescent Sensing in Venus Flytrap Aminopyridinium-Based Anion Hosts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9699–9715.
- [75] H. MIAO, J. WANG, R. ZHENG, J. MENG. Organic white fluorescence luminescent material and its manufacture. *Patent written in Chinese*, **2004**.
- [76] M. FUKUDA, K. MITO. White emissions with mixed dyes. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers*, **2003**, 42(6A), 3473–3474.

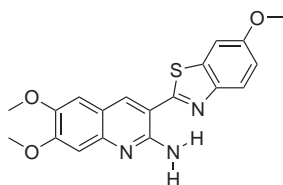
Verzeichnis der dargestellten H-Chelate



80

Spektrum: S. 51

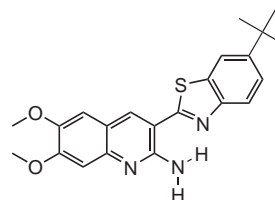
Synthese: S. 183



81

Spektrum: S. 51

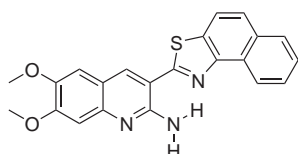
Synthese: S. 184



82

Spektrum: S. 52

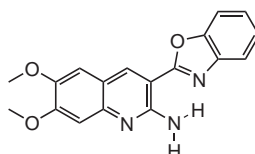
Synthese: S. 184



83

Spektrum: S. 52

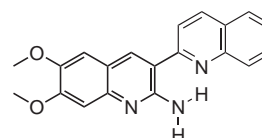
Synthese: S. 185



84

Spektrum: S. 53

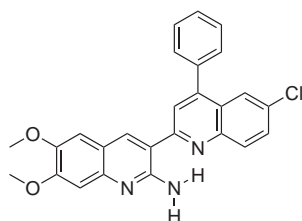
Synthese: S. 185



85

Spektrum: S. 53

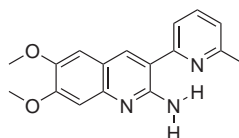
Synthese: S. 186



86

Spektrum: S. 54

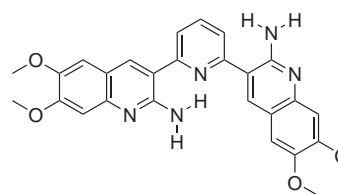
Synthese: S. 187



87

Spektrum: S. 54

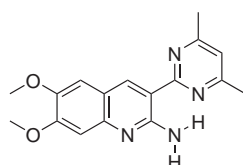
Synthese: S. 187



88

Spektrum: S. 55

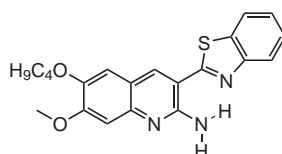
Synthese: S. 188



89

Spektrum: S. 55

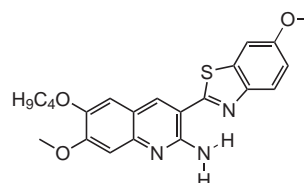
Synthese: S. 188



90

Spektrum: S. 56

Synthese: S. 189

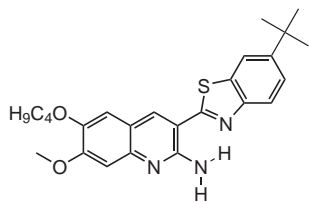


91

Spektrum: S. 56

Synthese: S. 190

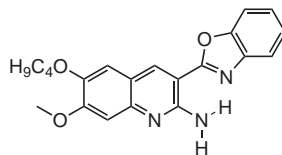
Verzeichnis der dargestellten H-Chelate



92

Spektrum: S. 57

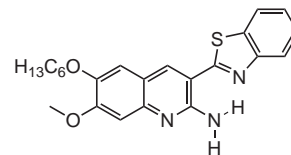
Synthese: S. 190



93

Spektrum: S. 57

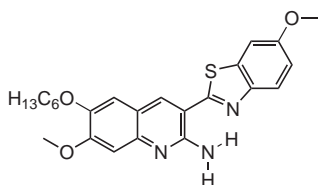
Synthese: S. 191



94

Spektrum: S. 58

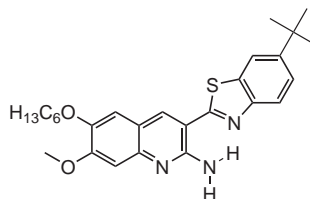
Synthese: S. 191



95

Spektrum: S. 58

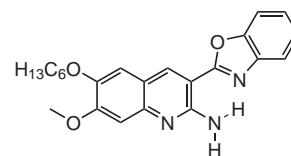
Synthese: S. 192



96

Spektrum: S. 59

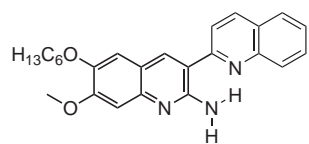
Synthese: S. 193



97

Spektrum: S. 59

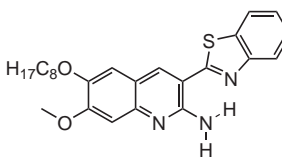
Synthese: S. 193



98

Spektrum: S. 60

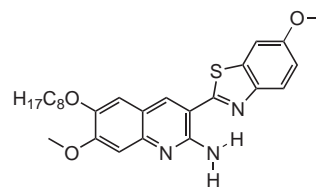
Synthese: S. 194



99

Spektrum: S. 60

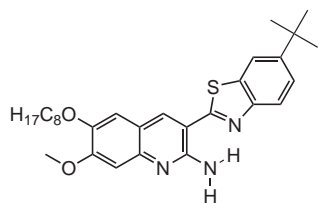
Synthese: S. 195



100

Spektrum: S. 61

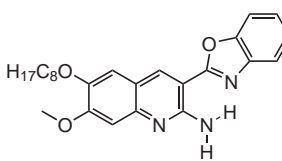
Synthese: S. 195



101

Spektrum: S. 61

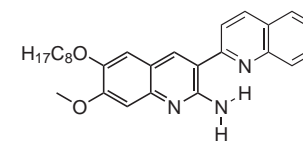
Synthese: S. 196



102

Spektrum: S. 62

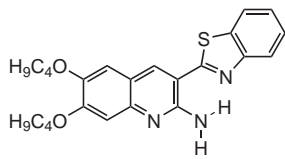
Synthese: S. 197



103

Spektrum: S. 62

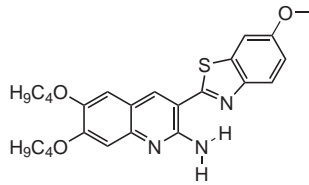
Synthese: S. 197



104

Spektrum: S. 63

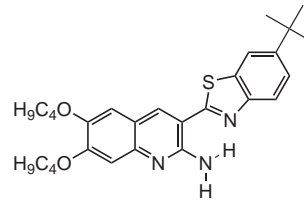
Synthese: S. 198



105

Spektrum: S. 63

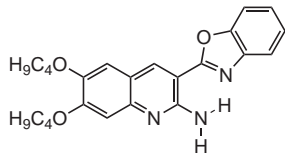
Synthese: S. 198



106

Spektrum: S. 64

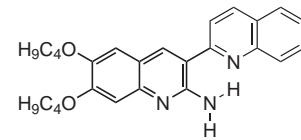
Synthese: S. 199



107

Spektrum: S. 64

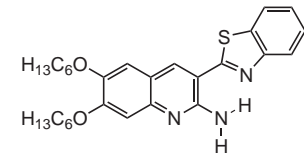
Synthese: S. 200



108

Spektrum: S. 65

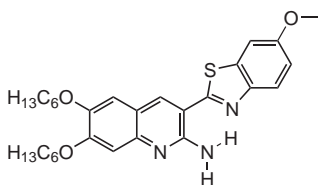
Synthese: S. 200



109

Spektrum: S. 65

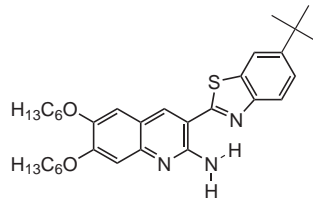
Synthese: S. 201



110

Spektrum: S. 66

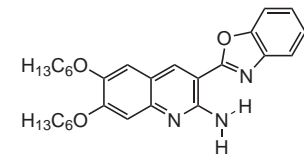
Synthese: S. 202



111

Spektrum: S. 66

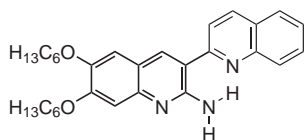
Synthese: S. 202



112

Spektrum: S. 67

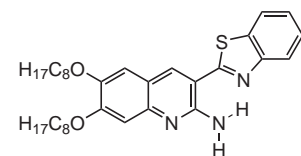
Synthese: S. 203



113

Spektrum: S. 67

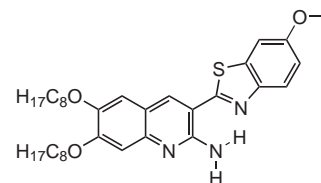
Synthese: S. 204



114

Spektrum: S. 68

Synthese: S. 204

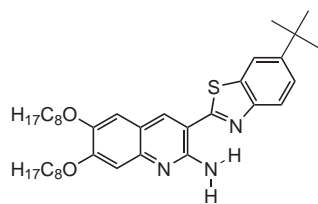


115

Spektrum: S. 68

Synthese: S. 205

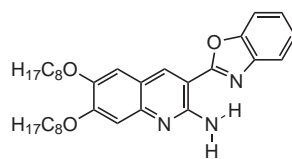
Verzeichnis der dargestellten H-Chelate



116

Spektrum: S. 69

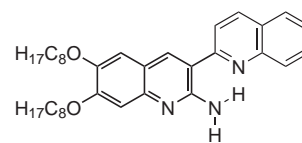
Synthese: S. 206



117

Spektrum: S. 69

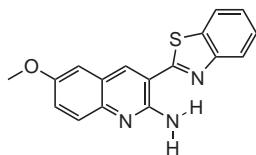
Synthese: S. 206



118

Spektrum: S. 70

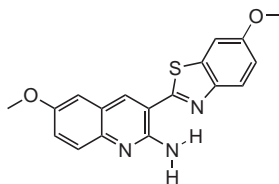
Synthese: S. 207



119

Spektrum: S. 70

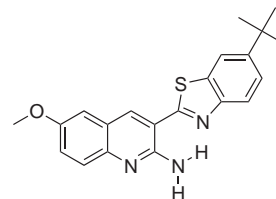
Synthese: S. 208



120

Spektrum: S. 71

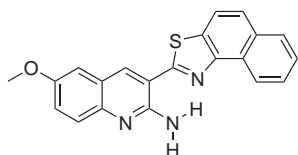
Synthese: S. 208



121

Spektrum: S. 71

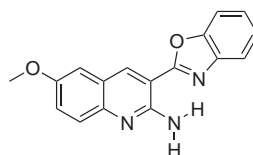
Synthese: S. 209



122

Spektrum: S. 72

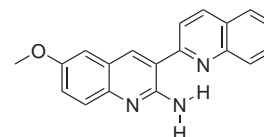
Synthese: S. 209



123

Spektrum: S. 72

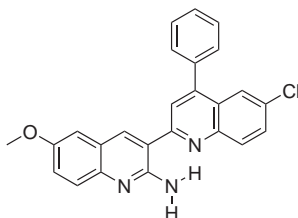
Synthese: S. 210



124

Spektrum: S. 73

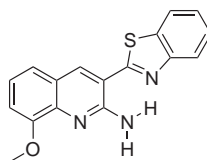
Synthese: S. 211



125

Spektrum: S. 73

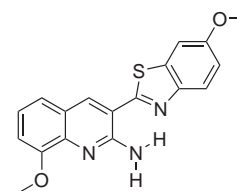
Synthese: S. 211



126

Spektrum: S. 74

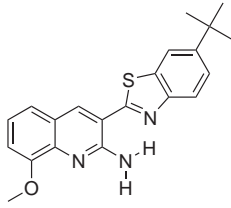
Synthese: S. 212



127

Spektrum: S. 74

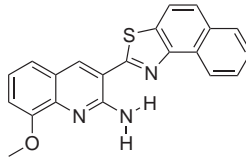
Synthese: S. 212



128

Spektrum: S. 75

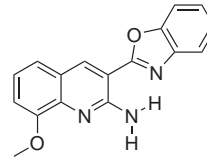
Synthese: S. 213



129

Spektrum: S. 75

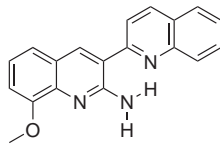
Synthese: S. 214



130

Spektrum: S. 76

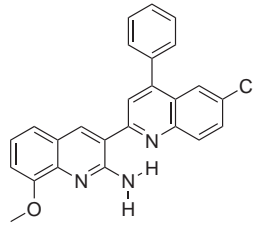
Synthese: S. 214



131

Spektrum: S. 76

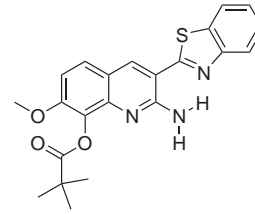
Synthese: S. 215



132

Spektrum: S. 77

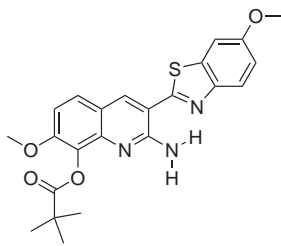
Synthese: S. 215



133

Spektrum: S. 77

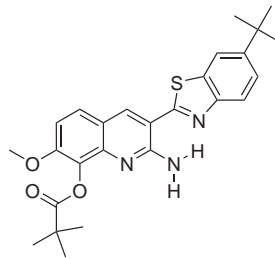
Synthese: S. 216



134

Spektrum: S. 78

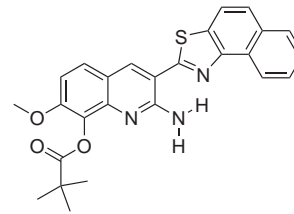
Synthese: S. 217



135

Spektrum: S. 78

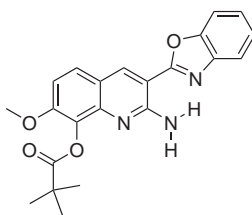
Synthese: S. 217



136

Spektrum: S. 79

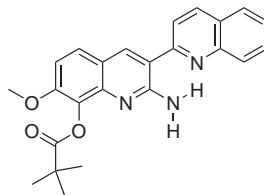
Synthese: S. 218



137

Spektrum: S. 79

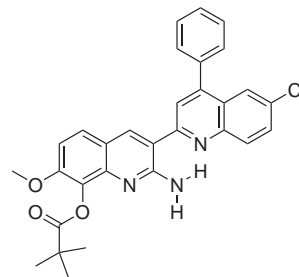
Synthese: S. 219



138

Spektrum: S. 80

Synthese: S. 219

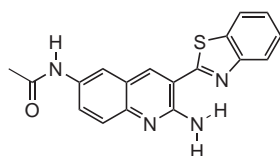


139

Spektrum: S. 80

Synthese: S. 220

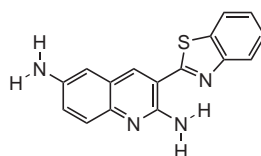
Verzeichnis der dargestellten H-Chelate



140

Spektrum: S. 81

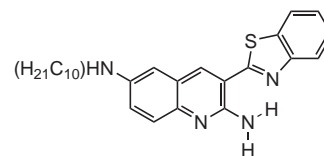
Synthese: S. 221



141

Spektrum: S. 81

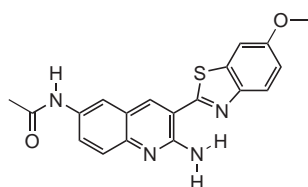
Synthese: S. 221



142

Spektrum: S. 82

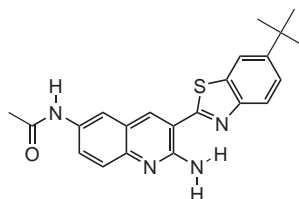
Synthese: S. 222



143

Spektrum: S. 82

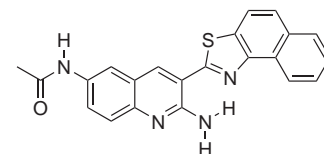
Synthese: S. 223



144

Spektrum: S. 83

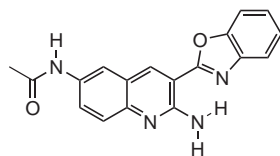
Synthese: S. 223



145

Spektrum: S. 83

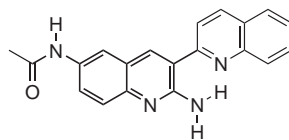
Synthese: S. 224



146

Spektrum: S. 84

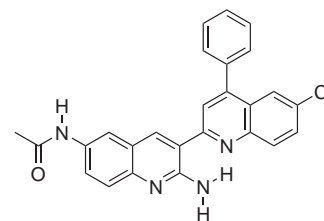
Synthese: S. 224



147

Spektrum: S. 84

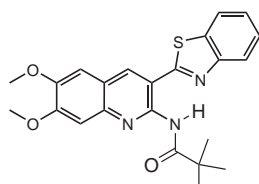
Synthese: S. 225



148

Spektrum: S. 85

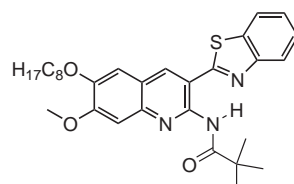
Synthese: S. 226



149

Spektrum: S. 93

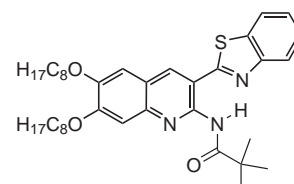
Synthese: S. 227



150

Spektrum: S. 94

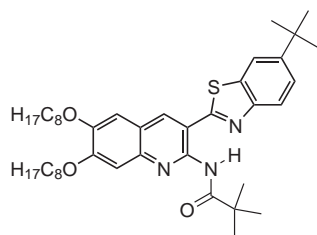
Synthese: S. 227



151

Spektrum: S. 94

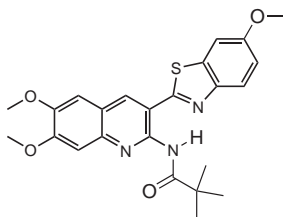
Synthese: S. 228



152

Spektrum: S. 95

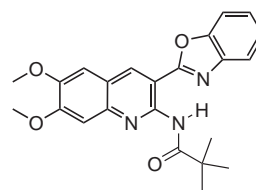
Synthese: S. 229



153

Spektrum: S. 95

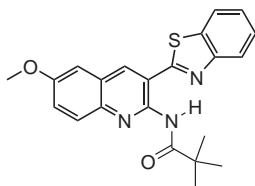
Synthese: S. 229



154

Spektrum: S. 96

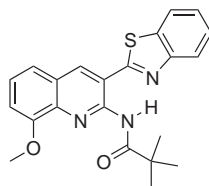
Synthese: S. 230



155

Spektrum: S. 96

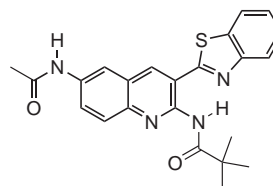
Synthese: S. 231



156

Spektrum: S. 97

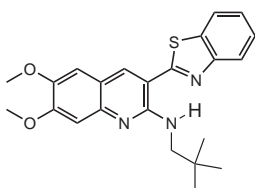
Synthese: S. 231



157

Spektrum: S. 97

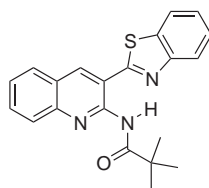
Synthese: S. 232



158

Spektrum: S. 98

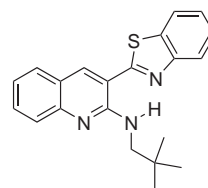
Synthese: S. 233



159

Spektrum: S. 98

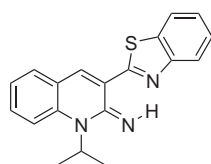
Synthese: S. 233



160

Spektrum: S. 99

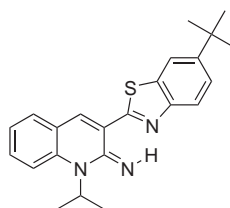
Synthese: S. 234



167

Spektrum: S. 106

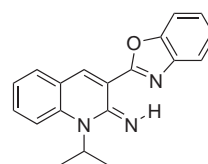
Synthese: S. 238



168

Spektrum: S. 106

Synthese: S. 239

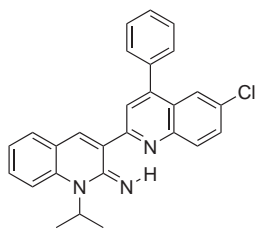


169

Spektrum: S. 107

Synthese: S. 239

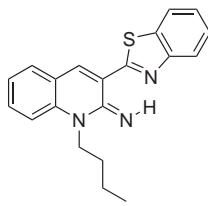
Verzeichnis der dargestellten H-Chelate



170

Spektrum: S. 107

Synthese: S. 240



171

Spektrum: S. 108

Synthese: S. 241

