

**Synthese und Charakterisierung  
*ortho*-kondensierter Azapolycyclen**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie- und Biowissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Inka Marten

1. Referent: Prof. Dr. Joachim Podlech

2. Referent: Prof. Dr. Stefan Bräse

Tag der mündlichen Prüfung: 23.10.2025



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -  
Nicht kommerziell - Keine Bearbeitungen 4.0 International Lizenz (CC BY-NC-ND 4.0 DE):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.de>

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.02.2022 bis zum 11.09.2025 am Institut für Organische Chemie (IOC) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Prof. Dr. Joachim Podlech durchgeführt und durch ein Promotionsstipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes gefördert. Sie führt die in der Masterarbeit „Synthese von Azahelicenen“ beschriebenen Arbeiten fort, welche im gleichen Arbeitskreis angefertigt und im Januar 2022 abgeschlossen wurde.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- Feature Article: Synthesis of Diaza[5]helicenes by *ortho,ortho'*-Fusion of *ortho*-Terphenyls. Stefan Herzog, Inka Marten, Aaron Weiß, Joachim Podlech, *Synthesis* **2022**, *54*, 4220–4234.
- Synthesis of Helical Indolophenanthridines Showing Aggregation-Induced Emission. Inka Marten, Joachim Podlech, *Org. Lett.* **2024**, *26*, 1148–1153.
- Fluorescent Carbazole-derived Aza[5]helicenes: Synthesis, Functionalization, and Characterization. Inka Marten, Melina E. A. Dilanas, Joachim Podlech, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202501081.
- Synthese von Isochinolino- und Indolophenanthridinen, Vertiefungsarbeit von B.Sc. *Felix R. Schumann*, angefertigt vom 22.05.2023 – 16.08.2023 unter der Anleitung von M.Sc. *Inka Marten* im Arbeitskreis Podlech am IOC des KIT.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung der Universität Karlsruhe zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis beachtet zu haben. Die Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.

Karlsruhe, 11.09. 2025

Inka Marten





*Meiner Familie und meinen Freunden.*



## Inhaltsverzeichnis

Abstract .....	1
1. Einleitung und theoretische Grundlagen.....	2
1.1. Polycyclische Aromatische Verbindungen.....	2
1.1.1. Helicene und Azahelicene.....	4
1.1.2. Nichthelikale Azapolycyclen.....	12
1.2. Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen.....	13
1.2.1. Quantenchemische Methoden .....	13
1.2.2. Photophysikalische Methoden.....	17
2. Zielsetzung .....	20
3. Ergebnisse .....	21
3.1. Synthetische Vorarbeiten und Retrosynthese.....	21
3.2. Synthese von Aza[5]helicenen.....	24
3.2.1. Indolo[3,2- <i>a</i> ]phenanthridine .....	24
3.2.2. Indolo[2,3- <i>k</i> ]phenanthridine .....	28
3.2.3. Cinnoline .....	32
3.2.4. Synthese von Dihydroindolocarbazolen.....	40
3.2.5. Folgetransformationen.....	42
3.3. Synthese von Helicen-AIE-Konjugaten.....	47
3.4. Synthese von Aza[7]helicenen.....	50
3.4.1. Vorversuche zur Synthese von Kernbausteinen.....	50
3.4.2. Synthese von Aza[7]helicenen aus 4,5-Dibrom-9 <i>H</i> -carbazol.....	53
3.4.3. Synthese von Aza[7]helicenen aus 1,10-Dibrombenzo[ <i>c</i> ]cinnolin .....	58
3.5. Charakterisierung der Azahelicene und Helicen-Konjugate.....	61
3.5.1. Geometrie, Racemisierung und elektronische Struktur .....	61
3.5.2. Photophysikalische Eigenschaften.....	72

3.6. Synthese und Charakterisierung nichthelikaler Azapolycylen .....	85
3.6.1. Synthese von Azapentacyclen.....	85
3.6.2. Synthese eines heptacyclischen Isochinolinophenanthridins .....	88
3.6.3. Charakterisierung.....	90
4. Zusammenfassung und Ausblick .....	96
5. Methoden- und Experimentalteil.....	98
5.1. Methoden .....	98
5.2. Allgemeine Synthesevorschriften .....	103
5.3. Vorschriften .....	105
5.3.1. Zur Synthese von Aza[5]helicenen .....	105
5.3.2. Zur Synthese modifizierter Indolophenanthridine .....	145
5.3.3. Zur Synthese von Helicen-AIE-Konjugaten .....	151
5.3.4. Zur Synthese von [7]Helicenen .....	157
5.3.5. Zur Synthese nichthelikaler Azaverbindungen.....	167
6. Appendix .....	175
6.1. Ergänzungen zu den Molekülgeometrien und elektronischen Strukturen.....	175
6.2. Ergänzungen zur photophysikalischen Charakterisierung.....	177
6.3. Rechenaten .....	188
6.4. NMR-Spektren neuer Verbindungen.....	231
6.5. HPLC-Daten.....	281
6.6. Kristallographische Daten.....	282
7. Abkürzungsverzeichnis .....	285
8. Literaturverzeichis.....	289
9. Danksagung.....	299

## **Abstract**

Helicenes are axially chiral *ortho*-fused polycyclic aromatic compounds. These screw-shaped molecules not only have a fascinating structure but are also being investigated for their unique chemical, opto- and electrophysical properties. Possible applications include use as catalysts in asymmetric synthesis, as molecular sensors and switches, and as new materials for organic light-emitting diodes.

In this work, generalized synthetic strategies for azahelicenes with electron-rich pyrrole- and electron-deficient pyridine- or pyridazine-containing substructures were developed based on the *ortho* cyclization method. Different types of aza[5]helicenes, aza[7]helicenes, helicene-conjugates and nonhelical azapolycycles were successfully prepared, comprehensively derivatized and characterized with regard to potential applications. The compounds exhibit acidochromism and fluorescence extending into the visible orange range, and partly pronounced aggregation-enhanced emission behaviour as well as an aggregation-induced redshift of emission.

## **Kurzzusammenfassung**

Helicene sind axial-chirale *ortho*-anellierte polycyclische aromatische Verbindungen. Diese schraubenförmigen Verbindungen haben nicht nur eine faszinierende Struktur, sondern werden aufgrund ihrer besonderen chemischen, opto- und elektrophysikalischen Eigenschaften z. B. als Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese, molekulare Sensoren und Schalter oder als neue Materialien für organische Leuchtdioden untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wurden basierend auf der Methode der *ortho*-Cyclisierung generalisierte Synthesestrategien zur Darstellung von Azahelicenen mit elektronenreichen pyrrol- und elektronendefizienten pyridin- oder pyridazinhaltigen Teilstrukturen erarbeitet. Mehrere Arten von Aza[5]helicenen, Aza[7]helicenen, Helicen-Konjugaten und von nichthelikalen Azapolycyclen wurden erfolgreich hergestellt und im Hinblick auf mögliche Anwendungen umfassend derivatisiert und charakterisiert. Die Verbindungen zeigen Acidochromie, Fluoreszenzen bis in den orangen sichtbaren Bereich und mitunter ein ausgeprägtes aggregationsverstärktes Fluoreszenzverhalten sowie eine Rotverschiebung der Emission durch Aggregation in wässrigen Lösungen.

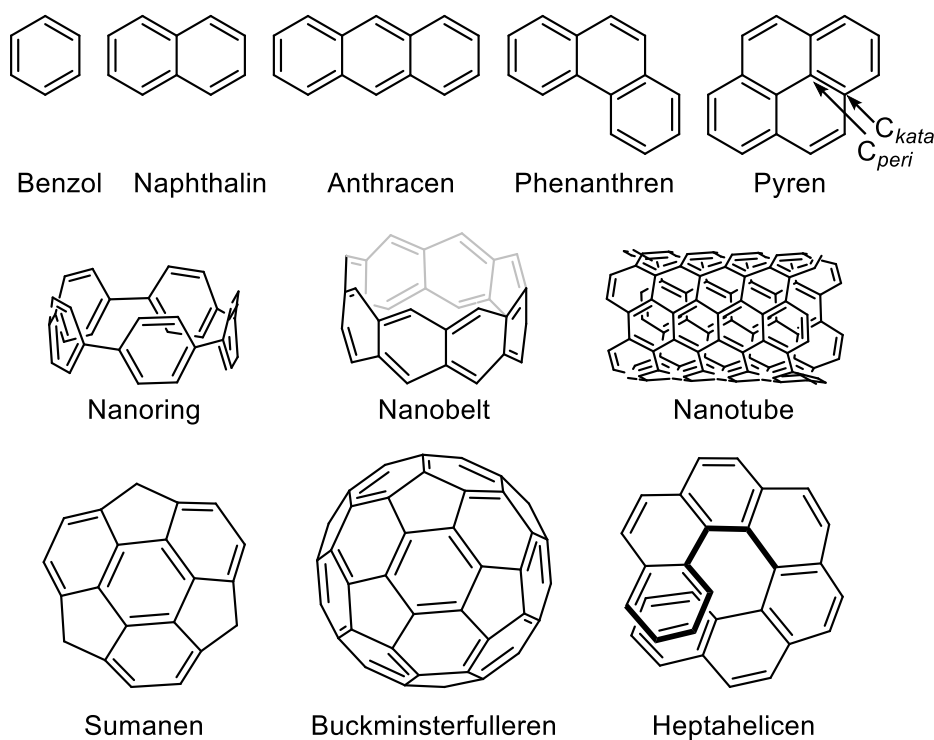
# 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

Die Einleitung fasst wichtige theoretische Grundlagen zu polycyclischen aromatischen Verbindungen, insbesondere Azahelicenen, und zentrale Definitionen zusammen. Im Kontext dieser Arbeit werden wesentliche Eigenschaften literaturbekannter Verbindungen, gängige Methoden für ihre Synthese und Charakterisierung und Anwendungsgebiete aufgezeigt.

### 1.1. Polycyclische Aromatische Verbindungen

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) sind Kohlenwasserstoffverbindungen aus mindestens zwei kondensierten Benzolringen. Ihr einfachster Vertreter ist Naphthalin. Durch Annelierung weiterer Ringe entstehen lineare Verbindungen (Acene) wie Anthracen und gewinkelte Strukturen (Phenacene) wie Phenanthren.<sup>[1]</sup> Diese bestehen ausschließlich aus *kata*-kondensierten tertiären C-Atomen, die sich am Rand des Kohlenwasserstoffgerüsts befinden. *Peri*-kondensierte PAKs wie Pyren weisen dagegen auch innenliegende tertiäre C-Atome auf (Abb. 1, oben).<sup>[2]</sup>



**Abb. 1:** Benzol und Beispiele für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen.

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

Neben diesen einfachen, weitgehend planaren<sup>1</sup>, anellierten Verbindungen existieren auch ring- und röhrenförmige PAKs, wie die von Graphen abgeleiteten zylindrischen Kohlenstoffnanoröhren oder Nanoringe (engl. *nanotube/ nanoring/ nanobelt*) (Abb. 1, mitte).<sup>[4]</sup> Schalenförmige Strukturen (auch:  $\pi$ -Schalen) wie Sumanen sowie Hohlkugeln wie das Buckminsterfulleren ( $C_{60}$ ) ergänzen das Bild (Abb. 1, unten).<sup>[5]</sup>

1903 kam mit den Helicenen eine weitere spannende Art von Verbindungen in der Reihe der PAKs hinzu (Abb. 1, unten rechts).<sup>[6]</sup> Die schraubenförmigen Moleküle erlangen seit Ende der 1990er Jahre nicht nur aufgrund ihrer faszinierenden Architektur, sondern auch wegen ihrer besonderen chemischen, opto- und elektrophysikalischen Eigenschaften ein zunehmendes Interesse. So stieg die Zahl der Publikationen mit dem englischen Schlagwort „*helicene*“ im Titel von zwei im Jahr 1967 und sechs im Jahr 1990 auf jährlich über 220 seit 2021.<sup>2</sup>

Die Strukturen von PAKs können auf vielfältige Weise modifiziert werden, um ihre Eigenschaften für potenzielle Anwendungen zu optimieren. So lassen sich die Kohlenwasserstoffgerüste um Substituenten wie Halogene, Amino-, Hydroxyl-, Thiol-, Cyanogruppen, usw. erweitern oder grundlegend durch den Einbau von Heteroatomen (B, N, O, Si, P, S, ...) verändern. Statt von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen kann nun allgemein von polycyclischen aromatischen Verbindungen (engl. *polycyclic aromatic compounds*) gesprochen werden.<sup>[7]</sup>

---

<sup>1</sup> Der Torsionswinkel von Phenanthren beträgt bereits  $1.9^\circ$ .<sup>[3]</sup>

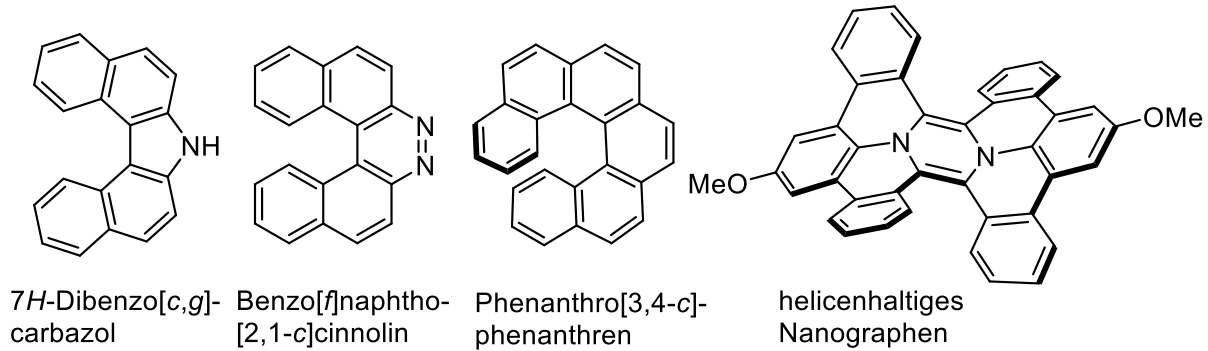
<sup>2</sup> *SciFinder*, 07.05.2025.

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

### 1.1.1. Helicene und Azahelicene

#### *Geschichte und Definition*

Als Pioniere auf dem Gebiet der Helicene gelten *Meisenheimer* und *Witte*, die 1903 7*H*-Dibenzo[*c,g*]carbazol und Benzo[*f*]naphtho[2,1-*c*]cinnolin synthetisierten (Abb. 2).<sup>[6]</sup>



**Abb. 2:** Erste Helicene, Hexahelixen, und ein helikales Nanographen (v.l.n.r.).

Der Begriff *Helicen* wurde rund 50 Jahre später von *Newman* und *Lednicer* eingeführt, die 1955 Phenanthro[3,4-*c*]phenanthren herstellten und es aufgrund seiner sechs aromatischen Ringe als Hexahelicen benannten (Abb. 2). Ein Jahr später gelang ihnen auch die erstmalige Trennung eines Helicens in seine beiden Enantiomere, indem sie Hexahelicen mit (–)-2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenaaminoxy)propionsäure (–)-(TAPA) bzw. (+)-TAPA komplexierten und kristallisierten.<sup>[8]</sup>

Nach der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) werden Helicene als polycyclische aromatische oder heteroaromatische Verbindungen definiert, bei denen die *ortho*-Kondensation von mindestens fünf Ringen zu einer schraubenförmigen und damit chiralen Struktur führt.<sup>[9]</sup> *Carbohelicene*, meist verkürzt als *Helicene* bezeichnet, bestehen ausschließlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Enthält das Grundgerüst auch Heteroatome (z. B. N, O, S, P, Si), kann von *Aza-*, *Oxa-*, *Thia-*, *Phospha-*, *Silahelicenen* bzw. allgemein von *Heterohelicenen* gesprochen werden. Die Anzahl der Ringe wird durch ein griechisches Präfix oder eine arabische Zahl [*n*] angegeben (Bsp.: Hexahelixen oder [6]Helicen), und die Positionen enthaltener Heteroatome werden nach den gängigen Regeln der *Hantzsch-Widman-Nomenklatur*<sup>3</sup> beschrieben. Genügt dies nicht zur genauen Beschreibung der Konstitution, können die Verbindungen auch systematisch bezeichnet werden.<sup>[11]</sup>

<sup>3</sup> Die *Hantzsch-Widman-Nomenklatur* soll hier nicht weiter erläutert werden; nachgelesen werden kann sie z. B. im Buch *Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie* von *D. Hellwinkel*.<sup>[10]</sup>

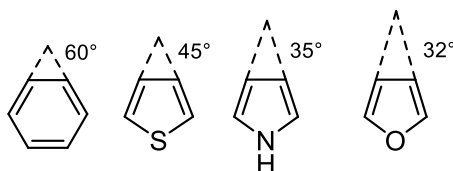


## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

Neben archetypischen Helicenen sind auch  $\pi$ -expandierte multihelikale Verbindungen wie Doppel- und Tripelhelicene,<sup>[12]</sup> helicenhaltige Nanographene<sup>[13]</sup> (Abb. 2, rechts) oder Helicen-(Übergangs-)Metall-Komplexe<sup>[14]</sup> bekannt. Auf diese soll hier nicht weiter eingegangen und stattdessen auf einschlägige Fachliteratur verwiesen werden.<sup>[15]</sup>

### *Geometrie und Aromatizität*

Die Geometrie eines Helicens wird maßgeblich durch die Art und Anzahl der (hetero-)aromatischen Ringe im Grundgerüst bestimmt. Die Schraubenform resultiert aus der Abstoßung der überlappenden terminalen Ringe und Substituenten und ist ein Kompromiss aus minimalen sterischen Wechselwirkungen und der Torsionsspannung im Helicen-Rückgrat. Röntgenstrukturanalysen und quantenchemische Berechnungen liefern charakteristische Größen wie den Radius der Schraube, ihre Ganghöhe bzw. Steigung, Drehrichtung sowie Torsions- und Diederwinkel.<sup>[11,16]</sup> Zur Abschätzung der Geometrie können auch die im Helicen enthaltenen Grundbausteine wie Benzol, Thiophen, Pyrrol und Furan betrachtet werden (Abb. 3): Für eine volle Schraube von  $360^\circ$  sind etwa sechs *ortho*-kondensierte Benzolringe erforderlich, während die Anzahl bei fünfgliedrigen Heteroaromaten größer ist.<sup>[17]</sup>



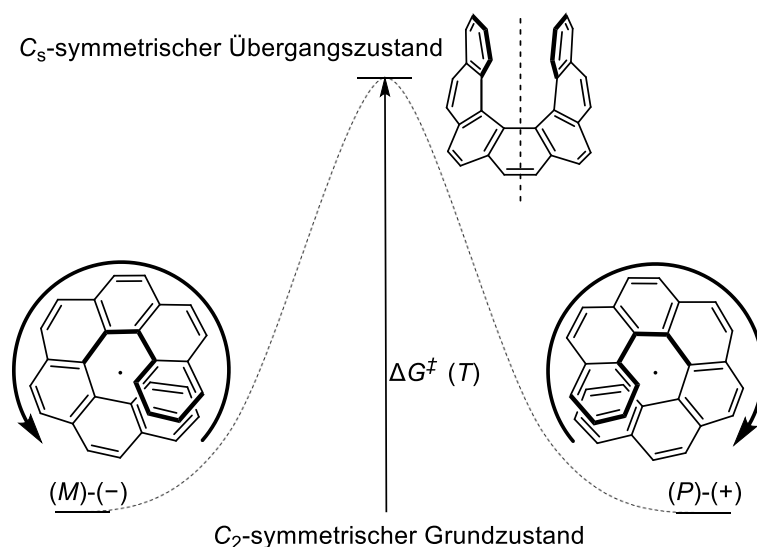
**Abb. 3:** Innenwinkel verschiedener Aromaten.<sup>[17]</sup>

Helicene sind chemisch beständig, durch ihr ausgedehntes konjugiertes  $\pi$ -System elektrisch leitfähig, und nur geringfügig weniger aromatisch als entsprechende planare Polycyclen.<sup>[18]</sup> Die lokale Aromatizität alterniert wie bei  $[n]$ Phenacenen und ist für die beiden äußeren Ringe am größten.<sup>[1]</sup> Benzolhaltige Carbo $[n]$ helicene sind Elektronendonoren und bilden bei Oxidation Radikalkationen. Heteroatome und Substituenten beeinflussen die elektronischen Eigenschaften.<sup>[15]</sup> Als Beispiele seien das elektronenarme Benzonaphthocinnolin (Abb. 2) und Azaborahelicene, die Stickstoff und vierfach koordinierte Boratome enthalten,<sup>[19]</sup> genannt.

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

### *Chiralität und Racemisierung*

Helicene enthalten kein stereogenes Zentrum, sind aber intrinsisch axial chiral. Dieses besondere Merkmal hebt sie von vielen anderen PAKs ab. Die Enantiomere sind im Grundzustand  $C_2$ -symmetrisch; ihre Symmetrieachse entspricht der helikalen Achse (Abb. 4). Sie wechselwirken gegensätzlich mit linear polarisiertem Licht und werden nach *Cahn, Ingold* und *Prelog* mit den Descriptoren *M* für minus/ linksgängig und *P* für plus/ rechtsgängig beschrieben.<sup>[3,20]</sup>



**Abb. 4:** Enantiomerisierung von Heptahelicen.<sup>[3]</sup>

Von fundamentaler Bedeutung für die Eigenschaften eines Helicens und seine Verwendung als chirales Funktionsmaterial ist die reversible thermische Umwandlung der Enantiomere ineinander. Die dazu erforderliche *Gibbs*-Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger(T)$  hängt von der Größe der Helicene ab.<sup>[3]</sup> So beträgt die Energiebarriere für die Racemisierung<sup>4</sup> von [5]Helicene 100.8 kJ·mol<sup>-1</sup> (24.1 kcal·mol<sup>-1</sup>), was einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 29$  h entspricht.<sup>[22]</sup> [*n*]Helicene gelten bei Raumtemperatur ab  $n \geq 6$  als konfigurationsstabil. Für die Helicene in dieser Arbeit ( $n = 5-7$ ) wird näherungsweise von *einem* nichtplanaren achiralen  $C_s$ -symmetrischen Übergangszustand der Racemisierung ausgegangen. Für größere Verbindungen werden konzertierte und mehrstufige Prozesse mit bis zu 14 Übergangszuständen und Energieplateaus für gewisse Ringzahlen ( $n = 7-9$ ,  $n = 12-14$ ,  $n = 18-24$ ) vorgeschlagen.<sup>[23]</sup>

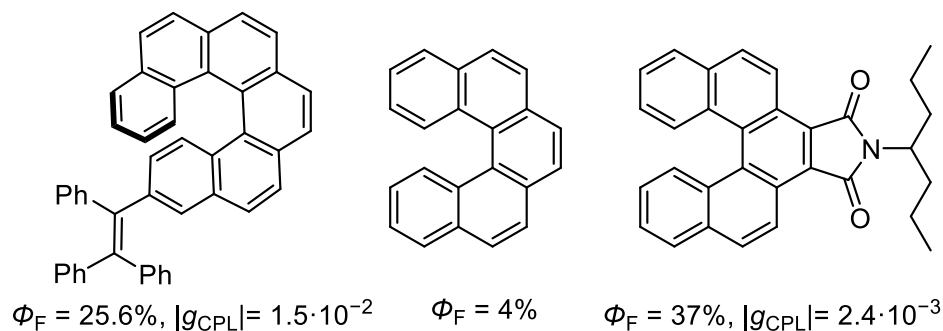
<sup>4</sup> Nach IUPAC-Definition ist die *Racemisierung* die Entstehung eines Racemats ausgehend von einem chiralen Startmaterial, in dem ein Enantiomer im Überschuss vorliegt. Der Begriff *Enantiomerisierung* beschreibt hingegen die Umwandlung von Enantiomeren ineinander.<sup>[21]</sup>

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

### *Chiroptische Eigenschaften*

Als chirale  $\pi$ -konjugierte Moleküle sind Helicene optisch aktiv und dadurch attraktiv für diverse Anwendungen. Die Enantiomere zeigen hohe spezifische Drehwinkel von linear polarisiertem Licht. So wurden beispielsweise Werte von  $[\alpha]^{24}_{589} = -3640^\circ$  und  $[\alpha]^{24}_{546} = -4820^\circ$  bzw.  $[\alpha]^{25}_{589} = 3707^\circ$  für die Enantiomere von [6]Helicen gemessen.<sup>[8b]</sup>

Zu den wichtigen optischen Eigenschaften gehören weiterhin der Zirkulardichroismus (*circular dichroism*, CD) und die zirkular polarisierte Lumineszenz (*circular polarized luminescence*, CPL). Für Helicene liegen die  $g$ -Faktoren<sup>5</sup> für CD und CPL im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  und nur selten höher. Als förderlich haben sich z. B. die Expansion des  $\pi$ -Systems oder die Konjugation mit einer Triphenylvinylgruppe erwiesen (Abb. 5, links).<sup>[24]</sup>



**Abb. 5:**  $g$ -Faktoren der Lumineszenz und Fluoreszenzquantenausbeuten von Helicenen.<sup>[24a-b]</sup>

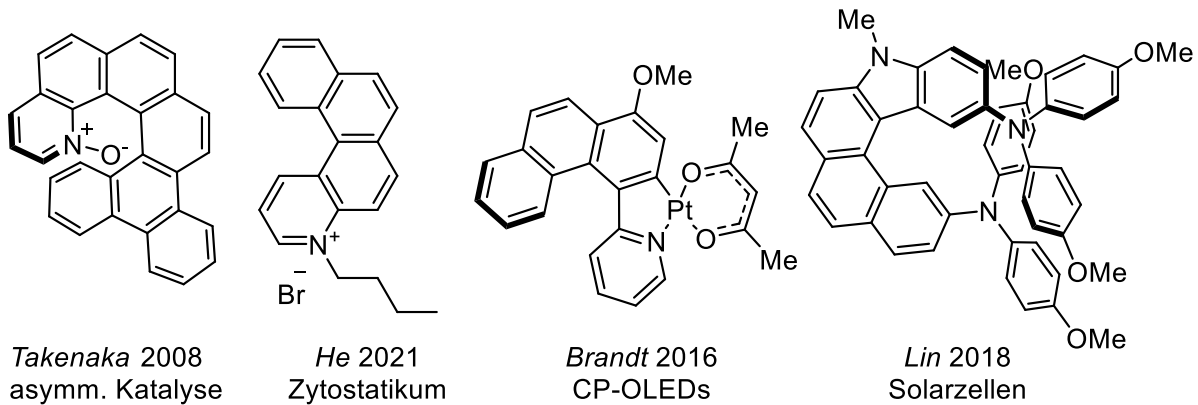
Daneben ist auch die Fluoreszenzquantenausbeute ( $\Phi_F$ ) von Helicenen von Interesse, die das Verhältnis der Anzahl emittierter Photonen zur Anzahl absorbierter Photonen beschreibt. Für klassische Helicene sind die Quantenausbeuten gering ([5]Helicen: 4%). Auch hier führten Gerüstmodifikationen wie die Erweiterung um ein Dicarboxyl (Abb. 5, rechts) zu verbesserten Werten.<sup>[24b]</sup> Zum tieferen Verständnis von Struktur-Eigenschaft-Beziehungen sind viele, insbesondere experimentelle Daten (enantiomeren-)reiner Verbindungen erforderlich. Daher gestaltet sich die Vorhersage der chiroptischen Eigenschaften von Helicenen bislang als schwierig.<sup>[15]</sup> Eine weitergehende Übersicht zu den photophysikalischen Eigenschaften literaturbekannter Azahelicene liefert ein Review-Artikel von Qiu et al.,<sup>[25]</sup> der kurz vor Abschluss der vorliegenden Arbeit veröffentlicht wurde.

<sup>5</sup> Grundlagen zu CD, CPL und der Ermittlung der  $g$ -Faktoren werden in Kapitel 1.2.2. erläutert.

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

### Anwendungen

Aufgrund ihrer Eigenschaften stehen Helicene sowohl in der akademischen als auch in der industriellen Forschung im Fokus für vielfältige Anwendungen und Technologien. Im Folgenden werden einige Beispiele aufgezeigt.



**Abb. 6:** Ausgewählte Azahelicene und mögliche Anwendungsfelder.

Azahelicene werden aufgrund ihrer Fähigkeit zur molekularen bzw. chiralen Erkennung einerseits als Katalysatoren in asymmetrischen Reaktionen in der Chemie,<sup>[26]</sup> andererseits aber auch als Wirkstoffe wie Zytostatika in der Biomedizin untersucht (Abb. 6, linke Seite). So interagieren helikale Indolophenanthridine mit der DNA und wirken gegen die Infektionskrankheit Leishmaniose.<sup>[27]</sup> Andere Verbindungen wie Benzo[4]helicinium haben sich als cytotoxisch und potenzielles Mittel gegen Krebs erwiesen.<sup>[28]</sup>

Daneben gelten Helicene insbesondere wegen ihrer chiroptischen Eigenschaften als attraktive Funktionsmaterialien (Abb. 6, rechte Seite). Die Anwendungen reichen hier von elektronischen Bauteilen wie Transistoren<sup>[29]</sup> über Sensoren<sup>[30]</sup> und chiroptische Schalter<sup>[31]</sup> bis hin zu elastischen Federn<sup>[32]</sup> und Polymeren.<sup>[33]</sup> Ein weiteres Gebiet umfasst Leuchtstoffe<sup>[34]</sup> und Materialien für Solarzellen<sup>[35]</sup> und organischen Leuchtdioden (*organic light-emitting diodes*, OLEDs).<sup>[36]</sup> Sie können dabei mitunter sowohl in racemischer als auch enantiomerenreiner Form eingesetzt werden.<sup>[15]</sup> Das große Interesse an Helicenen und verwandten Verbindungen ist auch an der Vielzahl an Patenten auf diesem Gebiet<sup>[37]</sup> erkennbar.

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

### *Synthese von (Aza-)Helicenen*

Dieses Kapitel soll einen Überblick zu den ersten Helicensynthesen, wichtigen historischen Meilensteinen und heute gängigen Synthesestrategien liefern und Beispiele für enantioselektive Methoden aufzeigen. Für umfassendere Ausführungen sei auf weiterführende Übersichtartikel und Fachwerke verwiesen.<sup>[11,15]</sup>

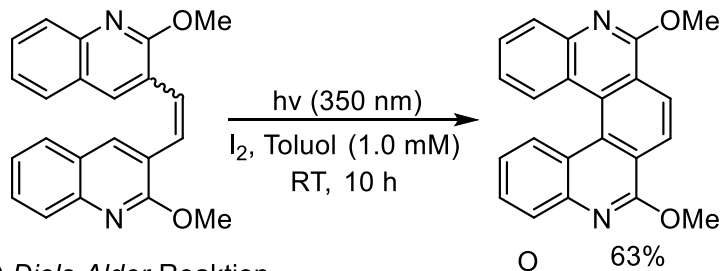
Die ersten beiden Helicene wurden 1903 von *Meisenheimer* und *Witte* hergestellt.<sup>[6]</sup> Das Forschungsgebiet erfreute sich dennoch erst ab 1964 einer größeren „Popularität“, als *Mallory* et al. Methoden zur oxidativen Photocyclodehydrogenierung und photoinduzierten Eliminierung von Stilben(-derivaten) entwickelten.<sup>[38]</sup> *Flammang-Barbieux* et al. gelangen damit 1967 die erfolgreiche Darstellung von Carbo[7]helicen.<sup>[39]</sup> In den vergangenen Jahrzehnten wurde die Effizienz und Skalierbarkeit der Reaktionen z. B. durch die Verwendung von Propylenoxid anstelle von Iod als HI-Fänger<sup>[40]</sup> oder den Einsatz von Flow-Reaktoren gesteigert. Eindrucksvoll ist eine sechsfache Photocyclisierung zu Carbo[16]helicen, über die *Mori et al.* 2015 berichteten (7% Ausbeute).<sup>[41]</sup> Photocyclisierungen zeichnen sich allgemein durch einfach zugängliche Edukte und eine hohe Toleranz von Substituenten aus und eignen sich daher auch zur Synthese von Azahelicenen (Schema **1, a**).<sup>[42]</sup>

Synthesen im Gramm-Maßstab und mit umfassender funktionalisierten Bausteinen (allerdings mit der Beschränkung auf elektronenreiche Diene)<sup>[11]</sup> wurden ab 1990 über *Diels-Alder*-Reaktionen (vgl. Schema **1, b**) möglich.<sup>[43]</sup> *Friedel-Crafts*-artige Cyclisierungen werden ab den 2000er Jahren zur Helicensynthese genutzt.<sup>[44]</sup> Sie stellen noch immer eine verbreitete Synthesemethode dar und eignen sich auch für Azahelicene (Schema **1, c**).<sup>[45]</sup> Viele weitere Synthesestrategien basieren auf (übergangs-)metallkatalysierten Reaktionen. Die Helicensynthese durch [2+2+2]-Cycloisomerisierungen wurde z. B. aufbauend auf Arbeiten von *Vollhardt*<sup>[46]</sup> ab 1998 maßgeblich von *Stará* und *Starý* et al. vorangebracht. Verwendet werden hier insbesondere  $\text{Co}^I$ ,  $\text{Ni}^0$  und  $\text{Rh}^I$  in Kombination mit verschiedenen Liganden. Die Reaktionen erwiesen sich nicht nur als robust und tolerant gegenüber funktionellen Gruppen, sondern auch als regioselektiv und geeignet für die Herstellung von Heteroaromaten mit verschiedenen Ringgrößen.<sup>[15,47]</sup> Ein Beispiel zeigt Schema **1, d** mit der Synthese eines Aza[7]helicens aus einem Dinitril.<sup>[48]</sup>

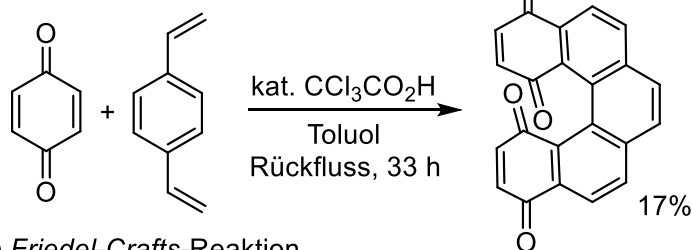
## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

Generell können im Helicengerüst enthaltene Heteroatome das Spektrum der synthetischen Zugänge erheblich erweitern. Ein bedeutender Ansatz zur Darstellung stickstoffhaltiger Helicene ist die *Buchwald-Hartwig*-Kupplung zu aminhaltigen Vorläuferverbindungen und deren Cyclisierung (Schema 1, e).<sup>[49]</sup>

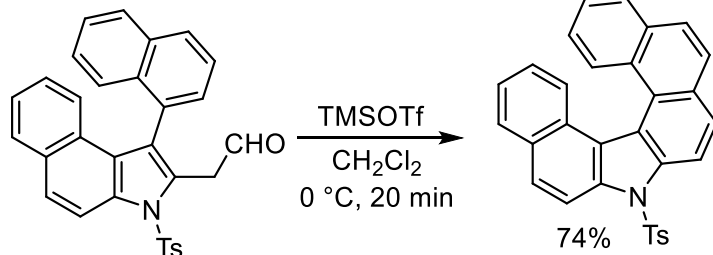
### a) Photocyclisierung



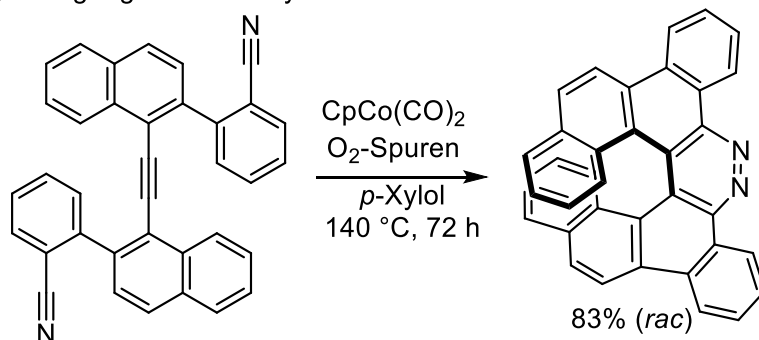
### b) Diels-Alder-Reaktion



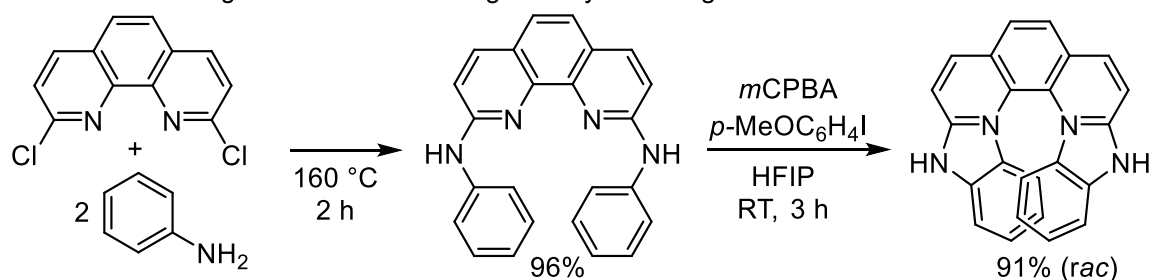
### c) Friedel-Crafts-Reaktion



### d) Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen



### e) Buchwald-Hartwig-ähnliche Aminierung und Cyclisierung

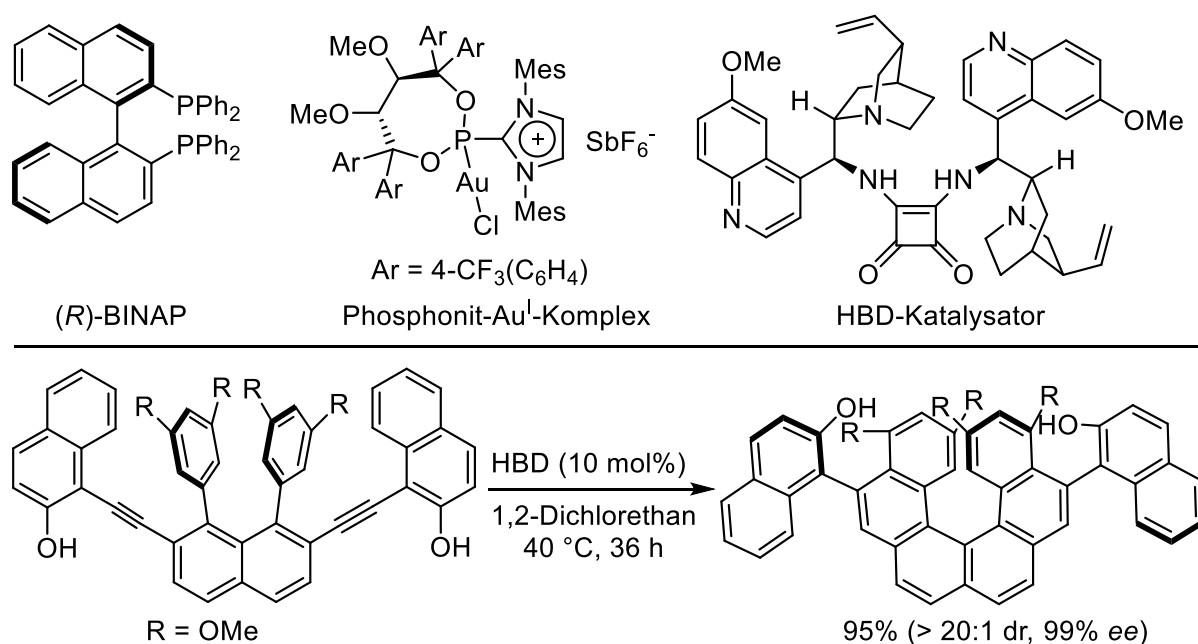


**Schema 1:** Wichtige Methoden zur Synthese von Helicenen im Überblick.<sup>[42-43,45,48-49]</sup>

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

### Resolution und enantioselektive Synthesen

Die beschriebenen Reaktionen führen zu racemischen Produkten, die mit chiralen Auxiliaren wie TAPA<sup>[8b]</sup> oder an kommerziell verfügbaren chiralen Säulen mittels HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, *high performance liquid chromatography*) getrennt werden können. Asymmetrische Helicensynthesen zielen dagegen auf den selektiven Erhalt nur eines Enantiomers ab. Ein eleganter Ansatz ist eine 2018 von der *Stará/Starý*-Gruppe veröffentlichte [2+2+2]-Cycloaddition, bei der sterisch anspruchsvolle Substituenten im Helicenrückgrat zur asymmetrischen Induktion führen.<sup>[50]</sup> Demgegenüber nutzen viele Methoden chirale, häufig auf Phosphor basierende Katalysatoren. Zwei Beispiele sind mit [2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl] (BINAP)<sup>[51]</sup> und dem von  $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL) abgeleiteten Gold-Komplex<sup>[52]</sup> in Schema 2 gegeben. Eine dritte Möglichkeit bieten Organokatalysatoren wie das gezeigte Bischinin-Squaramid. Es interagiert als H-Brücken-Donor (HBD) mit den Reaktanden und Reaktionsintermediaten, wodurch die Achsen des [6]Helicens letztlich stereogen ausgebildet werden (Schema 2, unten).<sup>[53]</sup>

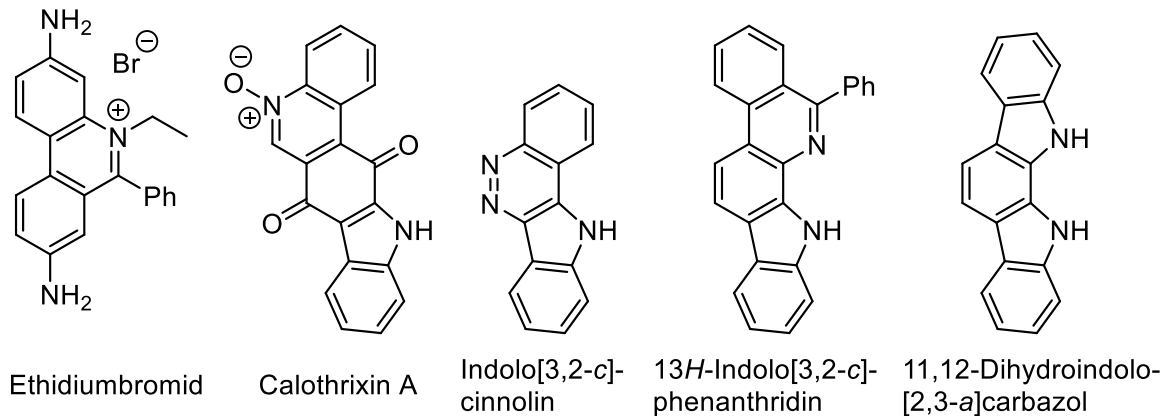


**Schema 2:** Chirale Auxiliare und Beispielreaktion zur asymmetrischen Helicensynthese.<sup>[51-53]</sup>

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

### 1.1.2. Nichthelikale Azapolycyclen

Viele nichthelikale (aber nicht notwendigerweise planare) polykondensierte Azaverbindungen werden aufgrund ihrer Eigenschaften ebenfalls für verschiedene Anwendungen von Pharmazeutika bis hin zu Funktionsmaterialien genutzt. Die in dieser Arbeit hergestellten s-förmigen Verbindungen wurden durch Beispiele aus der Literatur inspiriert, die Phenanthridin-, Carbazol- oder Cinnolinmotive enthalten (Abb. 7).



**Abb. 7:** Nichthelikale stickstoffhaltige PAKs mit interessanten Eigenschaften.

Ethidiumbromid (Abb. 7, links) wurde schon 1938 eine pharmakologische Wirksamkeit gegen Parasiten nachgewiesen.<sup>[54]</sup> Daneben interkaliert es wie andere Phenanthridinium-Chromophore in die DNA, weshalb es lange als Fluoreszenzmarker verwendet wurde.<sup>[55]</sup> Calothrixine sind cytotoxisch gegen Leukämiezellen<sup>[56]</sup> und wirksam gegen Malaria.<sup>[57]</sup> Das Indolocinnolin (Abb. 7, mitte) wirkt antifungal und hemmend auf das Wachstum von Krebszellen.<sup>[58]</sup> Neben der Bioaktivität steht auch hier die Nutzung optoelektronischer Eigenschaften im Fokus. So wurde das gezeigte Indolophenanthridin als Emittermaterial für OLEDs patentiert<sup>[59]</sup> und das Dihydroindolocarbazol ist durch seine langlebige Phosphoreszenz als Leuchtstoff von Interesse (Abb. 7, rechts).<sup>[34a]</sup>



## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

### 1.2. Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen

#### 1.2.1. Quantenchemische Methoden

Die in dieser Arbeit beschriebenen Zielverbindungen wurden quantenchemisch charakterisiert und z. B. ihre Strukturen, (Racemisierungs-)Energien und Absorptionsspektren berechnet. Im Folgenden werden die wichtigsten Hintergründe hierfür zusammengefasst.

„Dass ich erkenne, was die Welt im Innersten zusammenhält.“ [J. W. Goethe, Faust I]<sup>[60]</sup>

Bei der Frage, wie Atome und Moleküle aufgebaut sind und sich Atomkerne und Elektronen beschreiben lassen, war die Erkenntnis wegweisend, dass einzelne Elektronen Teilchencharakter, als Ensemble aber Wellencharakter zeigen.<sup>[61]</sup> 1926 stellte *Erwin Schrödinger* eine Wellengleichung<sup>[62]</sup> zur Beschreibung von Materie auf, welche noch heute die Grundlage quantenchemischer Berechnungen ist. Die zeitunabhängige (auch: stationäre) *Schrödinger*-Gleichung lautet:<sup>[61]</sup>

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (1.1)$$

$$\text{mit } \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.2)$$

Der *Hamilton*-Operator  $\hat{H}$  beschreibt die Gesamtenergie des Systems und enthält alle kinetischen ( $\hat{T}$ ) und potenziellen ( $\hat{V}$ ) Anteile der Atomkerne  $N$  und Elektronen  $e$ ;  $E$  sind die Energieeigenwerte (Gl. 1.2). Durch die Lösung der *Schrödinger*-Gleichung, d.h. den Erhalt passender Wellenfunktionen  $\Psi$ ,<sup>6</sup> können andere Observablen des Systems („Messgrößen“; in der Quantenmechanik dargestellt als Operatoren) berechnet werden. Das Problem besteht nun darin, dass die *Schrödinger*-Gleichung bislang nur für Ein-Elektronen-Systeme wie das Wasserstoffatom analytisch gelöst werden kann.<sup>[61]</sup>

#### Näherungsverfahren für Mehrteilchensysteme

Zur Lösung der *Schrödinger*-Gleichung von Vielelektronensystemen sind geeignete Näherungen erforderlich, die i.d.R. auf den drei folgenden Ansätzen basieren:

- (1) Atomkerne sind ca. 2000 Mal schwerer als Elektronen. Damit bewegen sie sich auf deutlich kleineren Zeitskalen und können nach der *Born-Oppenheimer*-Näherung<sup>[63]</sup> als ortsfest betrachtet werden.

---

<sup>6</sup>  $\Psi$  selbst hat keine physikalische Bedeutung. Nach *Born* wird aber ihr Betragsquadrat als räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung (eines Ensembles von Teilchen) interpretiert.<sup>[61]</sup>

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

Folglich lässt sich der Hamiltonian vereinfachen ( $\hat{T}_N = 0$  und  $\hat{V}_{NN} = \text{const.}$ ) und eine rein elektronische *Schrödinger*-Gleichung ( $\psi_{el}$ ) erhalten.<sup>[61,64]</sup> Nachfolgend wird ausschließlich auf diese eingegangen.

(2) Molekülorbitale ( $\Phi_i$ ) können durch die Überlappung (Linearkombination) von Atomorbitalen  $\eta_\mu$  erhalten werden (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO; Gl. 1.3). Der Koeffizient  $c_\mu^i$  gibt dabei den Beitrag des jeweiligen Atomorbitals zum Molekülorbital an:<sup>[61]</sup>

$$\Phi_i = \sum_r c_r^i \chi_r \quad (1.3)$$

(3) Die Energie des Systems wird durch den Erwartungswert von  $\hat{H}$  gegeben (Gl. 1.4, linker Teil), und der Grundzustand eines Moleküls ist der der minimalen Energie (Eigenwert  $E_0$ ; Grundzustandswellenfunktion  $\psi_0$ ). Der Lösung der *Schrödinger*-Gleichung kann sich daher systematisch durch die Anpassung der Parameter einer Versuchswellenfunktion angenähert werden, bis die Energie minimal ist (*Rayleigh-Ritz-Variationsprinzip*). Der erhaltene Wert ist immer größer/gleich der Grundzustandsenergie:<sup>[61]</sup>

$$E = \langle H \rangle = \int \Psi^* H(x) \Psi dx \geq \int \Psi_0^* H(x) \Psi_0 dx = E_0 \quad (1.4)$$

Die *Hartree-Fock*-Methode (HF) ist der einfachste Rechenansatz für Vielelektronensysteme.<sup>[65]</sup> Dabei wird angenommen, dass jedes Elektron mit einem von den anderen Elektronen erzeugten mittleren Feld wechselwirkt. Die Gesamtwellenfunktion wird als *Slater*-Determinante ausgedrückt (Gl. 1.5), in der die Elektronen durch Ein-Elektronen-Wellenfunktionen (räumliche Orbitale)  $\Phi(r)$  beschrieben werden, und ihre Ununterscheidbarkeit, ihr Spin bzw. das *Pauli*-Verbot und die Normierungsbedingung berücksichtigt sind. Werden die Ein-Elektronen-Wellenfunktionen und Spinfunktion ( $\sigma$ ) als Spinorbitale ( $\chi_n(r_k)$ ) zusammengefasst, wird für ein System mit  $N$  Elektronen die kompakte Form erhalten:<sup>[61,65]</sup>

$$\Psi(r_1, \dots, r_n)^{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \det \begin{pmatrix} \chi_1(r_1) & \chi_1(r_2) & \dots & \chi_1(r_n) \\ \chi_2(r_1) & \chi_2(r_2) & \dots & \chi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_n(r_1) & \chi_n(r_2) & \dots & \chi_n(r_n) \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

$$\text{mit } \chi_n(r_n) = \Phi_m(r_k) \sigma \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{\alpha}{\beta} \quad (1.6)$$

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

Über *Hartree-Fock*-Gleichungen können nun, entsprechend dem Variationsprinzip, die Orbitale bestimmt werden, die die Energie minimieren.<sup>[61]</sup> Die durch die Elektronen erzeugten Felder werden mit jedem Schritt der Optimierung zunehmend ähnlicher. Da sie schließlich praktisch gleich sind, d.h. „sich selbst erzeugen“, wird auch von einer *self-consistent-field*-Methode (SCF) gesprochen.<sup>[61,65]</sup>

Ein anderer Ansatz zur Lösung der *Schrödinger*-Gleichung von Mehrteilchensystemen beruht auf der Dichte-Funktional-Theorie (DFT). Ihre Grundlage sind die *Hohenberg-Kohn*-Theoreme: Die Energie ist ein Funktional der Elektronendichte  $\rho(r)$ , welche den Grundzustand eines Moleküls beschreibt.<sup>[66]</sup> Der erhaltene Wert ist auch hier immer größer/gleich der Grundzustandsenergie (vgl. Gl. 1.4). Nach *Kohn-Sham* ist nur ein kleiner Teil der Gesamtenergie, die Austausch-Korrelationsenergie, nicht exakt bestimmbar. Diese wird in einem Dichtefunktional  $E_{xc}[\rho(r)]$  zusammengefasst.<sup>[67]</sup> Diesem wird sich in einem iterativen Verfahren ausgehend von einem initialen Dichtefunktional ebenfalls bis zur Selbstkonsistenz bzw. Konvergenz an einen Schwellwert angenähert.<sup>[61,65]</sup>

### *Funktionale und Basissätze*

In den vergangenen Jahrzehnten wurden viele Dichtefunktionale entwickelt. 2001 hat sie *Perdew* mit der „Jakobsleiter“ zusammengefasst und kategorisiert.<sup>[68]</sup> Das einfachste Funktional basiert auf der lokalen Dichte-Näherung (*local density approximation*, LDA), die ein homogenes Elektronengas zur Beschreibung der Energiedichten im Molekül heranzieht. Eine Weiterentwicklung ist die *generalized-gradient approximation* (GGA), die auch den Gradienten der Elektronendichte im  $E_{xc}[\rho(r)]$ -Funktional berücksichtigt. Hybridfunktionale umfassen *HF*-Austauschwechselwirkungen und Energieanteile aus anderen Näherungen (z. B. LDA und GGA).<sup>[65]</sup> Für quantenchemische Vorhersagen von Moleküleigenschaften liefern sie zumeist eine hinreichende Genauigkeit. Beispiele sind das B3LYP-Funktional (*Becke*,<sup>[69]</sup> 3-Parameter,<sup>[70]</sup> *Lee, Yang, Parr*<sup>[71]</sup>) und das PBE0-Funktional von *Perdew, Burke* und *Ernzerhof*.<sup>[72]</sup>

Im Zuge des LCAO-Ansatzes werden elektronische Wellenfunktionen durch einen Basissatz aus Atomorbitalen, und deren Eigenschaften durch Basisfunktionen beschrieben. Als Ausgangspunkt für die Basisfunktionen dienen *Slater Type Orbitals* (STO), die dem analytisch berechneten 1s-Orbital des H-Atoms ähneln.

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

Da entsprechende Berechnungen kompliziert sind, werden sie zumeist näherungsweise durch Linearkombinationen von Gaußfunktionen beschrieben. Diese werden entsprechend als Gaussian Type Orbitals (GTOs) bezeichnet.<sup>[65]</sup>

Prinzipiell gilt: Je besser die gewählten Dichtefunktionale und Basisfunktionen, desto besser beschreibt das Ergebnis die Realität. Dem steht jedoch der zunehmende Rechenaufwand entgegen. Die DFT-Rechnungen für die Moleküle in der vorliegenden Arbeit erfolgten mit dem PBE0-Funktional,<sup>[72]</sup> welches sich für vergleichbare Verbindungen bewährt hat.<sup>[64,73]</sup> Der große Beitrag der Valenzelektronen zur Molekülbindung wird durch den def2-TZVP Basissatz (Triple-zeta Valenzpolarisierung) von *Weigend et al.* aus Karlsruhe berücksichtigt.<sup>[74]</sup> Darin wird jedes Valenzorbital durch mehrere Basisfunktionen (*split-valence*) abgebildet; in diesem Fall mit der dreifachen Anzahl (*triple-zeta*) der zur Charakterisierung der Orbitale mindestens erforderlichen Basissätze.<sup>[65,75]</sup>

### *Quantenchemische Berechnung von Moleküleigenschaften*

Eine Potentialenergiefläche (*potential energy surface*, PES) bildet die Energie eines Moleküls in Abhängigkeit von seiner Geometrie ab. Durch die *Born-Oppenheimer*-Näherung können die Elektronen dabei vernachlässigt und nur die Atomkerne mit  $3N-6$  Schwingungsfreiheitsgraden (nichtlineare Moleküle) betrachtet werden. Ziel ist nun, die Minima und Sattelpunkte auf der PES zu finden, die den Edukten, Produkten und Intermediaten bzw. Übergangszuständen der betrachteten chemischen Reaktion, Racemisierung, etc. entsprechen. Mathematisch gelingt dies über die partiellen Ableitungen, welche als Matrizen formuliert werden: Die erste Ableitung beträgt 0 für lokale und globale Energieminima und Sattelpunkte. Für die zweite Ableitung, formuliert als *Hesse*-Matrix, bestätigen Eigenwerte  $> 0$  das Vorliegen eines globalen Minimums, während *ein* imaginärer Wert auf einen Sattelpunkt hinweist.<sup>[65]</sup>

In der Praxis erfolgen quantenchemische Rechnungen in zwei Schritten: Ausgehend von einer initialen „gerateten“ Molekülstruktur werden in einer Geometrieoptimierung zunächst die Energieminima auf der PES durch Variation der Strukturparameter gesucht. Anschließend wird das Ergebnis anhand der *Hesse*-Matrix bzw. Eigenwerte überprüft. Dabei werden auch alle Kraftkonstanten bzw. IR- und *Raman*-Schwingungsmoden der betrachteten Verbindung erhalten, weshalb der Schritt auch als Frequenzanalyse bezeichnet wird.<sup>[64-65]</sup>

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

### 1.2.2. Photophysikalische Methoden

#### UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

Bei der Wechselwirkung von Licht mit Molekülen treten verschiedene photophysikalische Prozesse auf. Bei der Absorption wird die Energie einfallender Photonen von Elektronen im Molekül aufgenommen. Dadurch werden sie vom elektronischen Grundzustand (i. d. R. Singulett-Zustand  $S_0$ ) in energetisch höherliegende Zustände ( $S_1$ ,  $S_2$ , ...) angehoben. Zur genaueren Beschreibung können auch die beteiligten bindenden, nichtbindenden und antibindenden Orbitale der Übergänge angegeben werden ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  usw).<sup>[76]</sup> Die Oszillatorstärke  $f$  gibt die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang an; bei kleinen Werten für  $f$  wird von einem verbotenen, bei Werten nahe 1 von einem erlaubten Übergang gesprochen. Neben der elektronischen Energie tragen auch die Schwingungs- und Rotationsenergie zur Gesamtenergie eines Moleküls bei. Da sich verschiedene Übergänge bei der Anregung überlagern, werden häufig breite Absorptionsbanden beobachtet.<sup>[61,77]</sup>

Die Relaxation in den Grundzustand ist über verschiedene Prozesse möglich, die sich durch das *Jabłoński*-Schema veranschaulichen lassen (Abb. 8). Die vibronische Relaxation (*vibronic relaxation*, VR), innere Umwandlung (*internal conversion*, IC) und Interkombination (*intersystem crossing*, ISC) erfolgen strahlunglos. Daneben können Übergänge aus einem Singulettzustand ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) oder Triplettzustand ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) auch zur Lichtemission führen, was als Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz bezeichnet wird.<sup>[61,77]</sup> Nach der *Kasha*-Regel erfolgt die Emission aus dem niedrigsten elektronisch angeregten Zustand.<sup>[76]</sup>

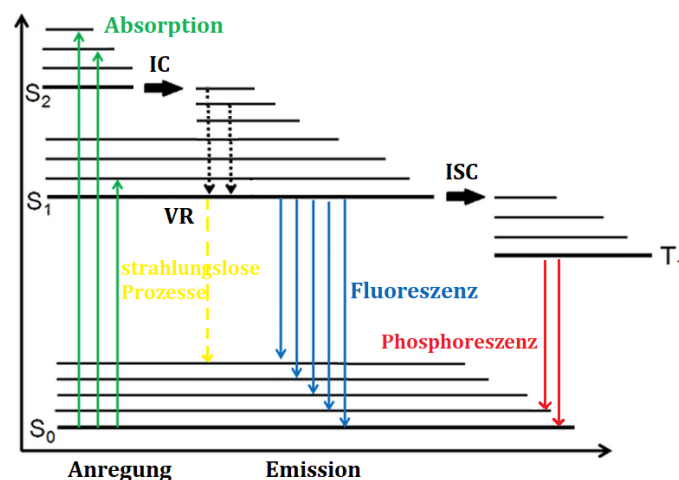


Abb. 8: *Jabłoński*-Schema, modifiziert nach Schweizer et al.<sup>[78]</sup>

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Absorptionsspektren wurde das transmittierte Licht  $T$  (Gl. 1.7) als Funktion der Wellenlänge gemessen, aus der die Absorbanz  $A$  (Extinktion) erhalten werden kann. Für monochromatisches Licht und verdünnte Lösungen ( $c \leq 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) gilt das *Lambert-Beer-Gesetz*, mit dem ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration geschaffen wird (Gl. 1.8):<sup>[61,77]</sup>

$$T = \frac{I}{I_0} \leq 100\% \quad (1.7)$$

$$A = -\log(T) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda cd \quad (1.8)$$

mit  $I_0$ : Intensität des eingestrahnten Lichts ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $I$ : Intensität des ausfallenden Lichts ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $\varepsilon_\lambda$ : dekadischer Extinktionskoeffizient ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $c$ : Konzentration ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $d$ : Weglänge durch die Küvette (cm).

### *Aggregationsinduzierte Emission*

Viele organische Farbstoffe fluoreszieren in verdünnter Lösung, aber schwächer oder gar nicht in konzentrierter Lösung oder als Feststoff. Ursache ist die Aggregation der Teilchen und mitunter Bildung von Excimeren (*excited dimer*), was zur Fluoreszenzlöschung führt (*aggregation-caused quenching*, ACQ).<sup>[79]</sup> Viele Anwendungen erfordern jedoch, dass die Luminophore in wässriger Umgebung, in hohen Konzentrationen oder kristallinen Schichten eingesetzt werden. Beispiele sind Fluoreszenzsonden zur Detektion von Biomolekülen wie Lipiden<sup>[80]</sup> oder DNA<sup>[81]</sup> und optoelektronische Bauteile wie OLEDs.<sup>[79b]</sup> Erforderlich ist dann die Induktion oder Verstärkung der Fluoreszenz bei Aggregation der Moleküle (*aggregation-induced emission*, AIE oder *aggregation-enhanced emission*, AEE).<sup>[79a,82]</sup> Ein bekanntes AIE-Luminophor ist das propellerförmige Tetraphenylethylen (TPE).<sup>[83]</sup> Als Ursache wird angeführt, dass die intramolekulare Rotation bzw. allgemein Bewegung der Moleküle (*restricted intramolecular rotation/motion*, RIR/ RIM) durch ihre Aggregation eingeschränkt wird und dies strahlungslose Übergänge in den Grundzustand verhindert.<sup>[82-84]</sup> Tiefere Details der zugrundeliegenden Mechanismen sind jedoch noch nicht vollständig verstanden. Mittlerweile wurde AIE-Verhalten nicht nur für propellerförmige Verbindungen wie TPE, sondern z. B. auch für helikale Strukturen und Helicene selbst beschrieben.<sup>[84b,85]</sup>

## 1. Einleitung und theoretische Grundlagen

### *Zirkulardichroismus und zirkular polarisierte Lumineszenz*

Zirkulardichroismus (CD) beschreibt die verschieden starke Absorption von links- und rechts-polarisiertem Licht von Molekülen im Grundzustand. Die „Menge“ des absorbierten Lichts wird durch die molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_L$  und  $\varepsilon_R$  beschrieben; ihre Differenz ist der molare zirkulare Dichroismus  $\Delta\varepsilon$ . Elektronische CD-Spektren (ECD) bilden  $\Delta\varepsilon$  als Funktion der Wellenlänge ab. Als alternative Skala wird die molare Elliptizität  $[\theta]$  verwendet, die aus  $\Delta\varepsilon$  erhältlich ist (Gl. **1.10**):<sup>[86]</sup>

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R \quad (1.9)$$

$$[\theta] = 100 \cdot \frac{\ln 10}{4} \frac{180}{\pi} \Delta\varepsilon = 3298 \Delta\varepsilon = \frac{m^\circ \cdot M}{10 \cdot L \cdot c} \quad (1.10)$$

mit  $[\theta]$ : molare Elliptizität ( $\text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$ ),  $\Delta\varepsilon$ : molarer zirkularer Dichroismus ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $M$ : Molgewicht der Probe ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $c$ : Konzentration der Probe ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $L$ : Weglänge des Lichts durch die Probe (cm),  $m^\circ$ : Drehwert (mdeg).

Umgekehrt führt die Einstrahlung von unpolarisiertem Licht zur Anregung von Helicenen und der Emission von zirkular polarisiertem Licht mit verschiedenen Intensitäten  $I_L$  und  $I_R$ . Dies wird als zirkular polarisierte Lumineszenz bezeichnet. Analog zu Gl. **1.9** gilt:<sup>[86]</sup>

$$\Delta I = I_L - I_R \quad (1.11)$$

Der Grad der molekularen Dissymmetrie beider Phänomene ist anhand des Dissymmetriefaktors (auch:  $g$ -Faktor) quantifizierbar:

$$g_{CD} = \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_R}{\frac{1}{2}(\varepsilon_L + \varepsilon_R)} = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \quad \text{bzw.} \quad g_{CPL} = \frac{I_L - I_R}{\frac{1}{2}(I_L + I_R)} \quad (1.12)$$

Mitunter werden auch die Bezeichnungen  $g_{abs}$  (Absorption) und  $g_{lum}$  (Lumineszenz) anstelle von  $g_{CD}$  und  $g_{CPL}$  verwendet. Werte von  $-2$  und  $+2$  repräsentieren vollkommen links- bzw. rechts-gedrehtes Licht; ein Wert von  $0$  entspricht nichtpolarisiertem Licht.<sup>[86]</sup>

## 2. Zielsetzung

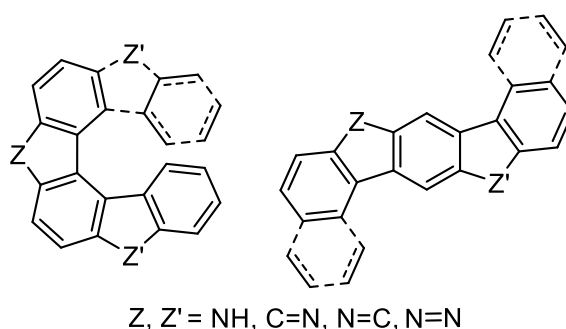
### 2. Zielsetzung

Helicene sind schraubenförmige chirale Moleküle, die nicht nur eine faszinierende Struktur haben, sondern wie einleitend beschrieben auch über besondere chemische, photo- und elektrophysikalische Eigenschaften verfügen. Die Entwicklung effizienter Syntheserouten und die Darstellung neuer Derivate sind daher von großem Interesse im Hinblick auf zukünftige Anwendungen.

Ziel des Dissertationsprojekts war die Synthese und photophysikalische Charakterisierung neuer Aza[5]- und Aza[7]helicene. Grundlage sind vorhergehende Arbeiten zu Diaza[5]helicenen, wobei Beiträge von *Podlech et al.*<sup>[64,73a,87]</sup> und *Banerjee et al.*<sup>[27]</sup> eine zentrale Rolle einnahmen. Darauf basierend standen Verbindungen im Fokus, die

- (mindestens) eine elektronenreiche Teilstruktur wie Pyrrol und (mindestens) eine elektronendefiziente Teilstruktur wie Pyridin oder Pyridazin enthalten,
- über eine generalisierte Strategie zur Synthese stickstoffhaltiger Polycyclen,
- und durch eindeutige *ortho*-Cyclisierung, d.h. ohne dabei auftretende Nebenprodukte, zugänglich sind (Abb. 9, links).

Unter den gleichen Kriterien sollen in einem Nebenprojekt erste synthetische Arbeiten zu den *s*-förmigen Pendants der Azahelicene geleistet werden (Abb. 9, rechts). Die verschiedenen Azaverbindungen sollen geeignet derivatisiert und im Hinblick auf potenzielle Anwendungen weiter modifiziert werden.



**Abb. 9:** Zielstrukturen der vorliegenden Arbeit.

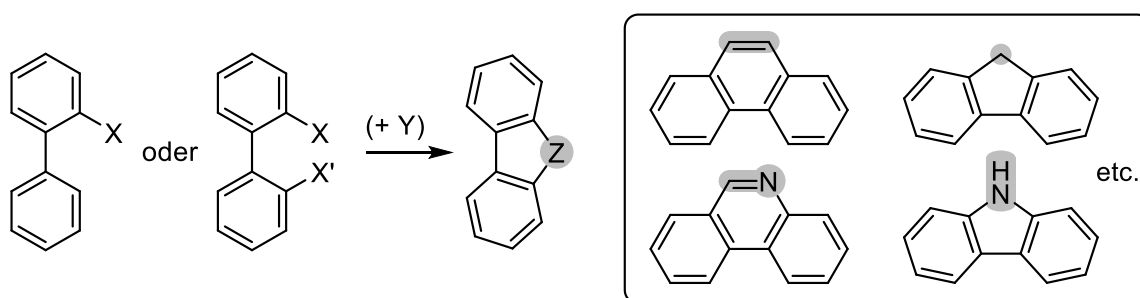
Im zweiten Teil der Arbeit sollen die Verbindungen umfassend charakterisiert und hinsichtlich ihrer Eigenschaften miteinander verglichen werden. Dazu sollen die Strukturen, ihr Racemisierungsverhalten und ihre elektronischen Eigenschaften analysiert und ihr Absorptions- und Emissionsverhalten spektroskopisch untersucht werden. Die Ergebnisse sollen durch quantenmechanische Methoden ergänzt werden.



### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Synthetische Vorarbeiten und Retrosynthese

Tricyclische Verbindungen sind durch Cyclisierung von *ortho*- oder *ortho,ortho'*-substituierten Biphenylen zugänglich.<sup>[88]</sup> Der Ringschluss kann dabei über bereits enthaltene Substituenten (X, X') oder durch Verknüpfung mit einem zusätzlichen Baustein (Y) wie einem Amin<sup>[89]</sup> erfolgen. Dabei lassen sich penta- und hexacyclische aromatische Ringsysteme einschließlich heteroaromatischer Varianten darstellen (Schema 3).



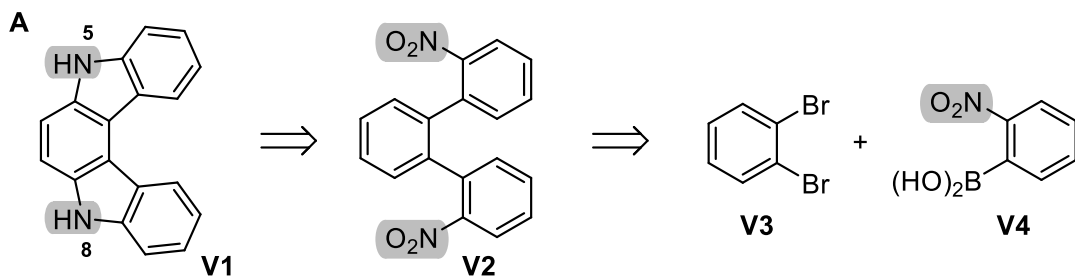
**Schema 3:** Synthese tricyclischer Verbindungen aus *ortho*- und *ortho,ortho'*-Biphenylen.

Die Methode der *ortho*-Cyclisierung wurde in der Vergangenheit erfolgreich auf die Synthese von Azahelicenen angewandt. So wurde 5,8-Dihydroindolo[2,3-*c*]carbazol (**Verbindung V1**; ICz-*p2*) von *Gómez-Bombarelli* et al. durch eine doppelte *Cadogan*-Reaktion<sup>[90]</sup> aus dem Dinitro-Terphenyl **V2** dargestellt (Schema 4, **A**).<sup>[36a]</sup> Ein ähnlicher Zugang wurde im Rahmen der Masterarbeit von *Marten* et al. durch die Thermolyse azidhaltiger Terphenyle geschaffen.<sup>[87c,91]</sup> *Weiß* et al. und *Herzog* et al. stellten phenanthridin-haltige Aza[5]- und Aza[6]helicene durch intramolekulare  $S_EAr$ -Reaktionen von Bisamiden her. 6,9-Diazahelicene wie **V5** waren dabei aus symmetrischen *ortho*-Terarylen **V6** zugänglich (Schema 4, **B**), während 5,9-Diazahelicene wie **V9** eine andere Strategie mit asymmetrischen Vorläuferverbindungen **V10** erforderten (Schema 4, **C**).<sup>[73b,87]</sup> Darüber hinaus gelang *Herzog* die Cyclisierung eines höheren *ortho*-Oligophenyls **V14** zu einem stabilen kohlenstoffzentrierten Helicenradikal **V13** (Schema 4, **D**).<sup>[73a]</sup>

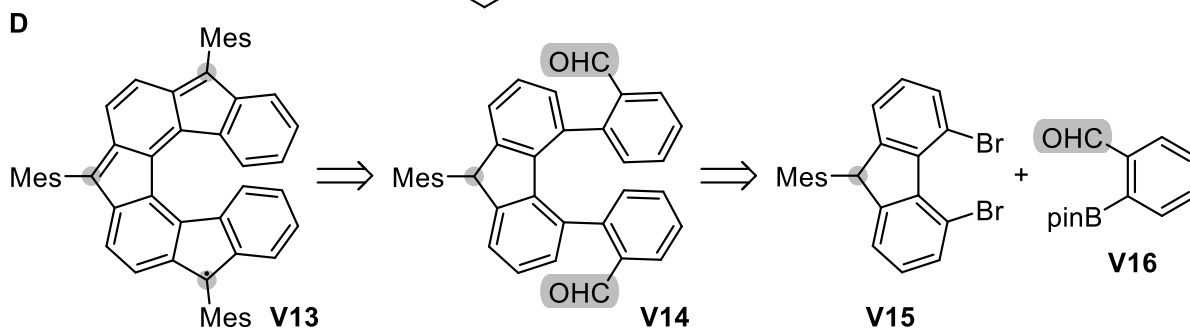
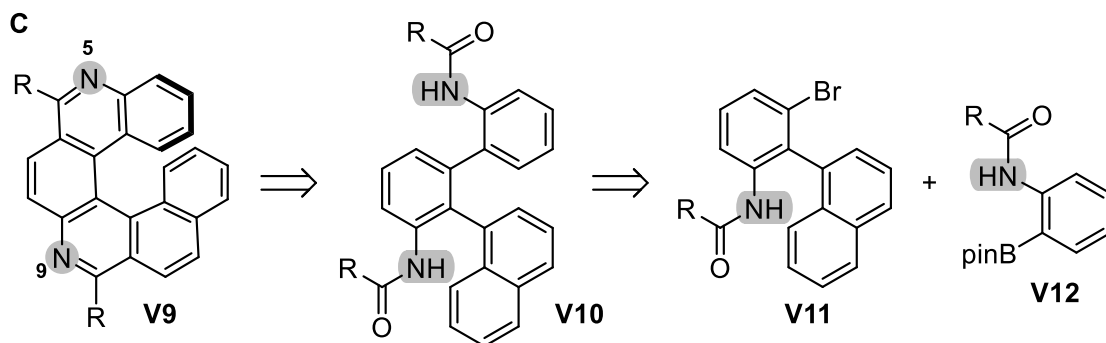
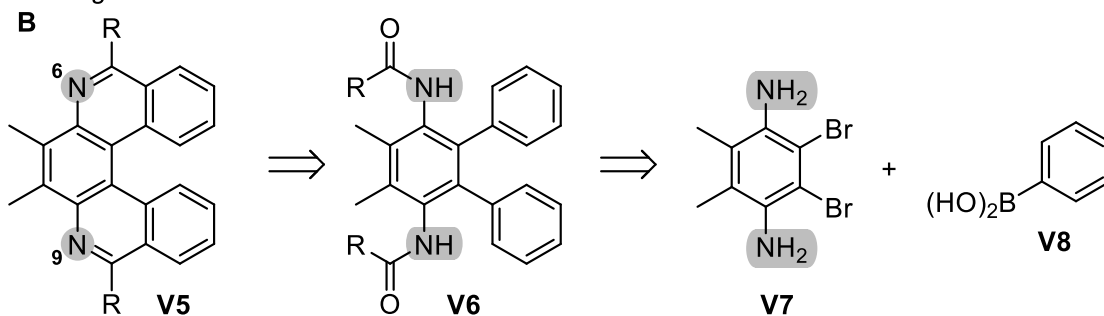
Wie einleitend beschrieben sind Helicene auch auf anderen Wegen zugänglich (vgl. Kapitel 1.1.1). Vor dem Hintergrund dieser Arbeit ist insbesondere die Synthese des Indolo[3,2-*a*]phenanthridins **V17** durch *Buchwald-Hartwig*-Aminierung und intramolekulare *Heck*-artige Reaktion von *Banerjee* et al. zu nennen (Schema 4, **E**).<sup>[27]</sup>

### 3. Ergebnisse

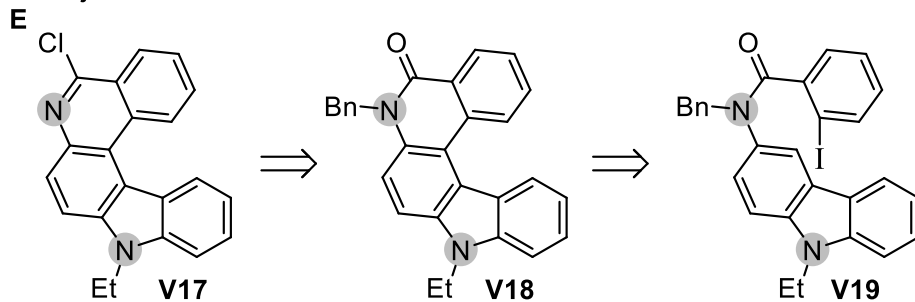
Gómez-Bombarelli et al.



Herzog et al.



Banerjee et al.

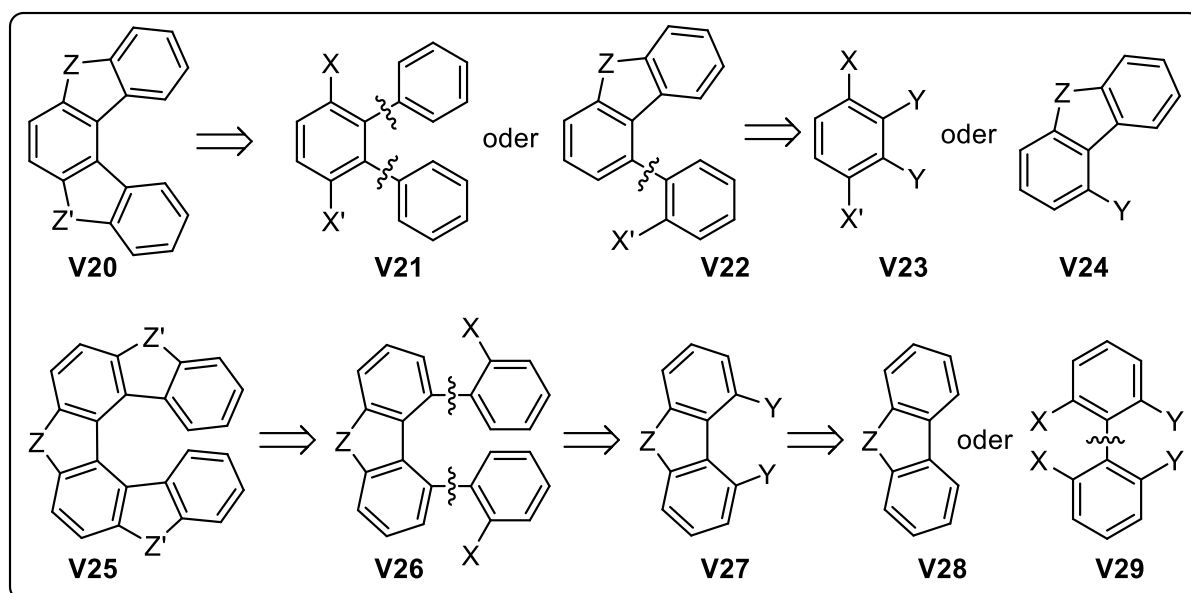


**Schema 4:** Synthese von Helicenen durch *ortho*-Cyclisierung (A-D)<sup>[36a,64,73,87]</sup> und intramolekulare Heck-artige Reaktion (E).<sup>[27]</sup>

### 3. Ergebnisse

Abschließend sei erwähnt, dass andere Heterohelicene wie Thiahelicene<sup>[92]</sup> und jüngst auch nichthelikale Polycyclen wie Chinolino[4,3-*j*]phenanthridine<sup>[93]</sup> ebenfalls durch *ortho*-Fusion zugänglich sind (nicht gezeigt).

In der vorliegenden Arbeit soll die Strategie der *ortho*-Cyclisierung zur Darstellung von Azahelicenen genutzt werden. Dabei ist der elektronische Einfluss auftretender funktioneller Gruppen zu beachten, um im Syntheseverlauf keine desaktivierten Intermediate zu erhalten und möglichst ohne Schutzgruppen auszukommen. Analog zu den in Schema 5 gezeigten Synthesen wurden Routen über Ter- und Oligophenyle **V21**, **V22** und **V26** als geeignet erachtet: Diese Substrate sollten durch Kreuzkupplungen, insbesondere die *Suzuki*-Kupplung zugänglich sein, und Ringschlussreaktionen zu verschiedenen Heterocyclen **V20** und **V25** ( $Z, Z' = \text{NH}, \text{CN}, \text{NC}, \text{N}=\text{N}$ ) erlauben.



**Schema 5:** Retrosynthese von Aza[5]- und Aza[7]helicenen. X, X', Y: geeignete Substituenten wie NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, Br, B(OH)<sub>2</sub>; Z, Z': NH, C=N, N=C, N=N.

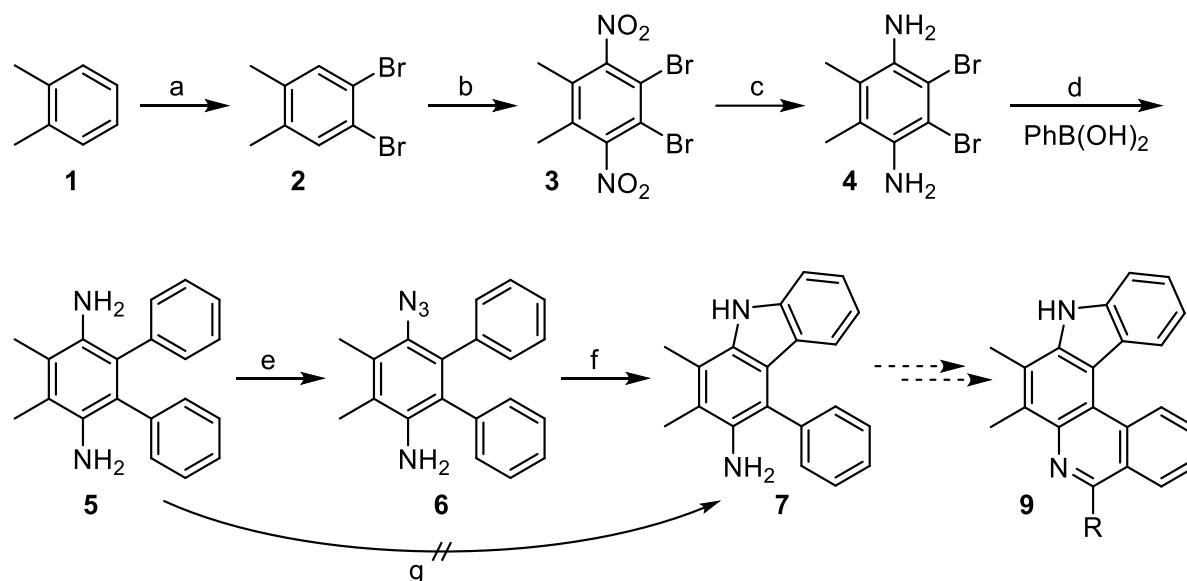
Die erforderlichen Ausgangsstoffe sind, zumeist kostengünstig, kommerziell verfügbar und die Synthesen der Grundbausteine mitunter literaturbekannt.<sup>[64]</sup> Für die Heptacyclen **V25** bietet sich Carbazol (**V28**,  $Z = \text{NH}$ ) an, das in 4,5-Position selektiv chloriert werden kann (**V27**,  $Z = \text{NH}$ ,  $Y = \text{Cl}$ ).<sup>[94]</sup> Eine bessere Alternative bestünde im *ortho*-funktionalisierten Biphenyl **V29**, das flexibel zu einem carbazol-, phenanthridin-, oder cinnolinhaltigen Kernbaustein cyclisiert **V27** werden könnte.<sup>[95]</sup>

### 3. Ergebnisse

## 3.2. Synthese von Aza[5]helicenen

### 3.2.1. Indolo[3,2-*a*]phenanthridine

Indolo[3,2-*a*]phenanthridine ([3,2-*a*]-IPs) wurden nach der in Schema 6 gezeigte Route hergestellt, die auf Arbeiten von Herzog et al.<sup>[64,87c]</sup> aufbaut. Eine wichtige Zwischenstufe ist das symmetrische *ortho*-Terphenyl **5**, dessen Aminogruppen weiter modifizierbar sind und eine Cyclisierung zum Pyrrol- oder Pyridinring ermöglichen.



**Schema 6:** Synthese von Vorläufermolekülen von [3,2-*a*]-IPs. a) Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, 0 °C, 1.5 h, dann RT, 17 h (50%); b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> (1:1), 0 °C, 1.5 h, dann Dibromid **2**, 50 °C, 8 h (94%); c) Fe-Pulver (8 Äq.), EtOH/HOAc (4:1), Rückfluss, 5 h (92%); d) PhB(OH)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF/H<sub>2</sub>O (1:1), 80 °C, 16.5 h (64%); e) NaNO<sub>2</sub>, HOAc/H<sub>2</sub>O (2:1), 0 °C, 1 h, dann NaN<sub>3</sub>, 0 °C bis RT, 15.5 h (95%); f) *o*-Xylol, 150 °C, 17.5 h (92%); g) *t*BuONO, MeCN, N<sub>3</sub>-SiMe<sub>3</sub>, 0 °C bis RT, 3 h, dann *o*-Xylol, 190 °C, 21 h (-).

Zur Terphenylsynthese wäre 2,3-Dibrom-1,4-diaminobenzol als Kupplungsbaustein geeignet. Da dieses zum Zeitpunkt der Arbeit weder literaturbekannt noch einfach zugänglich schien, wurde stattdessen eine Route über das 1,2-methylierte Synthon **4** gewählt. Als Startmaterial konnte *o*-Xylol (**1**) genutzt werden, welches kostengünstig kommerziell verfügbar war<sup>7</sup> und über schwach aktivierende und in NMR-Spektren leicht zu identifizierende Methylgruppen verfügt. Es wurde regioselektiv doppelt bromiert (→ **2**),<sup>[96]</sup> zweifach nitriert (→ **3**) und mit Eisenpulver unter essigsauren Bedingungen zum Diamin **4** reduziert (Schema 6, Reaktionen **a-c**).<sup>[97]</sup>

<sup>7</sup> *o*-Xylol, 99%ig: 0.42€/10 mL, *abcr*, 15.07.2025.

### 3. Ergebnisse

Bei der Nitrierung erwiesen sich 96%ige Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure (90%ig) als unerlässlich. Verdünntere Säuren lieferten lediglich das einfach nitrierte Produkt (Ausbeute: 77%). Die Ausbeute der Reduktion konnte durch eine Optimierung der verwendeten Äquivalente an Eisenpulver und der Aufarbeitung von initialen 52% (Literatur: 55%)<sup>[97]</sup> auf 92% gesteigert werden. Eine doppelte *Suzuki*-Kupplung mit PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als Katalysatorsystem und kommerziell erhältlichlicher Phenylboronsäure<sup>[87c]</sup> lieferte das benötigte Terphenyldiamin **5** (Schema **6**, Reaktion **d**). Dieses wurde durch Diazotierung und Zugabe von Natriumazid in das organische Monoazid **6** und durch Erhitzen über ein *in situ*-erzeugtes Nitren in das Carbazolamin **7** überführt (Schema **6**, Reaktionen **e**, **f**).<sup>[98]</sup> Alle neun Stufen gelangen mit guten bis quantitativen Ausbeuten, sodass das Carbazol **7** in einer Gesamtausbeute von 26% erhalten wurde.<sup>[99]</sup>

Zum Erhalt stabiler nichtexplosiver organischer Azide sollten die Gleichungen **3.1** und **3.2** bezüglich der Anzahl an C-, N- und O-Atomen erfüllt sein:<sup>[100]</sup>

$$N_C > N_N \quad (3.1)$$

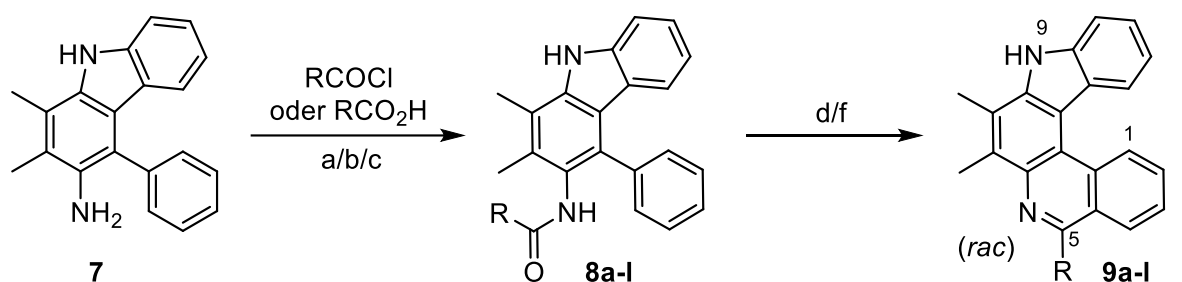
$$\frac{(N_C+N_O)}{N_N} \geq 3 \quad (3.2)$$

Für die Zwischenstufe **6** (C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>) ist beides gegeben. Das Azid wurde in kleinen Mengen und unter Kühlung hergestellt (vgl. Schema **6**, Reaktion **e**). Die Reaktion ist dennoch als kritisch einzustufen: Die Essigsäure kann das anorganische Azid protonieren, wodurch toxische und potentiell explosive Stickstoffwasserstoffsäure entsteht.<sup>[101]</sup> Eine direkte Darstellung des Carbazolderivats **7** aus dem Terphenyldiamin **5** wäre daher zu bevorzugen (Schema **6**, Reaktion **g**).

Nach einer Methode von *Polley* et al. sollte das Terphenyldiamin **5** in Acetonitril mit *tert*-Butylnitrit diazotiert, mit Trimethylsilylazid in das Azid und nach einem Lösungsmittelwechsel direkt in das Carbazolamin **7** überführt werden.<sup>[102]</sup> Selbst nach Umsetzung mit überstöchiometrischen Mengen an *t*BuONO und TMS-N<sub>3</sub> (1.46 Äq. und 1.21 Äq.) wurden jedoch 85% des Edukts reisoliert. Andere in der Literatur beschriebene Methoden zur Cyclisierung von *ortho*-Aminobiphenylen oder -Terphenylen basieren auf Pd-, Ir-, Rh-Katalysatoren o. ä. in Kombination mit einem Oxidationsmittel und/oder harschen Bedingungen (Mikrowellenstrahlung, sehr hohe Temperaturen).<sup>[103]</sup> Da nicht davon ausgegangen wurde, dass diese Methoden selektiv zur einfachen Cyclisierung führen würden, wurden sie nicht untersucht. Somit wurde die beschriebene Route zur Carbazolsynthese mit entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen beibehalten.

### 3. Ergebnisse

In zwei abschließenden Schritten wurde das Carbazolamin **7** in 12 verschieden substituierte Amide **8** und [3,2-*a*]-IPs **9** überführt (Schema 7). Als Substituenten wurden Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- und Heteroarylgruppen, sowie eine Chlormethyl- und Azidomethylgruppe gewählt. Mit ihrer Einführung wurden mehrere Ziele verfolgt: Zunächst sollte die breite Anwendbarkeit der Methode getestet und der Einfluss der verschiedenen sterischen und elektronischen Eigenschaften der Reste auf die Ausbeuten sowie Eigenschaften der Verbindungen untersucht werden. Eine vergleichbare umfassende Studie ist zum Zeitpunkt der Arbeit nicht literaturbekannt. Darüber hinaus ermöglichen die Substituenten weitere Modifikationen der Helicene. Die hier eingeführten Funktionalitäten ermöglichen im weiteren Verlauf eine *N*-Arylierung bzw. -Alkylierung, Kreuzkupplungen und 1,3-dipolare Cycloadditionen, sowie die Bildung von Lewis-Säure/Base- und Helicen-(Übergangs-) Metall-Komplexen.<sup>[99]</sup>



	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>
Amid <b>8</b> :	86% <sup>[a*]</sup>	84% <sup>[a]</sup>	86% <sup>[b]</sup>	87% <sup>[b]</sup>	85% <sup>[b]</sup>	75% <sup>[b]</sup>	79% <sup>[b]</sup>
[3,2- <i>a</i> ]-IP <b>9</b> :	84% <sup>[d]</sup>	65% <sup>[d]</sup>	- <sup>[d**]</sup>	34% <sup>[d]</sup>	85% <sup>[e]</sup>	62% <sup>[d]</sup>	43% <sup>[d]</sup>
	<b>h</b>	<b>i</b>	<b>j</b>	<b>k</b>	<b>l</b>		
Amid <b>8</b> :	87% <sup>[a]</sup>	77% <sup>[a]</sup>	82% <sup>[a]</sup>	[b*]	82% <sup>[c]</sup>		
[3,2- <i>a</i> ]-IP <b>9</b> :	86% <sup>[d]</sup>	82% <sup>[d]</sup>	83% <sup>[d]</sup>	52% <sup>[d***]</sup>	78% <sup>[d]</sup>		

**Schema 7:** Cyclisierung des Carbazolamins **7** zu [3,2-*a*]-IPs **9**. a) RCOCl, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 1 h, dann RT, über Nacht; b) RCO<sub>2</sub>H, Pyridin, PPAA, MeCN/EtOAc, -15 bis 0 °C, 1 h, dann RT, über Nacht; c) Niacin, DIPEA, RT, 5 min, dann PyBOP, RT, 4.5 h. d) POCl<sub>3</sub>, PhNO<sub>2</sub>, 150°C, 3–65.5 h. e) Ph<sub>3</sub>PO, Tf<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 15 min, dann Amid **8**, 0 °C bis RT, 3 h. \*Nicht aufgereinigt, \*\*kein Produkt erhalten, \*\*\*Ausbeute über zwei Stufen.

### 3. Ergebnisse

In einem ersten Schritt wurde das Carbazolamin **7** in Gegenwart des aktivierenden und dehydratisierenden Propanphosphonsäureanhydrids (PPAA) mit Carbonsäuren<sup>[104]</sup> oder klassisch mit Carbonsäurechloriden<sup>[37e,105]</sup> zu *N*-Acylaminen **8a–l** umgesetzt. Die Reagenzien waren kommerziell verfügbar; 2-Azidoessigsäure (**10**) und 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (**11**) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.<sup>[106]</sup> Zur Kondensation mit Nikotinsäure (Niacin) wurden die Reaktionsbedingungen angepasst und das Peptidkupplungsreagenz Benzotriazol-1-yl-oxytripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat (PyBOP) verwendet.<sup>[107]</sup> Die Aktivierung und Dehydratisierung mit Phosphoroxychlorid in heißem Nitrobenzol (150 °C) führte in einem zweiten Schritt in intramolekularen elektrophilen Aromatensubstitutionen ( $S_EAr$ ) zu den [3,2-*a*]-IPs **9a–d** und **9f–l**.<sup>[37e]</sup> Diese Ringschlussreaktionen können als *Morgan-Walls*-Reaktion<sup>[108]</sup> aufgefasst werden.<sup>8</sup> Die Cyclisierung des azidomethylsubstituierten Amids **8e** gelang unter milden Bedingungen (0 °C bis RT) mit dem aus  $Ph_3PO/Tf_2O$  *in situ* erzeugten *Hendrickson*-Reagenz.<sup>[111]</sup> Während die Ausbeuten für die Amide im guten bis sehr guten Bereich lagen, variieren die der IPs stark. Dies ist vermutlich eher auf die schlechte Löslichkeit einiger Verbindungen bei der Aufreinigung als auf Substituenteneffekte bei den Reaktionen zurückzuführen.

Damit wurde eine neue Route zur Darstellung von Indolo[3,2-*a*]phenanthridinen etabliert. Die Helicene weisen im Rückgrat im Vergleich zu *Banerjee* et al.<sup>[27]</sup> zwei zusätzliche Methylgruppen auf. Dafür kommt die Methode ohne Schutzgruppen (insbesondere für den Pyrrolstickstoff) aus und ist breit anwendbar, wie am Beispiel von **12** verschiedenen in 5-Position substituierten Helicenen gezeigt.<sup>[99]</sup>

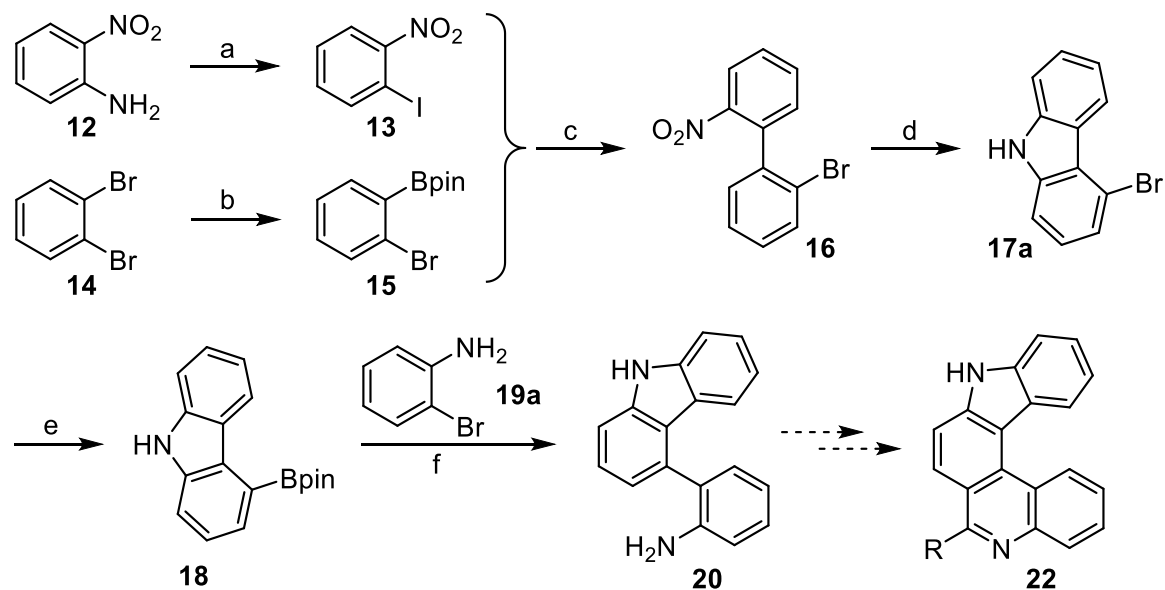
---

<sup>8</sup> Die *Bischler-Napieralski*-Reaktion geht auf eine 1893 veröffentlichte Synthese von Isochinolinen durch Erhitzen von Carbonsäureamiden mit Phosphorpentoxid zurück<sup>[109]</sup> und umfasst heutzutage auch Varianten mit anderen *Lewis*-Säuren.<sup>[110]</sup> Daran angelehnt stellten *Morgan* und *Walls* 1931 die als klassische Phenanthridinsynthese bekannte Cyclisierung von Acylaminobiphenylen mit  $POCl_3$  in Nitrobenzol vor.<sup>[108]</sup> Da die Ringschlussreaktionen zu Indolophenanthridinen in dieser Arbeit unter letzteren Bedingungen erfolgen, werden sie als *Morgan-Walls*-Cyclisierung aufgefasst.

### 3. Ergebnisse

#### 3.2.2. Indolo[2,3-*k*]phenanthridine

Indolo[2,3-*k*]phenanthridine ([2,3-*k*]-IPs) **22** unterscheiden sich von den [3,2-*a*]-IPs **9** durch eine umgekehrt orientierte C=N-Bindung im Helicen-Rückgrat. Ihre Synthese erforderte daher eine angepasste Strategie. Entscheidend war der aminosubstituierte Carbazolvorläufer **20**, der die Phenanthridinbildung durch  $S_EAr$ -Reaktion in umgekehrter Richtung erlaubt (Schema 8).



**Schema 8:** Synthese von Vorläufermolekülen von [2,3-*k*]-IPs **22**. a)  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ , MeCN, 0 °C, 30 min, dann KI,  $\text{H}_2\text{O}$ , Rückfluss, 2 h (93%); b) *i*-PrOBpin, *n*-BuLi, THF/Toluol (1:4), -78 °C, 5 h, dann -78 °C bis RT, über Nacht (75%); c)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Toluol/EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (10:2:1), 100 °C, 22 h (91%); d)  $\text{PPh}_3$ , 1,2-Dichlorbenzol, 190 °C, 14.5 h (84%); e)  $\text{B}_2\text{Pin}_2$ , KOAc,  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , KOAc, Dioxan, 120 °C, 20 h (87%); f) 2-Bromanilin,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , Dioxan/ $\text{H}_2\text{O}$  (6:1), 105 °C, 14.5 h (95%).

Kommerziell erhältliches<sup>9</sup> *o*-Nitroanilin (**12**) wurde in einer *Sandmeyer*-ähnlichen Reaktion mit Kaliumiodid<sup>[112]</sup> zu 2-Iodnitrobenzol (**13**) umgesetzt, und 1,2-Dibrombenzol (**14**) durch Metall-Halogen austausch mit *n*-BuLi und Transmetallierung mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (*i*-PrOBpin)<sup>[113]</sup> mit einer guten Ausbeute von 75% in den Boronsäureester **15** überführt (Schema 8, Reaktionen **a**, **b**). Für eine anschließende *Suzuki*-Kupplung zum Biphenyl **16** wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet (Tabelle 1). Die beste Ausbeute lieferte ein Protokoll nach *Birrel* et al. mit  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  als Präkatalysatorsystem (Eintrag 1).<sup>[114]</sup>

<sup>9</sup> *o*-Nitroanilin, 99%ig: 0.85€/10 g und 1,2-Dibrombenzol, 98%ig: 0.93€/g, *fisher scientific*, 15.07.2025.



### 3. Ergebnisse

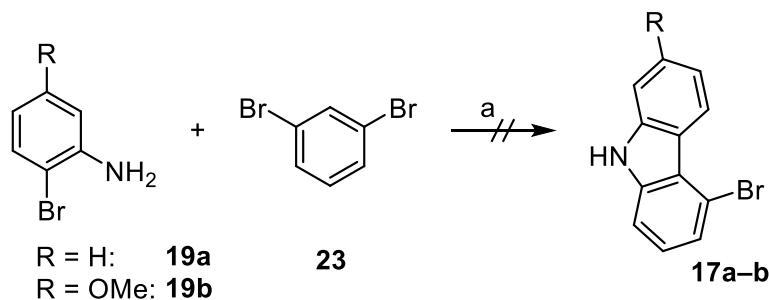
Erwähnenswert ist, dass Reaktionen mit mehr als 1.3 g Edukt zu verminderten Ausbeuten führten; größere Produktmengen wurden daher in mehreren parallelen Ansätzen hergestellt und gemeinsam aufgereinigt.

**Tabelle 1:** Bedingungen zur Synthese des Biphenyls **16** durch *Suzuki*-Kupplung.

#	Bedingungen	Ausbeute ( <b>16</b> )
1	Pd(OAc) <sub>2</sub> , PPh <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Toluol/H <sub>2</sub> O/EtOH (10:1:2), 95 °C, 22 h. <sup>[114]</sup>	91%
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF/H <sub>2</sub> O (3:1), 85 °C, 62 h. <sup>[115]</sup>	87%
3	Pd(OAc) <sub>2</sub> , SPhos, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Dioxan/H <sub>2</sub> O (6:1), 95 °C, 62 h. <sup>[116]</sup>	50%

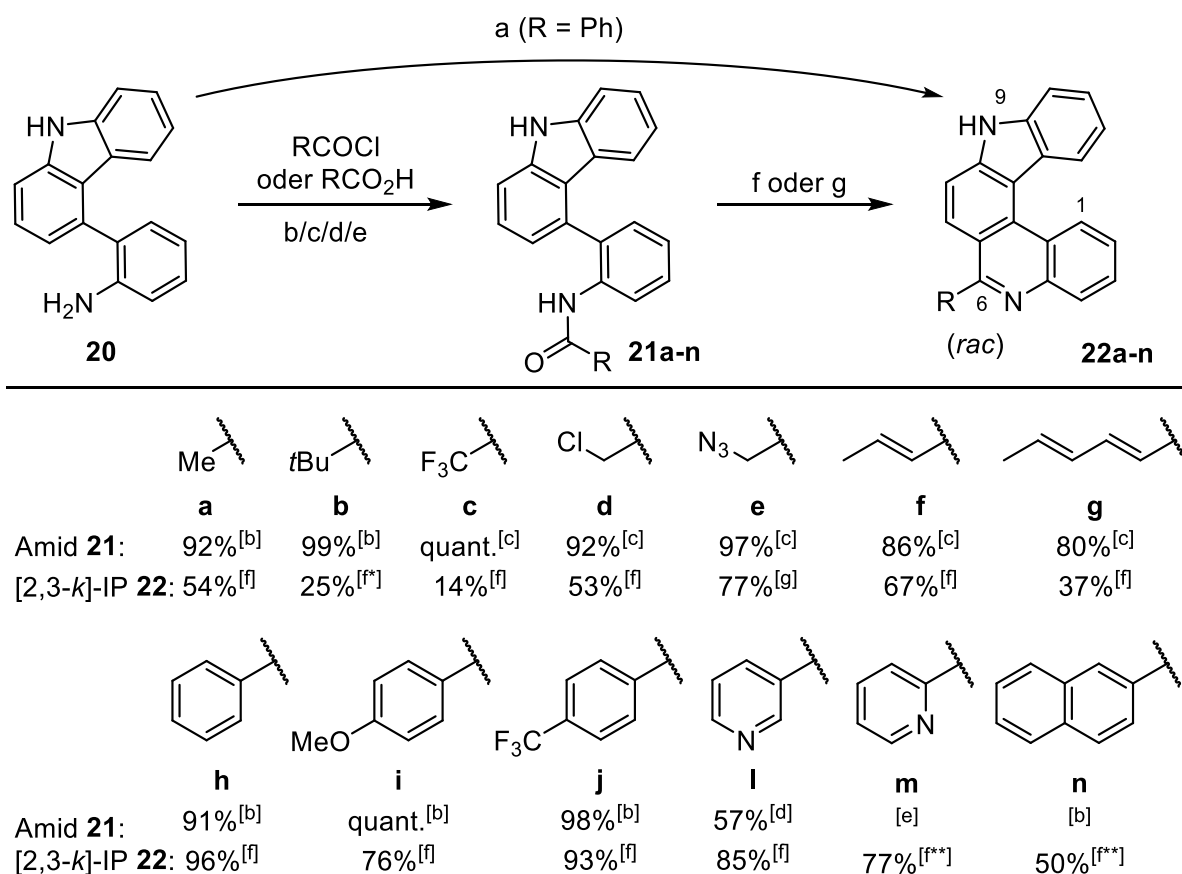
Die *ortho*-Fusion zu Bromcarbazol **17a** gelang in einer *Cadogan*-Reaktion mit 84% Ausbeute. Dabei führt das Erhitzen mit Triphenylphosphan (PPh<sub>3</sub>) unter Bildung von Triphenylphosphanoxid (Ph<sub>3</sub>PO) zur reduktiven Deoxygenierung der Nitrogruppe. Denkbar ist, dass der Mechanismus über ein Nitren verläuft, welches in die 6-C-H-Bindung inseriert.<sup>[88c,90]</sup> Die nachfolgende *Suzuki-Miyaura*-Borylierung mit Bis(pinacolato)-diboron (B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>) (→ **18**) und *Suzuki*-Kupplung mit kommerziell verfügbarem 2-Bromanilin (**19a**) nach einem Patent der *LT SAMBO Co., LTD.*<sup>[37d]</sup> ergaben das angestrebte Carbazolamin **20**. Alle Schritte gelangen mit zufriedenstellenden und zumeist sehr guten Ausbeuten zwischen 75% und 95%.<sup>[99]</sup>

Ein Patent der *Sinosteel New Materials Co., LTD.* beschreibt die in Schema **9** abgebildete Eintopf-Reaktion zur Synthese von 2-Bromcarbazol (**17**),<sup>[117]</sup> die den Syntheseweg um drei Stufen verkürzen könnte. Die Biphenylsynthese und die intramolekulare *Buchwald-Hartwig*-Kupplung gelangen im Labormaßstab jedoch weder mit 2-Bromnitroanilin (**19a**) noch 2-Brom-5-methoxyanilin (**19b**), sodass obige Route zur Carbazolsynthese beibehalten wurde.



**Schema 9:** Eintopf-Reaktion zur Synthese von 2-Bromcarbazolen. a) *t*BuONa, Pd(OAc)<sub>2</sub>, XPhos, 130 °C, 23 h.

### 3. Ergebnisse



**Schema 10:** Cyclisierung des Carbazolamins **20** zu [2,3-*k*]-IPs **22**. a) PhCHO, kat. *p*-TosOH·H<sub>2</sub>O, 1,2-Dichlorethan, 85°C, 17.5 h (**22h**: 32%); b) RCOCl, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 1 h, dann RT, über Nacht; c) RCO<sub>2</sub>H, Pyridin, PPAA, MeCN/EtOAc, -15 bis 0 °C, 1 h, dann RT, über Nacht; d) Niacin, DIPEA, RT, 5 min, dann PyBOP, RT, 4.5 h. e) Picolinsäure, P(OPh)<sub>3</sub>, Pyridin, 100 °C, 18 h; f) POCl<sub>3</sub>, PhNO<sub>2</sub>, 150°C, 3–62 h. g) Ph<sub>3</sub>PO, Tf<sub>2</sub>O, 0 °C, 15 min, dann Amid **21**, 0 °C bis RT, 3 h. \*43% basierend auf reisoliertem Startmaterial, \*\*Ausbeute über zwei Stufen.

Die abschließenden Schritte zur Helicensynthese sind in Schema **10** dargestellt. Zunächst wurde die direkte Cyclisierung des Anilins **20** untersucht (Schema **10**, Reaktion **a**). Eine *Pictet-Spengler*-Reaktion mit Benzaldehyd lieferte das [2,3-*k*]-IP **22h** in 32% Ausbeute.<sup>[88b,118]</sup> In einer weiteren Reaktion in 1M TFA wurden selbst nach achttägigem Erhitzen auf 140 °C (DC-Kontrolle)<sup>[118]</sup> etwa 45% der Zielverbindung **22h** erhalten, wobei Verunreinigungen nicht vollständig abgetrennt werden konnten. Da die Ausbeuten nicht zufriedenstellend waren, wurden die [2,3-*k*]-IPs wie zuvor in zwei Stufen hergestellt: Das Anilin **20** wurde mit Carbonsäuren<sup>[104]</sup> oder Säurechloriden<sup>[37e,105]</sup> in *N*-Acylamine **21** überführt und durch *ortho*-Fusion mit Hilfe von POCl<sub>3</sub> oder dem *Hendrickson*-Reagenz<sup>[111]</sup> cyclisiert (Schema **10** Reaktionen **b-g**).<sup>10</sup>

<sup>10</sup> Die Reaktionen wurden im vorherigen Kapitel **3.2.1** genauer beschrieben.

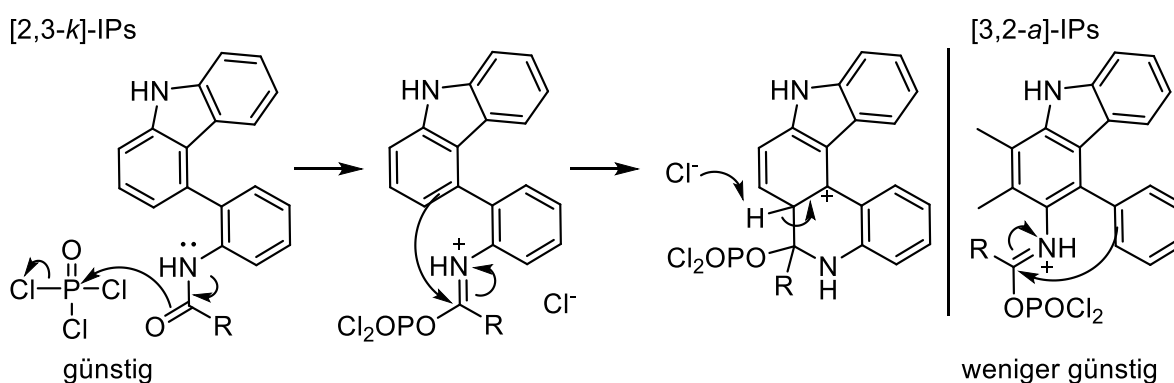
### 3. Ergebnisse

Zur Verknüpfung mit Pyridincarbonsäuren wurden Triphenylphosphan<sup>[119]</sup> oder PyBOP<sup>[120]</sup> als Kupplungsreagenzien verwendet. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind in Schema **10** gegeben.

Im Vergleich zu den [3,2-*a*]-IPs wurde das Substituentenspektrum um ein 2-Pyridinderivat **22m** und ein 2-Naphthalinderivat **22n** erweitert. Ein mesityliertes Amid bzw. Helicen **22k** (in Schema **10** nicht abgebildet) war, möglicherweise aus sterischen Gründen, nicht zugänglich. Die gesamte Route umfasst neun Stufen; acht davon konsekutiv. Das Anilin **20** konnte dabei in 47% Gesamtausbeute hergestellt und in 13 verschiedene *N*-Acylamine **21** bzw. in 6-Position substituierte [2,3-*k*]-IPs **22** überführt werden.<sup>[99]</sup>

#### *Mechanistische Betrachtung der Cyclisierung von [3,2-*a*]- und [2,3-*k*]-IPs*

In Schema **11** sind Ausschnitte des Reaktionsmechanismus für die POCl<sub>3</sub>-vermittelte Cyclisierung der *N*-Acylamine gezeigt (nach: *Jie Jack Li, Name Reactions*<sup>[110]</sup>). Die intramolekulare S<sub>E</sub>Ar-Reaktion sollte umso besser erfolgen, je nukleophiler [elektronenreicher, aktivierter] der reagierende Aromat und je elektrophiler das Iminiumion ist. Bei den [2,3-*k*]-IPs wirkt sich der Pyrrolstickstoff daher förderlich auf die Cyclisierung aus, bei den [3,2-*a*]-IPs nicht. Entsprechende Unterschiede bei den Ausbeuten waren bei der Synthese der beiden IP-Typen allerdings nicht feststellbar. Unter den sauren Reaktionsbedingungen könnte der Pyrrolstickstoff theoretisch protoniert werden, was zu desaktivierten IPs führen würde. Da sich die Protonierung aber ungünstig auf die Aromatizität der Verbindungen auswirken würde, scheint sie sehr unwahrscheinlich. Die Ausbeuten wurden somit vermutlich durch die Löslichkeit der Verbindungen beeinflusst, die von den Substituenten abhängt und insbesondere bei der Aufreinigung zum Tragen kommt.



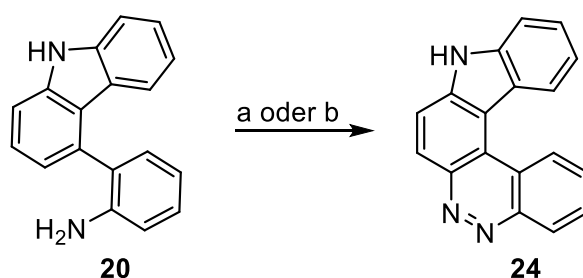
**Schema 11:** Ausschnitt aus dem Reaktionsmechanismus der *Morgan-Walls*-Cyclisierung zu [2,3-*k*]- und [3,2-*a*]-IPs; nach: *Jie Jack Li, Name Reactions*.<sup>[110]</sup>

### 3. Ergebnisse

#### 3.2.3. Cinnoline

##### *9H-Cinnolino[3,4-c]carbazol*

Die erste Synthese eines Cinnolins gelang *Richter* 1883 durch eine Diazotierung und nachfolgende intramolekulare Azokupplung.<sup>[121]</sup> Neben photochemischen Methoden<sup>[122]</sup> und der reduktiven Cyclisierung von Nitroverbindungen<sup>[123]</sup> ist dies noch heute ein gängiger Ansatz zur Synthese pyridazinhaltiger Verbindungen.<sup>[122a,124]</sup> In einem entsprechenden Ansatz wurde das Amin **20** unter Kühlung (0 °C) mit Natriumnitrit in verdünnter Salz-<sup>[124]</sup> oder Schwefelsäure<sup>[122a]</sup> diazotiert und auf Raumtemperatur erwärmt. Dadurch konnte das Cinnolinocarbazol **24** (CnCz) in quantitativer Ausbeute erhalten werden (Schema **12**). Wichtig ist dabei, dass die  $S_EAr$ -Reaktion am aktivierten Aromaten stattfindet.

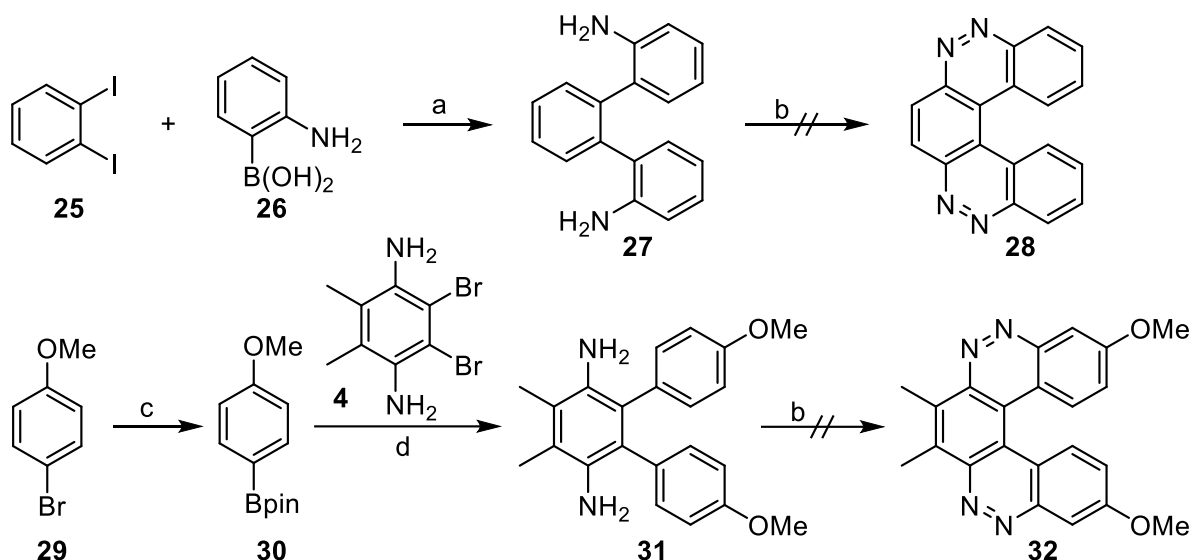


**Schema 12:** Synthese von 9H-Cinnolino[3,4-c]carbazol (**24**). a)  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$ , 0 °C, 5 min, dann RT, 2 h (quant.); b)  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ , 0 °C, 5 min, dann RT, 2 h (quant.).

##### *Benzo[1,2-c:4,3-c']dicinnoline*

Die erfolgreiche Darstellung von CnCz (**24**) wirft die Frage auf, ob auf analoge Weise auch ein [5]Helicen **28** bzw. **32** mit zweifachem Pyridazinmotiv zugänglich ist. Als Vorläufer kommen die Terphenyldiamine **27** oder **31** in Betracht. Diese waren durch *Suzuki*-Kupplungen der Boronsäuren **26** bzw. **30** mit 1,2-Diiodbenzol (**25**) bzw. dem Kernbaustein **4** zugänglich (Schema **13**).<sup>[73a,125]</sup>

### 3. Ergebnisse



**Schema 13:** Versuche zur Synthese helikaler Dicinnoline. a) PdCl<sub>2</sub>(dppf)·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 150 °C, 21.5 h (46%, leicht verunreinigt); b) Tabelle 2; c) 1. *n*-BuLi, -78 °C, 1.5 h, 2. *i*-PrOBpin, THF, -78 °C bis RT, ü.N. (97%); d) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF/H<sub>2</sub>O (1:1), 80 °C, 16.5 h (73%).

**Tabelle 2:** Untersuchte Bedingungen zur Synthese der helikalen Dicinnoline 28 und 32.

#	Bedingungen	Ausbeute (28/32)
1	NaNO <sub>2</sub> (3 Äq.), 1M HCl, 0 °C, 15 min, dann RT, 115 h. <sup>[124]</sup>	-
2	NaNO <sub>2</sub> (2.2 Äq.), halbkonz. HCl, 0 °C, 15 min, dann RT, 69 h. <sup>[124]</sup>	-
3	NaNO <sub>2</sub> (2.2 Äq.), halbkonz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0 °C, 15 min, dann RT, 69 h. <sup>[122a]</sup>	-
4	1. HBF <sub>4</sub> , halbkonz. AcOH, 0 °C, 30 min; 2. NaNO <sub>2</sub> , 0 °C, 30 min, dann RT, 66h. <sup>[126]</sup>	-

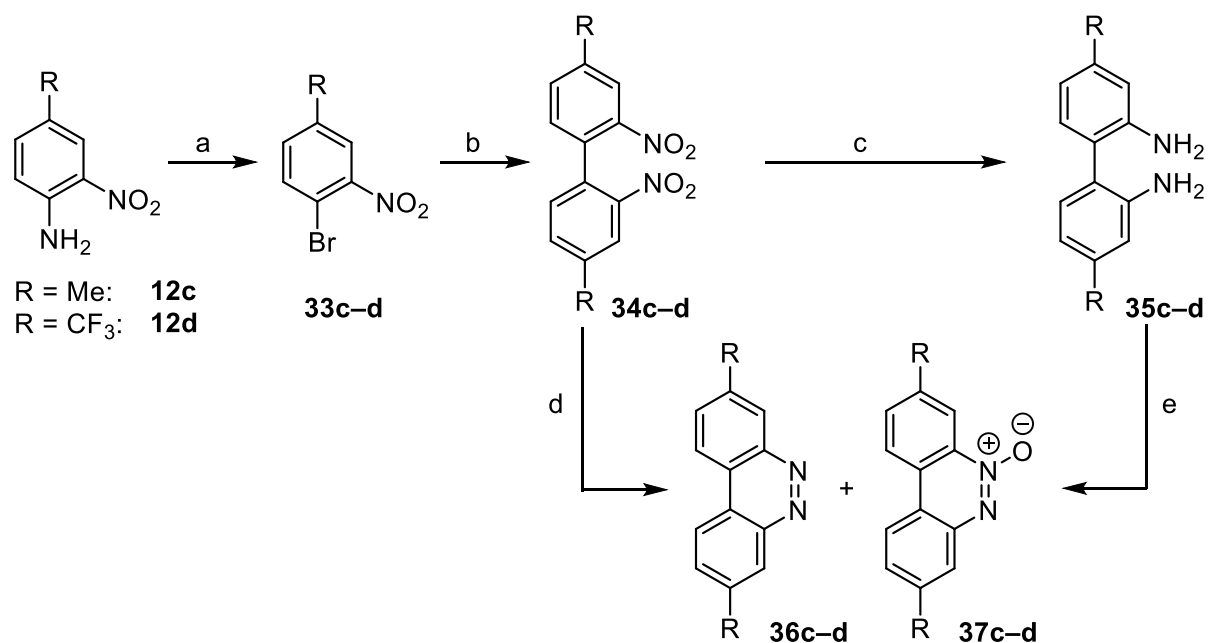
In der Literatur werden sehr gute Ausbeuten für Cinnolinsynthesen aus Edukten, die über 3'-Dialkylamino-<sup>[124]</sup> oder 3'-Methoxygruppen<sup>[122a]</sup>, d.h. stark elektronenschiebende Substituenten verfügen, beschrieben. Demgegenüber führte die Umsetzung der Terphenyldiamine 27 oder 31 nicht zum Dicinnolin (Schema 13, Reaktionen b). Weder in Salzsäure noch in Schwefelsäure konnten das Produkt oder ein identifizierbares Nebenprodukt nachgewiesen werden (Tabelle 2, Einträge 1-3). Auch eine 2024 von *Fisenko* et al. beschriebene Methode über Tetrafluoroborate war nicht zielführend (Tabelle 2, Eintrag 4).<sup>[126]</sup> Ob die Bildung der Diazoniumsalze oder erst die Ringschlussreaktion nicht erfolgte, ließ sich nicht ermitteln.

### 3.1.2. Darstellung von Cinnolinen aus *ortho,ortho'*-Terphenylen

Im vorherigen Kapitel wurden Versuche zur Cinnolinsynthese aus *ortho*-Terphenylen beschrieben. Eine Alternative ist die Darstellung aus tetrasubstituierten *ortho,ortho'*-Terphenylen. Ihre Synthese ist allerdings aufwändiger und wegen des sterischen Anspruchs der Substituenten nicht trivial. Daher wurden mögliche Ringschlussmethoden zunächst an *ortho,ortho'*-Biphenylen als Modellsubstraten untersucht.

#### *Biphenylsynthese und Vorversuche*

Um den elektronischen Einfluss von Substituenten auf die Cyclisierung untersuchen zu können, wurden neben *para*-methylsubstituierten auch *para*-trifluormethylsubstituierte Biphenyle hergestellt (Schema 14, oben). Dazu wurden die 2-Nitroaniline **12c** und **12d** in *Sandmeyer*-Reaktionen bromiert ( $\rightarrow$  **33c-d**),<sup>[127]</sup> in *Ullmann*-Kupplungen mit aktiviertem Kupferpulver<sup>[128]</sup> zu Dinitrobiphenylen **34c-d** verknüpft und mit H<sub>2</sub> an Palladium/Aktivkohle zu Diaminobiphenylen **35c-d** reduziert.<sup>[112]</sup> Die reduktive Cyclisierung durch intramolekulare Azokupplung wurde zunächst am methylsubstituierten Nitrobiphenyl **34c** untersucht (Schema 14 unten, Reaktion **d**).



**Schema 14:** Synthese und reduktive Cyclisierung von Dinitro- und Diaminobiphenylen. a) NaNO<sub>2</sub>, HBr<sub>aq</sub>, MeCN, dann CuBr, 80 °C, 30 min (**33c**: 76%, **33d**: 86%); b) aktiviertes Cu-Pulver, DMF, 175 °C, 14 h (**34c**: 91%, **34d**: 97%); c) H<sub>2</sub>, Pd/C, EtOAc, RT, 17 h (**35c**: quant., **35d**: 93%); d) Tabelle 3; e) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HOAc, 25 °C, 48 h (**37d**: 41%).

### 3. Ergebnisse

**Tabelle 3:** Bedingungen zur Synthese von Cinnolinen aus Dinitrobiphenylen.

#	Biphenyl, R	Bedingungen	Ausbeute (36/37)
1	Me ( <b>34c</b> )	LiAlH <sub>4</sub> , Et <sub>2</sub> O, Benzol, Ar, Rückfluss 4 h, RT, 16 h. <sup>[129]</sup>	29%/10% <sup>[a]</sup>
2	Me ( <b>34c</b> )	NaOH, EtOH, Ar, 80 °C, 19 h. <sup>[130]</sup>	-
3	Me ( <b>34c</b> )	NaOH, EtOH, Luft, 80 °C, 19 h. <sup>[130]</sup>	- / 41%
4	Me ( <b>34c</b> )	Na <sup>0</sup> , EtOH, PhCOCH <sub>3</sub> , Ar, Druckrohr, 160°C, 5.5 h. <sup>[131]</sup>	82% / -
5	CF <sub>3</sub> ( <b>34d</b> )	Na <sup>0</sup> , EtOH, PhCOCH <sub>3</sub> , Ar, Druckrohr, 160°C, 5.5 h. <sup>[131]</sup>	24% / -

<sup>[a]</sup> Verhältnis durch NMR-Spektroskopie bestimmt.

Die Umsetzung des Dinitrobiphenyls **34c** mit LiAlH<sub>4</sub> in Et<sub>2</sub>O/Benzol<sup>[129]</sup> lieferte das Cinnolin **36c** und sein *N*-Oxid **37c** im Verhältnis von ca. 3:1; die Verbindungen ließen sich jedoch weder durch Umkristallisation noch durch Säulenchromatographie voneinander trennen (Tabelle 3, Eintrag 1). Die Bildung von *N*-Oxiden wurde auch von anderen Gruppen wie Bjørsvik et al. beobachtet und scheint stark von der verwendeten Kombination von Base und Lösungsmittel abhängig zu sein.<sup>[131]</sup>

Gund et al. beschreiben eine intermolekulare Homokupplung von Nitrobenzolen durch Umsetzung mit NaOH in EtOH.<sup>[130]</sup> In einer entsprechenden Reaktion unter Argon-Atmosphäre wurde kein Ringschluss beobachtet, während die Umsetzung an Luft zum *N*-Oxid **37c** in 41% Ausbeute führte (Tabelle 3, Einträge 2–3). Erst die Reduktion mit Acetophenon in Gegenwart von Natriumethanolat, welches unmittelbar vor der Reaktion *in situ* hergestellt wurde, ergab das Cinnolin **36c** bei Durchführung unter Argon-Atmosphäre und harschen Bedingungen (Druckrohr, 160 °C) mit 82% Ausbeute (Tabelle 3, Eintrag 4).<sup>[131]</sup> Die Reaktion konnte auf das trifluormethylsubstituierte Biphenyl **34d** übertragen werden, wobei die Ausbeute durch die Desaktivierung mit 24% deutlich geringer ausfiel (Tabelle 3, Eintrag 5).

Für die Cyclisierung wird ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen, bei der der Ringschluss durch die Rekombination eines Biradikalanions erfolgt.<sup>[131]</sup> Entsprechend dürfte das Substratspektrum bezüglich weiterer funktioneller Gruppen erheblich eingeschränkt sein. Für die geplante Helicensäure-Synthese ist dies jedoch nicht relevant.

### 3. Ergebnisse

Als zweites wurde die Cyclisierung des methylsubstituierten Diaminobiphenyls **35c** untersucht (Schema **14**, Reaktion **e**). Während eine Reaktion in 30%igem Wasserstoffperoxid in Essigsäure in der Literatur zum Cinnolin **36c** führte,<sup>[132]</sup> wurde auch hier lediglich das *N*-Oxid **37c** erhalten. Dieses sollte sich in einem weiteren Schritt mit *t*BuONa zum Cinnolin reduzieren lassen.<sup>[131]</sup> Da bereits eine Methode zur Reduktion des Nitrobiphenyls gefunden wurde, wurden keine weiteren Reaktionsbedingungen getestet.

Damit konnten zwei Wege zur Cinnolinsynthese aus *ortho,ortho'*-stickstofffunktionalisierten Biphenylen nachvollzogen werden. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse genügen, um die Methoden auf größere polycyclische Systeme zu übertragen und dort weitere Optimierungen vorzunehmen.

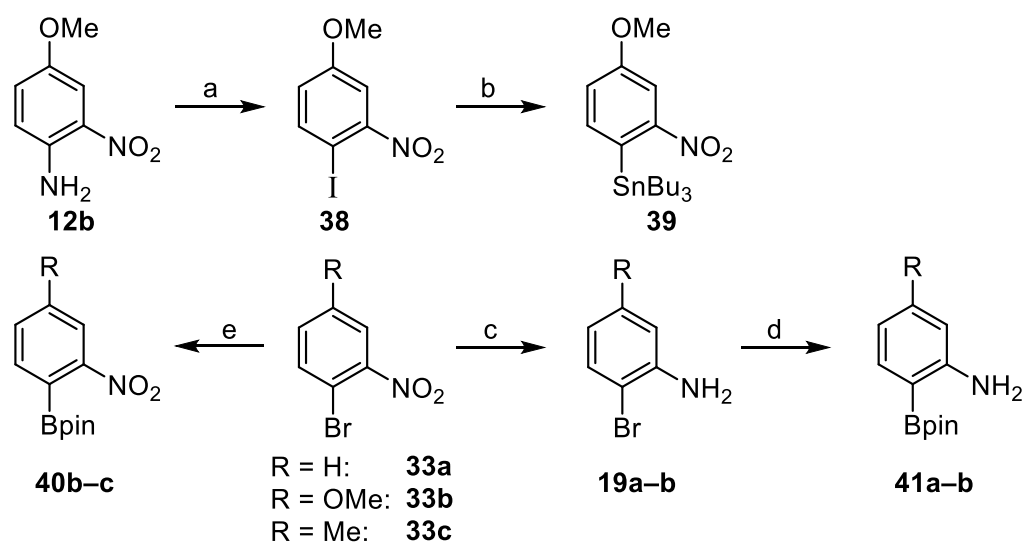
#### *Synthese von ortho,ortho'-Terphenylen*

Gemäß den vorherigen Überlegungen sollte ein helikales Dicinnolin **28** oder **32** aus einem *ortho,ortho'*-Terphenyl herstellbar sein. Dessen Synthese oder die eines tetrasubstituierten Bausteins mit vergleichbaren sterischen und elektronischen Ansprüchen waren zum Zeitpunkt der Arbeit jedoch nicht literaturbekannt. Zur Darstellung wurden daher mehrere Ansätze in Betracht gezogen: Eine *Ullmann*-Kupplung mit Bromiden würde zwar unter harschen Bedingungen, aber ohne weitere Zwischenstufen zum Terphenyl führen. Milder wären *Suzuki*-Kupplungen mit Organoboronsäuren oder -säureestern, bei denen auf viele bestehende Syntheseprotokolle zurückgegriffen werden kann. Ein *ortho*-Nitroterphenyl war bei *Weiß* et al. allerdings nur durch eine *Stille*-Kupplung zugänglich.<sup>[87b]</sup> Trotz der hohen Toxizität von Stannanen sollte diese daher ebenfalls untersucht werden.

Die Synthese der erforderlichen Kupplungsbausteine ist in Schema **15** gezeigt. Ein methoxysubstituiertes Stannan **39** wurde ausgehend vom 2-Nitroanilin **12b** durch eine *Sandmeyer*-ähnliche Reaktion mit Kaliumiodid<sup>[112]</sup> und nachfolgende Pd-katalysierte Stannylierung mit Bis(tributyl)zinn<sup>[107]</sup> erhalten (Schema **15**, Reaktionen **a**, **b**).



### 3. Ergebnisse



**Schema 15:** Darstellung *ortho*-funktionalisierter Bausteine für *Stille*- und *Suzuki*-Kupplungen. a)  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min, dann  $\text{KI}$ , Rückfluss, 2 h (66%); b)  $\text{Sn}_2\text{Bu}_6$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , *o*-Xylol,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 86 h (66%); c) **19a**: kommerziell erhalten, **19b**: **33b**,  $\text{Fe}$ -Pulver,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (3:2), Rückfluss, 2.5 h (89%); d) Tabelle 4; e) Tabelle 5.

**Tabelle 4:** Bedingungen zur Darstellung von *ortho*-Aminoboronsäureestern **41**.

# Anilin, R	Bedingungen	Ausbeute
1 H ( <b>19a</b> )	HBpin, $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{Et}_3\text{N}$ , Dioxan, $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 12–18 h. <sup>[133]</sup>	0–14 % ( <b>41a</b> )
2 H ( <b>19a</b> )	$\text{B}_2\text{Pin}_2$ , $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , KOAc, DMF, $160\text{ }^\circ\text{C}$ , 12 h. <sup>[134]</sup>	- ( <b>41a</b> )
3 OMe ( <b>19b</b> )	HBpin, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , $\text{Et}_3\text{N}$ , Dioxan, $120\text{ }^\circ\text{C}$ , 20 h. <sup>[135]</sup>	41% ( <b>41b</b> )

**Tabelle 5:** Bedingungen zur Darstellung von *ortho*-Nitroboronsäureestern.

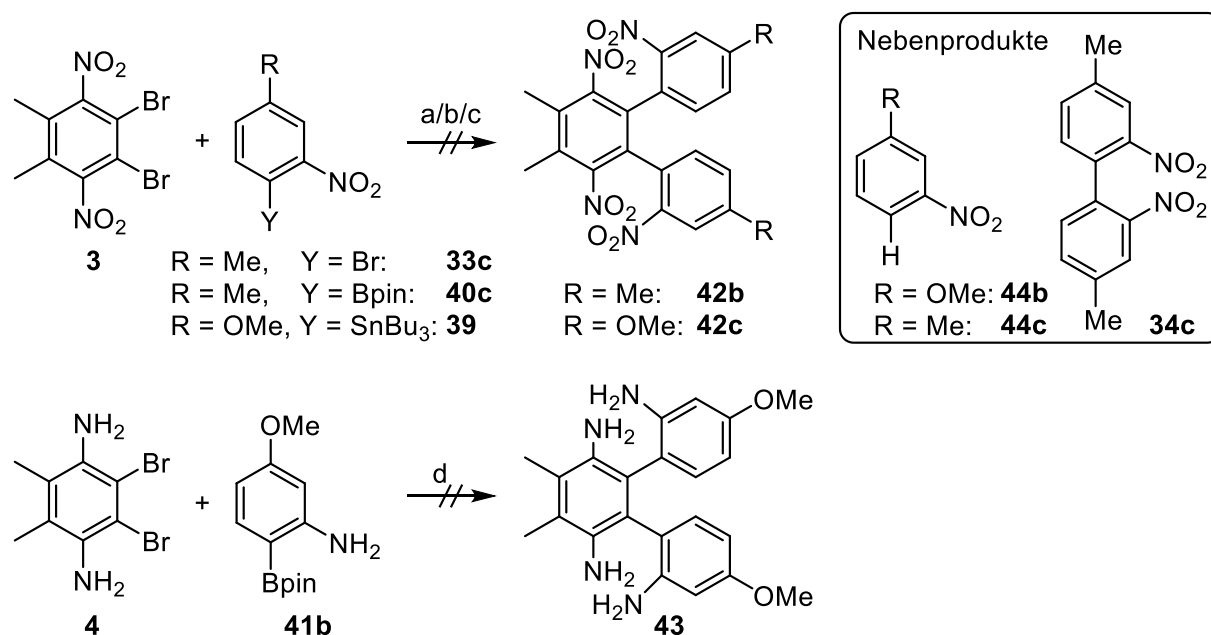
# Nitrobenzol, R	Bedingungen	Ausbeute
1 OMe ( <b>33b</b> )	HBpin, $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , KOAc, Dioxan, $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 18.5 h. <sup>[136]</sup>	7% ( <b>40b</b> )
2 Me ( <b>33c</b> )	$\text{B}_2\text{Pin}_2$ , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , KOAc, Dioxan, $85\text{ }^\circ\text{C}$ , 14 h. <sup>[137]</sup>	64% ( <b>40c</b> )

Zur Synthese von Boronsäurepinakolestern wurden mehrere *Suzuki-Miyaura*-Reaktionen mit Pinakolboran (HBpin) und  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  untersucht. Als Edukte dienten käufliches 2-Bromanilin (**19a**) und das 4-methoxysubstituierte Bromnitrobenzol **19b**, welches durch Reduktion des Nitrobenzols **33b** mit Eisenpulver erhalten wurde (Schema 15, Reaktionen c, d).<sup>[138]</sup> Während die 2-Aminophenylboronsäure (**41a**) nur mit 14% Ausbeute zugänglich war, konnte die *para*-methoxysubstituierte Boronsäure **41b** mit 41% hergestellt werden (Tabelle 4, Einträge 1, 2).

### 3. Ergebnisse

Die Bororganyle zersetzten sich jedoch selbst bei der Lagerung unter Schutzgas im Kühlschrank innerhalb weniger Tage. Als stabiler erwiesen sich die 2-Nitrophenylboronsäurepinakolester **40b–c**, die in literaturbekannten Synthesen mit bis zu 64% Ausbeute erhalten werden konnten (Tabelle 5).<sup>[136-137]</sup> Dabei wirkte sich die Verwendung eines *para*-methylsubstituierten Bromids **33c** positiv auf die erhaltenen Ausbeuten aus.

Nachdem die Bausteine verfügbar waren, wurden die in Schema 16 gezeigten *Ullmann-Stille*- und *Suzuki*-Kupplungen zur Darstellung der *ortho,ortho'*-Terphenyle **42** und **43** untersucht. Als Kupplungspartner dienten das bereits vorliegende Dibromdinitrobenzol **3** und Dibrombenzoldiamin **4**.



**Schema 16:** Syntheseveruche von *ortho,ortho'*-Terphenylen durch *Ullmann*-, *Suzuki*- oder *Stille*-Kupplung. a–c) Tabelle 6, d) Tabelle 7.

**Tabelle 6:** Untersuchte Bedingungen zur Synthese von Tetranitroterphenylen **42**.

#	Nitrobenzol		Bedingungen	Ergebnis
	R	Y		
1	Me	Br ( <b>33c</b> )	Cu-Pulver, DMF, 175 °C, 17 h. <sup>[128]</sup>	70–72% ( <b>34c</b> )
2	Me	Bpin ( <b>40c</b> )	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF/H <sub>2</sub> O (1:1), 80 °C, 14.5 h. <sup>[87c]</sup>	84% ( <b>44c</b> )
3	Me	Bpin ( <b>40c</b> )	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , NaOH, THF/H <sub>2</sub> O (2:1), 100 °C, 39 h. <sup>[139]</sup>	77% ( <b>44c</b> ), 58% ( <b>3</b> )
4	OMe	SnBu <sub>3</sub> ( <b>39</b> )	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , CuI, CsF, DMF, 55 °C, 16.5 h. <sup>[140]</sup>	-
5	OMe	SnBu <sub>3</sub> ( <b>39</b> )	PdCl <sub>2</sub> , P( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> , CuI, CsF, DMF, 45 °C, 24 h, dann 100 °C, 16 h. <sup>[140]</sup>	( <b>44b</b> )

### 3. Ergebnisse

In *Ullmann*-Kupplungen mit aktiviertem Kupferpulver ließ sich lediglich das Dinitrobiphenyl **34c** als Homokupplungsprodukt isolieren (Tabelle 6, Eintrag 1). Seine Entstehung konnte auch durch Vorlegen des Dibromids **3** und langsames Zutropfen einer verdünnten Lösung des Kupplungsbausteins **33c** nicht verhindert werden. In *Suzuki*-Kupplungen wurde das Dibromid **3** z. T. nicht umgesetzt und das protodeboronierte Nebenprodukt **44c** erhalten (Tabelle 6, Einträge 2, 3). Dieses ließ sich auch durch überstöchiometrischen Einsatz des Boronsäureesters **40c** (2.1–2.5 Äq.) nicht verhindern. Ursache wird der starke –M-Effekt der Nitrogruppen und der sterische Anspruch der Reaktanden sein. Im Vergleich zur vorliegenden Reaktion werden in der Literatur *Suzuki*-Kupplungen mit wesentlich weniger sterisch gehinderten Bausteinen beschrieben. Dabei fallen die Ausbeuten ebenfalls mäßig aus; für die Kupplung von 1,2-Diiodbenzol und 2-Nitrophenylboronsäure wird z. B. eine Ausbeute von 37% angegeben.<sup>[125]</sup> Aufgrund dieser Ergebnisse und den von *Weiß* et al. berichteten Schwierigkeiten bei der Kupplung von Nitroverbindungen<sup>[87b]</sup> wurden keine weiteren *Suzuki*-Kupplungen untersucht und stattdessen Versuche zur *Stille*-Kupplung unternommen.

Die Umsetzung von Stannanen mit Iodiden und Bromiden wird z. B. von *Mee* et al. beschrieben.<sup>[140]</sup> Entsprechende Versuche waren jedoch nicht zielführend: In zwei Pd-katalysierten Reaktionen wurde keine Umsetzung der Edukte beobachtet (Tabelle 6, Einträge 4, 5). Daher wurde die Reaktionstemperatur im zweiten Ansatz von 45 °C auf 100 °C erhöht, was zur Protodefunktionalisierung des Stannans (→ **44b**) führte. Die Nitrobausteine ließen sich somit mit keiner der untersuchten Methoden zu einem Tetranitroterphenyl kuppeln.

Eine Alternative besteht in der Darstellung eines Tetraaminoterphenyls (Schema 6, unten). Angelehnt an *Altemöller* et al.<sup>[116]</sup> und *Baccalini* et al.<sup>[141]</sup> wurden Reaktionen mit Pd(OAc)<sub>2</sub>/SPhos oder Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als Katalysator(-system) und verschiedenen Lösungsmittelgemischen durchgeführt (Tabelle 7). DC-Kontrollen zeigten eine Vielzahl an Reaktionsprodukten, weshalb keine Versuche zur Aufarbeitung oder Aufreinigung unternommen wurden. Da der Pinakolboronsäureester **41b** durch seine schnelle Zersetzung nur begrenzt verfügbar war, wurden keine weiteren Versuche unternommen.

### 3. Ergebnisse

**Tabelle 7:** Untersuchte Bedingungen zur Synthese eines Tetraaminoterphenyls.

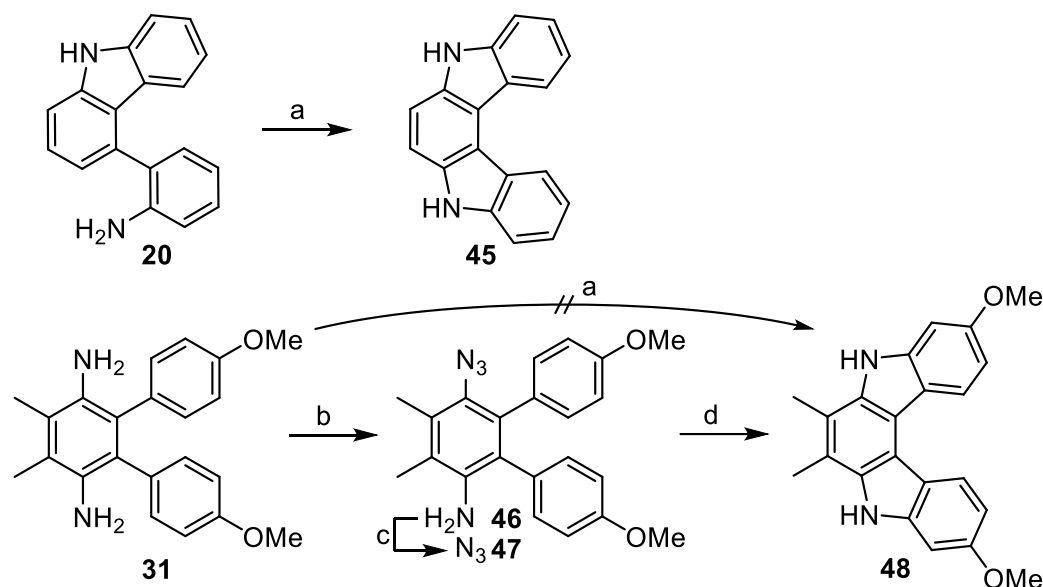
#	Bedingungen	Ausbeute (43)
1	Pd(OAc) <sub>2</sub> , SPhos, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Dioxan/H <sub>2</sub> O (6:1), 80 °C, 14 h. <sup>[116]</sup>	-
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Toluol/H <sub>2</sub> O/EtOH (4:2:1), 95 °C, 15 h. <sup>[141]</sup>	-

Wie zu erwarten erwies sich die Darstellung eines tetrasubstituierten Terphenyls als schwierig und war mit den untersuchten Bedingungen in *Ullmann*-, *Suzuki*- und *Stille*-Kupplungen nicht möglich. Stattdessen wurden Startmaterialien reisoliert oder in erheblichem Umfang Produkte einer Homokupplung und/oder Protodefunktionalisierung erhalten. Grundsätzlich ist es denkbar, dass sich die beschriebenen Reaktionen zur Synthese des gewünschten Terphenyls eignen. Zur Identifizierung geeigneter Reaktionsbedingungen wäre jedoch ein umfangreiches (Hochdurchsatz-) Screening mit anschließender LC-MS/MS-Analyse sinnvoll. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte dies jedoch nicht realisiert werden. Ein helikales pentacyclisches Dicinnolin konnte damit nicht hergestellt und charakterisiert werden.

#### 3.2.4. Synthese von Dihydroindolocarbazolen

Im Fokus dieser Arbeit stand die Synthese und Charakterisierung helikaler Verbindungen mit (mindestens) je einer elektronenreichen und -defizienten Teilstruktur. Ausgehend vom 4-(2-Aminophenyl)-9*H*-carbazol (**20**) bot es sich dennoch an, die Cyclisierung zu helikalen Indolocarbazolen zu untersuchen. Dazu wurde der aktivierte Aromat **20** mit *t*BuONO diazotiert, mit Trimethylazid umgesetzt und nach einem Lösungsmittelwechsel in *o*-Xylol erhitzt.<sup>[102]</sup> Die Reaktion lieferte das 5,8-Dihydroindolo[2,3-*c*]carbazol (**45**; ICz-*p*2) in einer guten Ausbeute von 71% (Schema **17**, oben).

### 3. Ergebnisse



**Schema 17:** Synthese helikaler Dihydroindolocarbazole. a) *t*BuONO, N<sub>3</sub>-SiMe<sub>3</sub>, MeCN, 0 °C bis RT, 3 h, dann *o*-Xylol, 190 °C, 15 h (**45**: 71%); b) NaNO<sub>2</sub>, HOAc/H<sub>2</sub>O (2:1), 0 °C, 2 h, dann NaN<sub>3</sub>, 0 °C bis RT, 15 h (81%); c) siehe b (58%); d) *o*-Xylol, 150 °C, 15.5 h (88%).

Demgegenüber gelang eine entsprechende Cyclisierung des Diaminoterphenyls **31**<sup>11</sup> durch Erhitzen nach Umsetzung mit Trimethylsilylazid<sup>[102]</sup> nicht (Schema **17**, unten, Reaktion **a**). Es wurden 83% des Edukts reisoliert, was auf eine nicht hinreichende Aktivierung des Terphenyls deutet. Es konnte jedoch, ähnlich zum [3,2-*a*]-IP (vgl. Schema **6**, Kapitel **3.2.1.**), in zwei Stufen mit passablen Ausbeuten von 81% und 58% in das Diazid **47** und thermisch in das Helicen **48** überführt werden.<sup>[87c],12</sup> Auch die beiden Azidzwischenstufen sind nach den Gleichungen **3.1** und **3.2** stabil genug zur (vorsichtigen) Handhabung.

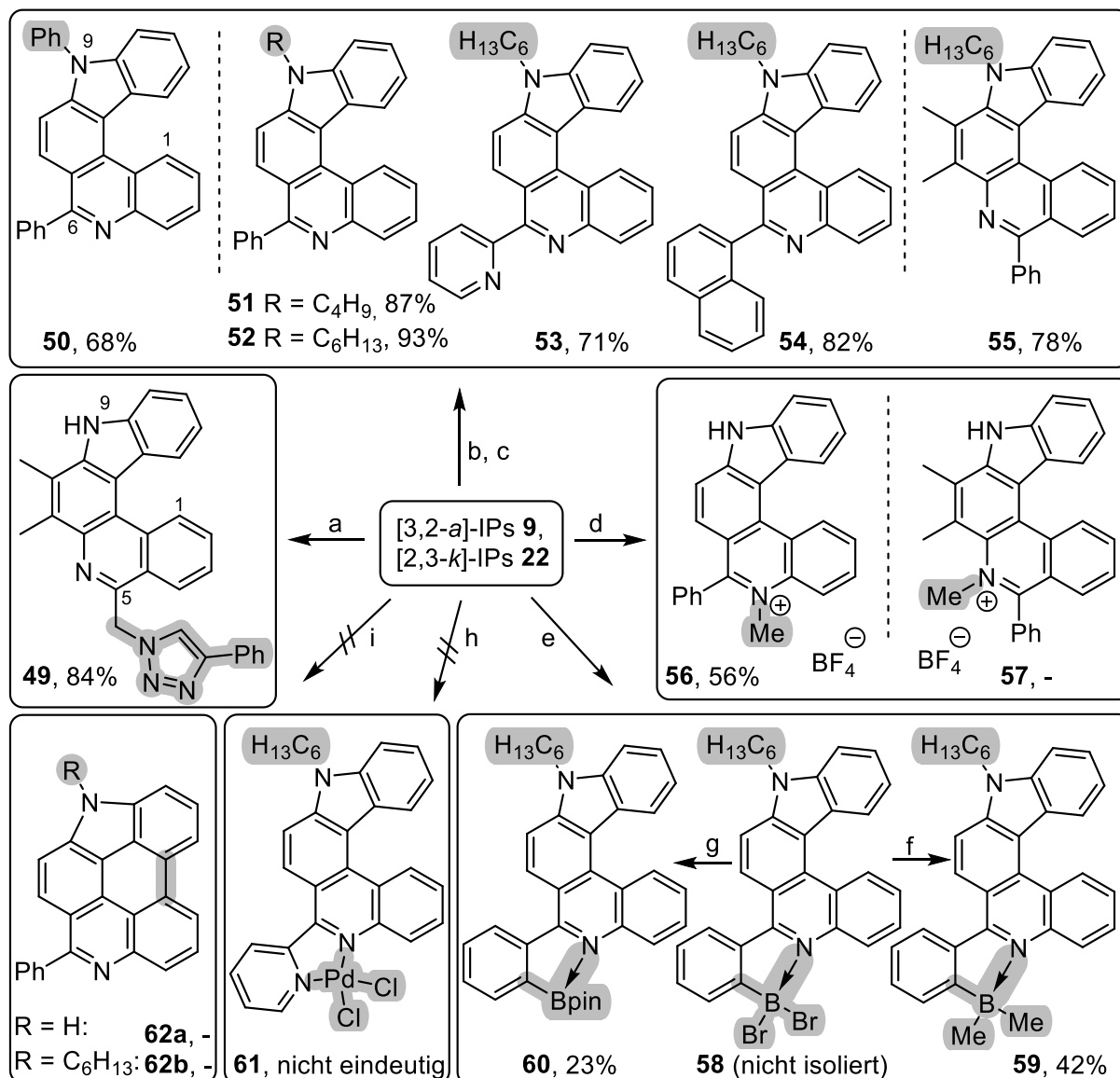
ICz-*p*2 (**45**) ist literaturbekannt und gut charakterisiert.<sup>[34a,36a]</sup> Daher eignet es sich hervorragend zum Vergleich der berechneten elektronischen und gemessenen optischen Eigenschaften der verschiedenen Aza[5]helicene; die Konsequenzen des Austauschs einer Pyrrol- durch eine Pyridin- oder Pyridazineinheit im Helicengerüst können nun direkt aufgezeigt werden (siehe Kapitel **3.5.**). Zudem zeigt die Darstellung des unsubstituierten ICz-*p*2 (**45**) sowie seines alkylierten Derivats **48** die breite Nutzbarkeit der Synthesestrategie auf.<sup>[99b]</sup>

<sup>11</sup> Siehe Schema **13** zur Darstellung.

<sup>12</sup> Mechanistische Details zur Cyclisierung von Aminen über Azide wurden in Kapitel **3.2.1.** beschrieben.

## 3.2.5. Folgetransformationen

In den beiden Kapiteln 3.2.1. und 3.2.2. wurde die erfolgreiche Synthese von [3,2-*a*]- und [2,3-*k*]-IPs und ihre Derivatisierung in 5- bzw. 6-Position beschrieben. Für Anwendungen ist die Modulation ihrer Eigenschaften durch Folgetransformationen von großem Interesse (vgl. Einleitung, Kapitel 1.1.1.). Daher wurden verschiedene Modifikationen am Helicengerüst und an den Substituenten untersucht (Schema 18).<sup>[99b]</sup>



**Schema 18:** Modifikation von [3,2-*a*]- und [2,3-*k*]-IPs. a) **9e**, Phenylacetylen, kat. CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, (+)-Natrium-L-Ascorbat, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF/H<sub>2</sub>O (1:2:1), RT, 67 h; b) **22h**, PhBr, kat. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, [(*t*Bu)<sub>3</sub>PH]BF<sub>4</sub>, Na, NaH, *t*BuOH, *o*-Xylol, 140 °C, 14.5 h; c) **22h**, **22m**, **22n** oder **9h**, BuBr oder *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br, KOH, DMF, 80 °C, 18–19 h; d) **22h** oder **9h** Me<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, RT, 70 h; e) **52**, BBr<sub>3</sub>, DIPEA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50 °C, 3.5–4 h (nicht isoliert); f) Et<sub>3</sub>N, dann AlMe<sub>3</sub> (2M in Toluol), RT, über Nacht; g) Et<sub>3</sub>N, dann Pinakol, 50 °C, über Nacht; h) PdCl<sub>2</sub>, Aceton, 65 °C, 18 h; i) siehe Tabelle 8.

### 3. Ergebnisse

In Bereichen wie der Bio-<sup>[142]</sup> und Polymerchemie<sup>[143]</sup> ist die **Click-Reaktion** eine wertvolle, bewährte und milde Methode, um externe Funktionalitäten einzuführen. Um zu zeigen, dass sich die dargestellten IPs hierfür eignen, wurde das 5-(Azidomethyl)-7,8-dimethyl-9*H*-indolo[3,2-*a*]phenanthridin (**9e**) einer Kupfer(I)-katalysierten *Huisgen*-Cycloaddition mit Phenylacetylen<sup>[64]</sup> unterworfen. Das Triazol **49** wurde in einer guten Ausbeute von 84% erhalten (Schema **18**, Reaktion **a**).

Eine zweite Modifikation ist die ***N*-Alkylierung und *N*-Arylierung des Pyrrolstickstoffs** (Schema **18**, Reaktionen **b**, **c**), welche gleichsam als Schützung betrachtet werden kann. Sie führt zu veränderten elektronischen Eigenschaften der Verbindungen und ist damit auch für eine mögliche Verwendung der Azahelicene in der Optoelektronik relevant (vgl. Abb. **6**, Kapitel **1.1.1.**).<sup>[35a]</sup> Die Arylierung wurde am phenylsubstituierten [3,2-*a*]-IP **9h** und [2,3-*k*]-IP **22h** untersucht und erforderte überraschenderweise sehr ausgewählte und harsche Bedingungen. In Ansätzen mit Phenyliodid, -fluorid oder -bromid und NaH, Carbonaten oder KOH als Base erfolgte keine Reaktion (Tabelle **8**, Einträge **1–6**). Erst die in einer Patentvorschrift beschriebene Pd-katalysierte *Buchwald-Hartwig*-Aminierung mit *in-situ* generiertem *t*BuONa lieferte das 6,9-Diphenyl-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (**50**) in 68% Ausbeute (Tabelle **8**, Eintrag **7**).<sup>[144]</sup>

**Tabelle 8:** Untersuchte Bedingungen zur *N*-Arylierung der phenylsubstituierten IPs.

#	IP	Bedingungen	Ergebnis
1	<b>9h</b>	PhI, L-Prolin, CuI, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 110 °C, DMSO, 65 h. <sup>[145]</sup>	92% Edukt
2	<b>9h</b>	PhI, LiCl, CuI, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 150 °C, DMF, 64 h. <sup>[146]</sup>	-
3	<b>9h</b>	PhI, NaH, DMF, 160 °C, 7 h. <sup>[147]</sup>	97% Edukt
4	<b>9h</b>	PhF, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 120 °C, über Nacht. <sup>[148]</sup>	45% Edukt
5	<b>22h</b>	PhF, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 80 °C, 76 h. <sup>[148]</sup>	Edukt
6	<b>22h</b>	PhBr, KOH, DMF, 80 °C, 76 h. <sup>[149]</sup>	83% Edukt
7	<b>22h</b>	PhBr, kat. Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , [( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub> , Na, NaH, <i>t</i> BuOH, <i>o</i> -Xylol, 140 °C, 14.5 h. <sup>[144]</sup>	68% ( <b>50</b> )

Im Gegensatz dazu gelang die Alkylierung mehrerer Verbindungen (→ **51–55**) schon unter milderer Bedingungen (KOH, DMF, 80 °C; Schema **18**, Reaktion **c**).<sup>[149]</sup> Weiterhin waren die Ausbeuten mit 71% bis 93% besser als für die Arylierung.

### 3. Ergebnisse

Die ***N*-Alkylierung am Pyridinstickstoff** führt zu Kationen, die in wässrigen Medien besser als ihre neutralen Pendants löslich sein dürften. Einige Pyridiniumverbindungen, darunter auch helikale, sind biologisch aktiv und werden im Bioimaging oder als Therapeutika eingesetzt (vgl. Kapitel 1.1.2.).<sup>[28,55]</sup> Vor diesen Hintergründen sollten die IPs **9h** und **22h** *N*-methyliert werden (Schema 18, Reaktion d). Dies erwies sich als herausfordernd; bei Umsetzung mit dem Standardreagenz Methyljodid wurde selbst in einer Druckreaktion kein Produkt beobachtet (Tabelle 9, Einträge 1–5).<sup>[150]</sup> Entsprechende Schwierigkeiten bei der Alkylierung eines 5,10-Diaza[5]helicens werden auch von Zhang et al. berichtet.<sup>[151]</sup> Nach einem Protokoll der Gruppe konnte das [2,3-*k*]-IP **22h** mit dem Meerwein-Reagenz ( $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ ) in 56% Ausbeute methyliert werden ( $\rightarrow$  **56**); nicht aber das [3,2-*a*]-IP **9h** (Tabelle 9, Einträge 6, 7). Die beiden IP-Typen zeigen damit eindeutig unterschiedliches Reaktionsverhalten, welches in der Position des Pyridinstickstoffs begründet sein muss. Entsprechende Untersuchungen und Folgerungen werden im Abschnitt zur Charakterisierung der Verbindungen weiter ausgeführt (siehe Kapitel 3.5.).

**Tabelle 9:** Untersuchte Bedingungen zur *N*-Methylierung der phenylsubstituierten IPs.

#	IP	Bedingungen	Ergebnis
1–3	<b>9h</b>	MeI, NaHCO <sub>3</sub> , DMF, 37 °C/ 80 °C/ 120 °C, 22–23.5 h. <sup>[150a]</sup>	89% Edukt
4	<b>9h</b>	MeI, NaHCO <sub>3</sub> , MeCN, 90 °C, Druckrohr, 136 h. <sup>[150b]</sup>	quant. Edukt
5	<b>22h</b>	MeI, NaHCO <sub>3</sub> , DMF, 80 °C, 27 d. <sup>[150a]</sup>	quant. Edukt
6	<b>9h</b>	Me <sub>3</sub> O <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , RT, 21 h. <sup>[151]</sup>	92% Edukt
7	<b>22h</b>	Me <sub>3</sub> O <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , RT, 70 h. <sup>[151]</sup>	56% ( <b>56</b> )

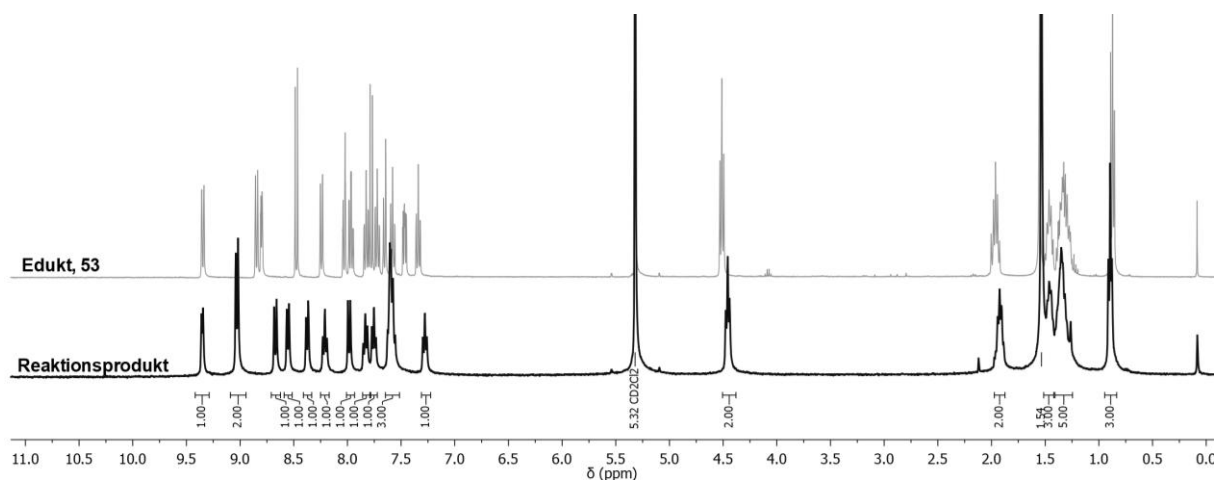
Organoborane haben sich als wichtige vielseitige Verbindungen in organischen Synthesen (*Matteson*-Homologisierung<sup>[152]</sup>, Kreuzkupplungen<sup>[87c]</sup> etc.) und Anwendungen wie dem Fluoreszenzimaging<sup>[153]</sup> oder als biomedizinische Polymere erwiesen.<sup>[154]</sup> Einige B,N-haltige Helicene zeigen zudem verbesserte Fluoreszenz- und CPL-Eigenschaften.<sup>[155]</sup> Die vorliegenden IPs sollten sich besonders einfach durch eine stickstoffdirigierte Borylierung modifizieren lassen und die entstehenden *Lewis*-Säure/Base-Komplexe veränderte elektronische und optische Eigenschaften aufweisen. Daher wurde das *N*-alkylierte phenylsubstituierte [2,3-*k*]-IP **52** in einer **intramolekularen elektrophilen C–H Borylierung** mit Bortribromid zum Dibromoboran **58** umgesetzt und *in situ* in die (luft-)stabilen Boronate **59** und **60** überführt (Schema 18, Reaktionen e–g).<sup>[156]</sup>



### 3. Ergebnisse

Das Dibromboran **58** wurde vermutlich nicht quantitativ gebildet; die Ausbeuten der Boronate fielen mit 23% und 42% mäßig aus. Die erhaltenen Produktmengen waren dennoch ausreichend, um die Zielverbindungen zu charakterisieren (siehe Kapitel 3.5.).

Weitere Möglichkeiten zum Erhalt neuer Eigenschaften eröffnen sich durch die Komplexierung von Helicenen mit Metallionen. Die Produkte finden z. B. als CPL-Materialien,<sup>[36c]</sup> Säure-Base-Schalter<sup>[157]</sup> oder selbst-assemblierende Systeme Anwendung.<sup>[158]</sup> Daher sollte das hexylgeschützte 2-pyridinsubstituierte [2,3-*k*]-IP **53** in einen **Helicen-Metall-Komplex 61** überführt werden (Schema **18**, Reaktion **h**). In einem ersten Ansatz wurde es mit  $K_2PtCl_4$  in EtOH bei 80 °C erwärmt. Dabei wurde keine Komplexierung beobachtet und das Helicen nach 18 h unverändert reisoliert. Das Erhitzen auf 80 °C mit  $PdCl_2$  in Aceton führte hingegen zu einem orangen Feststoff, welcher schlechter als das Edukt löslich war und durch Filtration des Reaktionsgemischs isoliert werden konnte. Im NMR-Spektrum sind wie zu erwarten insbesondere die Signale im aromatischen Bereich verschoben (siehe Abb. **10**). Massenspektrometrisch ließ sich der Komplex jedoch nicht nachweisen, weshalb nicht gesichert von seiner Bildung ausgegangen werden kann.



**Abb. 10:** Überlagerte NMR-Spektren des hexylgeschützten 2-pyridinsubstituierten [2,3-*k*]-IPs **53** und der erhaltenen Verbindung nach Erwärmen mit  $PdCl_2$  in Aceton.

### 3. Ergebnisse

Zuletzt wurden Versuche zur intramolekularen dehydrierenden Kupplung der beiden in der Bay-Region gegenüberliegenden C-Atome unternommen (Schema **18**, Reaktion **i**). Die Reaktion kann als **oxidative Kupplung oder Scholl-artige Cyclisierung** aufgefasst werden und über einen ionischen oder radikalischen Mechanismus ablaufen.<sup>[159]</sup> In der Literatur kommen dafür gängige Oxidationsmittel wie Phenyliod(III)bis(trifluoracetat) (PIFA),<sup>[160]</sup> 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ)<sup>[161]</sup> oder Eisen(III)-chlorid<sup>[162]</sup> zum Einsatz. Damit konnte jedoch weder für das phenylsubstituierte [2,3-*k*]-IP **22h**, noch sein hexylgeschütztes Derivat **52** eine Ringschlussreaktion beobachtet oder ein identifizierbares Reaktionsprodukt erhalten werden (Tabelle **10**). Weitere Versuche wurden aufgrund der unzähligen anderen möglichen Reaktionsbedingungen (siehe z. B. eine Übersicht von *Grzybowski et al.*<sup>[159]</sup>) nicht unternommen.

**Tabelle 10:** Untersuchte Bedingungen zur Cyclisierung phenylsubstituierter [2,3-*k*]-IPs.

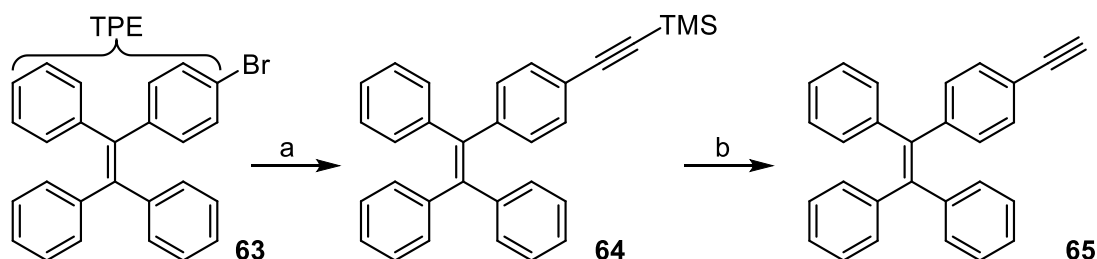
#	IP	Bedingungen	Ergebnis
1	<b>22h</b>	PIFA, BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 0 °C bis RT, über Nacht. <sup>[160]</sup>	-
2	<b>22h</b>	TfOH, DDQ, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 0 °C bis RT, über Nacht. <sup>[161]</sup>	-
3	<b>22h/ 53</b>	Methansulfonsäure, DDQ, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , RT, 15.5–70 h. <sup>[161]</sup>	≥ 79% Edukt
4	<b>53</b>	FeCl <sub>3</sub> , MeNO <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 0 °C bis RT, über Nacht. <sup>[162]</sup>	48% Edukt

### 3. Ergebnisse

#### 3.3. Synthese von Helicen-AIE-Konjugaten

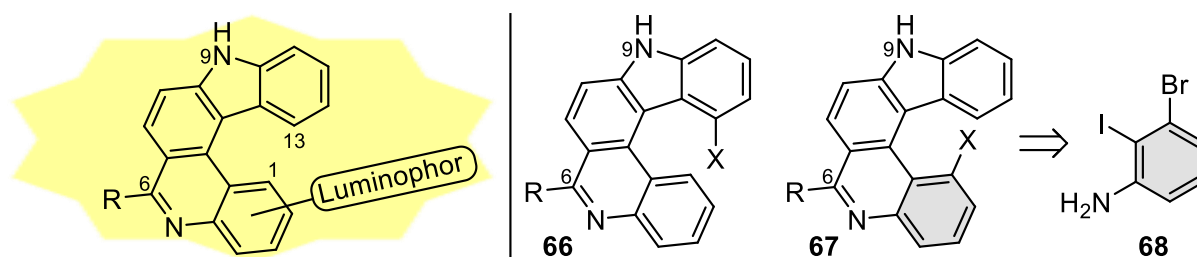
Wie einleitend beschrieben ist die induzierte oder verstärkte Emission von Molekülen bei ihrer Aggregation (AIE/ AEE) von großem Vorteil für optische und biologische Anwendungen (vgl. Kapitel 1.2.2.). Shen et al. zeigten, dass die AIE-Eigenschaften von Carbohelicenen durch die Konjugation mit einem geeigneten Luminophor wie Tetraphenylethylen (TPE) moduliert und verbessert werden können.<sup>[24a]</sup> Damit stellt sich die Frage, ob dies auch für die vorliegenden Azahelicene möglich ist.

Als Luminophor wurde ebenfalls TPE gewählt. Sein Acetylderivat **65** ließ sich nach literaturbekannter Route durch eine *Sonogashira*-Kupplung von kommerziell erhältlichem Bromtriphenylvinylbenzol (**63**) und Trimethylsilylacetylen (TMSA) ( $\rightarrow$  **64**)<sup>[163]</sup> und nachfolgende Entschützung herstellen (Schema 19).<sup>[164]</sup>



**Schema 19:** Synthese von TPE-Acetylen. a) CuI, PPh<sub>3</sub>, TMSA, THF/Et<sub>3</sub>N/Piperidin (5:4:1), 60 °C, 38.5 h; b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH, RT, 18 h (95% über zwei Stufen).

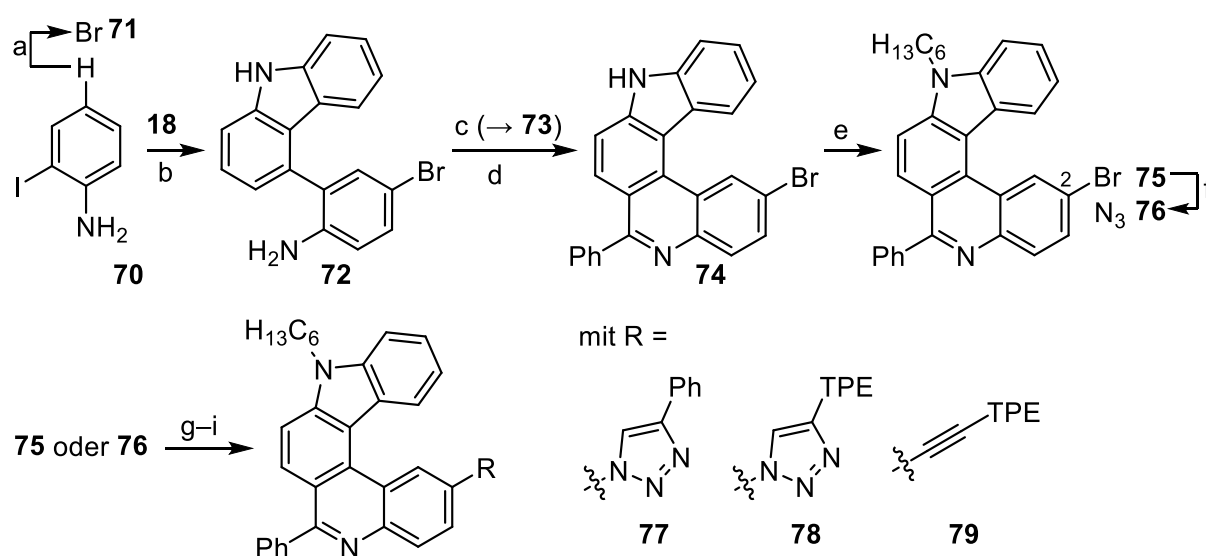
Die Fluoreszenzeigenschaften der Helicen-AIE-Konjugate hängen von der Art des Helicens und des Luminophors, aber auch der Verknüpfung und ihrer Position ab.<sup>[24a]</sup> Für die IPs sind Anknüpfungen über den Pyrrol-Stickstoff, den Substituenten R oder die aromatischen Ringe denkbar. Von Interesse wäre insbesondere ein Luminophor in 1- oder 13-Position, da dies die sterische Hinderung, d. h. die Halbwertszeit der Enantio-merisierung erhöhen sollte und nach Racematspaltung des Konjugats zu messbaren CPL-Eigenschaften führen könnte (Schema 19).



**Schema 19:** Konzeptionelle Überlegung zur Synthese von Helicen-Konjugaten am Beispiel des [2,3-*k*]-IPs **22** (X: geeigneter Substituent wie Br oder N<sub>3</sub>).

### 3. Ergebnisse

Ein geeigneter Helicenvorläufer war unter Beibehaltung des in dieser Arbeit entwickelten Synthesekonzepts jedoch nicht realisierbar: Für eine Modifikation auf der Carbazolseite ( $\rightarrow$  **66**) wäre eine neue Syntheseroute erforderlich. Ein 1-funktionalisiertes IP ( $\rightarrow$  **67**) ließe sich ausgehend von 3-Brom-2-iodanilin (**68**) herstellen, welches durch seinen hohen Preis<sup>13</sup> und schwere synthetische Zugänglichkeit als Grundbaustein nicht in Frage kam. Für eine erste Einschätzung, ob und wie sich die Konjugation mit Lumino-phoren auf die Fluoreszenzeigenschaften der IPs auswirken würde, wurde deshalb das 2-bromierte [2,3-*k*]-IP **75** hergestellt. Dies konnte ausgehend von 2-Iodanilin (**70**) leicht über das bestehende Synthesekonzept realisiert werden (Schema **20**, oben).



**Schema 20:** Synthese von 2-substituierten [2,3-*k*]-IPs und AIE-Konjugaten. a) NBS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C bis RT, 18.5 h (81%); b) 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9*H*-carbazol (**18**), kat. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Dioxan/H<sub>2</sub>O (6:1), 100 °C, 19 h (53%); c) BzCl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 1 h, dann RT, über Nacht (85%); d) POCl<sub>3</sub>, PhNO<sub>2</sub>, 150 °C, 15 h (71%); e) *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br, KOH, DMF, 80 °C, 17.5 h (96%); f) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 1 h, dann TosN<sub>3</sub> (**69**), -78 °C bis RT, über Nacht (71%); g) Phenylacetylen, kat. CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, (+)-Natrium-L-Ascorbat, THF/H<sub>2</sub>O (1:1), 0 °C bis RT, 64 h (**77**, 20%); h) TPE-Acetylen **65**, kat. CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, (+)-Natrium-L-Ascorbat, THF/H<sub>2</sub>O (3:1), 0 °C bis RT, 64 h (**78**, 23%); i) TPE-Acetylen **65**, kat. PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, kat. CuI, THF/Et<sub>3</sub>N (1:1), 60 °C, 31 h (**79**, 77%).

<sup>13</sup> 128,00€/g, Avantor, 17.07.2025.

### 3. Ergebnisse

2-Iodanilin (**70**) wurde dazu unter Ausnutzung des dirigierenden Effekts (+M/-I) der Aminogruppe mit *N*-Bromsuccinimid (NBS)<sup>[165]</sup> selektiv *para*-bromiert (→ **71**, 81%). Die *Suzuki*-Kupplung<sup>[37d]</sup> mit dem bekannten Carbazol-Boronsäureester **18** lieferte ein Anilin **72**, welches wie zuvor mit Benzoylchlorid (BzCl) in ein *N*-Acylamin **73** überführt und in Gegenwart von POCl<sub>3</sub> cyclisiert<sup>14</sup> werden konnte (→ **74**).<sup>[37e,105]</sup> Die Ausbeuten fielen bei diesen Stufen gegenüber dem nichtbromierten Phenylderivat **22h** etwas geringer aus, was auf die desaktivierende Wirkung des Broms bei den Reaktionen und eine schlechtere Löslichkeit der Verbindungen zurückzuführen ist. Eine nahezu quantitative hexyl-Schützung (→ **75**)<sup>[149]</sup> gefolgt von einem Li/Br-Austausch mit *n*-BuLi und der Umsetzung mit Tosylazid **69**<sup>[64]</sup> lieferten ein 2-Azido-IP **76**. Das benötigte Tosylazid **69** war mit sehr guter Ausbeute (94%) aus *para*-Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumazid zugänglich.<sup>[166]</sup>

Die Helicen-Konjugate wurden abschließend in zwei verschiedenen Ansätzen realisiert. *Click*-Reaktionen<sup>[64]</sup> mit dem Azid **76** lieferten ein triazolverbrücktes Phenyl- und TPE-Derivat **77** bzw. **78** (Schema **20**, unten). Die Ausbeuten fielen dabei mit 20–23% gering aus. Ursache sind eine schlechtere Löslichkeit der Verbindungen, aber auch Verluste bei der Aufreinigung zum Erhalt reiner Zielverbindungen. Eine *Sonogashira*-Kupplung<sup>[24a]</sup> lieferte weiterhin das ethinverbrückte TPE-Helicen-Konjugat **79** mit einer guten Ausbeute von 77%. Damit konnten drei verschiedene Helicen-Konjugate erfolgreich synthetisiert werden.<sup>[99b]</sup>

---

<sup>14</sup> Detailliertere Ausführungen zur Amidbildung und Cyclisierung sind in den vorhergehenden Kapiteln, insbesondere **3.2.1.** beschrieben.

### 3. Ergebnisse

#### 3.4. Synthese von Aza[7]helicenen

Überlegungen zur Darstellung von Aza[7]helicenen wurden einleitend dargelegt (siehe Kapitel 3.1.). Im nachfolgenden Abschnitt 3.4.1. werden zwei Syntheserouten beschrieben, die den Aufbau eines *ortho,ortho'*-funktionalisierten Biphenyls verfolgen. Von Vorteil wäre, dass dieses zu verschiedenen Kernbausteinen cyclisiert werden könnte. In Kapitel 3.4.2. wird schließlich die in dieser Arbeit zielführende Strategie zur Synthese von Aza[7]helicenen beschrieben: Die selektive Halogenierung von Carbazol, doppelte *Suzuki*-Kupplung zum Oligophenyl und dessen Cyclisierung.

##### 3.4.1. Vorversuche zur Synthese von Kernbausteinen

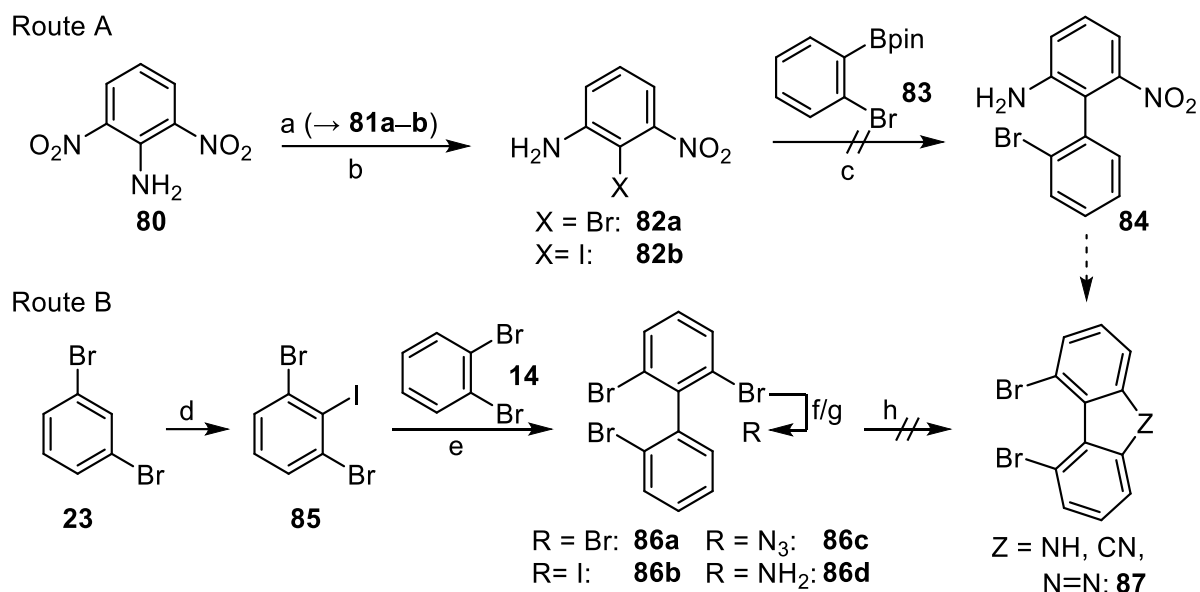
Tricyclische Kernbausteine **87** sollten über das *ortho*-funktionalisierte Nitrobiphenyl **84** zugänglich sein. Seine Cyclisierung durch eine *Cadogan*-Reaktion und Bromierung durch eine *Sandmeyer*-Reaktion würden z. B. zu 4,5-Dibromcarbazol (**87**, Z = NH) führen (Schema 21, oben: Route A). Um dies zu untersuchen, wurde 2,6-Dinitroanilin (**80**) nach einer in der Arbeitsgruppe *Podlech* etablierten Vorgehensweise<sup>[87b]</sup> in *Sandmeyer*- und *Sandmeyer*-ähnlichen Reaktionen halogeniert ( $\rightarrow$  **81a-b**) und zum Brom- bzw. Iodanilin **82a-b** reduziert.<sup>[167]</sup> Die Ausbeuten waren wie von *Weiß* beobachtet<sup>[87b]</sup> für die Bromide deutlich höher als für die Iodide (89% und 81% vs. 65% und 39%). Für die Synthese des Biphenyls **84** wurden *Suzuki*-Kupplungen mit dem Boronsäureester **83** unternommen (Schema 21, Reaktion c, und Tabelle 11).

Die untersuchten Bedingungen werden in der Literatur für Kupplungen des Boronsäureesters **83** mit elektronendefizienten Arylbromiden oder -iodiden aufgeführt. Sowohl Versuche mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>[168]</sup> oder Pd(OAc)<sub>2</sub> und PPh<sub>3</sub> als Präkatalysatorsystem<sup>[114]</sup> als auch palladium- und platinkatalysierte Reaktionen mit Aliquat 336<sup>15</sup> als Phasentransferkatalysator<sup>[169]</sup> führten jedoch zu vielen nicht identifizierbaren Nebenprodukten (DC-Kontrolle, Säulenchromatographie) (Tabelle 11, Einträge **1a-2b**). Testweise wurde eine *Suzuki*-Kupplung durchgeführt und das Rohprodukt ohne Aufreinigung in einer *Cadogan*-Reaktion<sup>[88c]</sup> umgesetzt (Tabelle 11, Eintrag **3b**). Auch dies führte nicht zum gewünschten Biphenyl **84**, sodass **Route A** nicht weiterverfolgt wurde.

---

<sup>15</sup>Auch: *Starks'* Reagenz; Mischung aus Trioctylmethylammoniumchlorid mit weiteren quartären Ammoniumsalzen.

### 3. Ergebnisse



**Schema 21:** Versuche zur Synthese eines Kernbausteins **87** aus *ortho*-funktionalisierten Biphenylen. a) 1. NaNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 70 °C, dann Dinitroanilin, HOAc, 30–40 °C, 30 min bis 1 h, 2. CuBr, HBr, 70 °C, 15 min (**81a**: 89%), oder KI, H<sub>2</sub>O, 70 °C, 30 min (**81b**: 65%); b) Fe-Pulver, konz. HOAc, Rückfluss, 3 h (**82a**: 81%, **82b**: 39%); c) Tabelle **11**; d) 1. *n*-BuLi, DIPA, THF, –78 °C, 15 min, 2. 1,3-Dibromobenzol (**23**), –78 °C, 2 h 15 min, 3. I<sub>2</sub>, –78 °C bis RT, 16 h (76%); e) 1. *t*BuLi, THF, –100 °C, 2. –78 °C, 1 h, 3. 1,2-Dibromobenzol (**14**), –78 °C bis RT, 16 h (90%); f) *n*-BuLi, THF, –78 °C, 5 min, dann I<sub>2</sub>, –78 °C bis RT, 16 h (**86b**: 87%); g) *n*-BuLi, THF, –78 °C, 10 min, dann TosN<sub>3</sub>, –78 °C bis RT, 14 h (**86c**: 55%); h) Tabelle **12**.

**Tabelle 11:** Untersuchte Bedingungen zur Biphenylsynthese **84** durch *Suzuki*-Kupplung.

#	Nitroanilin, X	Bedingungen	Ergebnis
1a	Br ( <b>82a</b> )	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Aliquat 336, Toluol/H <sub>2</sub> O (2:1), 90 °C, 15 h. <sup>[169]</sup>	-
2a	Br ( <b>82a</b> )	Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Aliquat 336, Toluol/H <sub>2</sub> O (2:1), 90 °C, 18 h. <sup>[169]</sup>	Edukt
1b	I ( <b>82b</b> )	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , KOAc, Dioxan/H <sub>2</sub> O (4:1), 95 °C, 14.5 h. <sup>[168]</sup>	-
2b	I ( <b>82b</b> )	Pd(OAc) <sub>2</sub> , PPh <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Toluol/H <sub>2</sub> O/EtOH (10:1:2), 100 °C, 19 h. <sup>[114]</sup>	-
3b	I ( <b>82b</b> )	Siehe 2b, dann PPh <sub>3</sub> , 1,2-DCB, 190 °C, 21 h. <sup>[88c]</sup>	-

Carbazol ist aus *ortho*-funktionalisierten Verbindungen wie Brom-,<sup>[170]</sup> Iod-<sup>[112]</sup>, Amino-<sup>[103b]</sup> oder Azidobiphenylen<sup>[98a,170]</sup> erhältlich. In **Route B** wurde untersucht, ob sich das dreifach *ortho*-funktionalisiertes Biphenyl **86** entsprechend cyclisieren lässt. Dafür wurde 1,3-Dibromobenzol (**23**) mit *in situ*-erzeugtem Lithiumdiisopropylamin (LDA) *ortho*-metalliert und iodiert.<sup>[171]</sup>

### 3. Ergebnisse

Die Kupplung mit 1,2-Dibrombenzol (**14**) ergab das Tribrombiphenyl **86a** (Schema **21**, Reaktionen **d**, **e**).<sup>[172]</sup> Ein selektiver Br/I-Austausch lieferte anschließend das Dibrom-6-iodbiphenyl **86b**;<sup>[173]</sup> ein selektiver Br/Li-Austausch mit *n*-BuLi und nachfolgender Transmetallierung mit Tosylazid das 2-Azidodibrombiphenyl **86c** (Schema **21**, Reaktionen **f**, **g**).<sup>[173]</sup> Die beschriebenen Stufen gelangen mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Die abschließende Cyclisierung des Bromids, Iodids oder Azids **86a–c** zum Carbazol **87** konnte jedoch nicht realisiert werden (Schema **21**, Reaktion **h** und Tabelle **12**).

**Tabelle 12:** Untersuchte Bedingungen zur Synthese des 4,5-Dibromcarbazols **87**.

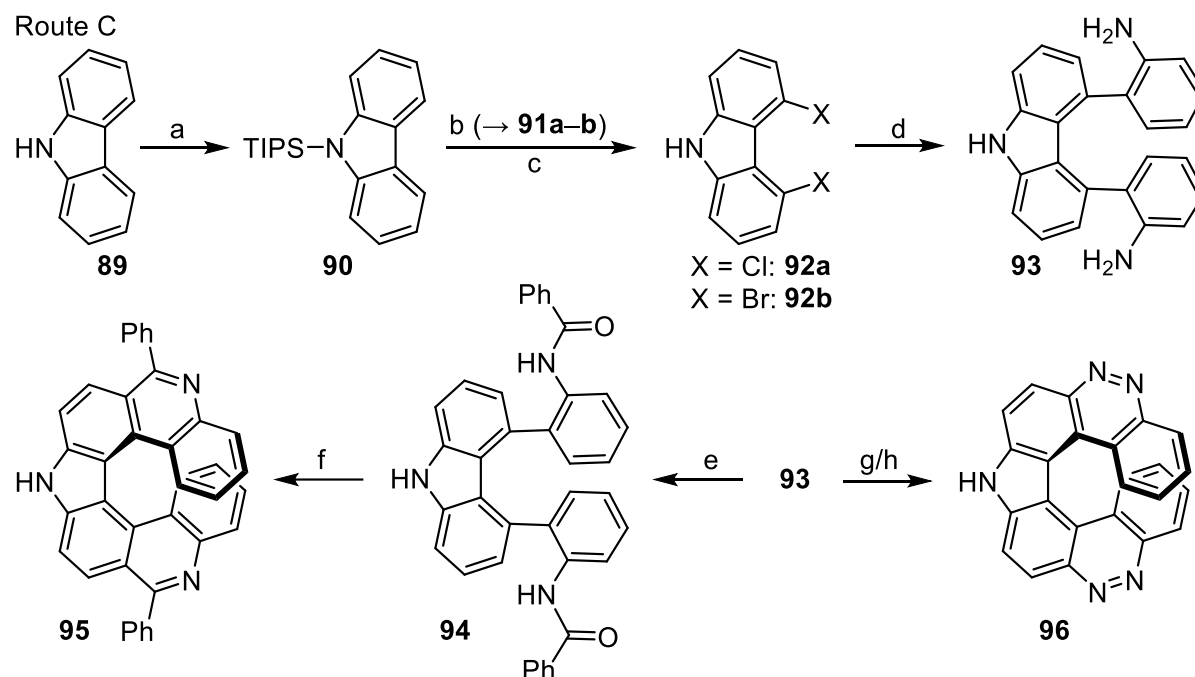
#	Biphenyl, R	Bedingungen	Ergebnis
1	Br ( <b>86a</b> )	A-21.CuI (5–10 mol%), 3 Å oder 4 Å MS, NaN <sub>3</sub> (2–3 Äq.), DMF, 150 °C, 69–86 h. <sup>[170]</sup>	46–61% Edukt, 9–20% Amin ( <b>86d</b> )
2	Br ( <b>86a</b> )	A-21.CuI (5 mol%), 3 Å MS, NaN <sub>3</sub> (3 Äq.), <i>o</i> -Xylol, 150 °C, 86 h. <sup>[170]</sup>	98% Edukt
3	I ( <b>86b</b> )	A-21.CuI (5 mol%), 4 Å oder 3 Å MS, NaN <sub>3</sub> (3 Äq.), DMF, 160 °C, 86 h. <sup>[170]</sup>	0–30% Edukt
4	N <sub>3</sub> ( <b>86c</b> )	<i>o</i> -Xylol, 150 °C, 16.5 h. <sup>[98b]</sup>	~ 77% Amin ( <b>86d</b> )

Zunächst sollten das Tribromid **86a** oder Iodid **86b** unter wasserfreien Bedingungen in einer Tandem-Reaktion aus Azidsynthese und C–H-Aminierung cyclisiert werden.<sup>[170]</sup> Als Katalysator diente A-21.CuI, welches nach *Girard* et al. durch Trocknung des Ionenaustauschharzes Amberlyst A-21 und Beladung mit CuI hergestellt wurde.<sup>[174]</sup> Es wurden mehrere Reaktionen mit verschiedenen Molekularsieben (3 Å oder 4 Å) und Äquivalenten an A-21.CuI und NaN<sub>3</sub> durchgeführt (Tabelle **12**, Einträge **1–3**). Dabei wurden 46–98% des Edukts reisoliert. NMR-Spektren wiesen daneben z. T. auf die Entstehung von 2',6-Dibromo-[1,1'-biphenyl]-2-amin (**86d**) als Resultat einer *Staudinger*-Reduktion hin. Im vierten Ansatz wurde das Azid **86c** in *o*-Xylol erhitzt (Tabelle **12**, Eintrag **4**). Während diese Methode in vorherigen Reaktionen erfolgreich zu Carbazolderivaten führte (siehe z. B. Kapitel **3.2.1.**), wurden mit dem dibromierten Baustein ebenfalls 77% Amin **86d** erhalten.

Der –I-Effekt der beiden Bromsubstituenten scheint somit einen entscheidenden Einfluss auf die Ringschlussreaktion zu haben. Da keinerlei Trends für die Ergebnisse in Abhängigkeit von den jeweiligen Reaktionsbedingungen erkennbar waren, wurden keine weiteren Versuche zur Carbazolsynthese aus den Biphenylen unternommen.



## 3.4.2. Synthese von Aza[7]helicenen aus 4,5-Dibrom-9H-carbazol



**Schema 22:** Synthese von Aza[7]helicenen. a) *n*-BuLi, 0 °C, 15 min, dann TIPS-Cl, THF, 0 °C bis RT, über Nacht (89%); b) 1. TMEDA, *n*-BuLi, RT, dann 60 °C, 6 h, 2. THF, -78 °C, C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> oder CBr<sub>4</sub>, dann -78 °C bis RT, über Nacht ( $\rightarrow$  **91a-b**, ohne Aufreinigung weiter umgesetzt); c) TBAF, THF, RT, über Nacht (**92a**: 23% über zwei Stufen, **92b**: 73% über zwei Stufen); d) **92b**, 2-Aminophenylboronsäure, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SPhos, Pd(OAc)<sub>2</sub>, DMF/H<sub>2</sub>O (6:1), 120 °C, 15.5 h (42%); e) BzCl, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 1 h, dann RT, 17.5 h (67%); f) POCl<sub>3</sub>, PhNO<sub>2</sub>, 150 °C, 64 h (92%); g) verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub>, 0 °C bis RT, über Nacht (92%); h) verd. HCl, NaNO<sub>2</sub>, 0 °C bis RT, über Nacht (78%).

**Route C** basiert auf der selektiven Halogenierung von Carbazol (**89**), wodurch die Kernstruktur des [7]Helicens von vorneherein definiert ist. Die direkte Halogenierung von Carbazol würde nicht regioselektiv verlaufen und vermutlich zu verschiedenen, z. T. mehrfach und kaum trennbaren halogenierten Carbazolderivaten führen. Daher wurde wie in Schema **22** gezeigt vorgegangen.

In einem ersten Schritt wurde kostengünstig<sup>16</sup> kommerziell erhältliches Carbazol (**89**) mithilfe von *n*-BuLi in 89% Ausbeute Triisopropylsilyl-geschützt (TIPS).<sup>[175]</sup> Die anschließende Umsetzung mit Tetramethylethyldiamin (TMEDA)/*n*-BuLi und Tetrachlorethan (C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) und die fluoridvermittelte Abspaltung der TIPS-Gruppe nach Literaturvorschriften führten zum 4,5-Dichlorcarbazol **92a**.<sup>[94]</sup> Mit 23% wurde für die beiden Stufen eine geringere Ausbeute als die in der Literatur beschriebenen 35% erzielt (Tabelle **13**, Eintrag **1a**). Zwei weitere in THF bei 60 °C oder bei -78 °C durchgeführte Chlorierungen ergaben kein Produkt (Tabelle **13**, Einträge **2a-3a**).

<sup>16</sup> 0,32€/g, TCI, 11.09.2023.

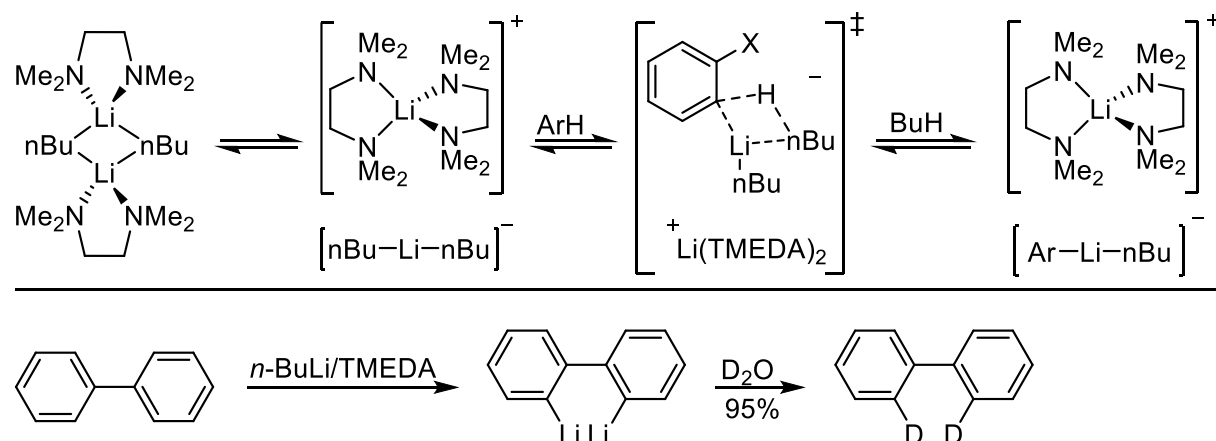
### 3. Ergebnisse

**Tabelle 13:** Optimierung der selektiven Halogenierung von TIPS-Carbazol (**90**).

#	X	Reaktionsschritt 1	Reaktionsschritt 2	Ausbeute
1a	Cl	<i>n</i> -BuLi, TMEDA, 60 °C, 6 h;	THF, -78 °C, C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>[a]</sup> . <sup>[94]</sup>	23% ( <b>92a</b> )
2a	Cl	<i>n</i> -BuLi, TMEDA, THF, 60 °C, 6 h;	<i>idem.</i>	-
3a	Cl	<i>n</i> -BuLi, TMEDA, THF, -78 °C, 2 h;	<i>idem.</i>	-
1b	Br	<i>n</i> -BuLi, TMEDA, 60 °C, 6 h;	THF, -78 °C, CBr <sub>4</sub> <sup>[a]</sup> .	73% ( <b>92b</b> )
2b	Br	<i>n</i> -BuLi, TMEDA, 60 °C, 6 h;	THF, 0 °C, CBr <sub>4</sub> <sup>[a]</sup> .	24% <sup>[c]</sup> ( <b>92b</b> )
3b	Br	<i>n</i> -BuLi, TMEDA, THF, -78 °C, 2 h;	THF, -78 °C, CBr <sub>4</sub> <sup>[a]</sup> .	-
4b	Br	<i>n</i> -BuLi, TMEDA, Hexan, 60 °C, 6 h;	THF, -78 °C, CBr <sub>4</sub> <sup>[b]</sup> .	32% ( <b>92b</b> )
5b	Br	<i>n</i> -BuLi, TMEDA, Hexan, 60 °C, 6 h;	THF, -78 °C, Br <sub>2</sub> .	-

<sup>[a]</sup> In THF gelöst. <sup>[b]</sup> Zugabe als Feststoff. <sup>[c]</sup> Leicht verunreinigt.

Zur Optimierung der Halogenierung wurden die beiden Teilschritte der Reaktion genauer analysiert. Zunächst bilden *n*-BuLi und TMEDA Dimere, welche einen Komplex mit dem Aromaten eingehen (Schema **23**, oben).<sup>[176]</sup> Im Reaktionsverlauf war dies an der Bildung einer rotbraunen Suspension erkennbar. *Ashe* et al. konnten zeigen, dass Biphenyle mit *n*-BuLi/TMEDA in der Bay-Region selektiv lithiiert und deuteriert werden können (Schema **23**, unten).<sup>[177]</sup> Dies war auf das TIPS-geschützte Carbazol **90** übertragbar und das 4,5-dichlorierte Produkt **92a** konnte erhalten werden.



**Schema 23:** Mechanistische Betrachtungen zur selektiven Halogenierung von Biphenylen, nach *Chadwick* et al.<sup>[176]</sup> und *Ashe* et al.<sup>[177]</sup>

### 3. Ergebnisse

Darauf basierend wurden andere Elektrophile zur Ausbeutesteigerung in Betracht gezogen. Für die nachfolgende doppelte *Suzuki*-Kupplung schienen Bromide sinnvoll. In einer Dissertation von *Alotaibi* wird von 4% Ausbeute für die Bromierung mit  $C_2Br_4$  berichtet.<sup>[178]</sup> Unter Beibehaltung der Reaktionsbedingungen von **1a**, aber Verwendung von in THF gelöstem  $CBBr_4$  konnte eine Ausbeute von 73% über zwei Stufen für das 4,5-dibromierte Carbazol **92b** erzielt werden (Tabelle 13, Eintrag **1b**). Eine Aufreinigung des bromierten Rohprodukts vor der Entschützung war dabei nicht notwendig. Testweise wurden weitere Parameter der Reaktion variiert. Die Verwendung von THF oder Hexan im ersten Teilschritt oder eine höhere Temperatur im zweiten Teilschritt (0 °C statt -78 °C) führten jedoch zu geringeren Ausbeuten. Mit Brom als (schlechterem) Elektrophil wurde kein Produkt erhalten (Tabelle 13, Einträge **2b-5b**). Da die Ausbeute mit 73% für die Bromierung und Entschützung bereits sehr gut war, wurden keine weiteren Optimierungen durchgeführt.

Der nächste Schritt bestand in der Synthese des Oligophenyls **93** (Schema 22, Reaktion **d**). Dazu wurden mehrere *Suzuki*-Kupplungen mit 4,5-Dibromcarbazol **92b** und 2-Aminophenylboronsäure unternommen (Tabelle 14).

**Tabelle 14:** Untersuchte Bedingungen zur *Suzuki*-Kupplung zum Oligophenyl **93**.

#	Bedingungen	Ergebnis
1	$PdCl_2(PPh_3)_2$ , $Na_2CO_3$ , THF/ $H_2O$ (5:4), 80 °C. <sup>[73a]</sup>	48% Edukt, ~13% Monokupplung
2	$PdCl_2(dppf) \cdot CH_2Cl_2$ , KOAc, Dioxan/ $H_2O$ (6:1), 105 °C, 65 h. <sup>[179]</sup>	-
3	$Pd(PPh_3)_4$ , $K_2CO_3$ , THF/ $H_2O$ (2:1), 80 °C, 66 h. <sup>[180]</sup>	-
4	<i>idem</i> , Toluol/ $H_2O$ (1:1), Rückfluss, 23 h. <sup>[181]</sup>	Monokupplung, ~22% <sup>[a]</sup> ( <b>93</b> )
5	$Pd(PPh_3)_4$ , $Na_2CO_3$ , Toluol/ $H_2O$ /EtOH (2:1:1), 110 °C, 48 h. <sup>[182]</sup>	31% Edukt, 30% Monokupplung, ~13% <sup>[a]</sup> ( <b>93</b> )
6	$Pd(OAc)_2$ , SPhos, $Cs_2CO_3$ , Dioxan/ $H_2O$ (6:1), 120 °C, 66 h. <sup>[116]</sup>	34% ( <b>93</b> )
7	<i>idem</i> , 15.5 h. <sup>[116]</sup>	33% ( <b>93</b> )
8	<i>idem</i> in DMF/ $H_2O$ (6:1), 120 °C, 15.5 h.	42% ( <b>93</b> )
9	$Pd(OAc)_2$ , SPhos, $Ba(OH)_2$ , DME/ $H_2O$ (6:1), 120 °C, 15.5 h. <sup>[183]</sup>	-

<sup>[a]</sup> Leicht verunreinigt.

### 3. Ergebnisse

*Herzog* et al. konnten das Oligophenyl **V14** ausgehend vom dibromierten Fluoren **V15** mit  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (5:4) unter vergleichsweise milden Bedingungen (80 °C) mit 43% Ausbeute herstellen (vgl. Schema 4, Kapitel 3.1.).<sup>[73a]</sup> Mit den vorliegenden Bausteinen wurden in einer entsprechenden Reaktion 48% Edukt reisoliert und nur ein geringer Anteil an einfachem Kupplungsprodukt erhalten (< 13%, verunreinigt) (Tabelle 14, Eintrag 1). Reaktionen mit  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Dioxan/ $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[179]</sup> und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  in THF/ $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[180]</sup> waren erfolglos (Tabelle 14, Einträge 2–3). Mit Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[181]</sup> oder Toluol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ <sup>[182]</sup> als Lösungsmittelgemisch wurde Produkt, aber auch einfaches Kupplungsprodukt sowie einfach gekuppeltes, dehalogeniertes Nebenprodukt [entsprechend 4-(2-Aminophenyl)-9*H*-carbazol (**20**)] beobachtet (Tabelle 14, Einträge 4–5).

Bedeutsam bei der Findung geeigneter Bedingungen waren schließlich drei Aspekte: In der Literatur haben sich für die Kupplung unaktivierter Arylchloride und -bromide, sowie elektronenreicher, elektronendefizienter und sterisch gerinderter Boronsäuren

(1) von der *Buchwald*-Gruppe entwickelte Liganden (SPhos, MePhos, XPhos etc.),<sup>[184]</sup>

(2) eine Reaktionsdurchführung unter höheren Temperaturen (> 80 °C)

(3) und die Verwendung stärkerer Basen wie NaOH oder  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ <sup>[183,185]</sup>

vielfach als förderlich erwiesen.

Darauf basierend war das von *Altemöller* et al. entwickelte Protokoll mit SPhos und  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  schließlich zielführend; nach 66 h bei 120 °C in Dioxan/ $\text{H}_2\text{O}$  (6:1) wurden 34% Produkt erhalten (Tabelle 14, Eintrag 6).<sup>[116]</sup> Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Verkürzung der Reaktionszeit auf 15.5 h eine nur unwesentliche Ausbeuteminderung von 1% bewirkte, konnte das doppelte Kupplungsprodukt **93** nach 15.5 h Reaktionszeit in DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  (6:1) schließlich in 42% Ausbeute erhalten werden (Tabelle 14, Einträge 7–8). Die Verwendung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ <sup>[183]</sup> war dabei nicht förderlich (Tabelle 14, Eintrag 9). Da die Ausbeute von 42% für die sterisch und elektronisch anspruchsvolle doppelte *Suzuki*-Kupplung zufriedenstellend war, wurden keine weiteren Bedingungen untersucht.

### 3. Ergebnisse

Für das Diamin wurden wie zu erwarten Atopisomere beobachtet. So waren bei DC-Kontrollen zwei Spots und in NMR-Spektren aufgespaltene Signale zu erkennen (Abb. 11). Massenspektren wiesen jedoch eindeutig auf die Entstehung eines Produkts hin.

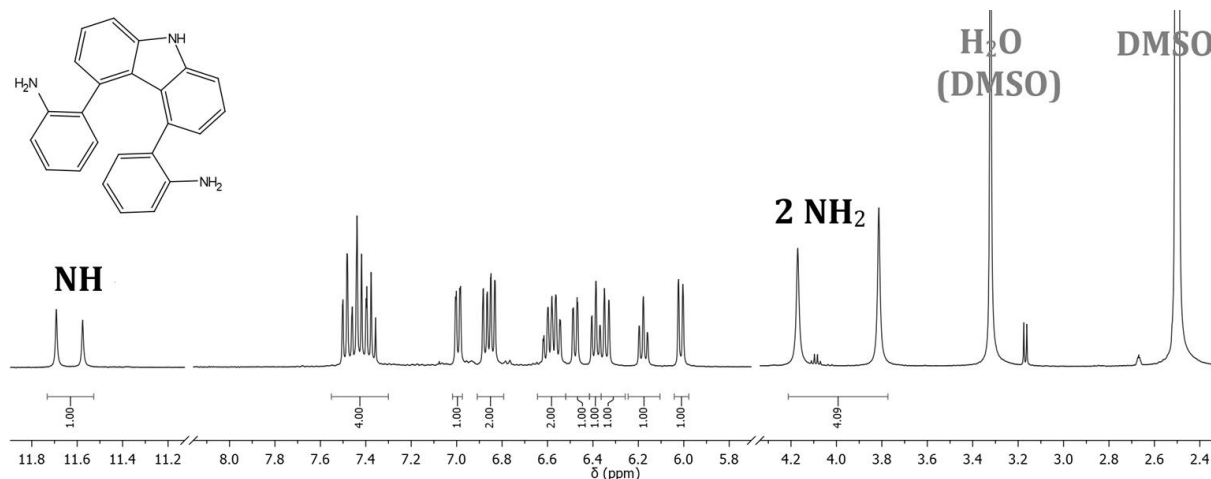
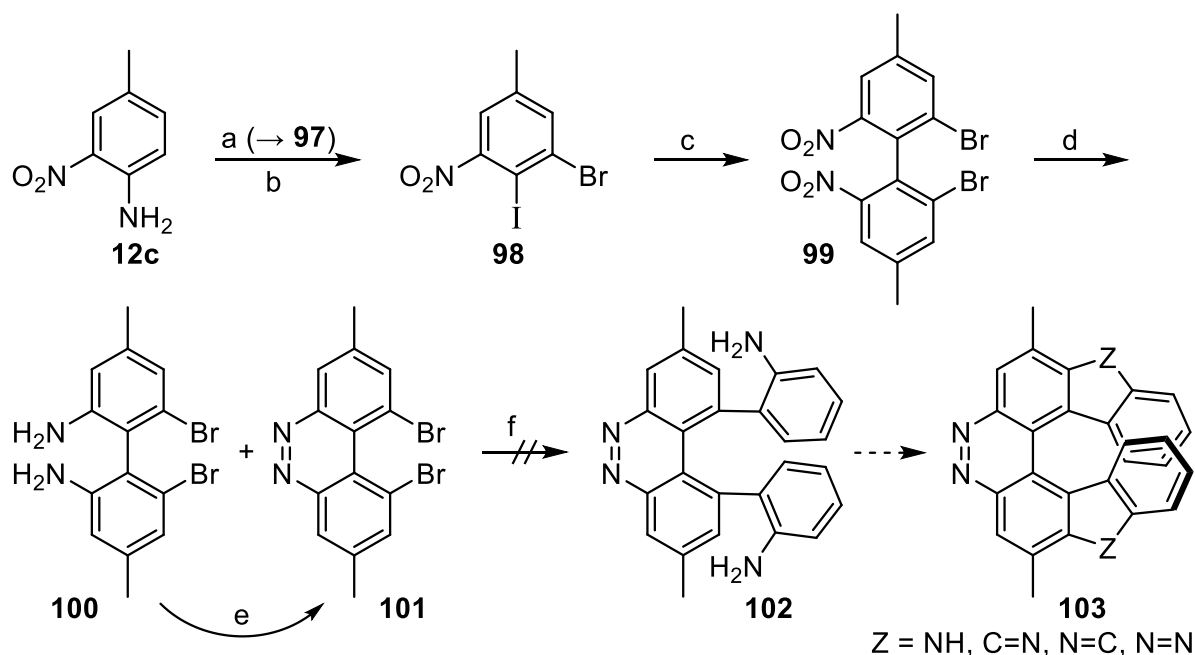


Abb. 11: NMR-Spektrum des Diamins **93** in DMSO-d<sub>6</sub>.

Das Diamin **93** ließ sich wie zuvor in zwei Stufen mit BzCl in ein doppeltes Amid (→ **94**) und nach *Morgan* und *Walls* mit POCl<sub>3</sub> in 6,12-Diphenyl-9H-pyrrolo[2,3-k:5,4-k']-diphenanthridin (**95**) überführen (Schema 22, Reaktionen **e**, **f**).<sup>[37d,105]</sup> Für das Amid war die Ausbeute zugunsten einer höheren Reinheit mit 67% etwas geringer. Dafür gelang die doppelte Ringschlussreaktion durch Ausweitung der Reaktionszeit auf 64 h mit ausgezeichneten 92%.

In einem zweiten Ansatz wurde das Diamin **93** in verdünnter Schwefelsäure mit NaNO<sub>2</sub> diazotiert.<sup>[122a]</sup> Das Erwärmen auf Raumtemperatur führte in einer ausgezeichneten Ausbeute von 92% zum helikalen 9H-Dicinnolino[3,4-c:4',3'-g]carbazol (**96**). Eine Reaktion in verdünnter HCl ergab ebenfalls 78% Produkt (Schema 22, Reaktionen **g**, **h**).<sup>[124]</sup> Die Ausbeuteunterschiede sind vermutlich auf die Löslichkeiten des Edukts in den beiden Säuren zurückzuführen.

Ausgehend von günstigen käuflichen Bausteinen [Carbazol (**89**) und 2-Aminophenylboronsäure] konnten somit in zwei kurzen Synthesesequenzen zwei Aza-[7]helicene erfolgreich hergestellt werden: Das Pyrrolodiphenanthridin **95** wurde in sechs Stufen mit einer Gesamtausbeute von 17% erhalten, das Dicinnolinocarbazol **96** in fünf Stufen mit 25 % Gesamtausbeute.

3.4.3. Synthese von Aza[7]helicenen aus 1,10-Dibrombenzo[*c*]cinnolin

**Schema 23:** Synthese von Vorläuferverbindungen für cinnolinhalige Aza[7]helicene. a) Br<sub>2</sub>, HOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 30 min, dann RT, 1.5 h (quant.); b) 1. NaNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0 °C, 30 min, dann KI, 1 h, 70 °C, 29% (57% basierend auf reisoliertem Startmaterial); c) akt. Cu-Pulver, DMF, 100 °C, 3.5 h, dann RT, über Nacht (65%); d) Tabelle 15; e) PIDA, Toluol, RT, 64 h (41%); f) Tabelle 16.

Anstelle von 4,5-Dibrom-9*H*-carbazol (**92b**) ist auch 1,10-Dibrombenzo[*c*]cinnolin als Kernbaustein für Aza[7]helicene denkbar. Der Austausch des zentralen Pyrrolrings gegen Pyridazin führt zu einer veränderten Geometrie des Helicenrückgrats: Die terminalen Ringe sollten stärker überlappen und zu einer ausgeprägteren Schraubenform und höheren Racemisierungsbarrieren der Helicene führen.

1,10-Dichlor-3,8-dimethylbenzo[*c*]cinnolin (vgl. **101**, X = Cl) ist literaturbekannt.<sup>[95,186]</sup> Wie zuvor wurde jedoch das entsprechende Bromid für die nachfolgenden Kreuzkupplungen bevorzugt. Für seine Darstellung wurde 4-Methyl-2-nitroanilin (**12c**) regioselektiv und in quantitativer Ausbeute bromiert (→ **97**) und durch *Sandmeyer*-ähnliche Reaktion mit KI iodiert (→ **98**) (Schema 23, Reaktionen **a**, **b**).<sup>[186]</sup> Die Iodierung verlief mit einer geringen Ausbeute von 29%, wobei 50% des Edukts reisoliert werden konnten. Die literaturbekannte Homokupplung zum Dibromdinitrobiphenyl **99** gelang in 65% Ausbeute. Wichtig war dabei, das aktivierte Kupferpulver unter Argonatmosphäre im Abstand von jeweils 30 min portionsweise zuzugeben (Schema 23, Reaktion **c**).<sup>[128,186]</sup>

### 3. Ergebnisse

**Tabelle 15:** Untersuchte Bedingungen zur Synthese des Diamins **100** und Cinnolins **101**.

#	Bedingungen	Ergebnis
1a	Na, EtOH, Acetophenon, Druckrohr, Ar, 160 °C, 6.5 h, dann RT, über Nacht. <sup>[131]</sup>	-
2a	In(OTf) <sub>3</sub> , HSiEt <sub>3</sub> , 60 °C, DMF, unter Ar, 100 °C, über Nacht, dann an Luft 70 °C, über Nacht. <sup>[187]</sup>	Edukt <sup>[a]</sup>
1b	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, EtOH, 90 °C, dann Ni/Al, 95 °C, 3 h. <sup>[95]</sup>	Edukt <sup>[a]</sup>
2b	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, abs. EtOH, Rückfluss, 16.5 h. <sup>[188]</sup>	Edukt <sup>[a]</sup>
3b	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, 10% Pd/C, EtOH, Rückfluss, 4 h. <sup>[188]</sup>	60% ( <b>100</b> )
4b	1. Zn-Staub, MeOH, 90 °C, Rückfluss 15 min, 2. konz. HCl, 95 °C, 33 h. <sup>[186]</sup>	~ 87% <sup>[b]</sup> ( <b>100</b> )
5b	1. MeOH, 75 °C, dann Zn-Staub, Rückfluss, 5 min, 2. konz. HCl, Rückfluss, 2.5 h, dann RT, 60 h. <sup>[186]</sup>	~2:1 <sup>[a]</sup> ( <b>100:101</b> )
6b	Zn-Staub, NaOH <sub>aq</sub> , MeOH, Rückfluss 16.5 h. <sup>[189]</sup>	Edukt <sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup> Analyse durch NMR-Spektroskopie. <sup>[b]</sup> Leicht verunreinigt.

Anschließend wurden Versuche zur direkten Umsetzung des Dinitrobiphenyls **99** in das Cinnolin **101** unternommen. Wie in Kapitel 3.2.3. beschrieben, konnte 4,4'-Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl (**34c**) mit *in situ* hergestelltem NaOEt zum Cinnolin cyclisiert werden. Demgegenüber war die Methode für das bromierte Pendant **99** nicht zielführend.<sup>[131]</sup> Auch in einer In(OTf)<sub>3</sub>-katalysierten Reaktion<sup>[187]</sup> wurde nach zwei Tagen das Edukt reisoliert (Tabelle 15, Einträge **1a–2a**). *Dehghanpour* et al. berichten, dass (unsubstituiertes) 2,2'-Dinitrobiphenyl je nach Reaktionsbedingungen in das Cinnolin oder das Diamin überführbar ist.<sup>[188]</sup> In entsprechenden Versuchen mit Hydrazinhydrat wurde jedoch kein Cinnolin, sondern maximal 60% Diamin **100** erhalten oder Edukt reisoliert (Tabelle 15, Einträge **1b–3b**). In einer Reaktion mit Zinkstaub und Salzsäure in MeOH<sup>[186]</sup> ließ sich die Ausbeute an Diamin **100** auf ca. 87% steigern. Durch Optimierung der Reaktionszeiten konnte schließlich ein Gemisch von Diamin **100** und Cinnolin **101** im Verhältnis von ca. 2:1 (NMR-Analyse) erhalten werden (Tabelle 15, Einträge **4b–5b**).

Das Diamin und das Diamin/Cinnolin-Gemisch ließen sich mit Phenylioddiacetat (PIDA) bei Raumtemperatur in das Cinnolin **101** überführen (Schema 23, Reaktion e).<sup>[95]</sup> Die Ausbeute für die Umsetzung des reinen Diamins **100** lag bei mäßigen 41%. Dies kann an der Durchführung im weniger toxischen Toluol statt wie in der Literatur angegeben in Benzol liegen. Die erhaltenen Mengen genügten jedoch für die Folgeversuche.

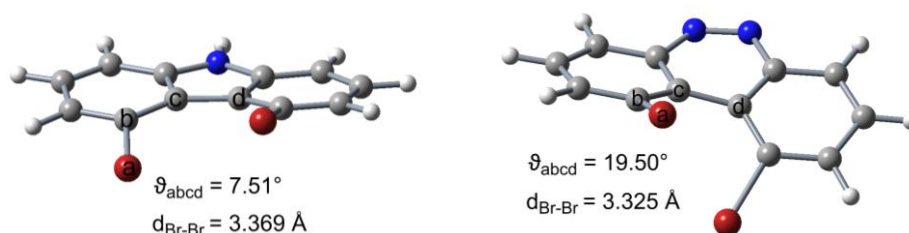
### 3. Ergebnisse

Zur Darstellung des Benzocinnolindianilins **102** wurden wie zuvor *Suzuki*-Kupplungen mit 2-Aminophenylboronsäure unternommen (Schema **23**, Reaktion **f**). Weder die Standardbedingungen nach Herzog et al.,<sup>[73a]</sup> noch die zur Synthese des Carbazoldianilins **93** geeigneten Bedingungen mit Pd(OAc)<sub>2</sub> und SPhos lieferten das Produkt oder ein identifizierbares Nebenprodukt (Tabelle **16**).

**Tabelle 16:** Untersuchte Bedingungen zur *Suzuki*-Kupplung zum Oligophenyl **102**.

#	Bedingungen	Ausbeute ( <b>102</b> )
1	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF/H <sub>2</sub> O, 80 °C, 19 h. <sup>[73a]</sup>	-
2	Pd(OAc) <sub>2</sub> , SPhos, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF/H <sub>2</sub> O, 120 °C, 19 h.	-

Zur besseren Einschätzung der *Suzuki*-Kupplungen wurden die Strukturen des 4,5-Dibromcarbazols **92b** und des angestrebten Dibromcinnolins **101** quantenchemisch berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Struktur des Cinnolins **101** verdrehter als die des Carbazols **92b** ist (Interplanarwinkel 28.09° vs. 8.95°) (Abb. **11**). Die Bromsubstituenten liegen jedoch näher beieinander, was zu einer größeren sterischen Hinderung bei der *Suzuki*-Kupplung zum Dianilin **102** führt. Hinzu kommt der starke elektronische Einfluss des zentralen Pyridazinrings, wodurch die Elektronendichte in den Benzolringen erheblich verringert sein dürfte.



**Abb. 11:** Berechnete Strukturen von 4,5-Dibrom-9H-carbazol (**92b**) (links) und 1,10-Dibrombenzo[c]cinnolin (**101**) (rechts) (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP).

Zum Zeitpunkt der Abgabe der vorliegenden Arbeit konnte ein Aza[7]helicen **103** mit einem elektronenarmen Pyridazinmotiv in der Kernstruktur damit nicht realisiert werden. Mit dem Zugang zum Cinnolinkernbaustein **101** wurde dennoch eine wichtige Zwischenstufe erzielt, die in Zukunft auch für die Synthese nichthelikaler Azapolycyclen nutzbar sein könnte.



### 3. Ergebnisse

#### 3.5. Charakterisierung der Azahelicene und Helicen-Konjugate

Alle neu hergestellten Verbindungen wurden vollständig anhand von NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert. Röntgenkristallstrukturen ausgewählter Verbindungen (**9h**, **22h**, **95**) wurden von Dr. *Melina E. A. Dilanas*<sup>17</sup> gemessen und gelöst. Darüber hinaus wurden die Zielverbindungen umfassend photophysikalisch charakterisiert. Dazu wurden Absorptions- und Emissionsspektren, mitunter nach Protonierung mit Säuren, aufgenommen, Fluorezenzquantenausbeuten gemessen und das AIE-Verhalten untersucht. Die experimentellen Ergebnisse wurden durch quantenchemische Rechnungen auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP Level<sup>18</sup> gestützt und ergänzt.<sup>[99]</sup> Die zugehörigen Daten sind im Appendix aufgeführt.

##### 3.5.1. Geometrie, Racemisierung und elektronische Struktur

###### *Berechnete Strukturen, ESP-Oberflächen und Dipolmomente*

Die berechneten Strukturen und Eigenschaften der verschiedenen Aza[5]- und Aza[7]-helicene-Typen, sowie des literaturbekanntesten<sup>[190]</sup> strukturverwandten 4,7-Dihydro-1*H*-pyrrolo[2,3-*c*:5,4-*c'*]dicarbazol (**104**) sind in Abb. **12** bzw. Tabelle **17** dargestellt.

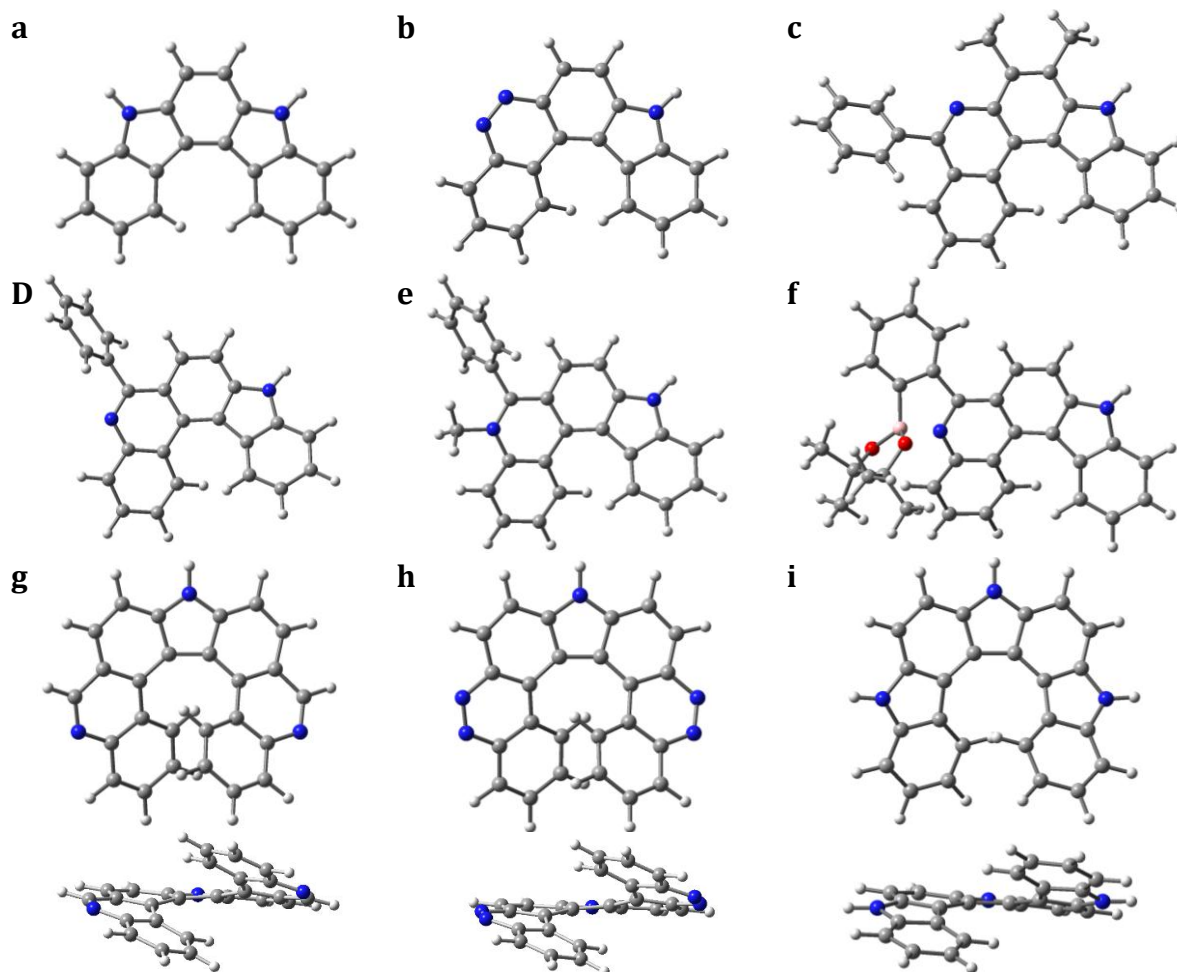
**Tabelle 17:** Berechnete Strukturparameter der Grundgerüste der Aza[5]- und Aza[7]helicene.

	Verbindung	Interplanarwinkel $\vartheta_{AE}$ bzw. $\vartheta_{AG}$ [°]	Summe der Torsionswinkel, $\sum\varphi$ [°]
[5]Helicene	ICz- <i>p</i> 2 ( <b>45</b> )	2.8	4.6
	CnCz ( <b>24</b> )	29.1	38.2
	[2,3- <i>k</i> ]-IP <b>9</b>	30.5	40.1
	[3,2- <i>a</i> ]-IP <b>22</b>	31.8	41.3
[7]Helicene	Pyrrlodiphenanthridin <b>95'</b>	35.2	78.4
	Dicinnolinocarbazol <b>96</b>	35.9	76.8
	Dihydropyrrolo-dicarbazol <b>104</b>	44.8	55.2

<sup>17</sup> Dr. *Melina E. A. Dilanas*, Arbeitsgruppe Prof. *Frank Breher*, Institut für Anorganische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie.

<sup>18</sup> Siehe Methoden- und Experimentalteil, Kapitel **5.1.** für Details.

### 3. Ergebnisse

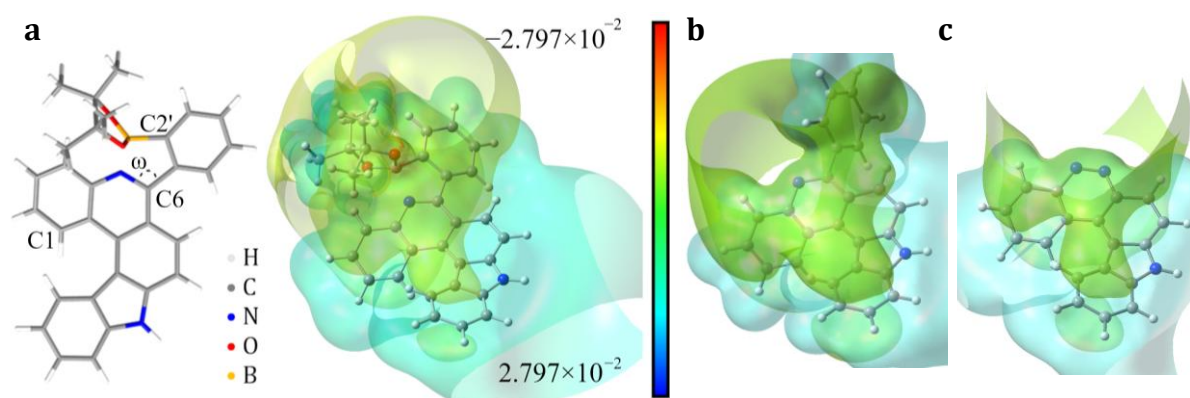


**Abb. 12:** Berechnete Strukturen ausgewählter Aza[5]helicene und Aza[7]helicene: a) ICz-*p*2 (**45**); b) CnCz (**24**); c) [3,2-*a*]-IP **9h**; d) [2,3-*k*]-IP **22h**; e) *N*-methyl-[2,3-*k*]-IP **56**; f) Borderivat **60'**; g) 9*H*-Pyrrolo[2,3-*k*:5,4-*k'*]diphenanthridin (**95'**); h) 9*H*-Dicinnolino[3,4-*c*:4',3'-*g*]carbazol (**96**); i) 4,7-Dihydro-1*H*-pyrrolo[2,3-*c*:5,4-*c'*]dicarbazol (**104**).

Die berechnete Summe der Torsionswinkel beträgt  $4.6^\circ$  für ICz-*p*2 (**45**),  $38.2^\circ$  für CnCz (**24**),  $40\text{--}41^\circ$  für die [3,2-*a*]-IPs **9** und [2,3-*k*]-IPs **22**. Bei den Aza[7]helicenen betragen die Winkel  $55.2^\circ$  für das Dihydropyrroloedicarbazol **104** und  $76.8^\circ$  bzw.  $78.4^\circ$  für das Dicinnolinocarbazol **96** und das unsubstituierte Pyrroloedicarbazol **95'**. Sie steigen also mit den enthaltenen Stickstoffheterocyclen in der Reihenfolge Pyrrol < Pyridazin < Pyridin, sowie erwartungsgemäß mit der Anzahl der Ringe im Helicen. Allgemein wurden die berechneten Winkel für die [2,3-*k*]-IPs **22** leicht über- und für die [3,2-*a*]-IPs **9** und Aza[7]helicene leicht unterschätzt (siehe nachfolgender Abschnitt, Röntgenstrukturanalysen). Die Rechnungen stellen dennoch eine gute Näherung zur Vorhersage der Strukturen dar.<sup>[99b]</sup>

### 3. Ergebnisse

Besonders interessant sind die Geometrie und elektronische Struktur des borylierten IPs **60**. Für sein nicht-alkyliertes Pendant **60'** wurden ein C-2'-B Abstand von 1.610 Å und N→B Abstand von 1.709 Å errechnet. Die grafische Darstellung des elektrostatischen Potentials (*electrostatic potential, ESP*) zeigt eine erhöhte Ladungsdichte an den Bor- und Sauerstoffatomen (Abb. **13, a**). Dies äußert sich auch in einem hohen Gesamtdipolmoment von 8.95 Debye (Tabelle **18**). Die Ergebnisse weisen damit auf das Vorliegen eines *Lewis*-Säure-Base-/Boran-Pyridin-Komplexes hin. Diese wurden auch für vergleichbare Bi- und Terphenyle<sup>[156b]</sup> und Aza[5]helicene<sup>[191]</sup> berichtet. Für die Aza[5]helicene sind erwartungsgemäß erhöhte Ladungsdichten auf der Phenanthridin- und Cinnolinseite sichtbar (Abb. **13, b, c**). Unter den verschiedenen Grundgerüsten verfügt das CnCz (**24**) mit 7.35 Debye über das größte Dipolmoment (Tabelle **18**).



**Abb. 13:** ESP-Oberflächen: a) Bpin-Derivat **60'**, b) [2,3-*k*]-IP **22h** und c) CnCz (**24**) (Isowert 0.02, Dichte 0.01).

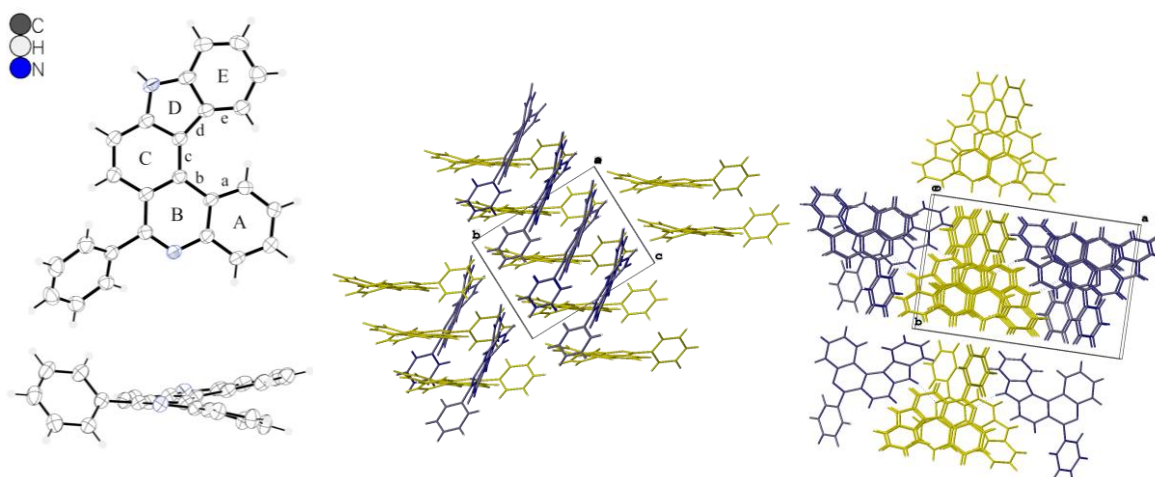
**Tabelle 18:** Berechnete Dipolmomente der Grundgerüste der Aza[5]- und Aza[7]helicene.

	Verbindung	Dipolmoment [Debye]
[5]Helicene	ICz- <i>p</i> 2 ( <b>45</b> )	4.28
	CnCz ( <b>24</b> )	3.31
	[2,3- <i>k</i> ]-IP <b>9</b>	6.20
	[3,2- <i>a</i> ]-IP <b>22</b>	7.35
[7]Helicene	Pyrrolidiphenanthridin <b>95'</b>	8.95
	Dicinnolinocarbazol <b>96</b>	5.53
	Dihydropyrrolidicarbazol <b>104</b>	5.70

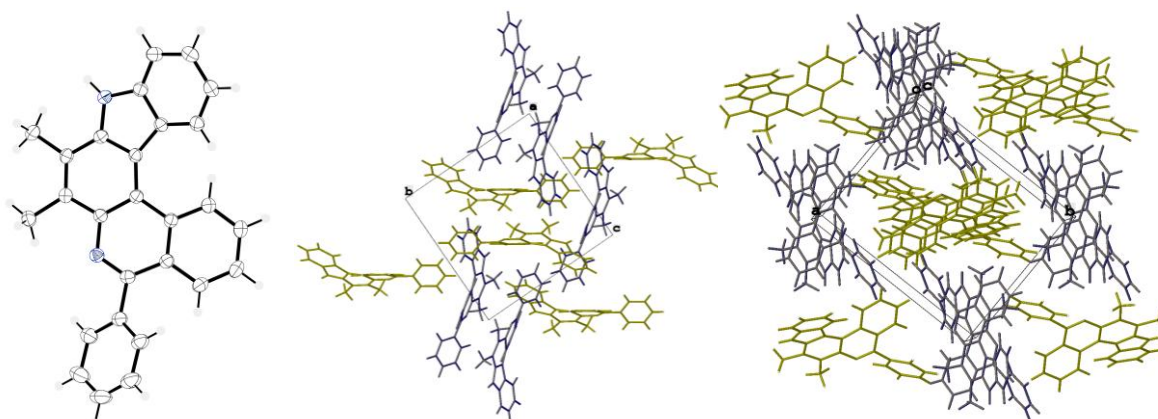
### 3. Ergebnisse

#### Röntgenstrukturanalysen

Die Kristallstruktur des pentacyclischen ICz-*p*2 (**45**) ist literaturbekannt.<sup>[34a]</sup> Zum Vergleich wurden Kristallstrukturen des phenylsubstituierten [3,2-*a*]-IPs **22h** und [2,3-*k*]-IPs **9h** bestimmt. Von den Aza[7]helicenen wurde stellvertretend das phenylsubstituierte 9*H*-Pyrrolo[2,3-*k*:5,4-*k'*]diphenanthridin **95** charakterisiert.<sup>19</sup> Weitere Helicene wurden aufgrund des hohen Zeitaufwands nicht röntgendiffraktometrisch analysiert; ihre Strukturen unterscheiden sich von den gemessenen Verbindungen durch Pyridazin- statt Pyridineinheiten und sollten damit ähnlich sein. Geeignete Kristalle der racemischen Verbindungen wurden durch Lösen in THF/EtOH (**22h**) bzw. THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**9h**) und langsamem Verdampfen der Lösungsmittel, oder durch Umkristallisation aus EtOH (**95**) erhalten.



**Abb. 14:** Röntgenstrukturen und Packungsmuster des phenylsubstituierten [2,3-*k*]-IPs **22h**.



**Abb. 15:** Röntgenstrukturen und Packungsmuster des phenylsubstituierten [3,2-*a*]-IPs **9h**.

<sup>19</sup> Ergänzende kristallographische Daten sind unter den Depositionsnummern 2402738 (**22h**), 2402739 (**9h**) und 2478213 (**95**) hinterlegt. Sie werden frei zugänglich und kostenlos vom joint Cambridge Crystallographic Data Centre und Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures Service bereitgestellt.

### 3. Ergebnisse

**Tabelle 19:** Strukturparameter der phenylsubstituierten IPs **9h** und **22h**, sowie des literaturbekannten ICz-*p2* (**45**).

Verbindung	Interplanar- und Torsionswinkel [°]						$d^{[a]}$	$d_{N-H\cdots N}$
	$\vartheta_{AE}$	$\vartheta'_{AR}$	$\varphi_{abc}$	$\varphi_{cde}$	$\varphi_{ae}$	$\sum\varphi$	[Å]	[Å]
<b>ICz-<i>p2</i> (<b>45</b>)</b> <sup>[34a][b]</sup>	1.57, 2.04, 11.49	-		n. a.		2.54, 6.38, 12.55	6.01	2.427
<b>[3,2-<i>a</i>]-IP <b>9h</b></b>	38.0	41.1	16.5	24.5	41.8	42.7	5.58	2.383
<b>[2,3-<i>k</i>]-IP <b>22h</b></b>	25.6	56.1	16.4	11.6	34.0	39.2	5.55	2.163

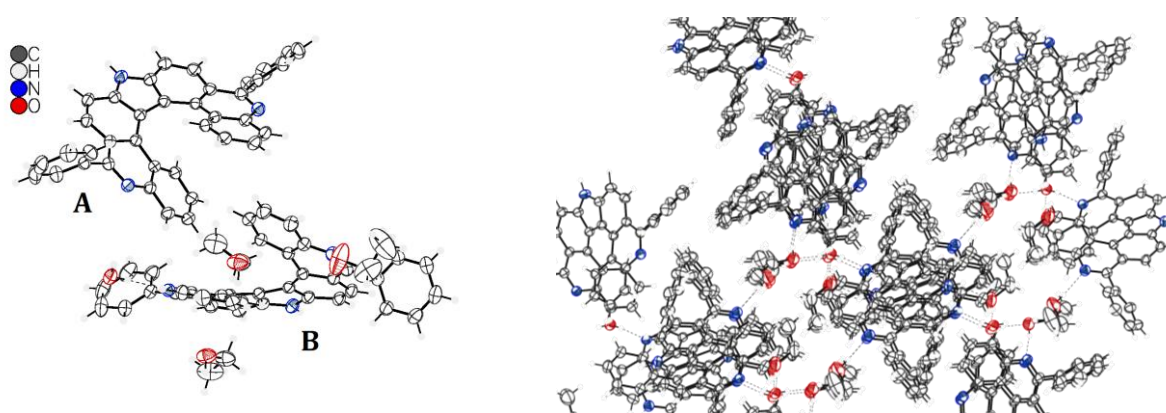
<sup>[a]</sup> Abstand der Zentroiden der terminalen Benzolringe A, E. <sup>[b]</sup> Depositionsnummer 2077290.

Wichtige geometrische Kenngrößen der Aza[5]helicene werden in Tabelle 19 gegenübergestellt. Die Kristallstrukturen bestätigten die erwartete helikale Geometrie der IPs (Abb. 14, 15). Die Struktur des phenylsubstituierten [3,2-*a*]-IPs **9h** weicht stärker von der Planarität ab als die des [2,3-*k*]-Derivats **22h**: Die dihedralen Winkel zwischen den beiden äußeren Benzolringen betragen  $\vartheta_{AE} = 38.0^\circ$  bzw.  $25.6^\circ$  und die Summen der Torsionswinkel  $\sum\varphi = 42.7^\circ$  bzw.  $39.2^\circ$ . Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Pyrrolwasserstoff und dem Pyridinstickstoff sind schwächer [länger] für das „helikalere“ [3,2-*a*]-IP **9h** ( $d_{N-H\cdots N} = 2.383$  vs.  $2.163$  Å für **22h**). Für beide IPs wird ein säulenförmiges Packungsmuster vorhergesagt. (*M*)-**22h** lässt sich durch ein orthorhombisches Kristallsystem (Raumgruppe *Pca2*<sub>1</sub>) mit parallel angeordneten Molekülen und (*M*)-**9h** durch ein monoklines Kristallsystem (Raumgruppe *P2*<sub>1</sub>/*n*) mit antiparallel ausgerichteten Molekülen beschreiben.<sup>[192]</sup>

Für ICz-*p2* (**45**) wird in der Literatur die Kristallstruktur dreier Moleküle mit dihedralen Winkeln von  $1.57^\circ$ ,  $2.04^\circ$  und  $11.49^\circ$  angegeben (triklines Kristallsystem, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ ).<sup>[34a]</sup> Der Austausch einer Carbazol- gegen eine Phenanthridineinheit (ICz-*p2* → IP) hat damit einen signifikanten Einfluss auf die Helikalität und die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bzw. ihr Stapelungsmuster im Kristall. Innerhalb der IPs sind die Unterschiede vermutlich weniger auf die umgekehrte C=N-Anordnung, sondern eher auf die zusätzlichen Methylgruppen im [3,2-*a*]-IP **22** zurückzuführen.

### 3. Ergebnisse

Die Kristallstruktur des heptacyclischen phenylsubstituierten 9*H*-Pyrrolo[2,3-*k*:5,4-*k'*]diphenanthridins **95** ist in Abb. **16** gezeigt und daraus ermittelte Strukturparameter sind in Tabelle **20** aufgeführt. Die Ergebnisse belegen die erwartete räumliche Überlappung der terminalen aromatischen Ringe und die helikale Geometrie der Verbindung. In der Messung wurden zwei (*M*)-Enantiomere (A, B) umgeben von Lösungsmittelmolekülen (EtOH, H<sub>2</sub>O) erfasst. Die Summe der Torsionswinkel beträgt 77.8° und 78.3° [vgl. IPs: 39.2° (**22h**) und 42.7° (**9h**)]; die Interplanarwinkel liegen bei 39.2° und 40.4°. (*M*)-**95** ist in einem triklinen Kristallsystem (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) mit antiparalleler Stapelung unter Ausbildung säulenförmiger Strukturen auskristallisiert (Abb. **16**, rechts).



**Abb. 16:** Kristallstrukturen und berechnete Packungsmuster von 6,12-Diphenyl-9*H*-pyrrolo[2,3-*k*:5,4-*k'*]diphenanthridin (**95**).

**Tabelle 20:** Röntgenkristallographisch ermittelte Strukturparameter des phenylsubstituierten Pyrrolo-diphenanthridins **95**, des 9*H*-Dicinnolino[3,4-*c*:4',3'-*g*]carbazols (**96**) und des literaturbekanntem 1,4,7-Tris(4-methoxyphenyl)-4,7-dihydro-1*H*-diindolo[2,3-*c*:5,4-*c'*]carbazols (**105**).

Verbindung	Interplanar- winkel	Summe der Torsionswinkel	$d^{[a]}$
	$\vartheta_{AG}$ [°]	$\Sigma\varphi$ [°]	[Å]
6,12-Diphenylpyrrolo-diphenanthridin <b>95A</b>	39.2	77.8	4.06
6,12-Diphenylpyrrolo-diphenanthridin <b>95B</b>	40.4	78.3	4.13
Dihydrodiindolocarbazol <b>105</b> <sup>[190][b]</sup>	44.2	55.3	5.15

<sup>[a]</sup> Abstand der Zentroiden der terminalen Benzolringe A, G. <sup>[b]</sup> Depositionsnummer 2114322.

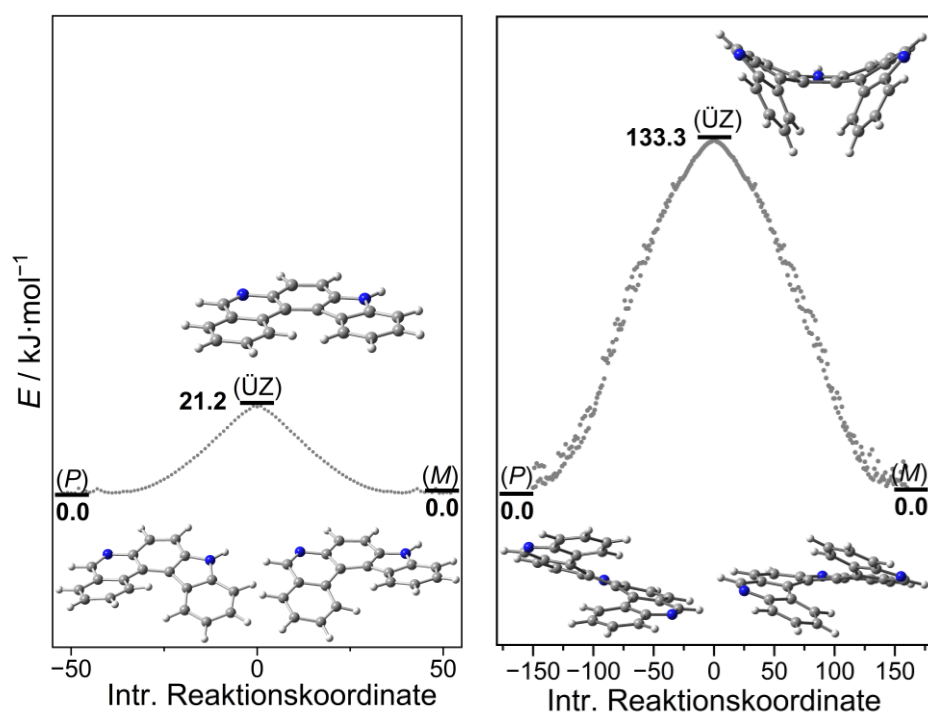


### 3. Ergebnisse

Die Daten können mit denen des literaturbekannten dreifach methoxyphenylsubstituierten 4,7-Dihydro-1*H*-pyrrolo[2,3-*c*:5,4-*c'*]dicarbazols **105** verglichen werden. Dieses kristallisiert ebenfalls in trikliner Form mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ .<sup>[190]</sup> Der Interplanarwinkel ist mit  $44.2^\circ$  größer, die Summe der Torsionswinkel mit  $55.32^\circ$  aber erheblich kleiner als beim Pyrrolodiphenanthridin **95** ( $\sim 78^\circ$ ). Der Austausch der Pyrrol- gegen Pyridineinheiten hat demnach erwartungsgemäß eine größere Ganghöhe und Torsionsspannung im Helicengerüst zufolge.

#### Racemisierung

Die Enantiomere der Aza[5]helicene sollten nach einer Racematspaltung schnell invertieren, während die der Aza[7]helicene stabil sein sollten.<sup>[3]</sup> Zur Stützung dieser These wurden die Strukturen und Energien der Grundzustände der unsubstituierten Enantiomere, ihrer Übergangszustände und daraus die nullpunktskorrigierten Racemisierungsbarrieren berechnet. In Abb. 17 sind die Ergebnisse für die Grundgerüste des [3,2-*a*]-IPs **9** und des Pyrrolodiphenanthridins **95'** abgebildet. Die Rechnungen lieferten für das IP **9** einen planaren und für das Aza[7]helicene einen  $C_s$ -symmetrischen Übergangszustand.



**Abb. 17:** Berechnete Geometrien und Energien der Enantiomere und des Übergangszustands des [3,2-*a*]-IP- **9** (links) und 9*H*-Pyrrolo[2,3-*k*:5,4-*k'*]diphenanthridin-Grundgerüsts **95'** (rechts).

### 3. Ergebnisse

Über die *Eyring-Polanyi*-Gleichung ließen sich mit den erhaltenen Energien die Halbwertszeiten der Enantiomerisierung<sup>20</sup> ableiten (Gl. 3.3 und 3.4, Tabelle 21):<sup>[3]</sup>

$$k = \kappa_e \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.3)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (3.4)$$

mit  $k$ : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [ $s^{-1}$ ];  $\kappa_e$ : Transmissionskoeffizient der Enantiomerisierung,  $\kappa_e = 0.5$ ;  $k_B$ : Boltzmann-Konstante,  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$ : Temperatur,  $T = 298.15 \text{ K}$  (25 °C),  $h$ : Planck-Konstante,  $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ;  $\Delta G^\ddagger$ : Gibbs-Energie der Aktivierung in  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$ : universale Gaskonstante,  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Tabelle 21:** Aktivierungsenergien  $\Delta G^\ddagger$  und Halbwertszeiten der Enantiomerisierung, berechnet für die unsubstituierten Grundgerüste der Azahelicene (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP).

Verbindung		$\Delta G^\ddagger$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$t_{1/2}$
Pentahelicen <sup>[22]</sup>			24.1	29 h
[5]Helicene	ICz- <i>p</i> 2 ( <b>45</b> )	0.8	0.2	0.31 ps
	CnCz ( <b>24</b> )	16.0	3.8	0.14 ns
	[2,3- <i>k</i> ]-IP <b>22</b>	25.0	6.0	5.58 ns
	[3,2- <i>a</i> ]-IP <b>9</b>	21.2	5.1	1.22 ns
[7]Helicene	Dihydropyrrolodicarbazol ( <b>104</b> )	97.6	23.3	7.69 h
	mit B3LYP/6-31G(d) <sup>[190]</sup>	n. a.	22.2	1.22 h
	Pyrrolodiphenanthridin <b>95'</b>	133.3	31.9	1624 a
	Dicinnolinocarbazol <b>96</b>	127.2	30.4	747 a

Die Energien und Halbwertszeiten der dargestellten Aza[5]helicene sind mit maximal 6.0 kcal·mol<sup>-1</sup> bzw. 5.58 ns (**9**) weitaus kleiner als die von Pentahelicen (24.1 kcal·mol<sup>-1</sup>,  $t_{1/2} = 29 \text{ h}$ ).<sup>[22]</sup> Entsprechend wurden keine Versuche zur Racematspaltung der [5]Helicene unternommen.

<sup>20</sup> Nach IUPAC-Definition ist die *Racemisierung* die Entstehung eines Racemats ausgehend von einem chiralen Startmaterial, in dem ein Enantiomer im Überschuss vorliegt.<sup>[21]</sup> Da die Helicene in dieser Arbeit als Racemat hergestellt werden und die Umwandlung der Enantiomere ineinander betrachtet wird, wurde die Halbwertszeit der *Enantiomerisierung* berechnet. Die Halbwertszeit der Racemisierung ist analog erhältlich; in diesem Fall ist der Transmissionskoeffizient der Racemisierung zu verwenden:  $\kappa_r = 1$ .<sup>[3]</sup>



### 3. Ergebnisse

Für Dihydropyrroloodicarbazol **104** wird in der Literatur eine Aktivierungsenergie von  $\Delta G^\ddagger = 22.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  [B3LYP/6-31G(d)] angegeben,<sup>[190]</sup> welche mit dem auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP Level errechneten Wert von  $\Delta G^\ddagger = 23.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  übereinstimmt. Für die Grundgerüste der [7]Helicene **95'** und **96** werden deutlich größere Razemisierungsbarrieren von  $30.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $127.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und  $31.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $133.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) vorhergesagt. Dies entspricht Halbwertszeiten von mehreren hundert Jahren. Da die Aktivierungsenergien exponentiell in die Gleichungen eingehen, führen kleine Energieunterschiede zu enormen Abweichungen bei der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bzw. Halbwertszeit. Die Ergebnisse sollten dennoch als guter Anhaltspunkt für ihre Einschätzung dienen und die Enantiomere der beiden dargestellten Aza[7]helicene bei Raumtemperatur zur weiteren Charakterisierung stabil genug sein.

Analog zu Betrachtungen von *Herzog* können die Racemisierungsraten verschiedener Verbindungen über die *Arrhenius*-Gleichung miteinander verglichen werden (Gl. 3.5).<sup>[64]</sup> Unter der Annahme gleicher Vorfaktoren  $A_{[H]}$  racemisiert das [2,3-*k*]-IP (**22**) „[5H]“ z. B. mehr als  $10^{20}$  mal schneller als das unsubstituierte Pyrrolo-diphenanthridin **95'** „[7H]“:

$$\frac{k_{[5H]}}{k_{[7H]}} = \frac{A_{[5H]} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{rac}[5H]}}{RT}\right)}{A_{[7H]} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{rac}[7H]}}{RT}\right)} = \frac{A_{[5H]}}{A_{[7H]}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{rac}[5H]} + E_{\text{rac}[7H]}}{RT}\right) \approx \frac{A_{[5H]}}{A_{[7H]}} \cdot 5.14 \cdot 10^{20} \quad (3.5)$$

mit  $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $T = 273.15 \text{ K}$ ,  $\Delta G^\ddagger_{[5H]} = 25.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger_{[7H]} = 133.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

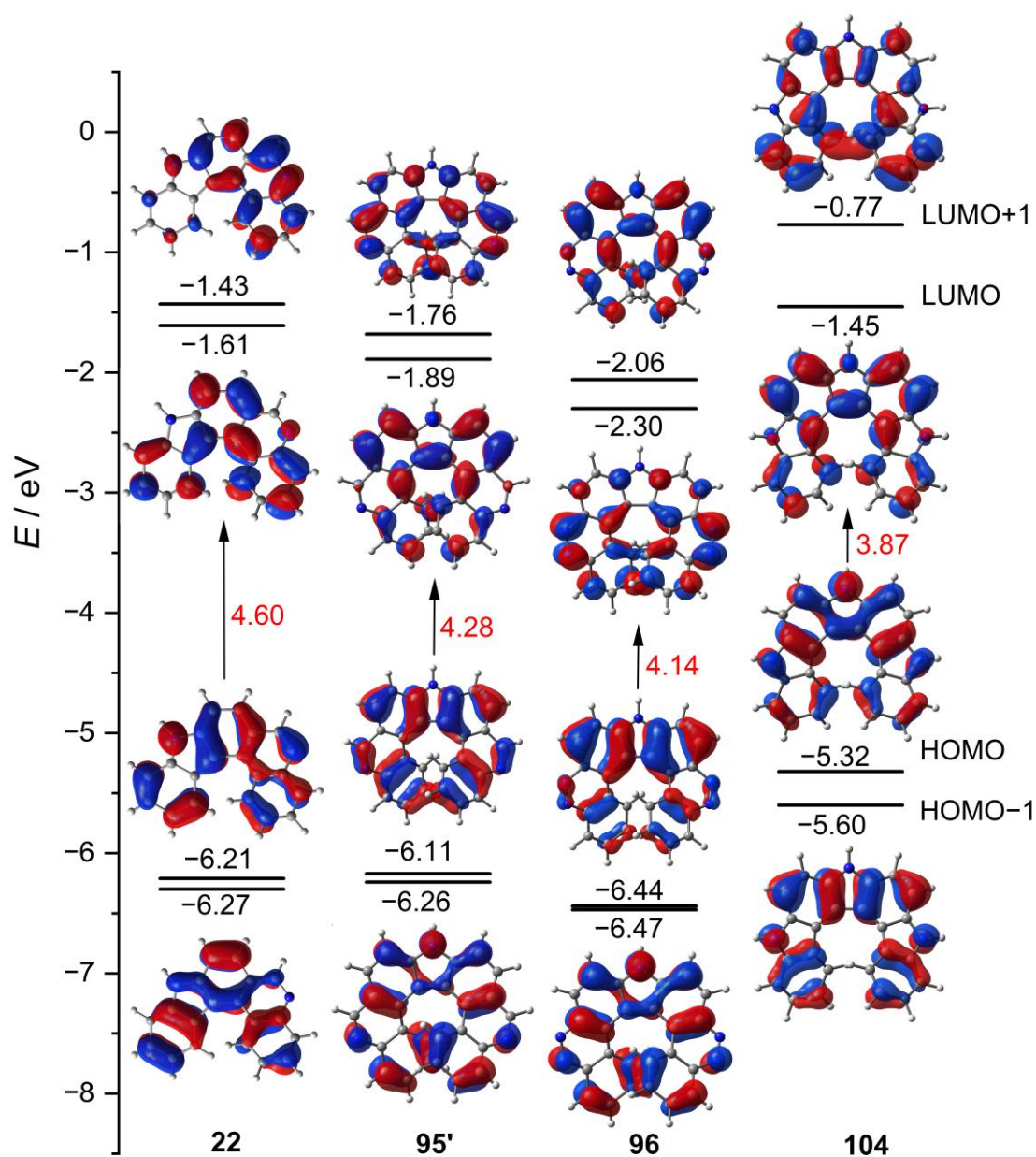
#### *Schmelzpunkte*

Die gemessenen Schmelzbereiche lagen bei  $313\text{--}314 \text{ }^\circ\text{C}$  für CnCz (**24**),  $282\text{--}283 \text{ }^\circ\text{C}$  für das [2,3-*k*]-IP **22h**, und  $263\text{--}264 \text{ }^\circ\text{C}$  für das [3,2-*a*]-IP **9h**. Die hohen Werte gehen mit dem Schmelzbereich von ICz-*p2* (**45**), der in der Literatur mit  $280\text{--}282 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben wird,<sup>[156b]</sup> und den wohldefinierten Kristallstrukturen einher. Für die hergestellten Aza[7]helicene **95** und **96** ließen sich keine Schmelzpunkte bestimmen. Für das Dihydropyrroloodicarbazol **104** wurde eine Zersetzung bei  $173\text{--}175 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet;<sup>[190]</sup> entsprechendes ist auch für die beiden Aza[7]helicene denkbar.

### 3. Ergebnisse

#### MO-Analyse und Singulett-Triplett-Energien

Für alle Helicen-Typen wurden die Molekülorbitale (MO) für den HOMO-1, HOMO, LUMO und LUMO+1 Zustand und die zugehörigen Energien berechnet. In Abb. 18 sind beispielhaft die Ergebnisse für die Grundgerüste des [2,3-*k*]-IPs **22** und der drei Aza[7]helicene **95'**, **96** und **104** abgebildet; weitere finden sich im Appendix. Sie zeigen, dass die besetzten Orbitale geringfügig mehr in der Carbazoleinheit, und die unbesetzten eher in der Phenanthridin- und Cinnolineinheit lokalisiert sind.



**Abb. 18:** MO und die zugehörigen Energien der Grundgerüste ausgewählter Aza[5]- und Aza[7]helicene (Isokonturwert: 0.03 a.u.).

### 3. Ergebnisse

**Tabelle 22:** Energien der Grenzorbitale,  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustände der Azahelicene.

	Verbindung	HOMO	LUMO	$\Delta_{\text{LUMO-HOMO}}$ [eV]	$E_{S_1}$	$E_{T_1}$	$\Delta E_{ST}$
[5]Helicene	ICz- <i>p2</i> ( <b>45</b> )	-5.55	-1.32	4.24	3.25	2.44	0.81
	CnCz ( <b>24</b> )	-6.33	-2.02	4.31	2.50	1.20	1.30
	[2,3- <i>k</i> ]-IP <b>22</b>	-6.21	-1.61	4.60	3.46	2.40	1.06
	[3,2- <i>a</i> ]-IP <b>9</b>	-6.04	-1.60	4.44	3.39	2.21	1.18
	<i>N</i> -Methyl-[2,3- <i>k</i> ]-IP <b>56</b>	-6.93	-2.97	3.96	n. a.	n. a.	n. a.
	Boronat <b>60'</b>	-6.34	-2.28	4.06	n. a.	n. a.	n. a.
[7]Helicene	Pyrrolodiphenanthridin <b>95</b>	-6.17	-1.89	4.28	3.00	2.21	0.79
	Dicinnolinocarbazol <b>96</b>	-6.44	-2.30	4.14	2.45	1.21	1.24
	Dihydropyrrolodicarbazol <b>104</b>	-5.32	-1.45	3.87	2.99	2.29	0.70

Die HOMO-LUMO-Lücken der Grundgerüste sind erwartungsgemäß von der Größe des  $\pi$ -Systems abhängig, d.h. kleiner für die Aza[7]- als für die Aza[5]helicene (Tabelle 22). Dabei weisen die rein pyrrolhaltigen Helicene **45** und **104** die jeweils kleinste HOMO-LUMO-Lücke auf. Weiterhin sind die Werte der [3,2-*a*]-IPs **9** allgemein kleiner als die der [2,3-*k*]-IPs **22**. Darüber hinaus variieren sie stark für die verschiedenen Substituenten, sodass die HOMO-LUMO-Abständen für die Aza[5]helicene in einem breiten Bereich von 3.68 eV (**9g**) bis 4.61 eV (**22b**) liegen (vgl. Appendix). Daneben führt auch eine Protonierung der IPs zu kleineren HOMO-LUMO-Lücken, z. B. 4.59 eV (**22a**)  $\rightarrow$  4.07 eV für **22a**·H<sup>+</sup>.

Mit Hilfe der *Tamm-Dancoff*-Näherung (*Tamm-Dancoff approximation*, TDA)<sup>[193]</sup> wurden die Grundzustandsenergien des ersten angeregten Singulett- und Triplett-Zustands ( $E_{S_1}$ ,  $E_{T_1}$ ) berechnet. Dabei wurden positive Singulett-Triplett-Lücken ( $\Delta E_{ST}$ ) für alle Verbindungen erhalten. Die Werte von ICz-*p2* (**45**) sind vergleichbar mit denen, die von *Jian et al.* für Indolocarbazole publiziert wurden.<sup>[34a]</sup> Die pyrrolhaltigen Helicene **45** und **104** verfügen mit  $\Delta E_{ST} = 0.81$  und 0.70 eV über die kleinste Singulett-Triplett-Lücke der Aza[5]- bzw. Aza[7]helicene. Im Gegensatz dazu fallen die pyridazinhaltigen Verbindungen **24** und **96** durch sehr große Singulett-Triplett-Lücken von  $\Delta E_{ST} = 1.30$  bzw. 1.24 eV auf (Tabelle 22). Mit  $E_{S_1} \geq 2 \times E_{T_1}$  weisen die Energien in beiden Fällen auf eine Singulett-Excitonspaltung (*Singlet Exciton Fission*, SEF) hin.

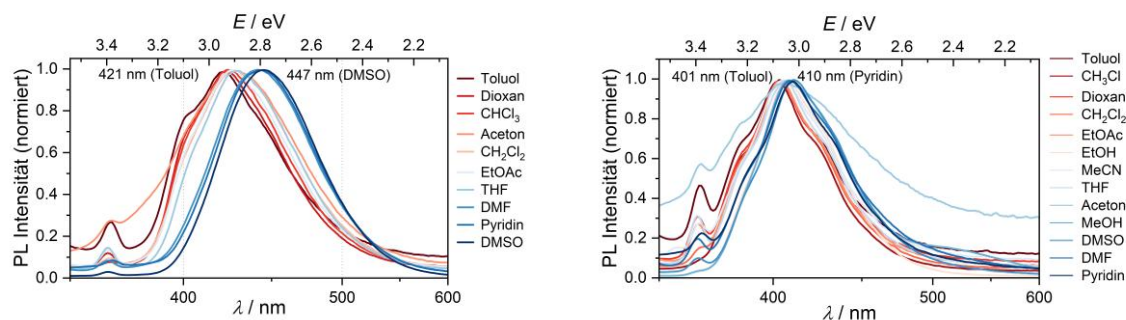
### 3. Ergebnisse

Dabei gibt ein Chromophor seine Energie nach Anregung in den  $S_1$ -Zustand an ein benachbartes Chromophor im Grundzustand ab, wodurch beide in den  $T_1$ -Zustand übergehen.<sup>[194]</sup> Beide Verbindungen könnten damit von größerem Interesse für die Entwicklung effizienterer organischer Photovoltaik-<sup>[195]</sup> und leuchtender Materialien<sup>[196]</sup> sein.

#### 3.5.2. Photophysikalische Eigenschaften

##### *Solvatochromie*

Solvatochrome Effekte wurden beispielhaft an den phenylsubstituierten IPs **9h** und **22h** und in bis zu 13 gängigen organischen Lösungsmitteln untersucht (Abb. 19). Das [3,2-*a*]-IP **9h** war schlechter löslich und seine Emission stärker lösungsmittelabhängig als die des [2,3-*k*]-IPs **9h** (**9h**:  $\lambda_{\max}$  = 421 nm in Toluol bis 447 nm in DMSO; **22h**:  $\lambda_{\max}$  = 401 nm in Toluol bis 410 nm in Pyridin; 20  $\mu$ M,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 330 nm). Beide Verbindungen zeigen damit eine positive Solvatochromie. Die Ergebnisse stimmen bis auf wenige Abweichungen gut mit den Skalen für die Polarisierbarkeit von *Kamlet-Taft* und *Reichardt*<sup>[197]</sup> überein.



**Abb. 19:** Normierte Emissionsspektren des phenylsubstituierten [3,2-*a*]-IPs **9h** (links) und [2,3-*k*]-IPs **22h** (rechts) in verschiedenen Lösungsmitteln (20  $\mu$ M,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 330 nm).

##### *Lambert-Beer-Gesetz*

Die Gültigkeit des *Lambert-Beer-Gesetzes* wurde ebenfalls für die IPs aufgezeigt. Dazu wurden Kalibrierkurven von 0–100  $\mu$ M Lösungen der [2,3-*k*]-IPs **9** und [3,2-*a*]-IPs **22** (R = Me, *t*Bu, CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, (*E*)-MeCH=CH, (*E,E*)-Me(CH=CH)<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, F<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Mesityl und 3-Pyridyl) in THF aufgenommen und eine Linearität im Bereich von 0–20  $\mu$ M festgestellt ( $\lambda_{\text{ex}}$  = 330 nm; Diagramme im Appendix). Entsprechend wurden alle nachfolgend beschriebenen Absorptions- und Emissionsmessungen mit Proben innerhalb dieses Konzentrationsbereichs durchgeführt. THF erwies sich als geeignetes Lösungsmittel für alle Verbindungen, sodass die gemessenen Spektren vergleichbar sind.

### 3. Ergebnisse

#### *Absorptions- und Emissionsverhalten*

Für die Aza[5]helicene, Helicen-Konjugate und Aza[7]helicene wurden quantitative UV/Vis-Absorptionsspektren in THF sowie Fluoreszenzspektren in THF und in THF nach Säurezugabe (TFA, TfOH) aufgenommen. Zusätzlich wurden die Absorptionsspektren quantenchemisch berechnet. Die photophysikalischen Eigenschaften und Spektren ausgewählter Verbindungen sind in Tabelle 23 bzw. Abb. 20 gezeigt; die Ergebnisse werden nachfolgend erläutert. Weitere Spektren und Daten sind im Appendix aufgeführt.

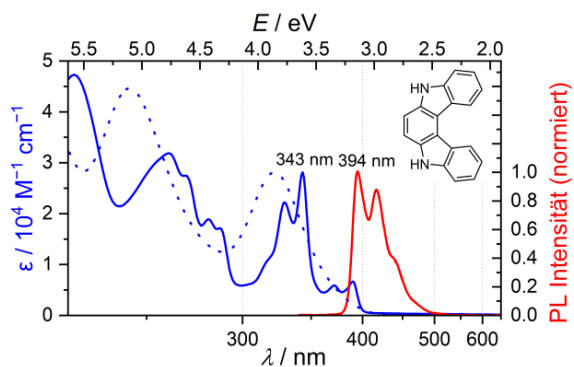
**Tabelle 23:** Photophysikalische Eigenschaften ausgewählter Azahelicene in THF.

<b>Verbindung</b>	<b><math>\lambda_{\text{abs, max}}</math> (THF)</b>	<b><math>\lambda_{\text{em, max}}</math> (THF)<sup>[a]</sup></b>	<b>Stokes- Verschiebung [nm]</b>	<b><math>\lambda_{\text{em, max}}</math> (TfOH)<sup>[a]</sup></b>
ICz- <i>p</i> 2 ( <b>45</b> )	329, 343	394, 416	51	394, 416
CnCz ( <b>24</b> )	314	473	159	575
[2,3- <i>k</i> ]-IP <b>22a</b> (R = Me)	302	396	94	473
[2,3- <i>k</i> ]-IP <b>22I</b> (R = 3-Pyridinyl)	309	409	100	574
[3,2- <i>a</i> ]-IP <b>9a</b> (R = Me)	317	393, 413	76	555
<i>N</i> -Methyl-[2,3- <i>k</i> ]-IP <b>56</b>	326, 408	526	118	532
Boronat <b>60'</b>	308	408	100	505
Helicen-TPE-Konjugat <b>78</b>	318	423 <sup>[b]</sup>	105	511 <sup>[b]</sup>
Helicen-TPE-Konjugat <b>79</b>	321	454 <sup>[b]</sup>	133	588 <sup>[b]</sup>
Pyrrolodiphenanthridin <b>95</b>	332, 374, 392	406, 425	74	493
Dicinnolinocarbazol <b>96</b>	340	475	135	614

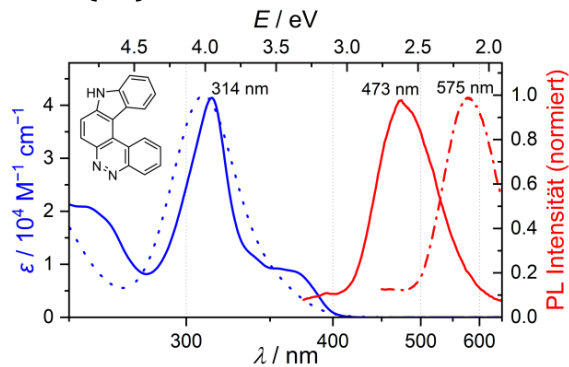
<sup>[a]</sup>  $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm. <sup>[b]</sup>  $\lambda_{\text{ex}} = 345$  nm.

### 3. Ergebnisse

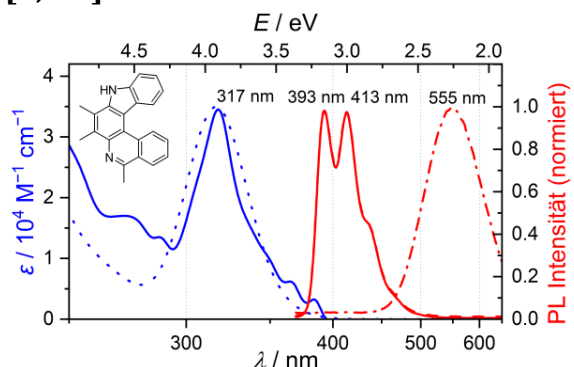
**ICz-p2 (45)**



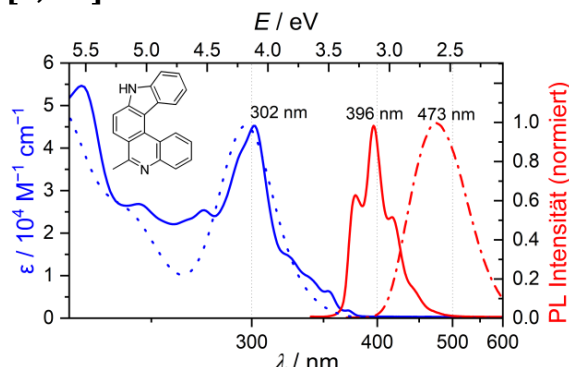
**CnCz (24)**



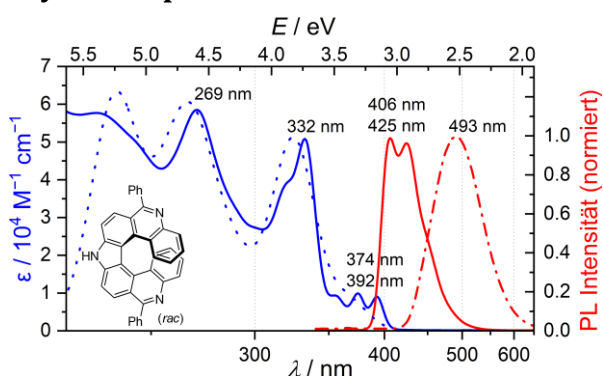
**[3,2-a]-IP 9a**



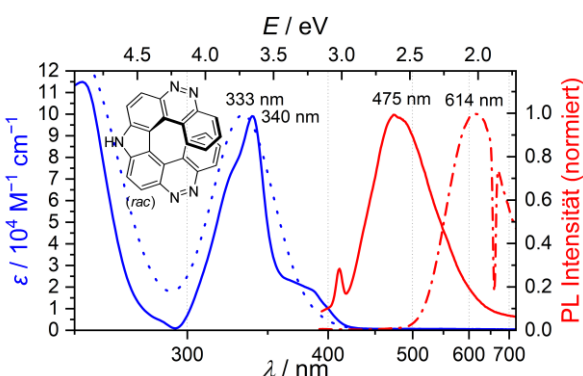
**[2,3-k]-IP 22a**



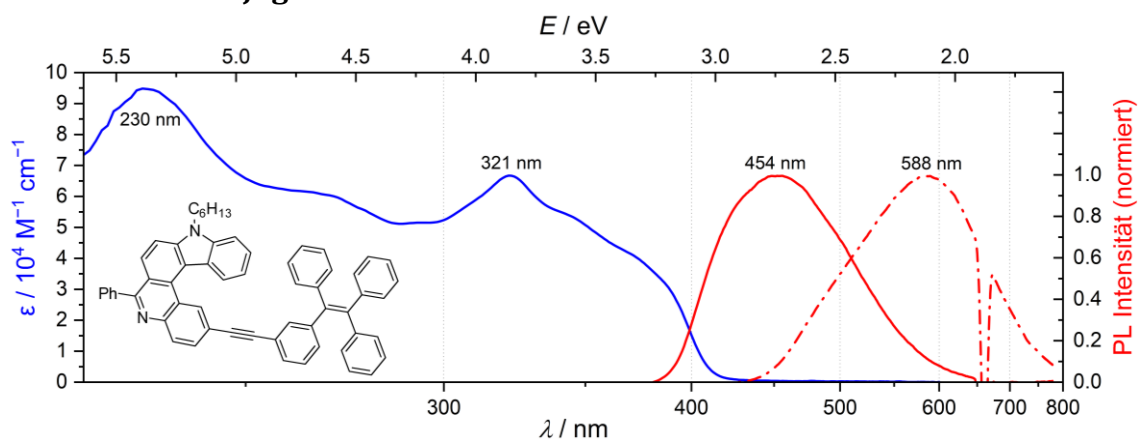
**Pyrrolodiphenanthridin 95**



**Dicinnolinocarbazol 96**



**Helicen-TPE-Konjugat**



**Abb. 20:** UV/Vis-Absorptionsspektren (blaue Linie: gemessen in THF, gestrichelt: berechnet [PBE0-D3(B)]/def2-TZVP) und normierte Emissionsspektren (rote Linie: gemessen in THF, rot Strich-Punkt: gemessen in THF/TfOH) der verschiedenen Aza[5]- und Aza[7]helicen-Typen ( $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ) sowie des TPE-Konjugats **79** ( $\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$ ).

### 3. Ergebnisse

#### *Absorptionsverhalten*

Als expandierte  $\pi$ -konjugierte Systeme zeigen die Helicene ähnliche Absorptionsmuster mit breiten Banden. Die Spektren der Aza[5]helicene sind mit dem von Carbo[5]helicene (Dibenzo[*c,g*]phenanthren) vergleichbar.<sup>[8b]</sup> Im längerwelligen Bereich liegen die Absorptionsmaxima zwischen 302 nm und 343 nm<sup>[99b]</sup> mit molaren Extinktionen zwischen  $3.0\text{--}4.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (erlaubte Übergänge). Zwischen 350 nm und 400 nm treten schwach erlaubte Übergänge auf ( $\epsilon < 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).<sup>[77]</sup> Mit zunehmender Konjugation der [2,3-*k*]-IPs **22** verschieben sich die Absorptionsbereiche bathochrom [z. B.  $\lambda_{\text{max}} = 302 \text{ nm}$  für **22a** (R = Me) vs. 316 nm für **22g** (R = (*E,E*)-Me(CH=CH)<sub>2</sub>)]. Die verschiedenen aromatischen Substituenten und die Borylierung beeinflussen die Absorptionseigenschaften nur unwesentlich [ $\lambda_{\text{max}} = 306 \text{ nm}$  für **22n**, (R = 1-Naphthalenyl)], bis 310 nm für **22m** (R = 2-Pyridinyl)]. Im Gegensatz dazu führt die *N*-Methylierung ( $\rightarrow$  **56**) zu einer signifikanten Rotverschiebung und der Ausbildung neuer Maxima ( $\lambda_{\text{max}} = 326, 408 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Die [3,2-*a*]-IP-Derivate **9** absorbieren allgemein bei etwas höheren Wellenlängen [z. B.  $\lambda_{\text{max}} = 302 \text{ nm}$  für **22a** vs. 317 nm für **9a** (R = Me)], wobei die für die [2,3-*k*]-IPs **22** beschriebenen Trends auch hier gelten.

Die beiden TPE-Konjugate **78** und **79** absorbieren in ähnlichen und sehr breiten Bereichen mit nahezu identischen Maxima [ $\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ nm}$  (**78**), 321 nm (**79**)]; die Art des Linkers (Ethin bzw. Triazol) hat hier kaum einen Einfluss. Die Extinktionen sind jedoch deutlich höher als die der Aza[5]helicene ( $\epsilon$  bis  $6.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Die UV/Vis-Spektren der Aza[7]helicene **95** und **96** sind mit Maxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 332$  und 340 nm und Schultern bei 374 und 392 nm einander ähnlich, wobei das Dicinnolino-carbazol **96** die höchsten Extinktionen aller gemessenen Verbindungen aufwies ( $\epsilon$  bis  $9.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Die Absorbanzen sind im Vergleich zu denen des literaturbekannten Dihydropyrrolodicarbazols **104** ( $\lambda_{\text{max}}$  bis zu 431 nm)<sup>[190]</sup> hypsochrom verschoben.

Die über TD-DFT Rechnungen erhaltenen Absorptionsspektren<sup>21</sup> stimmen gut mit den gemessenen überein. Damit lassen sich die Absorptionsbanden im längerwelligen Bereich konkreten Übergängen zuordnen: Bei den Aza[5]helicenen und dem Dicinnolino-carbazol **96** resultieren sie vor allem aus HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO und HOMO  $\rightarrow$  L+1 Übergängen und zu kleineren Anteilen aus H-1  $\rightarrow$  L+1 und HOMO  $\rightarrow$  LUMO Übergängen.

---

<sup>21</sup> PBE0/def2-TZVP, siehe Methoden- und Experimentalteil, Kapitel 5.1. für Details.

### 3. Ergebnisse

Beim Pyrrolodiphenanthridin **96** und Dihydropyrrolodicarbazol **104** treten hingegen insbesondere HOMO → LUMO-Übergänge auf, während die anderen Übergänge kleinere Anteile einnehmen (vgl. Abb. **18** und Tabelle **22** zur MO-Analyse, sowie Appendix, Kapitel **6.1–6.2**).

#### *Fluoreszenzverhalten in THF und Quantenausbeuten*

Die Azahelicene zeigen Breitbandfluoreszenzen im sichtbaren violetten bis grünen Bereich. Die Emissionsmaxima der [5]Helicene liegen bei  $\lambda_{em} = 394$  und  $416$  nm für ICz-*p2* (**45**),  $\lambda_{em} = 473$  nm für CnCz (**24**),  $\lambda_{em} = 390–498$  nm für die [3,2-*a*] IPs **9** und  $\lambda_{em} = 396–526$  nm für die [2,3-*k*]-IPs **22** (THF,  $\lambda_{ex} = 330$  nm; Abb. **20** und Appendix, Kapitel **6.2**). Die  $\pi$ -Expansion des [2,3-*k*]-IP-Gerüsts zum Pyrrolophenanthridin **95** bewirkt eine bathochrome Fluoreszenzverschiebung ( $\lambda_{em} = 406$  und  $425$  nm). Das Dicinnolinocarbazol **96** fluoresziert bei  $\lambda_{em} = 475$  nm (THF,  $\lambda_{ex} = 330$  nm). Die TPE-Konjugate emittieren bei  $\lambda_{em} = 454$  nm (**78**) bzw.  $454$  nm (**79**) (THF,  $\lambda_{ex} = 345$  nm), d.h. im blauen sichtbaren Bereich. Grundsätzlich lässt sich damit eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzeigenschaften von der Gerüststruktur und den Substituenten feststellen. Am auffälligsten sind die pyridazinhaltigen Aza[5]- und Aza[7]helicene **24** und **96**, die im Vergleich zu den pyridin- und pyrrolhaltigen Verbindungen bei deutlich größeren Wellenlängen emittieren.

Quantenausbeuten wurden über die komparative Methode mit Chininhemisulfat Dihydrat als Referenz<sup>22</sup> bestimmt. Dabei wurden Werte von  $\Phi_F = 24.7\%$  für ICz-*p2* (**45**) und  $14.7\%$  für Pyrrolodicarbazol **95** gemessen. Diese stimmen näherungsweise mit den literaturbekannten Werten für ICz-*p2* von  $\Phi_F = 20.2\%$ <sup>[34a]</sup> und  $\Phi_F = 27\%$ <sup>23</sup> für das strukturverwandte heptacyclische Dihydropyrrolodicarbazol **104**<sup>[190]</sup> überein. Demgegenüber wurden Quantenausbeuten von  $\Phi_F < 1\%$  für die IPs **9h** und **22h**, CnCz (**24**) sowie die TPE-Konjugate **78** und **79** erhalten, die deutlich unter den zu erwartenden Werten liegen: Für das strukturell ähnliche 5-Aza[5]helicene ist ein Wert von  $\Phi_F = 7.58\%$  bekannt<sup>[192]</sup> und für Carbo[6]helicene-basierte TPE-Konjugate ermittelten Shen et al. Quantenausbeuten von  $3.8–37.0\%$ .<sup>[24a]</sup> Daher ist davon auszugehen, dass es bei den kleineren Quantenausbeuten zu großen Fehlerabweichungen kam.

<sup>22</sup> Details zur Messmethode werden im Appendix erläutert.

<sup>23</sup> Absolute Fluoreszenzquantenausbeute, mittels Ulbricht-Kugel in Benzol gemessen.

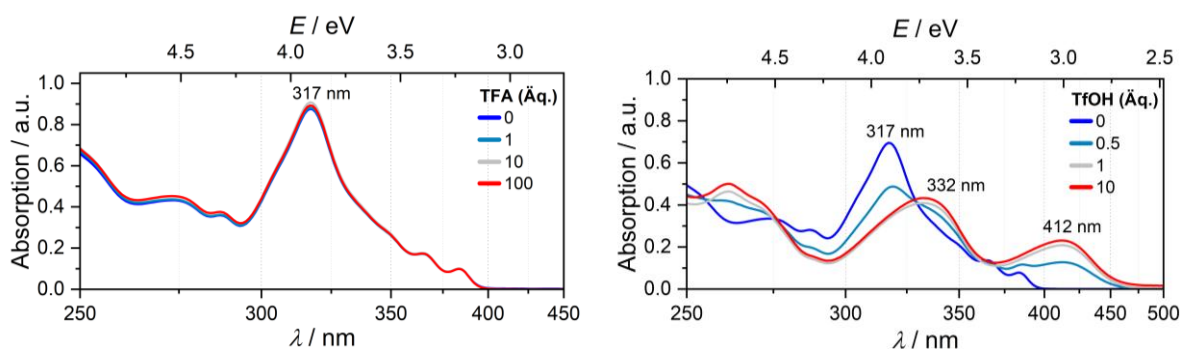


### 3. Ergebnisse

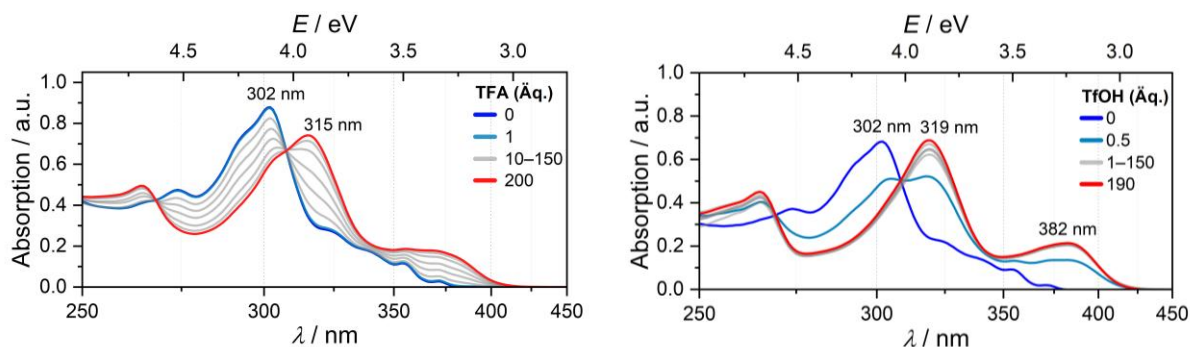
Von Bedeutung sind Messungenauigkeiten von Waage und Pipetten beim Ansetzen der Stammlösungen und (Referenz-)Proben, sowie die Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute. Zudem sind die Ergebnisse abhängig von der verwendeten Quantenausbeute der Referenz, für die sich in der Literatur verschiedene Angaben finden.<sup>[198]</sup>

#### *Protonierungsverhalten und Basizität*

Aufgrund der Pyridin- und Pyridazinstickstoffatome mit freiem  $sp^2$ -Elektronenpaar sollten die IPs **9** und **22**, CnCz (**24**) und die hergestellten Aza[7]helicene **95** und **96** protonierbar sein. Zur Untersuchung dieser These wurden Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen in THF und in THF nach Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA,  $pK_a = 0.23$ ) oder Trifluormethansulfonsäure (TfOH,  $pK_a = -5.21$ ) aufgenommen. In Abb. **21** und **22** sind beispielhaft die erhaltenen UV/Vis-Spektren der methylierten IPs **9a** und **22a** gezeigt. Weitere Spektren sind im Appendix aufgeführt.



**Abb. 21:** Absorptionsspektren des [3,2-*a*]-IPs **9a** bei Zugabe von TFA (links) oder TfOH (rechts).



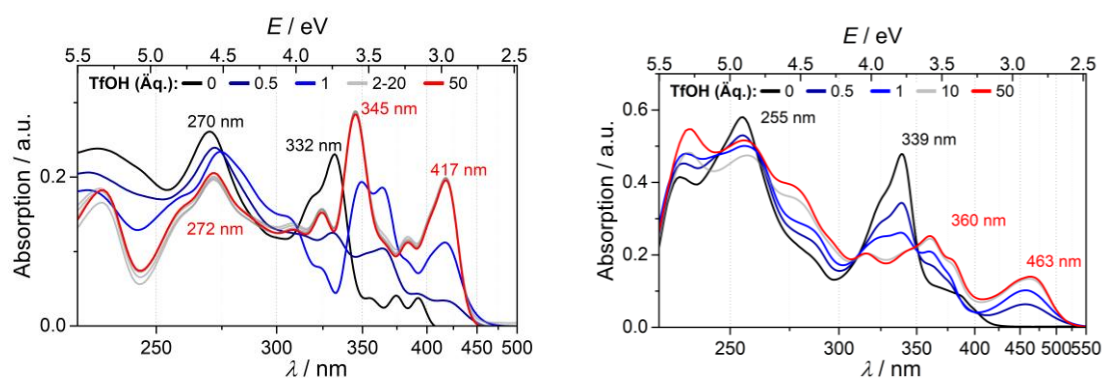
**Abb. 22:** Absorptionsspektren des [2,3-*k*]-IPs **22a** bei Zugabe von TFA (links) oder TfOH (rechts) (20  $\mu$ M in THF).

### 3. Ergebnisse

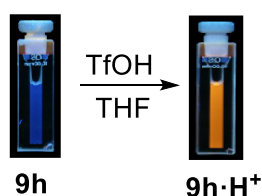
Bei der Titration der Aza[5]helicene wurden drei wichtige Beobachtungen gemacht:

- (1) Die TFA-Zugabe veränderte das UV/Vis-Spektrum des [2,3-*k*]-IPs **22a**, während das des [3,2-*a*]-Derivats **9a** selbst bei Zugabe von 100 Äquivalenten TFA unverändert blieb.
- (2) Die Zugabe von nur einem Äquivalent TfOH führte für alle untersuchten IPs (**22a**, **22m–n**, **56**, **60**, **74**) vgl. Appendix, Kapitel 6.2.) und CnCz (**24**) zur Ausbildung neuer Absorptionsbanden [z. B.  $\lambda_{\max} = 332$  und  $412$  nm (**9a**);  $\lambda_{\max} = 319$  und  $382$  nm (**22a**)].
- (3) Für ICz-*p*2 (**45**) und das *N*-methylierte IP **56** waren weder bei TFA- noch bei TfOH-Zugabe Änderungen der Absorptionen beobachtbar.

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das ICz-*p*2 (**45**) und das Pyridiniumion **56** wie zu erwarten nicht protonierbar sind. Demgegenüber sind die IPs **9**, **22** und CnCz (**24**) protonierbar, weisen aber ein unterschiedliches Protonierungsverhalten auf. Analoge Beobachtungen wurden für die Aza[7]helicene **95** und **96** gemacht, wobei die TfOH-Zugabe im Fall des Dicinnolinocarbazols **96** zu Absorbanzen bei besonders großen Wellenlängen ( $\lambda_{\max} = 360$  und  $463$  nm) führte (Abb. 23).



**Abb. 23:** UV/Vis-Absorptionsspektren des phenylsubstituierten Pyrrolo-diphenanthridins **95** (links) und des Dicinnolinocarbazols **96** (rechts) bei Zugabe von TfOH.



**Abb. 24:** Fluoreszenz des [3,2-*a*]-IPs **9h** in THF und nach Zugabe von 50 Äquivalenten TfOH unter UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex}} = 254$  nm).

### 3. Ergebnisse

Bei Fluoreszenzmessungen führte die Zugabe von Säure zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionen, welche für TfOH noch ausgeprägter als für TFA war (Abb. 24 und Spektren im Abschnitt „Absorptions- und Emissionsverhalten“). Die Verbindungen zeigen somit ein von der Säurestärke abhängiges acidochromes Fluoreszenzverhalten. Damit konnten Fluoreszenzmaxima von bis zu  $\lambda_{em} = 588$  nm [79] für die Aza[5]helicene und Konjugate sowie von  $\lambda_{em} = 614$  nm für das Dicinnolinocarbazol 96 erzielt werden. Die Emissionen liegen damit im sichtbaren gelben bzw. orangen Bereich.

Das unterschiedliche Protonierungsverhalten der Verbindungen kann auf mehrere Faktoren zurückgeführt werden, z. B. die Basizität der Stickstoffatome, verschieden (stark) ausgebildete Wasserstoffbrückenbindungen oder die Löslichkeit der (protonierten) Grund- und angeregten Zustände. Ähnliche Beobachtungen wurden von Šolínová et al. auch für andere Aza- und Diazahelicene gemacht.<sup>[199]</sup> Es liegt nahe, dass die Protonierung an den Pyridin- oder Pyridazinstickstoffen erfolgt. Für ein besseres Verständnis wurde die Basizität des CnCz (24), der [2,3-*k*]- und [3,2-*a*]-IP-Grundgerüste 9 und 22 sowie des Pyrrolodiphenanthridins 95 über die Protonenaustausch-Methode<sup>[200]</sup> berechnet. Dazu wurden die lösungsmittelabhängigen freien Energien der Verbindungen mit dem experimentell bekannten  $pK_s$ -Wert von Pyridinium als Referenz (Ref-H<sup>+</sup>;  $pK_s = 5.23$  bei 25 °C)<sup>[201]</sup> korreliert (Gl. 3.6):

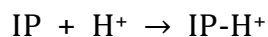
$$pK_s (A-H) = \frac{\Delta G^*_{soln}}{RT \ln(10)} + pK_s (Ref-H^+) \quad (3.6)$$

**Tabelle 24:**  $pK_s$ -Werte der Grundgerüste der Azahelicene im Vergleich zu Pyridinium.

Verbindung	Rel. $pK_s$ -Werte
CnCz (24)	6.65
[3,2- <i>a</i> ]-IP 9	7.19
[2,3- <i>k</i> ]-IP 22	8.54
Pyrrolodiphenanthridin 95	8.29

### 3. Ergebnisse

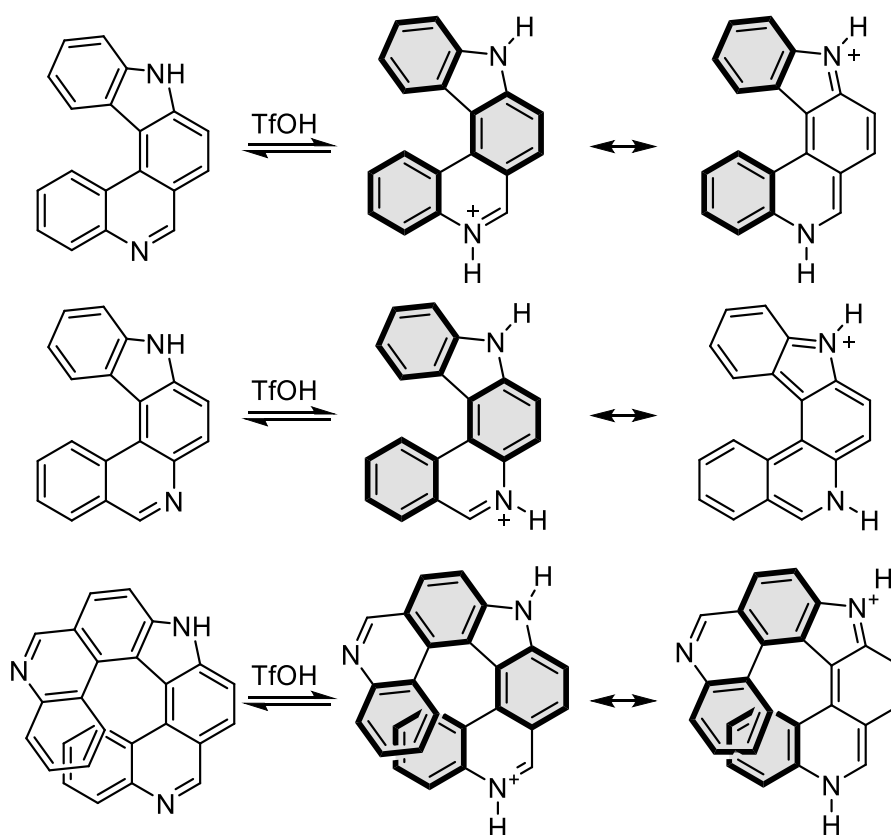
Die  $pK_s$ -Werte sind in Tabelle **24** aufgelistet. Weiterhin wurden die Protonenaffinitäten ( $PA$ ) für die Gasphasenreaktion der neutralen IPs mit einem Proton betrachtet. Über die beiden Gleichungen **3.7** und **3.8** wurde eine um  $34.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $8.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) größere Protonenaffinität für das [3,2-*a*]-IP **9** im Vergleich zum [2,3-*k*]-IP **22** erhalten.



$$PA = E(\text{IP}) + E(\text{H}^+) - E(\text{IP-H}^+) \quad (3.7)$$

$$\Delta PA = PA_{[3,2-a]} - PA_{[2,3-k]} = 34.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3.8)$$

Die  $pK_s$ - und  $PA$ -Werte weisen darauf hin, dass das [3,2-*a*]-IP **9** eine schwächere Base als das [2,3-*k*]-IP **22** und unsubstituierte Aza[7]helicen **95'** ist. Dies ist mit den experimentellen Ergebnissen, dass eine stärkere Säure für seine Protonierung erforderlich ist, konsistent. Ersichtlich wird dies auch bei der Anwendung der *Clar*-Regel:<sup>[202]</sup> Das protonierte [2,3-*k*]-IP **22** und [7]Helicen **95'** sind stabiler als das [3,2-*a*]-IP **9**, da Resonanzformeln mit mehr vollständigen Benzolringen formuliert werden können (Schema **24**).



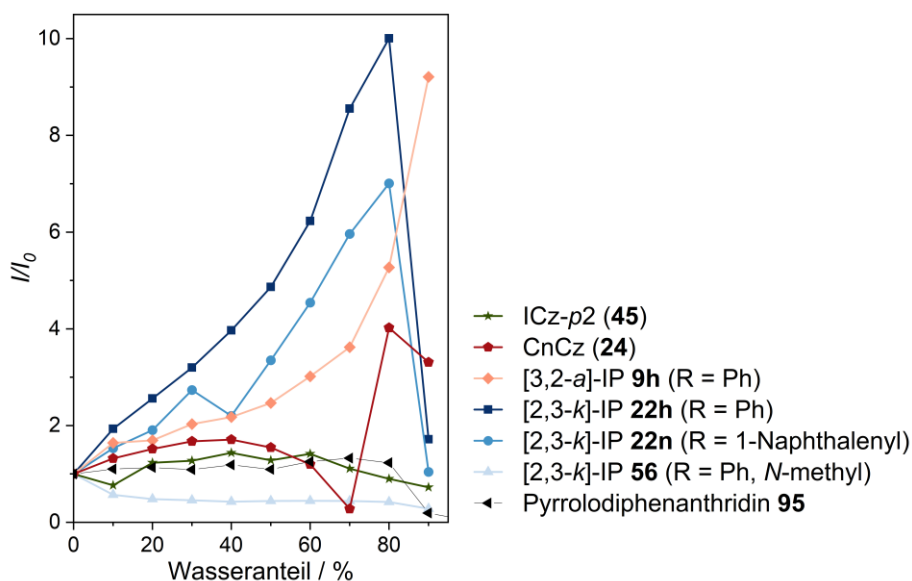
**Schema 24:** Resonanzformeln der Grundgerüste des protonierten [2,3-*k*]-IPs **22** (oben), [3,2-*a*]-IPs **9** (mitte) und Pyrrolo-diphenanthridins **95'** (unten) mit hervorgehobenen intakten Benzolringen.

### 3. Ergebnisse

#### Aggregationsverstärkte Emission

Die Helicene und Helicen-Konjugate waren löslich in THF, aber nicht in Wasser. In THF-Lösungen mit zunehmendem Wasseranteil sollten sie daher aggregieren. Dies wurde genutzt, um ihr Fluoreszenzverhalten mit zunehmender Aggregation zu untersuchen.

In der Literatur wird für ICz-*p*2 (**45**) eine ca. 1.8-fache Zunahme der initialen Fluoreszenzintensität ( $I/I_0$ ) in MeOH/H<sub>2</sub>O beschrieben.<sup>[34a]</sup> Demgegenüber zeigten die Messungen in THF/H<sub>2</sub>O nur unwesentliche Veränderungen (Abb. **24**, links). Das Aggregations- und daraus resultierende Fluoreszenzverhalten scheint damit lösungsmittelabhängig zu sein. Das Fluoreszenzverhalten des Phenanthridiniumions **56** und Pyrrolodiphenanthridins **95** veränderten sich ebenfalls nur geringfügig bei Aggregation. Für das phenylsubstituierte [3,2-*a*]-IP **9h** nahm die Intensität hingegen um das 9.2-fache, und für die [2,3-*k*]-IPs **22h** (R = Ph) und **22n** (R = 1-Naphthalenyl) bei 80% Wasseranteil um das 10- bzw. 7-fache zu. Für das CnCz (**24**) wurde eine 3.3–4-fache Zunahme beobachtet, wobei keine klare Relation zum Lösungsmittelgemisch erkennbar ist (Abb. **25**).



**Abb. 25:** Fluoreszenzintensität ( $I/I_0$ ) ausgewählter Aza[5]helicene und des heptacyclischen Pyrrolodiphenanthridins **95** in verschiedenen THF/H<sub>2</sub>O-Gemischen.

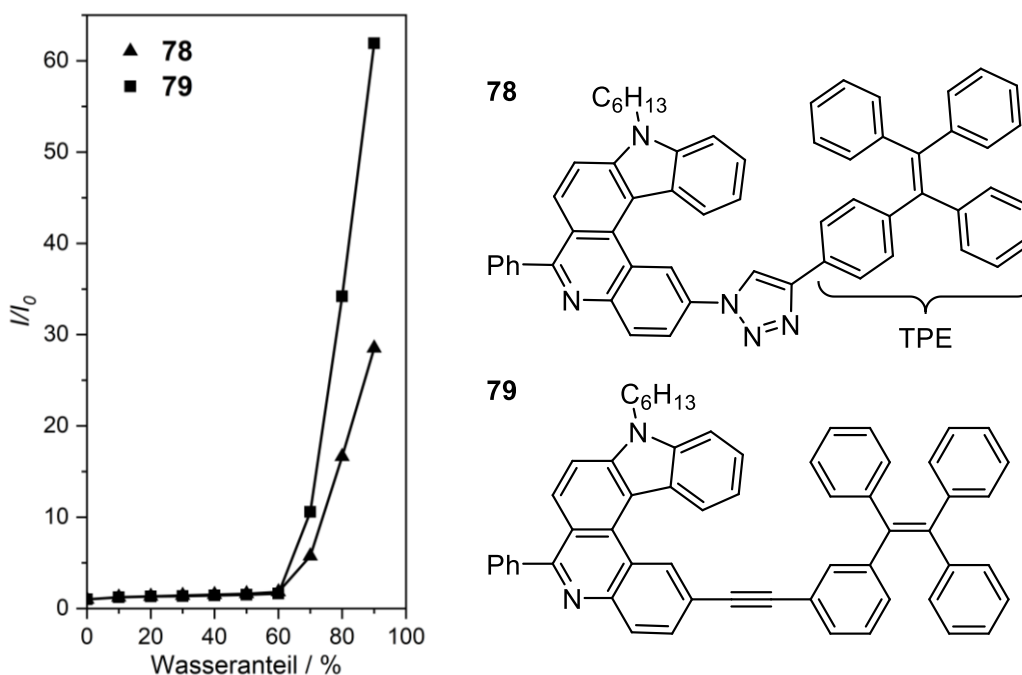
Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere für die IPs eine aggregationsverstärkte Emission (*aggregation-enhanced emission*, AEE) vorliegt. Nach aktuellem Kenntnisstand führt die Einschränkung der intramolekularen Bewegung von Molekülen zum AIE-/AEE-Verhalten (vgl. Kapitel **1.2.2.** und darin enthaltene Literatur). Das Fluoreszenzverhalten der Helicene ließe sich daher wie folgt erklären: Die quantenmechanischen Rechnungen legen rasche Inversionen der Aza[5]helicene nahe (vgl. Tabelle **21**, Kapitel **3.5.1.**).

### 3. Ergebnisse

Diese dürften bei der Aggregation der Moleküle zunehmend unterbunden werden, was insbesondere bei den ausgeprägt helikalen und schnell racemisierenden IPs zum AEE-Verhalten führt. Entsprechend sollte eine Aggregation das Fluoreszenzverhalten von Verbindungen mit kleinerer intramolekularer Bewegung weniger beeinflussen. Dies trifft auf das nahezu planare ICz-*p*2 (**45**) sowie das durch seine große Halbwertszeit kaum racemisierende Aza[7]helixen **95** zu. Es ist anzunehmen, dass die Moleküle bei hohen Wasseranteilen mitunter zu unlöslich werden und ausfallen, weshalb die Fluoreszenzintensität in einigen Fällen stark abfällt.

Das Fluoreszenzverhalten des CnCz (**24**) ist über obige Hypothese alleine nicht erklärbar; neben der intramolekularen Bewegung/ Racemisierung scheinen auch weitere Effekte eine Rolle zu spielen. Dazu könnten z. B. die Löslichkeit, intermolekulare Wechselwirkungen oder das Packungsmuster bei Aggregation zählen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese nicht weiter untersucht.

Eine Verbindung mit ausgeprägtem AIE-Verhalten ist TPE.<sup>[79b]</sup> Am Beispiel des [2,3-*k*]-IPs **22h** wurde untersucht, ob sich die AEE-Eigenschaften in THF/H<sub>2</sub>O durch eine Konjugation mit TPE steigern ließen. Für das triazolverlinkte Konjugat **78** wurde bei 90% eine Fluoreszenzintensität vom 28.5-fachen des Ausgangswerts gemessen. Für das ethinverbrückte Derivat **79** betrug sie sogar das 62-fache (Abb. **26**).



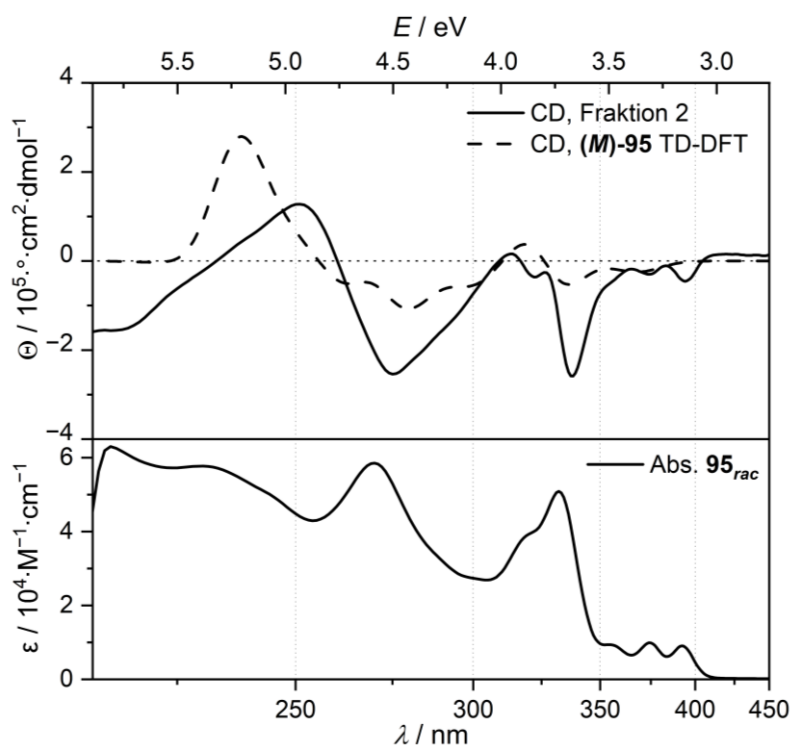
**Abb. 26:** Fluoreszenzintensität ( $I/I_0$ ) der TPE-Helicen-Konjugate in THF/H<sub>2</sub>O-Gemischen.

### 3. Ergebnisse

Damit ist es gelungen, das IP **22h** geeignet zu modifizieren, um die Fluoreszenzintensität in wasserhaltigen Lösungsmittelgemischen signifikant zu steigern. In einer neuen Projektphase könnten die Moleküle damit z. B. *in vitro* als Fluoreszenzsonden für Biomoleküle wie Lipide<sup>[80]</sup> oder Nukleinsäuren<sup>[81]</sup> getestet werden. Relevant ist weiterhin die Erhebung toxikologischer Daten im Hinblick auf eine potentielle *in vivo*-Anwendung.

#### Zirkulardichroismus

Das 6,12-Diphenyl-9*H*-pyrrolo[2,3-*k*:5,4-*k'*]diphenanthridin (**95**) wurde über eine chirale Amylose-Säule<sup>24</sup> in seine Enantiomere aufgetrennt. Während mit Mengen von < 1 mg eine sehr gute Trennung erzielt wurde, konnte mit größeren Mengen (~20 mg) unter den gleichen Bedingungen nur eine enantiomerenangereicherte Fraktion mit 94.2% *ee* erhalten werden. Abb. 27 (oben) zeigt das zugehörige gemessene ECD-Spektrum.



**Abb. 27:** Gemessenes (schwarz; 94.2% *ee*, 10 μM in THF, 25 °C) und berechnetes (schwarz gestrichelt; Intensität angepasst) ECD-Spektrum (oben) sowie gemessenes UV/Vis-Spektrum (*rac*, THF, 20 °C) (unten) von 6,12-Diphenyl-9*H*-pyrrolo[2,3-*k*:5,4-*k'*]diphenanthridin (**95**).

<sup>24</sup> Siehe Experimenterteil, Kapitel 5.1. für Details.

### 3. Ergebnisse

Das CD-Spektrum weist eine ausgeprägte positive Bande mit einem Maximum bei 251 nm ( $1.28 \cdot 10^5 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$ ), eine schwach positive Bande (313 nm;  $0.16 \cdot 10^5 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$ ) sowie zwei intensivere Minima bei 275 und 338 nm ( $-2.54$  bzw.  $-2.58 \cdot 10^5 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$ ) auf. Sofern sich die Drehwerte der beiden enthaltenen Enantiomere exakt gegenläufig verhalten, dürfte die erhaltene molare Elliptizität geringer ausfallen als die, die bei einer enantiomerenreinen Probe gemessen worden wäre.

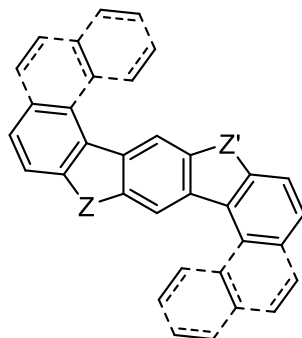
Für das phenylsubstituierte (*M*)-Enantiomer wurden alle vier Konformationen [verschiedene Drehwinkel der Phenylgruppen] und ihre ECD-Spektren auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP-Level berechnet. Daraus wurde das in Abb. 27 gezeigte ECD-Spektrum berechnet, das die verschiedenen Anteile der Konformationen berücksichtigt (*Gauß'sche* Normalverteilung). Es stimmt nur näherungsweise mit dem gemessenen Spektrum überein, erlaubt aber dennoch einen Rückschluss auf die absolute Konfiguration der Enantiomere: Bei der gemessenen Fraktion (Retentionszeit 14.1 min) handelt es sich (vorwiegend) um das (*M*)-Enantiomer, während die andere Fraktion dem (*P*)-Enantiomer entspricht (Retentionszeit 11.0 min).



### 3. Ergebnisse

#### 3.6. Synthese und Charakterisierung nichthelikaler Azapolycyclen

In einem Nebenprojekt dieser Arbeit sollte geprüft werden, ob die für die Helicensynthese erarbeitete Strategie zum Aufbau s-förmiger Azapolycyclen geeignet ist (vgl. Kapitel 2). Ihre  $\pi$ -Expansion durch *ortho*-Anellierung weiterer Ringe würde zu Doppelhelicen führen (Abb. 28).



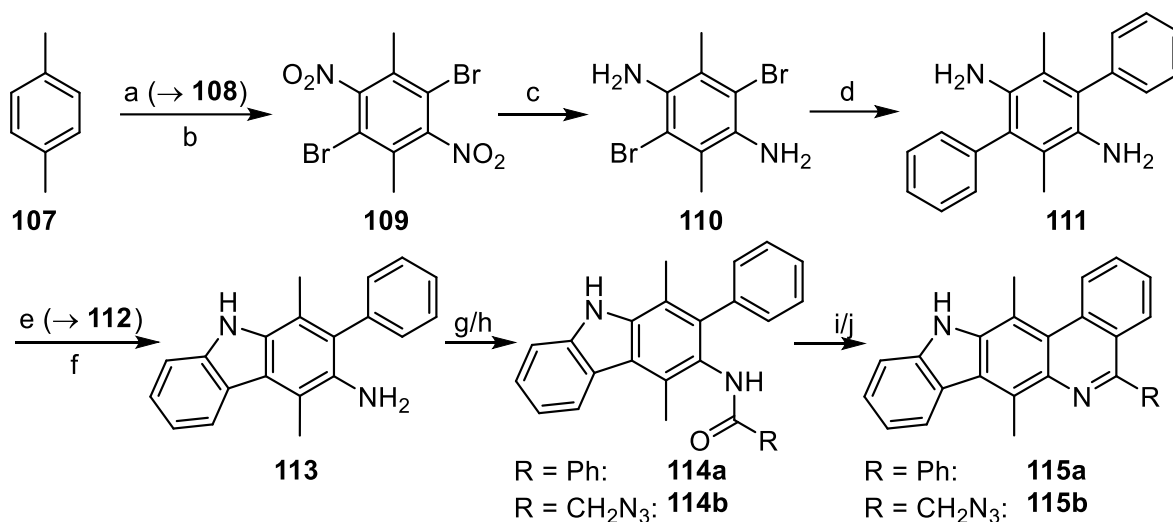
**Abb. 28:** Struktur s-förmiger Azapolycyclen. Z, Z': NH, N=N, N=C, C=N, etc.

##### 3.6.1. Synthese von Azapentacyclen

Die in diesem Kapitel beschriebenen Synthesearbeiten wurden unter Anleitung von *I. Marten* im Rahmen eines Vertiefungspraktikums von *F. R. Schumann* durchgeführt. Zunächst sollte der Zugang zu pentacyclischen Azaverbindungen untersucht werden. Für ihre Derivatisierung wurden aufgrund des zeitlich begrenzten Rahmens des Projekts ein Phenylrest zur Vergrößerung des aromatischen Systems sowie eine Azidomethylgruppe zur weiteren Modifizierbarkeit ausgewählt. Im Vergleich zu den bisher vorgestellten Oligophenylen erwies sich die Löslichkeit der nachfolgend beschriebenen Verbindungen schnell als schlechter. Daher können die Ausbeuten der Synthesen z. T. nur über zwei Stufen angegeben werden.

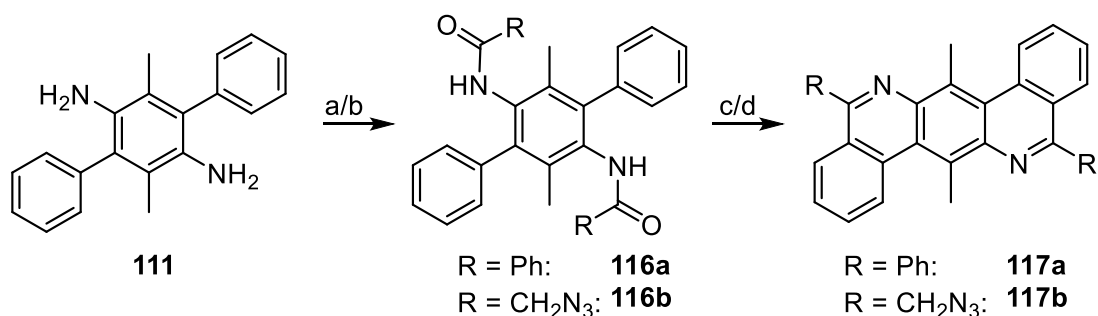
Um die Synthesestrategie beizubehalten, bot sich *p*-Xylol (**107**) statt *o*-Xylol als Ausgangsstoff an. Dieses konnte durch den (schwach) aktivierenden und *ortho*-/*para*-dirigierenden Effekt der Methylgruppen mit sehr guten Ausbeuten doppelt bromiert ( $\rightarrow$  **108**), nitriert ( $\rightarrow$  **109**)<sup>[203]</sup> und mit Eisenpulver zum Diamin **110** reduziert werden.<sup>[97]</sup> Eine doppelte *Suzuki*-Kupplung mit PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Phenylboronsäure<sup>[87c]</sup> lieferte das Diaminoterphenyl **111** (Schema 25, Reaktionen **a-d**). Aufgrund der geringeren sterischen Hinderung fiel die Ausbeute dabei mit 71% höher als bei den *ortho*-Terphenylen aus.

### 3. Ergebnisse



**Scheme 25:** Synthese von 12*H*-Indolo[2,3-*b*]phenanthridinen. a) Br<sub>2</sub>, kat. I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C bis RT, 16 h (98%); b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, 0 °C, 1.5 h, dann Dibromid **108**, 50 °C, 16 h (quant.); c) Fe-Pulver (8 Äq.), EtOH/HOAc, Rückfluss, 5 h (91%); d) PhB(OH)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF/H<sub>2</sub>O (1:1), 80 °C, 16 h (71%); e) NaNO<sub>2</sub>, HOAc/H<sub>2</sub>O (~3:1), 0 °C, 2 h, dann NaN<sub>3</sub>, 0 °C bis RT, 16 h (88%); f) *o*-Xylol, 160 °C, 16 h (55%); g) BzCl, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C bis RT, 16 h (95%); h) Azidoessigsäure, Pyridin, PPAA, MeCN/EtOAc (1:3), -15 °C bis RT, 16 h (80%); i) **114a**, POCl<sub>3</sub>, PhNO<sub>2</sub>, 150 °C, 16 h (98%); j) **114b**, Tf<sub>2</sub>O, Ph<sub>3</sub>PO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C bis RT, 16 h (59%).

12*H*-Indolo[2,3-*b*]phenanthridine **115a-b** waren durch eine zum [3,2-*a*]-IP **9** analoge Synthesestrategie zugänglich: Das Terphenyldiamin **111** wurde in ein Azid **112** und thermisch in das Carbazolderivat **113** überführt;<sup>[98]</sup> die Umsetzung mit BzCl<sup>[37e,105]</sup> bzw. Azidoessigsäure<sup>[104]</sup> und Cyclisierung<sup>[37e,111]</sup> lieferte die Phenanthridineinheiten (Schema **25**, Reaktionen e–j). Bei der Azidbildung waren die verwendeten Äquivalente an Azidoessigsäure entscheidend, was auf eine mögliche pH-Abhängigkeit der Reaktion hinweist. Die z. T. mäßigen Ausbeuten spiegeln das Vorliegen nichtaktiverer Aromaten wider. So wurde bei der Cyclisierung zum Carbazolderivat **113** in erheblichem Umfang auch das Diamin **111** (Carbazol/Diamin ~2:1) als Produkt einer *Staudinger*-Reduktion erhalten.

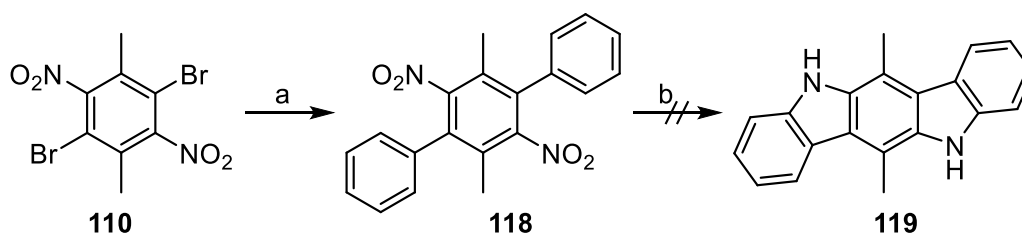


**Scheme 26:** Synthese von Isochinolino[3,4-*b*]phenanthridinen. a) Azidoessigsäure, Pyridin, PPAA, MeCN/EtOAc (1:2), -15 °C bis RT, 16 h (73%); b) BzCl, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C bis RT, 16 h (Ausbeute über zwei Stufen); c) **116a**, POCl<sub>3</sub>, PhNO<sub>2</sub>, 150 °C, 16 h (36% über zwei Stufen); d) Ph<sub>3</sub>PO, Tf<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 15 min, dann Amid **116b**, 0 °C bis RT, 16 h (n. a.).

### 3. Ergebnisse

Symmetrische Isochinolino[3,4-*b*]phenanthridine **117a-b** konnten mit angepassten Äquivalenten der Reagenzien durch eine doppelte Acylierung ( $\rightarrow$  **116a-b**)<sup>[37e,105]</sup> und Cyclisierung<sup>[37e,111]</sup> synthetisiert werden (Schema 26). Die phenylsubstituierte Zielverbindung **117a** wurde mit 36% Ausbeute über zwei Stufen erhalten. Die Umsetzung des Azids **116b** mit dem *Hendrickson*-Reagenz<sup>[111]</sup> lieferte einen kristallinen Feststoff, dessen Masse mit der des erwarteten Bis(azidomethyl)isochinolino[3,4-*b*]phenanthridins (**117b**) übereinstimmte. Die Verbindung war jedoch in gängigen deuterierten Lösungsmitteln oder Lösungsmittelkombinationen von CDCl<sub>3</sub>, DMSO-*d*<sub>6</sub>, THF-*d*<sub>8</sub>, Aceton-*d*<sub>6</sub>, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, Benzol-*d*<sub>6</sub> oder ebenjenen bei TFA-Zugabe unlöslich, sodass kein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

Abschließend wurde untersucht, ob auch das pyrrolhaltige Dihydroindolo[3,2-*b*]carbazol **119** zugänglich ist. Eine doppelte *Suzuki*-Kupplung lieferte das Dinitroterphenyl **118**, welches durch eine doppelte *Cadogan*-Reaktion cyclisiert werden sollte. Dafür wurde es bei 190 °C mit Triphenylphosphan in Dichlorbenzol<sup>[204]</sup> oder bei 175 °C in reinem Triethylphosphit<sup>[90]</sup> erhitzt (Schema 27).



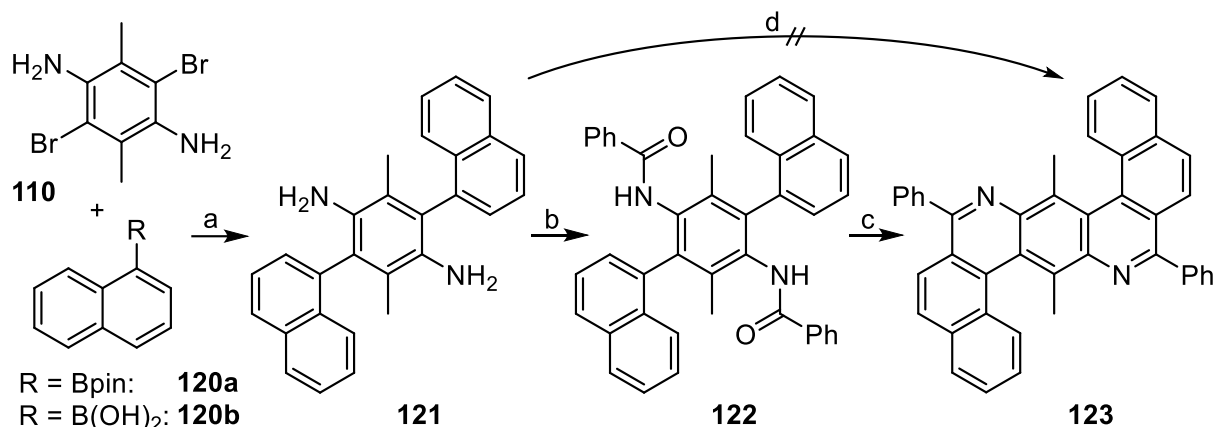
**Schema 27:** Versuche zur Synthese eines Dihydroindolo[3,2-*b*]carbazols. a) PhB(OH)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF/H<sub>2</sub>O (1:1), 80 °C, 16 h (78%); b) PPh<sub>3</sub>, 1,2-Dichlorbenzol, 190 °C, 72 h oder P(OEt)<sub>3</sub>, 175 °C, 16.5 h.

Trotz der harschen Reaktionsbedingungen wurde kein doppelter Ringschluss beobachtet. Neben Edukt (55–75%) wurden maximal 34% des einfach cyclisierten Produkts (entsprechend **113**) isoliert. Dies lässt darauf schließen, dass nur geringe Mengen an Nitren entstehen und auch die Insertation in die C–H-Bindung des Phenylrings erschwert ist. Ursache müssen, trotz ihres vermeintlich geringen sterischen und elektronischen Effekts, die vorliegenden Methylgruppen sein: Das nicht methylierte 5,11-Dihydroindolo[3,2-*b*]carbazol wurde von *Li* et al. mit nahezu identischen Reaktionsbedingungen (PPh<sub>3</sub>, 1,2-DCB, 180 °C, 12 h) mit einer guten Ausbeute von 83% erhalten.<sup>[205]</sup> Die vorliegende Route eignet sich somit nicht zu dessen Darstellung.

### 3. Ergebnisse

#### 3.6.2. Synthese eines heptacyclischen Isochinolinophenanthrindins

Mit einem 1-Naphthylbororganyl **120** sollte über die gleiche Strategie ein sieben-gliedriger Polyaromat **123** zugänglich sein. Aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs des Naphthalinbausteins und den Erfahrungen bei der Synthese eines tetrasubstituierten Terphenyls (Kapitel 3.2.3.) wurden *Suzuki*-Kupplungen mit Nitroverbindungen von vorneherein ausgeschlossen. Stattdessen wurde das Dibromdiamin **110** als Kernbaustein verwendet (Schema 28, Reaktion a).



**Schema 28:** Synthese eines s-förmigen Heptacyclus. a) **120b**, SPhos, Pd(OAc)<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Dioxan/H<sub>2</sub>O (6:1), 80 °C, 16 h (42%); b) BzCl, Et<sub>3</sub>N, THF, 0 °C, 1 h, dann RT, 5.5 h (92% geringfügig verunreinigt; 21% analysenrein nach Umkristallisation); c) PhNO<sub>2</sub>, 150 °C, 15 h (83%); d) PhCHO, kat. PTSA·H<sub>2</sub>O, 1,2-DCE, 80 °C, 4 d 19 h (-).

**Tabelle 25:** Bedingungen zur *Suzuki*-Kupplung zum Diamin **121**.

#	Bororganyl	Bedingungen	Ausbeute
1a	R = Bpin	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Toluol/H <sub>2</sub> O/EtOH (4:2:1), 95 °C, 72 h. <sup>[141][a]</sup>	-
2a	R = Bpin	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF/H <sub>2</sub> O (1:1), 80°C, 16 h. <sup>[73a][a]</sup>	-
3a	R = Bpin	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF/H <sub>2</sub> O (4:1), 90 °C, 16 h. <sup>[125][a]</sup>	-
4a	R = Bpin	SPhos, Pd(OAc) <sub>2</sub> , Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Dioxan/H <sub>2</sub> O (6:1), 80 °C, 48 h. <sup>[116][a]</sup>	42%
1b	R = B(OH) <sub>2</sub>	<i>idem</i> , Dioxan/H <sub>2</sub> O (6:1), 70-80 °C, 18.5 h.	19%
2b	R = B(OH) <sub>2</sub>	<i>idem</i> , Toluol/H <sub>2</sub> O/EtOH (4:2:1), 80 °C, 18.5 h.	18%
3b	R = B(OH) <sub>2</sub>	XPhos, Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF/H <sub>2</sub> O (6:1), 80 °C, 19 h.	-
4b	R = B(OH) <sub>2</sub>	[( <i>t</i> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub> , Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF, 80 °C, 19 h. <sup>[206]</sup>	-

<sup>[a]</sup> Versuchsdurchführung durch F. Schumann.

### 3. Ergebnisse

Die Darstellung des Diamins **121** gelang *Schumann* damit unter Verwendung von SPhos und Pd(OAc)<sub>2</sub><sup>[116]</sup> mit 42% Ausbeute (Tabelle 25, **1a-4a**). Demgegenüber fielen die Ausbeuten bei Reaktionen mit der kommerziell erhältlichen freien Boronsäure **120b** mit maximal 19% geringer aus. Andere Katalysatorsysteme mit XPhos oder Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluorborat<sup>[206]</sup> ergaben kein Produkt (Tabelle 25, Einträge **1b-4b**).

Analog zum [2,3-*k*]-IP **22h** wurde versucht, das Diamin **121** in einer durch *p*-Toluolsulfonsäure (PTSA) katalysierten *Pictet-Spengler*-Reaktion mit Benzaldehyd<sup>[88b]</sup> direkt zur Zielverbindung umzusetzen (Schema 24, Reaktion **d**). Da dabei kein Produkt erhalten wurde, wurde das Diamin **121** nach etablierter Vorgehensweise mit BzCl in das Diamid **122** überführt (Schema 24, Reaktion **b**).<sup>[37e,105]</sup> Als Lösungsmittel wurde THF statt CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verwendet, da die Verbindungen hierin besser löslich waren. Das Diamid **122** wurde mit leichten Verunreinigungen in 92% Ausbeute und eine analysenreine Fraktion (21% Ausbeute) unter Hinnahme großer Verluste durch Umkristallisation aus MeCN erhalten. Eine doppelte *Morgan-Walls*-Reaktion<sup>[37e]</sup> lieferte schließlich das heptacyclische Isochinolinophenanthridin **123**. Die Ausbeute betrug im ersten Versuch bei der Umsetzung des analysenreinen Diamids 83%. In weiteren Versuchen führte die säulenchromatographische Aufreinigung durch die schlechte Löslichkeit der Verbindung bzw. einer ähnlichen Polarität von Verunreinigungen aus der Vorstufe nur zu geringeren Produktmengen.

Im Rahmen der Vertiefungsarbeit und fortführenden Versuchen konnten durch Anwendung der Strategie der *ortho*-Fusion mit den erarbeiteten Ringschlussmethoden somit je zwei pentacyclische Isochinolinophenanthridine und Indolophenanthridine sowie ein heptacyclisches Isochinolinophenanthridin erfolgreich hergestellt werden.

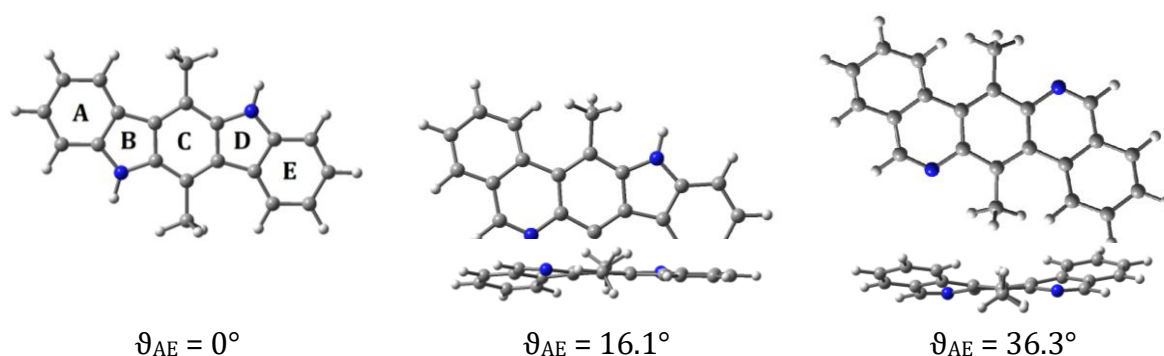
### 3. Ergebnisse

#### 3.6.3. Charakterisierung

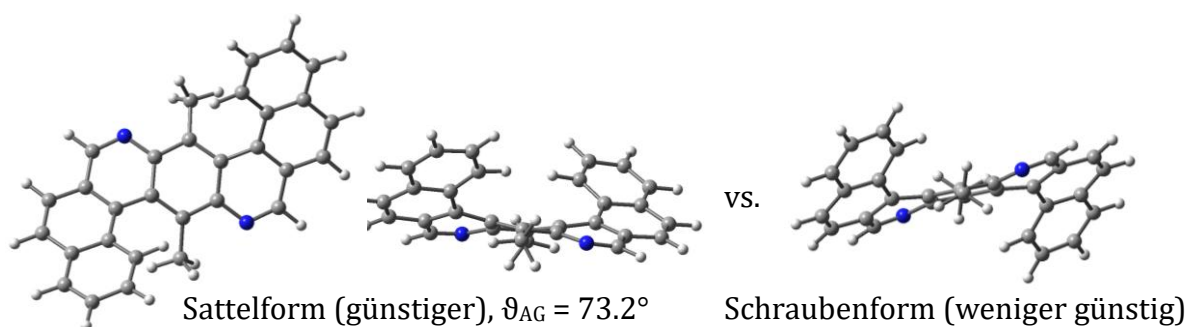
Die nichthelikalen Azaverbindungen wurden analog zu den Azahelicenen und Helicen-Konjugaten quantenchemisch (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP) und photophysikalisch charakterisiert (vgl. Kapitel 3.5.).

##### *Geometrie und elektronische Struktur*

Auf- und Seitenansichten der berechneten Grundgerüste sind in Abb. 29 und 30 gezeigt. Während das Indolo[3,2-*b*]carbazol **119** planar ist, führt der räumliche Anspruch der zentralen Methylgruppen für alle pyridinhaltigen Verbindungen zu nichtplanaren Geometrien. So beträgt der Interplanarwinkel zwischen den terminalen Ringen  $\vartheta_{AE} = 16.1^\circ$  für das Indolo[2,3-*b*]phenanthridin **115'** und  $\vartheta_{AE} = 36.3^\circ$  (**117'**) bzw.  $\vartheta_{AG} = 73.2^\circ$  (**123'**) für die Isochinolinophenanthridine. Für die Isochinolinophenanthridine kommt ein sattelförmiger oder schraubenförmiger Grundzustand in Betracht. Dies ist für den Heptacyclus **123'** besonders gut ersichtlich (Abb. 30). Für beide Verbindungen ist die Sattelform energetisch günstiger: Ihre Energien sind um  $\Delta E = 1.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (**117'**) bzw.  $23.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (**123'**) geringer als für die schraubenförmigen Geometrien.



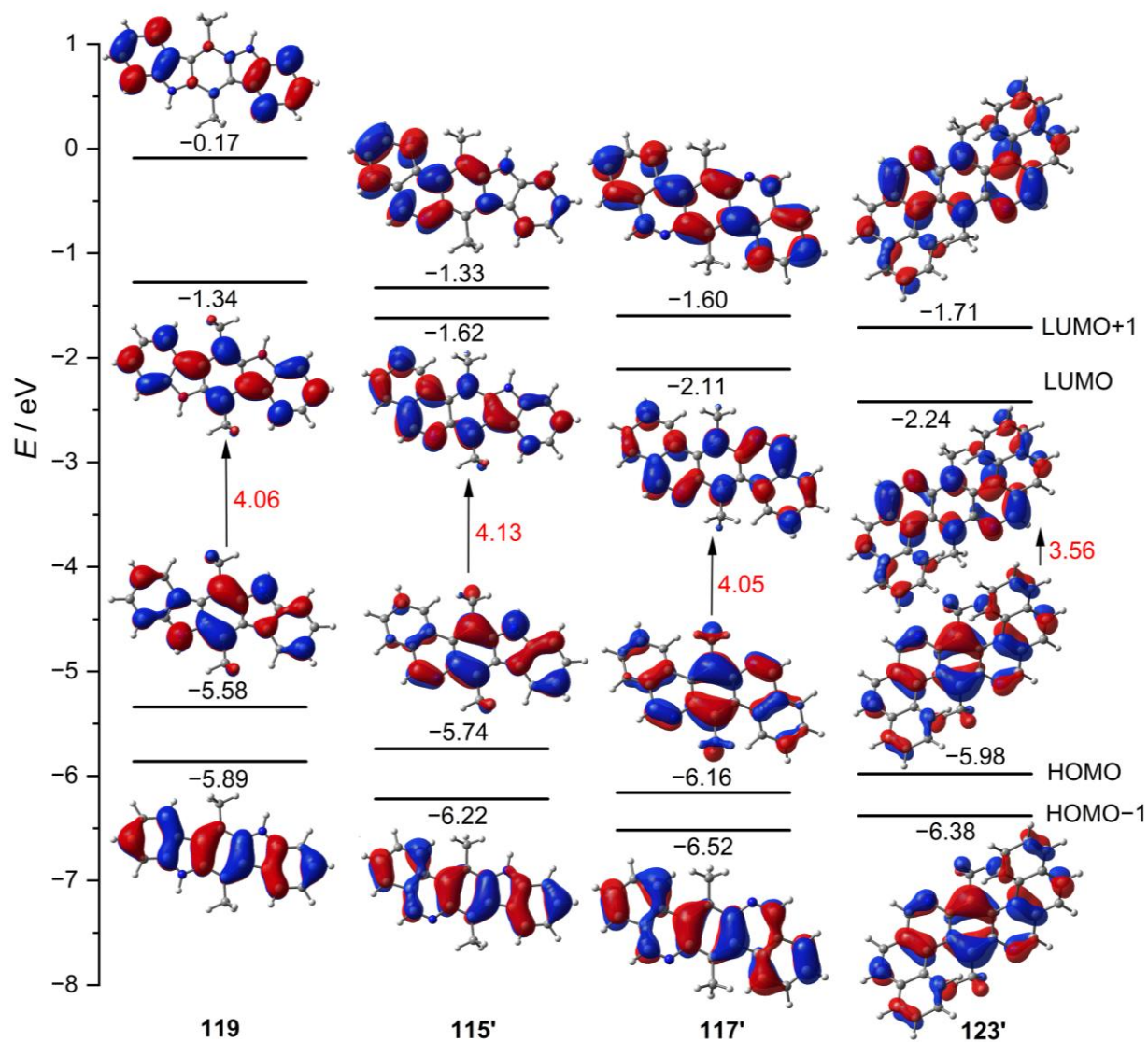
**Abb. 29:** Berechnete Strukturen und Interplanarwinkel der Grundgerüste der nichthelikalen Azaverbindungen: 6,12-Dimethyl-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazol (**119**; links), 7,13-Dimethyl-12*H*-indolo[2,3-*b*]phenanthridin (**115'**; mitte) und 7,14-Dimethylisochinolino[3,4-*b*]phenanthridin (**117'**; rechts).



**Abb. 30:** Berechnete Strukturen für das Grundgerüst des nichthelikalen Heptacyclus **123'**.

### 3. Ergebnisse

Die HOMOs und LUMOs der Azaverbindungen sind in Abb. 31 abgebildet und ihre Energien gemeinsam mit den über die *Tamm-Dancoff*-Näherung (TDA)<sup>[193]</sup> erhaltenen Singulett-Triplett-Energien in Tabelle 26 zusammengefasst.



**Abb. 31:** MO und die zugehörigen Energien der Grundgerüste der nichthelikalen Azaverbindungen (Isokonturwert: 0.03 a.u.).

### 3. Ergebnisse

**Tabelle 26:** Energien der Grenzorbitale,  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustände der Grundgerüste der nicht-helikalen Azaverbindungen.

Verbindung	HOMO	LUMO	$\Delta_{\text{LUMO-HOMO}}$	$E_{S_1}$	$E_{T_1}$	$\Delta E_{ST}$
			[eV]			
Indolo[3,2- <i>b</i> ]carbazol <b>119</b>	-5.34	-1.28	4.06	3.16	2.38	0.78
Indolo[2,3- <i>b</i> ]phenanthridin <b>115'</b>	-5.74	-1.62	4.13	3.03	2.07	0.96
Isochinolinophenanthridin <b>117'</b>	-6.16	-2.11	4.05	2.86	1.76	1.10
Benzobenzoisochinolino-phenanthridin <b>123'</b>	-5.98	-2.24	3.56	2.55	1.51	1.04

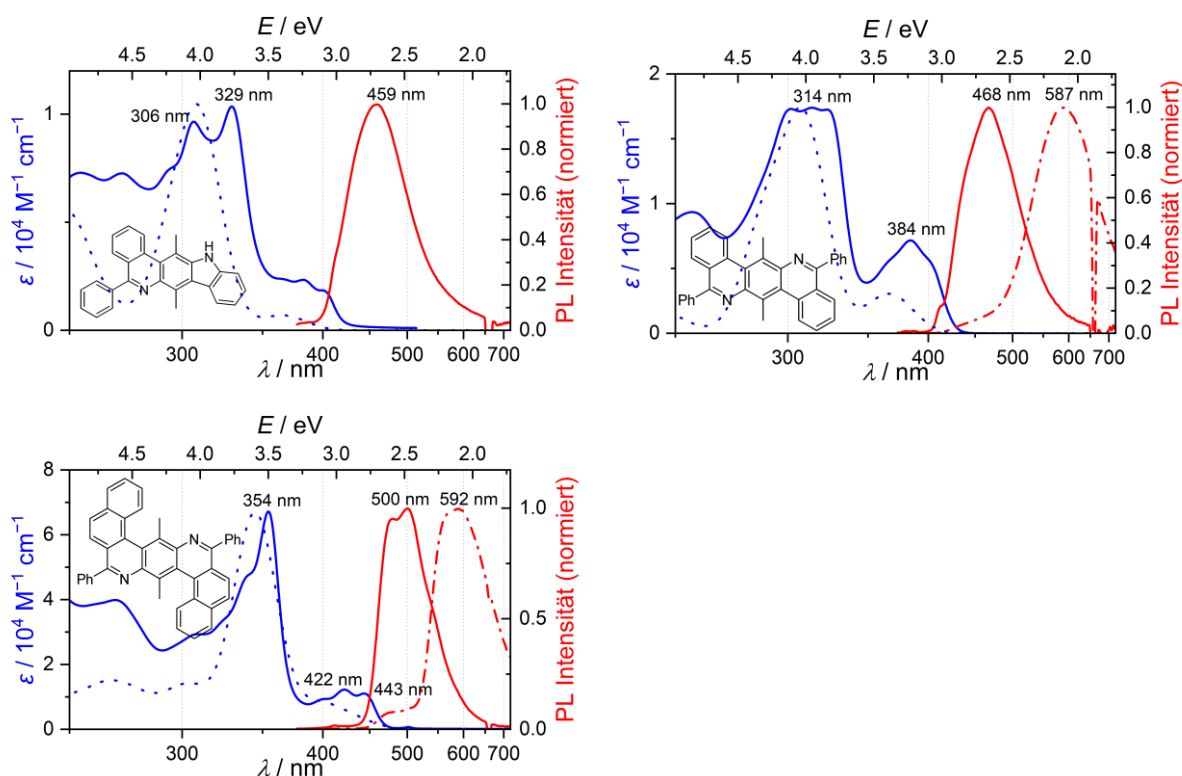
Wie bei den Azahelicenen verfügt der  $\pi$ -expandierte Heptacyclus über eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke als die Pentacyclen [4.05 eV (**117'**)  $\rightarrow$  3.56 eV (**123'**)]. Ein Vergleich der Eigenschaften mit denen der Aza[7]helicene **95'** und **96** ist durch die großen strukturellen Unterschiede nicht möglich. Demgegenüber lassen sich die helikalen und nichthelikalen Azapentacyclen miteinander vergleichen: Das ICz-*p2* (**24**) und die [3,2-*a*]-IPs **22** und [2,3-*k*]-IPs **9** weisen tieferliegende HOMOs und damit größere HOMO-LUMO-Lücken als ihre nichthelikalen pentacyclischen Pendants auf [z. B. 4.60 eV (**22**) und 4.44 eV (**9**) vs. 4.06 eV (**115'**)]. Die berechneten Singulett-Triplett-Lücken fallen analog zu den Azahelicenen positiv aus. Sie sind für die Isochinoline **117'** und **123'** am größten; Auffälligkeiten wie eine Singulett-Excitonspaltung liegen jedoch bei keiner Verbindung vor.



### 3. Ergebnisse

#### Photophysikalische Eigenschaften

Abb. 32 zeigt die berechneten und in THF gemessenen quantitativen UV/Vis-Absorptionsspektren sowie die in THF und THF/TfOH gemessenen Fluoreszenzspektren der synthetisierten nichthelikalen Azaverbindungen.

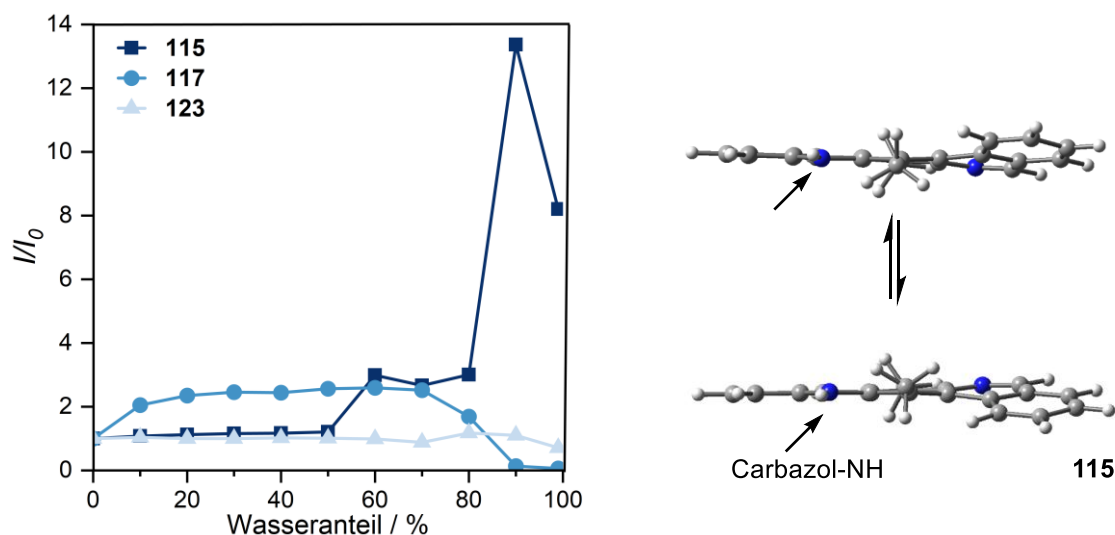


**Abb. 32:** UV/Vis-Absorptionsspektren (blaue Linie: gemessen in THF, gestrichelt: berechnet (PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP)) und normierte Emissionsspektren (rote Linie: gemessen in THF, rot Strich-Punkt: gemessen in THF/TfOH) der nichthelikalen Azaverbindungen ( $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ).

Analog zu den Azahelicenen liegen breite Absorptions- und Emissionsbanden vor. Während die helikalen [2,3-*k*]-IPs **22h** und [3,2-*a*]-IPs **9h** bei  $\lambda_{\text{em}} = 404 \text{ nm}$  bzw.  $432 \text{ nm}$  emittieren, fluoresziert das nichthelikale [2,3-*b*]-IP **115** mit  $\lambda_{\text{em}} = 459 \text{ nm}$  im etwas längerwelligeren sichtbaren blauen Bereich. Die Vergrößerung der Gerüststruktur führt zur weiteren bathochromen Verschiebung der Fluoreszenzmaxima [ $\lambda_{\text{em}} = 468 \text{ nm}$  (**117**) und  $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$  (**123**)]. Wie die Azahelicene sind die nichthelikalen Azahelicene mit TfOH protonierbar und zeigen acidochromes Verhalten mit Emissionsmaxima bis zu  $\lambda_{\text{em}} = 592 \text{ nm}$  (**123'**) im sichtbaren orangen Bereich.

### 3. Ergebnisse

In THF-Lösungen mit steigendem (0–99%) Wasseranteil nimmt die Floreszenzintensität für das Isochinolinophenanthridin **117** und das [2,3-*b*]-IP **115** um das 2.6- bzw. 13.4-fache zu; die des Heptacyclus **123** bleibt dagegen nahezu unbeeinflusst (Abb. **33**, links). Eine mögliche Erklärung ist, dass die Struktur des IPs **115** invertiert (vgl. Abb. **33**, rechts) und es durch die Aggregation wie bei den Azahelicenen zur Einschränkung dieser intramolekularen Bewegung kommt. Die Isochinolinophenanthridine haben eine größere Gerüststruktur; entsprechend dürfte die sterische Hinderung bei der Umwandlung durch die zentralen Methylgruppen größer sein. Für den Pentacyclus **117** scheint noch eine geringe Inversion und damit geringes AIE-Verhalten möglich, für den Heptacyclus **123** nicht mehr.

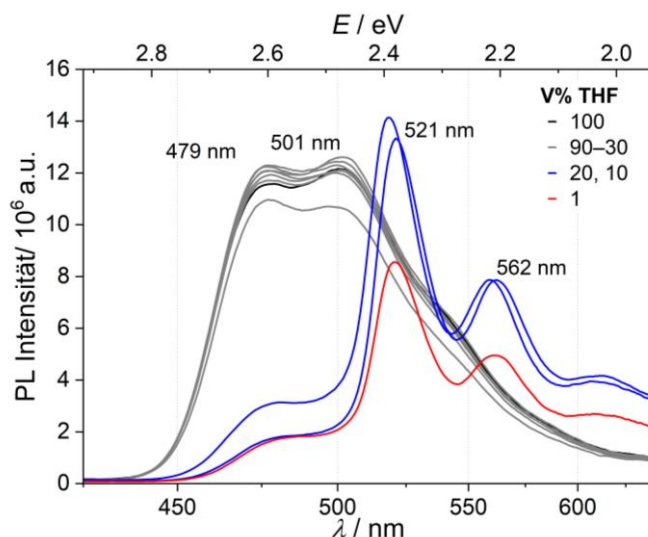


**Abb. 33:** Fluoreszenzintensität ( $I/I_0$ ) des [2,3-*b*]-IPs **115**, der penta- und heptacyclischen Isochinolinophenanthridine **117** bzw. **123** in verschiedenen THF/H<sub>2</sub>O-Gemischen ( $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm) (links) und Inversion des IPs **115** (rechts).

Im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit analysierten Verbindungen zeigt der Heptacyclus **123** eine weitere interessante photophysikalische Eigenschaft: Wie in Abb. **34** zu sehen, kommt es in THF-Lösungen ab 80% Wasseranteil zu einer aggregations-induzierten Rotverschiebung der Emission (*aggregation-induced redshift of emission*, AIRSE). Die neuen Maxima liegen bei  $\lambda_{\text{em}} = 521$  und  $562$  nm ( $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm). Auffällig ist, dass die Banden schmaler sind und die Fluoreszenzintensität steigt. Ähnliches Fluoreszenzverhalten wurde auch von anderen Gruppen beobachtet und kann durch verschiedene Effekte erklärt werden.<sup>[207]</sup>

### 3. Ergebnisse

Denkbar ist die Bildung definierter supramolekularer Strukturen wie J-Aggregaten (auch: *Scheibe*-Aggregate). Die geringere Fluoreszenzintensität für Lösungen mit 1% THF-Anteil könnte dann auf den Übergang der Aggregate in den kristallinen Zustand zurückgeführt werden.<sup>[208]</sup> Zur Ermittlung der genauen Ursache für das AIRSE-Verhalten des Heptacyclus wäre eine Untersuchung der Probelösungen z. B. mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) erforderlich. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen.



**Abb. 34:** Emissionsspektren des heptacyclischen Isochinolinophenanthridins **123** in verschiedenen THF/H<sub>2</sub>O-Gemischen (20 μM, λ<sub>ex</sub> = 330 nm).

Damit wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei weitere Verbindungen synthetisiert, die aufgrund ihrer photophysikalischen Eigenschaften zukünftig von potentiellem Nutzen sein könnten. Aufgrund seines AIE-Verhaltens könnte das IP **115** wie die helikalen IPs **9**, **22** und Helicen-Konjugate **78-79** für eine Verwendung als Fluoreszenzsonde untersucht werden.<sup>[80-81]</sup> Von großem Interesse ist daneben der Heptacyclus **123**: Die bathochrome Verschiebung der Emission bei Wasserzugabe ließe sich für die Entwicklung von Feuchtigkeitssensoren nutzen.<sup>[209]</sup>

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

### 4. Zusammenfassung und Ausblick

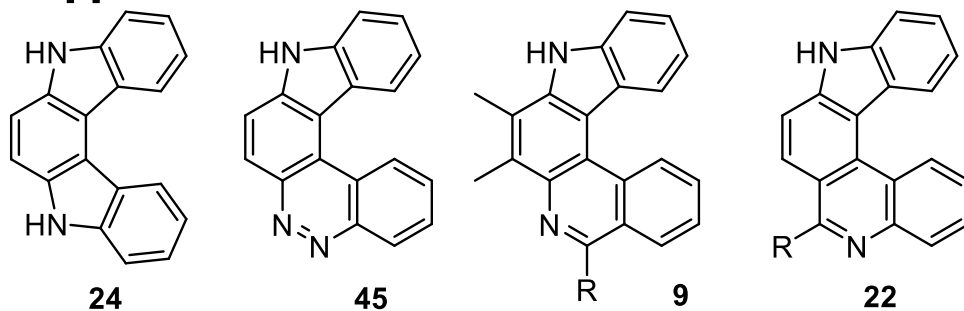
In der vorliegenden Arbeit wurden generalisierte synthetische Strategien mit abschließender *ortho*-Cyclisierung erarbeitet, um stickstoffhaltige Polycyclen mit elektronenreichen und -defizienten pyrrol- bzw. pyridin- oder pyridazinhaltigen Teilstrukturen darzustellen. Dabei konnten vier Arten von Aza[5]helicenen, zwei Arten von Aza[7]helicenen, drei Helicen-Konjugate und drei Arten von nichthelikalen Azapolycyclen realisiert werden (Abb. 35). Für ein Aza[7]helicen mit Cinnolinkern [103] wurde mit 1,10-Dibrom-3,8-dimethylbenzo[*c*]cinnolin (101) eine wichtige neue Vorstufe erreicht. Am Beispiel der helikalen [3,2-*a*]-IPs 9 und [2,3-*k*]-IPs 22 wurden verschiedene Möglichkeiten zur Einführung von Substituenten und zur weiteren Derivatisierung aufgezeigt. Hierzu zählten insbesondere die *N*-Alkylierung und *N*-Arylierung des Pyrrolstickstoffs, *N*-Alkylierung des Pyridinstickstoffs, *Click*-Reaktionen und die Bildung von *Lewis*-Säure-Base-/Boran-Pyridin-Komplexen.

Die Azaverbindungen wurden umfassend strukturell, photophysikalisch und quantenchemisch charakterisiert. Sie weisen Emissionsmaxima bis zu  $\lambda_{em} = 526$  nm [5-Methyl-6-phenyl-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin-5-ium tetrafluorborat (56)] in THF auf und fluoreszieren damit bis in den sichtbaren grünen Bereich. Die Säurezugabe führt zu ausgeprägten bathochromen Verschiebungen der Fluoreszenz bis in den sichtbaren orangen Bereich (Acidochromie) [475 nm → 614 nm (96)]. Die Indolophenanthridine 9h, 22h und 115 sowie insbesondere die Helicen-Konjugate 78, 79 zeigen ein ausgeprägtes aggregationsverstärktes Fluoreszenzverhalten (AEE) mit einer Steigerung der initialen Fluoreszenzintensität ( $I/I_0$ ) bis auf das 62-fache. Der nichthelikale Heptacyclus 123 zeichnet sich durch eine aggregationsinduzierte Rotverschiebung der Emission (AIRSE) aus.

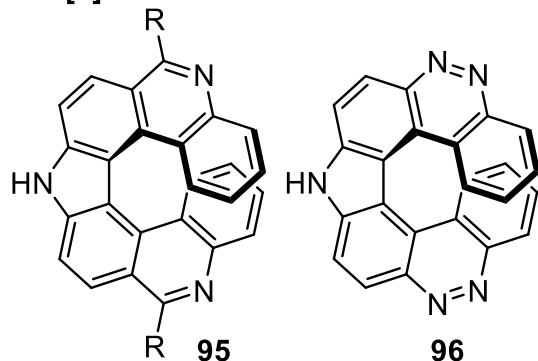
Quantenchemische Rechnungen legen rasche Inversionen für die Aza[5]helicene, aber hohe Racemisierungsbarrieren und Halbwertszeiten für die Aza[7]helicene nahe. Für das Pyrrolodiphenanthridin 95 waren damit eine Racematspaltung und eine Aufnahme des CD-Spektrums möglich. Weiterhin sagen die Berechnungen mitunter große HOMO-LUMO-Lücken und interessante elektronische Eigenschaften wie eine Singulett-Excitonspaltung für die pyridazinhaltigen Azahelicene [CnCz (45) und Dicinnolino-carbazol 96] voraus.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

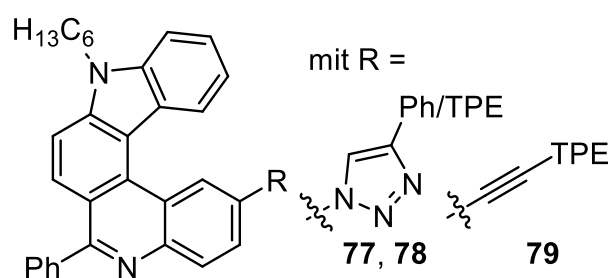
##### Aza[5]helicene



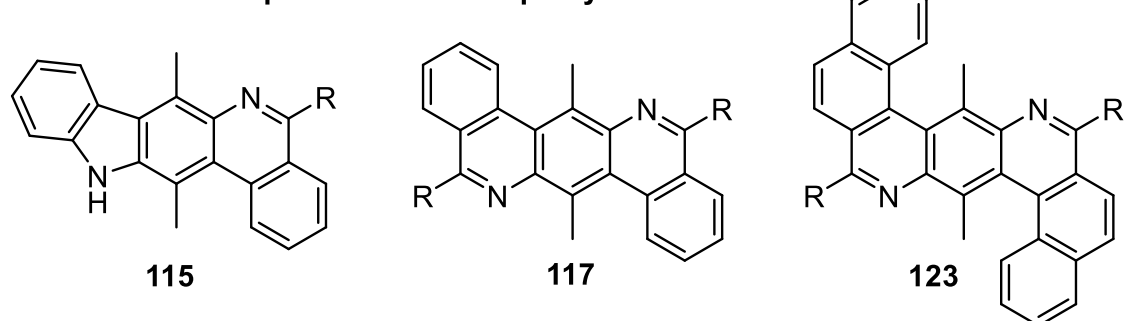
##### Aza[7]helicene



##### Helicen-Konjugate



##### Nichthelikale Azapenta- und Azaheptacyclen



**Abb. 35:** Grundgerüste der in dieser Arbeit hergestellten Azaverbindungen.

Damit wurden in der vorliegenden Arbeit mehrere Verbindungen mit außergewöhnlichen strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften hergestellt und charakterisiert. Sie könnten in Zukunft weitergehend für materialwissenschaftliche Anwendungen, insbesondere als Fluoreszenzsonden und Feuchtigkeitssensoren, untersucht werden. Darüber hinaus können die gewonnenen Erkenntnisse in fortführenden Projekten auf weitere neue Stickstoffpolycyclen wie Aza[6]helicene, Doppelhelicene und pyridazin-haltige Verbindungen übertragen werden. Von besonderem Interesse wäre eine systematische Synthese und Charakterisierung von Aza[n]helicen-Konjugaten mit hinreichend großen Halbwertszeiten der Racemisierung ( $n \geq 6$ ): Diese ließen sich in ihre Enantiomere trennen, um neben den AIE-Eigenschaften auch die chiroptischen Eigenschaften nutzbar zu machen.

### 5. Methoden- und Experimentalteil

#### 5.1. Methoden

##### *Arbeitstechnik*

Die Synthesen erfolgten nach den in der Laborpraxis üblichen Methoden. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden mit ausgeheizten Glasgeräten unter Argon-Atmosphäre durchgeführt (*Schlenk-Technik*). Feststoffe wurden im Argon-Gegenstrom und Flüssigkeiten über Kunststoffspritzen mit Stahlkanülen zugegeben. Die Reaktionstemperaturen wurden mit einem Magnetheizrührer mit Temperaturfühler und Ölbad (20–200 °C) oder den Kältemischungen Eis/Wasser (0 °C), Eis/NaCl (–21 °C), Trockeneis/*i*-PrOH (–78 °C) oder N<sub>2(l)</sub>/EtOH (–100 °C) eingestellt. Lösungsmittel wurden mit Hilfe eines Rotationsverdampfers der Firma *Heidolph* bei 45–55 °C (Azide: max. 30 °C) unter vermindertem Druck entfernt. Die Rohprodukte wurden durch (Vakuum-) Destillation, Umkristallisation oder Flash-Chromatographie nach *Still*<sup>[210]</sup> aufgereinigt. Dafür wurden *Celite*<sup>®</sup> 545 von *Thermo Scientific*, Seesand (gereinigt mit Säure und kalziniert) von *Chem-Lab*, Kieselgel 60 (40×63 µm) von *Merck* und *VWR* als stationäre Phase sowie analysenreine oder destillierte Laufmittel in den angegebenen Volumenverhältnissen als mobile Phase verwendet. Die Kontrolle von Reaktionsverläufen und Bestimmung von *R<sub>f</sub>*-Werten erfolgte durch Dünnschichtchromatographie (DC) mit mit Fluoreszenzindikator beschichteten Kieselgel-Aluminiumplatten (Kieselgel 60, F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.25 mm) von *Merck*. Die Substanzen wurden unter einer UV-Lampe durch Fluoreszenzlöschung bei  $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$  oder Fluoreszenz bei  $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$  detektiert. UV-inaktive Verbindungen und Amine wurden mit Kaliumpermanganat-Lösung (4.00 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1.50 g KMnO<sub>4</sub>, 150 mg NaOH, 150 mL H<sub>2</sub>O), Seebach-Lösung (50.0 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·H<sub>2</sub>O, 2.00 g Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 900 mL H<sub>2</sub>O, 100 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oder Ninhydrin-Lösung (0.2 g Ninhydrin in 100 mL 0.2%iger EtOH-Lösung) angefärbt.

##### *Materialien und Geräte*

##### **Chemikalien und Lösungsmittel**

Die Edukte, Reagenzien und Lösungsmittel wurden kommerziell von Firmen wie *abcr*, *Acros*, *Alfa-Aesar*, *Bernd Kraft*, *BLDpharm*, *Carbolution*, *Fisher Scientific*, *Fluka*, *Merck*, *Sigma-Aldrich*, *TCI* und *VWR* erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt, sofern nicht anders vermerkt. In den Reaktionen wurden Lösungsmittel von mindestens HPLC-Grade Qualität verwendet. Dichlormethan, 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran wurden über Calciumhydrid bzw. Natrium getrocknet und frisch abdestilliert.

## 5. Methoden- und Experimentalteil

Die zur Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden über Hochschullieferungen bezogen. Für die Extraktionen und Analysen wurde destilliertes Wasser verwendet.

### Waagen

Als Grob- und Feinwaage standen die Modelle „Acculab ALC“ und „Acculab ATILON“ der Firma *Sartorius* zur Verfügung. Einwaagen zur Herstellung von Stammlösungen zur Messung optischer Eigenschaften erfolgten mit der Analytikwaage „Series 360 ES 225 SM-DR“ der *Precisa Gravimetrics AG*.

### Ultraschallbad

Als Ultraschallbad wurde das Modell „Sonorex Digitec DT 52 H“ von *Bandelin* verwendet.

### NMR-Spektroskopie

Proben wurden in deuterierten Lösungsmitteln von *Eurisotop* gelöst und NMR-Spektren mit den Geräten AVANCE 400, AVANCE NEO 400 ( $^1\text{H}$ -NMR 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR 100 MHz) oder AVANCE 400 DRX 500 ( $^1\text{H}$ -NMR 500 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR 125 MHz) von *Bruker* aufgenommen. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in parts per million (ppm) angegeben und auf das verwendete Lösungsmittel als Referenz bezogen ( $^1\text{H}$ -Spektren:  $\text{CHCl}_3$   $\delta$  = 7.26 ppm, DMSO  $\delta$  = 2.50 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   $\delta$  = 5.32 ppm, THF- $d_8$   $\delta$  = 1.72 und 3.58 ppm;  $^{13}\text{C}$ -Spektren:  $\text{CHCl}_3$   $\delta$  = 77.16 ppm, DMSO  $\delta$  = 39.52 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   $\delta$  = 53.84 ppm, THF- $d_8$   $\delta$  = 67.21 und 25.31 ppm).<sup>[211]</sup> Die Multiplizität wird mit den üblichen Abkürzungen „s“ (Singulett), „bs“ (breites Singulett), „d“ (Dublett), „dd“ (Dublett vom Dublett), „t“ (Triplet) oder „m“ (Multiplet) beschrieben. Kopplungskonstanten  $J$  sind sortiert nach ihrer Größe in Hertz (Hz) angegeben. Kopplungen über mehr als zwei Bindungen werden durch eine hochgestellte Zahl vor der Kopplungskonstanten beschrieben.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt gemessen. DEPT 90- und DEPT 135-Experimente lieferten Aussagen über das Vorliegen von Methyl- ( $\text{CH}_3$ ), Methylen- ( $\text{CH}_2$ ) und Methingruppen ( $\text{CH}$ ) und quartären Kohlenstoffe ( $\text{C}_q$ ). Komplexe Signale wurden durch 2D-NMR-Experimente wie COSY, HMBC und HSQC zugeordnet. Zur Auswertung wurde das Programm „MestReNova“ in der Version 12.0.0-20080 der Firma *Mestrelab Research* verwendet.

### Massenspektrometrie

Massenspektren wurden mit dem Gerät MAT-95 von *Finnigan*, einem doppel-fokussierendem Sektorfeldmassenspektrometer in umgekehrter *Nier-Johnson* Geometrie, aufgenommen und die Proben durch Fast-Atom Bombardement (FAB) sowie Elektronenstoßionisation (EI) ionisiert. Daneben wurde ein Q Exactive Orbitrap Spektrometer mit Elektronensprayionisation (ESI) von *Thermo Fisher Scientific* verwendet. Angegeben sind die Masse-zu-Ladungsverhältnisse ( $m/z$ ) des Molekülions  $[M]^+$  und von Molekülfragmenten mit Intensitäten von mehr als 15% relativ zum Basispeak (100%). Für die Feinmasse (HRMS) wird jeweils der theoretische berechnete (ber.) Wert sowie der experimentell gefundene (gef.) Wert angegeben.

### UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie

Quantitative Absorptionsspektren wurden mit dem Photometer „Cary 60“ von *Agilent* mit einer Xenon-Lampe im Bereich von 180–800 nm aufgenommen. Probelösungen wurden mit den Direktverdrängerpipetten MICROMAN E M1000E, M100 E und M 10E von *Gilson* angesetzt und bei 20 °C in Quarzglas-Küvetten mit einer Weglänge von 1.0 cm von *Hellma* gemessen. Die Linearität der Messungen nach dem *Lambert-Beer-Gesetz* wurde überprüft. Fluoreszenzspektren wurden von 5–30  $\mu\text{M}$  Probelösungen mit dem Gerät „Fluoromax-4“ von *HORIBA* aufgenommen, welches mit dem Signal der *Raman*-Streuung von Wasser kalibriert wurde. Die Messungen erfolgten in Quarzglas-Fluoreszenzküvetten mit einer Weglänge von 1.0 cm bei 20 °C. Fluoreszenzquantenausbeuten wurden durch die Vergleichsmethode (*Comparative Method*) nach *Williams et al.*<sup>[212]</sup> mit Chininhemisulfat Dihydrat als Referenz ermittelt ( $\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$ ):

$$\Phi_x = \Phi_{\text{ref}} \left( \frac{\text{Grad}_x}{\text{Grad}_{\text{ref}}} \right) \left( \frac{\eta_x^2}{\eta_{\text{ref}}^2} \right)^{[213]} \quad (5.1)$$

mit  $\Phi_x$ : Quantenausbeute der Probe x bzw. Referenz,  $\Phi_{\text{ref}} = 0.546$ ; Grad: Steigung des Graphen der integrierten Fluoreszenzintensität vs. der Absorbanz,  $\eta$ : Brechungsindex,  $\eta_{\text{ref}} = 1.334$  (0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>[198]</sup> und  $\eta_x = 1.4072$  (THF).<sup>[214]</sup>



## 5. Methoden- und Experimentalteil

### **Infrarotspektroskopie**

IR-Spektren wurden mittels ATR-Technik (*attenuated total reflection*, abgeschwächte Totalreflexion) am FT-IR-Spektrometer „Alpha“ von *Bruker* aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) bis zum Bereich von  $600 \text{ cm}^{-1}$  aufgeführt. Die Stärke der Transmission  $T$  wird mit den Abkürzungen „vw“ (*very weak*, sehr schwach, 90–100%), „w“ (*weak*, schwach, 70–90%), „s“ (*strong*, stark, 10–40%), „vs“ (*very strong*, sehr stark, 0–10%) angegeben.

### **Röntgendiffraktometrie**

Geeignete Einkristalle wurden in Perfluoropolyalkylether präpariert und auf dem Probenhalter im kalten Stickstoffstrom ausgefroren (Oxford Cryosystems Cryostream Einheit). Die Beugungsdaten wurden mit einem *Stoe* IPDS II Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromator und Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlungsquelle ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) erhalten. Die Strukturen wurden durch intrinsic phasing mit SHELXT<sup>[215]</sup> gelöst und über eine Vollmatrix-Methode der kleinsten Quadrate mit SHELXL, Version 2014/7,<sup>[216]</sup> und OLEX2<sup>[217]</sup> verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop vereinert. Der Beitrag der Wasserstoffatome an ihren berechneten Positionen wurde mit Hilfe des Reitermodells in die Verfeinerung einbezogen.

### **Schmelzpunkte**

Schmelzpunkte wurden nach der Kapillarmethode mit dem Schmelzpunktmessgerät OptiMelt MPA100 von *Stanford Research Systems* bei einem Temperaturanstieg von  $1 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bestimmt. Die Proben wurden zuvor im Hochvakuum getrocknet und gemörsert. Angegeben ist der Mittelwert aus zwei Messungen.

### **HPLC**

Die analytische Trennung erfolgte auf einer HPLC 1100 von *Agilent* mit einer Amylose-SA-Säule [Amylose-tris(3,5-dimethylphenylcarbamat),  $250 \times 4.60 \text{ mm}$ ,  $5.00 \text{ }\mu\text{m}$ ]. Als Laufmittel wurden Hexan/*i*-PrOH (90:10) mit einer Flussrate von  $1.3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  verwendet. Die Fraktionen wurden durch Absorptionsmessungen im Bereich von 200–600 nm detektiert. Die präparative Trennung wurde auf einer Chiral ART Amylose-SA Säule [Amylose-tris(3,5-dimethylphenylcarbamat),  $250 \times 30 \text{ mm}$ ,  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ] von *YMC* bei gleichem Eluenten und einer Flussrate von  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  durchgeführt.

### CD-Spektroskopie

CD-Spektren wurden mit dem Spektropolarimeter J-810 der Firma *Jasco* aufgenommen. Die Messungen erfolgten im Wellenlängenbereich von 200–600 nm bei 25 °C in Quarzglas-Küvetten mit einer Weglänge von 1.0 cm von *Hellma* und im Konzentrationsbereich von 1–50  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### *Quantenchemische Rechnungen*

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket „Gaussian 16“<sup>[218]</sup> auf dem JUSTUS2-Cluster des Landes Baden-Württemberg<sup>25</sup> durchgeführt. Die Verbindungen wurden mit dem PBE0-Funktional<sup>[72]</sup> und dem Def2-TZVP Basissatz<sup>[74]</sup> mit *Grimme's* Dispersionskorrektur und *Becke-Johnson* Dämpfung (GD3BJ)<sup>[219]</sup> optimiert. Das Lösungsmittelfeld von Dichlormethan wurde mit der CPCM-Methode (conductor-like polarizable continuum model)<sup>[220]</sup> simuliert. Frequenzanalysen<sup>[221]</sup> und zeitabhängige (*time dependent*, TD) DFT-Rechnungen<sup>[222]</sup> wurden auf dem gleichen Level durchgeführt, um das Vorliegen eines Minimums (keine imaginären Frequenzen) und bei Übergangszuständen eines Sattelpunkts der 1. Ordnung (eine imaginäre Frequenz) zu bestätigen, sowie um UV/Vis- und ECD-Spektren zu erhalten. S<sub>1</sub>- und T<sub>1</sub>-Zustände wurden über die *Tamm-Dancoff*-Näherung (TDA)<sup>[193]</sup> berechnet. Sowohl bei den TD-DFT- als auch TDA-Rechnungen wurden 50 Zustände berücksichtigt.

Razemisierungsbarrieren wurden aus den nullpunktskorrigierten Grundzustandsenergien der Enantiomere und Übergangszustände bestimmt. Die intrinschen Reaktionskoordinaten wurden für 200 Punkte in beide Richtungen mit einer Schrittweite von 30 und lokaler quadratischer Näherung (*local quadratic approximation*, lqa)<sup>[223]</sup> für den Vorhersageschritt berechnet.

Die Moleküle, Molekülorbitale und ESP-Oberflächen wurden mit GaussView in den Versionen 3.0.9 und 6.1.1,<sup>[224]</sup> und Mercury (CCDC) (Version 4.0)<sup>[225]</sup> dargestellt. Die berechneten UV/Vis- und ECD-Spektren wurden mit GaussSum abgebildet,<sup>[226]</sup> wobei ein FWHM von 4000 $\text{cm}^{-1}$  und ein  $\sigma$ -Wert von 0.4 eV zufriedenstellende Ergebnisse lieferten.

---

<sup>25</sup> Hochleistungsrechen-Cluster des Landes Baden-Württemberg (bwHPC), gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grat Nr. INST 40/575-1 FUGG).

## 5.2. Allgemeine Synthesevorschriften

### ASV 1: Darstellung von Kuper(I)halogeniden

Entsprechend einer Vorschrift im Lehrbuch „Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum“<sup>[227]</sup> wurden 1.00 Äq.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  unter Erwärmen in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst (ca. 1.25M) und mit 1.50 Äq. Natriumhalogenid versetzt. Dann wurden langsam 0.50 Äq.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (ca. 2.5M) zugegeben. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag durch wiederholtes Dekantieren mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, bis keine Verfärbung der wässrigen Phase mehr zu beobachten war. Der Rückstand wurde für die Reaktion in der entsprechenden Mineralsäure gelöst und ohne weitere Aufreinigung oder Analyse umgesetzt.

### ASV 2: Sandmeyer-Reaktion zur Darstellung von Bromnitrobenzolen

Nach einer Vorschrift von *Tsuchiya et al.*<sup>[127]</sup> wurden 1.00 Äq. 2-Nitroanilin in MeCN und 48%iger  $\text{HBr}_{\text{aq}}$  suspendiert und bei 0 °C 1.00 Äq.  $\text{NaNO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (ca. 2.4M) zugetropft. Nach Entfernen des Eisbads erwärmte sich die Mischung unter Rühren über 2 h auf Raumtemperatur. Anschließend wurden 0.50 Äq. nach **ASV 1** frisch hergestelltes  $\text{CuBr}$ , gelöst 48%iger  $\text{HBr}_{\text{aq}}$  (0.25–1.45M), zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min auf 80 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit ges.  $\text{NaOH}$ -Lösung versetzt, bis es alkalisch war. Es wurde über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und die wässrige Phase mit EtOAc (4×100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (60 mL) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (60 mL) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und über *Celite*<sup>®</sup> filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

### ASV 3: Vorgehensweise für Suzuki-Kupplungen

Boronsäure(ester), Halogenid, Base und ggf. Ligand wurden unter Argon-Atmosphäre im entsprechenden Lösungsmittelgemisch vorgelegt und 15 min im Ultraschallbad entgast. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch wie angegeben erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das halbe Volumen an halbges.  $\text{NaCl}$ -Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit dem halben Volumen an  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder EtOAc extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit dem halben Volumen  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

### ASV 4: Darstellung von Amidinen aus Amininen und Säurechloriden

Angelehnt an Vorschriften von *Tsang et al.*<sup>[105]</sup> und dem Patent *KR101579289*<sup>[37d]</sup> wurde das jeweilige Säurechlorid, gelöst in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.5–0.9M), über 10 min bei 0 °C zum Amin und  $\text{Et}_3\text{N}$  in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Die Mischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt und dann über Nacht im Eisbad belassen, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Zur Aufarbeitung wurde ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (10 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) gewaschen und bei vorhandenem Niederschlag mit MeOH (max. 10% v/v) versetzt, bis dieser vollständig gelöst war. Nach Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt oder ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

### **ASV 5: Darstellung von Amidinen aus Aminen und Carbonsäuren**

Entsprechend einer Vorschrift von *Dunetz et al.*<sup>[104]</sup> wurde PPAA ( $\geq 50\%$  w/w in MeCN) unter Argon-Atmosphäre bei  $-15\text{ °C}$  zum entsprechenden Amin und der Carbonsäure sowie Pyridin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei  $0\text{ °C}$  gerührt und dann über Nacht im Eisbad belassen, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmte. Zur Aufarbeitung wurde es mit 1M  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  versetzt, 10 min gerührt und die wässrige Phase anschließend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 20\text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen ( $2 \times 50\text{ mL}$ ) und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

### **ASV 6: Morgan-Walls-Cyclisierung mit $\text{POCl}_3$**

Angelehnt an die Patentvorschrift *US10446765*<sup>[37d]</sup> wurde das jeweilige Amid unter Argon-Atmosphäre in 2.5 mL  $\text{PhNO}_2$  (0.10–0.15M) gelöst und 10 min im Ultraschallbad entgast. Dann wurde  $\text{POCl}_3$  in 0.5 mL  $\text{PhNO}_2$  (0.67–1.05M) zugetropft und das Reaktionsgemisch für 3–65.5 h auf  $150\text{ °C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es mit  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) verdünnt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 20\text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) gewaschen und bei vorhandenem Niederschlag mit MeOH (max. 10% v/v) versetzt, bis er vollständig gelöst war. Nach Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

### **ASV 7: Cyclisierung mit *Hendrickson*-Reagenz**

Nach einer Vorschrift von *Xi et al.*<sup>[111]</sup> wurde  $\text{Tf}_2\text{O}$  unter Argon-Atmosphäre langsam zu einer gekühlten ( $0\text{ °C}$ ) Lösung von  $\text{Ph}_3\text{PO}$  in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft und 15 min bei  $0\text{ °C}$  gerührt. Anschließend wurde das jeweilige Azid, gelöst in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zugetropft, das Reaktionsgemisch 1 h bei  $0\text{ °C}$  und dann bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung gerührt (DC-Kontrolle). Zur Aufarbeitung wurde ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung zugegeben, 10 min gerührt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde suspendiert und gewaschen oder säulenchromatographisch aufgereinigt.

### **ASV 8: Alkylierung von Indolophenanthridinen**

Angelehnt an eine Vorschrift von *Deng et al.*<sup>[149]</sup> wurden Indolophenanthridin, Bromalkan und gemörserteres KOH unter Argon-Atmosphäre in wasserfreiem DMF vorgelegt, 10 min im Ultraschallbad entgast und anschließend wie angegeben erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) verdünnt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 20\text{ mL}$ ) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

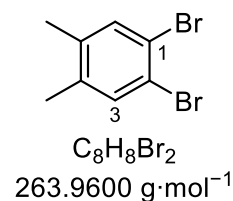
### 5.3. Vorschriften

#### 5.3.1. Zur Synthese von Aza[5]helicenen

##### *Indolo[3,2-a]phenanthridine*

##### 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol (2)

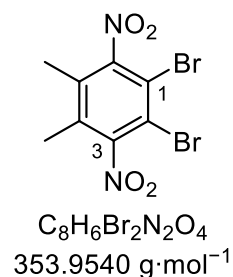
Nach einer Vorschrift von Huang et al.<sup>[96]</sup> wurden 15 mL Brom (46.5 g, 291 mmol, 2.06 Äq.) über 1.5 h zu 17 mL *o*-Xylol (**1**; 15.0 g, 141 mmol, 1.00 Äq.) und 201 mg Iod (793  $\mu$ mol, 0.5 mol%) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) aufgenommen, mit 2M NaOH-Lösung (3×50 mL) sowie H<sub>2</sub>O (3×50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach zweimaliger Umkristallisation aus MeOH wurden 18.7 g (70.7 mmol, 50%) farbloser feinkristalliner Feststoff erhalten. Die NMR-Daten stimmen denen in der Literatur überein.<sup>[96]</sup>



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.19 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 7.37 (s, 2 H, 3-H, 6-H).

##### 1,2-Dibrom-4,5-dimethyl-3,6-dinitrobenzol (3)

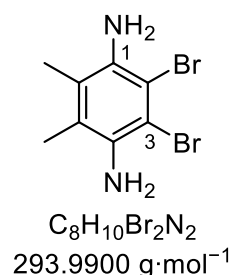
Nach einer Vorschrift von Benz et al.<sup>[97]</sup> wurden 60 mL rauchende HNO<sub>3</sub> (90%ig) über 1.5 h unter Kühlung zu 60 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%ig) zugetropft. Anschließend wurden 12.0 g 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol (**2**; 45.6 mmol, 1.00 Äq.) langsam spatelweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 8 h auf 50 °C erhitzt, nach dem Abkühlen auf 900 mL Eis gegossen und über Nacht belassen. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (5 h, 60 °C). Es wurden 15.2 g (42.8 mmol, 94%) feines gelbes Pulver erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[97]</sup>



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.26 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>).

##### 2,3-Dibrom-5,6-dimethylbenzol-1,4-diamin (4)

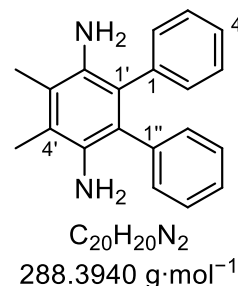
Nach einer Vorschrift von Benz et al.<sup>[97]</sup> wurden 7.00 g 1,2-Dibrom-4,5-dimethyl-3,6-dinitrobenzol (**3**; 19.8 mmol, 1.00 Äq.) in einem 250 mL Dreihalskolben mit KPG-Rührer in 70 mL EtOH und 18 mL HOAc (99%ig) suspendiert. Unter starkem Rühren wurde die Suspension mit 8.84 g Fe-Pulver (158 mmol, 8.00 Äq.) versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde langsam ges. KOH-Lösung zugegeben, bis der pH 8 betrug. Eisenstücke wurden zerkleinert und gemeinsam mit dem Reaktionsgemisch mehrfach mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×100 mL) aufgeschlämmt und über Celite® abfiltriert. Nach der Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach Trocknung im Hochvakuum (70 °C) wurden 5.33g (18.1 mmol, 92%) gelber feinpulvriger Feststoff erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[87c]</sup>



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.06 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 4.46 (bs, 4 H, 2×NH<sub>2</sub>).

**4',5'-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diamin (5)**

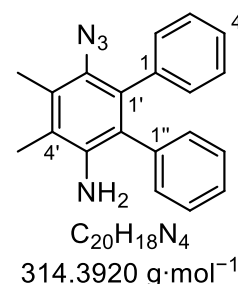
Nach einer Vorschrift von Herzog et al.<sup>[87c]</sup> wurden 1.50 g 2,3-Dibrom-5,6-dimethylbenzol-1,4-diamin (**4**; 5.10 mmol, 1.00 Äq.), 1.43 g Phenylboronsäure (11.7 mmol, 2.30 Äq.) und 2.16 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20.4 mmol, 4.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 36 mL THF/H<sub>2</sub>O (1:1) suspendiert und 15 min im Ultraschallbad entgast. Dann wurden 107 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (153 μmol, 3mol%) zugegeben. Die Reaktion wurde drei Mal angesetzt und jeder Ansatz 16.5 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden sie vereint und mit halbges. NaCl-Lösung (50 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3×50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 4:1 mit 2% Et<sub>3</sub>N) lieferte 2.84 g blassgelben Feststoff (9.86 mmol, 64%). Die NMR-Daten stimmen mit Angaben in der Literatur überein.<sup>[64]</sup>



$R_f$  = 0.17 (Hexan/EtOAc, 4:1 mit 1% Et<sub>3</sub>N). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 2.09 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 3.44 (bs, 4 H, 2×NH<sub>2</sub>), 6.92–6.99 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.04–7.10 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.13–7.19 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 14.1 (2×CH<sub>3</sub>), 121.0 (2×C<sub>q</sub>), 124.9 (2×C<sub>q</sub>), 126.1 (2×CH), 128.0 (4×CH), 130.6 (4×CH), 134.1 (2×C<sub>q</sub>), 139.1 (2×C<sub>q</sub>). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3425 (vw), 3357 (vw), 3055 (vw), 3023 (vw), 2915 (vw), 1599 (w), 1497 (vw), 1441 (w), 1413 (w), 1305 (vw), 1285 (vw), 1188 (vw), 1127 (vw), 1069 (w), 1019 (vw), 848 (vw), 761 (w). **MS (FAB)**:  $m/z$  (%) = 289 (36) [M+1]<sup>+</sup>, 288 (100) [M]<sup>+</sup>, 287 (13), 272 (14) [M-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. **HRMS (FAB)**:  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 288.1621, gefunden: 288.1622.

**6'-Azido-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-amin (6)**

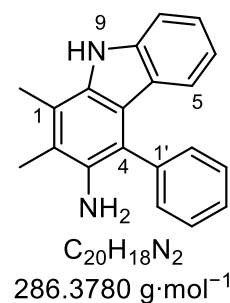
In Anlehnung an eine Vorschrift von Yang et al.<sup>[98a]</sup> wurden 574 mg 4',5'-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diamin (**5**; 1.99 mmol, 1.00 Äq.) in 12 mL HOAc (99%ig) und 4 mL H<sub>2</sub>O gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann wurden 168 mg NaNO<sub>2</sub> (2.44 mmol, 1.22 Äq.), gelöst in 0.7 mL H<sub>2</sub>O, über 10 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 0 °C gerührt, bevor 391 mg NaN<sub>3</sub> (6.01 mmol, 3.02 Äq.) in 1.5 mL H<sub>2</sub>O langsam über 20 min zugetropft wurden. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde es mit EtOAc (20 mL) verdünnt und mit ges. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, bis der pH 8 betrug. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3×20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Pentan/Et<sub>2</sub>O, 4:1 mit 1% Et<sub>3</sub>N). Es wurden 595 mg (1.89 mmol, 95%) gelbbraunes Öl erhalten, welches auskristallisierte.



$R_f$  = 0.47 (Pentan/Et<sub>2</sub>O, 2:1 + 1% Et<sub>3</sub>N). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 2.11 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.11 (bs, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.95–7.00 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 6.96–7.00 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.00–7.05 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.08–7.17 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.18–7.24 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 14.9 (CH<sub>3</sub>), 120.8 (C<sub>q</sub>), 124.9 (C<sub>q</sub>), 125.4 (C<sub>q</sub>), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 127.5 (2×CH), 128.3 (CH), 129.3 (C<sub>q</sub>), 130.3 (2×CH), 130.6 (2×CH), 133.5 (C<sub>q</sub>), 137.3 (C<sub>q</sub>), 137.4 (C<sub>q</sub>), 141.3 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3459 (vw), 3378 (w), 3051 (vw), 3022 (vw), 2920 (w), 2853 (vw), 2165 (vw), 2090 (m), 1610 (w), 1441 (w), 1405 (m), 1308 (m), 1245 (w), 1164 (w), 1072 (w), 758 (m), 699 (m), 636 (w), 602 (w). **MS (FAB)**:  $m/z$  (%) = 315 (7) [M+1]<sup>+</sup>, 288 (25) [M+2-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 287 [M+1-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 286 (100) [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 272 (22) [M+2-N<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 271 (18) [M+1-N<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 270 (14) [M-N<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 269 (6), 209 (6) [M-N<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 133 (10) [M-N<sub>2</sub>-2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 97 (6), 95 (11). **HRMS (FAB)**:  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>: 315.1604, gefunden: 315.1604.

**1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol-3-amin (7)**

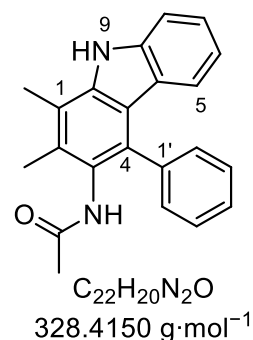
Angelehnt an eine Vorschrift von *Ullah et al.*<sup>[98b]</sup> wurden 86.8 mg 6'-Azido-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-amin (**6**; 276  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}q.$ ) unter Argon-Atmosphäre in 5.6 mL wasserfreiem *o*-Xylol gelöst und 17.5 h auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockenheit eingedunstet und säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 5:1 mit 1% Et<sub>3</sub>N). Nach der Trocknung im Hochvakuum (60 °C, 2 h) wurden 73.0 mg (255  $\mu\text{mol}$ , 92%) gelber kristalliner Feststoff erhalten.



$R_f = 0.14$  (Hexan/EtOAc, 5:1 mit 1% Et<sub>3</sub>N). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.24 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>)\*, 3.76 (bs, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.55 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.67 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.17–7.11 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.32–7.40 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.49–7.56 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.61 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 10.72 (s, 1 H, 9-NH). \*Durch Wasser aus DMSO überlagert; zugeordnet anhand des HSQC-Spektrums. **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.9 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>), 110.6 (CH), 117.0 (CH), 117.5 (C<sub>q</sub>), 117.6 (C<sub>q</sub>), 118.3 (C<sub>q</sub>), 120.7 (CH), 120.8 (C<sub>q</sub>), 122.7 (C<sub>q</sub>), 124.0 (CH), 127.6 (CH), 129.4 (2×CH), 130.1 (2×CH), 133.1 (C<sub>q</sub>), 135.7 (C<sub>q</sub>), 138.6 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3413 (w), 3372 (w), 3302 (vw), 3051 (vw), 3019 (vw), 2920 (w), 2853 (w), 1599 (w), 1454 (w), 1394 (w), 1303 (m), 1142 (w), 1086 (w), 1015 (w), 837 (w), 787 (w), 735 (m), 702 (m), 641 (w). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 288 (7) [M+2]<sup>+</sup>, 287 (38) [M+1]<sup>+</sup>, 286 (100) [M]<sup>+</sup>, 285 (16), 270 (12) [M-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 269 (5). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 286.1465, gefunden: 286.1467.

**N-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol-3-yl)acetamid (8a)**

**ASV 4:** 111 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol-3-amin (**7**; 388  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}q.$ ), 42.0 mg AcCl (38  $\mu\text{L}$ , 535  $\mu\text{mol}$ , 1.38  $\text{\AA}q.$ ), 68.0 mg Et<sub>3</sub>N (93  $\mu\text{L}$ , 672  $\mu\text{mol}$ , 1.73  $\text{\AA}q.$ ), 10 mL wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit H<sub>2</sub>O verdünnt (10 mL) und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (50 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und über einem Filterpapier abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach Trocknung im Hochvakuum wurden 109 mg (332  $\mu\text{mol}$ , 86%) farbloses Pulver erhalten.



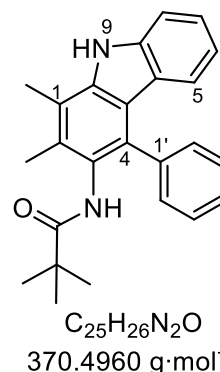
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.73 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.66 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.72–6.80 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.18–7.39 (m, 3 H, 3×H<sub>ar</sub>), 7.45 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.46–7.57 (m, 3 H, 3×H<sub>ar</sub>), 8.97 (s, 1 H, NHCO), 11.16 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (CH<sub>3</sub>), 14.8 (CH<sub>3</sub>), 22.3 (CH<sub>3</sub>), 110.9 (CH), 117.6 (CH), 118.0 (C<sub>q</sub>), 118.2 (C<sub>q</sub>), 120.9 (CH), 122.7 (C<sub>q</sub>), 124.7 (2×CH), 126.4 (C<sub>q</sub>), 127.3 (2×CH), 128.1 (2×CH), 131.8 (C<sub>q</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>), 138.3 (C<sub>q</sub>), 138.6 (C<sub>q</sub>), 140.2 (C<sub>q</sub>), 169.1 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3381 (w), 3213 (vw), 3058 (vw), 2918 (vw), 1654 (s), 1601 (m), 1452 (m), 1384 (m), 1336 (m), 1301 (m), 1231 (w), 1019 (w), 737 (m), 707 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 330.2 (3) [M+2]<sup>+</sup>, 229 (16) [M+1]<sup>+</sup>, 195 (9), 154 (100) [3-NBA], 120 (10), 90 (8), 89 (12). **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 329.1648, gefunden: 329.1649.

## 5. Methoden- und Experimentalteil

### ***N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)pivalamid (8b)**

**ASV 4:** 110 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-amin (7; 386  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), 77.0 mg Pivaloylchlorid (79  $\mu\text{L}$ , 639  $\mu\text{mol}$ , 1.66 Äq.) und 67.1 mg  $\text{Et}_3\text{N}$  (92  $\mu\text{L}$ , 663  $\mu\text{mol}$ , 1.72 Äq.), 10 mL wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 3:1  $\rightarrow$  1:1) und Trocknung im Hochvakuum lieferte 120 mg (324  $\mu\text{mol}$ , 84%) gelben Feststoff.

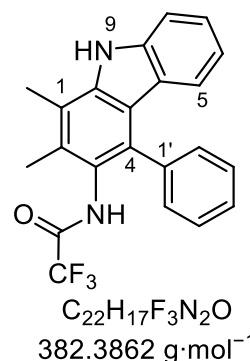
$R_f = 0.24$  (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 2:1 mit 1%  $\text{Et}_3\text{N}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.92 (s, 9 H,  $3\times\text{CH}_3$ ), 2.22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.54 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.68 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.73–6.80 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.14–7.39 (m, 3 H,  $3\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.40–7.52 (m, 4 H,  $4\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.57 (s, 1 H,  $\text{NHCO}$ ), 11.15 (s, 1 H, 9-NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ), 27.2 ( $3\times\text{CH}_3$ ), 38.1 ( $\text{C}_q$ ), 110.9 (CH), 117.4 ( $\text{C}_q$ ), 118.0 (CH), 118.2 ( $\text{C}_q$ ), 120.9 (CH), 122.8 ( $\text{C}_q$ ), 124.7 (CH), 126.6 ( $\text{C}_q$ ), 127.1 (CH), 127.8 ( $3\times\text{CH}$ ), 129.2 (CH), 132.0 ( $\text{C}_q$ ), 132.5 ( $\text{C}_q$ ), 138.2 ( $\text{C}_q$ ), 138.6 ( $\text{C}_q$ ), 140.2 ( $\text{C}_q$ ), 176.8 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3380 (w), 3272 (vw), 2949 (vw), 2867 (vw), 1640 (w), 1492 (w), 1391 (w), 1300 (w), 1195 (w), 928 (w), 762 (w), 740 (w), 708 (w), 672 (w), 632 (w). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 372 (24)  $[\text{M}+2]^+$ , 371 (100)  $[\text{M}+1]^+$ , 370 (100)  $[\text{M}]^+$ , 369 (16), 287 (13), 286 (23)  $[\text{M}+1-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}]^+$ , 270 (41), 269 (15). **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}^+$ : 370.2040, gefunden: 370.2041.



### ***N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-2,2,2-trifluoroacetamid (8c)**

**ASV 5:** 120 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-amin (7; 419  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), 104 mg TFA (70  $\mu\text{L}$ , 910  $\mu\text{mol}$ , 2.17 Äq.), 129 mg Pyridin (132  $\mu\text{L}$ , 1.63 mmol, 3.89 Äq.) und 534 mg PPAA ( $\geq 50\%$  w/w in  $\text{MeCN}$ , 839  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.), in 1.1 mL  $\text{EtOAc}$ . Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 3:1) und Trocknung im Hochvakuum lieferte 137 mg (358  $\mu\text{mol}$ , 86%) orangen kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.28$  (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 3:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.25 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.57 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.70 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.77–6.85 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.18–7.44 (m, 3 H,  $3\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.44–7.60 (m, 4 H,  $4\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 10.62 (s, 1 H,  $\text{NHCO}$ ), 11.32 (s, 1 H, 9-NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 111.1 (CH), 116.1 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 289.1$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{CF}_3$ ), 118.2 ( $\text{C}_q$ ), 118.3 ( $\text{C}_q$ ), 118.4 (CH), 120.9 (CH), 122.5 ( $\text{C}_q$ ), 122.9 ( $\text{C}_q$ ), 125.2 (CH), 127.7 (CH), 128.2 ( $2\times\text{CH}$ ), 128.9 (2 CH), 130.6 ( $\text{C}_q$ ), 132.0 (CO), 137.4 ( $\text{C}_q$ ), 138.9 ( $\text{C}_q$ ), 140.4 ( $\text{C}_q$ ), 155.8 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 35.7$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{CCF}_3$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3370 (w), 3057 (vw), 2924 (vw), 2851 (vw), 1720 (m), 1524 (w), 1454 (w), 1391 (w), 1302 (w), 1147 (m), 1019 (w), 908 (w), 894 (w), 764 (w), 751 (w), 736 (w), 702 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 384 (13)  $[\text{M}+2]^+$ , 383 (56)  $[\text{M}+1]^+$ , 382 (100)  $[\text{M}]^+$ , 381 (14), 286 (15)  $[\text{M}+1-\text{C}_2\text{F}_3\text{NO}]^+$ , 270 (13)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{F}_3\text{NO}]^+$ , 97 (14), 95 (20). **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}^+$ : 382.1287, gefunden: 382.1286.

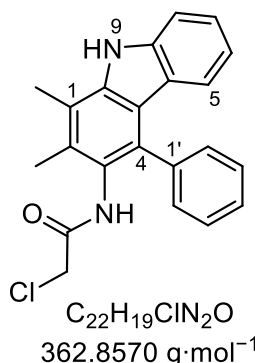




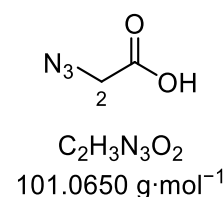
**2-Chloro-*N*-(1,2-dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)acetamid (8d)**

**ASV 5:** 120 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-amin (**7**; 419  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 81.9 mg Chloressigsäure (867  $\mu\text{mol}$ , 2.07  $\text{\AA q.}$ ), 105 mg Pyridin (107  $\mu\text{g}$ , 1.33 mmol, 3.17  $\text{\AA q.}$ ), 534 mg PPAA ( $\geq 50\%$  w/w in MeCN, 839  $\mu\text{mol}$ , 2.00  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL MeCN/EtOAc (1:2). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  3:1  $\rightarrow$  1:1) und Trocknung im Hochvakuum ergab 133 mg (367  $\mu\text{mol}$ , 87%) beiges Pulver.

$R_f = 0.18$  (Hexan/EtOAc, 2:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.25 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.96 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.67 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.74–6.80 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.20–7.38 (m, 3 H, 3 $\times$ H<sub>ar</sub>), 7.43–7.57 (m, 4 H, 4 $\times$ H<sub>ar</sub>), 9.43 (s, 1 H, NHCO), 11.22 (s, 1 H, 9-NH).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (CH<sub>3</sub>), 14.6 (CH<sub>3</sub>), 42.4 (CH<sub>2</sub>), 110.9 (2 $\times$ CH), 117.8 (C<sub>q</sub>), 118.1 (CH), 118.3 (C<sub>q</sub>), 120.9 (CH), 122.7 (C<sub>q</sub>), 124.9 (CH), 125.2 (C<sub>q</sub>), 127.4 (CH), 128.2 (2 $\times$ CH), 129.1 (2 $\times$ CH), 131.5 (C<sub>q</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>), 138.1 (C<sub>q</sub>), 138.5 (C<sub>q</sub>), 140.3 (C<sub>q</sub>), 165.7 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3342 (w), 3298 (w), 2922 (vw), 1681 (w), 1500 (w), 1455 (w), 1392 (w), 1302 (w), 1230 (w), 790 (w), 761 (w), 700 (w). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 365 (28) [M+3]<sup>+</sup>, 364 (50) [M+2]<sup>+</sup>, 363 (84) [M+1]<sup>+</sup>, 362 (100) [M]<sup>+</sup>, 361 (17), 286 (29) [M+1-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ClO]<sup>+</sup>, 270 (23) [M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ClNO]<sup>+</sup>, 269 (10), 165 (12). **HRMS:**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>19</sub><sup>35</sup>ClN<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 362.1180, gefunden: 362.1180.

**2-Azidoessigsäure (10)**

Entsprechend einer Vorschrift von *Lo et al.*<sup>[106a]</sup> wurde eine Suspension von 3.98 g NaN<sub>3</sub> (61.2 mmol, 2.12  $\text{\AA q.}$ ) in 10 mL H<sub>2</sub>O bei 0 °C über 5 min zu 4.00 g 2-Bromessigsäure (28.8 mmol, 1.00  $\text{\AA q.}$ ) in 30 mL H<sub>2</sub>O zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Nach der Zugabe von konz. HCl<sub>aq</sub> (20 mL) wurde es mit Et<sub>2</sub>O (3 $\times$ 25 mL) extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Trocknung im Hochvakuum (40 °C) lieferte 2.16 g (21.3 mmol, 74%) eines orangen Öls. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[106a]</sup>

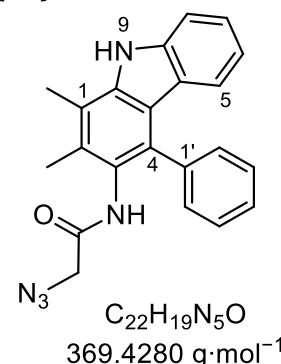


**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.98 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 11.14 (bs, 1 H, COOH).

**2-Azido-*N*-(1,2-dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)acetamid (8e)**

**ASV 5:** 150 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-amin (**7**; 524  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 109 mg Azidoessigsäure (**10**; 1.08 mmol, 2.06  $\text{\AA q.}$ ), 142 mg Pyridin (145  $\mu\text{L}$ , 1.80 mmol, 3.43  $\text{\AA q.}$ ), 733 mg PPAA ( $\geq 50\%$  w/w in MeCN, 1.15 mmol, 2.20  $\text{\AA q.}$ ), 0.8 mL EtOAc. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 6:1  $\rightarrow$  1:1  $\rightarrow$  1:2) und Trocknung im Hochvakuum lieferte 164 mg (444  $\mu\text{mol}$ , 85%) gelben Feststoff.

$R_f = 0.12$  (Hexan/EtOAc, 2:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.25 (s, 3 H, 2-CH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 3 H, 1-CH<sub>3</sub>), 3.72 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.67 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.78 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.22–7.27 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.27–7.37 (m, 2 H, 2 $\times$ H<sub>ar</sub>), 7.44–7.54 (m, 4 H, 4 $\times$ H<sub>ar</sub>), 9.31 (s, 1 H, NHCO), 11.21 (s, 1 H, 9-NH).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (CH<sub>3</sub>), 14.8 (CH<sub>3</sub>), 50.7 (CH<sub>2</sub>), 110.9 (CH), 117.8 (C<sub>q</sub>), 118.1 (CH), 118.3 (C<sub>q</sub>), 120.9 (CH), 122.7 (C<sub>q</sub>), 124.9 (2 $\times$ CH), 125.2 (C<sub>q</sub>), 127.4 (CH), 128.2 (2 $\times$ CH), 129.1 (CH), 131.4 (C<sub>q</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>), 138.2 (C<sub>q</sub>), 138.5 (C<sub>q</sub>), 140.3 (C<sub>q</sub>), 167.1 (CO).



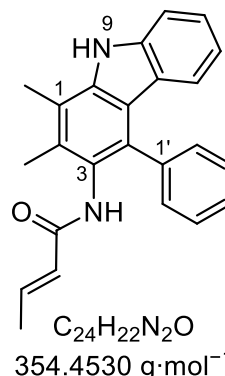
## 5. Methoden- und Experimentalteil

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3388 (w), 3330 (w), 3059 (vw), 2922 (vw), 2109 (m), 1680 (m), 1497 (w), 1454 (w), 1394 (w), 1279 (w), 1234 (m), 930 (w), 753 (m), 740 (m), 701 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 371 (24) [M+2]<sup>+</sup>, 370 (94) [M+1]<sup>+</sup>, 369 (100) [M]<sup>+</sup>, 368 (15), 327 (13) [M-N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 313 (23), 312 (28), 286 (28) [M+1-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 270 (26) [M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 269 (15), 111 (25). **HRMS:**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O: 369.1584, gefunden: 369.1584.

### (E)-N-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol-3-yl)but-2-enamid (8f)

**ASV 5:** 120 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol-3-amin (7; 419 μmol, 1.00 Äq.), 74.8 mg Crotonsäure (869 μmol, 2.07 Äq.), 97.2 mg Pyridin (99 μL, 1.23 mmol, 2.93 Äq.) und 539 mg PPAA (≥50% w/w in MeCN, 847 μmol, 2.02 Äq.), 2.5 mL EtOAc/MeCN (3:2). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 5:1 → 1:1) und Trocknung im Hochvakuum lieferte 112 mg (316 μmol, 75%) beiges Pulver.

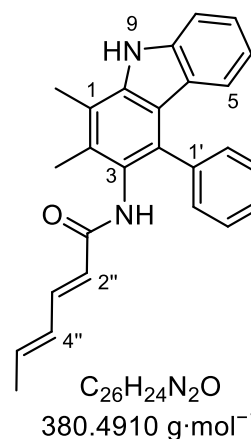
$R_f$  = 0.10 (Hexan/EtOAc, 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.75 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.54 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.84–5.96 (m, 1 H, H<sub>alkyl</sub>), 6.51–6.61 (m, 1 H, H<sub>alkyl</sub>), 6.63 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.76 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.15–7.35 (m, 3 H, 3×H<sub>ar</sub>), 7.41–7.57 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 9.00 (s, 1 H, NHCO), 11.17 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (CH<sub>3</sub>), 14.8 (CH<sub>3</sub>), 17.4 (CH<sub>3</sub>), 110.9 (CH), 117.6 (C<sub>q</sub>), 118.0 (CH), 118.2 (C<sub>q</sub>), 120.9 (CH), 122.8 (C<sub>q</sub>), 124.8 (CH), 125.6 (CH), 126.1 (C<sub>q</sub>), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 131.7 (C<sub>q</sub>), 132.2 (C<sub>q</sub>), 138.1 (CH), 138.3 (C<sub>q</sub>), 138.6 (C<sub>q</sub>), 140.3 (C<sub>q</sub>), 164.8 (CO). Die Signale von zwei CH<sub>ar</sub> sind überlagert und waren nicht identifizierbar. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3284 (vw), 1670 (w), 1629 (w), 1454 (w), 1390 (w), 1302 (w), 1234 (w), 1147 (w), 960 (w), 740 (w), 702 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 356 (8) [M+2]<sup>+</sup>, 355 (34) [M+1]<sup>+</sup>, 354 (31) [M]<sup>+</sup>, 286 (12) [M+1-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 270 (11) [M-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NO]<sup>+</sup>, 165 (14), 154 (100) [3-NBA]. **HRMS:**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 354.1727, gefunden: 354.1724.



### N-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol-3-yl)hexa-2,4-dienamid (8g)

**ASV 5:** 110 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol-3-amin (7; 384 μmol, 1.00 Äq.), 87.7 mg Sorbinsäure (782 μmol, 2.04 Äq.), 103 mg Pyridin (105 μL, 1.30 mmol, 3.37 Äq.), 495 mg PPAA (≥50% w/w in MeCN, 778 μmol, 2.03 Äq.), EtOAc/MeCN (3:2). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 5:1 → 1:1 → 0:1) und Trocknung im Hochvakuum lieferte 116 mg (305 μmol, 79%) beiges Pulver.

$R_f$  = 0.42 (Hexan/EtOAc, 1:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.78 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.54 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.89 (d, <sup>3</sup>J = 15.2 Hz, 1 H, 2''-H), 5.99–6.12 (m, 1 H, 5''-H), 6.12–6.23 (m, 1 H, 4''-H), 6.65 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.77 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.96 (dd, <sup>3</sup>J = 15.2 Hz, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz, 1 H, 3''-H), 7.15–7.37 (m, 3 H, 3×H<sub>ar</sub>), 7.37–7.56 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 9.08 (s, 1 H, NHCO), 11.18 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (CH<sub>3</sub>), 14.8 (CH<sub>3</sub>), 18.3 (CH<sub>3</sub>), 110.9 (CH), 117.6 (C<sub>q</sub>), 118.0 (CH), 118.2 (C<sub>q</sub>), 120.9 (CH), 122.7 (CH), 122.7 (C<sub>q</sub>), 124.8 (CH), 126.1 (C<sub>q</sub>), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 129.9 (CH), 131.7 (C<sub>q</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>), 136.7 (CH), 138.3 (C<sub>q</sub>), 138.5 (C<sub>q</sub>), 139.6 (CH), 140.3 (C<sub>q</sub>), 165.3 (CO). Die Signale von zwei CH<sub>ar</sub> sind überlagert und waren nicht identifizierbar. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3377 (vw), 3235 (vw), 3054 (vw), 3025 (vw), 2913 (vw), 1658 (w), 1635 (w), 1602 (w), 1489 (w), 1454 (w), 1392 (w), 1336 (w), 1298 (w), 1248 (w), 1151 (w), 995 (w), 863 (vw), 794 (vw), 751 (w), 738 (m), 701 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 382 (28) [M+2]<sup>+</sup>, 381 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 380 (85) [M]<sup>+</sup>, 379 (11), 286 (23) [M+1-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 270 (18) [M-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NO]<sup>+</sup>, 223 (22), 95 (23), 89 (43). **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 381.1961, gefunden: 381.1960.

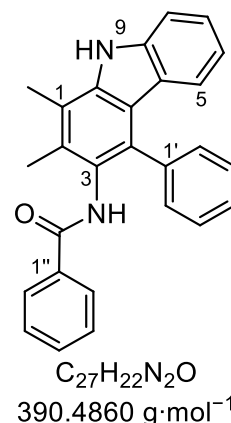


## 5. Methoden- und Experimentalteil

### ***N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)benzamid (8h)**

**ASV 4:** 110 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-amin (**7**; 384  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 83.9 mg Benzoylchlorid (76  $\mu\text{L}$ , 597  $\mu\text{mol}$ , 1.55  $\text{\AA q.}$ ) und 67.3 mg  $\text{Et}_3\text{N}$  (92  $\mu\text{L}$ , 665  $\mu\text{mol}$ , 1.73  $\text{\AA q.}$ ), 10 mL wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 4:1  $\rightarrow$  1:1) lieferte 130 mg (333  $\mu\text{mol}$ , 87%) gelbes Pulver.

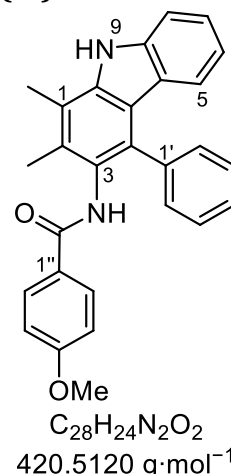
$R_f = 0.15$  (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 2:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.30 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.58 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.70 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.79 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.21–7.28 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.29–7.56 (m, 9 H,  $9 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.61–7.68 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.57 (s, 1 H,  $\text{NHCO}$ ), 11.23 (s, 1 H, 9-NH).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 14.8 ( $\text{CH}_3$ ), 110.9 (CH), 117.7 ( $\text{C}_q$ )\*, 118.0 (CH)\*, 118.3 ( $\text{C}_q$ ), 120.9 (CH), 122.8 ( $\text{C}_q$ ), 124.8 (CH), 126.2 ( $\text{C}_q$ ), 127.2 (4 $\times$ CH), 128.0 (CH), 128.2 (4 $\times$ CH), 131.0 (CH), 131.9 ( $\text{C}_q$ ), 132.5 ( $\text{C}_q$ ), 135.0 ( $\text{C}_q$ ), 138.5 (2  $\text{C}_q$ ), 140.3 ( $\text{C}_q$ ), 166.5 (CO). \*vertauschbar. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3363 (w), 3278 (w), 2921 (w), 2853 (w), 1653 (m), 1603 (w), 1511 (m), 1482 (m), 1453 (m), 1390 (w), 1281 (m), 1073 (w), 799 (w), 753 (m), 717 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 392 (20)  $[\text{M}+2]^+$ , 391 (63)  $[\text{M}+1]^+$ , 390 (58)  $[\text{M}]^+$ , 389 (10), 286 (14)  $[\text{M}+1-\text{C}_7\text{H}_5\text{O}]^+$ , 270 (23)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}]^+$ , 257 (12), 203 (12), 197 (15), 167 (13), 165 (20), 109 (64), 95 (100). **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}^+$ : 391.1805, gefunden: 391.1804.



### ***N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-4-methoxybenzamid (8i)**

**ASV 4:** 80.2 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-amin (**7**; 280  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 70.2 mg 4-Methoxybenzoylchlorid (412  $\mu\text{mol}$ , 1.47  $\text{\AA q.}$ ), 37.7 mg  $\text{Et}_3\text{N}$  (52  $\mu\text{L}$ , 373  $\mu\text{mol}$ , 1.33  $\text{\AA q.}$ ), 10 mL wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 0:1  $\rightarrow$  3:1  $\rightarrow$  1:1) und Trocknung im Hochvakuum lieferte 91.0 mg (216  $\mu\text{mol}$ , 77%) gelbes Pulver.

$R_f = 0.41$  (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 1:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.28 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.57 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.78 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.69 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.75–6.82 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.90–6.96 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.21–7.28 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.29–7.58 (m, 6 H,  $6 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.63–7.70 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.41 (s, 1 H,  $\text{NHCO}$ ), 11.21 (s, 1 H, 9-NH).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 14.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 110.9 (CH), 113.4 (3 $\times$ CH), 117.6 ( $\text{C}_q$ ), 118.0 (CH), 118.3 ( $\text{C}_q$ ), 120.9 (CH), 122.8 ( $\text{C}_q$ ), 124.8 (CH), 126.4 ( $\text{C}_q$ ), 127.0 (CH), 127.2 ( $\text{C}_q$ ), 128.0 (CH), 129.1 (3 $\times$ CH), 132.0 ( $\text{C}_q$ ), 132.5 ( $\text{C}_q$ ), 138.4 ( $\text{C}_q$ ), 138.6 ( $\text{C}_q$ ), 140.3 ( $\text{C}_q$ ), 161.5 ( $\text{C}_q$ ), 165.9 (CO). Das Signal für ein CH ist überlagert und war nicht identifizierbar. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3390 (w), 3222 (w), 1739 (vw), 1643 (m), 1603 (m), 1576 (w), 1509 (w), 1454 (m), 1392 (w), 1302 (w), 1250 (m), 1183 (m), 1113 (w), 1029 (w), 839 (w), 783 (vw), 752 (m), 741 (m), 702 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 422 (30)  $[\text{M}+2]^+$ , 421 (100)  $[\text{M}+1]^+$ , 420 (99)  $[\text{M}]^+$ , 419 (12), 270 (17)  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2]^+$ . **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2^+$ : 421.1911, gefunden: 421.1910.



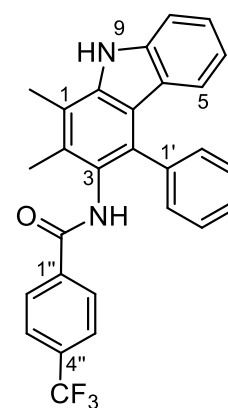
## 5. Methoden- und Experimentalteil

### ***N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-4-(trifluoromethyl)benzamid (8j)**

**ASV 4:** 110 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-amin (**7**; 384  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 100 mg 4-(Trifluormethyl)benzoylchlorid (71  $\mu\text{L}$ , 479  $\mu\text{mol}$ , 1.25  $\text{\AA q.}$ ), 42.9 mg  $\text{Et}_3\text{N}$  (59  $\mu\text{L}$ , 424  $\mu\text{mol}$ , 1.10  $\text{\AA q.}$ ), 10 mL wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 3:1  $\rightarrow$  1:2) und Trocknung im Hochvakuum lieferte 154 mg (336  $\mu\text{mol}$ , 87%) beiges Pulver.

$R_f = 0.29$  (Hexan/EtOAc, 2:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.31 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.58 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.71 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.77–6.82 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.23–7.31 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.31–7.64 (m, 6 H,  $6 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.75–7.89 (m, 4 H,  $4 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.82 (s, 1 H,  $\text{NHCO}$ ), 11.25 (s, 1 H, 9-NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 14.8 ( $\text{CH}_3$ ), 111.0 (CH), 117.8 ( $\text{C}_q$ ), 118.1 (CH), 118.3 ( $\text{C}_q$ ), 120.9 (CH), 122.7 ( $\text{C}_q$ ), 123.9 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 124.9 (CH), 125.3 ( $\text{C}_q$ ,  $2 \times \text{CH}$ ), 125.8 ( $\text{C}_q$ ), 127.3 (CH), 128.1 ( $6 \times \text{CH}$ ), 131.0 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32$  Hz, C-2''), 131.7 ( $\text{C}_q$ ), 132.4 ( $\text{C}_q$ ), 138.4 ( $\text{C}_q$ ), 138.6 ( $\text{C}_q$ ), 138.7 ( $\text{C}_q$ ), 140.3 ( $\text{C}_q$ ), 165.4 (CO).

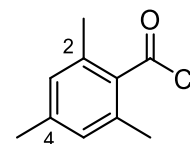
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3393 (vw), 3063 (vw), 2927 (vw), 3292 (vw), 1662 (w), 1579 (w), 1519 (w), 1484 (w), 1455 (w), 1393 (w), 1322 (m), 1164 (m), 1124 (m), 1064 (m), 1016 (w), 853 (w), 770 (w), 742 (m), 702 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 460 (22)  $[\text{M}+2]^+$ , 459 (82)  $[\text{M}+1]^+$ , 458 (100)  $[\text{M}]^+$ , 457 (15), 286 (15)  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}]^+$ , 270 (20)  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{NO}]^+$ , 173 (17)  $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}]$ . **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}^+$ : 458.1600, gefunden: 458.1599.



$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$   
458.4842  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### **2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (11)**

Nach einer Vorschrift von Coste et al.<sup>[106b]</sup> wurden 607 mg 2,4,6-Trimethylbenzoesäure (3.70 mmol, 1.00  $\text{\AA q.}$ ) unter Argon-Atmosphäre unter Kühlung mit 0.9 mL  $\text{SOCl}_2$  (1.48 g, 12.4 mmol, 3.36  $\text{\AA q.}$ ) versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Verbliebenes  $\text{SOCl}_2$  wurde abdestilliert und 560 mg (3.07 mmol, 83%) farbloses Öl erhalten, welches auskristallisierte. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[228]</sup>



$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}$   
182.6470  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

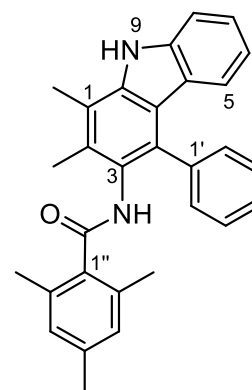
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.30 (s, 3 H, 4- $\text{CH}_3$ ), 2.42 (s, 6 H, 2- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 6.89 (s, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ).

### ***N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-2,4,6-trimethylbenzamid (8k)**

**ASV 5:** 110 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-amin (**7**; 384  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 126 mg 2,4,6-Trimethylbenzoesäure (**11**; 768  $\mu\text{mol}$ , 2.00  $\text{\AA q.}$ ), 100 mg Pyridin (102  $\mu\text{L}$ , 1.27 mmol, 3.30  $\text{\AA q.}$ ), 513 mg PPAA ( $\geq 50\%$  w/w in MeCN, 806  $\mu\text{mol}$ , 2.10  $\text{\AA q.}$ ), 0.6 mL EtOAc. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) auf 80  $^\circ\text{C}$  erwärmt und heiß abfiltriert. Nach Trocknung im Hochvakuum (RT, 5 h) wurden 163 mg rotbraunes Pulver erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.23 (s, 9 H,  $3 \times \text{CH}_3$ ), 2.42 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.56 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.49 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.78 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.87 (s, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.26 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.34–7.51 (m, 3 H,  $3 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.60–7.77 (m, 3 H,  $3 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.24 (s, 1 H,  $\text{NHCO}$ ), 11.32 (s, 1 H, 9-NH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ): Die Signale wurden aufgrund von leichten Verunreinigungen und dem möglichen Auftreten von Rotameren nicht zugeordnet.



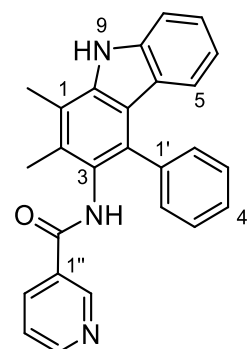
$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$   
432.5670  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 5. Methoden- und Experimentalteil

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3279 (vw), 3246 (w), 2920 (w), 2853 (w), 2648 (w), 2537 (w), 1681 (w), 1609 (w), 1575 (w), 1500 (w), 1435 (w), 1395 (w), 1294 (w), 1178 (w), 1098 (w), 935 (w), 855 (w), 781 (w), 739 (w), 706 (w). **MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 434 (33) [M+2]<sup>+</sup>, 433 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 408 (16), 389 (10). **HRMS:**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 432.2196; keine Feinmasse bestimmbar.

### ***N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)nicotinamid (8l)**

Angelehnt an eine Vorschrift von Scott et al.<sup>[120]</sup> wurden 210 mg DIPEA (276  $\mu$ L, 1.63 mmol, 4.19 Äq.) unter Argon-Atmosphäre zu 111 mg 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-amin (**7**; 388  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) und 74.0 mg Nicotinsäure (601  $\mu$ mol, 1.55 Äq.) in 1.5 mL wasserfreiem DMF gegeben. Es wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor wurden 311 mg PyBOP (598  $\mu$ mol, 1.54 Äq.) zugegeben wurden. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung gerührt (4.5 h, DC-Kontrolle). Nach der Zugabe von halbges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (60 mL) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 mL) wurde die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert (3×20 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden mit MeOH (1 mL) versetzt, um den Niederschlag zu lösen, und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck, säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:1 → 1:3 → 0:1) und Trocknung im Hochvakuum wurden 125 mg (319  $\mu$ mol, 82%) beiges Pulver erhalten.

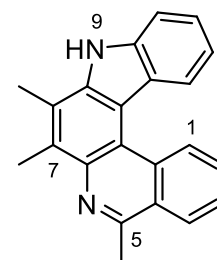


C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O  
391.4740 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f$  = 0.18 (Hexan/EtOAc, 1:3). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.31 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.71 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.80 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.17–7.31 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.35–7.59 (m, 6 H, 6×H<sub>ar</sub>), 7.89–8.03 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.56–8.68 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.69–8.82 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.78 (s, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.25 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (CH<sub>3</sub>), 14.8 (CH<sub>3</sub>), 111.0 (CH), 117.8 (CH), 118.1 (C<sub>q</sub>), 118.3 (C<sub>q</sub>), 120.9 (CH), 122.7 (C<sub>q</sub>), 123.5 (CH), 124.9 (CH), 125.7 (C<sub>q</sub>), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 129.1 (2×CH)\*, 130.5 (C<sub>q</sub>), 131.7 (C<sub>q</sub>), 132.4 (C<sub>q</sub>), 135.0 (CH), 138.4 (C<sub>q</sub>), 138.6 (C<sub>q</sub>), 140.3 (C<sub>q</sub>), 148.2 (CH), 151.8 (CH), 165.0 (CO); das Signal für 1 CH fehlt durch Überlagerung. \*Zuordnung über das HSQC- und HMBC-Spektrum. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3234 (w), 1640 (m), 1592 (w), 1529 (m), 1455 (w), 1389 (w), 1297 (m), 1198 (w), 1153 (w), 1027 (w), 906 (w), 888 (w), 754 (w), 739 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 392 (13) [M+1]<sup>+</sup>, 391 (9) [M]<sup>+</sup>, 165 (13), 149 (24), 109 (53), 97 (60), 95 (100). **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sup>+</sup>: 392.1757, gefunden: 392.1757.

### **5,7,8-Trimethyl-9*H*-indolo[3,2-*a*]phenanthridin (9a)**

**ASV 6:** 90.9 mg *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)acetamid (**8a**; 277  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 74.0 mg POCl<sub>3</sub> (77  $\mu$ L, 483  $\mu$ mol, 1.74 Äq.), 3 mL PhNO<sub>2</sub>; 150 °C, 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:2 mit 2% Et<sub>3</sub>N) lieferte 71.9 mg (232  $\mu$ mol, 84%) gelbes Pulver.



C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>  
310.4000 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f$  = 0.20 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:2 mit 2% Et<sub>3</sub>N). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.72 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.88 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.02 (s, 3 H, 5-CH<sub>3</sub>), 7.15–7.25 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.35–7.48 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.69 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.77–7.85 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.89–7.97 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.32–8.40 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.51 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.19 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.73 (s, 1 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>3</sub>), 111.9 (CH), 112.1 (C<sub>q</sub>), 118.1 (C<sub>q</sub>), 118.4 (CH), 121.6 (C<sub>q</sub>), 121.9 (CH), 123.5 (C<sub>q</sub>), 124.5 (CH), 124.9 (C<sub>q</sub>), 125.8 (CH), 126.2 (CH), 127.0 (CH), 128.5 (CH), 131.4 (C<sub>q</sub>), 131.8 (C<sub>q</sub>), 138.0 (C<sub>q</sub>), 138.9 (C<sub>q</sub>), 139.7 (C<sub>q</sub>), 132.5 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3407 (w), 3044 (w), 2994 (w), 2951 (w), 2915 (w), 1610 (w), 1578 (w), 1528 (w), 1442 (w), 1358 (w), 1307 (w), 1247 (w), 1140 (w), 1024 (w), 909 (w), 846 (w), 761 (w), 746 (w).

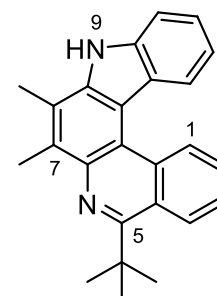
## 5. Methoden- und Experimentalteil

**MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 312 (25) [M+2]<sup>+</sup>, 311 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 310 (98) [M]<sup>+</sup>, 309 (26), 296 (14) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 311.1543, gefunden: 311.1541. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) (nm (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)) = 317 (35,000), 272 (17,000), 230 (48,900). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 413, 392, 365.

### 5-*tert*-Butyl-7,8-dimethyl-9*H*-indolo[3,2-*a*]phenanthridin (9b)

**ASV 6:** 96.4 mg *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-pivalamid (**8b**; 260  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 67.4 mg POCl<sub>3</sub> (40  $\mu\text{L}$ , 440  $\mu\text{mol}$ , 1.69  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL PhNO<sub>2</sub>; 150 °C, 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:0 → 2:1) lieferte 59.2 mg (168  $\mu\text{mol}$ , 65%) gelbes Pulver.

$R_f$  = 0.15 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.73 (s, 9 H, 3×CH<sub>3</sub>), 2.72 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.88 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.17–7.26 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.43 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.69 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.73–7.79 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.83–7.89 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.49 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.70 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.23 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.73 (s, 1 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.7 (CH<sub>3</sub>), 14.6 (CH<sub>3</sub>), 31.0 (3×CH<sub>3</sub>), 39.5 (C<sub>q</sub>), 111.7 (CH), 111.9 (C<sub>q</sub>), 118.0 (CH), 118.4 (C<sub>q</sub>), 121.6 (CH), 121.9 (C<sub>q</sub>), 123.1 (C<sub>q</sub>), 123.5 (C<sub>q</sub>), 124.4 (CH), 126.0 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 132.5 (C<sub>q</sub>), 132.9 (C<sub>q</sub>), 136.7 (C<sub>q</sub>), 139.2 (C<sub>q</sub>), 139.7 (C<sub>q</sub>), 160.1 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3437 (vw), 2966 (w), 1573 (vw), 1454 (vw), 1362 (vw), 1311 (vw), 1210 (vw), 1155 (vw), 990 (vw), 747 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 354 (25) [M+2]<sup>+</sup>, 353 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 352 (92) [M]<sup>+</sup>, 351 (45), 337 (28) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 310 (34) [M+1-3 CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 296 (10) [M+1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>. **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 353.2012, gefunden: 353.2010. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) (nm (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)) = 317 (38,100), 271 (19,500), 226 (60,100). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 411, 390, 365.

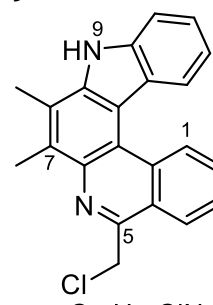


C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>  
352.4810 g·mol<sup>-1</sup>

### 5-(Chlormethyl)-7,8-dimethyl-9*H*-indolo[3,2-*a*]phenanthridin (9d)

**ASV 6:** 119 mg 2-Chlor-*N*-(1,2-dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)acetamid (**8d**; 329  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 83.6 mg POCl<sub>3</sub> (50  $\mu\text{L}$ , 545  $\mu\text{mol}$ , 1.66  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL PhNO<sub>2</sub>; 150 °C, 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3:1) ergab 38.7 mg (112  $\mu\text{mol}$ , 34%) gelben kristallinen Feststoff.

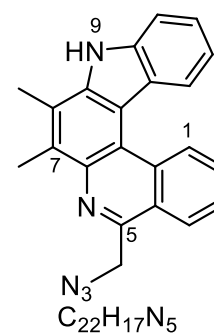
$R_f$  = 0.16 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2:1). **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.73 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.88 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.54 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.15–7.30 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.46 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.72 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.85 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.93–8.00 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.44–8.55 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 9.23 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.86 (s, 1 H, H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.9 (CH<sub>3</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>), 46.3 (CH<sub>2</sub>), 112.1 (CH), 118.7 (CH), 119.3 (C<sub>q</sub>), 122.0 (CH), 122.3 (C<sub>q</sub>), 123.3 (C<sub>q</sub>), 123.4 (C<sub>q</sub>), 124.8 (CH), 125.6 (CH), 126.5 (CH), 127.3 (CH), 128.9 (CH), 132.0 (C<sub>q</sub>), 132.4 (C<sub>q</sub>), 137.5 (C<sub>q</sub>), 139.8 (2×C<sub>q</sub>), 149.9 (C<sub>q</sub>). Das Signal für ein C<sub>q</sub> ist überlagert und war nicht identifizierbar. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3337 (w), 2851 (w), 2920 (w), 1672 (m), 1580 (w), 1517 (w), 1456 (w), 1365 (w), 1346 (w), 1331 (w), 1308 (w), 1255 (w), 1136 (w), 1059 (m), 955 (w), 909 (w), 871 (vw), 799 (w), 763 (w), 742 (m), 731 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 447 (7), 446 (20), 345 (5) [M+1]<sup>+</sup>, 344 (5) [M]<sup>+</sup>, 326 (6), 325 (15), 307 (21), 289 (14), 273 (5), 217 (9), 195 (10), 165 (8), 154 (100) [3-NBA], 120 (13). **HRMS:**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>17</sub><sup>35</sup>ClN<sub>2</sub><sup>+</sup>: 344.11077, gefunden: 344.1075. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) (nm (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)) = 395 (11,300), 327 (28,300), 224 (40,000). **Fluoreszenz** (THF, nm):  $\lambda_{\text{ex}}$  = 330;  $\lambda_{\text{em}}$  = 491, 420, 402, 365.



C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>  
344.8420 g·mol<sup>-1</sup>

**5-(Azidomethyl)-7,8-dimethyl-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9e)**

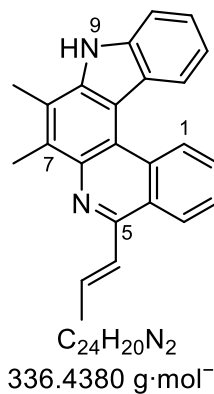
**ASV 7:** 327 mg Tf<sub>2</sub>O (195  $\mu$ L, 1.16 mmol, 3.00 Äq.), 161 mg Ph<sub>3</sub>PO (579  $\mu$ mol, 1.50 Äq.) in 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 143 mg 2-Azido-*N*-(1,2-dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)acetamid (**8e**; 387  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 0 °C, 1 h, dann RT, 2 h. Aufarbeitung mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (10 mL) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 2:1) ergab 115 mg (327  $\mu$ mol, 85%) gelben kristallinen Feststoff.



$R_f$  = 0.29 (Hexan/EtOAc, 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.75 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.92 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.16 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.23 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.46 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.72 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.82 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.96 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.35 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.52 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.24 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.83 (s, 1 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 14.6 (CH<sub>3</sub>), 52.3 (CH<sub>2</sub>), 112.0 (CH), 112.1 (C<sub>q</sub>), 118.6 (CH), 118.8 (C<sub>q</sub>), 122.0 (CH), 122.2 (C<sub>q</sub>), 123.4 (C<sub>q</sub>), 123.4 (C<sub>q</sub>), 124.7 (CH), 124.8 (CH), 126.5 (CH), 127.3 (CH), 128.9 (CH), 131.8 (C<sub>q</sub>), 132.3 (C<sub>q</sub>), 137.6 (C<sub>q</sub>), 139.5 (C<sub>q</sub>), 139.8 (C<sub>q</sub>), 149.3 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3342 (w), 2918 (w), 2097 (m), 1582 (w), 1528 (w), 1444 (w), 1307 (w), 1281 (w), 1240 (w), 1139 (w), 1024 (w), 919 (w), 762 (w), 746 (m), 735 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 353 (18) [M+2]<sup>+</sup>, 352 (65) [M+1]<sup>+</sup>, 351 (61) [M]<sup>+</sup>, 326 (12) [M+3-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 325 (29) [M+2-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 324 (43) [M+1-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 309 (50) [M-N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 295 (26) [M-CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 293 (17), 281 (13), 167 (11), 133 (100) [3-NBA-OH], 109 (37), 97 (44), 95 (68). **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>: 352.1557, gefunden: 352.1556. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) (nm (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)) = 320 (33,900), 269 (16,200), 230 (36,600). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{ex}$  (nm) = 330;  $\lambda_{max}$  (nm) = 421, 400, 365.

**7,8-Dimethyl-5-(prop-1-en-1-yl)-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9f)**

**ASV 6:** 97.3 mg (*E*)-*N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)but-2-enamid (**8f**; 275  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 71.9 mg POCl<sub>3</sub> (43  $\mu$ L, 469  $\mu$ mol, 1.71 Äq.), 3 mL PhNO<sub>2</sub>; 150 °C, 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:0 → 1:1 → 1:3) lieferte 56.9 mg (169  $\mu$ mol, 62%) gelben kristallinen Feststoff.

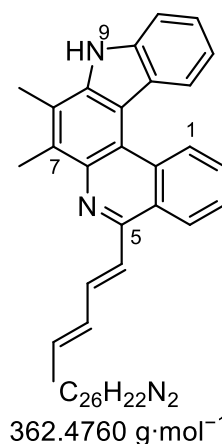


$R_f$  = 0.12 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.95–2.19 (m, 3 H, 3''-CH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.91 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.13–7.29 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>, H<sub>Alken</sub>), 7.43 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.49–7.61 (m, 1 H, H<sub>Alken</sub>), 7.70 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.79 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.91 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.50 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.57 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.19 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.77 (s, 1 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.9 (CH<sub>3</sub>), 14.6 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>), 112.0 (CH), 112.0 (C<sub>q</sub>), 118.3 (C<sub>q</sub>), 118.5 (CH), 121.9 (CH), 122.0 (C<sub>q</sub>), 123.5 (C<sub>q</sub>), 123.7 (C<sub>q</sub>), 124.5 (CH), 124.8 (CH), 126.3 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 128.3 (CH), 131.8 (C<sub>q</sub>), 132.2 (C<sub>q</sub>), 132.9 (CH), 138.1 (C<sub>q</sub>), 139.1 (C<sub>q</sub>), 139.7 (C<sub>q</sub>), 148.7 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3309 (vw), 2917 (vw), 1558 (vw), 1440 (w), 1307 (w), 1235 (w), 958 (w), 927 (w), 796 (w), 748 (w). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 338 (23) [M+2]<sup>+</sup>, 337 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 336 (77) [M]<sup>+</sup>, 335 (49), 321 (12) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 207 (11), 193 (11), 115 (15), 109 (22), 97 (30), 95 (45), 91 (59). **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 337.1699, gefunden: 337.1701. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) (nm (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)) = 378 (14,300), 325 (39,900), 270 (19,700), 249 (37,900), 220 (49,700). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{ex}$  (nm) = 330;  $\lambda_{max}$  (nm) = 432, 420, 366.

**7,8-Dimethyl-5-penta-1,3-dien-1-yl-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9g)**

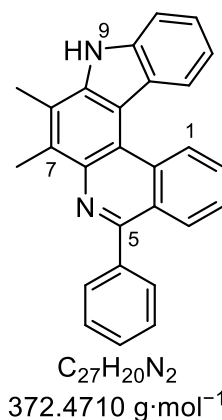
**ASV 6:** 105 mg *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)hexa-2,4-dienamid (**8g**; 276  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA}q.$ ), 70.0 mg  $\text{POCl}_3$  (42  $\mu\text{L}$ , 457  $\mu\text{mol}$ , 1.65  $\text{\AA}q.$ ), 3 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:0  $\rightarrow$  4:1  $\rightarrow$  1:1  $\rightarrow$  1:2) lieferte 43.0 mg (119  $\mu\text{mol}$ , 43%) gelben kristallinen Feststoff.

$R_f$  = 0.28 (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.84–1.95 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.73 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.93 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.09–6.20 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{Dien}}$ ), 6.51–6.61 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{Dien}}$ ), 7.18–7.24 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.40–7.46 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.59–7.65 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.66–7.74 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{Dien}}$ ), 7.76–7.83 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.89–7.94 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.49 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.57 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.18 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 11.79 (s, 1 H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 14.7 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), 112.0 (CH), 112.1 ( $\text{C}_q$ ), 118.4 ( $\text{C}_q$ ), 118.5 (CH), 122.0 (CH), 122.1 ( $\text{C}_q$ ), 123.5 ( $\text{C}_q$ ), 124.1 ( $\text{C}_q$ ), 124.5 (CH), 124.6 (CH), 125.0 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 128.3 (CH), 131.7 ( $\text{C}_q$ ), 132.0 (CH), 132.3 ( $\text{C}_q$ ), 133.3 (CH), 135.1 (CH), 138.3 ( $\text{C}_q$ ), 139.2 ( $\text{C}_q$ ), 139.7 ( $\text{C}_q$ ), 148.5 ( $\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3411 (w), 3047 (vw), 3006 (vw), 2960 (vw), 2908 (w), 1638 (vw), 1581 (w), 1560 (w), 1477 (w), 1452 (w), 1365 (w), 1310 (w), 1249 (w), 1145 (w), 1022 (w), 985 (w), 931 (w), 914 (w), 863 (w), 761 (w), 746 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 364 (30)  $[\text{M}+2]^+$ , 363 (100)  $[\text{M}+1]^+$ , 362 (56)  $[\text{M}]^+$ , 307 (12)  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ . **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2^+$ : 363.1856, gefunden: 363.1853. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )) = 323 (21,200), 225 (33,400). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{em}}$  (nm) = 495, 415, 365.

**7,8-Dimethyl-5-phenyl-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9h)**

**ASV 6:** 584 mg *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)benzamid (**8h**; 1.50 mmol, 1.00  $\text{\AA}q.$ ), 337 mg  $\text{POCl}_3$  (224  $\mu\text{L}$ , 2.46 mmol, 1.64  $\text{\AA}q.$ ), 40 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2:1  $\rightarrow$  1:1  $\rightarrow$  1:2) und Trocknung im Hochvakuum lieferte 480 mg (1.29 mmol, 86%) gelben kristallinen Feststoff.

$R_f$  = 0.27 (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.75 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.90 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.25 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.46 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.53–7.60 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.60–7.67 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.74 (t,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.87–7.97 (m, 3 H,  $3 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.18 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.56 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.26 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 11.84 (s, 1 H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 14.6 ( $\text{CH}_3$ ), 111.9 ( $\text{C}_q$ ), 112.0 (CH), 118.0 (CH), 118.6 ( $\text{C}_q$ ), 122.0 (CH), 122.1 ( $\text{C}_q$ ), 123.5 ( $\text{C}_q$ ), 123.7 ( $\text{C}_q$ ), 124.6 (CH), 126.2 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 128.4 ( $2 \times \text{CH}$ ), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 130.0 ( $2 \times \text{CH}$ ), 132.3 ( $\text{C}_q$ ), 132.4 ( $\text{C}_q$ ), 137.8 ( $\text{C}_q$ ), 139.4 ( $\text{C}_q$ ), 139.6 ( $\text{C}_q$ ), 139.7 ( $\text{C}_q$ ), 154.1 ( $\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3365 (vw), 3269 (vw), 3055 (vw), 2921 (vw), 1583 (w), 1560 (w), 1518 (w), 1456 (w), 1353 (w), 1315 (w), 1280 (w), 1256 (w), 1150 (w), 1120 (w), 1028 (w), 979 (w), 937 (w), 784 (w), 762 (w), 748 (m), 703 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 374 (28)  $[\text{M}+2]^+$ , 373 (100)  $[\text{M}+1]^+$ , 372 (79)  $[\text{M}]^+$ , 371 (27), 165 (12), 109 (27), 97 (34), 95 (49). **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2^+$ : 373.1699, gefunden: 373.1697. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )) = 370 (13,500), 322 (43,700), 273 (21,4000), 230 (41,600). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 429, 365.

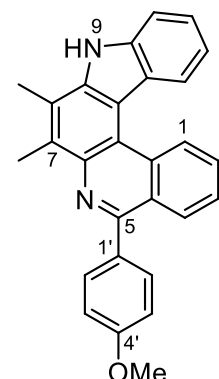




**5-(4-Methoxyphenyl)-7,8-dimethyl-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9i)**

**ASV 6:** 66.1 mg *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-4-methoxybenzamid (**8i**; 157  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 71.5 mg  $\text{POCl}_3$  (43  $\mu\text{L}$ , 466  $\mu\text{mol}$ , 2.97  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 15 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:0  $\rightarrow$  1:1  $\rightarrow$  1:2) lieferte 52.0 mg (129  $\mu\text{mol}$ , 82%) gelben kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.35$  (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:2).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.75 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.90 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.89 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.16–7.22 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.22–7.28 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.39–7.50 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.66–7.78 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.84–7.98 (m, 3 H,  $3 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.23 (dd,  $^4J = 8.3$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.55 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.24 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H,  $\text{NHCO}$ ), 11.81 (s, 1 H,  $\text{NH}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 14.6 ( $\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 111.9 ( $\text{C}_q$ ), 112.0 (CH), 113.9 ( $2 \times \text{CH}$ ), 117.8 ( $\text{C}_q$ ), 118.5 (CH), 121.9 (CH), 122.0 ( $\text{C}_q$ ), 123.5 ( $\text{C}_q$ ), 123.7 ( $\text{C}_q$ ), 124.5 (CH), 126.2 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 128.5 (CH), 131.3 ( $2 \times \text{CH}$ ), 131.9 ( $\text{C}_q$ ), 132.3 ( $\text{C}_q$ ), 132.4 ( $\text{C}_q$ ), 137.8 ( $\text{C}_q$ ), 139.3 ( $\text{C}_q$ ), 139.7 ( $\text{C}_q$ ), 153.7 ( $\text{C}_q$ ), 159.6 ( $\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3446 (w), 3048 (vw), 2919 (w), 2852 (w), 1605 (w), 1509 (w), 1452 (w), 1367 (w), 1309 (w), 1242 (m), 1171 (w), 1106 (w), 1029 (m), 980 (w), 840 (m), 781 (w), 762 (w), 743 (m), 733 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 404 (31)  $[\text{M}+2]^+$ , 403 (100)  $[\text{M}+1]^+$ , 402 (76)  $[\text{M}]^+$ , 401 (27), 133 (41), 97 (14), 95 (23). **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}^+$ : 403.1805, gefunden: 403.1804. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )) = 371 (10,500), 324 (30,500), 275 (18,000), 219 (39,200). **Fluoreszenz** (THF, nm):  $\lambda_{\text{ex}} = 330$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 429, 365$ .

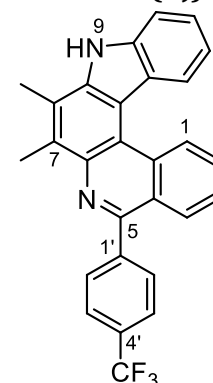


$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$   
402.4970  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**7,8-Dimethyl-5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9j)**

**ASV 6:** 129 mg *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-4-(trifluoromethyl)benzamid (**8j**; 282  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 78.0 mg  $\text{POCl}_3$  (46  $\mu\text{L}$ , 509  $\mu\text{mol}$ , 1.81  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3:1) und Trocknung im Hochvakuum lieferte 103 mg (235  $\mu\text{mol}$ , 83%) schwerlösliches gelbes Pulver.

$R_f = 0.20$  (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.76 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.91 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.26 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.47 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.69–7.81 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.88–8.05 (m, 3 H,  $3 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.16 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 3 H,  $3 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.56 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.28 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 11.89 (s, 1 H,  $\text{NH}$ ).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$ , 2:3):  $\delta$  (ppm) = 2.73 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.88 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.13–7.22 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.34–7.42 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.59–7.70 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.78–7.88 (m, 3 H,  $3 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.09 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.12–8.17 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.53 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.27 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 11.60 (s, 1 H,  $\text{NH}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$ , 2:3):  $\delta$  (ppm) = 13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ), 111.7 ( $\text{C}_q$ ), 111.9 (CH), 118.3 ( $\text{C}_q$ )\*, 118.4 (CH)\*, 121.8 (CH), 122.0 ( $\text{C}_q$ ), 123.4 ( $\text{C}_q$ ), 123.5 ( $\text{C}_q$ ), 124.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272.2$  Hz,  $\text{CF}_3$ )\*\*, 124.3 (CH), 124.9 (CH), 124.9 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 128.3 (CH), 129.2 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 31.8$  Hz,  $\text{C}_q\text{-CF}_3$ )\*\*, 130.4 (2 CH), 132.2 ( $\text{C}_q$ ), 132.4 ( $\text{C}_q$ ), 137.5 ( $\text{C}_q$ ), 139.6 ( $\text{C}_q$ ), 139.6 ( $\text{C}_q$ ), 143.3 ( $\text{C}_q$ ), 152.2 ( $\text{C}_q$ ). Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe des  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrums in  $\text{DMSO-d}_6$ . \*Vertauschbar. \*\*Nur zwei Signale der Quartetts sichtbar. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3463 (vw), 2913 (vw), 1584 (w), 1520 (w), 1456 (w), 1403 (w), 1320 (m), 1255 (w), 1162 (m), 1108 (m), 1065 (m), 1015 (w), 981 (w), 851 (m), 782 (w), 746 (m), 727 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 442 (28)  $[\text{M}+2]^+$ , 441 (100)  $[\text{M}+1]^+$ , 440 (90)  $[\text{M}]^+$ , 439 (25), 97 (12), 95 (14). **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_2^+$ : 441.1473, gefunden: 441.1575. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )) = 372 (13,300), 324 (38,600), 226 (57,300). **Fluoreszenz** (THF, nm):  $\lambda_{\text{ex}} = 330$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 459, 365$ .

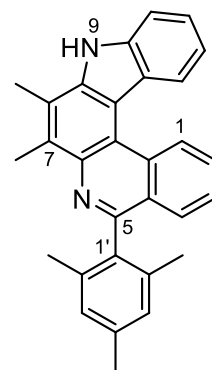


$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2$   
440.4692  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**5-Mesityl-7,8-dimethyl-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9k)**

**ASV 6:** 125 mg *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-2,4,6-trimethylbenzamid (**8k**; 290  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 73.3 mg  $\text{POCl}_3$  (44  $\mu\text{L}$ , 478  $\mu\text{mol}$ , 1.65  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:0  $\rightarrow$  4:1) und Trocknung im Hochvakuum ergab 64.0 mg (154  $\mu\text{mol}$ , 52% über zwei Stufen) gelbes Pulver.

$R_f = 0.27$  (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.88 (s, 6 H, 2''- $\text{CH}_3$ , 6''- $\text{CH}_3$ ), 2.38 (s, 3 H, 4''- $\text{CH}_3$ ), 2.75 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.82 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.06 (s, 2 H, 3''-H, 5''-H), 7.24 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.46 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.52–7.59 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.67 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.73 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.87–7.98 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.59 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.28 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 11.82 (s, 1 H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 14.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 ( $2\times\text{CH}_3$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ), 112.0 (CH), 112.2 ( $\text{C}_q$ ), 118.2 ( $\text{C}_q$ ), 118.5 (CH), 122.0 ( $\text{C}_q$ ), 122.1 (CH), 123.6 ( $\text{C}_q$ ), 124.6 (CH), 124.8 ( $\text{C}_q$ ), 126.0 (CH), 126.4 (CH), 127.4 (CH), 128.2 ( $2\times\text{CH}$ ), 128.7 (CH), 131.6 ( $\text{C}_q$ ), 132.4 ( $\text{C}_q$ ), 135.9 ( $2\times\text{C}_q$ ), 136.1 ( $\text{C}_q$ ), 136.9 ( $\text{C}_q$ ), 138.5 ( $\text{C}_q$ ), 139.4 ( $\text{C}_q$ ), 139.8 ( $\text{C}_q$ ), 155.0 ( $\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3242 (vw), 2917 (w), 1611 (vw), 1569 (w), 1519 (vw), 1454 (w), 1363 (w), 1308 (w), 1254 (w), 1191 (w), 1148 (w), 1028 (w), 981 (w), 930 (w), 852 (w), 778 (w), 747 (m), 683 (w), 661 (w). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 416 (33) [ $\text{M}+2$ ] $^+$ , 415 (100) [ $\text{M}+1$ ] $^+$ , 414 (57) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 413 (35), 307 (23), 289 (11). **HRMS:**  $m/z$  [ $\text{M}+1$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2$ : 415.2169, gefunden: 415.2170. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )) = 320 (40,300), 268 (20,300), 230 (42,700). **Fluoreszenz** (THF, nm):  $\lambda_{\text{ex}} = 330$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 415, 366$ .

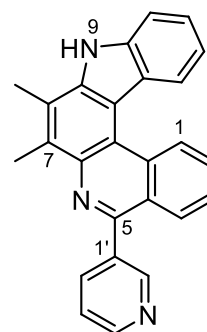


$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2$   
414.5520  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**7,8-Dimethyl-5-(pyridin-3-yl)-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9l)**

**ASV 6:** 111 mg *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)nicotinamid (**8l**; 284  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 70.0 mg  $\text{POCl}_3$  (42  $\mu\text{L}$ , 457  $\mu\text{mol}$ , 1.61  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 4 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 1:0  $\rightarrow$  1:2) ergab 82.3 mg (220  $\mu\text{mol}$ , 78%) gelbes Pulver.

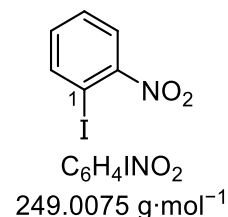
$R_f = 0.18$  (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 1:3).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.75 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.89 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.25 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.47 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.60–7.69 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.70–7.82 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.95 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.15 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.32 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.55 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.78 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.14 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.27 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 11.88 (s, 1 H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 14.7 ( $\text{CH}_3$ ), 111.9 ( $\text{C}_q$ ), 112.1 (CH), 118.3 ( $\text{C}_q$ ), 118.7 (CH), 122.0 (CH), 122.4 ( $\text{C}_q$ ), 123.5 ( $\text{C}_q$ ), 123.6 (CH), 123.7 ( $\text{C}_q$ ), 124.7 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 127.5 (CH), 128.9 (CH), 132.2 ( $\text{C}_q$ ), 132.5 ( $\text{C}_q$ ), 135.3 ( $\text{C}_q$ ), 137.4 (CH), 137.9 ( $\text{C}_q$ ), 139.6 ( $\text{C}_q$ ), 139.8 ( $\text{C}_q$ ), 149.4 (CH), 150.4 (CH), 151.3 ( $\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3150 (vw), 3056 (vw), 2917 (w), 2852 (w), 1727 (vw), 1587 (w), 1519 (w), 1414 (w), 1357 (w), 1310 (w), 1256 (w), 1179 (w), 1150 (w), 1028 (w), 978 (w), 935 (w), 814 (w), 777 (w), 748 (m), 714 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 391 (39), 374 (47) [ $\text{M}+1$ ] $^+$ , 373 (28) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 167 (17), 154 (100) [3-NBA+1], 111 (28), 97 (58), 95 (80). **HRMS:**  $m/z$  [ $\text{M}+1$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_3$ : 374.1652, gefunden: 374.1651. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )) = 371 (10,300), 324 (31,800), 225 (56,200). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 441, 365.



$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3$   
373.4590  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

*Indolo[2,3-k]phenanthridine***1-Iod-2-nitrobenzol (13)**

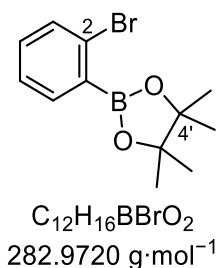
Angelehnt an eine Vorschrift von *Deng et al.*<sup>[112]</sup> wurden 4.19 g 2-Nitroanilin (**12a**; 30.3 mmol, 1.00 Äq.) in 15 mL 6M HCl<sub>aq</sub> und 15 mL MeCN suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Über 20 min wurden 2.52 g NaNO<sub>2</sub> (36.5 mmol, 1.21 Äq.) in 9 mL H<sub>2</sub>O zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde es über einen Zeitraum von 20 min bei 0 °C zu einer Lösung von 10.1 g KI (60.7 mmol, 2.00 Äq.) in 9 mL H<sub>2</sub>O zugetropft und dann 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es mit EtOAc (50 mL) versetzt und die wässrige Phase mit EtOAc (4×50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 3M HCl<sub>aq</sub> (2×100 mL), ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung (2×50 mL) sowie ges. NaCl-Lösung (80 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan/EtOAc 10:1 → 3:1). Es wurden 6.98 g (28.0 mmol, 93%) gelber kristalliner Feststoff erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[229]</sup>



$R_f = 0.53$  (Hexan/EtOAc, 2:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.27 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.45–7.53 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.86 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.05 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).

**2-(2-Bromphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (15)**

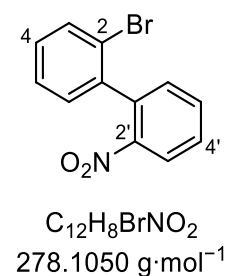
Nach einer Vorschrift von *Seven et al.*<sup>[113]</sup> wurden 5.14 mL 1,2-Dibrombenzol (**14**; 10.2 g, 43.2 mmol, 1.00 Äq.) und 19 mL 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (17.3 g, 93.1 mmol, 2.15 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 75 mL wasserfreiem THF und Toluol (4:1) gelöst. Mit einer Spritzenpumpe wurden 35 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in Hexan, 5.61 g, 87.5 mmol, 2.02 Äq.) über 5 h bei -78 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht im Kühlbad belassen, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Dann wurde sie mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) versetzt und 20 min stark gerührt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wässrige Phase mit Hexan (3×50 mL) sowie EtOAc (2×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (2×50 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die destillative Aufreinigung des Rückstands (1 mbar, 105 °C) lieferte 9.15 g (32.4 mmol, 75%) farbloses Öl. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[113]</sup>



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.38 (s, 12 H, 4×CH<sub>3</sub>), 7.19–7.32 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.50–7.56 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.61 (dd, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).

**2-Brom-2'-nitro-1,1'-biphenyl (16)**

Nach einer Vorschrift von *Birrel et al.*<sup>[114]</sup> wurden 1.62 g 2-(2-Bromphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**15**; 5.73 mmol, 1.10 Äq.), 1.30 g 1-Iod-2-nitrobenzol (**13**; 5.23 mmol, 1.00 Äq.), 1.45 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10.5 mmol, 2.00 Äq.) und 218 mg PPh<sub>3</sub> (830  $\mu$ mol, 0.16 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 58.5 mL eines Toluol/EtOH/H<sub>2</sub>O-Gemischs (10:2:1) suspendiert und 30 min im Ultraschallbad entgast.



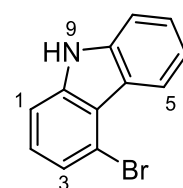
## 5. Methoden- und Experimentalteil

Nach der Zugabe von 60.0 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (267 μmol, 5 mol%) wurde das Reaktionsgemisch 22 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es über *Celite*<sup>®</sup> filtriert, mit H<sub>2</sub>O (10 mL) versetzt und die wässrige Phase mit EtOAc (3×60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (2×100 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 10:1) ergab 1.33 g (4.77 mmol, 91%) gelbes Öl, welches erstarrte. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[114]</sup>

*R*<sub>f</sub> = 0.52 (Hexan/EtOAc, 4:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.21–7.29 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.32–7.41 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.57 (td, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.62–7.71 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.10 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).

### 4-Brom-9H-carbazol (17a)

Nach einer Vorschrift von Kim et al.<sup>[204]</sup> wurden 1.22 g 2-Brom-2'-nitro-1,1'-biphenyl (**16**; 4.38 mmol, 1.00 Äq.) und 2.88 g PPh<sub>3</sub> (550 mmol, 2.51 Äq.) in 20 mL 1,2-Dichlorbenzol 14.5 h auf 190 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 9:1 → 1:1). Es wurden 909 mg (185 mmol, 84%) beiger Feststoff erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[204]</sup>

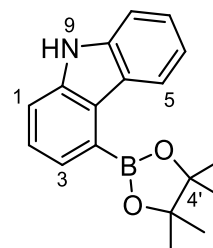


C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>BrN  
246.1070 g·mol<sup>-1</sup>

*R*<sub>f</sub> = 0.15 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 7.24 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.31 (t, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.33–7.40 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.43–7.52 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.50–7.61 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.57 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.64 (bs, 1 H, 9-NH).

### 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazol (18)

Entsprechend der Patentvorschrift US10446765<sup>[37d]</sup> wurden 800 mg 4-Brom-9H-carbazol (**17a**; 3.25 mmol, 1.00 Äq.), 1.65 g Bis(pinacolato)diboron (6.51 mmol, 2.00 Äq.) und 958 mg KOAc (9.76 mmol, 3.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 10 mL wasserfreiem Dioxan vorgelegt und 10 min im Ultraschallbad entgast. Dann wurden 133 mg PdCl<sub>2</sub>(dppf)·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (163 μmol, 5 mol%) zugegeben. Die Mischung wurde 20 h auf 120 °C erhitzt, nach dem Abkühlen mit H<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (je 10 mL) versetzt, über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (60 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3:1 → 1:1 → 0:1) und Trocknung im Hochvakuum (60 °C) ergab 829 mg (2.93 mmol, 87%) farblosen kristallinen Feststoff.



C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>BNO<sub>2</sub>  
293.1730 g·mol<sup>-1</sup>

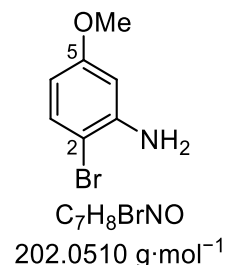
*R*<sub>f</sub> = 0.21 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 1.42 (s, 12 H, 4×CH<sub>3</sub>), 7.07–7.21 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.34–7.41 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.47 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.54–7.59 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.60–7.65 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.86 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.33 (s, 1 H, 9-NH). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 24.8 (4×CH<sub>3</sub>), 83.6 (2×C<sub>q</sub>), 110.7 (CH), 114.1 (CH), 118.2 (CH), 123.0 (C<sub>q</sub>), 123.6 (CH), 124.4 (CH), 125.5 (CH), 125.9 (C<sub>q</sub>), 127.2 (CH), 139.4 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>). \*Das Signal für das C<sub>q</sub>-B ist nicht sichtbar, vermutlich durch Quadrupolverbreiterung.<sup>[156a]</sup>

## 5. Methoden- und Experimentalteil

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3407 (w), 3052 (vw), 2976 (w), 2928 (w), 1929 (vw), 1598 (w), 1502 (w), 1458 (w), 1423 (w), 1390 (m), 1345 (m), 1312 (m), 1132 (m), 1113 (m), 975 (w), 853 (m), 797 (w), 772 (m), 746 (w), 727 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 294 (50) [M+1]<sup>+</sup>, 293 (100) [M]<sup>+</sup>, 292 (26), 193 (16), 101 (10). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>BNO<sub>2</sub><sup>+</sup>: 293.1582, gefunden: 293.1583.

### 2-Brom-5-methoxyanilin (19b)

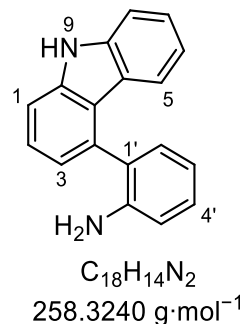
Nach einer Vorschrift von Kong et al.<sup>[138]</sup> wurden 4.03 g 1-Brom-4-methoxy-2-nitrobenzol (**33b**; 17.4 mmol, 1.00 Äq.) in einem 100 mL Dreihalskolben mit KPG-Rührer mit 45 mL EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2), 3.69 g NH<sub>4</sub>Cl (69.0 mmol, 3.97 Äq.) sowie 4.82 g Fe-Pulver (86. mmol, 4.97 Äq.) versetzt und 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch über Celite® filtriert und mit 1M NaOH-Lösung versetzt, bis es alkalisch war. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3×30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (2×50 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 10:1 → 1:1) wurden 3.11 g (15.4 mmol, 89%) braunes Öl erhalten, welches erstarrte. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[138]</sup>



$R_f$  = 0.54 (CH/EtOAc, 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.14 (bs, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, 6-H), 6.32 (s, 1 H, 2-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1 H, 5-H).

### 4-(2-Aminophenyl)-9H-carbazol (20)

Entsprechend der Patentvorschrift US10446765<sup>[37d]</sup> wurden 69.9 mg 2-Bromanilin (**19a**; 406  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 121 mg 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazol (**18**; 413  $\mu$ mol, 1.02 Äq.) und 107 mg K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (802  $\mu$ mol, 1.97 Äq.) mit 7 mL Dioxan/H<sub>2</sub>O (6:1) versetzt und 15 min im Ultraschallbad entgast. Nach der Zugabe von 25.0 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (22  $\mu$ mol, 5 mol%) wurde die Mischung 14.5 h auf 105 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde sie mit H<sub>2</sub>O (10 mL) versetzt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (50 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zweifach säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 4:1) und 99.2 mg (384  $\mu$ mol, 95%) farbloser kristalliner Feststoff erhalten.



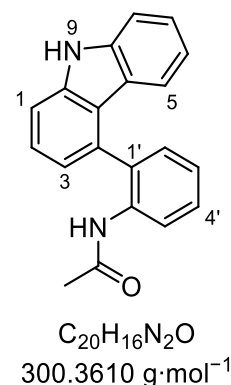
$R_f$  = 0.21 (Hexan/EtOAc, 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.45 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.72 (td, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.86 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.90 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.97 (dd, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.07 (dd, <sup>4</sup>J = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.14–7.23 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.30 (t, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.42–7.53 (m, 3 H, 3×H<sub>ar</sub>), 11.38 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 110.0 (CH), 110.7 (CH), 114.6 (CH), 116.4 (CH), 118.2 (CH), 120.1 (CH), 120.2 (C<sub>q</sub>), 121.6 (CH), 122.1 (C<sub>q</sub>), 125.2 (CH), 125.3 (C<sub>q</sub>), 125.7 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 133.7 (C<sub>q</sub>), 139.9 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 145.2 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3419 (vw), 3336 (vw), 3187 (w), 1603 (w), 1488 (w), 1450 (w), 1434 (w), 1390 (w), 1322 (w), 1277 (w), 1168 (w), 1146 (w), 1114 (w), 996 (w), 932 (w), 792 (w), 744 (m), 724 (m), 651 (w), 618 (w). **MS (EI, 110 °C):**  $m/z$  (%) = 259 (21) [M+1]<sup>+</sup>, 258 (100) [M]<sup>+</sup>, 257 (41), 256 (24), 255 (10), 183 (17). **HRMS (EI):**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 258.1151, gefunden: 258.1152.

## 5. Methoden- und Experimentalteil

### ***N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)acetamid (21a)**

**ASV 4:** 100 mg 4-(2-Aminophenyl)-9*H*-carbazol (**20**; 388  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), 31.9 mg AcCl (407  $\mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.), 50.0 mg Et<sub>3</sub>N (49  $\mu\text{L}$ , 494  $\mu\text{mol}$ , 1.27 Äq.), 10 mL wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:1 → 1:2) ergab 107 mg (357  $\mu\text{mol}$ , 92%) farblosen kristallinen Feststoff.

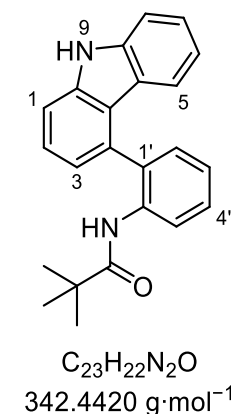
$R_f$  = 0.29 (Hexan/EtOAc, 1:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.58 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.80–6.88 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.96 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.02 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.24–7.33 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.33–7.39 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.41–7.55 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.90 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.61 (s, 1 H, NHCO), 11.40 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 23.2 (CH<sub>3</sub>), 110.3 (CH), 110.7 (CH), 118.1 (CH), 120.3 (CH), 121.4 (CH), 121.9 (C<sub>q</sub>), 124.6 (CH), 125.3 (2×CH), 127.9 (CH), 128.7 (C<sub>q</sub>), 130.5 (CH), 132.7 (C<sub>q</sub>), 133.7 (C<sub>q</sub>), 135.8 (C<sub>q</sub>), 139.9 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 168.4 (CO). Das Signal für ein CH war überlagert und nicht identifizierbar. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3401 (w), 3267 (w), 3052 (vw), 1672 (w), 1602 (w), 1581 (w), 1518 (m), 1442 (m), 1322 (w), 1300 (w), 1150 (w), 999 (w), 798 (w), 754 (m), 729 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 301 (73) [M+1]<sup>+</sup>, 300 (71) [M]<sup>+</sup>, 259 (32) [C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>+2]<sup>+</sup>, 258 (22) [C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>+1]<sup>+</sup>, 120 (12), 95 (15), 89 (18). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 301.1330, gefunden: 301.1336.



### ***N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)pivalamid (21b)**

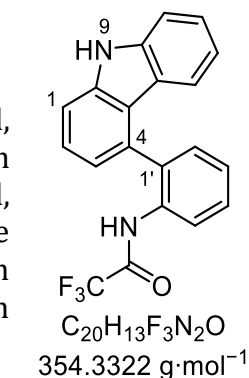
**ASV 4:** 90.4 mg 4-(2-Aminophenyl)-9*H*-carbazol (**20**; 350  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), 69.9 mg Trimethylacetylchlorid (71  $\mu\text{L}$ , 580  $\mu\text{mol}$ , 1.66 Äq.), 55.5 mg Et<sub>3</sub>N (76  $\mu\text{L}$ , 548  $\mu\text{mol}$ , 1.57 Äq.), 10 mL wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 6:1 → 1:1) und Trocknung im Hochvakuum (70 °C, 4 h) ergab 119 mg (348  $\mu\text{mol}$ , 99%) blassgelben kristallinen Feststoff.

$R_f$  = 0.37 (Hexan/EtOAc, 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.52 (s, 9 H, 3×CH<sub>3</sub>), 6.83–6.93 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.96–7.09 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.24–7.36 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.44 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.47–7.54 (m, 3 H, 3×H<sub>ar</sub>), 7.56–7.62 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.71 (s, 1 H, NHCO), 8.18 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.50 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 26.3 (3×CH<sub>3</sub>), 38.7 (C<sub>q</sub>), 110.8 (CH), 110.9 (CH), 118.5 (CH), 119.7 (C<sub>q</sub>), 120.5 (CH), 121.0 (CH), 121.5 (CH), 121.5 (C<sub>q</sub>), 124.3 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 128.4 (CH), 129.8 (CH), 131.5 (C<sub>q</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>), 135.8 (C<sub>q</sub>), 139.9 (C<sub>q</sub>), 139.9 (C<sub>q</sub>), 175.3 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3416 (w), 3292 (w), 3058 (w), 2959 (w), 2920 (w), 1651 (m), 1602 (w), 1582 (m), 1522 (m), 1445 (m), 1392 (w), 1312 (m), 1267 (m), 1169 (w), 1113 (w), 1032 (w), 999 (w), 938 (w), 868 (w), 795 (w), 765 (m), 725 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 344 (25) [M+2]<sup>+</sup>, 343 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 342 (65) [M]<sup>+</sup>, 259 (24) [M+2-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup>, 258 (13) [M+1-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup>, 165 (13), 111 (29), 109 (48), 97 (61), 95 (82). **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 343.1805, gefunden: 343.1806.



### ***N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-2,2,2-trifluoracetamid (21c)**

**ASV 5:** 99.9 mg 4-(2-Aminophenyl)-9*H*-carbazol (**20**; 387  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), 100 mg TFA (68  $\mu\text{L}$ , 880  $\mu\text{mol}$ , 2.27 Äq.), 124 mg Pyridin (126  $\mu\text{L}$ , 1.56 mmol, 4.04 Äq.), 511 mg PPAA (≥50% w/w, 803  $\mu\text{mol}$ , 2.08 Äq.), 3 mL MeCN/EtOAc (2:1). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1) und Trocknung im Hochvakuum (70 °C, 4 h) lieferte 137 mg (385  $\mu\text{mol}$ , quant.) gelben Feststoff.

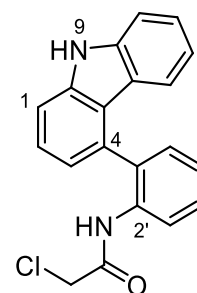


## 5. Methoden- und Experimentalteil

$R_f = 0.36$  (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.87 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.92 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.06 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.30 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.40 (d,  $^3J = 7.70$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.45–7.73 (m, 6 H, 6×H<sub>ar</sub>), 10.65 (s, 1 H, NHCO), 11.39 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 110.4 (CH), 110.8 (CH), 115.7 (q,  $^1J_{CF} = 288.8$  Hz, C<sub>q</sub>, CF<sub>3</sub>), 118.1 (CH), 119.8 (CH), 120.1 (C<sub>q</sub>), 121.6 (CH), 121.9 (C<sub>q</sub>), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 128.5 (CH), 131.1 (CH), 132.3 (C<sub>q</sub>), 132.7 (C<sub>q</sub>), 137.4 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 155.2 (q,  $^2J_{CF} = 36.5$  Hz, C<sub>q</sub>, CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3373 (m), 3065 (vw), 2923 (w), 2852 (w), 1705 (m), 1604 (w), 1588 (w), 1542 (m), 1451 (m), 1431 (w), 1390 (w), 1322 (w), 1272 (m), 1156 (m), 901 (w), 868 (w), 797 (w), 763 (m), 748 (w), 725 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 356 (14) [M+2]<sup>+</sup>, 355 (68) [M+1]<sup>+</sup>, 354 (100) [M]<sup>+</sup>, 133 (25). **HRMS:**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 354.0974, gefunden: 354.0977.

### *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-2-chloracetamid (**21d**)

**ASV 5:** 201 mg 4-(2-Aminophenyl)-9*H*-carbazol (**20**; 778  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 154 mg Chloressigsäure (1.63 mmol, 2.09 Äq.), 143 mg Pyridin (146  $\mu$ L, 1.81 mmol, 2.33 Äq.), 1.40 g PPAA ( $\geq 50\%$  w/w in MeCN, 2.19 mmol, 2.82 Äq.), 4 mL MeCN/EtOAc (4 mL). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:0 → 1:2 → 1:2 + 1% Et<sub>3</sub>N) und Trocknung im Hochvakuum (50 °C, 5 h) lieferte 240 mg (716  $\mu$ mol, 92%) farblosen kristallinen Feststoff.

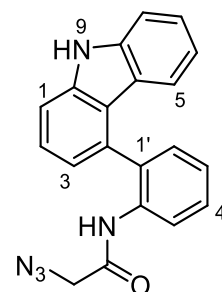


$R_f = 0.34$  (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:2 mit 1% Et<sub>3</sub>N). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.83–3.95 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.81–6.90 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.91–7.03 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.27–7.33 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.33–7.39 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.41–7.50 (m, 3 H, 3×H<sub>ar</sub>), 7.51–7.59 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.07 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.86 (s, 1 H, NHCO), 11.44 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 42.8 (CH<sub>2</sub>), 110.7 (CH), 110.9 (CH), 118.3 (CH), 120.2 (CH), 120.3 (C<sub>q</sub>), 121.0 (CH), 121.8 (C<sub>q</sub>), 122.9 (CH), 125.2 (CH), 125.5 (CH), 125.5 (CH), 128.4 (CH), 130.4 (CH), 131.7 (C<sub>q</sub>), 133.1 (C<sub>q</sub>), 134.8 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 164.4 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3347 (w), 3053 (w), 1672 (m), 1601 (w), 1582 (m), 1525 (m), 1446 (m), 1388 (m), 1322 (m), 1262 (m), 1221 (m), 1168 (w), 1150 (w), 1114 (w), 1041 (w), 999 (w), 918 (w), 797 (w), 752 (m), 728 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 337 (30) [C<sub>20</sub>H<sub>15</sub><sup>37</sup>ClN<sub>2</sub>O+1]<sup>+</sup>, 336 (50) [C<sub>20</sub>H<sub>15</sub><sup>37</sup>ClN<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 335 (91) [C<sub>20</sub>H<sub>15</sub><sup>35</sup>ClN<sub>2</sub>O+1]<sup>+</sup>, 334 (100) [C<sub>20</sub>H<sub>15</sub><sup>35</sup>ClN<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 259 (24) [C<sub>20</sub>H<sub>15</sub><sup>37</sup>ClN<sub>2</sub>O–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>35</sup>ClO, 258 (16) [C<sub>20</sub>H<sub>15</sub><sup>35</sup>ClN<sub>2</sub>O+1–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>35</sup>ClO, 257 (12) [C<sub>20</sub>H<sub>15</sub><sup>35</sup>ClN<sub>2</sub>O–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>35</sup>ClO]<sup>+</sup>. **HRMS:**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>15</sub><sup>35</sup>ClN<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 334.0867, gefunden: 334.0869.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O  
334.8030 g·mol<sup>-1</sup>

### *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-2-azidoacetamid (**21e**)

**ASV 5:** 90.1 mg 4-(2-Aminophenyl)-9*H*-carbazol (**20**; 349  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 65.2 mg 2-Azidoessigsäure (**10**; 645  $\mu$ mol, 1.85 Äq.), 86.7 mg Pyridin (89  $\mu$ L, 1.10 mmol, 3.14 Äq.), 492 mg PPAA ( $\geq 50\%$  w/w in MeCN, 773  $\mu$ mol, 2.22 Äq.), 0.5 mL EtOAc. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 6:1 → 2:1) und Trocknung im Hochvakuum (30 °C, 4 h) lieferte 116 mg (340  $\mu$ mol, 97%) blassgelben kristallinen Feststoff.



$R_f = 0.24$  (Hexan/EtOAc, 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.51 (d,  $^2J = 16.1$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.66 (d,  $^2J = 16.2$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 6.82–6.90 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.93–7.04 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.27–7.33 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.33–7.38 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.39–7.58 (m, 5 H, 5×H<sub>ar</sub>), 8.02 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.83 (s, 1 H, NHCO), 11.44 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 51.1 (CH<sub>2</sub>), 110.6 (CH), 110.9 (CH), 118.3 (CH), 120.3 (CH), 120.3 (C<sub>q</sub>), 121.1 (CH), 121.8 (C<sub>q</sub>), 123.6 (CH), 125.2 (CH), 125.5 (CH), 125.5 (CH), 128.3 (CH), 130.5 (CH), 132.0 (C<sub>q</sub>), 133.4 (C<sub>q</sub>), 134.9 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 166.1 (CO).

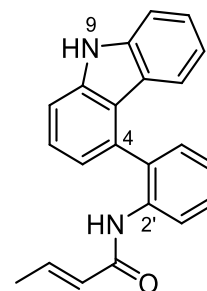
C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O  
341.3740 g·mol<sup>-1</sup>

## 5. Methoden- und Experimentalteil

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3326 (m), 3054 (w), 2916 (w), 2208 (vw), 2104 (s), 1921(vw), 1808 (vw), 1670 (s), 1601 (m), 1582 (m), 1522 (s), 1446 (s), 1425 (m), 1388 (m), 1321 (s), 1273 (s), 1221 (m), 1041 (m), 998 (m), 866 (w), 797 (m), 752 (s), 728 (s), 655 (m), 617 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 343 (21) [M+2]<sup>+</sup>, 342 (90) [M+1]<sup>+</sup>, 341 (100) [M]<sup>+</sup>, 286 (25) [M+1-CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 285 (50) [M-CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 269 (24), 258 (30) [M+1-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 255 (10), 111 (14), 109 (21), 97 (30), 95 (35). **HRMS:**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sup>+</sup>: 341.1271, gefunden: 341.1273.

### (E)-N-(2-(9H-Carbazol-4-yl)phenyl)but-2-enamid (21f)

**ASV 5:** 120 mg 4-(2-Aminophenyl)-9H-carbazol (**20**; 466  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 71.7 mg Crotonsäure (833  $\mu$ mol, 1.79 Äq.), 123 mg Pyridin (125  $\mu$ L, 1.55 mmol, 3.33 Äq.), 614 mg PPAA ( $\geq$ 50% w/w in MeCN, 964  $\mu$ mol, 2.07 Äq.), 3 mL MeCN/EtOAc (1:2). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 4:1) und Trocknung im Hochvakuum (70 °C, 4 h) lieferte 131 mg (400  $\mu$ mol, 86%) blassgelben Feststoff.

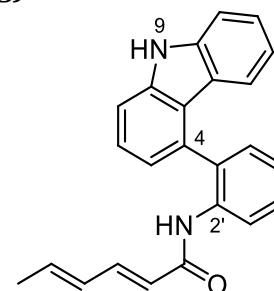


C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O  
326.3990 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f$  = 0.18 (Hexan/EtOAc, 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.56–1.71 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.72–5.82 (m, 1 H, H<sub>Alken</sub>), 6.39–6.62 (m, 1 H, H<sub>Alken</sub>), 6.85 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.02 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.24–7.33 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.34–7.39 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.40–7.55 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 8.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.58 (s, 1 H, NHCO), 11.40 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 17.3 (CH<sub>3</sub>), 110.4 (CH), 110.8 (CH), 118.2 (CH), 120.2 (CH), 120.4 (C<sub>q</sub>), 121.3 (CH), 121.9 (C<sub>q</sub>), 124.4 (CH), 124.7 (CH), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 125.8 (CH), 128.0 (CH), 130.5 (CH), 132.6 (C<sub>q</sub>), 133.7 (C<sub>q</sub>), 135.7 (C<sub>q</sub>), 139.3 (CH), 139.9 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 163.7 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3395 (vw), 3256 (vw), 3053 (vw), 2911 (vw), 1673 (w), 1638 (w), 1602 (w), 1580 (w), 1516 (m), 1442 (m), 1322 (w), 1276 (w), 1168 (w), 1099 (w), 999 (vw), 957 (w), 924 (w), 797 (w), 751 (w), 728 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 328 (25) [M+2]<sup>+</sup>, 327 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 326 (68) [M]<sup>+</sup>, 259 (39) [M+2-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 258 (44) [M+1-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 257 (17) [M-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 256 (13), 133 (23), 109 (20), 97 (23), 95 (36). **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 327.1492, gefunden: 327.1493.

### (2E,4E)-N-(2-(9H-Carbazol-4-yl)phenyl)hexa-2,4-dienamid (21g)

**ASV 5:** 101 mg 4-(2-Aminophenyl)-9H-carbazol (**20**; 389  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 93.3 mg (2E,4E)-Hexa-2,4-diensäure (832  $\mu$ mol, 2.14 Äq.), 94.4 mg Pyridin (96.3  $\mu$ L, 1.19 mmol, 3.06 Äq.), 499 mg PPAA ( $\geq$ 50% w/w in MeCN, 785  $\mu$ mol, 2.01 Äq.), 2 mL MeCN/EtOAc (1:2). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 5:1 → 3:1) ergab 110 mg (311  $\mu$ mol, 80%) gelben kristallinen Feststoff.



C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O  
352.4370 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f$  = 0.34 (Hexan/EtOAc, 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.72 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15.1 Hz, 1 H, H<sub>Alken</sub>), 5.96–6.10 (m, 2 H, 2×H<sub>Alken</sub>), 6.80–6.91 (m, 2 H, H<sub>Alken</sub>, H<sub>ar</sub>), 6.91–6.97 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.02 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.25–7.32 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.34–7.38 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.40–7.54 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 8.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.66 (s, 1 H, NHCO), 11.41 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 18.3 (CH<sub>3</sub>), 110.4 (CH), 110.7 (CH), 118.2 (CH), 120.3 (CH), 120.4 (C<sub>q</sub>), 121.3 (CH), 121.9 (C<sub>q</sub>), 122.8 (CH), 124.3 (CH), 124.6 (CH), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 128.0 (CH), 129.7 (CH), 130.5 (CH), 132.6 (C<sub>q</sub>), 133.5 (C<sub>q</sub>), 135.8 (C<sub>q</sub>), 137.2 (CH), 139.9 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 140.3 (CH), 164.2 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3379 (w), 3294 (w), 3024 (w), 2924 (w), 2906 (w), 2848 (w), 1666 (m), 1636 (m), 1615 (m), 1580 (m), 1514 (m), 1441 (m), 1339 (m), 1323 (m), 1282 (m), 1241 (w), 1139 (m), 993 (m), 930 (w), 863 (w), 799 (w), 753 (w), 728 (s).

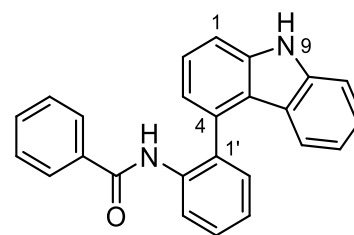


## 5. Methoden- und Experimentalteil

**MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 354 (22) [M+2]<sup>+</sup>, 353 (79) [M+1]<sup>+</sup>, 352 (42) [M]<sup>+</sup>, 259 (13) [M+2-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 258 (29) [M+1-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 257 (10) [M-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 111 (12), 109 (19), 97 (28), 95 (100). **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 353.1648, gefunden: 353.1649.

### **N-(2-(9H-Carbazol-4-yl)phenyl)benzamid (21h)**

**ASV 4:** 100 mg 4-(2-Aminophenyl)-9H-carbazol (**20**; 388 mmol, 1.00 Äq.), 63.0 mg Benzoylchlorid (448 mmol, 1.16 Äq.) und 42.2 mg Et<sub>3</sub>N (58 µL, 417 µmol, 1.07 Äq.), 10 mL wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 6:1 → 4:1) ergab 127 mg (351 µmol, 91%) gelben Feststoff.

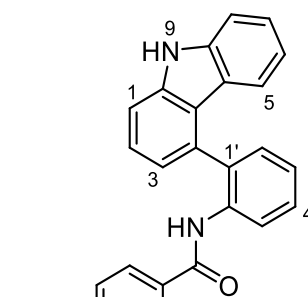


C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O  
362.4320 g·mol<sup>-1</sup>

**R<sub>f</sub>** = 0.25 (Hexan/EtOAc, 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 6.84–6.92 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.02–7.09 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.24 (d, <sup>4</sup>J = 4.3 Hz, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.27–7.32 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.34–7.53 (m, 6 H, 6×H<sub>ar</sub>), 7.53–7.60 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.01 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.11 (s, 1 H, NHCO), 11.42 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 110.4 (CH), 110.8 (CH), 118.3 (CH), 120.1 (CH), 120.3 (C<sub>q</sub>), 121.5 (CH), 121.8 (C<sub>q</sub>), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 126.8 (2×CH), 128.2 (2×CH), 128.3 (CH), 130.5 (CH), 131.3 (CH), 132.6 (C<sub>q</sub>), 134.6 (C<sub>q</sub>), 134.8 (C<sub>q</sub>), 135.6 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 165.2 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3388 (w), 3269 (w), 1655 (w), 1601 (w), 1579 (w), 1522 (m), 1449 (w), 1312 (w), 1254 (w), 999 (w), 892 (w), 797 (w), 746 (w), 728 (m), 706 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 364 (28) [M+2]<sup>+</sup>, 363 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 362 (69) [M]<sup>+</sup>, 136 (10), 105 (85), 95 (18). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 363.1486, gefunden: 363.1490.

### **N-(2-(9H-Carbazol-4-yl)phenyl)-4-methoxybenzamid (21i)**

**ASV 4:** 90.4 mg 4-(2-Aminophenyl)-9H-carbazol (**20**; 350 µmol, 1.00 Äq.), 67.4 mg 4-Methoxybenzoylchlorid (61 µL, 395 µmol, 1.13 Äq.), 47.8 mg Et<sub>3</sub>N (66 µL, 472 µmol, 1.35 Äq.), 10 mL wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 6:1 → 3:1) und Trocknung im Hochvakuum (70 °C, 6 h) lieferte 137 mg (349 µmol, quant.) gelben kristallinen Feststoff.



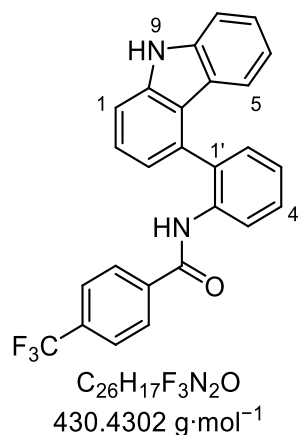
C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
392.4580 g·mol<sup>-1</sup>

**R<sub>f</sub>** = 0.17 (Hex/EtOAc, 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 3.71 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.72–6.83 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 6.84–6.92 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.04–7.10 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.19–7.26 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.26–7.33 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.35–7.41 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.41–7.59 (m, 5 H, 5×H<sub>ar</sub>), 8.04 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.90 (s, 1 H, NHCO), 11.43 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 110.4 (CH), 110.8 (CH), 113.5 (2×CH), 118.3 (CH), 120.1 (C<sub>q</sub>), 120.2 (CH), 121.4 (CH), 121.7 (C<sub>q</sub>), 124.5 (CH), 125.1 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 126.6 (C<sub>q</sub>), 128.3 (CH), 128.7 (2×CH), 130.4 (CH), 132.6 (C<sub>q</sub>), 134.4 (C<sub>q</sub>), 135.8 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 161.6 (C<sub>q</sub>), 164.5 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3403 (w), 3252 (w), 3055 (w), 2960 (w), 2928 (w), 2836 (w), 1654 (m), 1602 (m), 1602 (m), 1580 (m), 1524 (m), 1500 (m), 1440 (m), 1302 (m), 1246 (m), 1172 (m), 1116 (m), 1023 (m), 893 (w), 844 (w), 797 (w), 753 (m), 729 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 394 (9) [M+2]<sup>+</sup>, 393 (34) [M+1]<sup>+</sup>, 392 (29) [M]<sup>+</sup>, 135 (100) [3-NBA-H<sub>2</sub>O]. **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 393.1598, gefunden: 393.1598.

**N-(2-(9H-Carbazol-4-yl)phenyl)-4-(trifluormethyl)benzamid (21j)**

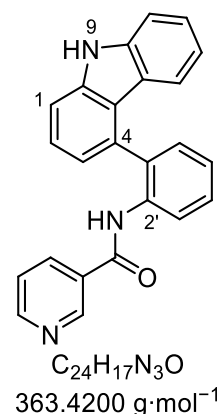
**ASV 4:** 90.3 mg 4-(2-Aminophenyl)-9H-carbazol (**20**; 350  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 94.9 mg 4-(Trifluormethyl)benzoylchlorid (86  $\mu\text{L}$ , 453  $\mu\text{mol}$ , 1.29  $\text{\AA q.}$ ), 47.2 mg  $\text{Et}_3\text{N}$  (65  $\mu\text{L}$ , 466  $\mu\text{mol}$ , 1.33  $\text{\AA q.}$ ), 10 mL wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die säulenchromatographische Aufreinigung (Hexan/EtOAc, 6:1  $\rightarrow$  3:1) und Trocknung im Hochvakuum (70  $^\circ\text{C}$ , 6 h) lieferte 148 mg (343  $\mu\text{mol}$ , 98%) gelben kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.52$  (Hexan/EtOAc, 3:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.98–7.05 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.07–7.14 (m, 2 H,  $2 \times H_{\text{ar}}$ ), 7.18 (q,  $^2J = 4.4$  Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.24 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.33–7.41 (m, 4 H,  $4 \times H_{\text{ar}}$ ), 7.44–7.48 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.52 (dd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.54–7.57 (m, 2 H,  $2 \times H_{\text{ar}}$ ), 7.58–7.63 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.97 (s, 1 H, NHCO), 8.39 (s, 1 H, 9-NH), 8.71 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 110.7 (CH), 111.0 (CH), 120.2 (CH), 120.5 (CH), 121.0 ( $\text{C}_q$ ), 121.7 (CH), 122.0 (CH), 122.1 ( $\text{C}_q$ ), 123.6 (q,  $^1J = 272.5$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{CF}_3$ )\*, 124.9 (CH), 125.5–125.7 (m,  $2 \times \text{CH}$ ), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 127.0 ( $2 \times \text{CH}$ ), 129.3 (CH), 130.3 (CH), 131.0 ( $\text{C}_q$ ), 131.7 ( $\text{C}_q$ ), 133.1 (q,  $^2J = 32.7$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{CF}_3$ ), 135.5 ( $\text{C}_q$ ), 138.3 ( $\text{C}_q$ ), 139.8 ( $\text{C}_q$ ), 139.9 ( $\text{C}_q$ ), 164.0 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3390 (w), 3286 (w), 3054 (w), 2919 (w), 1671 (m), 1601 (w), 1583 (m), 1527 (m), 1450 (m), 1405 (w), 1321 (m), 1161 (m), 1126 (m), 1064 (m), 1015 (m), 934 (w), 895 (w), 856 (m), 796 (w), 766 (w), 749 (m), 730 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 432 (25)  $[\text{M}+2]^+$ , 431 (100)  $[\text{M}+1]^+$ , 430 (99)  $[\text{M}]^+$ , 307 (10), 173 (64). **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}^+$ : 430.1287, gefunden: 430.1287.

**N-(2-(9H-Carbazol-4-yl)phenyl)nicotinamid (21i)**

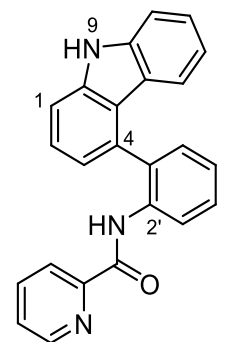
Entsprechend einer Vorschrift von Scott et al.<sup>[120]</sup> wurden 267 mg DIPEA (351  $\mu\text{L}$ , 2.07 mmol, 4.45  $\text{\AA q.}$ ) unter Argon-Atmosphäre zu einer Lösung von 120 mg 4-(2-Aminophenyl)-9H-carbazol (**20**; 465  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) und 114 mg Nicotinsäure (928  $\mu\text{mol}$ , 2.00  $\text{\AA q.}$ ) in 1.5 mL wasserfreiem DMF gegeben. Nach 5 min bei Raumtemperatur wurde das Gemisch mit 379 mg PyBOP (729  $\mu\text{mol}$ , 1.57  $\text{\AA q.}$ ) versetzt und dann 46 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von halbges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (50 mL) und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) wurde die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 20$  mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und zweimaliger säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  4:1  $\rightarrow$  1:1 mit 2%  $\text{Et}_3\text{N}$  und Hexan/EtOAc, 1:1  $\rightarrow$  1:3  $\rightarrow$  1:3 mit 2%  $\text{Et}_3\text{N}$ ) wurden 96.6 mg (266  $\mu\text{mol}$ , 57%) gelber kristalliner Feststoff erhalten.

$R_f = 0.13$  (Hexan/EtOAc, 1:1 mit 2%  $\text{Et}_3\text{N}$ ).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.83–6.91 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.05 (dd,  $^3J = 7.2$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.15 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.25–7.33 (m, 2 H,  $2 \times H_{\text{ar}}$ ), 7.40–7.47 (m, 3 H,  $3 \times H_{\text{ar}}$ ), 7.47–7.53 (m, 2 H,  $2 \times H_{\text{ar}}$ ), 7.57 (td,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.66 (dt,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.94–7.87 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.25–8.31 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.54 (dd,  $^4J = 4.8$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 9.55 (s, 1 H, NHCO), 11.39 (s, 1 H, 9-NH).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 110.3 (CH), 110.7 (CH), 118.1 (CH), 120.1 ( $\text{C}_q$ ), 120.3 (CH), 121.6 (CH), 121.9 ( $\text{C}_q$ ), 123.2 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 128.2 (CH), 130.4 ( $\text{C}_q$ ), 130.7 (CH), 132.9 ( $\text{C}_q$ ), 134.9 (CH), 135.3 ( $\text{C}_q$ ), 135.7 ( $\text{C}_q$ ), 139.9 ( $\text{C}_q$ ), 140.1 ( $\text{C}_q$ ), 148.0 (CH), 151.7 (CH), 164.1 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3396 (vw), 3253 (vw), 3052 (vw), 1656 (w), 1582 (w), 1520 (w), 1443 (w), 1307 (w), 1117 (w), 1024 (w), 998 (vw), 894 (vw), 797 (w), 752 (w), 727 (w). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 365 (27)  $[\text{M}+2]^+$ , 364 (100)  $[\text{M}+1]^+$ , 363 (60)  $[\text{M}]^+$ , 307 (24), 289 (12), 106 (29), 89 (12). **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}^+$ : 364.1444, gefunden: 364.1445.



***N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)picolinamid (21m)**

Angelehnt an eine Vorschrift von Papo *et al.*<sup>[119]</sup> wurden 366 mg 4-(2-Aminophenyl)-9*H*-carbazol (**20**; 1.42 mmol, 1.00 Äq.), 196 mg Pyridin-2-carbonsäure (1.59 mmol, 1.12 Äq.) in 20 mL wasserfreiem Pyridin gelöst und auf 100 °C erhitzt. 442 mg Triphenylphosphit (1.42 mmol, 1.00 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch 18 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es mit halbges. NaCl-Lösung (20 mL) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 10:1 → 4:1 → 1:1) lieferte 537 mg farblosen kristallinen Feststoff mit leichten Verunreinigungen.

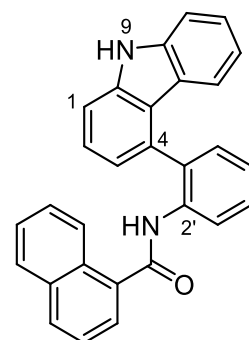


C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O  
363.4200 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f$  = 0.15 (Hexan/EtOAc, 3:1). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 6.80–6.85 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.91–6.95 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.11 (dd, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.25 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.36 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.38–7.43 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.42–7.45 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.47 (dd, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.52–7.58 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.58–7.63 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.64 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.88 (td, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.98 (dt, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.00–8.05 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.66 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 10.02 (s, 1 H, NHCO), 11.51 (s, 1 H, 9-NH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 110.9 (CH), 111.0 (CH), 118.4 (CH), 119.7 (CH), 120.2 (CH), 120.3 (C<sub>q</sub>), 120.7 (CH), 121.7 (C<sub>q</sub>), 121.7 (CH), 124.3 (CH), 125.5 (CH), 125.9 (CH), 126.8 (CH), 128.8 (CH), 130.1 (CH), 131.1 (C<sub>q</sub>), 131.2 (C<sub>q</sub>), 135.3 (C<sub>q</sub>), 138.2 (CH), 140.0 (C<sub>q</sub>), 140.2 (C<sub>q</sub>), 147.9 (CH), 148.7 (C<sub>q</sub>), 161.2 (CO). IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3405 (vw), 3281 (w), 3054 (w), 1737 (vw), 1669 (m), 1601 (w), 1680 (m), 1520 (m), 1448 (m), 1430 (m), 1322 (m), 1221 (w), 1150 (w), 1118 (w), 1040 (w), 998 (w), 898 (w), 814 (vw), 797 (w), 747 (m), 728 (m). MS (ESI):  $m/z$  (%) = 575 (14), 574 (47), 564 (16), 521 (11), 520 (32), 520 (13), 492 (18), 472 (25), 471 (100), 458 (17), 448 (26), 446 (41), 424 (17), 410 (22), 406 (11), 376 (30), 364 (89) [M+1]<sup>+</sup>, 327 (12), 282 (13), 221 (11), 134 (23), 109 (18), 100 (65). HRMS (ESI):  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sup>+</sup>: 364.1444, gefunden: 364.1440.

***N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-1-naphthamid (21n)**

**ASV 4:** 400 mg 4-(2-Aminophenyl)-9*H*-carbazol (**20**; 1.55 mmol, 1.00 Äq.), 445 mg Naphthoesäurechlorid (2.33 mmol, 1.51 Äq.), 238 mg Et<sub>3</sub>N (326 µL, 2.35 mmol, 1.52 Äq.), 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:0 → 1:1 → 1:3) lieferte 638 mg (1.55 mmol, quant.) farblosen kristallinen Feststoff mit leichten Verunreinigungen.



C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O  
412.4920 g·mol<sup>-1</sup>

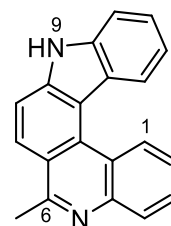
$R_f$  = 0.34 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:2). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 6.89–6.94 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.98 (dd, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.19–7.24 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.24–7.29 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.29–7.35 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.39–7.54 (m, 7 H, 7×H<sub>ar</sub>), 7.58–7.64 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.79–7.87 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.99 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.45 (s, 1 H, NHCO), 11.38 (s, 1 H, 9-NH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 110.2 (CH), 110.7 (CH), 118.3 (CH), 120.3 (C<sub>q</sub>), 120.5 (CH), 121.7 (CH), 122.1 (C<sub>q</sub>), 124.6 (CH), 124.7 (CH), 125.1 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 129.4 (C<sub>q</sub>), 129.6 (CH), 130.5 (CH), 132.8 (C<sub>q</sub>), 133.2 (C<sub>q</sub>), 134.7 (C<sub>q</sub>), 135.8 (C<sub>q</sub>), 136.0 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 167.2 (CO). IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3388 (vw), 3284 (w), 3052 (vw), 2920 (vw), 2846 (vw), 1895 (vw), 1730 (vw), 1655 (w), 1579 (w), 1515 (m), 1442 (m), 1391 (w), 1322 (w), 1303 (w), 1244 (w), 1141 (w), 1042 (w), 999 (w), 896 (w), 797 (w), 778 (m), 754 (m), 728 (m).

## 5. Methoden- und Experimentalteil

**MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 461 (10), 413 (21)  $[M+1]^+$ , 412 (5)  $[M]^+$ , 287 (6)  $[M+2-C_{10}H_7]^+$ , 285 (17)  $[M-C_{10}H_7]^+$ , 277 (30), 282 (15), 278 (6), 204 (13), 203 (100), 158 (12), 145 (21), 122 (31), 100 (7). **HRMS (ESI):**  $m/z$   $[M+1]^+$  berechnet für  $C_{29}H_{21}N_2O^+$ : 413.1648, gefunden: 413.1646.

### 6-Methyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22a)

**ASV 6:** 111 mg *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)acetamid (**21a**; 369  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) und 81.4 mg  $POCl_3$  (48.4  $\mu$ L, 531  $\mu$ mol, 1.44 Äq.), 3 mL  $PhNO_2$ ; 150 °C, 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:1  $\rightarrow$  1:2) lieferte 56.1 mg (199  $\mu$ mol, 54%) gelben Feststoff.



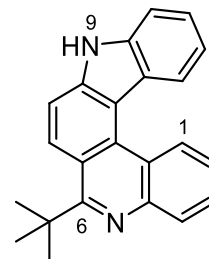
$C_{20}H_{14}N_2$

282.3460  $g \cdot mol^{-1}$

$R_f$  = 0.26 (Hexan/EtOAc, 1:2).  **$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.04 (s, 3 H  $CH_3$ ), 7.23–7.38 (m, 1 H,  $H_{ar}$ ), 7.46–7.56 (m, 1 H,  $H_{ar}$ ), 7.66–7.75 (m, 2 H,  $2 \times H_{ar}$ ), 7.75–7.81 (m, 1 H,  $H_{ar}$ ), 7.96 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 8.04–8.10 (m, 1 H,  $H_{ar}$ ), 8.31 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 8.67 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 9.07–9.24 (m, 1 H,  $H_{ar}$ ), 12.25 (s, 1 H, NH).  **$^{13}C$ -NMR** (125 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.8 ( $CH_3$ ), 112.1 (CH), 113.5 (CH), 114.7 ( $C_q$ ), 119.0 (CH), 120.6 ( $C_q$ ), 122.5 (CH), 122.8 ( $C_q$ ), 123.0 ( $C_q$ ), 124.2 (CH), 124.5 (CH), 125.6 (CH), 126.2 (CH), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 130.1 ( $C_q$ ), 140.0 ( $C_q$ ), 141.7 ( $C_q$ ), 144.3 ( $C_q$ ), 158.4 ( $C_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3052 (w), 2917 (w), 2849 (w), 2738 (w), 1581 (m), 1531 (m), 1479 (m), 1453 (m), 1373 (m), 1350 (m), 1273 (m), 1232 (m), 1185 (w), 1148 (m), 1019 (w), 933 (w), 856 (w), 803 (m), 771 (m), 742 (s). **MS (EI, 120 °C):**  $m/z$  (%) = 283 (28)  $[M+1]^+$ , 282 (100)  $[M]^+$ , 277 (34), 140 (15), 111 (10), 97 (13), 71 (13), 57 (17). **HRMS (EI, 120 °C):**  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{20}H_{14}N_2^+$ : 282.1151, gefunden: 282.1151. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $M^{-1} cm^{-1}$ )) = 302 (46,000), 274 (25,700), 245 (27,100), 225 (55,400), 213 (49,300). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{ex}$  (nm) = 330;  $\lambda_{max}$  (nm) = 417, 396, 378.

### 6-tert-Butyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22b)

**ASV 6:** 113 mg *N*-[2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl]pivalamid (**21b**; 331  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 85.7 mg  $POCl_3$  (51  $\mu$ L, 559  $\mu$ mol, 1.69 Äq.), 3 mL  $PhNO_2$ ; 150 °C, 3 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  6:1  $\rightarrow$  4:1 und Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  6:1) lieferte 26.5 mg (81.7  $\mu$ mol, 25%, 43% brsm) gelben kristallinen Feststoff mit geringfügigen Verunreinigungen.



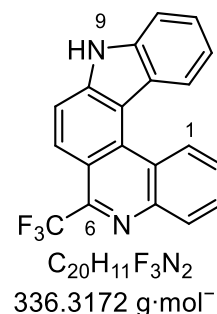
$C_{23}H_{20}N_2$

324.4270  $g \cdot mol^{-1}$

$R_f$  = 0.31 (Hexan/EtOAc, 4:1).  **$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.74 (s, 9 H,  $3 \times CH_3$ ), 7.28 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 7.52 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 7.73 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 H,  $2 \times H_{ar}$ ), 7.77–7.89 (m, 1 H,  $H_{ar}$ ), 7.96 (d,  $^3J$  = 9.1 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 8.19 (s, 1 H,  $H_{ar}$ ), 8.57 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 8.72 (d,  $^3J$  = 9.2 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 9.11 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 12.32 (s, 1 H, NH).  **$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $DMSO-d_6$ ): Aufgrund von leichten Verunreinigungen keine Zuordnung der Signale möglich. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3234 (w), 3055 (w), 2952 (w), 2922 (m), 2851 (w), 1719 (vw), 1591 (m), 1524 (m), 1477 (m), 1457 (m), 1392 (w), 1331 (m), 1261 (m), 1235 (m), 1179 (w), 1138 (m), 1104z (m), 1020 (m), 873 (w), 800 (m), 773 (m), 736 (m), 712 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 326 (27)  $[M+2]^+$ , 325 (100)  $[M+1]^+$ , 324 (24)  $[M]^+$ , 232 (28)  $[M-1]^+$ , 309 (15), 282 (20), 269 (17)  $[M-1-C_4H_9]^+$ . **HRMS:**  $m/z$   $[M+1]^+$  berechnet für  $C_{23}H_{21}N_2^+$ : 325.1699, gefunden: 325.1698. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $M^{-1} cm^{-1}$ )) = 302 (38,200), 275 (20,000), 246 (21,400), 226 (46,700). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{ex}$  (nm) = 330;  $\lambda_{max}$  (nm) = 397, 385.

**6-Trifluormethyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22c)**

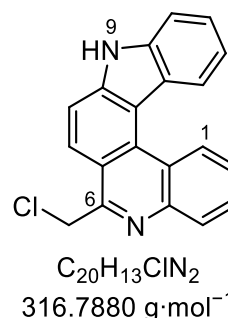
**ASV 6:** 58.7 mg *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-2,2,2-trifluoracetamid (**21c**; 166  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 103 mg  $\text{POCl}_3$  (62  $\mu\text{L}$ , 674  $\mu\text{mol}$ , 4.07  $\text{\AA q.}$ ), 10 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 65.5 h. Die zweimalige säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 1:0  $\rightarrow$  1:1) und Trocknung im Hochvakuum (70  $^\circ\text{C}$ ) lieferte 7.6 mg (23  $\mu\text{mol}$ , 14%) rotbraunen kristallinen Feststoff, welcher noch leichte Verunreinigungen enthält.



$R_f = 0.29$  (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 4:1).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.31–7.37 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.52–7.62 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.76–7.81 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.92–7.99 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.13 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.29–8.34 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.66 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.26–9.31 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 12.55 (s, 1 H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 112.4 (CH), 114.8 ( $\text{C}_q$ ), 115.1 (CH), 116.0 ( $\text{C}_q$ ), 119.6 (CH), 122.5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 277$  Hz,  $\text{CF}_3$ )\*, 122.3 (d, CH), 122.5 ( $\text{C}_q$ ), 122.6 (CH), 124.1 ( $\text{C}_q$ ), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 127.6 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (CH), 132.0 ( $\text{C}_q$ ), 140.0 ( $\text{C}_q$ ), 141.9 ( $\text{C}_q$ ), 141.9 ( $\text{C}_q$ ), 145.2 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 31.4$  Hz,  $\text{C}_q\text{-CF}_3$ ). \*Nicht alle Signale des Quartetts sichtbar. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3165 (w), 2927 (w), 2851 (w), 1723 (w), 1584 (w), 1530 (w), 1459 (w), 1378 (w), 1312 (w), 1248 (m), 1117 (m), 1076 (m), 1022 (m), 982 (m), 869 (w), 819 (w), 801 (w), 746 (m), 711 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 338 (24) [ $\text{M}+2$ ] $^+$ , 337 (100) [ $\text{M}+1$ ] $^+$ , 336 (43) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 95 (12). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [ $\text{M}+1$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_2^+$ : 337.0947, gefunden: 337.0948.

**6-Chlormethyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22d)**

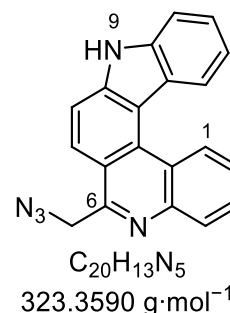
**ASV 6:** 226 mg *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-2-chloracetamid (**21d**; 675  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 159 mg  $\text{POCl}_3$  (95  $\mu\text{L}$ , 1.04 mmol, 1.53  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 62 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 1:0  $\rightarrow$  1:1, dann  $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1 mit 10% MeOH) lieferte 114 mg (359  $\mu\text{mol}$ , 53%) gelben kristallinen Feststoff.



$R_f = 0.16$  (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 4:1).  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.49 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.33 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.55 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.76 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.84 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.90 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.07 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.22 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.47 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.65 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.22 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 12.56 (s, 1 H, NH).  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 46.4 ( $\text{CH}_2$ ), 112.3 (CH), 114.1 (CH), 114.8 ( $\text{C}_q$ ), 118.8 ( $\text{C}_q$ ), 119.3 (CH), 122.5 (CH), 122.6 ( $\text{C}_q$ ), 123.5 ( $\text{C}_q$ ), 124.3 (CH), 125.8 (CH), 125.8 (CH), 126.4 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 131.2 ( $\text{C}_q$ ), 140.0 ( $\text{C}_q$ ), 141.9 ( $\text{C}_q$ ), 143.4 ( $\text{C}_q$ ), 155.9 ( $\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3138 (vw), 2958 (vw), 2921 (w), 2849 (w), 1582 (w), 1526 (w), 1481 (vw), 1455 (w), 1364 (w), 1254 (w), 1190 (w), 1142 (w), 930 (vw), 852 (vw), 800 (w), 770 (w), 729 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 320 (10), 319 (37), 318 (36) [ $\text{M}+2$ ] $^+$ , 317 (100) [ $\text{M}+1$ ] $^+$ , 316 (17) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 297 (13), 283 (34) [ $\text{M}+2\text{-}^{35}\text{Cl}$ ] $^+$ , 281 (48) [ $\text{M}\text{-}^{35}\text{Cl}$ ] $^+$ , 280 (19), 267 (15), 241 (12), 207 (13), 193 (17), 167 (12), 165 (18), 109 (49), 97 (55), 95 (85). **HRMS:**  $m/z$  [ $\text{M}+1$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}^{35}\text{ClN}_2^+$ : 317.0840, gefunden: 317.0842. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )) = 308 (41,000), 250 (24,700), 225 (52,000). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{em}}$  (nm) = 417, 399, 382.

**6-Azidomethyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22e)**

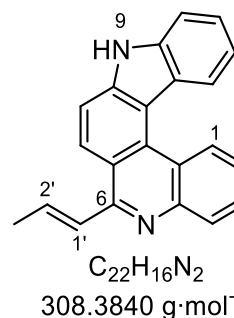
**ASV 7:** 261 mg Tf<sub>2</sub>O (156 μL, 925 μmol, 3.00 Äq.), 130 mg Ph<sub>3</sub>PO (469 μmol, 1.52 Äq.) in 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 105 mg *N*-(2-(9*H*-carbazol-4-yl)phenyl)-2-azidoacetamid (**21e**; 308 μmol, 1.00 Äq.) in 5 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 0 °C, 1h, dann RT, 2.5 h. Aufarbeitung mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (15 mL) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 3:1 → 1:1) und Trocknung im Hochvakuum (30 °C, 6 h) ergab 76.8 mg (238 μmol, 77%) orangen kristallinen Feststoff.



*R<sub>f</sub>* = 0.31 (Hexan/EtOAc, 1:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 5.19 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.28–7.36 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.50–7.58 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.75 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.75–7.84 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.82–7.90 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.00 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.17 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.30 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.67 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.22 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 12.33 (s, 1 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 53.7 (CH<sub>2</sub>), 112.2 (CH), 114.0 (CH), 114.8 (C<sub>q</sub>), 119.0 (CH), 119.2 (C<sub>q</sub>), 122.5 (CH), 122.7 (C<sub>q</sub>), 123.4 (C<sub>q</sub>), 123.6 (CH), 125.4 (CH), 125.8 (CH), 126.4 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 130.8 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 141.8 (C<sub>q</sub>), 143.7 (C<sub>q</sub>), 155.3 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2922 (w), 2096 (w), 1703 (vw), 1582 (w), 1525 (w), 1480 (vw), 1456 (w), 1365 (w), 1324 (w), 1264 (w), 1188 (w), 1152 (w), 1123 (w), 1033 (vw), 935 (vw), 854 (vw), 798 (w), 772 (w), 744 (m). **MS (FAB):** *m/z* (%) = 419 (14), 418 (44), 325 (15) [M+2]<sup>+</sup>, 324 (61) [M+1]<sup>+</sup>, 297 (20) [M+3-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 296 (29) [M+2-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 295 (14) [M+1-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 268 (18) [M+1-CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 267 (15) [M-CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 266 (10), 154 (100) [3-NBA], 120 (13), 90 (15). **HRMS:** *m/z* [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>: 324.1244, gefunden: 324.1243. **UV/Vis** (THF): λ<sub>max</sub> (ε) (nm (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)) = 307 (35,000), 248 (16,600), 225 (36,700). **Fluoreszenz** (THF): λ<sub>ex</sub> = 330 (nm); λ<sub>em</sub> (nm) = 467, 423, 400.

**(*E*)-6-(Prop-1-en-1-yl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22f)**

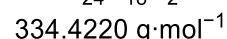
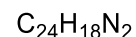
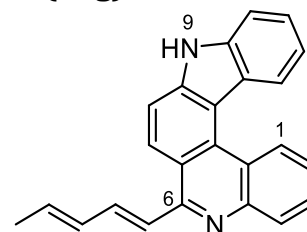
**ASV 6:** 104 mg (*E*)-*N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)but-2-enamid (**21f**; 318 μmol, 1.00 Äq.), 89.3 mg POCl<sub>3</sub> (53 μL, 582 μmol, 1.83 Äq.), 3 mL PhNO<sub>2</sub>; 150 °C, 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 4:1) und Trocknung im Hochvakuum lieferte 65.6 mg (213 μmol, 67%) gelben kristallinen Feststoff.



*R<sub>f</sub>* = 0.21 (Hexan/EtOAc, 3:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 2.08 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.16 (dq, <sup>3</sup>*J* = 13.8 Hz, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 1 H, 2'-H), 7.26–7.32 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.48–7.53 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.55 (dd, <sup>3</sup>*J* = 15.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.1 Hz, 1 H, 1'-H), 7.64–7.70 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.73 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.76–7.81 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.95 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.06–8.12 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.49 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.65 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.09–9.18 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 12.26 (s, 1 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 18.5 (CH<sub>3</sub>), 112.1 (CH), 113.5 (CH), 114.7 (C<sub>q</sub>), 119.0 (CH), 119.5 (C<sub>q</sub>), 122.5 (CH), 122.8 (C<sub>q</sub>), 122.9 (C<sub>q</sub>), 123.7 (CH), 124.2 (CH), 125.6 (CH), 126.2 (CH), 127.5 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 130.8 (C<sub>q</sub>), 134.6 (CH), 140.0 (C<sub>q</sub>), 142.6 (C<sub>q</sub>), 144.5 (C<sub>q</sub>), 154.5 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3138 (w), 3051 (w), 1650 (w), 2956 (w), 2908 (w), 2840 (w), 1591 (w), 1520 (w), 1479 (w), 1457 (w), 1359 (m), 1259 (w), 1187 (w), 1140 (w), 974 (w), 925 (w), 900 (w), 847 (vw), 800 (w), 769 (w), 732 (m). **MS (FAB):** *m/z* (%) = 310 (25) [M+2]<sup>+</sup>, 309 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 308 [M]<sup>+</sup>, 307 (34), 293 (11). **HRMS:** *m/z* [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 309.1386, gefunden: 309.1385. **UV/Vis** (THF): λ<sub>max</sub> (ε) (nm (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)) = 310 (43,800), 260 (30,200), 227 (44,700). **Fluoreszenz** (THF): λ<sub>ex</sub> (nm) = 330; λ<sub>em</sub> (nm) = 399, 365.

**6-((1E,3E)-Penta-1,3-dien-1-yl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22g)**

**ASV 6:** 107 mg (2E,4E)-N-(2-(9H-Carbazol-4-yl)phenyl)hexa-2,4-dienamid (**21g**; 305  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 79.8 mg  $\text{POCl}_3$  (48  $\mu\text{L}$ , 582  $\mu\text{mol}$ , 1.71  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4:1  $\rightarrow$  1:1 und Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 1:0  $\rightarrow$  5:1  $\rightarrow$  1:1) Trocknung im Hochvakuum (70  $^\circ\text{C}$ , 7 h) lieferte 37.4 mg (112  $\mu\text{mol}$ , 37%) gelben kristallinen Feststoff.

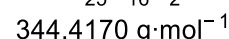
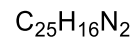
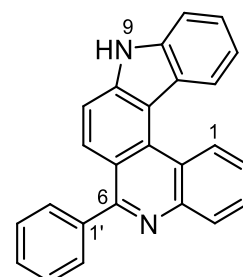


$R_f = 0.22$  (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 1% MeOH).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta$  (ppm) = 12.26 (s, 1 H, NH), 9.13 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.64 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.52 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.11 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.96 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.83–7.76 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.76–7.61 (m, 4 H,  $4\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.56–7.48 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{Alken}}$ ), 7.34–7.26 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{Alken}}$ ), 6.62–6.50 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{Alken}}$ ), 6.19 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{Alken}}$ ), 1.97–1.80 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ): Die Analyse der Daten war durch leichte Verunreinigungen und das mögliche Auftreten von Rotameren nicht möglich. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3057 (w), 2915 (w), 2848 (w), 1720 (vw), 1638 (w), 1589 (w), 1511 (w), 1478 (w), 1454 (m), 1364 (m), 1322 (w), 1273 (m), 1154 (w), 1035 (w), 978 (m), 867 (w), 798 (w), 769 (w), 738 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 353 (10), 336 (31)  $[\text{M}+2]^+$ , 335 (100)  $[\text{M}+1]^+$ , 334 (17)  $[\text{M}]^+$ , 307 (13), 281 (20), 267 (13)  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7]^+$ , 258 (10), 207 (14), 121 (27), 109 (48), 95 (80). **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_2^+$ : 335.1543, gefunden: 335.1545. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )) = 326 (44,600), 316 (48,5000), 270 (29,900), 217 (40,800). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{em}}$  (nm) = 398, 386, 365.

**6-Phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22h)****a) Pictet-Spengler-Reaktion mit 4-(2-Aminophenyl)-9H-carbazol**

Angelehnt an eine Vorschrift von Heckershoff et al.<sup>[88b]</sup> wurden 100 mg 4-(2-Aminophenyl)-9H-carbazol (**20**; 387  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 130 mg Benzaldehyd (1.23 mmol, 3.16  $\text{\AA q.}$ ) und 9.6 mg *p*-Toluolsulfonsäure (50  $\mu\text{L}$ , 0.13  $\text{\AA q.}$ ) unter Argon-Atmosphäre in 10 mL wasserfreiem *o*-DCE gelöst und 17.5 h auf 85  $^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (10 mL) versetzt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 $\times$ 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$  4:1  $\rightarrow$  2:1  $\rightarrow$  2:1 + 1% MeOH) und 42.3 mg (123  $\mu\text{mol}$ , 32%) beiger Feststoff erhalten.

**b) Bischler-Napieralski-Reaktion mit N-(2-(9H-carbazol-4-yl)phenyl)benzamid**

**ASV 5:** 85.0 mg *N*-(2-(9H-Carbazol-4-yl)phenyl)benzamid (**21h**; 235  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 52.0 mg  $\text{POCl}_3$  (31  $\mu\text{L}$ , 339  $\mu\text{mol}$ , 1.45  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 3 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:2, dann  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  10:1, dann  $\text{EtOAc}/\text{MeOH}$  10:1) lieferte 77.2 mg (224  $\mu\text{mol}$ , 96%) blassgelben Feststoff.

$R_f = 0.56$  (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.30–7.37 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.53 (t,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.57–7.64 (m, 3 H,  $3\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.68–7.74 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.74 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.76–7.82 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.84–7.88 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.91 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.98 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.17 (d,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.70 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.25 (d,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 12.33 (s, 1 H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 112.2 (CH), 113.6 (CH), 114.7 ( $\text{C}_q$ ), 119.2 (CH), 119.7 ( $\text{C}_q$ ), 122.5 (CH), 122.8 ( $\text{C}_q$ ), 122.9 ( $\text{C}_q$ ), 125.0 (CH), 125.7 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 128.2 ( $2\times\text{CH}$ ), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.9 ( $2\times\text{CH}$ ), 131.1 ( $\text{C}_q$ ), 140.0 ( $\text{C}_q$ ), 140.4 ( $\text{C}_q$ ), 141.7 ( $\text{C}_q$ ), 144.3 ( $\text{C}_q$ ), 160.6 ( $\text{C}_q$ ).

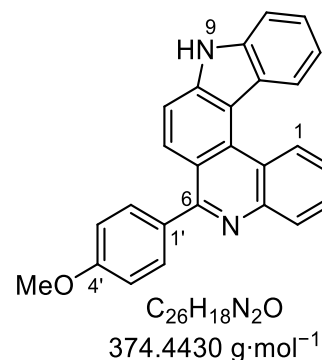
## 5. Methoden- und Experimentalteil

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2747 (w), 1581 (w), 1525 (w), 1477 (w), 1454 (w), 1359 (m), 1275 (m), 1188 (w), 1147 (w), 1131 (w), 874 (w), 823 (w), 803 (w), 769 (w), 745 (m), 705 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 347 (27) [M+3]<sup>+</sup>, 346 (45) [M+2]<sup>+</sup>, 345 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 344 (35) [M]<sup>+</sup>, 343 (17), 283 (16). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 345.1381, gefunden: 345.1387. **UV/Vis (THF):**  $\lambda_{\max}$  (ε) (nm (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)) = 307 (47,600), 257 (31,100), 224 (52,900). **Fluoreszenz (THF):**  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 404, 365.

### 6-(4-Methoxyphenyl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22i)

**ASV 6:** 103 mg *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-4-methoxybenzamid (**21i**; 263 μmol, 1.00 Äq.), 70.9 mg POCl<sub>3</sub> (42 μL, 462 μmol, 1.75 Äq.), 3 mL PhNO<sub>2</sub>; 150 °C, 3.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:0 → 1:1 → 1:1 + 2% MeOH und Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:0 → 1:1 → 0:1 + 2% MeOH) lieferte 74.8 mg (200 μmol, 76%) blassgelbes Pulver.

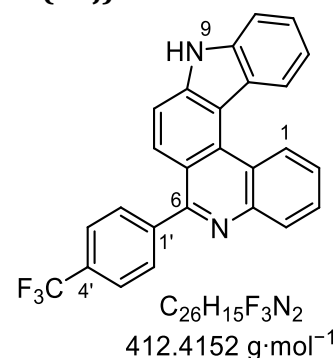
$R_f$  = 0.20 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1 mit 2% MeOH). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.88 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 7.12–7.18 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.28–7.36 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.49–7.56 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.62–7.69 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.73–7.78 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.80–7.88 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.90 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.05 (d, <sup>3</sup>*J* = 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.13–8.81 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.69 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.22 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 12.31 (s, 1 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 55.2 (CH<sub>2</sub>), 112.2 (CH), 113.4 (CH), 113.6 (2×CH), 114.7 (C<sub>q</sub>), 119.1 (CH), 119.8 (C<sub>q</sub>), 122.5 (CH), 122.8 (2×C<sub>q</sub>), 124.8 (CH), 125.7 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 131.2 (C<sub>q</sub>), 131.4 (2×CH), 132.7 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 141.7 (C<sub>q</sub>), 144.4 (C<sub>q</sub>), 159.6 (C<sub>q</sub>), 160.2 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2951 (w), 2913 (w), 2832 (w), 1592 (w), 1509 (w), 1452 (w), 1356 (m), 1300 (w), 1279 (w), 1245 (m), 1174 (w), 1148 (w), 1032 (w), 972 (w), 838 (w), 803 (w), 764 (w), 743 (m), 730 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 376 (34) [M+2]<sup>+</sup>, 375 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 374 (20) [M]<sup>+</sup>, 373 (13), 217 (17), 97 (19), 95 (29). **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 375.1492, gefunden: 375.1491. **UV/Vis (THF):**  $\lambda_{\max}$  (ε) (nm (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)) = 307 (57,500), 274 (29,500), 268 (29,700), 226 (67,300). **Fluoreszenz (THF):**  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 408, 365.



### 6-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22j)

**ASV 6:** 111 mg *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-4-(trifluormethyl)benzamid (**21j**; 257 μmol, 1.00 Äq.), 71.4 mg POCl<sub>3</sub> (43 μL, 465 μmol, 1.81 Äq.), 3 mL PhNO<sub>2</sub>; 150 °C, 20 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1 → 1:2) lieferte 108 mg (263 μmol, 93%) gelben Feststoff.

$R_f$  = 0.26 (Hexan/EtOAc, 1:2). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.29–7.36 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.51–7.57 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.75 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.77–7.81 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.83–7.88 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.88–7.97 (m, 6 H, 6×H<sub>ar</sub>), 8.13–8.22 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.70 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.25 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 12.35 (s, 1 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 112.2 (CH), 113.8 (CH), 114.7 (C<sub>q</sub>), 119.3 (CH), 119.4 (C<sub>q</sub>), 122.5 (CH), 122.8 (C<sub>q</sub>), 123.1 (C<sub>q</sub>), 124.3 (q, <sup>1</sup>*J* = 272.2 Hz, CF<sub>3</sub>), 125.2 (q, <sup>3</sup>*J* = 3.7 Hz, CH), 125.3 (CH), 125.8 (CH), 125.8 (CH), 126.3 (CH), 128.9 (q, <sup>2</sup>*J* = 31.9 Hz, C<sub>q</sub>CF<sub>3</sub>), 129.2 (CH), 129.2 (CH), 130.7 (3×CH), 131.0 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 141.8 (C<sub>q</sub>), 144.1 (C<sub>q</sub>), 144.4 (C<sub>q</sub>), 155.2 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3059 (w), 2917 (w), 2833 (w), 1616 (w), 1582 (w), 1523 (w), 1455 (w), 1408 (w), 1361 (w), 1320 (m), 1164 (m), 1127 (m), 1104 (m), 1061 (m), 1016 (m), 973 (w), 860 (w), 840 (w), 803 (w), 767 (w), 744 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 414 (30) [M+2]<sup>+</sup>, 413 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 412 (32) [M]<sup>+</sup>, 411 (13), 307 (22), 289 (12), 120 (11), 90 (18). **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 413.1260, gefunden: 413.1261.





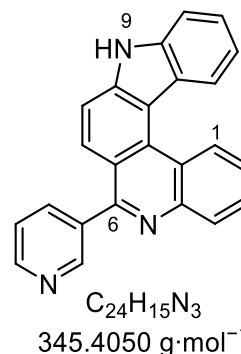
## 5. Methoden- und Experimentalteil

**UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )) = 309 (46,900), 260 (32,600), 228 (50,400), 206 (10,600).  
**Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 434, 365.

### 6-(Pyridin-3-yl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22l)

**ASV 6:** 80.9 mg *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)nicotinamid (**21l**; 223  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ),  $\text{POCl}_3$  (54.8  $\mu\text{L}$ , 92.0 mg, 600  $\mu\text{mol}$ , 2.70  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 18 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  1:4  $\rightarrow$  1:4 + 1% MeOH) lieferte 65.6 mg (190  $\mu\text{mol}$ , 85%) farblosen kristallinen Feststoff.

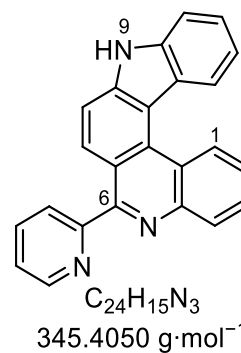
$R_f$  = 0.12 (Hexan/EtOAc, 1:1 mit 1% MeOH).  **$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.31–7.38 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.52–7.58 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.65 (dd,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 4.9 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.75 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.79–7.84 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.86–7.92 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.93 (s, 2 H,  $2 \times H_{\text{ar}}$ ), 8.16 (dt,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 2.0 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.20 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.71 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.79 (dd,  $^4J$  = 4.8 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.88–8.95 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 9.19–9.30 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 12.36 (s, 1 H, NH).  **$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 112.2 (CH), 113.9 (CH), 114.7 ( $\text{C}_q$ ), 119.3 ( $\text{C}_q$ ), 119.7 (CH), 122.5 (CH), 122.7 ( $\text{C}_q$ ), 123.0 (CH), 123.4 ( $\text{C}_q$ ), 125.3 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 126.3 (CH), 129.2 (CH), 129.2 (CH), 131.1 ( $\text{C}_q$ ), 136.0 ( $\text{C}_q$ ), 137.4 (CH), 140.0 ( $\text{C}_q$ ), 141.8 ( $\text{C}_q$ ), 144.2 ( $\text{C}_q$ ), 149.5 (CH), 150.1 (CH), 157.8 ( $\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3138 (vw), 3075 (vw), 3053 (vw), 3019 (vw), 2963 (vw), 2926 (vw), 2840 (vw), 1573 (w), 1527 (vw), 1473 (w), 1457 (w), 1410 (w), 1363 (w), 1282 (w), 1146 (w), 1128 (w), 1101 (w), 1032 (w), 974 (vw), 870 (vw), 820 (w), 798 (w), 768 (w), 743 (m), 711 (w). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 347 (30)  $[\text{M}+2]^+$ , 346 (100)  $[\text{M}+1]^+$ , 345 (22)  $[\text{M}]^+$ , 344 (18). **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_3^+$ : 346.1339, gefunden: 346.1339. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )) = 309 (48,800), 258 (31,700), 227 (50,500). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 409, 365.



### 6-(Pyridin-2-yl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22m)

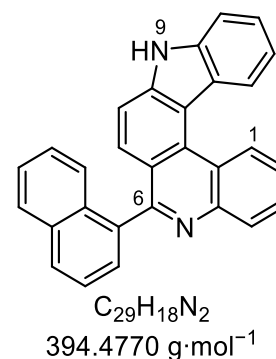
**ASV 6:** 465 mg *N*-(2-(9*H*-carbazol-4-yl)phenyl)picolinamid (**21n**; 1.28 mmol, 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 318 mg  $\text{POCl}_3$  (254  $\mu\text{L}$ , 2.07 mmol, 1.62  $\text{\AA q.}$ ), 12 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 16.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  1:1  $\rightarrow$  0:1  $\rightarrow$  0:1 + 1% MeOH und Kieselgel, Hexan/EtOAc 1:0  $\rightarrow$  1:1  $\rightarrow$  0:1  $\rightarrow$  MeOH) lieferte 381 mg (1.10 mmol, 77% über zwei Stufen) gelben Feststoff.

$R_f$  = 0.21 (Hexan/EtOAc, 1:1 + 1% MeOH).  **$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.33 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.54 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.58–7.65 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.75 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.83 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.86–7.90 (m, 2 H,  $2 \times H_{\text{ar}}$ ), 8.09 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.22 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.29 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.70 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 8.77–8.88 (m, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 9.27 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 10.38 (s, 1 H,  $H_{\text{ar}}$ ), 12.47 (s, 1 H, 9-NH).  **$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 112.2 (CH), 113.7 (CH), 114.5 ( $\text{C}_q$ ), 119.2 (CH), 119.4 ( $\text{C}_q$ ), 122.5 (CH), 122.8 ( $\text{C}_q$ ), 123.2 ( $\text{C}_q$ ), 123.7 (CH), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 131.3 ( $\text{C}_q$ ), 137.3 (CH), 140.0 ( $\text{C}_q$ ), 141.8 ( $\text{C}_q$ ), 143.6 ( $\text{C}_q$ ), 148.4 (CH), 158.1 ( $\text{C}_q$ ), 158.3 ( $\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3367 (w), 3143 (m), 3073 (m), 3055 (m), 2977 (m), 2837 (w), 2726 (w), 2665 (m), 1619 (w), 1580 (m), 1502 (w), 1459 (m), 1436 (m), 1370 (m), 1279 (w), 1190 (m), 1138 (m), 1036 (m), 991 (m), 868 (w), 818 (m), 799 (m), 728 (s). **MS (-ESI):**  $m/z$  (%) = 382 (10), 381 (18), 380 (32), 362 (14), 363 (40), 361 (100), 359 (67), 357 (30), 358 (17), 345 (23)  $[\text{M}]^-$ , 344 (93)  $[\text{M}-1]^-$ . **HRMS (-ESI):**  $m/z$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_3^-$ : 344.1193, gefunden: 344.1195.



**6-(Naphthalen-1-yl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22n)**

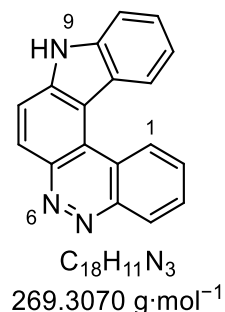
**ASV 6:** 575 mg *N*-(2-(9*H*-carbazol-4-yl)phenyl)-1-naphthamid (**21n**; 1.39 mmol, 1.00 Äq.), 323 mg POCl<sub>3</sub> (258 µL, 2.11 mmol, 1.51 Äq.), 15 mL PhNO<sub>2</sub>, 150 °C, 41.5 h. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 1:1 → 0:1 → 0:1 + 1% MeOH). Anschließend wurde es in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit H<sub>2</sub>O gewaschen (2×50 mL) und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 307 mg (779 µmol, 50% über zwei Stufen) gelber Feststoff erhalten.



**R<sub>f</sub>** = 0.18 (Hexan/EtOAc, 4:1). **<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 7.24–7.28 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.31–7.39 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.52–7.58 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.68 (dd, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.70–7.76 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.77 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.82–7.89 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.86–7.93 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.06–8.12 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.12–8.20 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.77 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.33 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 12.030 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 112.2 (CH), 113.8 (CH), 114.6 (C<sub>q</sub>), 119.3 (CH), 121.2 (C<sub>q</sub>), 122.6 (CH), 122.8 (C<sub>q</sub>), 123.2 (C<sub>q</sub>), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 127.2 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (2×CH), 130.6 (C<sub>q</sub>), 131.8 (C<sub>q</sub>), 133.1 (C<sub>q</sub>), 137.9 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 141.8 (C<sub>q</sub>), 144.4 (C<sub>q</sub>), 160.1 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3044 (w), 2918 (w), 2838 (w), 1582 (w), 1523 (m), 1479 (w), 1455 (w), 1398 (w), 1358 (m), 1279 (w), 1259 (w), 1186 (w), 1137 (w), 1033 (w), 957 (w), 871 (w), 800 (m), 774 (m), 741 (m), 702 (m). **MS (ESI):** *m/z* (%) = 435 (12), 396 (31) [M+2]<sup>+</sup>, 395 (100) [M+1]<sup>+</sup>. **HRMS (ESI):** *m/z* [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 395.1543, gefunden: 395.1538.

*Cinnolinocarbazole und Dicinnoline***9H-Cinnolino[3,4-c]carbazol (24)**

**a)** Nach einer Vorschrift von *Shen et al.*<sup>[124]</sup> wurden 125 mg 4-(2-Aminophenyl)-9*H*-carbazol (**20**; 485 µmol, 1.00 Äq.) in 3 mL 1M HCl<sub>aq</sub> suspendiert. Bei 0 °C wurden langsam 43.2 mg NaNO<sub>2</sub> (626 µmol, 1.29 Äq.) in 1 mL H<sub>2</sub>O zugetropft. Das Eisbad wurde entfernt und die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde mit H<sub>2</sub>O und EtOAc (je 40 mL) verdünnt und mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (pH ~ 8). Anschließend wurde das Gemisch mit EtOAc extrahiert (3×50 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O gewaschen (20 mL) und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und 132 mg gelbes Pulver (490 µmol, quant.) erhalten. Die Umkristallisation aus EtOH/EtOAc (ca. 20:1) lieferte feine Kristalle.



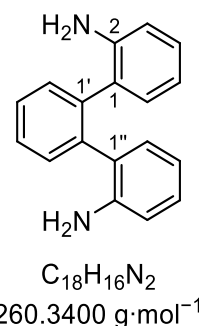
**b)** Angelehnt an eine Vorschrift von *Swenton et al.*<sup>[122a]</sup> wurden 125 mg 4-(2-Aminophenyl)-9*H*-carbazol (**20**; 484 µmol, 1.00 Äq.) in 3 mL H<sub>2</sub>O und 0.5 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suspendiert. Bei 0 °C wurden langsam 41.5 mg NaNO<sub>2</sub> (601 µmol, 1.24 Äq.) in 1 mL H<sub>2</sub>O zugetropft. Das Eisbad wurde entfernt und die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde mit H<sub>2</sub>O und EtOAc (je 40 mL) verdünnt und mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (pH ~ 8). Anschließend wurde das Gemisch mit EtOAc extrahiert (3×50 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O gewaschen (20 mL) und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und 139.9 mg oranges Pulver (519 µmol, leicht verunreinigt) erhalten.

## 5. Methoden- und Experimentalteil

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.36–7.41 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.55–7.60 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.77–7.83 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.05–8.09 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.09–8.14 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.20 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.63 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.68–8.76 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>), 9.26–9.30 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 12.56 (s, 1 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 112.6 (CH), 112.8 (C<sub>q</sub>), 116.2 (CH), 118.5 (C<sub>q</sub>), 119.9 (CH), 120.1 (C<sub>q</sub>), 122.4 (CH), 123.2 (C<sub>q</sub>), 125.4 (CH), 125.9 (CH), 128.9 (CH), 129.7 (CH), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 140.1 (C<sub>q</sub>), 141.7 (C<sub>q</sub>), 142.5 (C<sub>q</sub>), 145.3 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3109 (w), 3081 (w), 3053 (w), 3031 (w), 2955 (w), 2905 (w), 2819 (w), 2751 (w), 2742 (w), 2673 (w), 1619 (w), 1585 (w), 1560 (w), 1507 (w), 1452 (w), 1425 (w), 1375 (w), 1329 (m), 1285 (w), 1273 (m), 1264 (m), 1227 (w), 1177 (w), 1143 (w), 1111 (m), 1096 (w), 1074 (w), 1031 (w), 950 (w), 866 (w), 826 (s), 802 (w), 786 (w), 765 (s), 722 (vs). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 307 (11), 271 (24) [M+2]<sup>+</sup>, 270 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 269 (27) [M]<sup>+</sup>, 89 (10). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>: 270.1026, gefunden: 270.1026. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) (nm (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)) = 314 (41,400). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 473.

### [1,1':2',1''-Terphenyl]-2,2''-diamin (27)

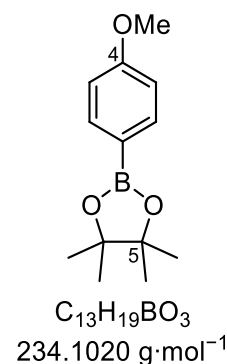
**ASV 3**, nach Romain et al.<sup>[125]</sup>: 609 mg 1,2-Diiodbenzol (**25**; 1.85 mmol, 1.00 Äq.), 759 mg (2-Aminophenyl)boronsäure (**26**; 5.54 mmol, 3.00 Äq.), 1.04 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (7.51 mmol, 4.07 Äq.), 75.4 mg PdCl<sub>2</sub>(dppf)·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (92.3  $\mu$ mol, 0.05 mol%), 20 mL wasserfreies DMF; 150 °C, 21.5 h. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (20 mL) und EtOAc (50 mL) versetzt und die organische Phase mit H<sub>2</sub>O (3×50 mL) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> und zweifacher säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 10:1 → 4:1, mit 1% Et<sub>3</sub>N) wurden 220 mg (845  $\mu$ mol, 46%) brauner kristalliner Feststoff erhalten, welcher noch leichte Verunreinigungen enthält.



$R_f = 0.13$  (Hexan/EtOAc, 4:1 mit 1% Et<sub>3</sub>N). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.66 (bs, 4 H, 2×NH<sub>2</sub>), 6.52–6.67 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 6.86–6.96 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 6.99–7.04 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.40–7.50 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Die Analyse der Daten war durch leichte Verunreinigungen und das Auftreten von Rotameren nicht möglich. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 459 (w), 3374 (w), 3359 (w), 3284 (vw), 3057 (w), 3041 (vw), 3012 (w), 1612 (s), 1572 (w), 1493 (w), 1473 (m), 1445 (m), 1431 (m), 1299 (m), 1286 (w), 1259 (w), 1234 (w), 1154 (w), 1139 (w), 1113 (vw), 1051 (w), 1004 (w), 935 (w), 766 (s), 751 (vs), 744 (vs), 690 (w), 649 (w), 619 (s), 568 (s), 551 (s), 524 (s), 499 (vs), 477 (vs), 433 (s), 424 (s), 397 (s), 378 (s). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 262 (18) [M+2]<sup>+</sup>, 261 (91) [M+1]<sup>+</sup>, 260 (100) [M]<sup>+</sup>, 259 (14). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 260.1308, gefunden: 269.1308.

### 2-(4-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (30)

Nach einer Vorschrift von Jo et al.<sup>[230]</sup> wurden 3.30 mL 1-Brom-4-methoxybenzol (**29**; 4.92 g, 26.3 mmol, 1.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 120 mL wasserfreiem THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. 21.2 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in Hexan, 3.40 g, 53.0 mmol, 2.02 Äq.) wurden zugetropft und das Reaktionsgemisch 1.5 h bei –78 °C gerührt. Anschließend wurden 11.0 mL 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (10.0 g, 53.9 mmol, 2.05 Äq.) zugetropft. Das Gemisch wurde über Nacht im Kühlbad belassen, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Es wurde mit 1M HCl<sub>aq</sub> neutralisiert und mit EtOAc und ges. NaCl-Lösung (jeweils 100 mL) versetzt.



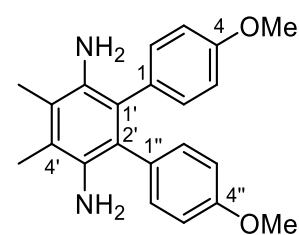
## 5. Methoden- und Experimentalteil

Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 19:1) wurden 5.99 g (25.6 mmol, korrigierte Ausbeute 97%) farbloses Öl erhalten, welches noch etwas Pinakolboran enthielt. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[230]</sup>

$R_f = 0.38$  (Hexan/EtOAc, 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.33 (s, 12 H, 4×CH<sub>3</sub>), 3.82 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.76 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>).

### 4,4''-Dimethoxy-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diamin (31)

Nach einer Vorschrift von Herzog et al.<sup>[87c]</sup> wurden 402 mg 2,3-Dibrom-5,6-dimethylbenzol-1,4-diamin (**4**; 1.37 mmol, 1.00 Äq.), 776 mg 2-(4-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**30**; 3.31 mmol, 2.42 Äq.) und 402 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.79 mmol, 2.78 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 8 mL THF/H<sub>2</sub>O (1:1) vorgelegt und 15 min im Ultraschallbad entgast. Nach der Zugabe von 22 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (31  $\mu$ mol, 2 mol%) wurde das Reaktionsgemisch 16.5 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es mit halbges. NaCl-Lösung (10 mL) versetzt und die wässrige Phase mit EtOAc (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung des Rohprodukts (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 3:1 → 2:1 → 2:3) und Trocknung bei im Hochvakuum (80 °C) lieferte 348 mg (999  $\mu$ mol, 73%) orangen Feststoff. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[87c]</sup>

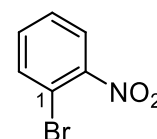


C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
348.4460 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f = 0.13$  (Hexan/EtOAc, 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.07 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 3.42 (bs, 4 H, 2×NH<sub>2</sub>), 3.67 (s, 6 H, 2×OCH<sub>3</sub>), 6.70–6.80 (m, 4 H, 3-H, 3''-H, 5-H, 5''-H), 6.80–6.93 (m, 4 H, 2-H, 2''-H, 6-H, 6''-H).

### 1-Brom-2-nitrobenzol (33a)

**ASV 2:** 10.0 g 2-Nitroanilin (**12a**; 72.5 mmol, 1.00 Äq.) in 60 mL MeCN und 75 mL 48%iger HBr<sub>aq</sub>, 6.00 g NaNO<sub>2</sub> (87.1 mmol, 1.20 Äq.) in 30 mL H<sub>2</sub>O, 5.20 g CuBr (36.3 mmol, 0.50 Äq.) in 25 mL 48%iger HBr<sub>aq</sub>; 110 °C, 30 min. Aufarbeitung mit EtOAc (4×50 mL), ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung (2×50 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, CH/EtOAc, 10:1 → 3:1) lieferte 13.9 g (68.6 mmol, 95%) orangen kristallinen Feststoff. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[231]</sup>

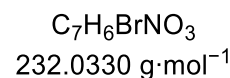
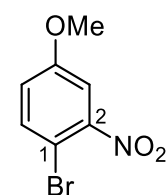


C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrNO<sub>2</sub>  
202.0070 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f = 0.29$  (Hexan/EtOAc, 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.37–7.52 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.68–7.79 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.84 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).

**1-Brom-4-methoxy-2-nitrobenzol (33b)**

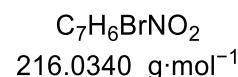
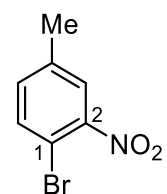
**ASV 2:** 9.08 g 4-Methoxy-2-nitroanilin (**12b**; 59.7 mmol, 1.00 Äq.) in 30 mL MeCN und 60 mL 48%iger HBr<sub>aq</sub>, 4.13 g NaNO<sub>2</sub> (59.9 mmol, 1.00 Äq.) in 25 mL H<sub>2</sub>O, 4.28 g CuBr (29.8 mmol, 0.50 Äq.) in 25 mL 48%iger HBr<sub>aq</sub>. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, CH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10:1 → 1:1) lieferte 8.08 g (37.4 mmol, 63%) gelbes Öl, welches erstarrte. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[127]</sup>



$R_f = 0.30$  (CH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.82 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.95 (dd, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, <sup>4</sup>J = 3.0 Hz, 1 H, 6-H), 7.31 (d, <sup>4</sup>J = 3.0 Hz, 1 H, 2-H), 7.53 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1 H, 5-H).

**1-Brom-4-methyl-2-nitrobenzol (33c)**

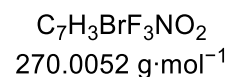
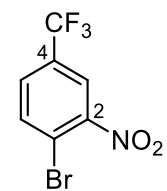
**ASV 2:** 25.0 g 4-Methyl-2-nitroanilin (**12c**; 164 mmol, 1.00 Äq.) in 150 mL MeCN und 175 mL 48%iger HBr<sub>aq</sub>, 11.4 g NaNO<sub>2</sub> (165 mmol, 1.00 Äq.) in 75 mL H<sub>2</sub>O, 11.8 g CuBr (82.2 mmol, 0.50 Äq.) in 70 mL 48%iger HBr<sub>aq</sub>. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, CH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10:1 → 3:1) lieferte 27.1 g (126 mmol, 76%) gelbes Öl, welches erstarrte. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[232]</sup>



$R_f = 0.64$  (Hexan/EtOAc, 2:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.39 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 1 H, 6-H), 7.59 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, 5-H), 7.64 (s, 1 H, 2-H).

**1-Brom-2-nitro-4-(trifluoromethyl)benzol (33d)**

**ASV 2:** 4.24 g 2-Nitro-4-(trifluormethyl)anilin (**12d**; 20.6 mmol, 1.00 Äq.) in 60 mL MeCN und 45 mL 48%iger HBr<sub>aq</sub>, 1.42 g NaNO<sub>2</sub> (20.6 mmol, 1.00 Äq.) in 45 mL H<sub>2</sub>O, 1.47 g CuBr (10.3 mmol, 0.50 Äq.) in 40 mL 48%iger HBr<sub>aq</sub>. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, CH/EtOAc, 19:1) lieferte 4.77 g (17.7 mol, 68%) gelbes Öl, welches erstarrte. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[233]</sup>

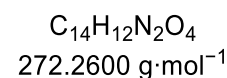
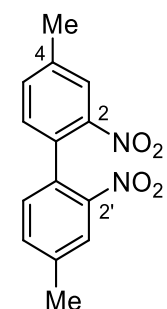


$R_f = 0.51$  (CH/EtOAc, 19:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.69 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1 H, 5-H), 7.92 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, 6-H), 8.11 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1 H, 3-H).

**4,4'-Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl (34c)**

Nach einer Vorschrift von Holzwarth et al.<sup>[128]</sup> wurden 408 mg Iod (1.61 mmol, 0.09 Äq.) in 25 mL Aceton gelöst und mit 4.71 g Cu-Pulver (74.1 mmol, 4.00 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde bis zur Entfärbung geschwenkt, der Überstand abdekantiert und der Rückstand mit konz. HCl<sub>aq</sub>/Aceton (20 mL, 1:1) und H<sub>2</sub>O (5×20 mL) gewaschen. Das aktivierte Cu-Pulver wurde im Hochvakuum getrocknet (170 °C, 2 h) und bis zur Verwendung unter Argon gelagert.

4.00 g 1-Brom-4-methyl-2-nitrobenzol (**33c**; 18.5 mmol, 1.00 Äq.) wurden mit dem aktivierten Cu-Pulver unter Argon-Atmosphäre in 10 mL wasserfreiem DMF suspendiert und 4.5 h auf 175 °C erhitzt.



## 5. Methoden- und Experimentalteil

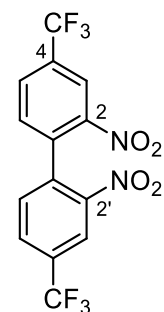
Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und die organische Phase mit H<sub>2</sub>O (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 1:1) ergab 2.30 g (8.46 mmol, 91%) gelben kristallinen Feststoff. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[234]</sup>

$R_f = 0.48$  (CH/EtOAc, 3:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.51 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 7.15 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, 6-H, 6'-H), 7.46 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 2 H, 5-H, 5'-H), 7.99 (s, 2 H, 3-H, 3'-H).

### 2,2'-Dinitro-4,4'-bis(trifluormethyl)-1,1'-biphenyl (34d)

Nach einer Vorschrift von Holzwarth et al.<sup>[128]</sup> wurden 705 mg Iod (2.78 mmol, 0.30 Äq.) in 19 mL Aceton gelöst und mit 3.54 g Cu-Pulver (55.7 mmol, 6.02 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde bis zur Entfärbung geschwenkt, der Überstand abdekantiert und der Rückstand mit konz. HCl<sub>aq</sub>/Aceton (15 mL, 1:1) und H<sub>2</sub>O (5×15 mL) gewaschen. Das aktivierte Cu-Pulver wurde im Hochvakuum (170 °C, 2 h) getrocknet und bis zur Verwendung unter Argon gelagert.

2.50 g 1-Brom-2-nitro-4-(trifluormethyl)benzol (**33d**; 9.26 mmol, 1.00 Äq.) wurden mit dem aktivierten Cu-Pulver in 30 mL wasserfreiem DMF suspendiert und 4.5 h auf 175 °C erhitzt. Das



C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
380.2024 g·mol<sup>-1</sup>

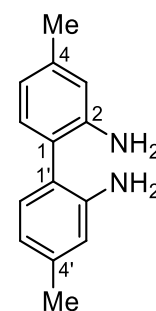
Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und die organische Phase mit H<sub>2</sub>O (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, CH/EtOAc, 10:1 → 5:1) lieferte 1.70 g (4.47 mmol, 97%) gelben kristallinen Feststoff. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[131]</sup>

$R_f = 0.46$  (CH/EtOAc, 5:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.47 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, 6-H, 6'-H), 8.00 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 1.8 Hz, 2 H, 5-H, 5'-H), 8.56 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2 H, 3-H, 3'-H).

### 4,4'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamin (35c)

Angelehnt an eine Vorschrift von Scarborough et al.<sup>[235]</sup> wurden 300 mg 4,4'-Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl (**34c**; 1.10 mmol, 1.00 Äq.) in 10 mL EtOAc mit 37 mg Pd/C (10 w%, 35  $\mu$ mol, 3 mol%) versetzt und 15 h unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt. Nach Filtration über *Celite*<sup>®</sup> und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 234 mg (1.10 mmol, quant.) gelber Feststoff erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[236]</sup>

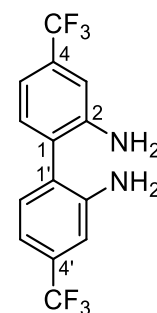
$R_f = 0.43$  (CH/EtOAc, 2:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.31 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 4.12 (bs, 4 H, 2×NH<sub>2</sub>), 6.75–6.66 (m, 4 H, 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, 6-H, 6'-H).



C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>  
212.2960 g·mol<sup>-1</sup>

**4,4'-Bis(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamin (35d)**

Angelehnt an eine Vorschrift von *Scarborough et al.*<sup>[235]</sup> wurden 600 mg 2,2'-Dinitro-4,4'-bis(trifluormethyl)-1,1'-biphenyl (**34d**; 1.58 mmol, 1.00 Äq.) in 12 mL EtOAc mit 55.0 mg Pd/C (10 w%, 52  $\mu$ mol, 3 mol%) versetzt und 21.5 h unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt. Anschließend wurde das Gemisch über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1) ergab 472 mg (1.48 mmol, 93%) gelbes Öl, welches auskristallisierte. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[237]</sup>

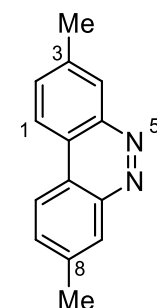


C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>  
320.2384 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f$  = 0.35 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.88 (bs, 4 H, 2×NH<sub>2</sub>), 6.99–7.05 (m, 2 H, 3-H, 3'-H), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2 H, 5-H, 5'-H), 7.20 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, 6-H, 6'-H).

**3,8-Dimethylbenzo[c]cinnolin (36c)**

Nach einer Vorschrift von *Bjorsvik et al.*<sup>[131]</sup> wurden in einem Ace Druckrohr (Synthware P16002, 35 mL, 26 mm×164 mm, *Merck*) unter Argon-Atmosphäre 230 mg Natrium (9.58 mmol, 5.22 Äq.) in 14 mL absolutem EtOH gelöst. Nach der Zugabe von 193 mg Acetophenon (1.61 mmol, 0.87 Äq.) und 500 mg 4,4'-Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl (**34c**; 1.84 mmol, 1.00 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch 5.5 h auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es mit H<sub>2</sub>O versetzt, über *Celite*<sup>®</sup> und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit EtOAc (3×20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 4:1) lieferte 333 mg (1.50 mmol, 82%) gelben kristallinen Feststoff. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[131]</sup>

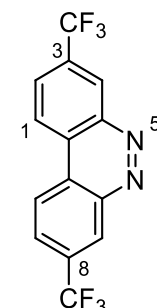


C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>  
208.2640 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f$  = 0.18 (Hexan/EtOAc, 4:1) <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.68 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 7.72 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 2 H, 2-H, 9-H), 8.43 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H, 1-H, 10-H), 8.50 (s, 2 H, 4-H, 7-H).

**3,8-Bis(trifluoromethyl)benzo[c]cinnolin (36d)**

Nach einer Vorschrift von *Bjorsvik et al.*<sup>[131]</sup> wurden in einem Ace Druckrohr (Synthware P16002, 35 mL, 26 mm×164 mm, *Merck*) unter Argon-Atmosphäre 80.0 mg Natrium (3.33 mmol, 5.35 Äq.) in 10 mL absolutem EtOH gelöst. Nach der Zugabe von 80.0 mg Acetophenon (666  $\mu$ mol, 1.07 Äq.) und 237 mg 2,2'-Dinitro-4,4'-bis(trifluormethyl)-1,1'-biphenyl (**34c**; 623  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch 5.5 h auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es mit H<sub>2</sub>O versetzt, über *Celite*<sup>®</sup> und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die wässrige Phase wurde in EtOAc (50 mL) aufgenommen und mit H<sub>2</sub>O (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 4:1) lieferte 47.6 mg (151  $\mu$ mol, 24%) gelben kristallinen Feststoff. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[131]</sup>



C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>  
316.0435 g·mol<sup>-1</sup>

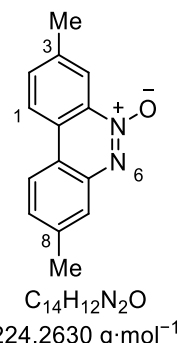
## 5. Methoden- und Experimentalteil

$R_f = 0.35$  (Hexan/EtOAc, 5:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.19 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 2 H, 2-H, 9-H), 8.77 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H, 1-H, 10-H), 9.10–9.17 (m, 2 H, 4-H, 7-H).

### 3,8-Dimethylbenzo[c]cinnolin 5-oxid (37c)

#### a) Synthese aus Dinitrophenyl

Angelehnt an eine Vorschrift von *Gund et al.*<sup>[130]</sup> wurden 272 mg 4,4'-Dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl (**34c**; 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und 240 mg NaOH (6.00 mmol, 6.00 Äq.) in 2 mL EtOH suspendiert und 19 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in  $\text{H}_2\text{O}$  und EtOAc aufgenommen und mit HOAc (99%ig) angesäuert, bis der pH 1 betrug. Das Gemisch wurde mit EtOAc extrahiert (4×50 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  und ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (je 50 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Pentan/Et $_2\text{O}$ , 1:1 → 0:1) lieferte 91.7 mg (409  $\mu\text{mol}$ , 41%) orangen kristallinen Feststoff.



#### b) Synthese aus Diaminobiphenyl

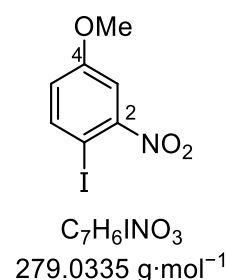
Ähnlich einer Vorschrift von *Liu et al.*<sup>[132]</sup> wurden 100 mg 4,4'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamin (**35c**; 472  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in 4 mL HOAc (99%ig) gelöst und 0.4 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%ig) bei 25 °C über 5 min zugetropft. Das Gemisch wurde 27 h bei 25 °C gerührt, erneut mit 0.4 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%ig) versetzt und weitere 22 h bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde es mit  $\text{H}_2\text{O}$  und MeOH verdünnt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und EtOAc extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 100:1) wurden 43.0 mg (192  $\mu\text{mol}$ , 41%) gelber kristalliner Feststoff erhalten.

$R_f = 0.38$  (Pentan/Et $_2\text{O}$ , 1:2).  $R_f = 0.36$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 100:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.57 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.62 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.51 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.73 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.77 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.22 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.35 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.64 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.7 ( $\text{CH}_3$ ), 21.9 ( $\text{CH}_3$ ), 116.5 ( $\text{C}_q$ ), 121.0 (CH), 121.8 (CH), 122.3 (CH), 126.0 (CH), 126.7 ( $\text{C}_q$ ), 130.8 (CH), 134.4 (CH), 140.6 ( $\text{C}_q$ ), 140.8 ( $\text{C}_q$ ), 142.4 ( $\text{C}_q$ ). Das Signal für ein  $\text{C}_q$  war überlagert und nicht identifizierbar.

*Challand et al.*<sup>[238]</sup> beschreiben dies analog für 3,8-Dimethoxybenzocinnolin. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2920 (w), 1579 (w), 1527 (w), 1481 (m), 1426 (w), 1387 (m), 1329 (m), 1268 (m), 1218 (m), 1190 (m), 1043 (w), 881 (w), 829 (w), 804 (s), 762 (m), 725 (m), 677 (m), 633 (w). **MS (EI, 110 °C):**  $m/z$  (%) = 225 (17) [ $\text{M}+1$ ] $^+$ , 224 (100) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 169 (13), 119 (10), 69 (29). **HRMS (EI):**  $m/z$  [ $\text{M}$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}^+$ : 224.0944, gefunden: 224.0943.

### 1-Iod-4-methoxy-2-nitrobenzol (38)

Nach einer Vorschrift von *Deng et al.*<sup>[112]</sup> wurden 5.10 g 4-Methoxy-2-nitroanilin (**12b**; 30.3 mmol, 1.00 Äq.) unter Erwärmen in 15 mL 6M  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  und 15 mL MeCN gelöst. Bei -5 °C wurde über 15 min eine Lösung von 2.51 g  $\text{NaNO}_2$  (36.4 mmol, 1.20 Äq.) in 8 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugetropft. Die Suspension wurde 30 min bei 0 °C gerührt und dann bei 0 °C über 15 min zu einer Lösung von 10.2 g KI (61.4 mmol, 2.02 Äq.) in 8 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugetropft.





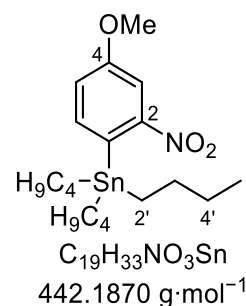
## 5. Methoden- und Experimentalteil

Das Reaktionsgemisch wurde 2 h zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit EtOAc (100 mL) versetzt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit EtOAc (3×30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 3M HCl<sub>aq</sub> (50 mL), ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung (2 × 50 mL) sowie ges. NaCl-Lösung (80 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, CH/EtOAc, 3:1) 7.92 g (28.4 mmol, 94%) gelber kristalliner Feststoff erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[112]</sup>

$R_f = 0.49$  (CH/EtOAc, 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.86 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.86 (dd, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J = 3.0 Hz, 1 H, 6-H), 7.41 (d, <sup>4</sup>J = 2.9 Hz, 1 H, 3-H), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, 5-H).

### Tributyl(4-methoxy-2-nitrophenyl)stannan (39)

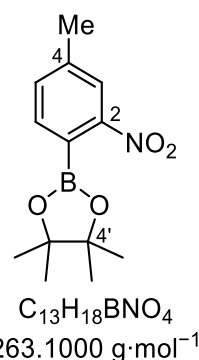
Nach einer Vorschrift von Scott et al.<sup>[107]</sup> wurden 10 mL Sn<sub>2</sub>Bu<sub>6</sub> (11.5 g, 18.8 mmol, 1.59 Äq.), 3.30 g 1-Iod-4-methoxy-2-nitrobenzol (**38**; 11.8 mmol, 1.00 Äq.), 86 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (121  $\mu$ mol, 10 mol%) und 95 mg PPh<sub>3</sub> (361 mmol, 0.03 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 60 mL wasserfreiem *o*-Xylol suspendiert und 86 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch eingeeengt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) und ges. KF-Lösung (135 mL) versetzt und 2 h kräftig gerührt. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und einer säulenchromatographischen Aufreinigung (Kieselgel, Hexan) wurden 3.45 g (7.80 mmol, 66%) gelbes Öl erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[107]</sup>



$R_f = 0.58$  (CH/EtOAc, 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.82–0.93 (m, 9 H, 3×CH<sub>3</sub>), 0.99–1.19 (m, 6 H, 6×2'-H)\*, 1.30 (q, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 6 H, 6×4'-H), 1.42–1.53 (m, 6 H, 6×3'-H), 3.89 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 7.19 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 1 H, 5-H), 7.54 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, 6-H)\*, 7.84 (d, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 1 H, 3-H). \*Sn-Satelliten sichtbar.

### 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-methyl-2-nitrophenyl)-1,3,2-dioxaborolan (40c)

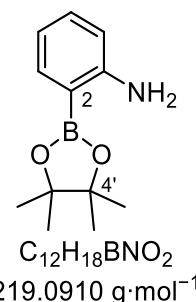
Nach der Patentvorschrift CN112679541<sup>[137]</sup> wurden 310 mg 1-Brom-4-methyl-2-nitrobenzol (**33c**; 1.44 mmol, 1.00 Äq.), 512 mg KOAc (5.22 mmol, 3.64 Äq.) und 400 mg Bis(pinacolato)diboron (1.56 mmol, 1.09 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 10 mL wasserfreiem Dioxan vorgelegt und 15 min im Ultraschallbad entgast. Nach der Zugabe von 53 mg PdCl<sub>2</sub>(dppf)·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (65  $\mu$ mol, 5 mol%) wurde das Reaktionsgemisch 14 h auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O, 1:0 → 10:1 → 1:1) lieferte 243 mg (924  $\mu$ mol, 64%) gelbes Öl. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[239]</sup>



$R_f = 0.20$  (Pentan/Et<sub>2</sub>O, 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.42 (s, 12 H, 4×CH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.51–7.39 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 7.97 (s, 1 H, 3-H).

**2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin (41a)**

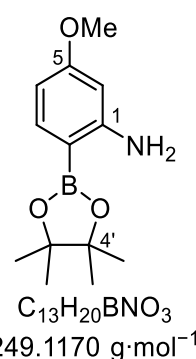
Nach einer Vorschrift von *Jang et al.*<sup>[133]</sup> wurden 230 mg 2-Bromanilin (**19a**; 1.34 mmol, 1.00 Äq.) und 750  $\mu\text{L}$   $\text{Et}_3\text{N}$  (541 mg, 5.41 mmol, 4.05 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 4 mL wasserfreiem Dioxan vorgelegt und 10 min im Ultraschallbad entgast. Nach der Zugabe von 7.1 mg  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8.7  $\mu\text{mol}$ , 0.65 mol%) wurden 600  $\mu\text{L}$  4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (529 mg, 4.01 mmol, 3.00 Äq.) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es vorsichtig mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit halbges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (50 mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohrprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 10:1 → 2:1 mit 1%  $\text{Et}_3\text{N}$ ). Es wurden 42.8 mg (193  $\mu\text{mol}$ , 14%) gelbes Öl erhalten, welches auskristallisierte. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[240]</sup>



$R_f = 0.39$  (Hex/ $\text{EtOAc}$ , 3:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.34 (s, 12 H, 4× $\text{CH}_3$ ), 4.28 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.60 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H, 6-H), 6.68 (t,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz, 1 H, 4-H), 7.22 (t,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, 5-H), 7.62 (d,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, 3-H).

**5-Methoxy-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin (41b)**

Nach einer Vorschrift von *Zhou et al.*<sup>[135]</sup> wurden 255 mg 1-Brom-4-methoxy-2-nitrobenzol (**33b**; 1.10 mmol, 1.00 Äq.), 4.2 mL  $\text{Et}_3\text{N}$  (3.07 g, 30.3 mmol, 4.07 Äq.) und 522 mg  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (744  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) unter Argon-Atmosphäre in 10 mL wasserfreiem Dioxan vorgelegt und 15 min im Ultraschallbad entgast. Nach Zugabe von 3.3 mL 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2.91 g, 22.7 mmol, 3.06 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch 20 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (25 mL) versetzt und über *Celite*<sup>®</sup> filtriert. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (2×40 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, lieferte die zweifache säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 5:1 mit 2%  $\text{Et}_3\text{N}$ ) 756 mg (3.03 mmol, 41%) gelbes Öl. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[135]</sup>



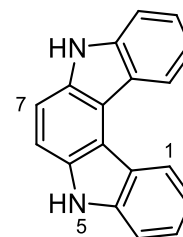
$R_f = 0.74$  (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.33 (s, 12 H, 4× $\text{CH}_3$ ), 3.77 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.98 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.17 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1 H, 6-H), 6.29 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 1 H, 4-H), 7.54 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H, 3-H).

## 5. Methoden- und Experimentalteil

### 5,8-Dihydroindolocarbazole

#### 5,8-Dihydroindolo[2,3-c]carbazol (45)

Angelehnt an eine Vorschrift von Polley et al.<sup>[102]</sup> wurden 100 mg 4-(2-Aminophenyl)-9H-carbazol (**20**; 387  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 62.4 mg *t*BuONO (545  $\mu\text{mol}$ , 1.41 Äq.) in 3 mL wasserfreiem MeCN gelöst. Bei 0 °C wurden 67.8 mg Azidotrimethylsilan (78  $\mu\text{L}$ , 553  $\mu\text{mol}$ , 1.43 Äq.) zugegeben und das Gemisch 3 h gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 3 mL *o*-Xylol aufgenommen und 15 h auf 190 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 10:1 → 5:1) lieferte 70.0 mg (273  $\mu\text{mol}$ , 71%) braunen kristallinen Feststoff.

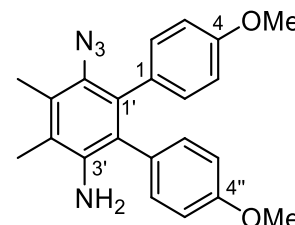


$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$   
256.3080  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$R_f = 0.37$  (Hexan/EtOAc, 2:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.31 (ddd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 7.0$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.44 (ddd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 7.0$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.60 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.65 (s, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.72 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 11.47 (s, 2 H, 5-NH, 8-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 110.4 ( $2\times\text{CH}$ ), 111.1 ( $2\times\text{CH}$ ), 115.3 ( $2\times\text{C}_q$ ), 118.3 ( $2\times\text{CH}$ ), 122.1 und 122.6 ( $2\times\text{C}_q$ ,  $2\times\text{CH}$ )\*, 124.4 ( $2\times\text{CH}$ ), 134.6 ( $2\times\text{C}_q$ ), 139.4 ( $2\times\text{C}_q$ ).\*Keine Zuordnung der Signale möglich. **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3381 (m), 2922 (w), 1596 (w), 1493 (w), 1455 (m), 1423 (w), 1326 (m), 1253 (w), 1219 (w), 1177 (w), 1147 (w), 1075 (w), 1024 (w), 921 (w), 797 (m), 735 (m), 652 (m), 610 (w). **MS (EI, 100 °C)**:  $m/z$  (%) = 256 (39) [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>, 180 (51) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ]<sup>+</sup>, 168 (100) [ $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}$ ]<sup>+</sup>, 152 (64), 151 (35), 140 (22), 126 (16), 111 (22), 97 (35), 83 (34), 71 (45), 57 (67). **HRMS (EI)**:  $m/z$  [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2^+$ : 256.0995, gefunden: 256.0996. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )) = 259 (31,900), 280 (18,900), 286 (17,200), 329 (22,200), 343 (28,100), 371 (5,900), 389 (6,700). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 394, 416.

#### 6'-Azido-4,4''-dimethoxy-4',5'-dimethyl-3,4-dihydro-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-amin (46)

In Anlehnung an eine Vorschrift von Yang et al.<sup>[98a]</sup> wurden 201 mg 4,4''-Dimethoxy-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diamin (**31**; 577  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 2.7 mL HOAc (99%ig) und 1 mL H<sub>2</sub>O gelöst und auf 0 °C gekühlt. Über 15 min wurden 241 mg NaNO<sub>2</sub> (3.49 mmol, 6.05 Äq.) in 350  $\mu\text{L}$  H<sub>2</sub>O zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h 20 min bei 0 °C gerührt, bevor 150 mg NaN<sub>3</sub> (2.31 mmol, 4.00 Äq.) in 200  $\mu\text{L}$  H<sub>2</sub>O zugetropft wurden. Es wurde weitere 16 h gerührt, wobei sich das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurden es mit H<sub>2</sub>O und EtOAc (je 10 mL) versetzt und mit ges. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung basisch gemacht. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 $\times$ 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 1% MeOH und 1% Et<sub>3</sub>N) wurden 175 mg (467  $\mu\text{mol}$ , 81%) oranger Feststoff erhalten.



$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$   
374.4440  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

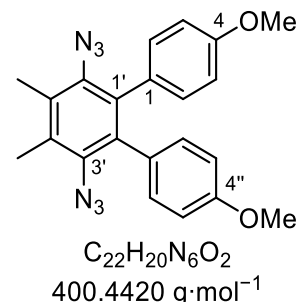
$R_f = 0.80$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 1% MeOH und 1% Et<sub>3</sub>N). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.08 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.67 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.68 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.07 (bs, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.70–6.75 (m, 2 H, 3''-H, 5''-H), 6.76–6.82 (m, 2 H, 3-H, 5-H), 6.86–6.91 (m, 2 H, 2''-H, 6''-H), 6.91–6.97 (m, 2 H, 2-H, 6-H). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 15.0 (CH<sub>3</sub>), 54.8 (OCH<sub>3</sub>), 54.9 (OCH<sub>3</sub>), 113.0 ( $2\times\text{CH}$ ), 113.8 ( $2\times\text{CH}$ ), 120.4 (C<sub>q</sub>), 124.9 (C<sub>q</sub>), 125.8 (C<sub>q</sub>), 128.9 (C<sub>q</sub>), 129.6 (C<sub>q</sub>), 129.6 (C<sub>q</sub>), 131.5 ( $2\times\text{CH}$ ), 131.7 ( $2\times\text{CH}$ ), 133.4 (C<sub>q</sub>), 141.6 (C<sub>q</sub>), 157.6 (C<sub>q</sub>), 157.7 (C<sub>q</sub>).

## 5. Methoden- und Experimentalteil

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3484 (vw), 3389 (vw), 3011 (vw), 2930 (vw), 2093 (w), 2834 (vw), 1605 (w), 1510 (w), 1454 (w), 1405 (w), 1285 (w), 1241 (m), 1173 (w), 1103 (w), 1028 (m), 864 (vw), 808 (w), 732 (w). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 375 (10) [M+1]<sup>+</sup>, 374 (7) [M]<sup>+</sup>, 349 (11) [M+3-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 348 (32) [M+2-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 347 (49) [M+1-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 346 (100) [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 331 (11). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 375.1810, gefunden: 375.1817.

### 3',6'-Diazido-4,4''-dimethoxy-4',5'-dimethyl-3,4-dihydro-1,1':2',1''-terphenyl (47)

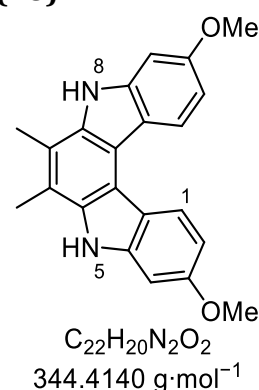
Angelehnt an eine Vorschrift von Yang et al.<sup>[98a]</sup> wurden 372 mg 6'-Azido-4,4''-dimethoxy-4',5'-dimethyl-3,4-dihydro-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-amin (**46**; 994  $\mu$ mol, 1.00  $\text{\AA}$ q.) in 8 mL HOAc (99%ig) und 3 mL H<sub>2</sub>O gelöst und auf 0 °C gekühlt. Über 10 min wurden 415 mg NaNO<sub>2</sub> (6.02 mmol, 6.05  $\text{\AA}$ q.) in 500  $\mu$ L H<sub>2</sub>O zugetropft. Nach 2 h bei 0 °C wurden 258 mg NaN<sub>3</sub> (3.97 mmol, 4.00  $\text{\AA}$ q.) in 500  $\mu$ L H<sub>2</sub>O langsam zugetropft. Das Gemisch wurde weitere 18.5 h gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde es mit H<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (je 10 mL) verdünnt und mit ges. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung basisch gemacht. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3:1 → 1:1 → 0:1) lieferte 233 mg (581  $\mu$ mol, 58%) gelben Feststoff.



$R_f$  = 0.54 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.33 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 6 H, 2×OCH<sub>3</sub>), 6.67–6.79 (m, 4 H, 3-H, 3''-H, 5-H, 5''-H), 6.86–6.99 (m, 4 H, 2-H, 2''-H, 6-H, 6''-H). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 15.4 (2×CH<sub>3</sub>), 55.2 (2×OCH<sub>3</sub>), 113.5 (4×CH), 128.5 (2×C<sub>q</sub>), 130.8 (2×C<sub>q</sub>), 131.9 (4×CH), 134.6 (2×C<sub>q</sub>), 134.7 (2×C<sub>q</sub>), 158.7 (2×C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2959 (w), 2104 (m), 1608 (m), 1574 (w), 1511 (m), 1434 (m), 1394 (m), 1341 (w), 1307 (w), 1287 (m), 1244 (s), 1173 (m), 1108 (m), 1032 (m), 947 (w), 858 (w), 812 (m), 790 (m), 713 (w), 668 (vw), 632 (w), 610 (w). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 347 (12) [M+3-2 N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 346 (32) [M+2-2 N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 345 (67) [M+1-2 N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 344 (100) [M-2 N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 329 (74), 313 (19), 264 (10), 239 (24), 238 (34), 223 (18), 166 (19), 165 (13). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 400.1642, gefunden: n. a.

### 3,10-Dimethoxy-6,7-dimethyl-5,8-dihydroindolo[2,3-c]carbazol (48)

Angelehnt an eine Vorschrift von Ullah et al.<sup>[98b]</sup> wurden 59.4 mg 3',6'-Diazido-4,4''-dimethoxy-4',5'-dimethyl-3,4-dihydro-1,1':2',1''-terphenyl (**47**; 148  $\mu$ mol, 1.00  $\text{\AA}$ q.) unter Argon-Atmosphäre in 3 mL wasserfreiem *o*-Xylol gelöst und 15.5 h auf 150 °C erhitzt. Anschließend wurde das unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 10:1 → 1:1). Es wurden 44.9 mg (130  $\mu$ mol, 88%) gelbes Pulver erhalten.



$R_f$  = 0.57 (Hexan/EtOAc, 1:1) **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.60 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 6 H, 2×OCH<sub>3</sub>), 6.88 (dd, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 2 H, 2-H, 11-H), 7.07 (d, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 2 H, 4-H, 9-H), 8.43 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, 1-H, 12-H), 11.0 (s, 2 H, 5-NH, 8-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.7 (2×CH<sub>3</sub>), 55.2 (2×OCH<sub>3</sub>), 94.3 (2×CH), 107.2 (2×CH), 112.6 (2×C<sub>q</sub>), 115.3 (2×C<sub>q</sub>), 116.9 (2×C<sub>q</sub>), 122.7 (2×CH), 134.6 (2×C<sub>q</sub>), 140.7 (2×C<sub>q</sub>), 157.1 (2×C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3422 (w), 2923 (w), 1621 (m), 1496 (w), 1450 (m), 1399 (m), 1369 (w), 1275 (m), 1252 (m), 1225 (w), 1201 (m), 1156 (m), 1110 (m), 1027 (m), 948 (w), 824 (m), 792 (m), 684 (w), 629 (w).

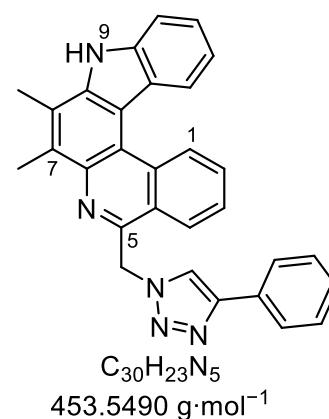
## 5. Methoden- und Experimentalteil

**MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 360 (5), 348 (8), 347 (40)  $[M+3]^+$ , 346 (100)  $[M+2]^+$ , 345 (56)  $[M+1]^+$ , 344 (96)  $[M]^+$ , 343(25)  $[M-1]^+$ , 330 (17)  $[M-CH_3]^+$ , 329 (9), 315 (7), 265 (5). **HRMS (FAB):**  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{22}H_{20}N_2O_2^+$ : 344.1519, gefunden: 344.1521.

### 5.3.2. Zur Synthese modifizierter Indolophenanthridine

#### 7,8-Dimethyl-6-((4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (49)

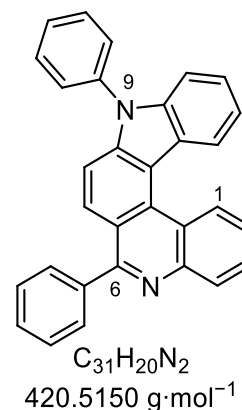
Nach einer Vorschrift von Herzog et al.<sup>[87c]</sup> wurden in einem Pyrexröhrchen 60.4 mg 5-(Azidomethyl)-7,8-dimethyl-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (**9e**; 172  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 21.9 mg Phenylacetylen (24  $\mu\text{L}$ , 214  $\mu\text{mol}$ , 1.25  $\text{\AA q.}$ ), 6.7 mg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (27  $\mu\text{mol}$ , 0.16  $\text{\AA q.}$ ) und 11.4 mg (+)-Natrium-L-ascorbat (58  $\mu\text{mol}$ , 0.34  $\text{\AA q.}$ ) in 1.5 mL THF/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  (2:1:1) suspendiert und 67 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (je 5 mL) versetzt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 $\times$ 20 mL) extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\% \text{ MeOH}$ ) lieferte 65.1 mg (114  $\mu\text{mol}$ , 84%) gelben kristallinen Feststoff.



$R_f = 0.31$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 1% MeOH).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.63 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.68 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.49 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.20–7.26 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.30–7.36 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.41–7.48 (m, 3 H,  $3\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.70 (d,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.83–7.94 (m, 3 H,  $3\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.95–8.03 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.48–8.58 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.72 (s, 1 H, 5'-H), 9.26 (d,  $^3J = 8.3 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 11.82 (s, 1 H, 9-NH).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ), 53.1 ( $\text{CH}_2$ ), 112.0 (CH), 112.0 ( $\text{C}_q$ ), 118.6 (CH), 118.8 ( $\text{C}_q$ ), 122.0 (CH), 122.2 ( $\text{C}_q$ ), 123.1 (CH), 123.2 ( $\text{C}_q$ ), 123.4 ( $\text{C}_q$ ), 124.6 (CH), 124.7 (CH), 125.2 ( $2\times\text{CH}$ ), 126.5 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 128.9 ( $2\times\text{CH}$ ), 129.0 (CH), 131.0 ( $\text{C}_q$ ), 131.8 ( $\text{C}_q$ ), 132.3 ( $\text{C}_q$ ), 137.4 ( $\text{C}_q$ ), 139.5 ( $\text{C}_q$ ), 139.7 ( $\text{C}_q$ ), 146.3 ( $\text{C}_q$ ), 148.1 ( $\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3277 (vw), 3145 (vw), 1587 (w), 1529 (w), 1440 (w), 1306 (w), 1229 (w), 1138 (w), 1076 (w), 1056 (w), 973 (w), 822 (w), 763 (m), 747 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 454 (8), 453 (5), 154 (100) (3-NBA), 89 (15). **HRMS (FAB):**  $m/z$   $[M+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_5^+$ : 454.2026, gefunden: 454.2027.

#### 6,9-Diphenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (50)

Nach einer Patentvorschrift der LG Chemical LTD.<sup>[241]</sup> wurden 100 mg 6-Phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (**22h**; 290  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 67.4 mg Brombenzol (429  $\mu\text{mol}$ , 1.48  $\text{\AA q.}$ ), 13.7 mg  $[(t\text{Bu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$  (46  $\mu\text{mol}$ , 0.16  $\text{\AA q.}$ ) und 7.0 mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (8  $\mu\text{mol}$ , 3 mol%) unter Argon-Atmosphäre zu einer frisch hergestellten Suspension aus 40.3 mg NaH (1.68  $\mu\text{mol}$ , 5.78  $\text{\AA q.}$ ) und 40.0 mg Na (1.74  $\mu\text{mol}$ , 6.00  $\text{\AA q.}$ ) in 5 mL wasserfreiem *o*-Xylol und 1 mL *t*BuOH gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 14.5 h auf 140 °C erhitzt. Anschließend wurde es vorsichtig mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (20 mL) und  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) versetzt. Die wässrigen Phasen wurden mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 $\times$ 30 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen (50 mL), getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.



## 5. Methoden- und Experimentalteil

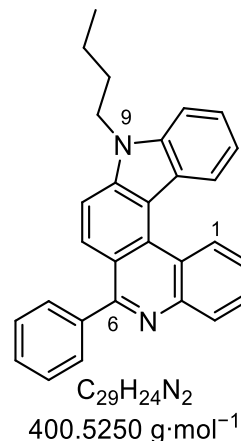
Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:0 → 2:1 → 1:2 → 0:1) ergab 83.0 mg (197 μmol, 68%) orangen Feststoff.

$R_f$  = 0.12 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:2). **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 7.41–7.48 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.53–7.60 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.60–7.66 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.66–7.72 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.72–7.78 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.78–7.85 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.86–7.93 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.99 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.20 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.26 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>). **<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>/CDCl<sub>3</sub>, 2:1): δ (ppm) = 7.39–7.48 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.56 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.60 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.62–7.68 (m, 5 H, 5×H<sub>ar</sub>), 7.72 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.74–7.78 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.89 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.95–8.01 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.72 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.29 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>/CDCl<sub>3</sub>, 2:1): δ (ppm) = 111.0 (CH), 113.1 (CH), 115.6 (C<sub>q</sub>), 119.2 (C<sub>q</sub>), 121.0 (CH), 122.4 (C<sub>q</sub>), 122.7 (CH)\*, 122.7 (C<sub>q</sub>)\*, 124.4 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 126.9 (CH), 127.5 (2×CH), 128.1 (CH), 128.4 (2×CH), 129.1 (CH), 130.2 (2×CH), 130.3 (2×CH), 130.3 (CH), 130.7 (CH), 132.8 (C<sub>q</sub>), 135.2 (C<sub>q</sub>), 141.2 (C<sub>q</sub>), 143.8 (C<sub>q</sub>), 158.5 (q, J = 35.8 Hz, C<sub>q</sub>), 159.0 (C<sub>q</sub>). \*Vertauschbar. Das Signal für ein C<sub>q</sub> ist durch das Auftreten von Rotameren nicht eindeutig zuordenbar. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3053 (vw), 3025 (vw), 2952 (vw), 2923 (vw), 2852 (vw), 1582 (w), 1502 (w), 1454 (w), 1392 (vw), 1372 (w), 1329 (w), 1283 (w), 1216 (vw), 1189 (w), 1153 (w), 1026 (vw), 972 (vw), 938 (vw), 827 (vw), 801 (vw), 774 (w), 746 (w). **MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 421 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 422 (34) [M+2]<sup>+</sup>, 423 (5) [M+3]<sup>+</sup>. **HRMS (ESI):**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 421.1699; gefunden: 421.1693.

### 9-Butyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (51)

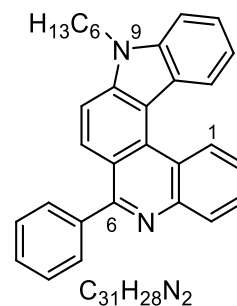
**ASV 8:** 100 mg 6-Phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (**22h**; 290 μmol, 1.00 Äq.), 182 mg 1-Brombutan (1.33 mmol, 4.57 Äq.) und 325 mg KOH (5.79 mmol, 20.0 Äq.) in 6 mL wasserfreiem DMF; 18 h, 80 °C. Die Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 4:1) lieferte 101 mg (251 μmol, 87%) gelben kristallinen Feststoff.

$R_f$  = 0.38 (Hexan/EtOAc, 8:1). **<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.32–1.42 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.78–1.87 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.62 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.33–7.40 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.56–7.61 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.69–7.74 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.74–7.80 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.83–7.90 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.08 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.14–8.19 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.73 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.19–9.26 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 13.7 (CH<sub>3</sub>), 19.8 (CH<sub>2</sub>), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 40.4 (CH<sub>2</sub>), 110.6 (CH), 111.7 (CH), 114.5 (C<sub>q</sub>), 119.4 (CH), 119.7 (C<sub>q</sub>), 122.4 (C<sub>q</sub>), 122.5 (CH), 122.7 (C<sub>q</sub>), 125.0 (CH), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 128.2 (2×CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.9 (2×CH), 130.9 (C<sub>q</sub>), 140.2 (2×C<sub>q</sub>), 141.7 (C<sub>q</sub>), 144.2 (C<sub>q</sub>), 160.5 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3056 (vw), 2950 (w), 2927 (w), 2867 (w), 1609 (vw), 1581 (w), 1518 (w), 1455 (w), 1396 (w), 1357 (m), 1333 (w), 1287 (w), 1199 (w), 1157 (w), 1028 (w), 951 (w), 909 (w), 823 (w), 799 (w), 765 (m), 742 (m). **MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 402 (31) [M+2]<sup>+</sup>, 401 (100) [M+1]<sup>+</sup>. **HRMS (ESI):**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 401.2012, gefunden: 401.2009.



**9-Hexyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (52)**

**ASV 8:** 401 mg 6-Phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (**22h**; 1.16 mmol, 1.00 Äq.), 743 mg 1-Bromhexan (4.50 mmol, 3.87 Äq.), 1.30 g KOH (23.2 mmol, 19.9 Äq.) in 24 mL wasserfreiem DMF; 19 h, 80 °C. Die Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 6:1 → 4:1 sowie Hexan/EtOAc, 1:0 → 10:1) lieferte 412 mg (962 µmol, 93%) gelben kristallinen Feststoff.

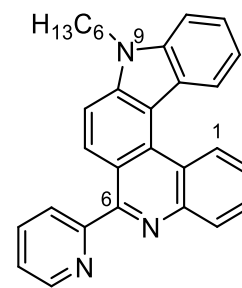


$C_{31}H_{28}N_2$   
428.5790 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f = 0.39$  (Hexan/EtOAc, 4:1). **<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.80 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.17–1.30 (m, 4 H, 2×CH<sub>2</sub>), 1.31–1.40 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (pent, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.60 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.31–7.41 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.56–7.63 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.68–7.73 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.74–7.79 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.83–7.89 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.00 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.06 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.17 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.72 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.22 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 42.6 (CH<sub>2</sub>), 110.6 (CH), 111.7 (CH), 114.5 (C<sub>q</sub>), 119.3 (CH), 119.7 (C<sub>q</sub>), 122.4 (C<sub>q</sub>), 122.5 (CH), 122.7 (C<sub>q</sub>), 125.0 (CH), 125.8 (CH), 126.2 (CH), 126.2 (CH), 128.2 (2×CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (2×CH), 130.9 (C<sub>q</sub>), 140.2 (C<sub>q</sub>), 140.2 (C<sub>q</sub>), 141.6 (C<sub>q</sub>), 144.3 (C<sub>q</sub>), 160.6 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3053 (vw), 2951 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1611 (vw), 1581 (w), 1517 (w), 1455 (w), 1398 (w), 1353 (m), 1195 (w), 1157 (w), 1132 (w), 1028 (w), 971 (w), 920 (vw), 846 (vw), 798 (w), 770 (w), 743 (m). **MS (ESI):** *m/z* (%) = 431 (5) [M+3]<sup>+</sup>, 430 (33) [M+2]<sup>+</sup>, 429 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 374 (8) [M+3-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 373 (27) [M+2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]. **HRMS (ESI):** *m/z* [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 429.2325; gefunden: 429.2322.

**9-Hexyl-6-(pyridin-2-yl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (53)**

**ASV 8:** 307 mg 6-(Pyridin-2-yl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (**22m**; 887 µmol, 1.00 Äq.), 572 mg 1-Bromhexan (3.47 mmol, 3.90 Äq.), 1.05 g gemörsertes KOH (18.7 mmol 21.1 Äq.) in 25 mL wasserfreiem DMF; 80 °C, 16 h. Die Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 5:1 2:1) lieferte 219 mg (634 µmol, 71%) orangen kristallinen Feststoff.



$C_{30}H_{27}N_3$   
429.5670 g·mol<sup>-1</sup>

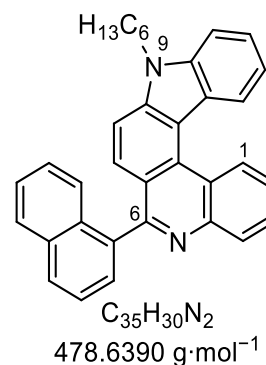
$R_f = 0.36$  (Hexan/EtOAc, 2:1). **<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.80 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.19–1.31 (m, 4 H, 2×CH<sub>2</sub>), 1.32–1.41 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (pent, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.62 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.33–7.39 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.57–7.63 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.77–7.84 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.85–7.91 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.00–8.04 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.05–8.11 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.21 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.37 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.72 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.78–8.82 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.20–9.26 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 31.0 (CH<sub>2</sub>), 42.6 (CH<sub>2</sub>), 110.6 (CH), 111.7 (CH), 114.2 (C<sub>q</sub>), 119.4 (CH), 119.5 (C<sub>q</sub>), 122.4 (C<sub>q</sub>), 122.5 (CH), 123.0 (C<sub>q</sub>), 123.6 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 125.8 (CH), 126.4 (CH), 126.6 (CH), 129.2 (CH), 129.2 (CH), 131.0 (C<sub>q</sub>), 137.2 (CH), 140.1 (C<sub>q</sub>), 141.6 (C<sub>q</sub>), 144.1 (C<sub>q</sub>), 148.3 (CH), 158.1 (C<sub>q</sub>), 158.5 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3048 (vw), 2954 (w), 2922 (w), 2855 (w), 1614 (w), 1582 (m), 1525 (w), 1469 (m), 1429 (w), 1402 (w), 1367 (m), 1240 (w), 1197 (w), 1167 (w), 1037 (w), 994 (w), 924 (w), 815 (w), 777 (m), 744 (m), 728 (m), 703 (m). **MS (ESI):** *m/z* (%) = 431 (32) [M+2]<sup>+</sup>, 430 (100) [M+1]<sup>+</sup>. **HRMS (ESI):** *m/z* [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>: 430.2278; gefunden: 430.2273.

## 5. Methoden- und Experimentalteil

### 9-Hexyl-6-(naphthalen-1-yl)-9-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (54)

ASV 8: 199 mg 6-(Naphthalen-1-yl)-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (**22n**; 504  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 153 mg 1-Bromhexan (130  $\mu\text{L}$ , 927  $\mu\text{mol}$ , 1.84  $\text{\AA q.}$ ), 570 mg KOH (10.2 mmol, 20.2  $\text{\AA q.}$ ) in 10 mL wasserfreiem DMF; 40 h, 80 °C. Die Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  100:1  $\rightarrow$  10:1  $\rightarrow$  4:1) lieferte 198 mg (415  $\mu\text{mol}$ , 82%) gelben Feststoff.

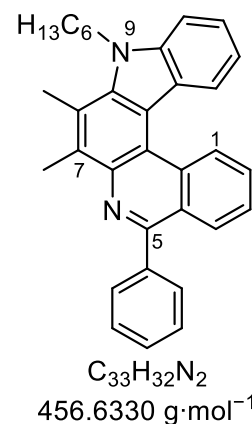
$R_f$  = 0.42 (Hexan/EtOAc, 4:1).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.77 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.13–1.27 (m, 4 H, 2 $\times$ CH<sub>2</sub>), 1.32 (pent,  $^3J$  = 7.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (pent,  $^3J$  = 7.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.55 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.26 (t,  $^3J$  = 8.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.30–7.35 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.39 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.50 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.51–7.57 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.61 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.65–7.70 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.70–7.76 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.80–7.90 (m, 3 H, 3 $\times$ H<sub>ar</sub>), 7.92 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.09 (d,  $^3J$  = 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.13–8.20 (m, 2 H, 2 $\times$ H<sub>ar</sub>), 8.79 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.30 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 42.6 (CH<sub>2</sub>), 110.6 (CH), 111.9 (CH), 114.5 (C<sub>q</sub>), 119.4 (CH), 121.2 (C<sub>q</sub>), 122.4 (C<sub>q</sub>), 122.6 (CH), 123.0 (C<sub>q</sub>), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 126.5 (CH), 127.2 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (C<sub>q</sub>), 131.8 (C<sub>q</sub>), 133.1 (C<sub>q</sub>), 137.8 (C<sub>q</sub>), 140.2 (C<sub>q</sub>), 141.7 (C<sub>q</sub>), 144.5 (C<sub>q</sub>), 160.1 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3047 (vw), 2925 (w), 2853 (w), 1582 (w), 1519 (w), 1465 (w), 1400 (w), 1349 (m), 1256 (w), 1194 (w), 1158 (w), 1033 (w), 955 (w), 798 (w), 772 (m), 746 (m), 708 (w). **MS (ESI)**:  $m/z$  (%) = 480 (38) [M+2]<sup>+</sup>, 479 (100) [M+1]<sup>+</sup>. **HRMS (ESI)**:  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 479.2582, gefunden: 479.2475.



### 9-Hexyl-7,8-dimethyl-5-phenyl-9H-indolo[3,2-*a*]phenanthridin (55)

ASV 8: 50.3 mg 7,8-Dimethyl-5-phenyl-9*H*-indolo[3,2-*a*]phenanthridin (**9h**, 135  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 92.1 mg 1-Bromhexan (78  $\mu\text{L}$ , 558  $\mu\text{mol}$ , 4.13  $\text{\AA q.}$ ), 170 mg KOH (3.03 mmol, 22.4  $\text{\AA q.}$ ) in 4 mL wasserfreiem DMF; 19 h, 80 °C. Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL), gewaschen mit H<sub>2</sub>O (3 $\times$ 50 mL). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  10:1  $\rightarrow$  6:1) lieferte 47.8 mg (105  $\mu\text{mol}$ , 78%) gelben kristallinen Feststoff.

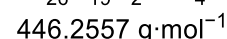
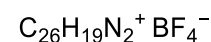
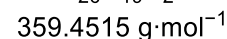
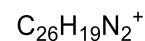
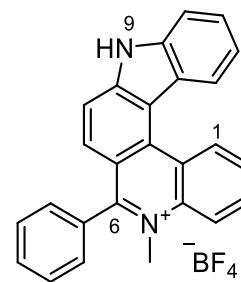
$R_f$  = 0.73 (Hexan/EtOAc, 4:1).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.85 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.22–1.35 (m, 4 H, 2 $\times$ CH<sub>2</sub>), 1.35–1.49 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.76–1.88 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.91 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.93 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.71 (t,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.24 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.50 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.54–7.60 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.63 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 2 H, 2 $\times$ H<sub>ar</sub>), 7.73 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.78 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.87 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.90–7.96 (m, 2 H, 2 $\times$ H<sub>ar</sub>), 8.17 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.51 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.13 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.8 (CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>), 16.4 (CH<sub>3</sub>), 22.1 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 45.1 (CH<sub>2</sub>), 110.6 (CH), 113.7 (C<sub>q</sub>), 117.6 (C<sub>q</sub>), 118.8 (CH), 121.6 (CH), 122.3 (C<sub>q</sub>), 122.9 (C<sub>q</sub>), 123.8 (C<sub>q</sub>), 125.0 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 128.5 (2 $\times$ CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 129.9 (2 $\times$ CH), 132.0 (C<sub>q</sub>), 133.9 (C<sub>q</sub>), 137.6 (C<sub>q</sub>), 139.1 (C<sub>q</sub>), 139.4 (C<sub>q</sub>), 141.0 (C<sub>q</sub>), 154.6 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3055 (vw), 2955 (w), 2922 (w), 2868 (w), 2849 (w), 1606 (vw), 1552 (w), 1516 (vw), 1444 (w), 1354 (w), 1316 (m), 1184 (w), 1155 (w), 1116 (w), 1078 (w), 1030 (w), 958 (w), 784 (w), 771 (w), 761 (w), 745 (m), 730 (m). **MS (ESI)**:  $m/z$  (%) = 459 (6) [M+3]<sup>+</sup>, 458 (36) [M+2]<sup>+</sup>, 457 (100) [M+1]<sup>+</sup>. **HRMS (ESI)**:  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 457.2638, gefunden: 457.2635.





**5-Methyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin-5-ium tetrafluorborat (56)**

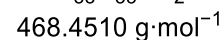
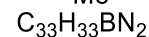
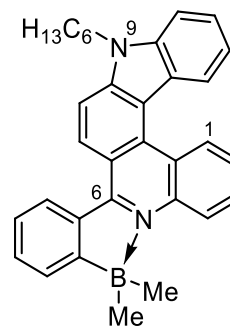
Angelehnt an eine Vorschrift von Zhang et al.<sup>[151]</sup> wurden 99.8 mg 6-Phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (**22h**; 290  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 20 mL wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit 47.2 mg Trimethyloxoniumtetrafluorborat (319  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.) versetzt und 70 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in wenig EtOH erhitzt, der Überstand abdekantiert und der Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 72.6 mg (163  $\mu\text{mol}$ , 56%) gelbes Pulver erhalten.



**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.22 (s, 1 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.47 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.53 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.68 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.72–7.91 (m, 6 H,  $6\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.07 (d,  $^3J$  = 9.1 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.17 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.21–8.28 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.61–8.65 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.46 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 13.02 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 42.5 ( $\text{CH}_3$ ), 113.2 (CH), 114.8 ( $\text{C}_q$ ), 116.2 (CH), 119.6 ( $\text{C}_q$ ), 119.9 (CH), 121.1 (CH), 122.2 ( $\text{C}_q$ ), 122.4 (CH), 123.5 ( $\text{C}_q$ ), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.2 (CH), 129.2 ( $2\times\text{CH}$ ), 129.3 ( $2\times\text{CH}$ ), 129.4 (CH), 131.3 (CH), 132.2 ( $\text{C}_q$ ), 132.5 (CH), 133.6 ( $\text{C}_q$ ), 135.2 ( $\text{C}_q$ ), 140.6 ( $\text{C}_q$ ), 145.1 ( $\text{C}_q$ ), 161.2 ( $\text{C}_q$ ). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3335 (vw), 1587 (m), 1524 (w), 1486 (w), 1458 (w), 1395 (m), 1359 (w), 1287 (w), 1182 (w), 1015 (m), 867 (w), 818 (w), 797 (w), 752 (s), 710 (m). **MS (ESI)**:  $m/z$  (%) = 467 (0.6) [ $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ ]<sup>+</sup>, 360 (28) [ $\text{M}+1$ ]<sup>+</sup>, 359 (100) [ $\text{M}^+$ ], 345 (6) [ $\text{M}+1-\text{CH}_3$ ]<sup>+</sup>. **HRMS (ESI)**:  $m/z$  [ $\text{M}^+$ ] berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2^+$ : 359.1537, gefunden: 359.1540.

**6-(2-(Dimethylboranyl)phenyl)-9-hexyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (59)**

Nach einer Vorschrift von Zhang et al.<sup>[191]</sup> wurden 1.4 mL  $\text{BBr}_3$  (1M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 351 mg, 1.40 mmol, 4.86 Äq.) unter Argon-Atmosphäre über 5 min zu einer Lösung von 123 mg 9-Hexyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (**52**; 288  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 76.0 mg DIPEA (100  $\mu\text{L}$ , 588  $\mu\text{mol}$ , 2.04 Äq.) in 10 mL wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3.5 h auf 50 °C erhitzt. Anschließend wurde es mit 0.5 mL  $\text{Et}_3\text{N}$  (365 mg, 3.61 mmol, 12.5 Äq.) und 1.5 mL  $\text{AlMe}_3$  (2M in Toluol, 216 mg, 3.00 mmol, 10.4 Äq.) versetzt und 15.5 h bei RT gerührt. Es wurde vorsichtig  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) zugegeben und das Gemisch nach einer starken Gasentwicklung mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 $\times$ 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen (2 $\times$ 50 mL) und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die zweimalige säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 1:0  $\rightarrow$  100:1  $\rightarrow$  10:1) lieferte 56.9 mg (122  $\mu\text{mol}$ , 42%) gelben kristallinen Feststoff.



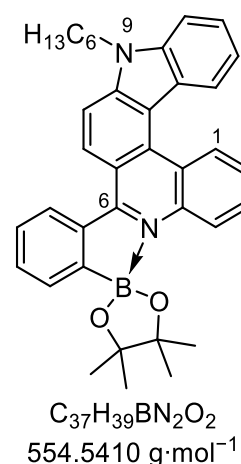
$R_f$  = 0.40 (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 8:1). **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.29 (s, 6 H,  $2\times\text{CH}_3$ ), 0.83 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19–1.35 (m, 4 H,  $2\times\text{CH}_2$ ), 1.36–1.49 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.90 (quint,  $^3J$  = 7.3 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.72 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.35–7.41 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.51 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.65 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.69 (d,  $^3J$  = 7.2 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.82 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.94 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.00 (t,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.32 (d,  $^3J$  = 9.2 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.63 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.71 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.30 (t,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ).

## 5. Methoden- und Experimentalteil

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 10.5 (CH<sub>3</sub>), 13.8 (2×CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 42.8 (CH<sub>2</sub>), 110.9 (CH), 113.0 (CH), 114.6 (C<sub>q</sub>), 117.6 (C<sub>q</sub>), 120.0 (CH), 122.3 (C<sub>q</sub>), 122.6 (CH), 122.9 (C<sub>q</sub>), 123.1 (CH), 125.5 (CH), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 128.2 (CH), 130.1 (CH), 130.1 (CH), 133.0 (C<sub>q</sub>), 136.3 (C<sub>q</sub>), 137.1 (C<sub>q</sub>), 140.3 (C<sub>q</sub>), 142.6 (C<sub>q</sub>), 157.1 (C<sub>q</sub>). Das Signal für das C<sub>q</sub>-B ist nicht sichtbar, vermutlich durch Quadrupolverbreiterung.<sup>[156a]</sup> IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3047 (vw), 2918 (m), 1582 (m), 1494 (w), 1458 (m), 1384 (m), 1329 (m), 1298 (m), 1206 (w), 1151 (m), 1121 (w), 1008 (m), 990 (w), 944 (w), 816 (w), 794 (w), 770 (w), 737 (m). MS (ESI):  $m/z$  (%) = 485 (25) [C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>BN<sub>2</sub>O+1]<sup>+</sup>, 484 (6) [C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>BN<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 467 (8) [M-1]<sup>+</sup>, 453 (13) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 445 (10) [C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 444 (34) [C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 443 (100) [C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 203 (14). HRMS (ESI):  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>BN<sub>2</sub><sup>+</sup>: 469.2810, gefunden: 469.2810.

### 9-Hexyl-6-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (60)

Nach einer Vorschrift von Zhang et al.<sup>[191]</sup> wurden 1.4 mL BBr<sub>3</sub> (1M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 351 mL, 1.40 mmol, 3.08 Äq.) unter Argon-Atmosphäre über 5 min zu einer Lösung von 195 mg 9-Hexyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (**52**; 455  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 67.8 mg DIPEA (89  $\mu\text{L}$ , 525  $\mu\text{mol}$ , 1.15 Äq.) in 20 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 4 h auf 50 °C erhitzt. Dann wurde es abkühlen gelassen, mit 472 mg Et<sub>3</sub>N (647  $\mu\text{L}$ , 4.66 mmol, 10.3 Äq.) und 232 mg Pinakol (1.96 mmol, 4.32 Äq.) versetzt und 16 h auf 50 °C erhitzt. Das Gemisch wurde mit H<sub>2</sub>O (20 mL) versetzt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL) extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 10:1 → 6:1) lieferte 69.5 mg (136  $\mu\text{mol}$ , 23%, 30% brsm) gelben kristallinen Feststoff.

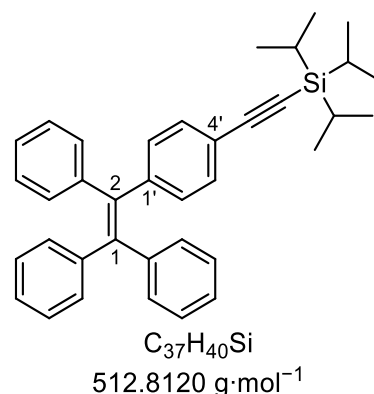


$R_f$  = 0.34 (Hexan/EtOAc, 4:1).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.73 (s, 12 H, 4×CH<sub>3</sub>), 0.86 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.22–1.39 (m, 4 H, 2×CH<sub>2</sub>), 1.43 (pent,  $^3J$  = 7.3 Hz,  $^3J$  = 6.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.93 (pent,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.48 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.36 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.48–7.76 (m, 7 H, 7×H<sub>ar</sub>), 7.83 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.95 (d,  $^3J$  = 7.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.34 (bs, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.89 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.35 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 24.3 (4×CH<sub>3</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 29.0 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 43.4 (CH<sub>2</sub>), 83.3 (2×OC<sub>q</sub>), 109.6 (CH), 110.3 (CH), 115.6 (C<sub>q</sub>), 119.3 (CH), 121.9 (C<sub>q</sub>), 123.4 (CH), 123.5 (C<sub>q</sub>), 123.6 (C<sub>q</sub>), 124.7 (CH), 125.7 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 131.8 (C<sub>q</sub>), 134.9 (CH), 140.5 (C<sub>q</sub>), 142.2 (C<sub>q</sub>), 143.5 (C<sub>q</sub>), 145.1 (C<sub>q</sub>), 162.6 (C<sub>q</sub>). Das Signal für das C<sub>q</sub>-B ist nicht sichtbar, vermutlich durch Quadrupolverbreiterung.<sup>[156a]</sup> IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3054 (vw), 2954 (w), 2926 (w), 2855 (w), 1583 (w), 1519 (vw), 1465 (w), 1348 (m), 1142 (w), 1113 (w), 1081 (w), 1059 (w), 1034 (w), 961 (w), 859 (w), 824 (vw), 800 (w), 771 (w), 746 (m), 709 (w). MS (ESI):  $m/z$  (%) = 557 (7) [M+3]<sup>+</sup>, 556 (37) [M+2]<sup>+</sup>, 555 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 554 (22) [M]<sup>+</sup>. HRMS (ESI):  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 555.3177, gefunden: 555.3186.

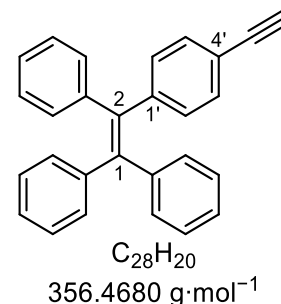
### 5.3.3. Zur Synthese von Helicen-AIE-Konjugaten

#### Triisopropyl((4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)ethynyl)silan (**64**) und (2-(4-Ethynylphenyl)ethen-1,1,2-triyl)tribenzol (**65**)

Nach einer Vorschrift von Wang et al.<sup>[163]</sup> wurden 206 mg 1-Brom-4-(1,2,2-triphenylvinyl)benzol (**63**; 501  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) 5.9 mg CuI (31  $\mu\text{mol}$ , 6 mol%), 8.9 mg PPh<sub>3</sub> (40  $\mu\text{mol}$ , 0.07  $\text{\AA q.}$ ) und 8.2 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (12  $\mu\text{mol}$ , 2 mol%) unter Argon-Atmosphäre in 10 mL THF/Et<sub>3</sub>N/Piperidin (5:4:1) suspendiert und 15 min im Ultraschallbad entgast. Nach der Zugabe von 62.0 mg Trimethylsilylacetylen (631  $\mu\text{mol}$ , 1.26  $\text{\AA q.}$ ) wurde das Gemisch auf 60 °C erhitzt. Nach 18.5 h wurde es nochmals mit 60.4 mg Trimethylsilylacetylen (615  $\mu\text{mol}$ , 1.23  $\text{\AA q.}$ ) versetzt und weitere 20 h bei 60 °C gerührt. Dann wurde es mit EtOAc verdünnt, über Celite® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 10:1) lieferte ein gelbes Öl, welches erstarrte.



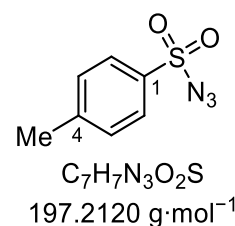
Zur Entschützung wurden das Silan **64** nach Miguel-Ávila et al.<sup>[164]</sup> mit 114 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.04 mmol, 2.08  $\text{\AA q.}$ ) 18 h bei Raumtemperatur in 15 mL MeOH gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) aufgenommen und mit H<sub>2</sub>O (4×30 mL) gewaschen. Die Trocknung über MgSO<sub>4</sub>, Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 9:1) lieferte 169 mg (474  $\mu\text{mol}$ , 95% über zwei Stufen) blassgelben kristallinen Feststoff mit geringfügigen Verunreinigungen. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[164]</sup>



$R_f = 0.71$  (Hexan/EtOAc, 9:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.03 (s, 1 H, CH), 6.96–7.05 (m, 8 H, 8×H<sub>ar</sub>), 7.08–7.14 (m, 9 H, 9×H<sub>ar</sub>), 7.20–7.25 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>).

#### 4-Methylbenzolsulfonylazid (**69**)

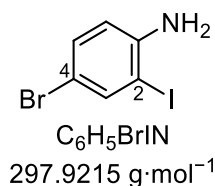
Nach einer Vorschrift von Ollivier et al.<sup>[166]</sup> wurden 10.0 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (52.5 mmol, 1.00  $\text{\AA q.}$ ) in 80 mL Aceton gelöst und auf 0 °C gekühlt. 3.75 g NaN<sub>3</sub> (57.7 mmol, 1.10  $\text{\AA q.}$ ), gelöst in 40 mL H<sub>2</sub>O, wurden über 1 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde es mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) und EtOAc (50 mL) versetzt und 10 min kräftig gerührt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (2 × 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden bis zur vollständigen Entfärbung mit H<sub>2</sub>O (2×50 mL), ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (2×50 mL) und nochmals H<sub>2</sub>O (2×50 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 9.68 g (49.1 mmol, 94%) farbloses Öl erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[242]</sup>



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.49 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.37–7.49 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.80–7.91 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>).

**4-Brom-2-iodanilin (71)**

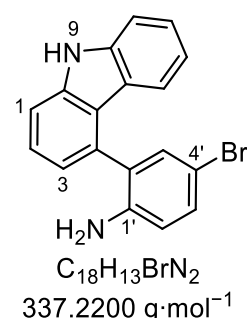
Nach einer Vorschrift von *Fra et al.*<sup>[165]</sup> wurden 1.93 g 2-Iodanilin (**70**; 8.81 mmol, 1.00 Äq.) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 1.64 g NBS (9.22 mmol, 1.05 Äq.) versetzt und 66 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch mit H<sub>2</sub>O (30 mL) versetzt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung (20 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und nach Umkristallisation aus Hexan 2.12 g (7.13 mmol, 81%) blassoranger kristalliner Feststoff erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[165]</sup>



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.62 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1 H, 6-H), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1 H, 5-H), 7.73 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1 H, 3-H).

**4-Brom-2-(9H-carbazol-4-yl)anilin (72)**

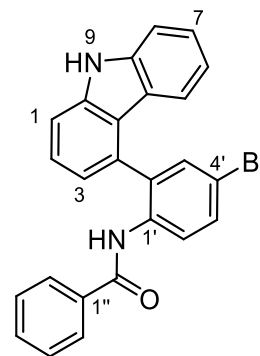
Nach der Patentvorschrift *US10446765*<sup>[37d]</sup> wurden 351 mg 4-Brom-2-iodanilin (**71**; 1.18 mmol, 1.05 Äq.), 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazol (**18**; 66% w/w, 501 mg, 1.12 mmol, 1.00 Äq.) und 478 mg K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2.25 mmol, 2.01 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 15.3 mL Dioxan/H<sub>2</sub>O (6:1) suspendiert und 15 min im Ultraschallbad entgast. Nach der Zugabe von 66.3 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (57.4 μmol, 5 mol%) wurde das Gemisch 18.5 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es mit H<sub>2</sub>O (20 mL) versetzt und die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Entfernung des Lösungsmittels und zweimalige säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 4:1 → 2:1 und Pentan/Et<sub>2</sub>O, 1:0 → 2:1) lieferte 202 mg (599 μmol, 53%) oranges Öl, welches erstarrte.



*R*<sub>f</sub> = 0.21 (Hexan/EtOAc, 4:1). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 4.68 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.82 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.93–6.99 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.17 (d, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.30–7.36 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.44–7.50 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.52 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.43 (s, 1 H, 9-NH). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 106.5 (C<sub>q</sub>), 110.5 (CH), 110.8 (CH), 116.3 (CH), 118.4 (CH), 119.9 (CH), 120.0 (C<sub>q</sub>), 121.4 (CH), 121.8 (C<sub>q</sub>), 125.4 (CH), 125.8 (CH), 127.2 (C<sub>q</sub>), 131.0 (CH), 131.8 (CH), 132.1 (C<sub>q</sub>), 139.9 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 145.1 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3398 (w), 3052 (vw), 1603 (w), 1481 (w), 1454 (w), 1428 (w), 1401 (w), 1322 (w), 1280 (w), 1220 (w), 1149 (w), 1117 (w), 999 (vw), 947 (vw), 812 (w), 797 (w), 749 (w), 728 (m). **MS (FAB):** *m/z* (%) = 339 (4) [M+1]<sup>+</sup>, 338 (7) [M]<sup>+</sup>, 308 (10), 307 (39), 289 (17), 154 (100) [3-NBA], 137 (68), 120 (11). **HRMS (FAB):** *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>13</sub><sup>79</sup>BrN<sub>2</sub><sup>+</sup>: 336.0257, gefunden: 336.0258.

***N*-(4-Brom-2-(9*H*-carbazol-4-yl)phenyl)benzamid (73)**

Ähnlich zu **ASV 4** wurden 103 mg Benzoylchlorid (84  $\mu$ L, 732  $\mu$ mol, 1.29 Äq.) und 73.9 mg Et<sub>3</sub>N (101  $\mu$ L, 730  $\mu$ mol, 1.29 Äq.) in 10 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Parallel wurden 191 mg 4-Brom-2-(9*H*-carbazol-4-yl)anilin (**72**; 566  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in 20 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, auf 0 °C gekühlt, und dann langsam zur Benzoylchlorid-Lösung zugetropft. Das Gemisch wurde 1 h bei 0 °C und anschließend über Nacht gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Es wurde mit H<sub>2</sub>O (10 mL) versetzt und dann mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurde mit H<sub>2</sub>O (50 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und der säulenchromatographischen Aufreinigung (Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O, 1:0 → 3:1 → 1:1) wurden 213 mg (483  $\mu$ mol, 85%) farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

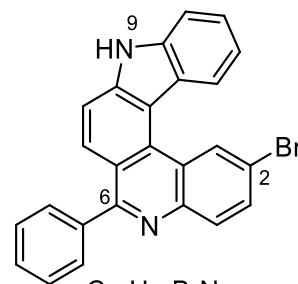


C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>2</sub>O  
441.3280 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f$  = 0.44 (Pentan/Et<sub>2</sub>O, 1:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.90–6.96 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.04–7.10 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.14–7.19 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.20–7.26 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.29–7.34 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.39 (tt, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.42–7.46 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.46–7.50 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.53 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.64 (d, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.76 (dd, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.96 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.21 (s, 1 H, NHCO), 11.47 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 110.9 (CH), 110.9 (CH), 117.4 (C<sub>q</sub>), 118.4 (CH), 119.8 (C<sub>q</sub>), 120.3 (CH), 121.2 (CH), 121.5 (C<sub>q</sub>), 125.4 (CH), 125.6 (CH), 126.9 (2×CH), 127.0 (CH), 128.2 (2×CH), 131.0 (CH), 131.1 (C<sub>q</sub>), 131.4 (CH), 132.8 (CH), 134.4 (C<sub>q</sub>), 135.2 (C<sub>q</sub>), 137.1 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 165.2 (CO). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3388 (w), 3266 (w), 1658 (m), 1599 (w), 1569 (w), 1508 (m), 1454 (w), 1394 (m), 1308 (m), 1090 (w), 945 (w), 880 (w), 819 (w), 798 (w), 768 (w), 732 (m), 709 (m). **MS (FAB)**:  $m/z$  (%) = 444 (10) [M+4]<sup>+</sup>, 442 (48) [M+2]<sup>+</sup>, 440 (37) [M]<sup>+</sup>, 307 (25), 289 (15), 154 (100) [3-NBA], 105 (97). **HRMS (FAB)**:  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>17</sub><sup>79</sup>BrN<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 440.0519, gefunden: 440.0520.

**2-Brom-6-phenyl-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (74)**

**ASV 6**: 150 mg *N*-(4-Brom-2-(9*H*-carbazol-4-yl)phenyl)benzamid (**73**; 340  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 120 mg POCl<sub>3</sub> (71  $\mu$ L, 783  $\mu$ mol, 2.30 Äq.), 10 mL PhNO<sub>2</sub>; 150 °C, 14 h. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in MeOH (ca. 10 mL) suspendiert und abfiltriert. Der Niederschlag wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, durch Zugabe von Et<sub>3</sub>N vollständig gelöst und über Celite® und Kieselgel filtriert (Hexan → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 102 mg (240  $\mu$ mol, 71%) beiger kristalliner Feststoff erhalten.



C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>  
423.3130 g·mol<sup>-1</sup>

$R_f$  = 0.27 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.33–7.40 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.53–7.58 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.58–7.64 (m, 3 H, 3×H<sub>ar</sub>), 7.67–7.73 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.77 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.94 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.63 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.42 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1 H, 1-H), 12.39 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 112.5 (CH), 114.3 (CH), 114.5 (C<sub>q</sub>), 117.7 (C<sub>q</sub>), 119.3 (CH), 119.9 (C<sub>q</sub>), 121.9 (CH), 121.9 (CH), 122.4 (C<sub>q</sub>), 124.4 (C<sub>q</sub>), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 128.2 (2×CH), 128.7 (CH), 129.8 (2 CH), 130.0 (C<sub>q</sub>), 131.2 (CH), 131.7 (CH), 140.0 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 141.8 (C<sub>q</sub>), 143.0 (C<sub>q</sub>), 161.2 (C<sub>q</sub>). Das Signal für ein CH war überlagert und nicht identifizierbar. **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3120 (w), 3052 (w), 2946 (w), 2911 (w), 2824 (w), 1593 (w), 1519 (w), 1474 (w), 1454 (w), 1356 (m), 1273 (m), 1147 (w), 1069 (w), 1025 (w), 948 (w), 900 (w), 872 (w), 811 (m), 774 (m), 750 (m), 704 (m).

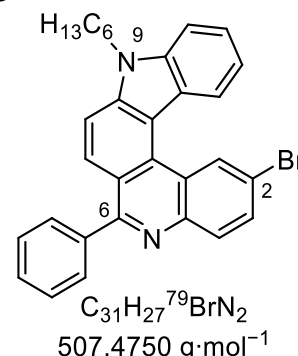
## 5. Methoden- und Experimentalteil

**MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 423 (34)  $[M+1]^+$ , 422 (10)  $[M]^+$ , 307 (32), 289 (15), 154 (100) [3-NBA], 120 (12). **HRMS (FAB):**  $m/z$   $[M+1]^+$  berechnet für  $C_{25}H_{16}^{79}BrN_2^+$ : 423.0491, gefunden: 423.0490.

### 2-Brom-9-hexyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (75)

**ASV 8:** 412 mg 2-Brom-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (**74**; 972  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 333 mg 1-Bromhexane (282  $\mu\text{L}$ , 2.02 mmol, 2.07  $\text{\AA q.}$ ), KOH (1.10 g, 19.6 mmol, 20.2  $\text{\AA q.}$ ), 10 mL wasserfreies DMF; 80 °C, 17.5 h. Die Aufreinigung und säulenchromatographische Aufreinigung (Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  10:1  $\rightarrow$  5:1) lieferte 473 mg (993  $\mu\text{mol}$ , 96%) gelben kristallinen Feststoff.

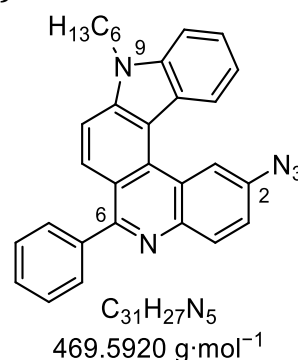
$R_f$  = 0.59 (Hexan/EtOAc 3:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.87 (t,  $^3J$  = 8.7 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26–1.39 (m, 4 H,  $2\times\text{CH}_2$ ), 1.39–1.48 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.92 (quint,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.45 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.35–7.41 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.54–7.66 (m, 5 H,  $5\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.68–7.76 (m, 3 H,  $3\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.87 (dd,  $^3J$  = 8.8 Hz,  $^4J$  = 2.3 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.08 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.10 (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.79 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.51 (d,  $^4J$  = 2.2 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 ( $\text{CH}_2$ ), 27.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 43.9 ( $\text{CH}_2$ ), 110.4 (CH), 111.6 (CH), 115.9 ( $\text{C}_q$ ), 118.7 ( $\text{C}_q$ ), 120.0 (CH), 121.2 ( $\text{C}_q$ ), 123.4 (CH), 123.6 ( $\text{C}_q$ ), 125.5 ( $\text{C}_q$ ), 126.5 (CH), 127.2 (CH), 128.7 ( $2\times\text{CH}$ ), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 130.5 ( $2\times\text{CH}$ ), 131.4 ( $\text{C}_q$ ), 131.6 (CH), 132.3 (CH), 141.1 ( $\text{C}_q$ ), 142.2 ( $\text{C}_q$ ), 142.5 ( $\text{C}_q$ ), 144.2 ( $\text{C}_q$ ), 162.1 ( $\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3049 (vw), 2956 (vw), 2853 (vw), 2922 (vw), 1581 (vw), 1513 (vw), 1464 (w), 1397 (vw), 1360 (w), 1160 (w), 1065 (vw), 1025 (vw), 929 (vw), 905 (vw), 829 (vw), 806 (w), 751 (w). **MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 511 (4)  $[\text{C}_{31}\text{H}_{27}^{81}\text{BrN}_2+3]^+$ , 510 (33)  $[\text{C}_{31}\text{H}_{27}^{81}\text{BrN}_2+2]^+$ , 509 (100)  $[\text{C}_{31}\text{H}_{27}^{81}\text{BrN}_2+1]^+$ , 508 (33)  $[\text{C}_{31}\text{H}_{27}^{79}\text{BrN}_2+2]^+$ , 507 (98)  $[\text{C}_{31}\text{H}_{27}^{79}\text{BrN}_2+1]^+$ , 472 (15), 430 (9)  $[\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{BrN}_2+1-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 429 (29)  $[\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_2+2-\text{Br}]^+$ . **HRMS (ESI):**  $m/z$   $[M+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}^{79}\text{BrN}_2^+$ : 507.1430; gefunden: 507.1431.



### 2-Azido-9-hexyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (76)

Nach einer Vorschrift von Herzog<sup>[64]</sup> wurden 0.5 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in Hexan, 80.1 mg, 1.25 mmol, 2.99  $\text{\AA q.}$ ) unter Argonatmosphäre langsam zu einer gekühlten ( $-78$  °C) Lösung von 213 mg 2-Brom-9-hexyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (**75**; 419  $\mu\text{mol}$ , 1.64  $\text{\AA q.}$ ) in 20 mL wasserfreiem THF zugetropft. Die Mischung wurde 1 h bei  $-78$  °C gerührt. Dann wurden 135 mg *p*-Toluolsulfonylazid (**69**; 686  $\mu\text{mol}$ , 1.64  $\text{\AA q.}$ ) in 1 mL wasserfreiem THF zugetropft. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (30 mL) wurde zugegeben und die wässrige Phase mit EtOAc ( $3\times 40$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2\times 50$  mL) gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die zweifache säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  50:1  $\rightarrow$  10:1 und 1:0  $\rightarrow$  200:1  $\rightarrow$  100:1) ergab 141 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 72%) orangen Feststoff.

$R_f$  = 0.43 (Hexan/EtOAc, 4:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.77 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.12–1.28 (m, 4 H,  $2\times\text{CH}_2$ ), 1.28–1.36 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (quint,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.55 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.29–7.36 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.49–7.62 (m, 4 H,  $4\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.66–7.71 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.71–7.77 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.80–7.87 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.95–8.05 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.12–8.18 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.62–8.74 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.83–9.22 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

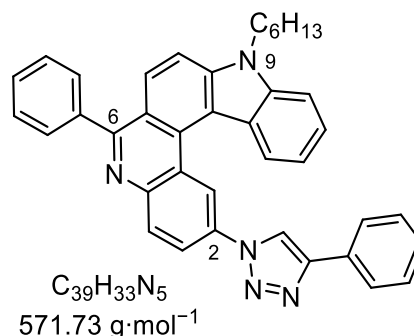


## 5. Methoden- und Experimentalteil

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 43.5 (CH<sub>2</sub>), 109.7 (CH), 110.4 (CH), 115.8 (C<sub>q</sub>), 119.4 (CH), 120.4 (C<sub>q</sub>), 123.5 (CH), 123.6 (C<sub>q</sub>), 123.7 (C<sub>q</sub>), 125.0 (CH), 125.9 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 128.5 (2×CH), 128.8 (CH), 129.1 (C<sub>q</sub>), 129.3 (CH), 130.2 (2×CH), 132.4 (C<sub>q</sub>), 140.6 (C<sub>q</sub>), 142.2 (C<sub>q</sub>), 161.2 (C<sub>q</sub>); 2 C<sub>q</sub> Signale sind überlagert. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3053 (w), 2925 (m), 2853 (w), 2111 (m), 1612 (w), 1581 (m), 1517 (m), 1464 (m), 1398 (w), 1355 (s), 1331 (m), 1284 (m), 1158 (m), 1028 (w), 971 (w), 798 (m), 770 (m), 745 (s). **MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 470 (4) [M+1]<sup>+</sup>, 430 (34) [M+3-N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 429 (100) [M+2-N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. **HRMS (ESI):**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>: 470.2345; gefunden: 470.2339.

### 9-Hexyl-6-phenyl-2-(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (77)

Nach einer Vorschrift von Herzog et al.<sup>[87c]</sup> wurden in einem 25 mL Schlenkcolben unter Argonatmosphäre 106 mg 2-Azido-9-hexyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (**76**; 225  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 61.5 mg Phenylacetylen (602  $\mu\text{mol}$ , 2.68 Äq.) in 4 mL THF/H<sub>2</sub>O (1:1) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Das Gemisch wurde mit 16.6 mg CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (66  $\mu\text{mol}$ , 0.29 Äq.) und 22.5 mg (+)-Natrium-L-ascorbat (113  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) versetzt und 64 h gerührt, wobei

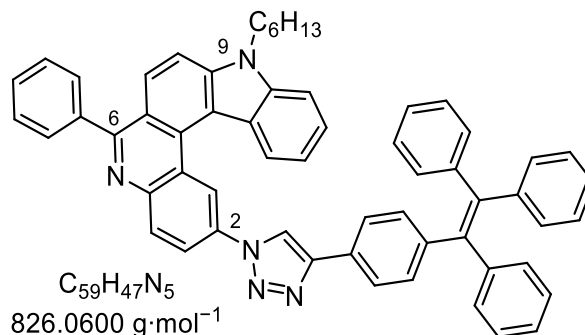


es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurden CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (je 5 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die zweimalige säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc 1:0 → 100:1 → 50:1 → 10:1 → 4:1) lieferte 40.7 mg (45  $\mu\text{mol}$ , 20%) gelben kristallinen Feststoff.

$R_f$  = 0.27 (Hexan/EtOAc, 4:1).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.87 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.22–1.41 (m, 4 H, 2×CH<sub>2</sub>), 1.46 (pent,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.97 (pent,  $^3J$  = 7.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.52 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.40 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.45–7.53 (m, 3 H, 3×H<sub>ar</sub>), 7.58–7.69 (m, 5 H, 5×H<sub>ar</sub>), 7.76–7.85 (m, 3 H, 3×H<sub>ar</sub>), 7.93–7.99 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.16 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.28 (dd,  $^3J$  = 8.9 Hz,  $^4J$  = 2.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.44 (s, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.84 (bs, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.94 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.77–9.84 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ /CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.6 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 42.7 (CH<sub>2</sub>), 110.0 (CH), 111.9 (CH), 114.8 (C<sub>q</sub>), 116.8 (CH), 118.9 (CH), 119.5 (CH), 119.6 (C<sub>q</sub>), 120.7 (CH), 122.1 (C<sub>q</sub>), 122.6 (CH), 123.2 (C<sub>q</sub>), 125.2 (2×CH), 126.0 (CH), 126.5 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (2×CH), 128.6 (2×CH), 128.8 (CH), 129.8 (2×CH), 130.1 (C<sub>q</sub>), 131.0 (C<sub>q</sub>), 133.1 (C<sub>q</sub>), 140.1 (C<sub>q</sub>), 141.9 (C<sub>q</sub>), 147.5 (C<sub>q</sub>), 160.7 (C<sub>q</sub>). Die Signale für ein CH und C<sub>q</sub> waren durch die schlechte Löslichkeit der Verbindung und mögliche Rotamere nicht sichtbar. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3296 (vw), 3138 (vw), 3055 (vw), 2923 (m), 2854 (vw), 1719 (m), 1611 (vw), 1582 (m), 1500 (m), 1464 (m), 1399 (vw), 1360 (m), 1229 (m), 1157 (m), 1025 (m), 910 (vw), 837 (vw), 811 (m), 749 (m). **MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 1144 (11), 810 (14), 681 (16), 573 (43) [M+2]<sup>+</sup>, 572 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 571 (19) [M]<sup>+</sup>, 517 (12), 282 (23), 223 (10), 221 (17), 100 (20). **HRMS (ESI):**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>39</sub>H<sub>34</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>: 572.2809; gefunden: 572.2818.

**9-Hexyl-6-phenyl-2-(4-(4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (78)**

Nach einer Vorschrift von Herzog et al.<sup>[87c]</sup> wurden in einem 25 mL Schlenkkolben unter Argonatmosphäre 99.1 mg 2-Azido-9-hexyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]-phenanthridin (**76**; 211  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 106 mg (2-(4-ethinylphenyl)ethen-1,1,2-triyl)tribenzol (**65**; 297  $\mu\text{mol}$ , 1.41 Äq.) in 5 mL THF/H<sub>2</sub>O (3:2) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Das Gemisch wurde mit 14.9 mg

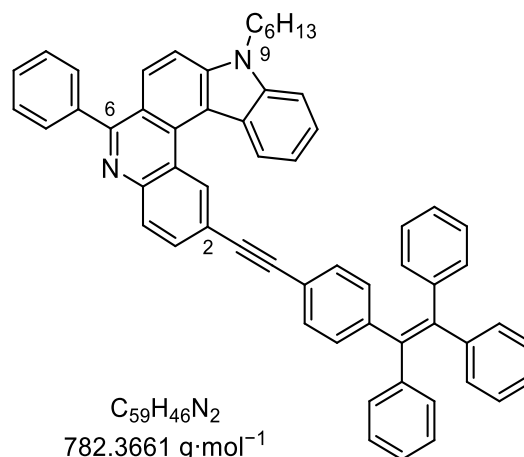


$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (59  $\mu\text{mol}$ , 0.28 Äq.) und 20.0 mg (+)-Natrium-L-ascorbat (100  $\mu\text{mol}$ , 0.48 Äq.) versetzt und 64 h gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurden CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (je 5 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die zweimalige säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc 1:0 → 50:1 → 10:1 → 4:1 und Hexan/EtOAc 1:0 → 300:1 → 100:1 → 10:1) lieferte 40.7 mg (49  $\mu\text{mol}$ , 23%) gelben kristallinen Feststoff.

$R_f$  = 0.58 (Hexan/EtOAc, 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.81 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.18–1.32 (m, 4 H, 2×CH<sub>2</sub>), 1.32–1.42 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.79–1.89 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.63 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.97–7.01 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.01–7.06 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.07–7.22 (m, 11 H, 11×H<sub>ar</sub>), 7.34 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.57–7.66 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.74 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.89 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.04 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.14 (d,  $^3J$  = 9.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.29–8.41 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.84 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.36 (s, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.79–9.85 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.3 (CH<sub>3</sub>), 23.1 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 44.0 (CH<sub>2</sub>), 110.6 (CH), 111.8 (CH), 116.0 (C<sub>q</sub>), 118.1 (CH), 118.1 (CH), 120.0 (CH), 121.2 (CH)\*, 121.3 (C<sub>q</sub>)\*, 123.5 (CH)\*\*, 123.5 (C<sub>q</sub>)\*\*, 124.6 (C<sub>q</sub>), 125.6 (2×CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 128.2 (2×CH), 128.3 (2×CH), 128.4 (2×CH), 128.8 (2×CH), 129.0 (C<sub>q</sub>), 129.2 (CH), 130.6 (2×CH), 131.7 (CH), 131.8 (2×CH), 131.8 (2×CH), 131.9 (2×CH), 132.0 (C<sub>q</sub>), 132.4 (2×CH), 133.8 (C<sub>q</sub>), 141.1 (C<sub>q</sub>), 141.2 (C<sub>q</sub>), 142.0 (C<sub>q</sub>), 142.6 (C<sub>q</sub>), 144.2 (C<sub>q</sub>), 144.2 (C<sub>q</sub>), 144.3 (C<sub>q</sub>), 144.6 (C<sub>q</sub>), 145.0 (C<sub>q</sub>), 148.6 (C<sub>q</sub>), 162.6 (C<sub>q</sub>).\*\*\*vertauschbar. Das Signal für ein C<sub>q</sub> war überlagert und nicht identifizierbar. **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3390 (vw), 3052 (vw), 2925 (vw), 2854 (vw), 2253 (vw), 1769 (vw), 1583 (vw), 1491 (w), 1443 (w), 1361 (w), 1157 (w), 1026 (w), 1005 (w), 817 (w), 751 (w). **MS (ESI)**:  $m/z$  (%) = 826 (11) [M+1]<sup>+</sup>, 514 (28) (M<sup>+</sup>+1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>H<sub>5</sub>), 318 (18), 274 (100). **HRMS (ESI)**:  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>59</sub>H<sub>48</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>: 826.3904; gefunden: 826.3920.

**9-Hexyl-6-phenyl-2-((3-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)ethinyl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (79)**

Angelehnt an eine Vorschrift von Reddy et al.<sup>[243]</sup> wurden 100 mg 2-Brom-9-hexyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (**75**; 198  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und 111 mg (2-(4-Ethinylphenyl)ethen-1,1,2-triyl)tribenzol (**65**; 311  $\mu\text{mol}$ , 1.57 Äq.) in 9 mL THF/Et<sub>3</sub>N (1:1) unter Argonatmosphäre mit 9.2 mg PPh<sub>3</sub> (35  $\mu\text{mol}$ , 0.18 Äq.) und 7.0 mg CuI (37  $\mu\text{mol}$ , 0.19 Äq.) versetzt und 5 min im Ultraschallbad entgast. Anschließend wurden 10.9 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (16  $\mu\text{mol}$ , 8 mol%) zugegeben.





## 5. Methoden- und Experimentalteil

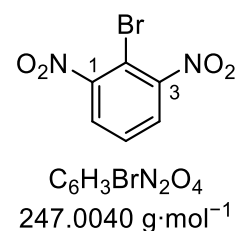
Das Reaktionsgemisch wurde nochmal 5 min im Ultraschallbad entgast und dann 41 h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es mit H<sub>2</sub>O (30 mL) versetzt und die wässrige Phase mit EtOAc (3×30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (50 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 100:1 → 10:1 → 4:1) lieferte 119 mg (152 μmol, 77%) gelbes Pulver.

$R_f$  = 0.32 (Hexan/EtOAc, 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.80 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.15–1.32 (m, 4 H, 2×CH<sub>2</sub>), 1.29–1.42 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (pent,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.63 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.95–7.05 (m, 8 H, 8×H<sub>ar</sub>), 7.09–7.21 (m, 9 H, 9×H<sub>ar</sub>), 7.33–7.42 (m, 3 H, 3×H<sub>ar</sub>), 7.57–7.65 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.69–7.75 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.86–7.97 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.02 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.12 (d,  $^3J$  = 9.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.16 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.70 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.36 (d,  $^4J$  = 2.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>2</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 31.0 (CH<sub>2</sub>), 42.6 (CH<sub>2</sub>), 89.8 (C<sub>q</sub>), 89.9 (C<sub>q</sub>), 110.8 (CH), 112.2 (CH), 114.4 (C<sub>q</sub>), 118.5 (C<sub>q</sub>), 119.5 (CH), 119.9 (C<sub>q</sub>), 120.2 (C<sub>q</sub>), 122.0 (CH), 122.2 (C<sub>q</sub>), 122.7 (C<sub>q</sub>), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (2×CH), 127.9 (2×CH), 128.0 (2×CH), 128.2 (2×CH), 128.7 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 129.9 (2×CH), 130.2 (C<sub>q</sub>), 130.6 (2×CH), 130.6 (2×CH), 130.7 (2×CH), 130.9 (2×CH), 131.1 (2×CH), 131.3 (CH), 139.8 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 140.3 (C<sub>q</sub>), 141.4 (C<sub>q</sub>), 141.7 (C<sub>q</sub>), 142.7 (C<sub>q</sub>), 142.9 (C<sub>q</sub>), 142.9 (C<sub>q</sub>), 143.9 (C<sub>q</sub>), 143.9 (C<sub>q</sub>), 161.4 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3051 (vw), 3022 (vw), 2924 (w), 2852 (vw), 1580 (vw), 1506 (vw), 1491 (vw), 1465 (vw), 1442 (vw), 1360 (w), 1330 (w), 1157 (w), 1073 (vw), 1027 (vw), 910 (vw), 837 (vw), 816 (w), 749 (w). **MS (ESI)**:  $m/z$  (%) = 786 (3) [M+4]<sup>+</sup>, 785 (20) [M+3]<sup>+</sup>, 784 (64) [M+2]<sup>+</sup>, 783 (100) [M+1]<sup>+</sup>. **HRMS (ESI)**:  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>59</sub>H<sub>47</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 783.3734; gefunden: 783.3739.

### 5.3.4. Zur Synthese von [7]Helicenen

#### 2-Brom-1,3-dinitrobenzol (81a)

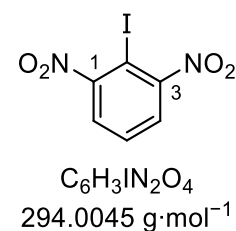
Angelehnt an eine Vorschrift von *Sienkowska et al.*<sup>[167]</sup> wurden 3.77 g NaNO<sub>2</sub> (54.6 mmol, 1.00 Äq.) unter Erwärmen auf 70 °C in 100 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst. Eine Suspension von 10.0 g 2,6-Dinitroanilin (**80**; 54.6 mmol, 1.00 Äq.) in 160 mL HOAc (99%ig) wurde bei 30–40 °C über 1.5 h zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch 2 h bei 30 °C gerührt und dann auf 3.92 g CuBr (27.3 mmol, 0.50 Äq.) 100 mL 48%iger HBr<sub>aq</sub>, welches nach **ASV 1** frisch hergestellt wurde, gegeben. Nach einer Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch 30 min auf 70 °C erhitzt, abkühlen gelassen und auf 3.5 L Eiswasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Trocknung im Hochvakuum lieferte 12.1 g (48.8 mmol, 89%) beiges Pulver. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[87b]</sup>



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.65 (t,  $^3J$  = 8.1 Hz, 1 H, 5-H), 7.92 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2 H, 4-H, 6-H).

#### 2-Iod-1,3-nitrobenzol (81b)

Nach einer Vorschrift von *Sienkowska et al.*<sup>[167]</sup> wurden 1.89 g NaNO<sub>2</sub> (27.4 mmol, 1.01 Äq.) unter Erwärmen auf 70 °C in 50 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst. Eine Suspension von 5.00 g 2,6-Dinitroanilin (**80**; 27.3 mmol, 1.00 Äq.) in 70 mL HOAc (99%ig) wurde über 1 h bei 30–40 °C zugetropft. Nach 30 min bei 30 °C wurde das Gemisch auf 0 °C gekühlt und unter Aufschäumen und Gasentwicklung auf eine 0 °C kalte Lösung von 5.22 g KI (31.4 mmol, 1.15 Äq.) in 75 mL H<sub>2</sub>O gegeben.



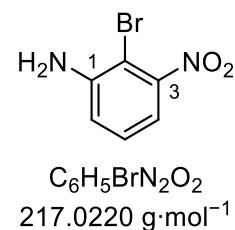
## 5. Methoden- und Experimentalteil

Anschließend wurde die Mischung 30 min auf 70 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf 500 mL Eiswasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Die organische Phase wurde mit ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung (2×50 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 5.17 g (17.6 mmol, 65%) oranges Pulver erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[87a]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.62–7.71 (m, 1 H, 5-H), 7.83 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, 4-H, 6-H).

### 2-Brom-3-nitroanilin (82a)

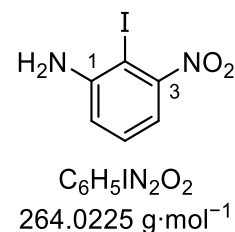
Ähnlich einer Vorschrift von *Sienkowska et al.*<sup>[167]</sup> wurden 2.00 g 2-Brom-1,3-dinitrobenzol (**81a**; 8.10 mmol, 1.00 Äq.) in 55 mL HOAc (99%ig) gelöst und bei 80 °C mit 1.14 g Fe-Pulver (20.4 mmol, 2.52 Äq.) versetzt. Das Gemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, heiß auf 250 mL H<sub>2</sub>O gegeben und dann über *Celite*<sup>®</sup> filtriert. Es wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×150 mL) extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 3:1) lieferte 1.41 g (6.52 mmol, 81%) gelben Feststoff. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[87b]</sup>



R<sub>f</sub> = 0.20 (Hexan/EtOAc, 3:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 4.47 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.91 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1 H, 6-H), 7.11 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1 H, 4-H), 7.20 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, 5-H).

### 2-Iod-3-nitroanilin (82b)

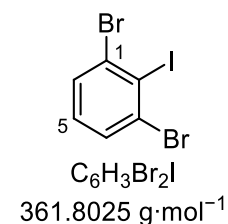
Nach einer Vorschrift von *Sienkowska et al.*<sup>[167]</sup> wurden 2.51 g 2-Iod-1,3-dinitrobenzol (**81b**; 8.64 mmol, 1.00 Äq.) in 25 mL HOAc (99%ig) gelöst, auf 120 °C erhitzt und mit 1.38 g Fe-Pulver (24.6 mmol, 2.89 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, heiß auf 250 mL H<sub>2</sub>O gegeben und dann über *Celite*<sup>®</sup> filtriert. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×150 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 3:1) lieferte 882 mg (3.34 mmol, 39%) orangen Feststoff. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[87b]</sup>



R<sub>f</sub> = 0.29 (Hexan/EtOAc, 3:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 4.56 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.88 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1 H, 6-H), 7.05 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1 H, 4-H), 7.21 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, 5-H).

### 1,3-Dibrom-2-iodobenzol (85)

Entsprechend einer Vorschrift von *Dumslaff et al.*<sup>[171]</sup> wurden 14 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in Hexan, 2.24 g, 35.0 mmol, 1.04 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 90 mL wasserfreiem THF auf -78 °C gekühlt und 4.8 mL Diisopropylamin (3.44 g, 34.0 mmol, 1.01 Äq.) zugetropft. Nach 15 min bei -78 °C wurden 4.00 mL 1,3-Dibrombenzol (**23**; 7.98 g, 33.8 mmol, 1.00 Äq.) über 1 h zugetropft.



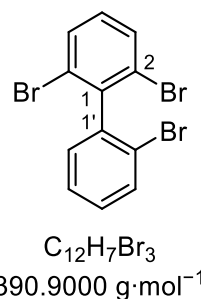
## 5. Methoden- und Experimentalteil

Das Gemisch wurde 2 h 15 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, mit 9.02 g Iod (35.5 mmol, 1.05 Äq.), gelöst in 14 mL wasserfreiem THF, versetzt und dann über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmte. Nach der Zugabe von wässriger  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung (100 mL) wurde die wässrige Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 75\text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Umkristallisation aus  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (25:1) und Trocknung im Hochvakuum lieferte 9.36 g (25.9 mmol, 76%) farblose kristalline Plättchen. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[171]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.07 (t,  $^3J = 8.0\text{ Hz}$ , 1 H, 5-H), 7.56 (d,  $^4J = 8.0\text{ Hz}$ , 2 H, 4-H, 6-H).

### 2,2',6-Tribrom-1,1'-biphenyl (86a)

Entsprechend einer Vorschrift von *Bonnafox et al.*<sup>[172]</sup> wurden 5.00 g 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**85**; 13.8 mmol, 1.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 60 mL wasserfreiem THF vorgelegt und 16.5 mL *t*BuLi-Lösung (1.7M in Pentan, 1.80 g, 28.1 mmol, 2.03 Äq.) bei  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  über 2 h zugetropft. Es wurde 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Dann wurden 1.7 mL 1,2-Dibrombenzol (**14**; 3.33 g, 14.1 mmol, 1.02 Äq.) über 20 min zugetropft. Das Gemisch wurde im Kühlbad belassen und über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde es mit  $\text{H}_2\text{O}$  (150 mL) versetzt und die wässrige Phase mit  $\text{EtOAc}$  ( $3 \times 40\text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und einer säulenchromatographischen Aufreinigung (Kieselgel, CH) wurden 4.88 g (12.5 mmol, 90%) farbloser Feststoff erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[172]</sup>



$R_f = 0.42$  (Hexan).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.13 (t,  $^3J = 8.0\text{ Hz}$ , 1 H, 4-H), 7.19 (dd,  $^3J = 7.9\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.7\text{ Hz}$ , 1 H, 5'-H), 7.31 (td,  $^3J = 7.8\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.8\text{ Hz}$ , 1 H, 4'-H), 7.43 (td,  $^3J = 7.5\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.3\text{ Hz}$ , 1 H, 6'-H), 7.65 (d,  $^3J = 8.0\text{ Hz}$ , 2 H, 3-H, 5-H), 7.70 (d,  $^3J = 8.1\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.2\text{ Hz}$ , 1 H, 3'-H).

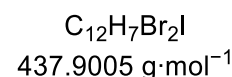
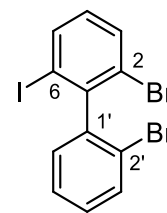
### A-21.CuI

Amberlyst A-21, wasserfrei: Nach einer Vorschrift von *Girard et al.*<sup>[174]</sup> wurden 10.0 g Ionenaustauschharz Amberlyst A-21 mit einem KPG-Rührer 30 min in 50 mL MeOH suspendiert, abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Anschließend wurde es 30 min in 50 mL wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und dann erneut abfiltriert und mit wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter vermindertem Druck entfernt und das Harz 22 h im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet.

A-21.CuI: 383 mg CuI (2.01 mmol) wurden unter Argon-Atmosphäre in 15 mL wasserfreiem MeCN suspendiert, mit 1 g wasserfreiem Amberlyst A-21 versetzt und 17.5 h vorsichtig bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Harz mit MeCN ( $2 \times 15\text{ mL}$ ) sowie wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 15\text{ mL}$ ) gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum ( $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) wurden 1.36 g A-21.CuI erhalten (Gewichtszunahme: 364 mg, 1.91 mmol CuI; berechnete Ladung des Polymers: 1.40 CuI/g).

**2,2'-Dibrom-6-iod-1,1'-biphenyl (86b)**

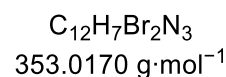
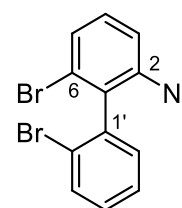
Nach einer Vorschrift von *Bonnafox et al.*<sup>[173]</sup> wurden 2.05 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in Hexan, 328 mg, 5.12 mmol, 1.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre über 15 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 2.00 g 2,2',6-Tribrom-1,1'-biphenyl (**86a**; 5.12 mmol, 1.00 Äq.) in 10 mL wasserfreiem THF zugetropft. Nach 5 min wurden 1.31 g Iod (5.16 mmol, 1.01 Äq.), gelöst in 6 mL THF, mit einer Spritzenpumpe über 40 min zugetropft. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Dann wurde es mit halbges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (20 mL) versetzt und die wässrige Phase mit EtOAc (3×30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung (2×30 mL) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographisch Aufreinigung (Kieselgel, Hexan) lieferte 1.95 g (4.41 mmol, 87%) farbloses Öl, das auskristallisierte. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[173]</sup>



$R_f = 0.30$  (Hexan).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.94 (t,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.15 (dd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.27–7.35 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.41–7.47 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.64–7.75 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.91 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

**2-Azido-2',6-dibrom-1,1'-biphenyl (86c)**

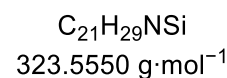
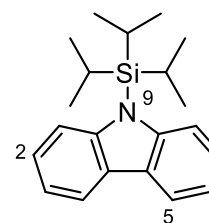
Angelehnt an eine Vorschrift von *Bonnafox et al.*<sup>[173]</sup> wurden 307  $\mu\text{L}$  *n*-BuLi-Lösung (2.5M in Hexan, 49.2 mg, 1.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  über 5 min zu einer Lösung von 300 mg 2,2',6-Tribrom-1,1'-biphenyl (**86a**; 768  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in 15 mL wasserfreiem THF zugetropft. Nach 10 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden 167 mg 4-Methylbenzolsulfonylazid (**69**; 844  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Nach der Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) wurde die wässrige Phase mit EtOAc (3×20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan) lieferte 148 mg (419  $\mu\text{mol}$ , 55%) farbloses Öl.



$R_f = 0.56$  (CH).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.21–7.28 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.32–7.40 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.42–7.52 (m, 3 H,  $3\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.54–7.60 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.77–7.69 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

**9-(Triisopropylsilyl)-9H-carbazol (90)**

Nach einer Vorschrift von *Feng et al.*<sup>[175]</sup> wurden 3.00 g 9H-Carbazol (**89**; 18.0 mmol, 1.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 150 mL wasserfreiem THF gelöst. Bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden 7.90 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in Hexan, 1.27 g, 19.8 mmol, 1.10 Äq.) über 25 min zugetropft. Nachdem 15 min bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt wurde, wurden 4.90 mL Chlor(triisopropyl)silan (4.45 g, 21.9 mmol, 1.22 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Dann wurde es mit  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL) versetzt, mit EtOAc (3×20 mL) extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet.

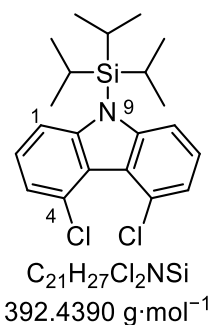


## 5. Methoden- und Experimentalteil

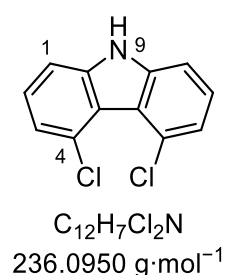
Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem und eine säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 20:1) lieferte 5.16 g (16.0 mmol, 89%) farblosen kristallinen Feststoff. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[94]</sup>  $R_f = 0.75$  (Hexan/EtOAc, 8:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.22 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 18 H,  $6 \times \text{CH}_3$ ), 2.02 (hept,  $^3J = 7.5$  Hz, 3 H,  $3 \times \text{CH}$ ), 7.21–7.28 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.34–7.41 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.74–7.69 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.06–8.11 (m, 2 H,  $2 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ).

### 4,5-Dichlor-9-(triisopropylsilyl)-9H-carbazol (91a) und 4,5-Dichlor-9H-carbazol (92a)

Nach einer Vorschrift von *Pocock et al.*<sup>[94]</sup> wurden 800 mg 9-(Triisopropylsilyl)-9H-carbazol (**90**; 2.47 mmol, 1.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 1.5 mL TMEDA (1.16 g, 9.94 mmol, 4.02 Äq.) gelöst und 4.0 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in Hexan, 641 mg, 10.0 mmol, 4.04 Äq.) zugetropft. Das Gemisch wurde 6 h auf 60 °C erhitzt, dann auf -78 °C gekühlt und in 24 mL wasserfreiem THF suspendiert. 5.85 g Hexachlorethan (24.7 mmol, 10.0 Äq.), gelöst in 15 mL wasserfreiem THF, wurden zugegeben. Das Gemisch wurde 15 min bei -78 °C und nach Entfernen des Kühlbads über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde es mit H<sub>2</sub>O (50 mL) versetzt und die wässrige Phase mit EtOAc (3×100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit halbges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (40 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein brauner kristalliner Feststoff erhalten.



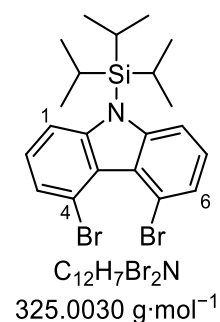
Zur Entschützung wurde dieser in 24 mL THF gelöst, mit 1.17 g TBAF·3H<sub>2</sub>O (3.71 mmol, 1.50 Äq.) in 3.7 mL THF versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 50 mL EtOAc gelöst. Die organische Phase wurde mit H<sub>2</sub>O (2×50 mL) und ges. NaCl-Lösung (2×50 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach zweimaliger säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 20:1) wurden 133 mg (565 μmol, 23% über zwei Stufen) beiger kristalliner Feststoff erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[94]</sup>



$R_f = 0.16$  (Hexan/EtOAc, 8:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.27–7.37 (m, 6 H,  $6 \times \text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.33 (s, 1 H, NH).

### 4,5-Dibrom-9-(triisopropylsilyl)-9H-carbazol (91b) und 4,5-Dibrom-9H-carbazol (92b)

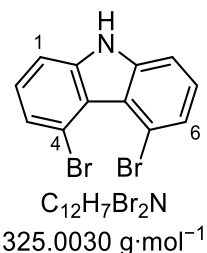
Angelehnt an eine Vorschrift von *Pocock et al.*<sup>[94]</sup> wurden 1.00 g 9-(Triisopropylsilyl)-9H-carbazol (**90**; 3.09 mmol, 1.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 1.9 mL TMEDA (1.46 g, 12.6 mmol, 4.07 Äq.) gelöst und 5.0 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in Hexan, 801 mg, 12.5 mmol, 4.04 Äq.) zügig zugetropft. Das Gemisch wurde 6 h auf 60 °C erhitzt und die entstandene Suspension dann in 30 mL wasserfreiem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurden 10.3 g Tetrabrommethan (31.1 mmol, 10.1 Äq.), gelöst in 15 mL wasserfreiem THF, zügig zugegeben. Das Gemisch wurde im Kühlbad belassen und über Nacht gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte.



## 5. Methoden- und Experimentalteil

Es wurde mit H<sub>2</sub>O (100 mL) versetzt und die wässrige Phase mit EtOAc (3×100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

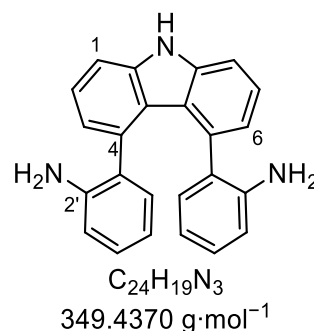
Zur Entschützung wurde der Rückstand in 60 mL THF gelöst, mit 1.96 g TBAF·3H<sub>2</sub>O (6.22 mmol, 2.01 Äq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in EtOAc (60 mL) gelöst. Die organische Phase wurde mit H<sub>2</sub>O (2×50 mL) und ges. NaCl-Lösung (2×50 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach zweimaliger säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 20:1 → 5:1, sowie Hexan/EtOAc, 300:1 → 100:1 → 50:1 → 25:1) wurden 734 mg (2.26 mmol, 73% über zwei Stufen) orangener kristalliner Feststoff erhalten.



$R_f$  = 0.26 (Hexan/EtOAc, 4:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.34 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, 2-H, 7-H), 7.48 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.58 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 12.11 (s, 1 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 110.8 (2×CH), 113.7 (2×C<sub>q</sub>), 119.9 (2×C<sub>q</sub>), 125.8 (2×CH), 127.3 (2×CH), 141.9 (2×C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3399 (w), 2920 (w), 2852 (vw), 1901 (vw), 1821 (vw), 1734 (w), 1599 (w), 1555 (w), 1487 (w), 1467 (w), 1420 (m), 1375 (w), 1323 (vw), 1306 (m), 1197 (w), 1147 (w), 1113 (m), 952 (w), 911 (m), 871 (w), 765 (m), 712 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 327 (23) [M+2]<sup>+</sup>, 325 (44) [M]<sup>+</sup>, 307 (28), 154 (100) [3-NBA], 120 (11), 91 (12). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>7</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sup>+</sup>: 324.8920, gefunden: 324.8918.

### 2,2'-(9H-Carbazol-4,5-diyl)dianilin (93)

**ASV 3**, ähnlich *Altemöller et al.*:<sup>[116]</sup> 100 mg 4,5-Dibrom-9H-carbazol (**92b**; 308  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 128 mg (2-Aminophenyl)boronsäure (**26**; 935  $\mu$ mol, 3.03 Äq.), 402 mg Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.23 mmol, 4.00 Äq.), 14.5 mg SPhos (35.3  $\mu$ mol, 12 mol%), 4.85 Pd(OAc)<sub>2</sub> (21.6  $\mu$ mol, 7 mol%), 7 mL DMF/H<sub>2</sub>O (6:1); 120 °C, 15.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 10:1 → 6:1 → 2:1) lieferte 45.5 mg (130  $\mu$ mol, 42%) orangenen kristallinen Feststoff.

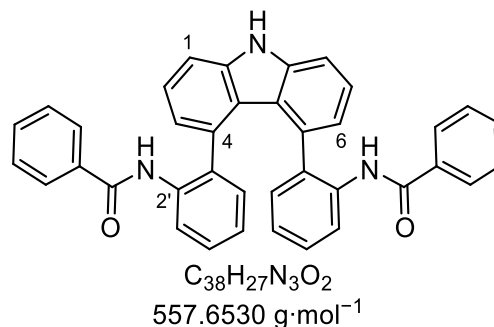


$R_f$  = 0.05 und 0.19 (Hexan/EtOAc, 3:1). \* **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.00 (d, 4 H, 2×NH<sub>2</sub>), 6.01 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.18 (td, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.34 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.39 (td, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.48 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.54–6.63 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 6.84 (dd, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.87 (dd, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.99 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.35–7.41 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.41–7.44 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.45 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.49 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.64 (d, 1 H, NH). \* **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 109.0 (CH), 109.2 (CH), 114.5 (CH), 115.0 (CH), 116.1 (CH), 116.7 (CH), 119.7 (C<sub>q</sub>), 120.2 (C<sub>q</sub>), 121.9 (CH), 123.0 (CH), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 127.5 (C<sub>q</sub>), 127.7 (C<sub>q</sub>), 128.4 (CH), 129.6 (CH), 135.8 (C<sub>q</sub>), 135.8 (C<sub>q</sub>), 140.6 (C<sub>q</sub>), 140.9 (C<sub>q</sub>), 144.0 (C<sub>q</sub>), 144.3 (C<sub>q</sub>). \* **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3427 (vw), 3338 (vw), 3046 (vw), 2922 (vw), 1664 (m), 1579 (w), 1504 (w), 1478 (m), 1424 (w), 1271 (w), 1073 (w), 1031 (w), 892 (w), 800 (w), 778 (m), 754 (w), 716 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 351 (21) [M+2]<sup>+</sup>, 350 (84) [M+1]<sup>+</sup>, 349 (100) [M]<sup>+</sup>, 348 (22), 109 (17), 97 (19), 95 (30). **HRMS (FAB):**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>: 349.1573, gefunden: 349.1573. \*Vorliegen von Atropisomeren.

## 5. Methoden- und Experimentalteil

### *N,N'*-((9*H*-Carbazol-4,5-diyl)bis(2,1-phenylen))dibenzamid (**94**)

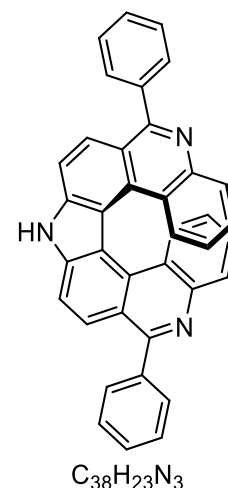
**ASV 4:** 300 mg 2,2'-(9*H*-Carbazol-4,5-diyl)dianilin (**93**; 859  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 738 mg Benzoylchlorid (609  $\mu\text{L}$ , 5.25 mmol, 6.12  $\text{\AA q.}$ ), 893 mg  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.22 mL, 8.82 mmol, 10.3  $\text{\AA q.}$ ), 30 mL wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 17.5 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  10:1  $\rightarrow$  4:1 und Hexan/EtOAc 1:0  $\rightarrow$  3:1  $\rightarrow$  1:1) lieferte 320 mg (574  $\mu\text{mol}$ , 67%) beigen kristallinen Feststoff.



$R_f = 0.38$  (Hexan/EtOAc, 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.77–6.82 (m, 3 H,  $3\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.83–6.90 (m, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.90–6.93 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.97–7.02 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.02–7.05 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.15 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.19–7.24 (m, 4 H,  $4\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.23–7.29 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.33–7.43 (m, 3 H,  $3\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.43–7.47 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.53 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.63–7.71 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.18 (s, 1 H, NHCO), 8.88 (s, 1 H, NHCO), 11.84 (d, 1 H, 9-NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 110.2 (CH), 110.6 (CH), 118.9 ( $\text{C}_q$ ), 119.9 ( $\text{C}_q$ ), 121.0 (CH), 121.8 (CH), 123.9 (CH), 124.0 (CH), 124.4 (CH), 125.3 (CH), 125.7 (CH), 126.2 ( $2\times\text{CH}$ ), 126.6 (CH), 126.9 (CH), 126.9 ( $2\times\text{CH}$ ), 127.8 (CH), 128.0 ( $2\times\text{CH}$ ), 128.3 ( $2\times\text{CH}$ ), 129.6 (CH), 130.0 (CH), 131.3 (CH), 131.4 (CH), 133.3 ( $\text{C}_q$ ), 133.4 ( $\text{C}_q$ ), 133.4 ( $\text{C}_q$ ), 133.5 ( $\text{C}_q$ ), 134.1 ( $\text{C}_q$ ), 134.5 ( $\text{C}_q$ ), 134.8 ( $\text{C}_q$ ), 135.3 ( $\text{C}_q$ ), 141.1 ( $\text{C}_q$ ), 142.2 ( $\text{C}_q$ ), 164.1 (CO), 165.0 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3408 (w), 3361 (w), 3063 (vw), 3025 (vw), 1677 (m), 1579 (m), 1514 (m), 1462 (w), 1440 (m), 1312 (m), 1249 (m), 1176 (w), 1073 (w), 930 (w), 888 (w), 789 (m), 751 (m). **MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 593 (12), 564 (11), 559 (42)  $[\text{M}+1]^+$ , 558 (100)  $[\text{M}]^+$ , 547 (13), 534 (14), 521 (19), 520 (56), 519 (21), 493 (12), 492 (37). **HRMS (ESI):**  $m/z$   $[\text{M}+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_2^+$ : 558.2174; gefunden: 558.2174.

### 6,12-Diphenyl-9*H*-pyrrolo[2,3-*k*:5,4-*k'*]diphenanthridin (**95**)

**ASV 6:** 309 mg *N,N'*-((9*H*-Carbazol-4,5-diyl)bis(2,1-phenylen))dibenzamid (**94**; 554  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 248 mg  $\text{POCl}_3$  (198  $\mu\text{L}$ , 1.62 mmol, 2.92  $\text{\AA q.}$ ), 20 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 64 h. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit  $\text{Et}_3\text{N}$  basisch gemacht und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3\times 20$  mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die zweimalige säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0  $\rightarrow$  1:1  $\rightarrow$  0:1  $\rightarrow$  0:1 + 1% MeOH) lieferte 265 mg (508  $\mu\text{mol}$ , 92%) gelben kristallinen Feststoff. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus EtOH erhalten.



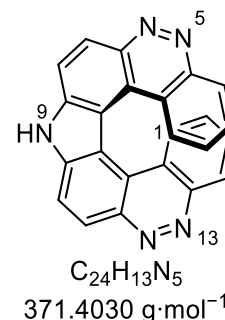
$R_f = 0.62$  (Hexan/EtOAc, 1:1 mit 1%  $\text{Et}_3\text{N}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.44 (ddd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^3J = 6.9$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.40–7.47 (m, 4 H,  $4\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.60–7.71 (m, 6 H,  $6\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.85–7.91 (m, 4 H,  $4\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.07 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.17 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.26 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 13.28 (s, 1 H, 9-NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 113.4 ( $2\times\text{CH}$ ), 114.8 ( $2\times\text{C}_q$ ), 119.7 ( $2\times\text{C}_q$ ), 123.0 ( $2\times\text{CH}$ ), 123.6 ( $2\times\text{C}_q$ ), 126.2 ( $2\times\text{CH}$ ), 126.7 ( $2\times\text{CH}$ ), 127.9 ( $2\times\text{CH}$ ), 128.3 ( $4\times\text{CH}$ ), 128.6 ( $2\times\text{CH}$ ), 128.7 ( $2\times\text{CH}$ ), 130.4 ( $4\times\text{CH}$ ), 130.5 ( $2\times\text{C}_q$ ), 140.4 ( $2\times\text{C}_q$ ), 141.3 ( $2\times\text{C}_q$ ), 143.0 ( $2\times\text{C}_q$ ), 159.9 ( $2\times\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3197 (w), 3139 (w), 3022 (w), 2966 (w), 2890 (w), 2838 (w), 2705 (w), 1571 (w), 1515 (w), 1478 (w), 1457 (w), 1389 (w), 1345 (m), 1133 (w), 1087 (w), 1047 (w), 964 (w), 933 (w), 880 (w), 847 (w), 820 (w), 798 (w), 762 (m), 730 (m). **MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 524 (8)  $[\text{M}+3]^+$ , 523 (42)  $[\text{M}+2]^+$ , 522 (100)  $[\text{M}+1]^+$ . **HRMS (ESI):**  $m/z$   $[\text{M}+1]^+$  berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_3^+$ : 522.1965; gefunden: 522.1962.

## 5. Methoden- und Experimentalteil

**UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )) = 269 (58,500), 332 (50,900), 374 (9,900), 392 (9,100).  
**Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 406, 425.

### 9H-Dicinnolino[3,4-c:4',3'-g]carbazol (96)

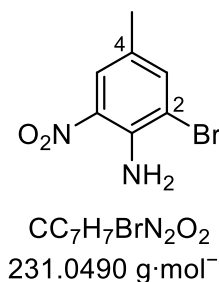
Zu einer gekühlten (0 °C) Suspension von 72.9 mg 2,2'-(9H-Carbazol-4,5-diyl)dianilin (**94**; 209  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in 3 mL H<sub>2</sub>O and 0.5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden langsam 34.2 mg NaNO<sub>2</sub> (496  $\mu\text{mol}$ , 2.38 Äq.) in 1 mL H<sub>2</sub>O zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. H<sub>2</sub>O (40 mL), EtOAc (40 mL) und ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wurden zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (pH ~8). Die wässrige Phase wurde EtOAc (3×30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (50 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 1:1 → 0:1 → 0:1 + 1% MeOH) lieferte 71.3 mg (192  $\mu\text{mol}$ , 92%) ockerfarbenen Feststoff.



$R_f$  = 0.16 (EtOAc + 1% MeOH). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.52–6.94 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.16 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.64–7.72 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.49 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.67 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.87 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 13.66 (bs, 1 H, NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 113.6 (2×C<sub>q</sub>), 116.4 (2×CH), 117.3 (2×C<sub>q</sub>), 120.2 (2×C<sub>q</sub>), 125.7 (2×CH), 127.7 (2×CH), 128.6 (2×CH), 129.2 (2×CH), 129.3 (2×CH), 141.6 (2×C<sub>q</sub>), 142.1 (2×C<sub>q</sub>), 144.2 (2×C<sub>q</sub>). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3183 (vw), 2921 (w), 2813 (w), 2711 (w), 1732 (vw), 1596 (w), 1569 (w), 1513 (w), 1454 (w), 1430 (w), 1386 (vw), 1353 (m), 1306 (m), 1273 (m), 1219 (w), 1182 (w), 1115 (w), 1099 (m), 1050 (m), 1025 (m), 940 (w), 828 (w), 808 (w), 790 (m), 767 (m), 741 (m), 723 (m). **MS (ESI)**:  $m/z$  (%) = 371 (6), 370 (24), 323 (5), 202 (11), 200 (49), 198 (100), 195 (83), 193 (5), 161 (10). **HRMS (ESI)**:  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>: 370.1098, gefunden: 370.1098. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )) = 339 (99,100). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 475.

### 2-Brom-4-methyl-6-nitroanilin (97)

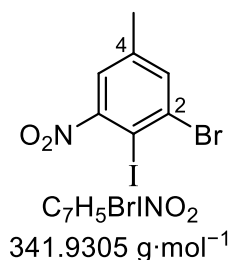
Angelehnt an eine Vorschrift von *Petzold et al.*<sup>[186]</sup> wurden 20.0 g 4-Methyl-2-nitroanilin (**12c**; 131 mmol, 1.00 Äq.) in 150 mL HOAc konz. und 70 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Bei 0–10 °C wurden 7.4 mL Brom (23.1 g, 144 mmol, 1.10 Äq.) in 35 mL HOAc konz. langsam zugetropft und das Gemisch anschließend 30 min bei 0 °C und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden unter starker Gasentwicklung ges. NaHCO<sub>3</sub>- und ges. NaOH-Lösung zugegeben, bis der pH 5 betrug. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×300 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (2×400 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und über *Celite*<sup>®</sup> filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und 30.1 g (130 mmol, quant.) oranger Feststoff erhalten, welcher analysenrein war und ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[186]</sup>





## 5. Methoden- und Experimentalteil

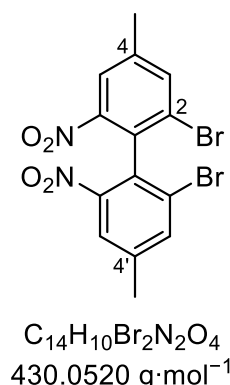
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.27 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.46 (bs, 2 H, NH<sub>2</sub>), 7.55 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.91–7.91 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>). **1-Brom-2-iod-5-methyl-3-nitrobenzol (98)** Entsprechend einer Vorschrift von *Petzold et al.*<sup>[186]</sup> wurden 8.52 g NaNO<sub>2</sub> (124 mmol, 1.64 Äq.) in 13 mL H<sub>2</sub>O über 20 min zu einer gekühlten (0 °C) Lösung von 17.4 g 2-Brom-4-methyl-6-nitroanilin (**97**; 75.3 mmol, 1.00 Äq.) in 60 mL verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zugetropft. Das Eisbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Verbliebenes Edukt wurde abfiltriert, während das Reaktionsgemisch zu einer gekühlten (0 °C) Lösung von 23.7 g KI (143 mmol, 1.89 Äq.) in 20 mL H<sub>2</sub>O zugetropft wurde. Die Mischung wurde 1 h auf 70 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit halbges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung (20 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit halbges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie H<sub>2</sub>O (je 100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und über *Celite*<sup>®</sup> filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 7.40 g (21.6 mmol, 29%) gelbbrauner Feststoff erhalten, der ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[186]</sup> Das abfiltrierte Edukt wurde mit H<sub>2</sub>O gewaschen, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über *Celite*<sup>®</sup> filtriert. Nach Umkristallisation aus EtOH wurden 8.61 g (37.3 mmol, 50%) des Anilins **97** reisoliert.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.37 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.33–7.36 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.65–7.69 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>).

### 2,2'-Dibrom-4,4'-dimethyl-6,6'-dinitro-1,1'-biphenyl (99)

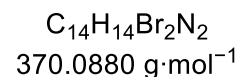
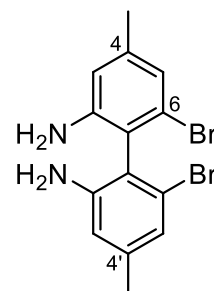
Nach einer Vorschrift von *Petzold et al.*<sup>[186]</sup> wurden 7.40 g 1-Brom-2-iod-5-methyl-3-nitrobenzol (**98**; 21.6 mmol, 1.00 Äq.) unter Argonatmosphäre in 8 mL wasserfreiem DMF gelöst. Bei 100 °C wurden 10.0 g aktiviertes Cu-Pulver (157 mmol, 7.27 Äq.) im Abstand von 30 min in vier Portionen zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch weitere 1.5 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde es mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) verdünnt und filtriert. Der Filterkuchen wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Das Filtrat wurde mit 2.5M HCl<sub>aq</sub> (100 mL) sowie H<sub>2</sub>O (2×100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt mit heißem EtOH gewaschen und nach Trocknung im Hochvakuum 3.03 g (7.04 mmol, 65%) gelbes Pulver erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[186]</sup>



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.52 (s, 6 H, 3×CH<sub>3</sub>), 7.75–7.82 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.96–8.07 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>).

**6,6'-Dibrom-4,4'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamin (100)**

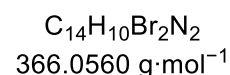
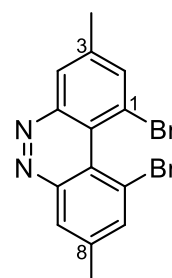
Angelehnt an eine Vorschrift von *Petzold et al.*<sup>[186]</sup> wurden 2.00 g 2,2'-Dibrom-4,4'-dimethyl-6,6'-dinitro-1,1'-biphenyl (**99**; 4.65 mmol, 1.00 Äq.) in 100 mL MeOH suspendiert, 15 min unter Argonatmosphäre im Ultraschallbad entgast und auf 90 °C erhitzt. Das Gemisch wurde bei 90 °C mit 2.23 g Zn-Staub (34.1 mmol, 7.33 Äq.) versetzt und 15 min unter Rückfluss erhitzt. Nach der langsamen Zugabe von 6.5 mL konz. HCl<sub>aq</sub> wurde es weitere 43 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch eingeeengt und mit NH<sub>4</sub>Cl<sub>aq</sub> und Et<sub>3</sub>N basisch gemacht. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3×70 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, CH/EtOAc, 1:0 → 8:1 → 4:1 + 1% Et<sub>3</sub>N) lieferte 1.49 g (4.04 mmol, 87%) gelben kristallinen Feststoff mit leichten Verunreinigungen. Die NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>) stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[186]</sup>



$R_f=0.24$  (Hexan/EtOAc, 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.28 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 3.60 (bs, 4 H, 2×NH<sub>2</sub>), 6.48–6.71 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 6.90–7.04 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.19 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 4.55 (s, 4 H, 2×NH<sub>2</sub>), 6.51–6.63 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 6.70–6.78 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>).

**1,10-Dibrom-3,8-dimethylbenzo[*c*]cinnolin (101)**

Angelehnt an eine Vorschrift von *Hamada et al.*<sup>[95]</sup> wurden 635 mg 6,6'-Dibrom-4,4'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamin (**100**; 1.72 mmol, 1.00 Äq.) unter Argonatmosphäre in 30 mL wasserfreiem Toluol gelöst, mit 1.36 g Diacetoxyiodbenzol (4.21 mmol, 2.46 Äq.) versetzt und 10 min im Ultraschallbad entgast. Das Gemisch wurde 66 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde es über *Celite* filtriert und mit EtOAc verdünnt. Das Filtrat wurde mit H<sub>2</sub>O (2×50 mL) und ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 1:0 → 100:1 → 20:1) lieferte 160 mg (720 µmol, 41%) gelben kristallinen Feststoff.

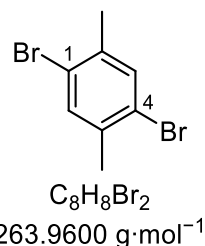


$R_f=0.44$  (Hexan/EtOAc, 5:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.65 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 7.94 (d, *f* = 1.7 Hz, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 8.38–8.44 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.2 (2×CH<sub>3</sub>), 118.5 (2×C<sub>q</sub>), 119.1 (2×C<sub>q</sub>), 128.8 (2×CH), 138.6 (2×CH), 140.5 (2×C<sub>q</sub>), 147.1 (2×C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2918 (w), 1602 (w), 1530 (w), 1432 (m), 1395 (w), 1381 (w), 1327 (m), 1258 (w), 1191 (m), 1136 (w), 1089 (m), 1034 (w), 1007 (w), 888 (s), 851 (vs), 823 (vs), 755 (s), 703 (vs), 683 (w), 630 (m), 560 (s), 538 (vs), 504 (w), 480 (w), 455 (m), 433 (w), 395 (w), 387 (w). **MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 369 (49) [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>81</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>+2]<sup>+</sup>, 368 (15) [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>81</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>+1]<sup>+</sup>, 367 (100) [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>81</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 366 (7) [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>+2]<sup>+</sup>, 365 (52) [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>+1]<sup>+</sup>, 221 (11). **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub><sup>+</sup>: 364.9289, gefunden: 364.9258.

### 5.3.5. Zur Synthese nichthelikaler Azoverbindungen

#### 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol (**108**)

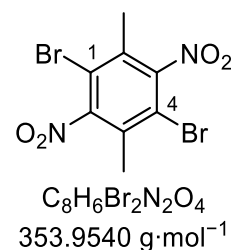
Nach einer Vorschrift von *Bonifacio et al.*<sup>[51]</sup> wurden 9.3 mL *p*-Xylol (**107**; 8.01 g, 75.5 mmol, 1.00 Äq.) in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 0 °C gekühlt und mit 95.2 mg Iod (375 μmol, 0.5 mol%) versetzt. Unter Abschirmung von Licht wurden 8.2 mL Brom (25.4 g, 159 mmol, 2.12 Äq.) über 1 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, dann mit KOH-Lösung (150 mL, 20%ig) versetzt und bis zur Entfärbung der Lösung gerührt. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus EtOH umkristallisiert. Es wurden 19.5 g (73.8 mmol, 98%) farbloser Feststoff erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.<sup>[244]</sup>



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.32 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 7.38 (s, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>).

#### 1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-3,6-dinitrobenzol (**109**)

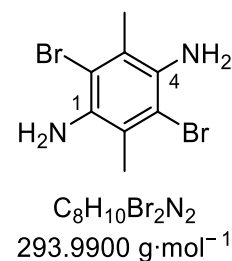
Nach einer Vorschrift von *Benz et al.*<sup>[52]</sup> wurden 60 mL rauchende HNO<sub>3</sub> (90%ig) unter Kühlung über 1.5 h zu 60 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%ig) getropft. Anschließend wurden 10.0 g 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol (**108**; 37.9 mmol, 1.00 Äq.) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 50 °C gerührt und nach dem Abkühlen auf 900 mL Eis gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde 13.4 g (37.7 mmol, quant.) feines beige Pulver erhalten.



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 2.39 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 18.6 (2×CH<sub>3</sub>), 115.6 (2×C<sub>q</sub>), 131.0 (2×C<sub>q</sub>), 151.9 (2×C<sub>q</sub>). IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2904 (vs), 1531 (m), 1381 (s), 1339 (s), 1257 (s), 1151 (s), 1008 (s), 875 (s), 810 (s). MS (ESI, 90 °C): *m/z* (%) = 356 (22) [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub><sup>81</sup>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 354 (42) [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 352 (23) [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 339 (49) [C<sub>7</sub>H<sub>3</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 338 (11) [C<sub>7</sub>H<sub>3</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+1]<sup>+</sup>, 337 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>3</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 335 (51), 291 (11), 183 (13), 181 (12), 103 (13), 102 (32), 89 (20), 75 (19), 51 (13). HRMS: *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>: 353.8669, gefunden: 353.8669.

#### 2,5-Dibrom-3,6-dimethylbenzol-1,4-diamin (**110**)

Nach einer Vorschrift von *Benz et al.*<sup>[52]</sup> wurden 6.00 g 1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-3,6-dinitrobenzol (**109**; 17.0 mmol, 1.00 Äq.) in einem 250 mL Dreihalskolben mit KPG-Rührer in 60 mL EtOH und 15.5 mL HOAc (99%ig) suspendiert. Unter starkem Rühren wurde die Suspension mit 7.57 g Fe-Pulver (136 mmol, 8.00 Äq.) versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde langsam gesättigte KOH-Lösung zugegeben, bis der pH 8 betrug. Eisenstücke wurden zerkleinert und die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×500 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Trocknung im Hochvakuum (70 °C) wurden 4.54 g (15.4 mmol, 91%) feines gelbes Pulver erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde.

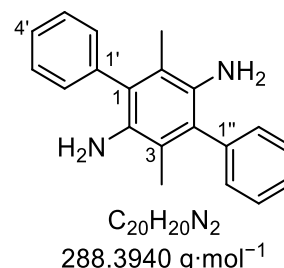


## 5. Methoden- und Experimentalteil

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 2.26 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 4.49 (s, 4 H, 2×NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 19.1 (2×CH<sub>3</sub>), 112.8 (2×C<sub>q</sub>), 120.2 (2×C<sub>q</sub>), 135.1 (2×C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3397 (s), 3300 (s), 3200 (vs), 2916 (vs), 1613 (s), 1437 (m), 1376 (vs), 1284 (vs), 1212 (vs), 1087 (vs), 1004 (s), 884 (vs), 726 (s). **MS (ESI, 40 °C):** *m/z* (%) = 359 (12), 357 (13), 294 (12) [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 281 (49) [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>81</sup>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 280 (20), 279 (100) [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 278 (22), 277 (53) [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 200 (35), 198 (40), 119 (20), 118 (26), 117 (13), 91 (22), 65 (12), 58 (20). **HRMS:** *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>Br N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 293.9185, gefunden: 293.9183.

### 3',6'-Dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diamin (111)

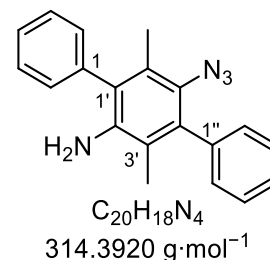
**ASV 3**, nach Herzog et al.<sup>[87c]</sup>: 1.54 g 2,5-Dibrom-3,6-dimethylbenzol-1,4-diamin (**110**; 5.24 mmol, 1.00 Äq.), 1.47 g Phenylboronsäure (12.0 mmol, 2.30 Äq.), 2.22 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (21.0 mmol, 4.00 Äq.), 110 mg PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (157 μmol, 3 mol%), 50 mL THF/H<sub>2</sub>O (1:1); 80 °C, über Nacht. Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×100 mL). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1 → 3:1 mit 2% Et<sub>3</sub>N) lieferte 1.08 g (3.73 mmol, 71%) gelben Feststoff.



**R<sub>f</sub>** = 0.27 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 1.72 (s, 6 H, 2×CH<sub>3</sub>), 3.38 (s, 4 H, 2×NH<sub>2</sub>), 7.17–7.22 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>), 7.36–7.42 (m, 2 H, 4'-H, 4''-H), 7.54–7.47 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 15.3 (2×CH<sub>3</sub>), 118.0 (2×C<sub>q</sub>), 126.9 (2×CH), 127.4 (2×C<sub>q</sub>), 129.0 (4×CH), 130.0 (4×CH), 134.0 (2×C<sub>q</sub>), 139.4 (2×C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3444 (vs), 3359 (vs), 2923 (vs), 1598 (s), 1495 (vs), 1472 (vs), 1449 (s), 1412 (s), 1304 (vs), 1172 (vs), 1066 (s), 1029 (vs), 1005 (s), 922 (vs), 754 (s), 701 (s). **MS (ESI, 90 °C):** *m/z* (%) = 349 (19), 290 (12) [M+2]<sup>+</sup>, 289 (24) [M+1]<sup>+</sup>, 288 (100) [M]<sup>+</sup>, 69 (15). **HRMS:** *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>: 288.1621, gefunden: 288.1622.

### 5'-Azido-3',6'-dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-amin (112)

Angelehnt an eine Vorschrift von Yang et al.<sup>[60]</sup> wurden 431 mg NaNO<sub>2</sub> (6.24 mmol, 1.20 Äq.) in 3.5 mL H<sub>2</sub>O bei 0 °C über 15 min zu einer Lösung von 1.50 g 3',6'-Dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diamin (**111**; 5.20 mmol, 1.00 Äq.) in 27 mL konz. HOAc und 10 mL H<sub>2</sub>O zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 0 °C gerührt, mit 1.01 g NaN<sub>3</sub> (15.6 mmol, 3.00 Äq.) versetzt und dann weitere 16 h gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde es mit H<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (je 10 mL) versetzt und mit ges. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung alkalisch gemacht. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3×100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 20:1 mit 2% Et<sub>3</sub>N) lieferte 1.45 g gelben Feststoff (4.60 mmol, 88%) mit geringfügigen Verunreinigungen.



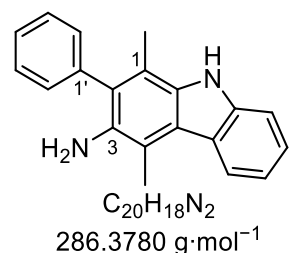
**R<sub>f</sub>** = 0.25 (Hexan/EtOAc, 10:1). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 1.80 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.09 (bs, 2 H, NH<sub>2</sub>), 7.19–7.25 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.25–7.32 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.38–7.45 (m, 2 H, 2×H<sub>ar</sub>), 7.46–7.58 (m, 4 H, 4×H<sub>ar</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 14.9 (CH<sub>3</sub>), 15.9 (CH<sub>3</sub>), 118.5 (C<sub>q</sub>), 125.2 (C<sub>q</sub>), 126.6 (C<sub>q</sub>), 126.8 (C<sub>q</sub>), 127.5 (CH), 127.5 (CH), 128.4 (2×CH), 129.3 (2×CH), 129.8 (2×CH), 129.8 (2×CH), 135.7 (C<sub>q</sub>), 137.7 (C<sub>q</sub>), 137.9 (C<sub>q</sub>), 141.4 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3381 (s), 3055 (vs), 2100 (m), 1647 (s), 1612 (s), 1561 (vs), 1439 (s), 1405 (s), 1375 (vs), 1299 (s), 1181 (s), 1070 (s), 1001 (s), 894 (s), 750 (s).

## 5. Methoden- und Experimentalteil

**MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 288 (43)  $[M+2-N_2]^+$ , 287 (54)  $[M+1-N_2]^+$ , 286 (100)  $[M-N_2]^+$ , 285 (11), 272 (15), 271 (16)  $[M-N_2-CH_3]^+$ , 270 (10), 95 (12). **HRMS:**  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{20}H_{19}N_4^+$ : 315.1604, gefunden: 315.1605.

### 1,4-Dimethyl-2-phenyl-9H-carbazol-3-amin (113)

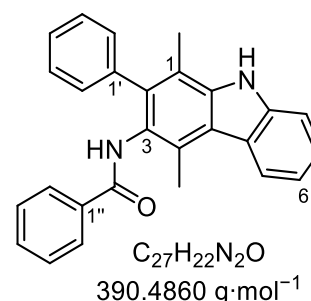
Angelehnt an eine Vorschrift von Ullah et al.<sup>[22]</sup> wurden 1.32 g 5'-Azido-3',6'-dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-amin (**112**; 4.21 mmol, 1.00 Äq.) unter Argon-Atmosphäre in 12 mL wasserfreiem *o*-Xylol 16 h auf 160 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan/ $CH_2Cl_2$ , 1:1 → 1:5) wurden 665 mg (2.32 mmol, 55%) orangebrauner Feststoff erhalten.



$R_f$  = 0.32 (Hexan/ $CH_2Cl_2$ , 1:5).  **$^1H$ -NMR** (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.13 (s, 3 H, 3- $CH_3$ ), 2.60 (s, 3 H, 4- $CH_3$ ), 3.70 (s, 2 H,  $NH_2$ ), 7.08 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 7.22–7.28 (m, 2 H,  $2 \times H_{ar}$ ), 7.26–7.35 (m, 1 H,  $H_{ar}$ ), 7.38–7.48 (m, 2 H,  $2 \times H_{ar}$ ), 7.53 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 H,  $2 \times H_{ar}$ ), 8.16 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 10.72 (s, 1 H, 9-NH).  **$^{13}C$ -NMR** (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.2 ( $CH_3$ ), 15.0 ( $CH_3$ ), 110.7 (CH), 112.5 ( $C_q$ ), 115.1 ( $C_q$ ), 117.7 (CH), 120.4 ( $C_q$ ), 122.1 (CH), 123.3 ( $C_q$ ), 124.2 (CH), 127.1 (CH), 127.3 ( $C_q$ ), 129.0 ( $2 \times CH$ ), 130.2 ( $2 \times CH$ ), 132.9 ( $C_q$ ), 135.4 ( $C_q$ ), 139.2 ( $C_q$ ), 140.5 ( $C_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3235 (s), 1594 (s), 1509 (s), 1454 (s), 1394 (s), 1319 (s), 1298 (s), 1170 (vs), 1112 (s), 1068 (vs), 1006 (s), 925 (vs), 852 (vs), 771 (s), 740 (m), 705 (s). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 287 (44)  $[M+1]^+$ , 286 (100)  $[M]^+$ , 285 (17). **HRMS:**  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{20}H_{18}N_2^+$ : 286.1465, gefunden: 286.1463.

### N-(1,4-Dimethyl-2-phenyl-9H-carbazol-3-yl)benzamid (114a)

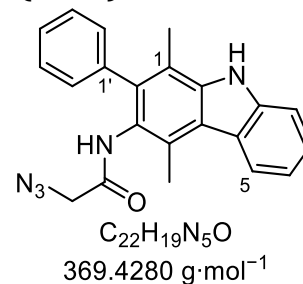
**ASV 4:** 160 mg 1,4-Dimethyl-2-phenyl-9H-carbazol-3-amin (**113**; 559  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), 98.9 mg  $Et_3N$  (136  $\mu$ L, 978  $\mu$ mol, 1.75 Äq.), 121 mg Benzoylchlorid (99  $\mu$ L, 861  $\mu$ mol, 1.54 Äq.), 15 mL wasserfreies  $CH_2Cl_2$ . Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $CH_2Cl_2$ , 1:2 → 0:1, dann  $CH_2Cl_2$  + 1% MeOH) lieferte 207 mg (530  $\mu$ mol, 95%) gelben Feststoff.



$R_f$  = 0.18 ( $CH_2Cl_2$ ).  **$^1H$ -NMR** (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.28 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.68 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 7.18–7.23 (m, 1 H,  $H_{ar}$ ), 7.23–7.32 (m, 3 H,  $3 \times H_{ar}$ ), 7.32–7.40 (m, 4 H,  $4 \times H_{ar}$ ), 7.40–7.44 (m, 1 H,  $H_{ar}$ ), 7.45–7.49 (m, 1 H,  $H_{ar}$ ), 7.56–7.61 (m, 3 H,  $3 \times H_{ar}$ ), 8.19 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H,  $H_{ar}$ ), 9.47 (s, 1 H, CONH), 11.26 (s, 1 H, 9-NH).  **$^{13}C$ -NMR** (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 15.1 ( $CH_3$ ), 15.4 ( $CH_3$ ), 111.1 (CH), 115.6 ( $C_q$ ), 118.8 (CH), 119.8 ( $C_q$ ), 122.1 (CH), 123.4 ( $C_q$ ), 124.9 (CH), 125.9 ( $C_q$ ), 126.5 (CH), 127.2 ( $2 \times CH$ ), 127.5 (CH), 128.0 ( $C_q$ ), 128.1 ( $3 \times CH$ ), 129.6 ( $2 \times CH$ ), 130.9 (CH), 135.1 ( $C_q$ ), 137.8 ( $C_q$ ), 138.1 ( $C_q$ ), 139.4 ( $C_q$ ), 140.4 ( $C_q$ ), 166.3 ( $C_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3366 (s), 3234 (vs), 1647 (s), 1599 (s), 1578 (s), 1504 (s), 1473 (s), 1390 (vs), 1322 (vs), 1276 (s), 1113 (vs), 1025 (s), 854 (vs), 769 (s), 740 (s), 704 (s). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 392 (28)  $[M+2]^+$ , 391 (98)  $[M+1]^+$ , 390 (100)  $[M]^+$ , 389 (12), 270 (17)  $[M-PhCONH]^+$ , 105 (34). **HRMS:**  $m/z$   $[M]^+$  berechnet für  $C_{27}H_{22}N_2O^+$ : 390.1727, gefunden: 390.1728.

**2-Azido-*N*-(1,4-dimethyl-2-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)acetamid (114b)**

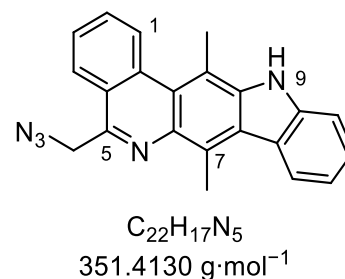
**ASV 5:** 190 mg 1,4-Dimethyl-2-phenyl-9*H*-carbazol-3-amin (**113**; 663  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), 138 mg 2-Azidoessigsäure (102  $\mu\text{L}$ , 1.37 mmol, 2.06 Äq.), 184 mg Pyridin (188  $\mu\text{L}$ , 2.33 mmol, 3.50 Äq.), 928 mg PPAA ( $\geq 50\%$  w/w in MeCN, 1.46 mmol, 2.20 Äq.), 2.4 mL EtOAc/MeCN (3:1). Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:3  $\rightarrow$  0:1, dann CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 1% MeOH) lieferte 197 mg (534  $\mu\text{mol}$ , 80%) beigen Feststoff.



$R_f = 0.23$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.24 (s, 3 H, 1-CH<sub>3</sub>), 2.63 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 3.66 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.14–7.23 (m, 3 H, 3 $\times$ H<sub>ar</sub>), 7.32–7.39 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.39–7.46 (m, 3 H, 3 $\times$ H<sub>ar</sub>), 7.56 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.18 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 9.20 (s, 1 H, NHCO), 11.26 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 15.0 (CH<sub>3</sub>), 15.3 (CH<sub>3</sub>), 50.7 (CH<sub>2</sub>), 111.1 (CH), 115.7 (C<sub>q</sub>), 118.8 (CH), 119.8 (C<sub>q</sub>), 122.2 (CH), 123.3 (C<sub>q</sub>), 124.9 (C<sub>q</sub>), 125.0 (CH), 126.7 (CH), 127.6 (C<sub>q</sub>), 127.7 (2 $\times$ CH), 129.5 (2 $\times$ CH), 137.3 (C<sub>q</sub>), 138.1 (C<sub>q</sub>), 139.1 (C<sub>q</sub>), 140.4 (C<sub>q</sub>), 166.8 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3345 (vs), 3187 (s), 3032 (vs), 2101 (s), 1655 (s), 1538 (s), 1506 (s), 1453 (s), 1395 (s), 1347 (s), 1295 (s), 1229 (s), 1115 (vs), 1011 (vs), 970 (vs), 924 (s), 768 (s), 734 (s). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 371 (20) [M+2]<sup>+</sup>, 370 (87) [M+1]<sup>+</sup>, 369 (100) [M]<sup>+</sup>, 313 (13) [M-CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 312 (17) [M-CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 286 (12) [M-C<sub>2</sub>H<sub>1</sub>N<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 270 (16) [M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>. **HRMS:**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sup>+</sup>: 369.1584, gefunden: 369.1584.

**5-(Azidomethyl)-7,13-dimethyl-12*H*-indolo[2,3-*b*]phenanthridin (115a)**

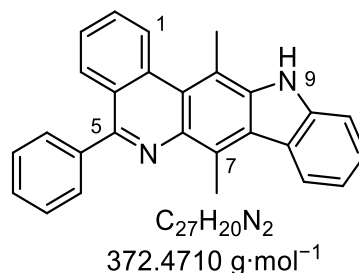
**ASV 7:** 233  $\mu\text{L}$  Tf<sub>2</sub>O (390 mg, 1.38 mmol, 3.00 Äq.), 192 mg Ph<sub>3</sub>PO (690  $\mu\text{mol}$ , 1.50 Äq.) in 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 170 mg 2-Azido-*N*-(1,4-dimethyl-2-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)acetamid (**114a**; 460  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 0 °C, 1 h, dann RT, über Nacht. Aufarbeitung: ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (10 mL), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 $\times$ 50 mL). Das Rohprodukt wurde in Hexan/EtOAc (1:1) suspendiert, abfiltriert und mit dem Lösungsmittelgemisch gewaschen. Die Trocknung im Hochvakuum (RT) lieferte 95.3 mg (271  $\mu\text{mol}$ , 59%) orangen Feststoff.



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.19 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.37 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.13 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.23–7.32 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.38–7.57 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.64 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.74–7.81 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.87–7.95 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.23–8.31 (m, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.38 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 8.92 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 11.46 (s, 1 H, 9-NH). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.6 (CH<sub>3</sub>), 18.9 (CH<sub>3</sub>), 52.6 (CH<sub>2</sub>), 111.0 (CH), 112.0 (C<sub>q</sub>), 119.1 (CH), 121.4 (C<sub>q</sub>), 122.6 (C<sub>q</sub>), 123.3 (CH), 123.4 (C<sub>q</sub>), 124.1 (C<sub>q</sub>), 125.1 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 127.8 (CH), 128.6 (C<sub>q</sub>), 129.4 (CH), 133.7 (C<sub>q</sub>), 135.4 (C<sub>q</sub>), 139.9 (C<sub>q</sub>), 141.9 (C<sub>q</sub>), 149.5 (C<sub>q</sub>). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3281 (s), 2136 (m), 1634 (vs), 1610 (s), 1520 (vs), 1501 (vs), 1448 (s), 1387 (vs), 1356 (vs), 1318 (vs), 1239 (m), 1153 (s), 1030 (s), 828 (s), 772 (s), 748 (s). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 353 (11) [M+2]<sup>+</sup>, 352 (39) [M+1]<sup>+</sup>, 154 (100) [3-NBA]<sup>+</sup>. **HRMS:**  $m/z$  [M+1]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>: 352.1557, gefunden: 352.1556.

**7,13-Dimethyl-5-phenyl-12H-indolo[2,3-b]phenanthridin (115b)**

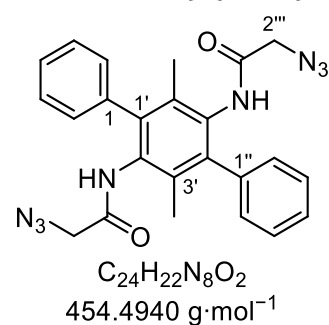
**ASV 6:** 200 mg *N*-(1,4-Dimethyl-2-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)benzamid (**114a**, 512  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 137 mg  $\text{POCl}_3$  (82  $\mu\text{L}$ , 894 mmol, 1.74  $\text{\AA q.}$ ), 3.5 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150  $^\circ\text{C}$ , 16 h. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (10 mL) versetzt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 $\times$ 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 50 mL eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch die Zugabe von Pentan (200 mL) ausgefällt, abfiltriert und mit Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1) gewaschen. Die Trocknung im Hochvakuum lieferte 191 mg (512  $\mu\text{mol}$ , quant.) dunkelgrünes Pulver.



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6 + \text{TFA}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.24 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.33 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.27 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.53 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.57–7.68 (m, 4 H,  $4\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.72 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.83–7.87 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.90–7.94 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.08–8.13 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.37 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.95 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 11.87 (s, 1 H, 9-NH).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6 + \text{TFA}$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.6 ( $\text{CH}_3$ ), 18.8 ( $\text{CH}_3$ ), 111.1 (CH), 111.8 ( $\text{C}_q$ ), 119.1 (CH), 121.1 ( $\text{C}_q$ ), 122.9 ( $\text{C}_q$ ), 123.2 ( $\text{C}_q$ ), 123.4 (CH), 124.6 ( $\text{C}_q$ ), 126.6 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (2 CH), 128.4 (3 CH), 129.6 (CH), 129.9 (2 CH), 134.2 ( $\text{C}_q$ ), 139.9 ( $\text{C}_q$ ), 142.0 ( $\text{C}_q$ ), 154.8 ( $\text{C}_q$ ). Die Signale von drei  $\text{C}_q$  waren überlagert und nicht identifizierbar. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2845 (vs), 1600 (s), 1498 (vs), 1431 (vs), 1395 (vs), 1340 (vs), 1318 (vs), 1277 (vs), 1242 (s), 985 (s), 840 (vs), 767 (vs), 748 (s). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 374 (34) [ $\text{M}+2$ ] $^+$ , 373 (100) [ $\text{M}+1$ ] $^+$ , 372 (21) [ $\text{M}$ ] $^+$ . **HRMS:**  $m/z$  [ $\text{M}+1$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2^+$ : 373.1699, gefunden: 373.1700. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )) = 306 (9,700), 329 (10,400). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 459.

***N,N'*-(3',6'-Dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diyl)bis(2-azidoacetamid) (116a)**

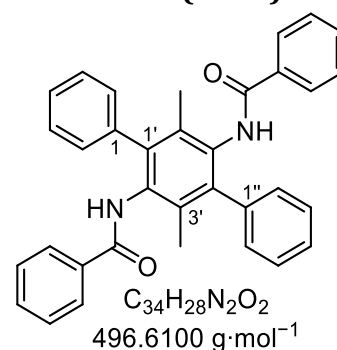
**ASV 5:** 120 mg 3',6'-Dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diamin (**111**; 416  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 104 mg 2-Azidoessigsäure (1.03 mmol, 2.47  $\text{\AA q.}$ ), 230 mg Pyridin (235  $\mu\text{L}$ , 2.91 mmol, 6.99  $\text{\AA q.}$ ), 1.17 g PPAA ( $\geq 50\%$  w/w in MeCN, 1.83 mmol, 4.40  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL EtOAc/MeCN (2:1); RT, 16 h. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) suspendiert, abfiltriert und der Feststoff mit Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum (RT) wurden 138 mg (303  $\mu\text{mol}$ , 73%) farbloser Feststoff erhalten.



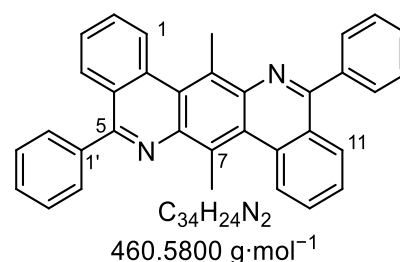
**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.85 (s, 6 H,  $2\times\text{CH}_3$ ), 3.63 (s, 4 H,  $2\times\text{CH}_2$ ), 7.16 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 4 H,  $2\times 2''\text{-H}$ ,  $6''\text{-H}$ ), 7.37 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H,  $4''\text{-H}$ ), 7.43 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 4 H,  $3''\text{-H}$ ,  $5''\text{-H}$ ), 9.34 (s, 2 H,  $2\times\text{NHCO}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 16.1 ( $2\times\text{CH}_3$ ), 50.6 ( $2\times\text{CH}_2$ ), 127.1 ( $2\times\text{CH}$ ), 128.0 ( $4\times\text{CH}$ ), 128.9 ( $4\times\text{CH}$ ), 132.2 ( $2\times\text{C}_q$ ), 133.0 ( $2\times\text{C}_q$ ), 138.3 ( $2\times\text{C}_q$ ), 140.1 ( $2\times\text{C}_q$ ), 166.3 (CO). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3255 (w), 2103 (m), 1662 (s), 1532 (s), 1446 (s), 1421 (s), 1288 (s), 1189 (s), 1074 (vs), 996 (s), 915 (vs), 756 (s), 700 (m). **MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 460 (100) [3-NBA], 455 (20) [ $\text{M}+1$ ] $^+$ , 454 (14) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 443 (18), 391 (18). **HRMS:**  $m/z$  [ $\text{M}+1$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_8\text{O}_2^+$ : 455.1938, gefunden: 455.1938.

***N,N'*-(3',6'-Dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diyl)dibenzamid (116b) und 7,14-Dimethyl-5,12-diphenylisochinolino[3,4-*b*]phenanthridin (117b)**

**AAV 4:** 80.0 mg 3',6'-Dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diamin (**111**; 277  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 98.3 mg  $\text{Et}_3\text{N}$  (135  $\mu\text{L}$ , 971  $\mu\text{mol}$ , 3.50  $\text{\AA q.}$ ), 121 mg Benzoylchlorid (99.9  $\mu\text{L}$ , 860  $\mu\text{mol}$ , 3.10  $\text{\AA q.}$ ), 10 mL wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach der Aufarbeitung und Trocknung im Hochvakuum (60 °C) wurden 167 mg beiger Feststoff erhalten., der ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde.



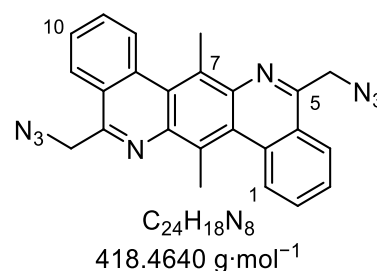
**ASV 6:** Dibenzamid **116b** (167 mg), 175 mg  $\text{POCl}_3$  (106  $\mu\text{L}$ , 1.14 mmol, 4.08  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150 °C, 16 h. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dann  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + 1% MeOH) und Umkristallisation aus MeOH/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lieferte 46.5 mg (101  $\mu\text{mol}$ , 36% über zwei Stufen) gelben Feststoff.



$R_f = 0.26$  (Hexan/EtOAc, 3:1).  **$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) =  $\delta$  (ppm) = 3.63 (s, 6 H,  $2\times\text{CH}_3$ ), 7.55–7.68 (m, 8 H,  $8\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.80–7.86 (m, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.97–8.02 (m, 4 H,  $4\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.24 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.87 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 19.3 ( $2\times\text{CH}_3$ ), 124.0 ( $2\times\text{C}_q$ ), 126.0 ( $4\times\text{C}_q$ ), 127.1 ( $2\times\text{CH}$ ), 128.4 ( $2\times\text{CH}$ ), 128.5 ( $4\times\text{CH}$ ), 128.8 ( $2\times\text{CH}$ ), 129.1 ( $2\times\text{CH}$ ), 129.3 ( $2\times\text{CH}$ ), 130.4 ( $4\times\text{CH}$ ), 131.5 ( $2\times\text{C}_q$ ), 135.1 ( $2\times\text{C}_q$ ), 139.9 ( $\text{C}_q$ ), 141.1 ( $\text{C}_q$ ), 159.3 ( $2\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2960 (vs), 1568 (vs), 1532 (s), 1440 (s), 1355 (s), 1305 (s), 1075 (vs), 1026 (vs), 1000 (vs), 970 (s), 896 (vs), 770 (m), 755 (s), 700 (m). **MS (EI, 220 °C):**  $m/z$  (%) = 461 (34)  $[\text{M}+1]^+$ , 460 (100)  $[\text{M}]^+$ , 459 (74), 230 (11), 229 (11), 210 (23), 181 (15)  $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2]^+$ , 179 (46)  $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2]^+$ , 151 (13), 116 (14), 58 (11). **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2^+$ : 460.1934, gefunden: 460.1932. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )) = 314 (17,400), 384 (7,200). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 468.

**5,12-Bis(azidomethyl)-7,14-dimethylisochinolino[3,4-*b*]phenanthridin (117b)**

**ASV 7:** 267  $\mu\text{L}$   $\text{Tf}_2\text{O}$  (447 mg, 1.58 mmol, 6.00  $\text{\AA q.}$ ), 220 mg  $\text{Ph}_3\text{PO}$  (792  $\mu\text{mol}$ , 3.00  $\text{\AA q.}$ ) in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 120 mg *N,N'*-(3',6'-Dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diyl)bis(2-azidoacetamid) (**116b**; 264  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 0 °C bis RT, 16 h. Aufarbeitung: ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (10 mL),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 50 mL). Das schwerlösliche Rohprodukt wurde in Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:2) suspendiert, abfiltriert und mit Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) gewaschen. Die Trocknung im Hochvakuum lieferte 79.4 mg hellgelben Feststoff. Das Produkt war in keinem Lösungsmittel/-gemisch in ausreichender Konzentration vollständig löslich, weshalb Ausbeute und Vollanalytik nicht angegeben werden.

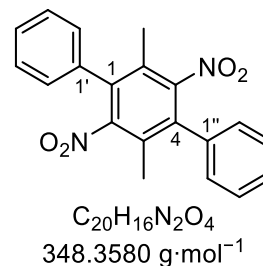


**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm) = 3.60 (s, 6 H,  $2\times\text{CH}_3$ ), 2.46 (s, 4 H,  $2\times\text{CH}_2$ ), 7.79 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.90 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.33 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.93 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H,  $2\times\text{H}_{\text{ar}}$ ). **MS (APCI):**  $m/z$  (%) = 420 (26)  $[\text{M}+2]^+$ , 419 (100)  $[\text{M}+1]^+$ .



**2',5'-Dimethyl-3',6'-dinitro-1,1':4',1''-terphenyl (110)**

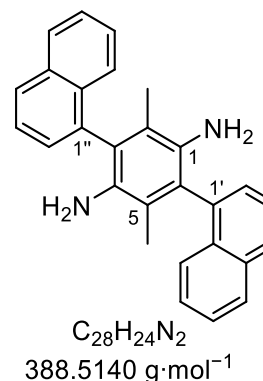
**ASV 3**, nach Herzog<sup>[64]</sup>: 200 mg 1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-3,6-dinitrobenzol (**109**; 565  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), 159 mg Phenylboronsäure (1.30 mmol, 2.30 Äq.), 240 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2.26 mmol, 4.00 Äq.), 11.9 mg  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (17  $\mu\text{mol}$ , 3 mol%), 8 mL THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1); 80 °C, über Nacht. Die Aufarbeitung mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×50 mL) und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 6:1) lieferte 154 mg (443  $\mu\text{mol}$ , 78%) farblosen Feststoff.



$R_f = 0.21$  (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1).  **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta$  (ppm) = 1.99 (s, 6 H, 2× $\text{CH}_3$ ), 7.32–7.40 (m, 4 H, 4× $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.47–7.55 (m, 6 H, 6× $\text{H}_{\text{ar}}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta$  (ppm) = 15.1 (2× $\text{CH}_3$ ), 126.9 (2× $\text{C}_q$ ), 128.8 (4×CH), 129.0 (4×CH), 129.3 (2×CH), 132.7 (2× $\text{C}_q$ ), 134.1 (2× $\text{C}_q$ ), 151.7 (2× $\text{C}_q$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2922 (vs), 1526 (s), 1446 (vs), 1382 (vs), 1365 (s), 1251 (vs), 1107 (vs), 1073 (vs), 1029 (vs), 1002 (vs), 929 (vs), 885 (vs), 824 (vs), 768 (s), 725 (vs), 707 (s). **MS (ESI, 100 °C):**  $m/z$  (%) = 349 (23) [ $\text{M}+1$ ]<sup>+</sup>, 348 (100) [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>, 331 (17) [ $\text{M}-\text{OH}$ ]<sup>+</sup>, 320 (19), 257 (17), 256 (16), 255 (10), 254 (14), 253 (11), 252 (10), 241 (15), 240 (14), 239 (27), 228 (11), 58 (11). **HRMS:**  $m/z$  [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ <sup>+</sup>: 348.1105, gefunden: 348.1103.

**2,5-Dimethyl-3,6-di(naphthalen-1-yl)benzol-1,4-diamin (121)**

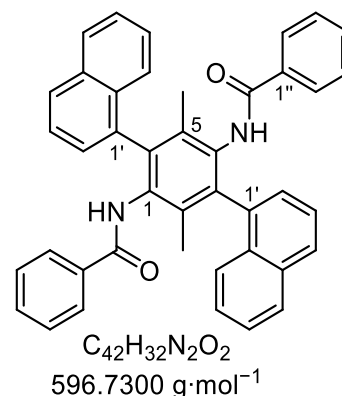
**ASV 3**, nach Herzog et al.<sup>[87c]</sup>: 80 mg 2,5-Dibrom-3,6-dimethylbenzol-1,4-diamin (**110**; 272  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), 166 mg 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(naphthalen-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**120a**; 653  $\mu\text{mol}$ , 2.40 Äq.), 355 mg  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.09 mmol, 4.00 Äq.), 11.2 mg SPhos (27  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%), 3.1 mg  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (14  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%), 7 mL Dioxan/ $\text{H}_2\text{O}$  (6:1); 80 °C, 64 h. Die Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 6:1 mit 2%  $\text{Et}_3\text{N}$ ) lieferte 44.8 mg (115  $\mu\text{mol}$ , 42%) gelbes Pulver.



$R_f = 0.28$  und  $0.34$  (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 6:1 mit 2%  $\text{Et}_3\text{N}$ ).  **$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 1.73 (s, 6 H, 2× $\text{CH}_3$ ), 3.02 (bs, 4 H, 2× $\text{NH}_2$ ), 7.43–7.48 (m, 2 H, 2× $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.48–7.52 (m, 2 H, 2× $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.53–7.57 (m, 2 H, 2× $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.61–7.66 (m, 2 H, 2× $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.68 d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2 H, 2× $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.91–8.00 (m, 4 H, 4× $\text{H}_{\text{ar}}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  (ppm) = 14.7 (2× $\text{CH}_3$ ), 119.9 (2× $\text{C}_q$ ), 125.8 (2×CH), 126.0 (2× $\text{C}_q$ ), 126.1 (2×CH), 126.1 (2×CH), 126.3 (2×CH), 127.7 (2×CH), 127.9 (2×CH), 128.3 (2×CH), 132.3 (2× $\text{C}_q$ ), 134.1 (2× $\text{C}_q$ ), 134.9 (2× $\text{C}_q$ ), 137.1 (2× $\text{C}_q$ ). Neben diesen sind weitere Signale sehr geringer Intensität sichtbar, die vermutlich auf das Vorliegen von Rotameren zurückgeführt werden können. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3445 (w), 3363 (w), 3041 (w), 2997 (w), 2993 (w), 2921 (w), 2854 (w), 1735 (w), 1604 (w), 1589 (w), 1577 (w), 1504 (w), 1446 (w), 1418 (m), 1390 (w), 1377 (w), 1300 (w), 1285 (w), 1239 (w), 1213 (w), 1200 (w), 1166 (w), 1153 (w), 1108 (w), 1060 (w), 1041 (m), 1014 (w), 965 (w), 798 (vs), 779 (vs), 735 (m), 710 (w), 690 (w), 673 (w), 657 (w), 639 (m), 615 (m). **MS (ESI):**  $m/z$  (%) = 389 (31) [ $\text{M}+1$ ]<sup>+</sup>, 388 (100) [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>. **HRMS:**  $m/z$  [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$ : 388.1934, gefunden: 388.1916.

***N,N'*-(2,5-Dimethyl-3,6-di(naphthalen-1-yl)-1,4-phenylen)dibenzamid (122)**

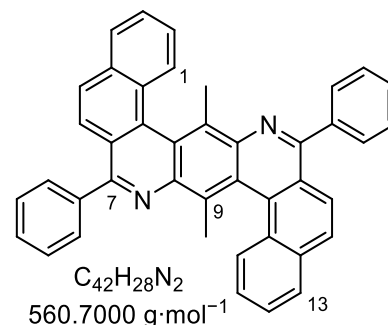
**ASV 4**, in THF: 100 mg 2,5-Dimethyl-3,6-di(naphthalen-1-yl)benzol-1,4-diamin (**121**, 257  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) und 157 mg  $\text{Et}_3\text{N}$  (215  $\mu\text{L}$ , 1.55 mmol, 6.03  $\text{\AA q.}$ ) in 10 mL wasserfreiem THF, 309 mg Benzoylchlorid (281  $\mu\text{L}$ , 2.20 mmol, 8.54  $\text{\AA q.}$ ) in 1 mL wasserfreiem THF; 0 °C, 1 h, dann RT, 5.5 h. Das Reaktionsgemisch wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) versetzt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  (2 $\times$ 50 mL) gewaschen und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Pentan/  $\text{Et}_2\text{O}$ , 1:0  $\rightarrow$  10:1  $\rightarrow$  4:1  $\rightarrow$  1:1  $\rightarrow$  1:3). Die Umkristallisation aus MeCN lieferte 32.4 mg (54.3  $\mu\text{mol}$ , 21%) farblosen kristallinen Feststoff.



$R_f$  = 9.46 (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 1:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm) = 1.74–1.80 (m, 6 H, 2 $\times$  $\text{CH}_3$ ), 7.25 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 4 H, 4 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.30–7.40 (m, 6 H, 6 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.48 (d,  $^3J$  = 6.9 Hz, 2 H, 2 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.51–7.59 (m, 6 H, 6 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.59–7.65 (m, 2 H, 2 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.90 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2 H, 2 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.92–8.01 (m, 2 H, 2 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.50 (s, 2 H, 2 $\times$  $\text{NHCO}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm) = 16.0 (2 $\times$  $\text{CH}_3$ ), 125.3 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 125.7 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 125.8 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 126.0 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 127.1 (4 $\times$  $\text{CH}$ ), 127.5 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 127.7 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 128.1 (4 $\times$  $\text{CH}$ ), 128.2 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 128.6 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 131.0 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 131.4 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 133.1 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 133.9 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 134.6 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 134.6 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 136.2 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 138.6 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3427 (vw), 3338 (vw), 3046 (vw), 2922 (vw), 1664 (m), 1579 (w), 1504 (w), 1478 (m), 1424 (w), 1271 (w), 1073 (w), 1031 (w), 892 (w), 800 (w), 778 (m), 754 (w), 716 (m). **MS (FAB)**:  $m/z$  (%) = 598 (32) [ $\text{M}+2$ ] $^+$ , 597 (73) [ $\text{M}+1$ ] $^+$ , 596 (43) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 307 (14), 105 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ ] $^+$ . **HRMS (FAB)**:  $m/z$  [ $\text{M}+1$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2$  $^+$ : 597.2537, gefunden: 597.2539.

**9,18-Dimethyl-7,16-diphenylbenzo[*k*]benzo[5,6]isoquinolino[3,4-*b*]-phenanthridin (123)**

**ASV 6**: 41.2 mg *N,N'*-(2,5-Dimethyl-3,6-di(naphthalen-1-yl)-1,4-phenylen)dibenzamid (**122**; 69.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ), 42.3 mg  $\text{POCl}_3$  (276  $\mu\text{mol}$ , 4.00  $\text{\AA q.}$ ), 3 mL  $\text{PhNO}_2$ ; 150 °C, 15 h. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (10 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 $\times$ 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 1:0  $\rightarrow$  10:1  $\rightarrow$  5:1  $\rightarrow$  1:1  $\rightarrow$  0:1) lieferte 32.1 mg (57.3  $\mu\text{mol}$ , 83%) gelbes Pulver.



$R_f$  = 0.42 (Hexan/ $\text{EtOAc}$ , 8:1).  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.02 (s, 6 H, 2 $\times$  $\text{CH}_3$ ), 7.54–7.65 (m, 8 H, 8 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.66–7.72 (m, 2 H, 2 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.97–8.02 (m, 4 H, 4 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.06 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4 H, 4 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.22 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 2 H, 2 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.35 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 2 H, 2 $\times$  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 20.8 (2 $\times$  $\text{CH}_3$ ), 123.6 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 124.2 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 124.3 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 126.5 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 127.8 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 127.9 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 128.5 (4 $\times$  $\text{CH}$ ), 128.6 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 129.0 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 129.8 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 130.5 (4 $\times$  $\text{CH}$ ), 130.6 (2 $\times$  $\text{CH}$ ), 131.6 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 133.0 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 133.6 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 140.0 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 141.5 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ), 159.0 (2 $\times$  $\text{C}_q$ ). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2915 (w), 1564 (w), 1463 (w), 1451 (w), 1439 (w), 1398 (w), 1388 (w), 1380 (w), 1316 (m), 1265 (w), 1187 (w), 1072 (w), 1028 (w), 1020 (w), 1001 (w), 904 (w), 826 (s), 805 (s), 776 (m), 769 (w), 754 (vs), 741 (vs), 697 (vs), 674 (m), 666 (w), 643 (m), 636 (m), 616 (w), 605 (w), 589 (w), 577 (w), 524 (s), 496 (w), 469 (w), 462 (w), 425 (w), 398 (w), 377 (w). **MS (ESI)**:  $m/z$  (%) = 563 (10) [ $\text{M}+3$ ] $^+$ , 562 (45) [ $\text{M}+2$ ] $^+$ , 561 (100) [ $\text{M}+1$ ] $^+$ , 274 (11). **HRMS (ESI)**:  $m/z$  [ $\text{M}+1$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{N}_2$  $^+$ : 561.2231, gefunden: 561.2276. **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) (nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )) = 268 (39,900), 354 (67,200), 422 (12,200), 443 (11,000). **Fluoreszenz** (THF):  $\lambda_{\text{ex}}$  (nm) = 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 500.

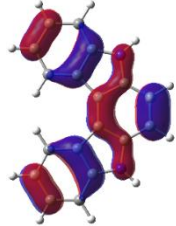
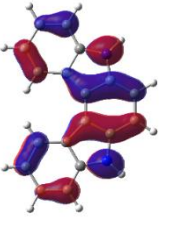
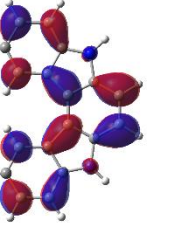
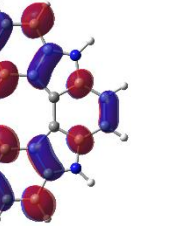
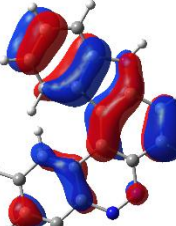
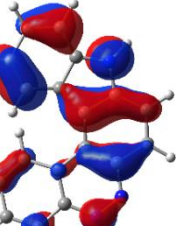
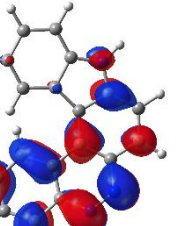
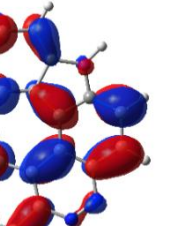
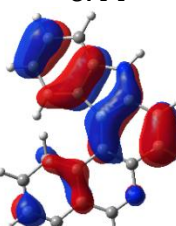
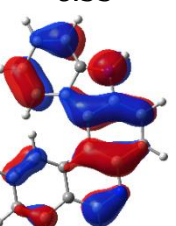
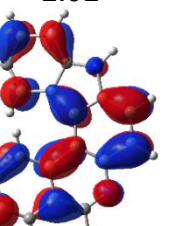
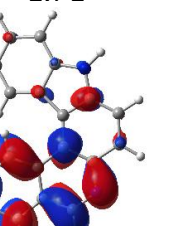
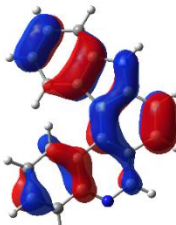
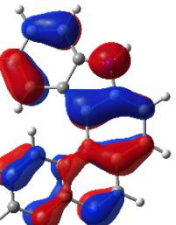
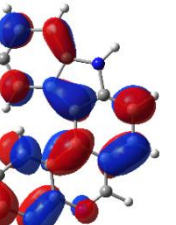
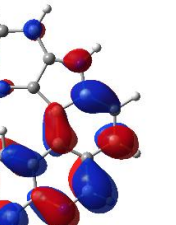
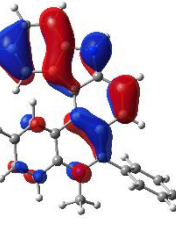
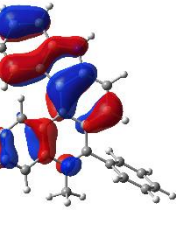
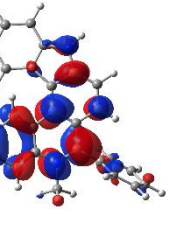
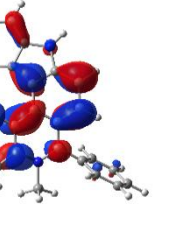
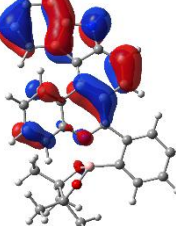
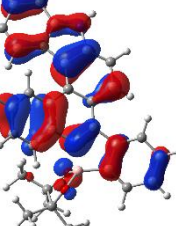
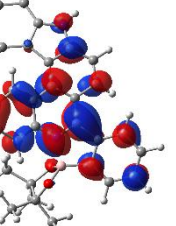
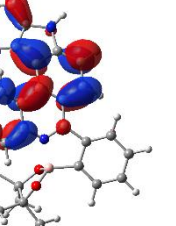
## 6. Appendix

## 6.1. Ergänzungen zu den Molekülgeometrien und elektronischen Strukturen

Tabelle A1: Berechnete Strukturparameter der Aza[5]helicene.

Verbindung	Interplanarwinkel		Torsionswinkel			$\Sigma\varphi$ [°]	$d$ [Å]
	$\vartheta_{AE}$ [°]	$\vartheta'_{AR}$ [°]	$\varphi_{abc}$ [°]	$\varphi'_{cde}$ [°]	$\varphi''_{ae}$ [°]		
<b>ICz-p2 (45)</b>	2.8	–	1.2	1.2	3.2	3.9	6.01
<b>CnCz (24)</b>	29.1	–	14.4	7.5	34.4	38.3	5.61
<b>[3,2-a]-IP 9a</b>	33.2	–	16.7	6.3	42.2	39.5	5.52
<b>9b</b>	34.4	–	17.4	5.7	40.9	43.0	5.51
<b>9c</b>	33.4	–	17.1	6.5	39.9	42.6	5.51
<b>9d</b>	32.9	–	16.7	6.6	39.4	42.2	5.52
<b>9e</b>	32.8	–	16.9	6.3	39.3	42.0	5.52
<b>9f</b>	34.3	–	17.4	6.1	40.6	43.1	5.52
<b>9g</b>	34.3	–	17.5	6.0	40.6	43.1	5.52
<b>9h</b>	35.4	57.8	18.0	6.0	41.3	43.8	5.53
<b>9i</b>	44.3	56.1	17.9	6.0	41.4	44.0	5.53
<b>9j</b>	35.4	57.0	18.0	6.0	41.2	43.8	5.52
<b>9k</b>	33.3	89.4	16.9	6.2	39.6	42.4	5.52
<b>9l</b>	35.2	44.5	17.8	6.1	41.1	43.7	5.53
<b>[2,3-k]-IP 22a</b>	32.0	–	17.1	7.4	38.5	41.9	5.52
<b>22b</b>	34.4	–	17.9	7.2	41.2	44.4	5.46
<b>22c</b>	32.4	–	17.1	7.6	39.0	42.4	5.51
<b>22d</b>	32.1	–	17.3	7.4	38.6	42.0	5.52
<b>22e</b>	32.1	–	16.6	7.6	38.6	41.9	5.52
<b>22f</b>	33.2	–	16.7	7.4	39.8	42.9	5.51
<b>22g</b>	33.2	–	16.9	7.3	39.9	43.1	5.51
<b>22h</b>	31.7	60.9	19.9	7.2	37.9	41.7	5.50
<b>22i</b>	31.6	39.7	19.3	7.1	37.8	41.6	5.49
<b>22j</b>	31.7	41.2	18.9	7.2	37.9	41.7	5.50
<b>22k</b>	31.7	82.6	16.9	7.3	38.0	41.4	5.53
<b>22l</b>	31.6	79.1	18.1	7.3	38.0	41.6	5.51
<b>22m</b>	31.6	40.8	18.9	7.2	37.9	41.7	5.50
<b>22n</b>	32.2	65.0	16.2	7.5	38.7	41.9	5.53
<b>56</b>	34.6	23.1	18.5	7.7	41.3	44.5	5.49
<b>Boronat 60'</b>	34.8	37.5	22.8	6.6	40.6	44.6	5.46

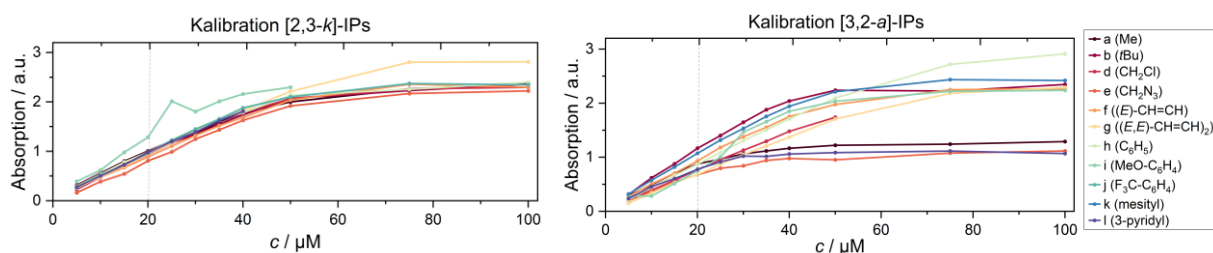
**Tabelle A2:** MO und zugehörige Energien der Aza[5]helicene (Isokonturwert 0.03 a.u.).

	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	$\Delta_{\text{LUMO-HOMO}}$
	[eV]				
<b>ICz-p2 (45)</b>					
	-5.94	-5.55	-1.32	-0.33	4.24
<b>CnCz (24)</b>					
	-6.44	-6.33	-2.02	-1.71	4.31
<b>[3,2-a]- IP (9)</b>					
	-6.28	-6.04	-1.60	-1.51	4.44
<b>[2,3-k]- IP (22)</b>					
	-6.30	-6.21	-1.61	-1.43	4.60
<b>N- methyl -IP 56</b>					
	-6.96	-6.93	-2.97	-2.31	3.96
<b>Boro- nat 60'</b>					
	-6.43	-6.34	-2.28	-1.76	4.06

**Tabelle A3:** Berechnete HOMO-LUMO-Lücken der [3,2-*a*]-IPs **9** und [2,3-*k*]-IPs **22**.

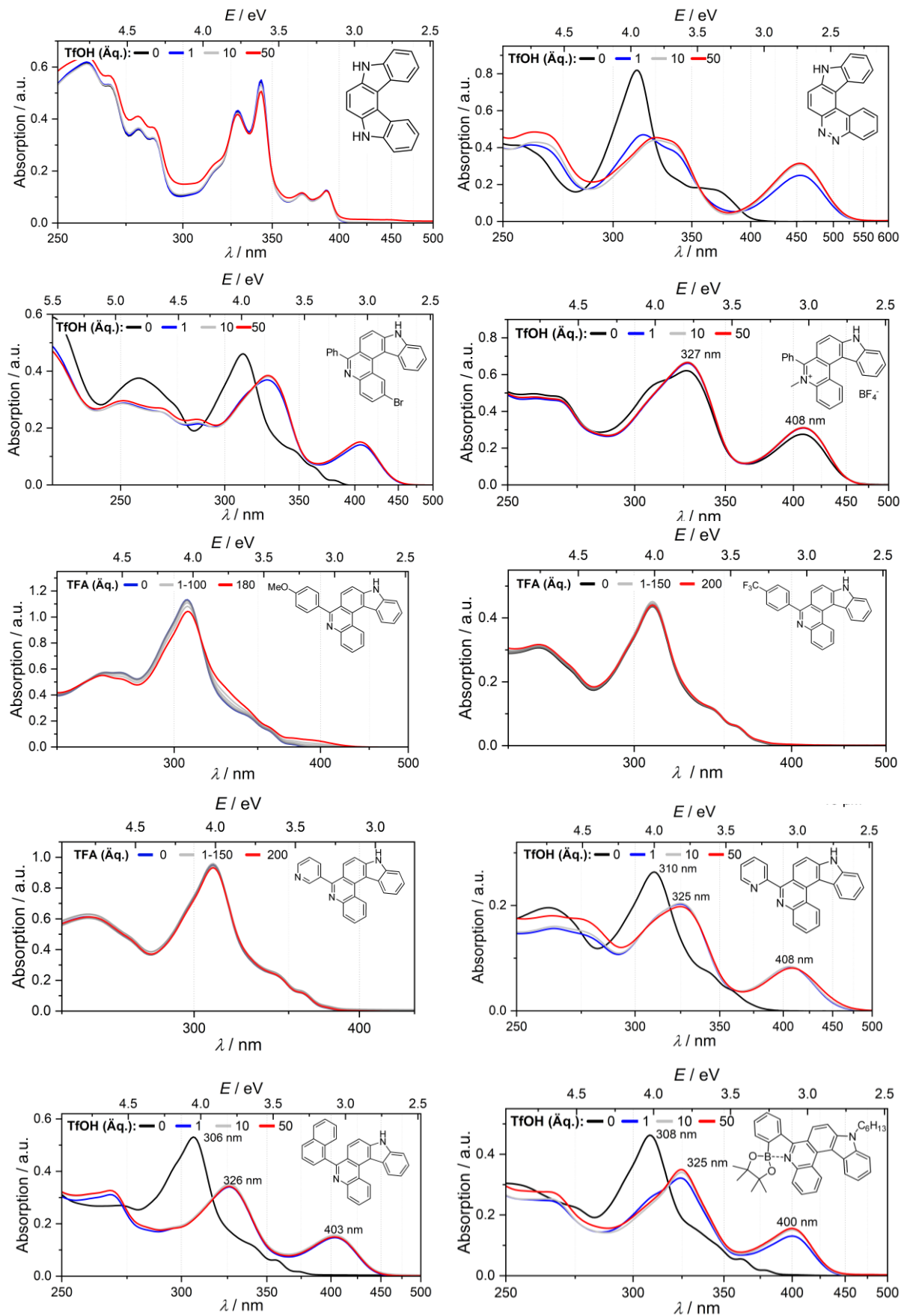
R	Verbindung	$\Delta_{\text{LUMO-HOMO}}$	Verbindung	$\Delta_{\text{LUMO-HOMO}}$
Me	<b>9a</b>	4.42 eV	<b>22a</b>	4.60 eV
Me, protoniert	<b>9a·H<sup>+</sup></b>	3.73 eV	<b>22a·H<sup>+</sup></b>	4.07 eV
<i>t</i> Bu	<b>9b</b>	4.44 eV	<b>22b</b>	4.61 eV
CF <sub>3</sub>	<b>9c</b>	4.51 eV	<b>22c</b>	4.51 eV
CH <sub>2</sub> Cl	<b>9d</b>	4.29 eV	<b>22d</b>	4.56 eV
CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	<b>9e</b>	4.41 eV	<b>22e</b>	4.59 eV
( <i>E</i> )-MeCH=CH	<b>9f</b>	4.03 eV	<b>22f</b>	4.44 eV
( <i>E,E</i> )-Me(CH=CH) <sub>2</sub>	<b>9g</b>	3.68 eV	<b>22g</b>	4.03 eV
Ph	<b>9h</b>	4.24 eV	<b>22h</b>	4.59 eV
4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>9i</b>	4.21 eV	<b>22i</b>	4.55 eV
4-F <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>9j</b>	4.12 eV	<b>22j</b>	4.51 eV
Mesityl	<b>9k</b>	4.43 eV	<b>22k</b>	4.60 eV
3-Pyridinyl	<b>9l</b>	4.19 eV	<b>22l</b>	4.55 eV
2-Pyridinyl	<b>9m</b>	4.23 eV	<b>22m</b>	4.59 eV
1-Naphthalenyl	<b>9n</b>	4.28 eV	<b>22n</b>	4.58 eV

## 6.2. Ergänzungen zur photophysikalischen Charakterisierung

**Abb. A1:** Kalibrationskurven der [2,3-*k*]-IPs **22** und [3,2-*a*]-IPs **9** (THF, 0–100  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ).**Tabelle A4:** Pearson R der Kalibrationskurven der IPs **22** und **9** für 0–20  $\mu\text{M}$  Lösungen in THF.

Verbindung	[3,2- <i>a</i> ]-IPs <b>9</b> Pearson R	[2,3- <i>k</i> ]-IPs <b>22</b> Pearson R
<b>a</b> , Me	0.9978	0.9986
<b>b</b> , <i>t</i> Bu	0.9997	1.000
<b>d</b> , CH <sub>2</sub> Cl	0.9996	0.9994
<b>e</b> , CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	0.9990	0.99989
<b>f</b> , ( <i>E</i> )-MeCH=CH	0.9992	0.9994
<b>g</b> , ( <i>E,E</i> )-Me(CH=CH) <sub>2</sub>	0.9995	0.9999
<b>h</b> , Ph	1.000	0.9990
<b>i</b> , 4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.9908	0.9991
<b>j</b> , 4-F <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.9992	0.9996
<b>k</b> , Mesityl	0.9980	-
<b>l</b> , 3-Pyridinyl	0.9965	0.9997

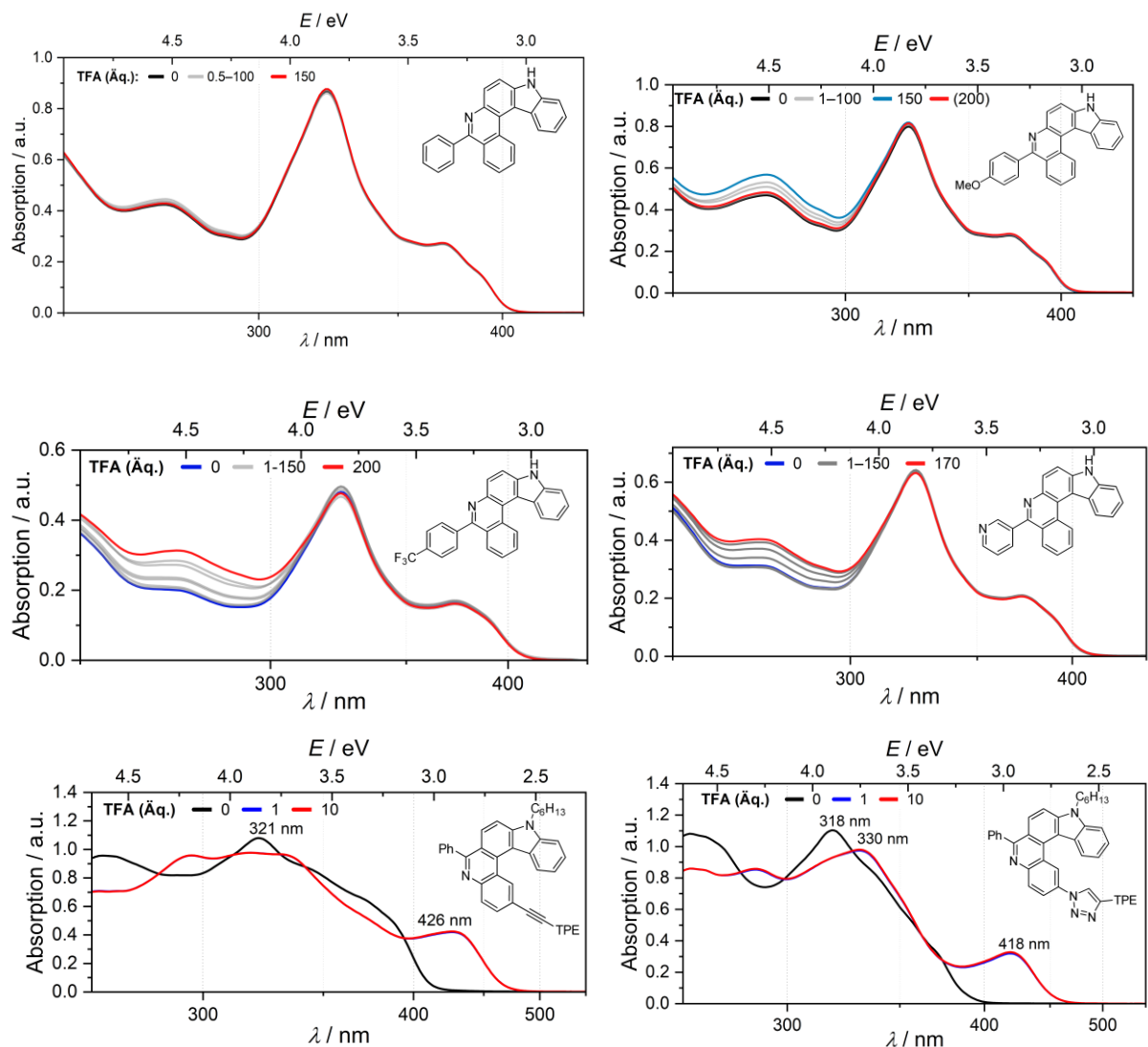
## 6. Appendix



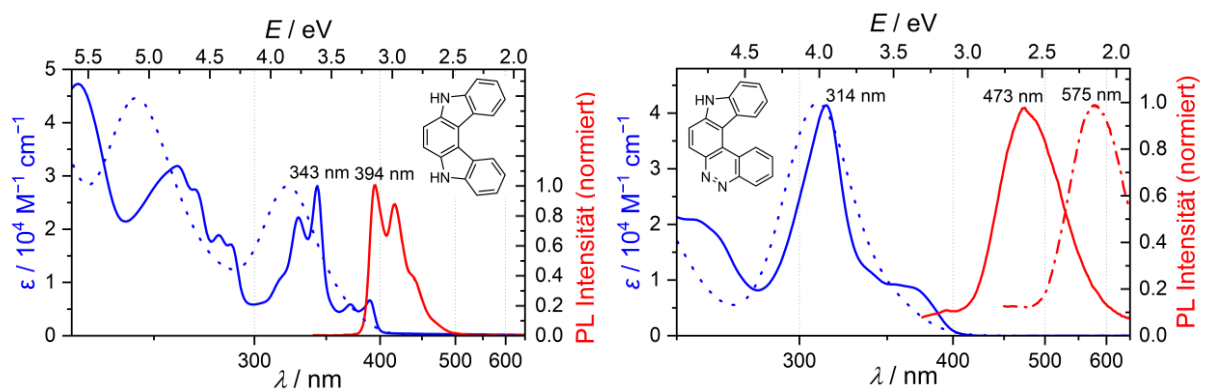
**Abb. A2:** UV/Vis-Absorptionsspektren von ICz-*p*2 (45), CnCz (24) und den [2,3-*k*]-IPs 22 bei Zugabe von TFA oder TfOH (THF, 10–20  $\mu$ M).



## 6. Appendix

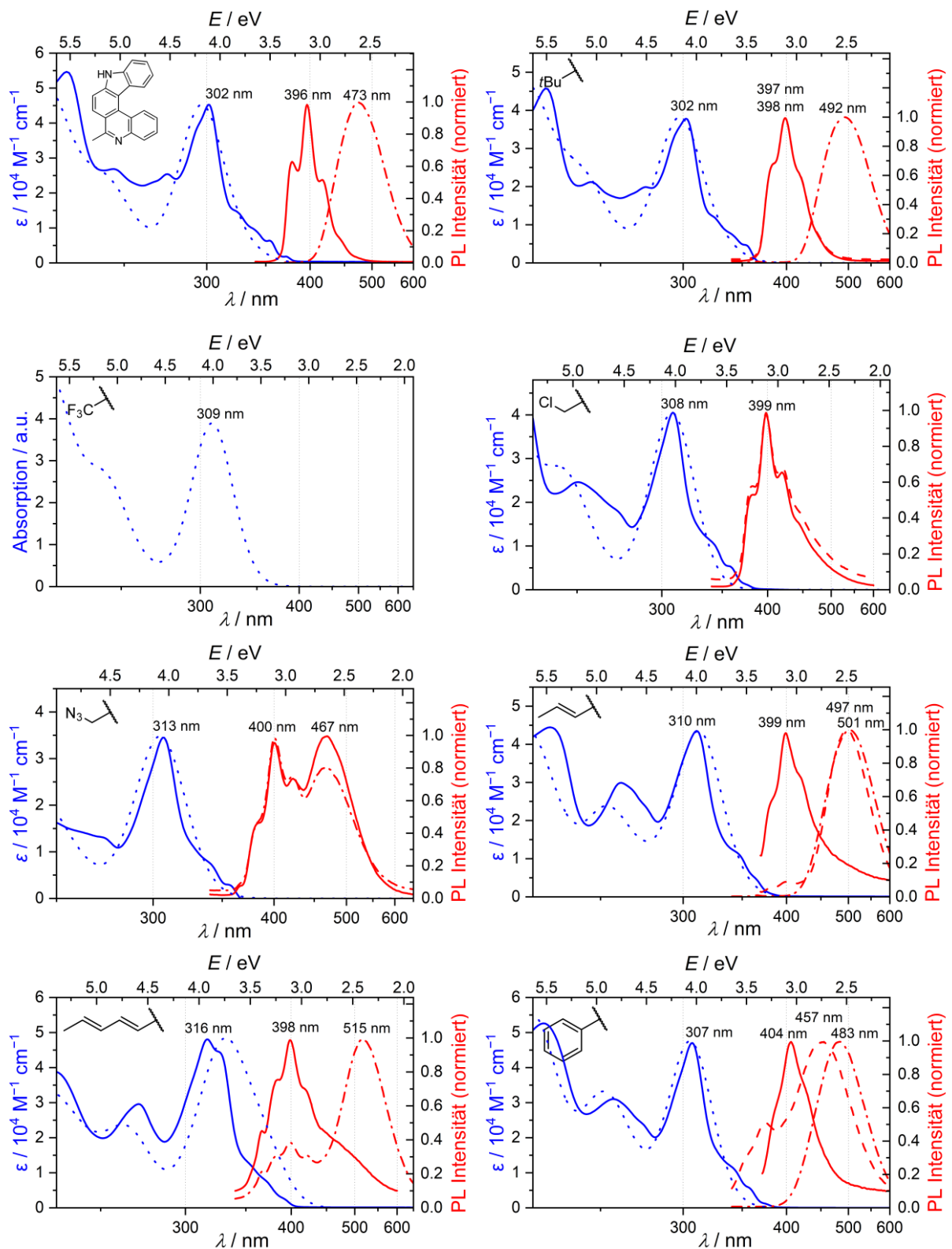


**Abb. A3:** UV/Vis-Absorptionsspektren der [3,2-*a*]-IPs **9** und Helicen-Konjugate **78** und **79** bei Zugabe von TFA (THF, 10–20  $\mu$ M).



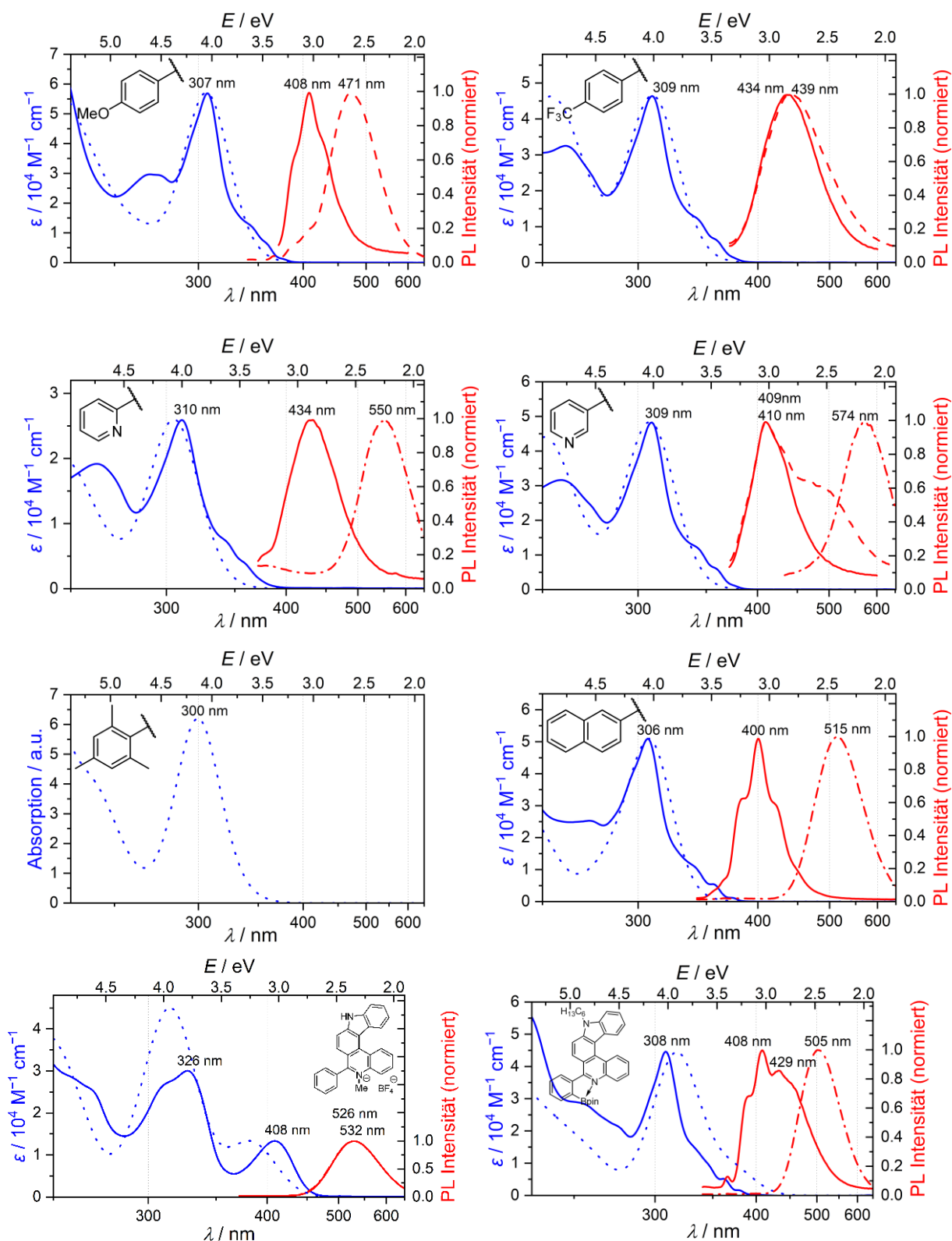
**Abb. A4:** UV/Vis-Absorptionsspektren (blaue Linie: gemessen in THF, gestrichelt: berechnet [PBE0-D3(B)]/def2-TZVP) und normierte Emissionsspektren (rote Linie: gemessen in THF, rot Strich-Punkt: gemessen in THF/TfOH;  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ) von ICz-*p*2 (**45**) und CnCz (**24**).

## 6. Appendix



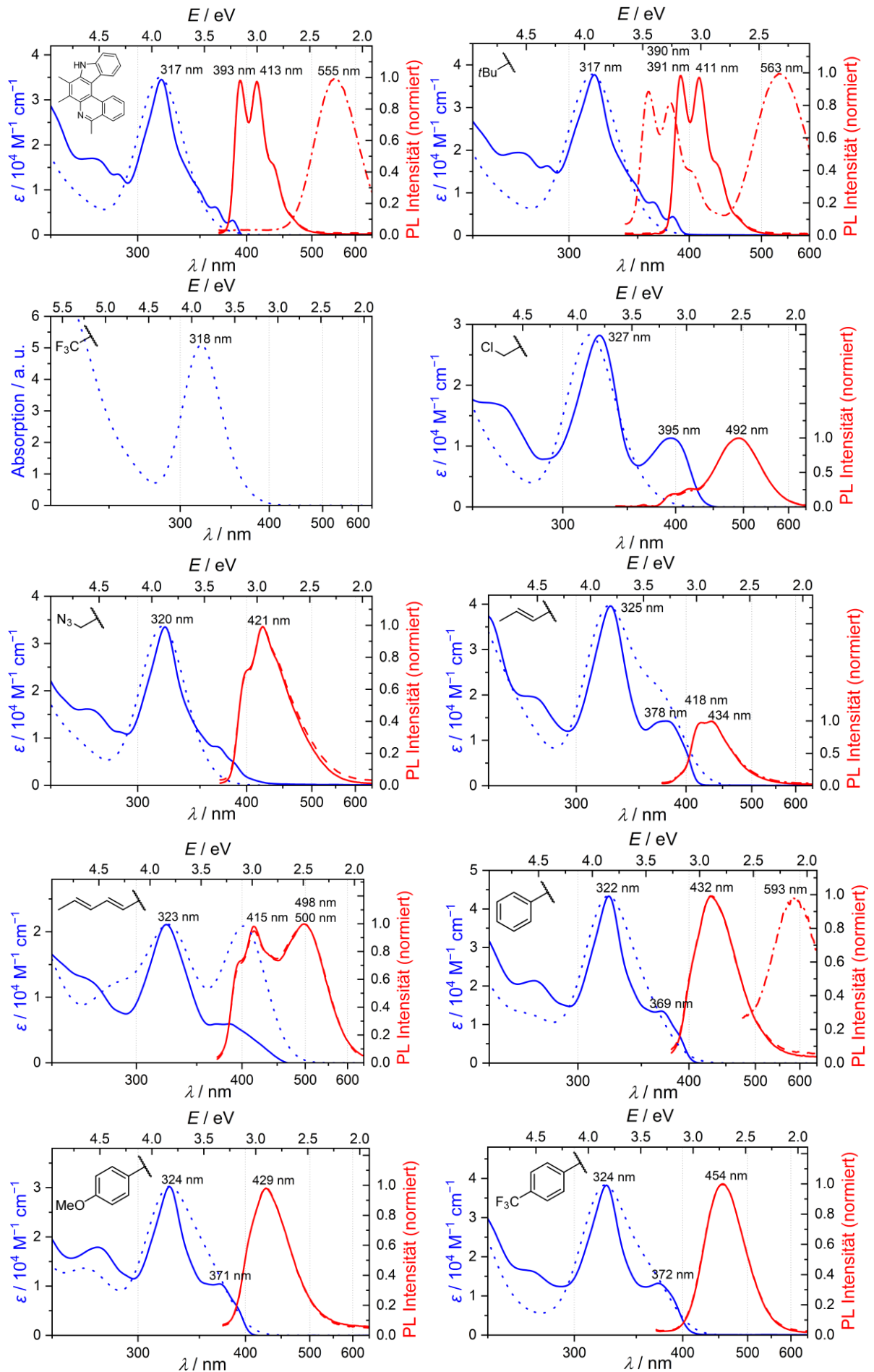


## 6. Appendix

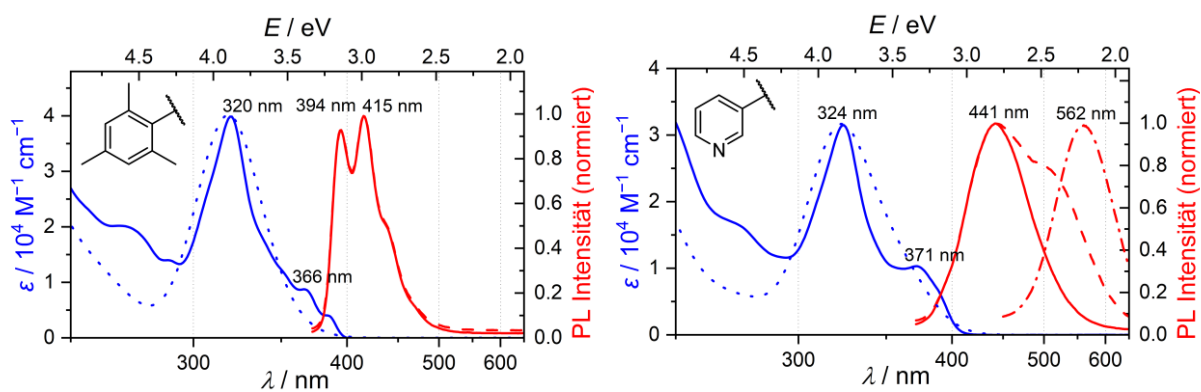


**Abb. A5:** UV/Vis-Absorptionsspektren (blaue Linie: gemessen in THF, gestrichelt: berechnet [PBE0-D3(B)]/def2-TZVP) und normierte Emissionsspektren (rote Linie: gemessen in THF, rot gestrichelt: gemessen in THF/TFA, rot Strich-Punkt: gemessen in THF/TfOH;  $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm) der [2,3-*k*]-IPs **22**, **56** und **60**.

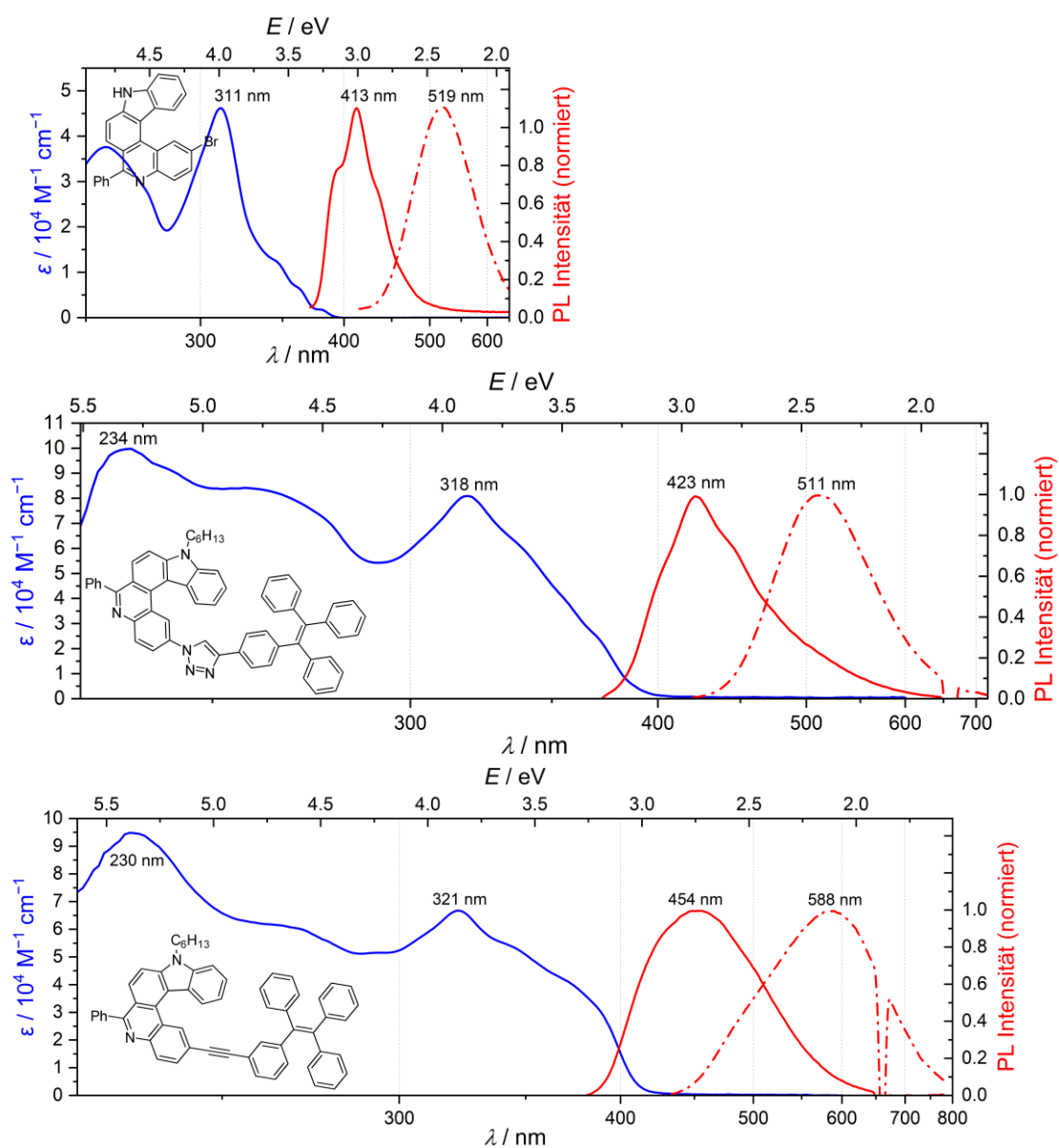
## 6. Appendix



## 6. Appendix



**Abb. A6:** UV/Vis-Absorptionsspektren (blaue Linie: gemessen in THF, gestrichelt: berechnet [PBE0-D3(B)]/def2-TZVP]) und normierte Emissionsspektren (rote Linie: gemessen in THF, rot gestrichelt: gemessen in THF/TFA, rot Strich-Punkt: in THF/TfOH;  $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm) der[3,2-*a*]-IPs **9**.



**Abb. A5:** UV/Vis-Absorptionsspektren (blaue Linie: gemessen in THF, gestrichelt: berechnet [PBE0-D3(B)]/def2-TZVP]) und normierte Emissionsspektren (rote Linie: gemessen in THF, rot Strich-Punkt: gemessen in THF/TfOH;  $\lambda_{\text{ex}} = 330$  oder 345 nm) des [2,3-*k*]-IPs **75** und der Helicen-TPE-Konjugate **78** und **79**.

## 6. Appendix

**Tabelle A5:** Photophysikalische Daten von ICz-*p2* (**45**) und CnCz (**24**), berechnet auf dem TD-DFT PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP Level mit impliziertem Lösungsmittelfeld (CPCM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); nur ausgewählte Übergänge >230 nm sind aufgeführt.

Verbindung	Absorbanz, berechnet (nm)	Oszillatorstärke <i>f</i>	Zuordnung [Exp. Abs. (nm)]	Übergang (S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> vertikal)
ICz- <i>p2</i> ( <b>45</b> )	357	0.0900	343 (max)	HOMO → LUMO (96%)
	321	0.4720	326, 343 (max)	H-1 → LUMO (95%)
	283	0.1469	-	HOMO → L+1 (94%)
CnCz ( <b>24</b> )	347	0.1197	-	H-1 → L+1 (12%), HOMO-LUMO (78%)
	315	0.1316	314 (max)	H-1 → LUMO (24%), HOMO → L+1 (67%)
	307	0.7244	314 (max)	H-1 → L+1 (81%), HOMO-LUMO (12%)

**Tabelle A6:** Photophysikalische Daten ausgewählter [3,2-*a*]-IPs **9**, berechnet auf dem TD-DFT PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP Level mit impliziertem Lösungsmittelfeld (CPCM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); nur ausgewählte Übergänge >230 nm sind aufgeführt.

Verbindung	Absorbanz, berechnet (nm)	Oszillatorstärke <i>f</i>	Zuordnung [Exp. Abs. (nm)]	Übergang (S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> vertikal)
<b>9a</b>	337	0.0246	-	H-1 → LUMO (30%), HOMO → L+1 (59%)
	316	0.7176	317 (max)	H-1 → LUMO (64%), HOMO → L+1 (33%)
	312	0.2190	317 (max)	H-1 → L+1 (72%), HOMO → LUMO (23%)
	241	0.2932	-	H-4 → LUMO (29%), HOMO → L+3 (52%)
	232	0.1905	230 (max)	H-4 → L+1 (41%), H-1 → L+3 (41%)
<b>9a·H<sup>+</sup></b>	406	0.0360	-	H-1 → LUMO (74%), HOMO → LUMO (21%)
	400	0.2124	-	H-1 → LUMO (20%), HOMO → LUMO (75%)
	336	0.0861	-	HOMO → L+1 (92%)
	324	0.3288	-	H-1 → L+1 (88%)
	313	0.2270	-	H-2 → LUMO (88%)
	254	0.2173	-	H-4 → LUMO (31%), H-3 → LUMO (18%), H-1 → L+2 (18%)
	233	0.4642	-	H-4 → LUMO (39%), H-1 → L+2 (46%)
	230	0.1833	-	H-5 → LUMO (44%), HOMO → L+3 (28%)
<b>9b</b>	336	0.0297	-	H-1 → LUMO (30%), HOMO → L+1 (66%)
	316	0.7676	317 (max)	H-1 → LUMO (66%), HOMO → L+1 (29%)
	311	0.1959	317 (max)	H-1 → L+1 (69%), HOMO → LUMO (25%)
	242	0.2837	-	H-4 → LUMO (20%), HOMO → L+3 (60%)
	233	0.1909	-	H-4 → L+1 (40%), H-1 → L+3 (44%)
<b>9f</b>	371 (Schulter)	0.3719	377 (max)	HOMO → LUMO (94%)
	366	0.0251	-	H-1 → LUMO (42%), HOMO → L+1 (55%)
	331	0.1834	-	H-1 → LUMO (55%), HOMO → L+1 (42%)

## 6. Appendix

	320	0.6588	325 (max)	H-1 → L+1 (93%)
	251	0.2156	-	H-5 → LUMO (19%), H-5 → L+1 (11%), H-4 → LUMO (52%)
	243	0.2919	-	H-4 → LUMO (15%), H-1 → L+3 (70%)
	225	0.3389	224 (max)	H-5 → LUMO (47%), H-4 → LUMO (11%)
<b>9h</b>	354	0.2654	-	HOMO → LUMO (78%)
	322	0.1903	322 (max)	H-1 → LUMO (56%), HOMO → L+1 (39%)
	319	0.7955	322 (max)	H-1 → L+1 (88%)
	274	0.1588	273 (Schulter)	H-2 → L+1 (30%), H → L+2 (46%)
<b>9i</b>	356	0.3121	-	HOMO → LUMO (66%), HOMO → L+1 (20%)
	322	0.1867	324 (max)	H-1 → LUMO (66%), HOMO → L+1 (26%)
	320	0.7472	324 (max)	H-1 → L+1 (85%)
	273	0.1976	275 (max)	HOMO → L+2 (66%), HOMO → L+3 (12%)
	234	0.3805	-	H-5 → LUMO (24%), H-5 → L+1 (14%), H-1 → L+4 (11%), HOMO → L+5 (27%)
<b>9j</b>	363	0.2763	-	H-1 → LUMO (12%), HOMO → LUMO (74%)
	327	0.1920	324 (max)	H-1 → LUMO (39%), HOMO → L+1 (57%)
	320	0.7823	-	H-1 → L+1 (91%)
	241	0.2942	275 (Schulter)	H-6 → LUMO (15%), H-5 → LUMO (55%), H-4 → L+1 (14%)
	235	0.3465	275 (Schulter)	H-1 → L+4 (10%), HOMO → L+5 (54%)
<b>9l</b>	357	0.2176	-	H-1 → LUMO (17%), HOMO → LUMO (59%), HOMO → L+1 (16%)
	325	0.1888	324 (Schulter)	H-1 → LUMO (47%), HOMO → L+1 (49%)
	320	0.7900	324 (Schulter)	H-1 → L+1 (90%)
	234	0.2775	-	H-2 → L+2 (17%), HOMO → L+5 (42%)

**Tabelle A7:** Photophysikalische Daten ausgewählter [2,3-*k*]-IPs **22**, berechnet auf dem TD-DFT PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP Level mit impliziertem Lösungsmittelfeld (CPCM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); nur ausgewählte Übergänge >230 nm sind aufgeführt.

Verbindung	Absorbanz, berechnet (nm)	Oszillatorstärke <i>f</i>	Zuordnung [Exp. Abs. (nm)]	Übergang (S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> vertikal)
<b>22a</b>	325	0.0968	-	H-1 → LUMO (75%), HOMO → L+1 (22%)
	297	0.7215	302 (max)	H-1 → LUMO (20%), HOMO → L+1 (73%)
	293	0.2665	302 (max)	H-2 → LUMO (11%), H-1 → L+1 (62%), HOMO → LUMO (20%)
	238	0.1831	245-275 (Schulter)	H-3 → L+1 (57%), HOMO → L+2 (21%)
<b>22a·H<sup>+</sup></b>	374	0.0525	-	H-1 → LUMO (70%), HOMO → LUMO (22%)
	370	0.1244	-	H-1 → LUMO (19%), HOMO → LUMO (68%)
	322	0.1339	-	H-1 → L+1 (17%), HOMO → L+1 (72%)
	315	0.5641	-	H-1 → L+1 (68%), HOMO → L+1 (15%)
	298	0.1111	-	H-2 → LUMO (90%)

## 6. Appendix

	257	0.2509	-	H-3 → LUMO (22%), H-2 → L+1 (61%)
	250	0.1277	-	H-3 → L+1 (20%), H-1 → L+2 (36%), HOMO → L+2 (24%)
<b>22b</b>	336	0.0133	-	H-1 → L+1 (23%), HOMO → LUMO (74%)
	299	0.6627	302 (max)	H-1 → LUMO (20%), HOMO → L+1 (74%)
	294	0.2645	302 (max)	H-2 → LUMO (10%), H-1 → L+1 (64%), HOMO → LUMO (22%)
	244	0.2680	245 (Schulter)	H-1 → L+2 (42%), HOMO → L+3 (19%)
	238	0.2265	-	H-4 → L+1 (28%), H-3 → L+1 (35%), HOMO → L+2 (19%)
<b>22f</b>	347	0.0088	-	H-1 → LUMO (30%), HOMO → LUMO (14%), HOMO → L+1 (45%)
	340	0.0640	-	H-1 → L+1 (25%), HOMO → LUMO (52%), HOMO → L+1 (12%)
	314	0.4340	310 (max)	H-1 → L+1 (63%), HOMO → LUMO (30%)
	312	0.5966	310 (max)	H-1 → LUMO (56%), HOMO → L+1 (40%)
	253	0.2952	261 (max)	H-3 → LUMO (17%), H-1 → H+2 (11%), HOMO → L+2 (64%)
	249	0.2004	-	H-1 → L+2 (63%), HOMO → L+3 (10%)
<b>22h</b>	330	0.0248	-	H-1 → LUMO (50%), HOMO → L+1 (40%)
	307	0.4953	307 (max)	H-1 → LUMO (40%), HOMO → L+1 (48%)
	303	0.6165	-	H-1 → L+1 (60%), HOMO → LUMO (30%)
	252	0.3201	-	H-3 → L+1 (27%), H-1 → L+2 (10%), HOMO → L+2 (38%)
<b>22i</b>	331	0.0724	-	H-1 → LUMO (49%), HOMO → L+1 (43%)
	309	0.4098	307 (max)	H-1 → LUMO (39%), HOMO → L+1 (49%)
	305	0.8060	307 (max)	H-1 → L+1 (66%), HOMO → LUMO (28%)
	267	0.1218	274 (max)	H-3 → LUMO (77%)
<b>22j</b>	334	0.0197	-	H-1 → L+1 (32%), HOMO → LUMO (54%)
	311	0.2976	-	H-1 → LUMO (27%), H-1 → L+1 (24%), HOMO → LUMO (18%), HOMO → L+1 (25%)
	308	0.7114	309 (max)	H-1 → LUMO (24%), H-1 → L+1 (37%), HOMO → LUMO (17%), HOMO → L+1 (18%)
	256	0.5787	-	H-3 → LUMO (56%), H-1 → L+2 (15%)
	250	0.2295	-	H-1 → L+3 (12%), HOMO → L+3 (72%)
<b>22l</b>	332	0.0150	-	H-1 → LUMO (18%), H-1 → L+1 (28%), HOMO → LUMO (38%), HOMO → L+1 (13%)
	309	0.3821	309 (max)	H-1 → LUMO (30%), H-1 → L+1 (17%), HOMO → LUMO (17%), HOMO → L+1 (29%)
	306	0.6748	309 (max)	H-1 → LUMO (19%), H-1 → L+1 (42%), HOMO → LUMO (21%), HOMO → L+1 (14%)
	251	0.3699	-	H-3 → LUMO (23%), HOMO → L+3 (42%)
	247	0.3251	-	H-4 → L+1 (10%), H-3 → L+1 (17%), H-1 → L+3 (30%)
<b>56</b>	388	0.0623	408 (max)	H-1 → LUMO (61%), HOMO → LUMO (33%)
	380	0.1992	408 (max)	H-1 → LUMO (31%), HOMO → LUMO (60%)
	322	0.0979	326 (max)	H-1 → L+1 (31%), HOMO → L+1 (56%)
	317	0.6098	-	H-1 → L+1 (52%), HOMO → L+1 (33%)
	305	0.1571	-	H-2 → LUMO (85%), H-1 → L+1 (10%)
	296	0.1324	-	H-3 → LUMO (92%)
<b>60'</b>	377	0.1230	-	HOMO → LUMO (88%)

## 6. Appendix

365	0.0889	-	H-1 → LUMO (79%), HOMO → L+1 (11%)
339	0.0216	-	H-3 → LUMO (61%), H-2 → LUMO (28%)
338	0.1334	-	H-3 → LUMO (31%), H-2 → LUMO (58%)
321	0.3111	-	H-1 → LUMO (11%), HOMO → L+1 (76%)
316	0.5948	317 (max)	H-1 → L+1 (76%)
311	0.148	-	H-4 → LUMO (87%)
296	0.1159	-	H-5 → LUMO (68%), H-2 → L+1 (23%)
257	0.1668	-	H-7 → LUMO (19%), H-1 → L+2 (21%), HOMO → L+2 (50%)
238	0.2548	-	HOMO → L+3 (56%)

**Tabelle A8:** Photophysikalische Daten der Aza[7]helicene **95**, **96** und **104** berechnet auf dem TD-DFT PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP Level mit impliziertem Lösungsmittelfeld (CPCM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); nur ausgewählte Übergänge >250 nm sind aufgeführt.

Verbindung	Absorbanz, berechnet (nm)	Oszillatorstärke <i>f</i>	Zuordnung [Exp. Abs. (nm)]	Übergang (S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> vertikal)
<b>95</b>	365	0.1465	374 (max)	H-1 → L+1 (12%), HOMO → LUMO (85%)
	328	0.4741	332 (max)	H-1 → L+1 (82%), HOMO → LUMO (11%)
	323	0.2546	-	H-1 → LUMO (41%), HOMO → L+1 (54%)
	315	0.2273	-	H-2 → LUMO (15%), HOMO → L+2 (71%)
	286	0.1387	-	H-3 → L+1 (75%)
<b>96</b>	337	0.4965		H-1 → LUMO (20%), HOMO → L+1 (62%), HOMO → L+2 (15%)
	329	0.2093		H-1 → L+1 (69%), HOMO → LUMO (22%)
	320	0.1443		H-1 → L+2 (77%)
	273	0.1057		H-5 → L+1 (20%), HOMO → L+3 (66%)
	259	0.3070		H-6 → LUMO (58%), H-1 → L+3 (20%)
	255	0.3017		H-7 → LUMO (17%), H-5 → L+1 (13%), H-2 → L+3 (27%)
<b>104</b>	393	0.1209	n. a.	HOMO → LUMO (97%)
	362	0.3708	n. a.	H-1 → LUMO (96%)
	303	0.1503	n. a.	H-1 → L+1 (95%)
	297	0.1916	n. a.	H-3 → LUMO (95%)

## 6. Appendix

### 6.3. Rechenraten

#### *Indolocarbazol (ICz-p2; 45)*

##### 45 [(M)-Enantiomer]

```
1\1\GINC-N0330\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C18H12N2\KA_PT6974\15-Jul-2024\0
\#\# opt=tight pbelpbe scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp empirica
ldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,-0.4085066864,-0.5164625
862,0.1027177197\H,0.0506313236,0.2403458153,5.0074310723\H,1.03675035
45,-0.0212034349,6.5117667456\H,1.4250577034,0.2779188576,8.9025238342
\H,4.3831207906,-2.8362260693,8.9028398198\H,1.5934715802,-2.358238616
8,0.5536081356\H,-1.5924751385,1.4935588305,3.7091104814\C,3.650997621
6,-2.2300875528,8.3816709199\C,2.9182861157,-1.2635534879,9.0435558612
\C,1.9815551733,-0.4788406201,8.3623959202\C,1.7565104617,-0.653277445
8,7.0095829497\C,2.5159291485,-2.0795076502,4.9341994363\C,-0.01938782
96,0.0686161321,3.9439465534\C,-0.9551190973,0.7733898326,3.2098644208
\C,-1.0923816933,0.5690695655,1.8326818309\C,-0.301764967,-0.348932787
3,1.1683469038\C,0.6357142859,-1.0573899468,1.9127314261\C,0.805662948
,-0.8626336694,3.3083741771\C,1.855095101,-1.763591223,3.726238411\C,2
.2524823917,-2.463743764,2.5640641661\C,3.2379150134,-3.4522494161,2.5
489097314\C,3.8680949096,-3.7743386894,3.7304323676\C,3.5024069481,-3.
091349197,4.8915733381\C,3.4225852424,-2.3988345122,7.0199664168\N,1.5
128809892,-2.0159067447,1.494310276\H,4.6348702337,-4.5393011373,3.758
8717312\H,3.4979943522,-3.9576282409,1.6264826121\C,2.470469736,-1.625
959498,6.3052834091\N,4.0216608282,-3.2665963222,6.1531618859\H,4.7457
729949,-3.9197469963,6.3932914138\H,-1.8323491104,1.1351557251,1.27869
70024\H,3.0756214604,-1.108842004,10.1047884603\Version=ES64L-G16RevC
.01\State=1-A\HF=-802.0905851\RMSD=2.077e-09\RMSF=7.901e-07\Dipole=0.9
15187,-1.1321731,-0.7967651\Quadrupole=-3.8074135,-4.5233169,8.3307304
,-11.4429389,4.5848719,2.3172204\PG=C01 [X(C18H12N2)]\@
```

##### 45 [Übergangszustand]

```
1\1\GINC-N1305\SP\RPBE1PBE\def2TZVP\C18H12N2\KA_PT6974\28-Oct-2024\0\
#\# sp scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersi
on=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,0,5.143138,0.164091,0.000011\H,0,
0.906342,-2.460238,-0.000007\H,0,-0.906343,-2.460238,-0.00001\H,0,-3.0
65753,-3.595199,-0.000004\H,0,-5.143138,0.164092,0.000011\H,0,3.408047
,2.30607,-0.000007\H,0,3.065752,-3.5952,-0.000003\C,0,-4.220043,-0.404
173,0.000007\C,0,-4.228402,-1.785803,0.000005\C,0,-3.032754,-2.512138,
-0.000002\C,0,-1.809214,-1.868661,-0.000004\C,0,-0.706478,0.519845,-0.
000004\C,0,1.809213,-1.868661,-0.000004\C,0,3.032753,-2.512138,-0.0000
02\C,0,4.228401,-1.785804,0.000005\C,0,4.220043,-0.404174,0.000006\C,0
,2.985961,0.237632,0.000002\C,0,1.756934,-0.472522,-0.000002\C,0,0.706
478,0.519845,-0.000004\C,0,1.357465,1.774965,-0.000002\C,0,0.688566,3.
000084,0.\C,0,-0.688566,3.000084,0.\C,0,-1.357464,1.774965,-0.000002\C
,0,-2.985961,0.237632,0.000002\N,0,2.718371,1.576034,0.000001\H,0,-1.2
42868,3.93103,0.000004\H,0,1.242868,3.931031,0.000003\C,0,-1.756935,-0
.472522,-0.000002\N,0,-2.71837,1.576034,0.000001\H,0,-3.408046,2.30607
1,-0.000008\H,0,5.175282,-2.313362,0.000008\H,0,-5.175283,-2.313362,0.
000008\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-802.0905632\RMSD=5.830e
-09\Dipole=0.000002,1.658116,-0.000006\Quadrupole=10.1828988,6.40274
81,-16.5856469,0.0000085,0.0000101,-0.0000187\PG=C01 [X(C18H12N2)]\@
```

##### 45 [S<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N1212\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C18H12N2\KA_PT6974\28-Oct
-2024\0\#\# opt def2tzvp pbelpbe TDA=(singlet,root=1,nstates=50) scrf=(
cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Re
quired\0,1\H,-5.1272,0.201262,-0.074748\H,-0.923826,-2.483208,0.15978
9\H,0.924167,-2.48304,-0.164354\H,3.105641,-3.59147,-0.142494\H,5.1270
56,0.201321,0.080033\H,-3.376597,2.307271,-0.089004\H,-3.105317,-3.591
647,0.141468\C,4.215361,-0.382676,0.038775\C,4.247352,-1.788399,-0.019
```



## 6. Appendix

051\C, 3.066069, -2.509365, -0.087019\C, 1.816947, -1.880789, -0.089519\C, 0.701587, 0.496664, 0.001761\C, -1.816749, -1.880921, 0.086995\C, -3.065866, -2.509509, 0.086567\C, -4.247298, -1.788495, 0.021751\C, -4.215422, -0.382755, -0.035662\C, -2.980105, 0.223654, -0.034225\C, -1.750634, -0.485138, 0.013611\C, -0.701605, 0.496632, -0.004048\C, -1.349282, 1.787814, -0.035214\C, -0.697488, 3.022132, -0.023674\C, 0.697341, 3.022148, 0.023343\C, 1.349185, 1.787851, 0.034235\C, 2.980052, 0.223738, 0.034809\N, -2.685471, 1.574623, -0.064637\H, 1.263871, 3.944209, 0.043616\H, -1.264067, 3.944184, -0.042941\C, 1.750672, -0.485061, -0.015215\N, 2.685344, 1.574691, 0.065147\H, 3.3764, 2.307347, 0.091174\H, -5.200057, -2.303333, 0.022486\H, 5.200109, -2.30324, -0.017915  
\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-802.0863579\RMSD=7.331e-09\RM  
SF=6.996e-06\Dipole=-0.0001352, 2.0737318, 0.0022094\PG=C01 [X(C18H12N2)]

### 45 [T<sub>1</sub>]

1\1\GINC-N1038\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C18H12N2\KA\_PT6974\13-Nov-2024\0\#\# opt def2tzvp pbelpbe TDA=(triplets,nstates=10) scrf=(cpcm, solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Required  
\0, 1\H, 0.0484847486, -0.0076473901, -0.011554225\H, -0.0529434828, -0.0044098801, 4.9774315032\H, 0.9674945077, 0.0214667579, 6.5631007059\H, 1.1884314758, 0.0244599085, 8.9988664068\H, 5.3114017563, -1.1691740613, 8.7109228025\H, 2.685745257, -0.6455022671, 0.3776128644\H, -2.0793182188, 0.4778651946, 3.69563921\C, 4.3655728557, -0.9184497697, 8.2451008775\C, 3.2396574414, -0.5730929449, 9.0167229819\C, 2.0466653499, -0.2470880425, 8.3942955915\C, 1.9137336392, -0.2553331037, 7.0033717013\C, 3.2693149245, -0.7241624829, 4.8058798383\C, -0.0006821917, 0.0042990402, 3.8989984424\C, -1.1578299563, 0.2713243252, 3.1627136786\C, -1.1584475617, 0.2770660971, 1.7781955099\C, 0.0279067826, 0.0011795611, 1.0719326394\C, 1.1577371498, -0.2605825594, 1.806616084\C, 1.1983204837, -0.2632912372, 3.2261799348\C, 2.5419288534, -0.5745092729, 3.6049254965\C, 3.2803312179, -0.7719512795, 2.3750439642\C, 4.6321843064, -1.1198941817, 2.2806461314\C, 5.3436469385, -1.2973964124, 3.4683928703\C, 4.6617614165, -1.0989842822, 4.6738580226\C, 4.2225233688, -0.921936824, 6.8796993376\N, 2.4313852057, -0.5691747527, 1.3492165413\H, 6.389797489, -1.5734290832, 3.469626412\H, 5.0982163267, -1.2500234246, 1.3129131269\C, 3.0122047463, -0.6050017775, 6.2077651873\N, 5.1760816565, -1.2117095562, 5.9135827245\H, 6.1318182546, -1.4603608907, 6.1117714416\H, -2.0699389436, 0.4881623769, 1.2330310268\H, 3.3140417667, -0.5592043323, 10.0969343226\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-802.0850023\RMSD=8.929e-09\RMSF=1.705e-05\Dipole=1.6637371, -0.4468576, -1.0633585\PG=C01 [X(C18H12N2)]\@

### 45-H<sup>+</sup> [Protoniert]

1\1\GINC-N0301\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C18H13N2(1+)\KA\_PT6974\14-Oct-2024\0\#\# opt=tight scrf=(cpcm, solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe  
\Title Card Required\1, 1\H, -5.1397372479, 0.1344961247, -0.0691886885\H, -0.8809854636, -2.4347493741, 0.162517356\H, 0.9054091503, -2.4736459477, -0.1753645109\H, 3.062651919, -3.5990229168, -0.1655763019\H, 5.130992014, 0.1568021267, 0.0841339593\H, -3.2231662248, 2.0998481959, 0.7096868808\H, -3.0284326103, -3.5955252087, 0.1657456448\C, 4.2104838768, -0.4130708941, 0.0394170984\C, 4.2202358338, -1.7918707447, -0.0273737003\C, 3.0266138514, -2.5182716534, -0.1001891157\C, 1.8024990616, -1.8791726896, -0.0951912705\C, 0.703979666, 0.5135609078, 0.0032244815\C, -1.7889763558, -1.8582892915, 0.0907842977\C, -3.0128187081, -2.5142072943, 0.1018019697\C, -4.2135372743, -1.8185360222, 0.0368859225\C, -4.2159859466, -0.4298452987, -0.0302838792\C, -2.9897046668, 0.1843698645, -0.0384531585\C, -1.7624105658, -0.4710433324, 0.0087806839\C, -0.6990657205, 0.5374036835, -0.0112874451\C, -1.3093235631, 1.7878562644, -0.0365369655\C, -0.6689544734, 3.0107644154, -0.0155848998\C, 0.7109082074, 3.0035868121, 0.0345803248\C, 1.3655979063, 1.7752993241, 0.0417019739\C, 2.9741194017, 0.2232233307, 0.0400622389\N, -2.7687708735, 1.6325340392, -0.0801845055\H, 1.2697738144, 3.9303757861, 0.0613787121\H, -1.2234436053, 3.9407629728, -0.0321747931\C, 1.7500191048, -0.4845209411, -0.0126874702\N, 2.7112431256, 1.5664034799, 0.0755185086\H, 3.4061809739, 2.2930078316, 0.0975131975\H, -5.1537194406, -2.3552409981, 0.04

## 6. Appendix

```
61748071\H,5.1673527299,-2.3186654579,-0.0312131072\H,-3.1627946362,2.0446656659,-0.9315577356\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-802.4577651\RMSD=4.959e-09\RMSF=2.733e-06\Dipole=-3.3599902,2.8620023,-0.0732637\Quadrupole=25.8770811,4.5127745,-30.3898556,-4.5126886,1.0204521,-0.3040552\PG=C01 [X(C18H13N2)]\@
```

### Cinnolinocarbazol (CnCz; 24)

#### 24 [(M)-Enantiomer]

```
1\1\GINC-N1021\SP\RPBE1PBE\def2TZVP\C18H11N3\KA_PT6974\28-Oct-2024\0\\# sp scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,0,-4.943311,-0.921124,0.441768\H,0,-0.29851,-1.952308,-0.900582\H,0,0.867134,-2.323086,0.654868\H,0,2.99847,-3.498887,0.779943\H,0,5.143292,0.084119,-0.218844\H,0,-1.996388,-3.706044,-0.960582\C,0,4.212332,-0.446379,-0.05775\C,0,4.193514,-1.79274,0.249766\C,0,2.986121,-2.451602,0.502569\C,0,1.775899,-1.789843,0.414997\C,0,0.729981,0.589262,-0.063054\C,0,-1.295121,-1.741223,-0.543183\C,0,-2.257364,-2.719045,-0.596991\C,0,-3.576758,-2.450445,-0.200827\C,0,-3.924214,-1.181241,0.181177\C,0,-2.958103,-0.160891,0.205371\C,0,-1.607805,-0.447116,-0.091437\C,0,-0.683791,0.641642,-0.000933\C,0,-1.285993,1.917088,0.111691\C,0,-0.534767,3.107414,-0.023002\C,0,0.809651,3.064319,-0.243443\C,0,1.427582,1.804993,-0.237265\C,0,2.99286,0.215437,-0.128046\H,0,1.394534,3.966921,-0.371837\H,0,-1.068558,4.04704,0.047797\C,0,1.749488,-0.436661,0.05885\N,0,2.761983,1.552509,-0.323676\H,0,3.475828,2.255506,-0.408871\H,0,-4.321449,-3.236679,-0.230722\H,0,5.127013,-2.338863,0.317359\N,0,-3.413267,1.106623,0.472501\N,0,-2.62002,2.095952,0.36814\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-856.1573104\RMSD=4.372e-09\Dipole=2.7452314,-0.551449,-0.5703985\Quadrupole=1.3061509,7.8703496,-9.1765005,17.9833331,0.9143437,-2.0906557\PG=C01 [X(C18H11N3)]\@
```

#### 24 [Übergangszustand]

```
1\1\GINC-N1617\SP\RPBE1PBE\def2TZVP\C18H11N3\KA_PT6974\28-Oct-2024\0\\# sp scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,0,5.070512,-0.785768,-0.000011\H,0,0.345267,-2.135418,0.000035\H,0,-1.128485,-2.556228,-0.000112\H,0,-3.273645,-3.534574,-0.000094\H,0,-5.177334,0.308476,0.000058\H,0,2.068204,-3.850796,0.000088\C,0,-4.291671,-0.316076,0.000026\C,0,-4.375419,-1.690769,-0.000011\C,0,-3.207364,-2.453198,-0.000058\C,0,-1.955158,-1.86749,-0.000063\C,0,-0.729192,0.536371,-0.000007\C,0,1.372474,-1.842113,0.000035\C,0,2.350386,-2.804478,0.00006\C,0,3.704295,-2.444583,0.000044\C,0,4.039024,-1.117104,0.000004\C,0,3.042211,-0.126403,-0.000017\C,0,1.669744,-0.471898,-0.000002\C,0,0.705224,0.596596,-0.000015\C,0,1.304459,1.887074,-0.000022\C,0,0.555048,3.083569,0.000001\C,0,-0.800308,3.044905,0.000033\C,0,-1.407111,1.783901,0.000025\C,0,-3.027187,0.259041,0.00002\H,0,-1.405361,3.943527,0.000061\H,0,1.106308,4.015067,-0.000003\C,0,-1.80623,-0.46925,-0.000017\N,0,-2.747606,1.592847,0.000044\H,0,-3.430497,2.330581,0.000056\H,0,4.473202,-3.207633,0.000062\H,0,-5.343482,-2.177133,-0.000007\N,0,3.496019,1.165125,-0.000048\N,0,2.656725,2.116503,-0.000047\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-856.1511056\RMSD=6.739e-09\Dipole=-2.8096155,-0.5513175,0.0000705\Quadrupole=1.5355141,8.6378931,-10.1734072,-18.3406765,0.0000771,0.0003684\PG=C01 [X(C18H11N3)]\@
```

#### 24 [S<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N0932\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C18H11N3\KA_PT6974\14-Oct-2024\0\\# opt tda=(nstates=50,root=1,singlet) scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe\\Title Card Required\\0,1\H,-4.952667582,-0.9648865497,-0.596666526\H,-0.3585478531,-1.853156876,1.0330001912\H,0.7446281166,-2.3085711076,-0.6121575145\H,2.8260835605,-3.5730139928,-0.7635112747\H,5.1273582679,-0.0688555969,0.1669031979\H,-2.0381462
```

## 6. Appendix

568,-3.6490307512,1.0620904055\C,4.172928526,-0.5620015578,0.023820055  
1\C,4.0964370416,-1.9086673441,-0.2724105067\C,2.8604108589,-2.5226175  
329,-0.4993706861\C,1.6797020004,-1.810001916,-0.3988512853\C,0.730002  
9466,0.6141515618,0.0583074744\C,-1.3465910941,-1.660852338,0.63874407  
06\C,-2.3009793304,-2.6755539507,0.667459966\C,-3.5824453759,-2.437843  
5074,0.1788606919\C,-3.9447429381,-1.1826795966,-0.2674797263\C,-2.993  
7438858,-0.1498544608,-0.2401783341\C,-1.6290156629,-0.3999115578,0.13  
1283077\C,-0.6765473207,0.7009759328,0.0114225895\C,-1.2201537508,2.01  
79864542,-0.0956158848\C,-0.4398947845,3.1807695355,0.0446528518\C,0.9  
135944914,3.0771151647,0.2405863256\C,1.4835027566,1.8060035807,0.2196  
74704\C,2.9821470748,0.1522173557,0.1069941904\H,1.5280540235,3.960431  
2684,0.367488059\H,-0.930293831,4.1443932518,-0.0043243915\C,1.7119254  
618,-0.4529504549,-0.0584244276\N,2.8135640694,1.4948802939,0.29807817  
96\H,3.5583922799,2.1677738443,0.3522161109\H,-4.3164866454,-3.2357610  
18,0.1741341897\H,5.0072111126,-2.4914883082,-0.3487919558\N,-3.281529  
1431,1.1300266061,-0.5177626219\N,-2.5544331336,2.1052035673,-0.319542  
1946\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-856.0996414\RMSD=9.046e-0  
9\RMSF=7.694e-06\Dipole=1.7111305,0.4931225,0.2154351\PG=C01 [X(C18H11  
N3)]\@

### 24 [T<sub>1</sub>]

1\1\GINC-N0233\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C18H11N3\KA\_PT6974\13-Nov  
-2024\0\#\# opt def2tzvp pbelpbe TDA=(triplets,nstates=10) scrf=(cpcm,s  
olvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required  
\0,1\H,-4.9047473869,-1.0486252477,0.6159267278\H,-0.3073056458,-1.85  
67356508,-1.0267405449\H,0.7989776135,-2.2817698825,0.6561031221\H,2.9  
115714899,-3.5034110181,0.7952998444\H,5.129553155,0.043145531,-0.1767  
077246\H,-1.9751220391,-3.6524025454,-1.1338463123\C,4.1867159089,-0.4  
677977319,-0.0217668184\C,4.1397885818,-1.8145638605,0.2838247174\C,2.  
9199150046,-2.4541468873,0.5255420195\C,1.7233891354,-1.7676226658,0.4  
329005403\C,0.721803426,0.6265727503,-0.0329478102\C,-1.299848487,-1.6  
827714958,-0.6358504388\C,-2.2472887975,-2.6954461464,-0.7052878013\C,  
-3.5338078432,-2.488148173,-0.2245227187\C,-3.8958080121,-1.248268261,  
0.2768043593\C,-2.955036171,-0.2261739764,0.3028538427\C,-1.6124667627  
,-0.4408094443,-0.0929263267\C,-0.6811623752,0.6817741654,0.0400596063  
\C,-1.2726458099,1.9709830392,0.0979224498\C,-0.5311911439,3.147329591  
9,-0.1072344106\C,0.8271884165,3.0865322924,-0.2917591096\C,1.43947015  
29,1.8356928141,-0.2250109627\C,2.9811586703,0.2190671805,-0.100207789  
6\H,1.4117464583,3.9844278637,-0.4510045881\H,-1.0533968688,4.09573492  
93,-0.1019216676\C,1.7277022274,-0.4138394401,0.0835677587\N,2.7752803  
722,1.5575574645,-0.3049259265\H,3.501768133,2.2461995407,-0.396080329  
1\H,-4.2653694819,-3.2863942705,-0.264513809\H,5.0631159589,-2.3774621  
252,0.3555162186\N,-3.2334366278,1.0380337199,0.7841430982\N,-2.630248  
2517,2.0279859399,0.2485427837\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=  
-856.1238387\RMSD=9.207e-09\RMSF=2.361e-05\Dipole=2.0003101,0.0150082,  
-0.4794867\PG=C01 [X(C18H11N3)]\@

### 24-H<sup>+</sup> [Protoniert]

1\1\GINC-N0907\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C18H12N3(1+)\KA\_PT6974\16-Oct-20  
24\0\#\# opt pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empir  
icaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\1,1\H,4.9436236152,-0.88445  
00804,-0.4343418602\H,0.2859550466,-1.9191635945,0.9087277458\H,-0.847  
5192899,-2.3096374592,-0.6884848192\H,-2.9675894344,-3.5016964256,-0.8  
125995551\H,-5.1438121474,0.0514457965,0.2229438368\H,1.9955347698,-3.  
6645463079,0.9615401145\C,-4.2092255386,-0.4696594991,0.0555385416\C,-  
4.1763199691,-1.8138898655,-0.2624149521\C,-2.9642432982,-2.457177802,  
-0.5260466642\C,-1.7588370042,-1.7860211285,-0.438334321\C,-0.74300804  
34,0.6031099696,0.0553948094\C,1.282132073,-1.7040229999,0.5550027662\C,  
2.2491806342,-2.6749269027,0.6025424009\C,3.5677564597,-2.4002279733  
,-0.2044421678\C,3.9215276603,-1.1330175558,-0.1740926642\C,2.938444785  
7,-0.1362650112,-0.1882800161\C,1.5871077447,-0.4075410301,0.107534164  
6\C,0.6558724579,0.6745918523,0.0123834567\C,1.2396972436,1.9846154954

## 6. Appendix

```
, -0.0891450423\C, 0.4660174297, 3.1703682131, 0.0551715254\C, -0.869616877  
1, 3.0930529055, 0.2690797057\C, -1.4623986352, 1.8151685462, 0.2427854827\  
C, -2.995694831, 0.1970415827, 0.1268917895\H, -1.4771102889, 3.9787877904,  
0.4044466301\H, 0.9836031773, 4.1183669602, -0.0084974301\C, -1.7492010264  
, -0.4378236681, -0.0695074696\N, -2.7765980488, 1.5424639039, 0.3280557807  
\H, -3.5006915008, 2.2324336877, 0.4466186918\H, 4.3140727827, -3.184037555  
2, 0.2302676615\H, -5.1037057567, -2.3694263448, -0.3310644301\N, 3.2948414  
454, 1.1551654094, -0.4412754056\N, 2.5331240074, 2.1810727011, -0.34110613  
45\H, 4.2615400372, 1.3628723001, -0.6654745074\\Version=ES64L-G16RevC.01  
\State=1-A\HF=-856.6026088\RMSD=5.795e-09\RMSF=7.794e-06\Dipole=1.4341  
693, 0.8785985, 0.0472326\Quadrupole=27.2121583, 0.8771137, -28.0892721, -9  
.35714, -4.5616153, 0.5176873\PG=C01 [X(C18H12N3)]\@
```

### Indolo[3,2-a]phenanthridine 9

#### 9 [R = H, (M)-Enantiomer]

```
1\1\GINC-N1520\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C19H12N2\KA_PT6974\06-Aug-2024\0  
\# opt pbe1pbe/def2tzvp scrf=(cpcm, solvent=dichloromethane) empirical  
dispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H, 6.3791337185, 0.3779929014  
, 0.5346616821\H, 2.4264702839, -2.6546673525, 0.6524444415\H, 1.5924689995  
, -2.3365107452, -1.1625169391\H, 0.3307877118, -4.3834415582, -1.571225920  
5\H, -2.1236249421, -4.4490481121, -1.2090151026\H, -3.3115405789, -2.37538  
41276, -0.558009819\H, 6.6352606191, -2.0331941492, 1.0608287992\H, 4.45839  
48251, 2.2861584366, 0.0890919125\H, 4.6559117359, -3.5064709664, 1.1498056  
986\C, -2.2309142289, -2.3890305778, -0.6522915853\C, -1.5731150281, -3.534  
3523287, -1.0244477556\C, -0.1844475244, -3.5002068149, -1.2115529088\C, 0.  
5319698599, -2.3543221492, -0.9607480963\C, -0.1058242393, -1.1865424183, -  
0.5071748454\C, 0.5731837333, 0.0543489336, -0.2373922711\C, 3.272922018, -  
1.9867776768, 0.5770673882\C, 4.5350319903, -2.4656342559, 0.8738231236\C,  
5.6556744206, -1.6294958133, 0.8329474725\C, 5.5242284575, -0.287953273, 0.  
5324184252\C, 4.2492999505, 0.1905902187, 0.2531928705\C, 3.1033907536, -0.  
6434042394, 0.2205692406\C, 1.974207171, 0.2228301611, -0.0699729479\C, 2.4  
997114693, 1.5306699573, -0.1104841306\C, 1.7034619322, 2.6777651758, -0.19  
70743309\C, 0.3482113883, 2.5062155484, -0.1891262308\C, -0.2342868969, 1.2  
186054126, -0.1903836797\C, -1.516204266, -1.2022088554, -0.4215516502\N, 3  
.8585491818, 1.4821828989, 0.0255506285\N, -1.6052586044, 1.1783657101, -0.  
1441534809\C, -2.1950183917, 0.0287481848, -0.1939745935\H, -3.2806939019,  
0.0164243186, -0.1110909303\H, -0.3245708176, 3.3550914693, -0.1895744315\  
H, 2.1504968903, 3.6644636868, -0.2177554831\\Version=ES64L-G16RevC.01\St  
ate=1-A\HF=-840.1553353\RMSD=9.935e-09\RMSF=7.543e-06\Dipole=1.2936395  
, -0.1511658, -0.0912798\Quadrupole=5.1805817, 6.987662, -12.1682437, 14.48  
56411, 2.0554721, 1.6480253\PG=C01 [X(C19H12N2)]\@
```

#### 9 [R = H, Übergangszustand]

```
1\1\GINC-N0713\SP\RPBE1PBE\def2TZVP\C19H12N2\KA_PT6974\28-Oct-2024\0\  
\# sp scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp pbe1pbe empiricaldispersi  
on=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H, 0, -5.174209, 0.304131, 0.000021\H, 0,  
, -1.127734, -2.553612, -0.000022\H, 0, 0.312815, -2.105757, -0.000015\H, 0, 1.  
971268, -3.861579, -0.000009\H, 0, 4.398264, -3.30228, 0.000009\H, 0, 5.075098  
, -0.914762, 0.000017\H, 0, -5.33895, -2.182919, 0.000012\H, 0, -3.44227, 2.324  
232, 0.000016\H, 0, -3.261855, -3.534033, -0.000011\C, 0, 4.027377, -1.196012,  
0.00001\C, 0, 3.654225, -2.514916, 0.000006\C, 0, 2.290804, -2.825763, -0.0000  
04\C, 0, 1.343374, -1.830628, -0.000008\C, 0, 1.677003, -0.469326, -0.000003\C  
, 0, 0.7228, 0.622967, -0.000005\C, 0, -1.950714, -1.862055, -0.000011\C, 0, -3.  
200878, -2.452257, -0.000005\C, 0, -4.371823, -1.694517, 0.000007\C, 0, -4.288  
448, -0.320574, 0.000013\C, 0, -3.024806, 0.258692, 0.000006\C, 0, -1.797139, -  
0.462671, -0.000003\C, 0, -0.720875, 0.55066, -0.000005\C, 0, -1.412155, 1.789  
102, -0.000002\C, 0, -0.821274, 3.053272, -0.000007\C, 0, 0.534676, 3.104941, -  
0.000007\C, 0, 1.308526, 1.924971, -0.000004\C, 0, 3.063735, -0.174678, 0.0000  
05\N, 0, -2.75576, 1.590486, 0.000006\N, 0, 2.658614, 2.173058, 0.000003\C, 0, 3  
.479787, 1.180138, 0.000007\H, 0, -1.435042, 3.946194, -0.00001\H, 0, 1.071685
```

## 6. Appendix

```
, 4.044731, -0.000009\H, 0, 4.545774, 1.402771, 0.000013\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-840.1462069\RMSD=2.929e-09\Dipole=-1.2409208, -0.2855974, 0.0000069\Quadrupole=10.5722073, 3.2980298, -13.8702371, -13.6444385, -0.0000471, 0.0000589\PG=C01 [X(C19H12N2)]\@
```

### 9 [R = H, S<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N0703\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C19H12N2\KA_PT6974\16-Oct-2024\0\#\# opt def2tzvp pbelpbe TDA=(singlet,root=1,nstates=50) scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\0,1\H,-5.1171612196,0.0339140263,0.248562565\H,-0.7970692851,-2.2502477982,-0.7819441998\H,0.246717898,-1.8722701673,1.0370166803\H,1.874754527,-3.6893462296,1.1138731219\H,4.2029671577,-3.3499633975,0.3220855607\H,4.907156372,-1.0925403499,-0.4527671856\H,-5.0632845807,-2.3810602675,-0.3899954949\H,-3.4826020909,2.2159484847,0.5323178112\H,-2.9210352588,-3.4698998028,-0.9268586849\C,3.8786767019,-1.2811059633,-0.1629275221\C,3.4894763715,-2.5366680238,0.2778999154\C,2.1716315856,-2.727876958,0.7099065662\C,1.2410312413,-1.7085323701,0.6469693567\C,1.588306455,-0.4402329488,0.1315045655\C,0.6993077593,0.6586022483,0.0090533819\C,-1.7163767836,-1.7474167931,-0.5165971449\C,-2.9292657286,-2.4337102589,-0.6097802581\C,-4.139741855,-1.820797632,-0.3139696759\C,-4.178950654,-0.4710760392,0.0534668181\C,-2.9768669329,0.2004187547,0.1324487509\C,-1.714960646,-0.4134634697,-0.1013977218\C,-0.7162296272,0.6118816456,0.064123259\C,-1.4344835534,1.8320354618,0.2883566226\C,-0.8437333178,3.0943907418,0.3082919481\C,0.5147670832,3.1466712659,0.0229829176\C,1.2840080938,1.9817628914,-0.1574628367\C,2.9616035044,-0.2281420814,-0.2144057141\N,-2.7549193221,1.535218489,0.3804377261\N,2.5896470956,2.1474708039,-0.4819611626\C,3.3612431206,1.0877721007,-0.5526769153\H,4.3954925335,1.2562196023,-0.8473156858\H,1.0294811303,4.0949895694,-0.0674639175\H,-1.4310047751,3.9891604652,0.4684755527\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-840.1509637\RMSD=3.995e-09\RMSF=2.575e-05\Dipole=-2.2643972,-0.2014335,0.3513349\PG=C01 [X(C19H12N2)]\@
```

### 9 [R = H, T<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N0927\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C19H12N2\KA_PT6974\13-Nov-2024\0\#\# opt def2tzvp pbelpbe TDA=(triplets,nstates=10) scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\0,1\H,-5.1153076531,0.0391825951,0.0535772367\H,-0.7511122639,-2.2879406956,-0.570841773\H,0.2990178808,-1.7860664467,1.1993574907\H,1.8932752276,-3.6788860675,1.1971754917\H,4.1430163089,-3.3972780434,0.1938161647\H,4.8305682389,-1.189190871,-0.6899728458\H,-5.0267742324,-2.3882433462,-0.4632690103\H,-3.5023833206,2.2397465616,0.3534184796\H,-2.8580342,-3.5125463389,-0.8026756227\C,3.8302248381,-1.3333419995,-0.2971419892\C,3.444893988,-2.5679691496,0.2123292311\C,2.1888153519,-2.7310334128,0.7649872241\C,1.2725232754,-1.6547675285,0.74690712\C,1.6002077791,-0.4448809775,0.1737755709\C,0.6887363942,0.6892866288,0.0618257457\C,-1.6858090971,-1.7707473284,-0.4060132975\C,-2.8804815731,-2.4604839758,-0.5452443077\C,-4.1075981424,-1.8240127095,-0.3595468953\C,-4.1673559756,-0.4720701247,-0.0630122582\C,-2.9674414129,0.2098552745,0.0574826175\C,-1.7072143413,-0.4169297179,-0.0739844812\C,-0.7032343803,0.6316891579,0.0775484461\C,-1.4447811793,1.8412025381,0.2393090747\C,-0.8432369124,3.1112466414,0.3295654377\C,0.50089369,3.1819912525,0.1652291574\C,1.3039647077,2.0036121698,-0.0567373217\C,2.9374627191,-0.2350416556,-0.278915217\N,-2.7686243665,1.5566905778,0.264069018\N,2.5647990206,2.1888274134,-0.383536794\C,3.3335953732,1.0599549383,-0.6119502446\H,4.3395484207,1.2411743869,-0.9750039065\H,1.0218830928,4.1313350729,0.1694342011\H,-1.4454542561,3.9977411802,0.4882872569\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-840.1401166\RMSD=5.463e-09\RMSF=1.252e-05\Dipole=-2.7295944,-0.0662551,0.3168757\PG=C01 [X(C19H12N2)]\@
```

## 6. Appendix

### 9a [R = CH<sub>3</sub>]

```
1\1\GINC-N1817\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C22H18N2\KA_PT6974\07-Nov-2023\0
\#\# opt pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empirical
dispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,0.0283465509,-0.008020954
3,0.0212016829\H,0.0133647542,-0.0200395531,5.0050607669\H,2.029863245
8,-0.0251795718,5.384407993\H,2.1058839517,0.985995877,7.6059840482\H,
2.3345337832,-0.4430533252,9.6263781197\H,2.6168845996,-2.8700705015,9
.3714261933\H,-1.2629334134,1.6840222683,1.297396991\H,1.5053057889,-2
.2900441235,0.375061136\H,-1.2828601025,1.634486463,3.7659341267\C,2.4
508765061,-2.2521354682,8.4979688444\C,2.3027787931,-0.8946176447,8.64
19285494\C,2.1562300454,-0.0920276249,7.504138268\C,2.0920981079,-0.66
05740507,6.2553402239\C,2.1695368078,-2.0543134994,6.0840391851\C,2.12
03469283,-2.6901487257,4.7944599302\C,0.0640345222,-0.0129992606,3.925
1316918\C,-0.6810987464,0.9159326557,3.2219659414\C,-0.6773969786,0.93
93105543,1.8238403305\C,0.0453376907,0.0063159491,1.1048362682\C,0.777
5031936,-0.93497021,1.8181050269\C,0.8441632075,-0.9472893983,3.233948
17\C,1.6658156194,-2.090043666,3.5937967916\C,1.9760225356,-2.73621967
88,2.3858138353\C,2.6228251357,-3.9774703187,2.2894337514\C,2.89755807
42,-4.6416482899,3.4672631452\C,2.6269702816,-4.0095708943,4.721416550
8\C,2.4206495319,-2.8490208023,7.22522001\N,1.4896873673,-2.0009730071
,1.3369793935\H,3.5485624513,-6.4231282443,4.4462597681\C,3.4902764272
,-6.0178213176,3.4399481682\H,2.8940753355,-6.6933857046,2.8215936016\
H,4.4999089004,-6.0030123396,3.0180904436\H,1.9911122792,-4.8989460259
,0.4515029694\C,2.9082186668,-4.5441505832,0.9346758363\H,3.3470255526
,-3.7868660281,0.2789046649\H,3.6006497347,-5.3817579787,0.9809357538\
N,2.8749340493,-4.7465664104,5.8488704411\C,2.7214912069,-4.2396564414
,7.0324593307\C,2.9295688549,-5.1434783724,8.2064759714\H,3.7781506628
,-4.8185801089,8.8152299873\H,2.0519255957,-5.1559371446,8.8583899905\
H,3.1219231001,-6.1545317453,7.8525590775\Version=ES64L-G16RevC.01\St
ate=1-A\HF=-958.0106678\RMSD=7.041e-09\RMSF=1.966e-06\Dipole=-0.017496
8,0.2166766,-0.8844683\Quadrupole=-12.0722013,-6.223186,18.2953873,-2.
7351937,1.0278053,4.3100757\PG=C01 [X(C22H18N2)]\@
```

### 9a·H<sup>+</sup> [R = CH<sub>3</sub>]

```
1\1\GINC-N1806\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C22H19N2(1+)\KA_VR6109\27-Nov-20
23\0\#\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane)
geom=connectivity empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\1,1
\H,0.0192705051,-0.0008395411,-0.011363026\H,-0.0044283345,0.019540363
8,4.9741200774\H,1.9900755342,-0.0111941563,5.3647459352\H,2.034905781
,0.9931926822,7.5869352997\H,2.267256094,-0.4250819967,9.6104844534\H,
2.6116051449,-2.8447225063,9.3633879072\H,-1.2492457906,1.714607859,1.
2552904258\H,1.4806184104,-2.2853836249,0.3538008522\H,-1.2741788476,1
.6786533945,3.7223559792\C,2.436273963,-2.2299241127,8.4904106498\C,2.
255221972,-0.8799058877,8.6281395515\C,2.1058922383,-0.0831818478,7.48
49956374\C,2.0609345627,-0.6467644229,6.2337091022\C,2.1640950411,-2.0
354958456,6.0606048943\C,2.1030689962,-2.6609256844,4.7662109286\C,0.0
544548509,0.0207279453,3.8949983251\C,-0.6781922128,0.9512465976,3.184
5300441\C,-0.6724426226,0.966136477,1.7854454901\C,0.0369027676,0.0214
022416,1.07170429\C,0.7578873866,-0.9220978376,1.7934187564\C,0.825985
793,-0.9242642311,3.2072591172\C,1.6364062856,-2.0717273743,3.56874338
4\C,1.937315038,-2.7324420708,2.3622867703\C,2.5740719837,-3.983498817
2,2.2572571941\C,2.8607546202,-4.6418174852,3.4356516545\C,2.612515569
6,-3.968157549,4.6591360078\C,2.4312954224,-2.8207871965,7.2118655671\
N,1.4534595513,-2.0027861042,1.3179979105\H,2.7580302011,-6.7129607846
,4.0147132972\C,3.4257630312,-6.0286727035,3.4806713824\H,3.55636688,-
6.4444628357,2.4867114311\H,4.4034855746,-6.05580667,3.9719001183\H,1.
8984065709,-4.8505446616,0.4159233944\C,2.8309490527,-4.5263351285,0.8
88826282\H,3.2698870216,-3.7552033154,0.2505696336\H,3.5143652247,-5.3
707198697,0.8895422397\N,2.9028763191,-4.6423097515,5.8241476181\C,2.7
854114996,-4.1806855435,7.0501668514\C,3.0893366575,-5.0965828148,8.17
62898354\H,3.9303709299,-4.717308079,8.7600883609\H,2.229428957,-5.171
6413995,8.844713043\H,3.3387158206,-6.0946119771,7.8188543539\H,3.2174
```

## 6. Appendix

```
133599,-5.5988505121,5.7208242879\\Version=ES64L-G16RevC.01\\State=1-A\\  
HF=-958.4613369\\RMSD=4.247e-09\\RMSF=1.452e-06\\Dipole=1.452375,-2.88344  
43,1.3143937\\Quadrupole=-25.1265173,3.1981876,21.9283296,-14.2366142,7  
.1831741,-3.79118\\PG=C01 [X(C22H19N2)]\\@
```

### 9b [R = tBu]

```
1\\1\\GINC-N0421\\FOpt\\RPBE1PBE\\def2TZVP\\C25H24N2\\KA_PT6974\\20-Apr-2023\\0  
\\# opt pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empirical  
dispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\\H,0.0500034811,0.003115436,  
0.0237777707\\H,0.0270176914,-0.0089406384,5.0083765896\\H,2.0722213749,  
-0.0325822264,5.3489339041\\H,2.1617163702,1.0375187212,7.5467888856\\H,  
2.3828620933,-0.363063297,9.5947630955\\H,2.6307401816,-2.7641772759,9.  
3991105921\\H,-1.2600701009,1.6815577265,1.297250915\\H,1.5548857606,-2.  
2622397457,0.3806553569\\H,-1.2831809193,1.6341943204,3.7655769171\\C,2.  
4725579379,-2.1893535731,8.5010409787\\C,2.3415032795,-0.8278073775,8.6  
16750919\\C,2.2000300582,-0.0428566535,7.4684602705\\C,2.1286539573,-0.6  
436034618,6.2375926675\\C,2.1936963799,-2.0416638085,6.0959955701\\C,2.1  
454531343,-2.6664598406,4.802436209\\C,0.0761921118,-0.0028765559,3.928  
1874911\\C,-0.6751367188,0.9196694351,3.2232791324\\C,-0.6691458848,0.94  
20972822,1.8250745405\\C,0.0639940396,0.0161266043,1.1074248906\\C,0.803  
2153723,-0.918654368,1.8221720584\\C,0.8640383171,-0.9313631633,3.23807  
66739\\C,1.6943930441,-2.0661693086,3.6007769501\\C,2.0197403498,-2.7075  
895346,2.3936136199\\C,2.6853300455,-3.9403223279,2.2993939859\\C,2.9582  
584982,-4.6030017076,3.4780774702\\C,2.6633523927,-3.9764691574,4.72922  
12716\\C,2.4350999653,-2.8337851499,7.2481749808\\N,1.5293855446,-1.9766  
436656,1.3434667761\\H,3.6108221428,-6.3737356811,4.470561031\\C,3.56923  
70689,-5.9709330337,3.4618636022\\H,2.9955302546,-6.6547370993,2.831439  
1281\\H,4.5874267657,-5.9426953073,3.0615439582\\H,2.0869045259,-4.89282  
75726,0.4653745196\\C,2.990589575,-4.5040061756,0.9476942223\\H,3.405937  
9071,-3.7374139184,0.2877532131\\H,3.710237937,-5.3182108188,1.00087216  
36\\N,2.8820987706,-4.7126387113,5.8567664832\\C,2.711002602,-4.24083806  
08,7.051429005\\C,2.8604313065,-5.2469075454,8.1968595958\\C,1.608720786  
, -5.2493336182,9.0833388965\\H,1.4155327537,-4.2971989799,9.5741077789\\  
H,0.7262126889,-5.5009615418,8.4894625184\\H,1.7171029921,-6.009553091,  
9.861108891\\C,3.0075134443,-6.6598294122,7.6339698853\\H,2.1474040976,-  
6.9366240686,7.0222916615\\H,3.8995386906,-6.7544281949,7.0146907691\\H,  
3.0839771056,-7.3640171241,8.4665804316\\C,4.1267590183,-4.9620242849,9  
.0163763715\\H,4.1248193787,-3.9901136608,9.5068268697\\H,4.2371669414,-  
5.7256735591,9.7908161659\\H,5.0082860781,-5.0069326204,8.372005617\\Ve  
rsion=ES64L-G16RevC.01\\State=1-A\\HF=-1075.8464698\\RMSD=5.639e-09\\RMSF=  
4.247e-06\\Dipole=0.0231824,0.1227667,-0.9739906\\Quadrupole=-12.5251322  
, -6.1878697,18.7130019,-2.9348253,0.9836154,3.1894147\\PG=C01 [X(C25H24  
N2)]\\@
```

### 9c [R = CF<sub>3</sub>]

```
1\\1\\GINC-N0502\\FOpt\\RPBE1PBE\\def2TZVP\\C20H11F3N2\\KA_PT6974\\21-May-2023  
\\0\\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) e  
mpiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\\H,-0.0000809819,-0.  
0001047657,-0.000018146\\H,-0.0001236381,0.000079888,4.9843706278\\H,2.0  
11341247,-0.0000584722,5.3539838744\\H,2.0796372737,1.0113620316,7.5746  
924853\\H,2.2939659523,-0.4148321727,9.5976491503\\H,2.579524611,-2.8702  
502559,9.3291172105\\H,-1.2631524943,1.7124615214,1.2773907875\\H,1.4694  
459014,-2.2891079534,0.3492884837\\H,-1.278447823,1.6661731009,3.745124  
8828\\C,2.412038452,-2.2257782489,8.4744823335\\C,2.2653295197,-0.868809  
7011,8.6142812046\\C,2.1268403865,-0.0665953165,7.4742911848\\C,2.066413  
219,-0.6357270852,6.225096326\\C,2.1419002245,-2.0283497211,6.055061750  
1\\C,2.0909906121,-2.6795256053,4.7722207189\\C,0.0492323168,0.004979954  
7,3.9047422498\\C,-0.6860681309,0.9400437875,3.2013223334\\C,-0.68542944  
33,0.9612296224,1.8028951584\\C,0.0214063255,0.0181663541,1.0831235951\\  
C,0.7428722526,-0.9300101919,1.7978045349\\C,0.8172097937,-0.9383123659  
,3.21199196\\C,1.6263179715,-2.090961738,3.5703456179\\C,1.9159857634,-2  
.7454661835,2.354244454\\C,2.5381728783,-3.9959009738,2.284626663\\C,2.8
```

## 6. Appendix

```
207721381,-4.6326042904,3.4582518215\C,2.593471964,-4.0057888348,4.707
7622687\C,2.3950531569,-2.8178797144,7.2004390724\N,1.4331434358,-2.01
15016522,1.3149424645\N,2.6879219353,-4.1496716387,7.1231391081\C,2.83
08220402,-4.6740009724,5.9515685124\C,3.2559420593,-6.1344093424,5.960
8432347\H,3.2391240392,-5.6278157813,3.4222944272\H,2.7386820196,-4.46
45790119,1.3290616255\F,3.3666162412,-6.623269168,7.1889488956\F,2.378
1600213,-6.9126387301,5.3047854901\F,4.448601235,-6.3005634124,5.36102
56704\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1177.0352413\RMSD=2.985e
-09\RMSF=5.577e-07\Dipole=-0.6108002,1.6897118,-2.3880823\Quadrupole=-
9.3131264,-7.1509641,16.4640905,-1.3865921,0.0146672,8.5911025\PG=C01
[X(C20H11F3N2)]\@
```

### 9d [R = CH<sub>2</sub>Cl]

```
1\1\GINC-N1512\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C22H17Cl1N2\KA_PT6974\24-May-202
3\0\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane)
empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,0.0839722241,-0.
1388481375,-0.0424628817\H,-0.001990948,0.1419637402,4.9327836077\H,2.
0044220796,0.0190931435,5.3405716405\H,2.1203293525,1.1536585065,7.499
9696044\H,2.2244548153,-0.1635514468,9.6041963574\H,2.3563253112,-2.60
90887876,9.502191916\H,-1.0987354274,1.7126058184,1.1109538524\H,1.398
2438965,-2.491621421,0.4673061531\H,-1.1577274075,1.808557102,3.577241
0892\C,2.2318002848,-2.0401442009,8.5896406101\C,2.1738626835,-0.67061
57694,8.6481223824\C,2.0976743811,0.0706952481,7.4620557745\C,2.011731
6088,-0.5652114789,6.2484576146\C,1.9969487009,-1.968951625,6.16138262
25\C,1.9186321104,-2.675027842,4.9106814995\C,0.0647654656,0.082107454
8,3.8554327091\C,-0.6014357294,1.0186619469,3.0864898179\C,-0.57604643
21,0.9601006869,1.6897472748\C,0.0871832544,-0.0625101588,1.0385840464
\C,0.7393090408,-1.009666696,1.8182871243\C,0.7858471567,-0.9432460069
,3.2328712228\C,1.5195479544,-2.1178905676,3.6718826788\C,1.7983261608
,-2.855052117,2.5079964656\C,2.3577818344,-4.1428758281,2.4906625688\C
,2.5729425811,-4.755030254,3.7070132779\C,2.3325453758,-4.0310365643,4
.9176676623\C,2.177737743,-2.708424068,7.3530210804\N,1.378494778,-2.1
517282831,1.4126334772\H,3.1128035465,-6.5066297151,4.8033501361\C,3.0
707718929,-6.1667992932,3.7723367173\H,2.423022285,-6.8410756255,3.206
6938602\H,4.0739259278,-6.2487815997,3.3437789885\H,1.6808242844,-5.04
18517165,0.6594574359\C,2.6179610966,-4.7999971091,1.1727096652\H,3.18
63418241,-4.1380323101,0.5128288273\H,3.1821160009,-5.7232759008,1.280
6017344\N,2.5109470763,-4.7119704651,6.0869738901\C,2.3805957771,-4.12
0102232,7.2328804746\C,2.5102275799,-4.993664424,8.4377261079\Cl,4.156
1089842,-4.8760816848,9.1662332003\H,1.8107710903,-4.7322604246,9.2286
264479\H,2.3784189895,-6.0320725248,8.1491324282\Version=ES64L-G16Rev
C.01\State=1-A\HF=-1417.4767547\RMSD=7.130e-09\RMSF=5.942e-07\Dipole=-
0.8679176,0.4063357,-1.7715125\Quadrupole=-13.7280445,-1.684804,15.412
8484,0.9288455,-5.5341535,8.1544309\PG=C01 [X(C22H17Cl1N2)]\@
```

### 9e [R = CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]

```
1\1\GINC-N0940\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C22H17N5\KA_PT6974\21-May-2023\0
\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) emp
iricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,0.0000229337,0.0000
072844,0.0000519257\H,-0.0000383703,-0.0000097635,2.0494788342\H,2.397
7399305,-0.0000216712,2.5137338246\H,3.5596235286,2.1146872304,3.10710
04275\H,2.2686467505,4.180479331,3.3615186571\H,-2.3734338536,-2.97286
13573,-1.9501748451\H,-5.3338103751,0.0224723452,0.6143663154\H,-0.190
6704734,-1.9064705538,-1.5094383903\C,1.7699265753,3.2755425196,3.0376
700238\C,2.4952997345,2.117489144,2.904778255\C,1.8427403234,0.9301570
635,2.5525403529\C,0.4984518488,0.9318876384,2.2708606389\C,-0.2562727
576,2.1168951546,2.3251129548\C,-1.6672753556,2.1609401699,2.043360004
6\C,-0.9682364667,-0.4565444353,-0.1507799777\C,-1.0789969457,-1.52864
97584,-1.0171028809\C,-2.3160284069,-2.1276037577,-1.2743265798\C,-3.3
542369737,-0.548717786,0.1601599856\C,-2.1086646561,0.0413308067,0.490
1729276\C,-2.407199408,1.1586765131,1.3694363735\C,-3.8089760211,1.220
8241849,1.4506831412\C,-4.5282995956,2.2524320857,2.0733685539\C,-3.80
```



## 6. Appendix

55194, 3.3170361314, 2.5710589668\C, -2.3773850216, 3.2820030054, 2.5353017  
512\C, 0.3865154856, 3.2888319149, 2.7854261736\N, -4.3516686616, 0.1620794  
698, 0.7732520365\H, -3.7847534016, 5.2628900976, 3.4516852078\C, -4.505312  
5999, 4.5043139741, 3.1595056254\H, -5.2054343181, 4.9448387905, 2.44513890  
27\H, -5.0835032569, 4.2205597956, 4.0436650253\H, -6.441194781, 2.33726805  
6, 1.0970519726\C, -6.0220709793, 2.1827617986, 2.0973776502\H, -6.36223002  
49, 1.2022956846, 2.4429413865\H, -6.4548633189, 2.9335542169, 2.7543997044  
\N, -1.7225084328, 4.392933447, 2.9926130676\C, -0.4345839988, 4.4319862049  
, 3.05644172\C, 0.2142679779, 5.731307696, 3.4717363328\N, -0.7212138807, 6.  
7802156713, 3.8486435475\N, -2.2375345095, 7.6328850141, 2.2842411168\C, -3  
.47105182, -1.6373905269, -0.6954240196\H, -4.4398530928, -2.0710393576, -0  
.9144608795\N, -1.489359485, 7.171145156, 2.9873935984\H, 0.8416524987, 5.5  
73647159, 4.3495894898\H, 0.8754987882, 6.0798257164, 2.6681817593\Version  
=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1121.4855003\RMSD=7.502e-09\RMSF=7.47  
0e-07\Dipole=-0.1351736, -1.631029, -0.3638439\Quadrupole=22.8568729, -13  
.7623372, -9.0945357, 10.0952526, 5.3769089, 2.5790197\PG=C01 [X(C22H17N5)  
]\@

### 9f [R = (E)-MeCH=CH]

1\1\GINC-N1535\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C24H20N2\KA\_PT6974\21-May-2023\0  
\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm, solvent=dichloromethane) emp  
iricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0, 1\H, 0.0003065896, 0.0000  
327171, 0.000003279\H, -0.0001134935, 0.0000340588, 4.9845513399\H, 2.03653  
35167, 0.0000831523, 5.3346511595\H, 2.15822425, 1.0450641498, 7.5394885521  
\H, 2.4289979645, -0.3595433874, 9.5733064737\H, 2.6861500447, -2.778539926  
, 9.3533719626\H, -1.2980037642, 1.6866360602, 1.2756041825\H, 1.4993412916  
, -2.2688428296, 0.3553422488\H, -1.3102165825, 1.6443706281, 3.7441452206\  
C, 2.4933619024, -2.1843585552, 8.470306895\C, 2.3644469866, -0.823612501, 8  
.5963100216\C, 2.1971296309, -0.0346503948, 7.4521297214\C, 2.1062201434, -  
0.6217377858, 6.2148279804\C, 2.1706083095, -2.0187614495, 6.0617760578\C,  
2.1161135204, -2.6572000044, 4.7752973068\C, 0.0456003812, 0.0041981782, 3.  
9042526977\C, -0.7063787129, 0.9272243521, 3.2006207385\C, -0.7067892405, 0  
.9466323383, 1.8023239128\C, 0.0197976952, 0.0164010012, 1.0834824785\C, 0.  
7594189176, -0.918626458, 1.797144349\C, 0.8282608195, -0.927486602, 3.2127  
176458\C, 1.6576626803, -2.0636473481, 3.5737826831\C, 1.9732350878, -2.709  
2862609, 2.3668673568\C, 2.6353008214, -3.9443351296, 2.2726903068\C, 2.914  
8531667, -4.6042530704, 3.4502927805\C, 2.6313851399, -3.975070421, 4.70587  
81536\C, 2.4233065781, -2.8067300097, 7.2099632805\N, 1.4786676021, -1.9809  
754941, 1.3176216633\H, 3.5832279338, -6.3732014061, 4.438000753\C, 3.52493  
79434, -5.9726041281, 3.4295728381\H, 2.9405746764, -6.6585440845, 2.811356  
9292\H, 4.5363632116, -5.9461581587, 3.0126403929\H, 2.0195138887, -4.87774  
19928, 0.4352714632\C, 2.9307377377, -4.5095030749, 0.9195048582\H, 3.36131  
37292, -3.7481078163, 0.2631335096\H, 3.6339305167, -5.3379111939, 0.969511  
8912\N, 2.8599804396, -4.7085166763, 5.8285915863\C, 2.6965343035, -4.20838  
97489, 7.0198624479\C, 2.8439986446, -5.1059047447, 8.1711803552\H, 2.49385  
9201, -4.7459291539, 9.1325453325\C, 3.362855908, -6.3324464281, 8.10287145  
3\C, 3.4935171302, -7.261204357, 9.254182332\H, 3.7162900299, -6.6839448787  
, 7.13655854\H, 2.9486813906, -8.1921452295, 9.0649292523\H, 3.1140291713, -  
6.8202805915, 10.1776372998\H, 4.5395471632, -7.5454760428, 9.4085930314\  
Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1035.3458034\RMSD=2.590e-09\RMS  
F=3.285e-07\Dipole=0.0964961, -0.0679979, -0.9331957\Quadrupole=-14.5982  
025, -3.6606419, 18.2588444, -4.7997248, 1.6622677, 1.3949948\PG=C01 [X(C24  
H20N2)]\@

### 9g [R = (E,E)-Me(CH=CH)<sub>2</sub>]

1\1\GINC-N1121\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C26H22N2\KA\_PT6974\24-May-2023\0  
\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm, solvent=dichloromethane) emp  
iricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0, 1\H, 0.3022879311, -0.158  
587189, -0.1355579683\H, 0.1333768402, 0.3524567317, 4.8201417493\H, 2.1308  
185792, 0.0494382092, 5.2690710385\H, 2.346055118, 1.2841021301, 7.36669739  
71\H, 2.2932118966, 0.0725152115, 9.5377731068\H, 2.1417389251, -2.36218489  
33, 9.5669505358\H, -0.7341870709, 1.840604018, 0.9062847216\H, 1.385966886

## 6. Appendix

5,-2.5958111267,0.5106163862\H,-0.8372961626,2.0542444593,3.3636344595  
\C,2.0887206242,-1.8420706961,8.6201465742\C,2.1889553912,-0.473094095  
5,8.6074534069\C,2.2034305746,0.209771349,7.3856635776\C,2.0608416858,  
-0.479878359,6.2077826322\C,1.8917691064,-1.8764758387,6.19369692\C,1.  
7746140187,-2.6249062564,4.9723907569\C,0.2150205941,0.2379191958,3.74  
80546905\C,-0.3456578471,1.1952388095,2.9223460373\C,-0.295245327,1.07  
09675165,1.5304276242\C,0.2872290879,-0.0352042801,0.9411433352\C,0.83  
29440744,-1.0014410663,1.777389175\C,0.8513490915,-0.8761415929,3.1889  
768643\C,1.4641433158,-2.0903162481,3.6986237031\C,1.7069827092,-2.899  
4782548,2.5762317297\C,2.1556206729,-4.229465309,2.6331293757\C,2.2824  
46649,-4.8020267178,3.8802900208\C,2.0631183649,-4.0102600331,5.055082  
0275\C,1.9636698326,-2.5727250669,7.4239386928\N,1.3777993248,-2.21182  
7873,1.4389433749\H,2.6323828294,-6.5391271831,5.0680546786\C,2.657957  
4012,-6.2455682851,4.0221063493\H,1.9779772778,-6.8901432298,3.4594462  
004\H,3.6662546835,-6.4292338916,3.6389319181\H,1.4532063496,-5.207127  
2036,0.8514806765\C,2.3964113735,-4.9687041731,1.3552626159\H,2.990774  
3541,-4.3671190595,0.6616899029\H,2.9268195148,-5.9039327251,1.5195400  
908\N,2.1250095854,-4.6517429462,6.2504324861\C,1.9991896385,-4.013813  
8527,7.3818209445\C,1.9378185816,-4.8021322458,8.608302785\H,1.7346750  
631,-4.2796509775,9.5357022101\C,2.0928578077,-6.1357854984,8.65387671  
4\C,2.0103127774,-6.9151846482,9.8600723427\H,2.2931824178,-6.66576607  
78,7.7260610068\C,2.1700509553,-8.2442987422,9.8940701372\C,2.09193601  
61,-9.0819796543,11.1176435479\H,1.8063016288,-6.3804361123,10.7867139  
678\H,1.8855007542,-8.4806996776,12.0047397689\H,3.0277853481,-9.62741  
79476,11.2787786671\H,1.3078322456,-9.8405980704,11.0230622819\H,2.373  
4805977,-8.7619970919,8.9578888222\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A  
\HF=-1112.688755\RMSD=2.370e-09\RMSF=5.698e-07\Dipole=0.0871137,-0.352  
728,-0.8705145\Quadrupole=-19.8371472,0.3546709,19.4824763,-2.6657725,  
0.6076055,-0.246176\PG=C01 [X(C26H22N2)]\@

## 9h [R = Ph]

1\1\GINC-N1616\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C27H20N2\KA\_PT6974\22-Apr-2023\0  
\# opt pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empirical  
dispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,0.0375301153,-0.005926433  
3,0.022930755\H,0.0047237831,-0.0280778088,5.0078655442\H,2.047380824,  
-0.0318031913,5.3684844554\H,2.2119669305,1.0051567049,7.5731986566\H,  
2.512749534,-0.403285858,9.5986325062\H,2.7161018201,-2.8387959521,9.3  
669791208\H,-1.2611259493,1.6803432435,1.2975162273\H,1.5322395465,-2.  
2802279729,0.378555363\H,-1.2896262169,1.6286519572,3.7654151633\C,2.  
5112408916,-2.2297105828,8.4964316094\C,2.4125663393,-0.8667696768,8.6  
243842146\C,2.2324883629,-0.0749294145,7.4840388685\C,2.1156728409,-0.  
6572936251,6.2462356606\C,2.1574110561,-2.0544945791,6.0901619794\C,2.  
1062171639,-2.6908786293,4.8015267191\C,0.056655314,-0.0192590113,3.92  
78026805\C,-0.6858514005,0.9105317678,3.2231522392\C,-0.6768052049,0.9  
354098813,1.8249557735\C,0.0501579771,0.0050868833,1.1065768219\C,0.78  
12201504,-0.9361350356,1.8210587109\C,0.8389044438,-0.951360699,3.2367  
746134\C,1.660545008,-2.0920378249,3.5989887558\C,1.9861318385,-2.7331  
434012,2.3917566432\C,2.6510937928,-3.9664304904,2.2983541365\C,2.9216  
707588,-4.6304297657,3.4765508325\C,2.6233813711,-4.0069101995,4.72925  
4637\C,2.3966099952,-2.8475721634,7.2374128979\N,1.5015357561,-1.99872  
31347,1.3424415167\H,3.5875474391,-6.4013999739,4.464128217\C,3.535265  
2544,-5.9970630743,3.4568565243\H,2.9575641144,-6.6824656069,2.8318687  
023\H,4.5495378752,-5.9659287079,3.0473128808\H,2.0554803388,-4.915309  
6416,0.4624773103\C,2.9589154616,-4.5283589739,0.9466385646\H,3.376003  
8896,-3.7609473366,0.2887946065\H,3.6775872483,-5.3433138135,0.9996276  
148\N,2.8293854383,-4.7499531427,5.8549490543\C,2.6413266229,-4.250597  
7469,7.0393542277\H,4.6871947737,-7.7663405962,9.2436793504\C,3.873915  
679,-7.0496709697,9.2326373664\C,2.9310866469,-7.0514110376,10.2526959  
892\C,3.7786989743,-6.1325110901,8.1987768186\C,1.8933086515,-6.130368  
5253,10.2304983324\H,3.0035266728,-7.7705815313,11.0603602241\C,2.7481  
233681,-5.1940209349,8.1750216247\H,4.5057646319,-6.1304455475,7.39549  
25267\C,1.8048363329,-5.204635942,9.2017097293\H,1.1456259337,-6.13412

## 6. Appendix

31301,11.0152607011\H,0.983376451,-4.4976768574,9.1830436975\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1149.5988284\RMSD=5.974e-09\RMSF=3.126e-06\Dipole=0.0061869,0.2665675,-1.0946458\Quadrupole=-13.2366688,-6.8120798,20.0487486,-5.2087065,-0.7435589,0.5982118\PG=C01 [X(C27H20N2)]\@

### 9i [R = 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

1\1\GINC-N0214\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C28H22N2O1\KA\_PT6974\21-May-2023  
\0\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,0.0002935302,0.000155867,-0.0000889903\H,-0.0001367977,-0.0000317007,4.9850661847\H,2.0445393555,0.0000329179,5.3294947163\H,2.2415062626,1.0517104415,7.5243974045\H,2.5780606217,-0.3434770002,9.5536413005\H,2.7760887472,-2.7802349625,9.3342933121\H,-1.2910968453,1.6914347258,1.275360531\H,1.4978937985,-2.2731450646,0.3563896068\H,-1.3038596043,1.6506315132,3.7436050893\C,2.5551982102,-2.1772442055,8.4634916392\C,2.4601470949,-0.8132066631,8.5843596494\C,2.2608476117,-0.0289744442,7.4421895655\C,2.125490576,-0.6197694718,6.2102044033\C,2.1652812676,-2.0179951603,6.0624687292\C,2.1026065116,-2.6613438068,4.7776737041\C,0.0444620052,0.004125207,3.9046127846\C,-0.7032051972,0.9303709273,3.2006931056\C,-0.7031212031,0.9490411541,1.8023460271\C,0.019697271,0.0158505798,1.0834100361\C,0.7556158061,-0.9221229853,1.7971885209\C,0.8226595742,-0.9307055095,3.2127158187\C,1.6476003898,-2.0688439955,3.5751400286\C,1.9654275797,-2.715312419,2.3691594281\C,2.6306510681,-3.9484308056,2.2773490465\C,2.9112548145,-4.6058933026,3.4569378412\C,2.6205338167,-3.9768980361,4.7090257407\C,2.4180785322,-2.8042939839,7.2114228354\N,1.4733139661,-1.9864309328,1.3189307645\H,3.5956055268,-6.3655474088,4.4509764647\C,3.5277165814,-5.9714691694,3.4405674272\H,2.941784081,-6.6645618344,2.8317925647\H,4.5354058082,-5.9424968774,3.0151226602\H,2.0158303689,-4.8685960166,0.4334716203\C,2.9286099178,-4.5142310068,0.9250662531\H,3.3735826516,-3.7566540717,0.273782471\H,3.6201686421,-5.3521444993,0.977488226\N,2.8309639473,-4.7157333034,5.8367462351\C,2.6539885074,-4.2113999078,7.0217271934\H,4.6680421624,-7.766733814,9.1782927586\C,3.8712347848,-7.0358206988,9.2013577512\C,2.9569858961,-7.0037159537,10.2516767509\C,3.7609468789,-6.1162979989,8.1696170974\C,1.9427982032,-6.0461131636,10.248949509\C,2.7655851657,-5.1451593749,8.1608905802\H,4.4673627286,-6.1473311226,7.3486187617\C,1.8552467039,-5.1299029687,9.220869844\H,1.2266521321,-6.0407252531,11.0620928409\H,1.0497359668,-4.4047158368,9.2282371321\O,2.9730265172,-7.8521027498,11.3012741564\C,3.9794992562,-8.8430854003,11.3347451422\H,3.8125856631,-9.4135382879,12.2460064985\H,3.9086836613,-9.5110391631,10.4710956209\H,4.9774080143,-8.3955235101,11.3654649665\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1264.0488748\RMSD=4.464e-09\RMSF=6.082e-07\Dipole=0.5378798,-0.30439,-0.9977981\Quadrupole=-14.8117612,-1.9383541,16.7501153,-11.0196767,5.284879,-4.5279378\PG=C01 [X(C28H22N2O1)]\@

### 9j [R = 4-F<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

1\1\GINC-N1837\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C28H19F3N2\KA\_PT6974\17-May-2023  
\0\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,0.0434416618,-0.0070067881,0.0226934675\H,-0.00012771,-0.0324071392,5.0076080107\H,2.0421411675,-0.0340750516,5.371571988\H,2.198124703,1.001075011,7.5778588685\H,2.4954999236,-0.4082865762,9.6028154884\H,2.7056563778,-2.8409410271,9.3715689523\H,-1.2602642379,1.6765229507,1.2956913271\H,1.5405864442,-2.2805955887,0.3802517773\H,-1.2941631773,1.6231298873,3.7633290389\C,2.5005839887,-2.2337191188,8.4997145135\C,2.3989479068,-0.8712158305,8.6280122551\C,2.2208940262,-0.0788198814,7.4876509927\C,2.1090198649,-0.6600928179,6.2490104616\C,2.1537814205,-2.0570188306,6.0918890911\C,2.2.1061435993,-2.6923698371,4.8026759018\C,0.0541137031,-0.022865774,3.9276901864\C,-0.6882464135,0.9061668956,3.2219678399\C,-0.6761904662,0.931940142,1.8238595732\C,0.0534827046,0.0030822309,1.1063431582\C,0.7839076758,-0.9376399582,1.8219231241\C,0.8388125543,-0.953451635

## 6. Appendix

6, 3.2375480515\C, 1.6610469253, -2.0934849904, 3.6006137974\C, 1.989478106  
4, -2.733683974, 2.3934411363\C, 2.6559671148, -3.9663361863, 2.2989225054\  
C, 2.926692236, -4.6310948139, 3.4763136242\C, 2.6260274732, -4.0079853559,  
4.7288442246\C, 2.3908619551, -2.850369415, 7.2395624387\N, 1.5062525786, -  
1.9997089501, 1.3442628478\H, 3.603473046, -6.3976920397, 4.4654413657\C, 3  
.5423436193, -5.9968078776, 3.4573490479\H, 2.9602481472, -6.6856905345, 2.  
8403219687\H, 4.552896424, -5.9655327336, 3.0391736247\H, 2.0549909099, -4.  
8699135477, 0.4429257207\C, 2.9646515259, -4.5230703402, 0.9454378006\H, 3.  
4188033474, -3.7624403492, 0.3041028349\H, 3.6523003384, -5.3641123235, 0.9  
98072361\N, 2.8318407942, -4.7500858307, 5.8540823908\C, 2.6389790323, -4.2  
508708824, 7.0374251328\H, 4.6573511761, -7.8042356635, 9.2025280237\C, 3.8  
557481347, -7.0760027811, 9.200788546\C, 3.7626603545, -6.1504754228, 8.178  
2357873\C, 1.8845412314, -6.1414713477, 10.2188837488\C, 2.7419257356, -5.2  
012346819, 8.1675597767\H, 4.4847900326, -6.153334383, 7.3715080512\C, 1.80  
31165374, -5.2105288548, 9.1974908038\H, 1.1404791007, -6.1483655082, 11.00  
53885777\H, 0.9861417019, -4.499373272, 9.188897453\C, 2.9139912737, -7.071  
7610652, 10.2224747209\C, 3.0406845825, -8.0446132677, 11.3533444573\F, 1.8  
601252053, -8.3221067546, 11.9225787569\F, 3.8353988889, -7.5714404409, 12.  
3330233069\F, 3.5744716859, -9.2105926521, 10.9630809054\\Version=ES64L-G  
16RevC.01\State=1-A\HF=-1486.482521\RMSD=4.44e-09\RMSF=4.381e-07\Dipo  
le=-0.145132, 1.2790537, -2.2913479\Quadrupole=-5.8206612, -9.4167796, 15.  
2374408, -3.6181891, -3.3120081, 12.4607841\PG=C01 [X(C28H19F3N2)]\@

### 9k [R = Mesityl]

1\1\GINC-N1236\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C30H26N2\KA\_PT6974\20-Jun-2023\  
\\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm, solvent=dichloromethane) emp  
iricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0, 1\H, -0.0019023881, 0.001  
7140385, 0.0018955573\H, 0.0050204154, 0.0034418037, 4.9859292158\H, 2.0230  
637163, 0.0001855901, 5.3633498111\H, 2.1221449798, 1.0077731157, 7.5843580  
07\H, 2.3624864736, -0.4197940379, 9.6034243784\H, 2.628389058, -2.86269911  
25, 9.339755987\H, -1.2805460565, 1.7018936527, 1.2788197492\H, 1.470693146  
1, -2.2840178839, 0.3558817762\H, -1.289794331, 1.6599550673, 3.747434598\C  
, 2.4547077786, -2.230992537, 8.4764412554\C, 2.3173600587, -0.8732328021, 8  
.6203736507\C, 2.1648202236, -0.0705449019, 7.4820440183\C, 2.06873032405, -  
0.6368464662, 6.2329974819\C, 2.1551565865, -2.0313385527, 6.0608738427\C,  
2.0992994698, -2.6724030106, 4.7745751497\C, 0.0510073475, 0.0074617448, 3.  
9057785794\C, -0.6933186929, 0.9373184101, 3.2030856939\C, -0.6956324482, 0  
.9564517079, 1.8048815035\C, 0.0201107311, 0.0185356751, 1.0853248959\C, 0.  
7520082652, -0.9232800419, 1.7982103267\C, 0.8242967868, -0.9316037268, 3.2  
135587321\C, 1.6431689105, -2.0759754741, 3.5732058862\C, 1.9477186151, -2.  
7268475375, 2.3658450605\C, 2.5940707699, -3.9692326576, 2.2708796799\C, 2.  
8710771845, -4.6300147336, 3.4495927582\C, 2.6033713956, -3.9943141841, 4.7  
024380603\C, 2.4065079499, -2.8245866414, 7.2028008158\N, 1.4588974176, -1.  
9934457361, 1.3174760872\H, 3.5121620993, -6.4117438483, 4.4339668418\C, 3.  
4638750304, -6.0060145982, 3.4272147289\H, 2.8746026409, -6.6809800547, 2.8  
018588522\H, 4.4780240664, -5.990099486, 3.016230548\H, 1.9640095039, -4.92  
38793656, 0.4491076507\C, 2.8775856204, -4.5426328035, 0.9185968472\H, 3.29  
33658914, -3.7835918329, 0.25027053\H, 3.5890688929, -5.3641624468, 0.96703  
81861\N, 2.8507710654, -4.7295779559, 5.8298436966\C, 2.6971257772, -4.2142  
849836, 7.0095147506\H, 5.3649309752, -6.4842785136, 10.0437128754\C, 4.358  
7733818, -6.2512281353, 9.7076312056\C, 3.2727233365, -6.8021629426, 10.377  
7435626\C, 4.1937537533, -5.4074417503, 8.6147728983\C, 1.9955052724, -6.49  
2444779, 9.9247333128\C, 2.8986798017, -5.1082928885, 8.182304217\C, 1.7892  
365786, -5.6489811796, 8.8389745332\H, 1.1336951992, -6.9209775314, 10.4280  
071036\C, 5.3880031447, -4.8314727787, 7.9155215948\C, 0.397936595, -5.3349  
747495, 8.376967044\C, 3.4722311563, -7.6846257211, 11.5722920249\H, 0.1725  
438696, -4.270816829, 8.4910348791\H, -0.3387659673, -5.8995501466, 8.94900  
32074\H, 0.2683909796, -5.5740114348, 7.3183405129\H, 5.4675093988, -5.2123  
635323, 6.8943669497\H, 6.3069083092, -5.0790851268, 8.4476292042\H, 5.3172  
984019, -3.7428270131, 7.8410924879\H, 2.6689980396, -8.4180867247, 11.6626  
057374\H, 3.4803922297, -7.0949166673, 12.4943432502\H, 4.4230903433, -8.21  
75694259, 11.5180253629\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1267.45

## 6. Appendix

29275\RMSD=4.630e-09\RMSF=6.518e-07\Dipole=-0.0471177,0.3093878,-1.0509654\Quadrupole=-11.8223698,-8.9466492,20.7690191,-2.8186055,1.721389,-0.3795957\PG=C01 [X(C30H26N2)]\@

### 9l [R = 3-Pyridinyl]

1\1\GINC-N1039\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C26H19N3\KA\_PT6974\21-May-2023\0  
\\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) emp  
iricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,0.0000790201,0.0000  
370349,0.0000194652\H,0.0003367815,0.0000732999,4.9850925481\H,2.04417  
32632,0.0000372237,5.3318083666\H,2.2173118955,1.0456590051,7.53158766  
25\H,2.5320398233,-0.3534224861,9.561046602\H,2.7468649946,-2.78643975  
65,9.3391910672\H,-1.2904983187,1.6916452618,1.2758770407\H,1.49875104  
54,-2.2712668872,0.3553035215\H,-1.302671194,1.6505859688,3.7440257131  
\C,2.532342375,-2.1840509069,8.4661709405\C,2.4288859186,-0.8211452931  
,8.5892181973\C,2.2407446953,-0.0346340016,7.4464370335\C,2.119234605,  
-0.6219340352,6.211440276\C,2.1640736864,-2.0194883602,6.060440712\C,2  
.1039731782,-2.6621853772,4.7752392661\C,0.0455466193,0.0042007984,3.9  
047215561\C,-0.7020873397,0.9304567122,3.2009176771\C,-0.7023438858,0.  
9492626684,1.8026172255\C,0.0200411235,0.0160316892,1.0834703991\C,0.7  
561942029,-0.9216072959,1.7973291139\C,0.8237300133,-0.9304170539,3.21  
25089411\C,1.6483165042,-2.0693429571,3.5738649752\C,1.9651620915,-2.7  
160957193,2.3669703678\C,2.6292622004,-3.9500190844,2.2735198187\C,2.9  
085224277,-4.6091642524,3.4522003722\C,2.6208043367,-3.9790081954,4.70  
38840709\C,2.4139548402,-2.8062671702,7.2097591274\N,1.4730337569,-1.9  
866353504,1.3184612538\H,3.5796559771,-6.3776856125,4.4420532843\C,3.5  
209319165,-5.9762473796,3.4340296403\H,2.9388305567,-6.6632374846,2.81  
50087311\H,4.5326278825,-5.9470575772,3.0181219745\H,2.0189135926,-4.9  
044181774,0.4457083449\C,2.9265602122,-4.5175250817,0.9219060044\H,3.3  
404884464,-3.7532610935,0.2584775986\H,3.6440126803,-5.3336242134,0.97  
29625975\N,2.8363513128,-4.7160757536,5.8312108711\C,3.1024605505,-7.0  
053418458,10.1153365521\C,3.8188451921,-6.0811657237,8.1650598896\C,2.  
0333649463,-6.1274643995,10.1970002573\H,4.5431933421,-6.0780115366,7.  
356169464\C,1.8736722172,-5.1814161096,9.1990858124\H,1.3363904305,-6.  
1902033754,11.0233635401\H,1.0383849548,-4.4910988611,9.223799627\H,3.  
2546009064,-7.7579635531,10.8833654975\C,2.7842878405,-5.1458055469,8.  
1484561972\C,2.6602963684,-4.2077757883,7.0135268156\N,3.9863150522,-6  
.9880251758,9.1189903341\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1165.  
6302197\RMSD=2.530e-09\RMSF=1.290e-07\Dipole=-0.8797417,1.1134351,-1.2  
262478\Quadrupole=-13.8168445,-12.0536382,25.8704827,3.600301,-6.82145  
46,6.3279472\PG=C01 [X(C26H19N3)]\@

### 9m [R = 2-Pyridinyl]

1\1\GINC-N0334\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C26H19N3\KA\_PT6974\11-Sep-2024\0  
\\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) emp  
iricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,-0.011329868,0.0170  
735165,0.0104577469\H,0.0224699472,0.0124229858,4.9951432736\H,2.06344  
20635,-0.0007690034,5.3366502009\H,2.2306567963,1.0320554692,7.5430471  
479\H,2.52529104,-0.3788510261,9.5672018963\H,2.7372694825,-2.81325375  
95,9.3327334599\H,-1.2824568188,1.7158433127,1.2964615526\H,1.47486230  
23,-2.2636859714,0.3531752393\H,-1.2782916511,1.6720392897,3.764706650  
6\C,2.534399535,-2.2032262912,8.4618309329\C,2.4303731877,-0.841191110  
8,8.591936026\C,2.2520673167,-0.047806623,7.4519003102\C,2.1345139214,  
-0.6277374642,6.2130685744\C,2.1763616181,-2.0246761671,6.0548809724\C  
,2.1094497789,-2.663531824,4.7683897511\C,0.0608186921,0.0172616249,3.  
9145661977\C,-0.6858571568,0.9488501908,3.2167200077\C,-0.6954635571,0  
.9692493466,1.8185315693\C,0.0161229748,0.0320747031,1.0937646629\C,0.  
7511213772,-0.9108481156,1.8017689458\C,0.8287855749,-0.9214839257,3.2  
164740154\C,1.6492350118,-2.0658582381,3.5708142303\C,1.9525249555,-2.  
7135908752,2.3610210602\C,2.6070447848,-3.952141192,2.260720975\C,2.89  
27658561,-4.6136477202,3.4363452351\C,2.6183235089,-3.9835050124,4.691  
3651759\C,2.4252849123,-2.8173506537,7.2002768964\N,1.4573921681,-1.98  
01217727,1.3168296227\H,3.5936204402,-6.3717351176,4.4229927979\C,3.49

## 6. Appendix

97371746,-5.9830705763,3.4126694204\H,2.8929997355,-6.6755925144,2.823  
7702134\H,4.4952142772,-5.9622814513,2.9593211041\H,1.9704012717,-4.88  
73548664,0.4323314273\C,2.8875914294,-4.5199922011,0.9057112444\H,3.31  
3147121,-3.7613220691,0.2430609146\H,3.5888886432,-5.3502958472,0.9503  
84476\N,2.8442347001,-4.7230664365,5.8153026188\C,3.0293569397,-6.9679  
933681,10.1644897669\C,1.9170342185,-6.1433712594,10.1340228983\C,1.80  
27487193,-5.218251701,9.1108331306\H,1.1471721721,-6.22033389,10.89282  
78192\H,0.9440245976,-4.5613373505,9.0478172462\H,3.1665031658,-7.7043  
03195,10.9464246808\C,2.8019102147,-5.1553917368,8.142449365\C,2.67997  
39818,-4.2147638611,6.996420701\N,3.8715434538,-5.9523878173,8.1656820  
069\C,3.9741606171,-6.8290400395,9.1584561212\H,4.861157263,-7.4564468  
301,9.1526057815\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1165.6287241\  
RMSD=9.690e-09\RMSF=5.456e-07\Dipole=-0.8153937,0.3076872,-0.4549959\Q  
uadrupole=-19.3043908,-7.7615254,27.0659162,-0.9671546,-2.1189989,-3.8  
546652\PG=C01 [X(C26H19N3)]\@

## 9n [R = 1-Naphthalenyl]

1\1\GINC-N0337\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C31H22N2\KA\_PT6974\11-Sep-2024\0  
\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) emp  
iricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,0.0883055003,0.0541  
231884,-0.0113198134\H,0.145571179,0.1746151636,4.9715270079\H,2.17449  
20798,0.0453993084,5.3174375785\H,2.4015959917,1.1098026377,7.50294699  
08\H,2.6022102141,-0.2728903188,9.5576822306\H,2.6701426321,-2.7278770  
169,9.3694692523\H,-1.0667814111,1.8627497297,1.2346822994\H,1.4227110  
825,-2.3097450138,0.3857610365\H,-1.0533075239,1.8813606213,3.70328382  
02\C,2.5170045859,-2.1174016998,8.4882238004\C,2.489268754,-0.74971056  
68,8.5913378901\C,2.3615802098,0.0288126083,7.4335102055\C,2.211138556  
2,-0.567441202,6.2058538986\C,2.1725342967,-1.9677929481,6.0763164951\  
C,2.0588680002,-2.6343110129,4.8069490351\C,0.179441935,0.1496006488,3  
.8911140089\C,-0.5103602572,1.108535061,3.1720270407\C,-0.5256387497,1  
.093969873,1.7738300314\C,0.1216314373,0.0953323423,1.0711850575\C,0.7  
987306366,-0.8741412981,1.8007250533\C,0.8831234173,-0.8535805369,3.21  
51180826\C,1.6306809539,-2.0388185577,3.5959651775\C,1.8845158094,-2.7  
352939395,2.4023525038\C,2.4542706051,-4.0163773314,2.3318922736\C,2.7  
013008584,-4.6655535768,3.5235130394\C,2.480673338,-3.9857778216,4.762  
5818469\C,2.381080411,-2.7459592476,7.2373878025\N,1.4326653361,-1.998  
0978968,1.3407915628\H,3.2536076135,-6.455013909,4.5475893569\C,3.2092  
767418,-6.0751379957,3.5305705576\H,2.5668574994,-6.7304622714,2.93735  
29739\H,4.2133336309,-6.1327639079,3.0993932671\H,1.7480458041,-4.9492  
311338,0.5274063224\C,2.6898534257,-4.6345277066,0.9903146768\H,3.1633  
593251,-3.9218515261,0.3093155282\H,3.333783436,-5.5089739231,1.052667  
3591\N,2.6768991705,-4.7096937849,5.9055069199\C,2.5549376659,-4.16093  
1942,7.0748992197\H,5.0397821814,-7.0621140021,9.6728822293\C,4.086903  
6174,-6.5615055733,9.5467082187\C,3.084743114,-6.7440340238,10.4586972  
364\C,3.8905025648,-5.7150471807,8.4416385444\C,1.8388458351,-6.099931  
0394,10.2943412023\H,3.2287940481,-7.390501519,11.3177119782\C,2.70283  
52479,-5.0522403792,8.2537667492\H,4.6910646158,-5.5696729394,7.725550  
3363\C,1.6351505424,-5.2439231425,9.1748792258\H,-1.2312796475,-5.8462  
407957,11.7415150352\C,-0.4283897638,-5.6869520909,11.0311444362\C,-0.  
6384779792,-4.8567250499,9.9132547043\C,0.7823230359,-6.2962082031,11.  
2125676862\C,0.3658931938,-4.6421549798,9.0090740915\H,-1.6047425162,-  
4.3878246856,9.7674841944\H,0.95027086771,-6.9465030094,12.064516495\H,  
0.1903173353,-4.0059846115,8.1502704871\\Version=ES64L-G16RevC.01\Stat  
e=1-A\HF=-1303.1227399\RMSD=9.509e-09\RMSF=3.220e-07\Dipole=-0.04964,0  
.2981522,-1.1001982\Quadrupole=-12.0312991,-9.6277174,21.6590164,-4.83  
49754,-0.4790432,-1.5379582\PG=C01 [X(C31H22N2)]\@

## 6. Appendix

### Indolo[2,3-*k*]phenanthridine 22

#### 22 [R = H, (M)-Enantiomer]

```
1\1\GINC-N1607\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C19H12N2\KA_PT6974\06-Aug-2024\0
\#\# opt pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empirical
dispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,-5.3514327006,-3.01143414
39,0.014403181\H,-3.4072884494,1.5145552737,0.7699635541\H,-2.39800678
95,1.8640633896,-0.9241574343\H,-2.2848260174,4.302540236,-0.993369627
4\H,-0.1841215007,5.4742506,-0.3630561977\H,1.830888367,4.1370603524,0
.2020426561\H,-6.7851895182,-1.1026207698,0.6930706471\H,-2.7246507453
,-3.6890155067,-0.381671641\H,-5.7903961697,1.1202859271,1.0971687176\
C,0.8812570586,3.658897904,-0.0080186529\C,-0.2330318145,4.3920363615,
-0.3325216184\C,-1.4212975851,3.7328640781,-0.6705000685\C,-1.49285234
53,2.3619429113,-0.6095561938\C,-0.3903562631,1.5867501021,-0.21111234
02\C,-0.415962286,0.1480949338,-0.1348264809\C,-3.8117210809,0.5352627
963,0.5572747203\C,-5.1602409876,0.3069964986,0.7573350443\C,-5.723026
141,-0.9541667501,0.5376855761\C,-4.9347841009,-2.0205523719,0.1513232
91\C,-3.577162795,-1.7869954476,-0.0300923808\C,-2.9871033508,-0.50793
36924,0.1196884393\C,-1.5645903226,-0.6832670943,-0.1189433372\C,-1.37
94846008,-2.0708358768,-0.314325137\C,-0.123783885,-2.6838363261,-0.40
76188924\C,0.9751085518,-1.8881042839,-0.2529940816\C,0.8459445473,-0.
4893934602,-0.1102719372\C,0.8395132302,2.2545370498,0.0181136966\N,-2
.5911759462,-2.6947743853,-0.3153469539\N,2.0261138046,1.5940424672,0.
2127097274\C,2.009804958,0.3049139906,0.0916240148\H,1.9696876041,-2.3
200321991,-0.2499048431\H,-0.0379835559,-3.7548365687,-0.5452710958\H,
2.9642960299,-0.2130729451,0.1780988281\Version=ES64L-G16RevC.01\Stat
e=1-A\HF=-840.1573852\RMSD=5.065e-09\RMSF=1.708e-05\Dipole=-1.3252052,
-2.0283361,-0.2906124\Quadrupole=-4.8540862,16.2610859,-11.4069997,-3.
4094708,-0.9549651,1.0745283\PG=C01 [X(C19H12N2)]\@
```

#### 22 [R = H, Übergangszustand]

```
1\1\GINC-N1537\SP\RPBE1PBE\def2TZVP\C19H12N2\KA_PT6974\28-Oct-2024\0\
#\# sp scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersi
on=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,0,-5.177508,0.310999,-0.000002\H,
0,-1.131643,-2.551561,-0.000001\H,0,0.315077,-2.087275,-0.000003\H,0,1
.963815,-3.859163,0.000004\H,0,4.39494,-3.296531,0.000006\H,0,5.068837
,-0.900936,0.\H,0,-5.345102,-2.175496,-0.000003\H,0,-3.438436,2.32998,
-0.000005\H,0,-3.272183,-3.530909,-0.000002\C,0,4.02527,-1.192431,0.\C
,0,3.648694,-2.510757,0.000004\C,0,2.287097,-2.824736,0.000003\C,0,1.3
48864,-1.821763,0.000001\C,0,1.683784,-0.460866,0.\C,0,0.712472,0.6170
45,-0.000001\C,0,-1.956643,-1.861979,-0.000001\C,0,-3.208206,-2.449357
,-0.000002\C,0,-4.377142,-1.688829,-0.000002\C,0,-4.292402,-0.314478,-
0.000001\C,0,-3.027918,0.26133,0.\C,0,-1.804085,-0.463363,0.\C,0,-0.72
594,0.545717,0.000001\C,0,-1.412325,1.790674,0.000002\C,0,-0.820308,3.
056105,0.000005\C,0,0.536236,3.103619,0.000002\C,0,1.293332,1.914724,-
0.000002\C,0,3.074499,-0.157467,-0.000002\N,0,-2.753459,1.594454,0.000
001\N,0,3.574737,1.116475,-0.000005\C,0,2.707106,2.072179,-0.000005\H,
0,1.061165,4.052017,0.000003\H,0,-1.433977,3.94885,0.000011\H,0,3.0917
55,3.091328,-0.000008\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-840.1492
169\RMSD=4.095e-09\Dipole=-2.365295,0.781321,-0.000012\Quadrupole=0.0
408745,12.4262409,-12.4671154,-9.6900548,0.0000464,-0.0000003\PG=C01 [
X(C19H12N2)]\@
```

#### 22 [R = H, S<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N1307\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C19H12N2\KA_PT6974\14-Oct
-2024\0\#\# opt def2tzvp pbelpbe TDA=(singlet,root=1,nstates=50) scrf=(
cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Re
quired\0,1\H,0.0359323281,0.0478166474,0.0163656698\H,-0.0661379339,-
0.1342050099,5.0083374466\H,2.0228391493,0.0471641363,5.4120328225\H,2
.0263205203,0.9896356058,7.6709791495\H,2.2830291386,-0.4778220527,9.6
540371336\H,2.6480931593,-2.9263988881,9.3222772774\H,-1.2941092552,1.
```

## 6. Appendix

6919403515,1.3332627072\H,1.5826226744,-2.2212102813,0.3281074971\H,-1.3567642742,1.5676726657,3.7926057955\C,2.4681902334,-2.267694778,8.480748412\C,2.2754827814,-0.9055188447,8.6588006594\C,2.1187561597,-0.0829248298,7.5411867618\C,2.0934931034,-0.615092806,6.2631364499\C,2.2036969403,-2.0071640045,6.0491048886\C,2.1348940113,-2.6370845063,4.7847280255\C,0.0035665583,-0.0746201075,3.9311884172\C,-0.7355898538,0.873988333,3.2388677399\C,-0.7081785572,0.9406501351,1.848457908\C,0.0428692778,0.0246766001,1.0992176315\C,0.7668368495,-0.9163843886,1.790091818\C,0.8149000426,-0.9729683575,3.2129131669\C,1.6629630679,-2.0628253447,3.5603203899\C,2.0070642677,-2.7066209632,2.3203678816\C,2.6429390718,-3.9523445279,2.2416322572\C,2.8795640399,-4.597367967,3.4407517545\C,2.6235541101,-3.986433211,4.6882230824\C,2.4743771225,-2.8366397434,7.2003929161\N,1.5143696219,-1.9700464519,1.3008922614\N,2.7635313,-4.1615406116,7.090684609\C,2.8773313401,-4.6758754582,5.8832490075\H,3.2950835326,-5.5992698205,3.4420038378\H,2.8642408445,-4.411921008,1.2877028607\H,3.1879145925,-5.717547152,5.8254296363\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-840.1521966\RMSD=9.677e-09\RMSF=5.318e-05\Dipole=-0.6357019,0.6701109,-3.4851252\PG=C01 [X(C19H12N2)]\@

### 22 [R = H, T<sub>1</sub>]

1\1\GINC-N1429\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C19H12N2\KA\_PT6974\13-Nov-2024\0\#\# opt def2tzvp pbelpbe TDA=(triplets,nstates=10) scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,-5.1141309648,-0.0372620555,0.3679755799\H,-0.7695682747,-2.1545822182,-0.9508290649\H,0.1956140617,-1.8237825826,0.9996293481\H,1.7948161011,-3.6660458937,1.1347697129\H,4.1458973871,-3.3506755601,0.3951752192\H,4.8988697778,-1.1138982536,-0.3854234137\H,-5.0083159107,-2.4063921274,-0.3889917322\H,-3.5145323539,2.2058114382,0.6370257189\H,-2.8719507131,-3.4261550384,-1.0601110494\C,3.865123455,-1.2911487157,-0.1121075537\C,3.4436499553,-2.52864006,0.3270443854\C,2.1076198241,-2.7101145319,0.730611945\C,1.2050000157,-1.6863269324,0.6383218188\C,1.5890126498,-0.4130420991,0.1286789296\C,0.7101635601,0.6679046019,-0.024329566\C,-1.694190952,-1.7068800335,-0.6141844761\C,-2.8781988605,-2.4084219787,-0.688116662\C,-4.0963584904,-1.8263488167,-0.3155587836\C,-4.1653756925,-0.4956596441,0.1175282917\C,-2.9893168708,0.2126229775,0.1899762605\C,-1.7122044996,-0.3742731424,-0.1237976457\C,-0.744617703,0.6150835242,0.0834764785\C,-1.4539982773,1.8418131787,0.3691510856\C,-0.8623183467,3.0710283241,0.322759317\C,0.5224424399,3.1158737669,-0.0527187662\C,1.276377602,1.9564828,-0.2221487795\C,2.9789043888,-0.2127142735,-0.188825818\N,-2.7815980676,1.5263515324,0.5276601168\N,3.4762222651,1.0054198823,-0.5560644193\C,2.6689838592,2.0221209867,-0.5294498306\H,1.0075825393,4.0772442567,-0.1745706203\H,-1.4247278441,3.9822916053,0.4772970732\H,3.0915169397,2.9963850828,-0.7714181\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-840.1444915\RMSD=2.144e-09\RMSF=1.589e-05\Dipole=-2.3681846,0.5624626,0.3778826\PG=C01 [X(C19H12N2)]\@

### 22a [R = CH<sub>3</sub>]

1\1\GINC-N1240\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C20H14N2\KA\_PT6974\17-May-2023\0\#\# opt pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,0.011639899,-0.0081444795,0.028001434\H,0.0199841821,-0.0162350654,5.0118559573\H,2.0136969598,-0.0226254125,5.4062577408\H,2.081957028,0.970671601,7.6374382626\H,2.3084880869,-0.48114254,9.6436576544\H,2.6022064544,-2.9296170186,9.3459654485\H,-1.247901572,1.703326023,1.3092994524\H,1.4747236669,-2.3033920117,0.3730181907\H,-1.259445816,1.6537768859,3.7774166637\C,2.4305690481,-2.2780184614,8.4970915384\C,2.2791187802,-0.9221270362,8.6540221665\C,2.1339772168,-0.1060499023,7.5258101979\C,2.072991899,-0.6660318771,6.2717791948\C,2.152896722,-2.0564687198,6.0871330477\C,2.1053781594,-2.6974465783,4.7984154021\C,0.0668288071,-0.0096035757,3.9321129302\C,-0.6688996333,0.9276503037,3.2314617503\C,-0.6703468937,0.9507369371,-1.8332003872\C,0.0348371896,0.0076658896,1.1112386926\C,0.7561767758,-0.9432146236,1.8230129529\C,0.8325018154,-0.9535067945,3.237650015



## 6. Appendix

```
4\C,1.64095366,-2.107101149,3.5953333649\C,1.927334899,-2.7620501108,2
.3783452844\C,2.5439436311,-4.0146399012,2.3071340568\C,2.8266287112,-
4.646600926,3.485697087\C,2.6067564709,-4.0195313485,4.7333069826\C,2.
413973259,-2.8624878134,7.2191813998\N,1.4450224638,-2.0238653567,1.33
81891997\N,2.7097593483,-4.1966419334,7.1347602337\C,2.8598163648,-4.7
305955792,5.9593324459\H,3.2419980761,-5.6450442215,3.4619709959\H,2.7
393969487,-4.4853247021,1.3512974632\C,3.2848846617,-6.1654809409,5.92
14849852\H,3.3638381379,-6.5390810351,6.9403822682\H,4.2561526912,-6.2
766050738,5.4314809582\H,2.5714591325,-6.7827395941,5.3698242415\Ver
sion=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-879.444364\RMSD=7.252e-09\RMSF=1.28
9e-05\Dipole=-0.1044524,0.0233756,-2.3822879\Quadrupole=-9.8197005,0.8
994524,8.9202481,-5.0438244,-0.6590506,8.2046994\PG=C01 [X(C20H14N2)]\
\@
```

### 22a·H<sup>+</sup> [R = CH<sub>3</sub>]

```
1\1\GINC-N1526\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C20H15N2(1+)\KA_VR6109\27-Nov-20
23\0\# opt=tight pbe1pbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane)
geom=connectivity empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\1,1
\H,0.010329702,-0.0029253762,0.0165861024\H,-0.0174837904,-0.015449026
7,5.0021272042\H,2.0047037064,0.0026410361,5.3704499887\H,2.0646738453
,1.0040153299,7.5995106879\H,2.2789610163,-0.4321653009,9.6126946717\H
,2.5701985781,-2.8726672682,9.3493515269\H,-1.2601070805,1.7047825576,
1.2934538009\H,1.4994132395,-2.2782520039,0.3640962444\H,-1.2893023005
,1.6514621415,3.759141688\C,2.4060692092,-2.2370428942,8.4870039834\C,
2.2545308171,-0.878694459,8.6265921286\C,2.1174454188,-0.0723064585,7.
4925022807\C,2.0627271785,-0.6345256742,6.239560786\C,2.1399609655,-2.
0242911548,6.0624610954\C,2.09185701,-2.6799582441,4.7782036154\C,0.04
0017977,-0.0071628204,3.9230265052\C,-0.6924193023,0.9279971539,3.2172
026404\C,-0.6839216291,0.953005233,1.8193613792\C,0.0270444399,0.01291
72633,1.0994938438\C,0.745239654,-0.933269017,1.8173442227\C,0.8119933
612,-0.9451333653,3.2293306326\C,1.6205654669,-2.0990258027,3.58669020
49\C,1.9187386511,-2.7517917151,2.3630438062\C,2.5535492459,-3.9983268
446,2.2837546813\C,2.841456801,-4.6340303588,3.4526647354\C,2.60862795
03,-4.00078804176,4.7025925443\C,2.3835994,-2.7971215206,7.2090723766\N
,1.4390035665,-2.0177756311,1.3343644006\N,2.664513006,-4.1351940126,7
.054303174\C,2.8473789408,-4.7303882425,5.890275847\H,3.2642640153,-5.
6287136478,3.4271793287\H,2.7548452211,-4.4594284941,1.3252264883\C,3.
2688496479,-6.1541894044,5.9119020881\H,3.3358406632,-6.5309360267,6.9
312821128\H,4.2477697663,-6.2631078524,5.4405119219\H,2.5616025576,-6.
7725827176,5.3573246912\H,2.8114479696,-4.6782162936,7.8954002445\Ver
sion=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-879.895996\RMSD=4.362e-09\RMSF=2.2
54e-06\Dipole=1.3181493,-2.8549818,1.0550682\Quadrupole=-24.931967,4.4
803266,20.4516403,-14.7319648,8.0541454,-7.2484895\PG=C01 [X(C20H15N2)]
```

### 22b [R = tBu]

```
1\1\GINC-N0940\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C23H20N2\KA_PT6974\21-May-2023\0
\# opt=tight pbe1pbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) emp
iricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,0.,0.,0.\H,0.,0.,4.
98449639\H,2.0547232181,0.,5.3003675634\H,2.1751677326,1.0561906442,7.
5003968534\H,2.3441077442,-0.3404630533,9.5500624172\H,2.5219606642,-2
.8091534082,9.3293668723\H,-1.2505886726,1.7221909311,1.2760551444\H,1
.4463576377,-2.3069487082,0.3523716553\H,-1.2672130617,1.6774204139,3.
7441849241\C,2.3797718863,-2.1765416481,8.4609016755\C,2.2914793422,-0
.8110575452,8.5751303253\C,2.1786298747,-0.0247062989,7.4215885904\C,2
.0893988369,-0.6186993227,6.185230115\C,2.1090208211,-2.0170494073,6.0
466407026\C,2.0460808479,-2.7015782328,4.7834582347\C,0.0450347936,0.0
031809632,3.9044374108\C,-0.6818442432,0.9451805506,3.2007916503\C,-0.
6801023685,0.9659209418,1.8024122146\C,0.0201760306,0.0168644556,1.083
3181134\C,0.7327366126,-0.9383755888,1.7979081093\C,0.8042297002,-0.94
76845375,3.2127861181\C,1.5995994639,-2.1096216279,3.574055906\C,1.88
65438221,-2.7643731664,2.3608940389\C,2.5002915224,-4.0170094686,2.307
2517714\C,2.7525775912,-4.6515107323,3.4911499701\C,2.5146203225,-4.04
```

## 6. Appendix

24185422, 4.7478716004\C, 2.3330709238, -2.7960124043, 7.1997591234\N, 1.4158587577, -2.0247279532, 1.3165916615\N, 2.5564777381, -4.1412867184, 7.1490209026\C, 2.704368382, -4.7406935357, 6.0063881891\H, 3.1649163661, -5.6449933958, 3.4483912456\H, 2.7183298571, -4.492907332, 1.3589137435\C, 3.0462647967, -6.2350351224, 6.0928477111\C, 2.0033029792, -7.0920749551, 5.3623610769\C, 3.0346275576, -6.6917678589, 7.5517708691\C, 4.46538168, -6.494425198, 5.5666796918\H, 2.2450923426, -8.148675708, 5.5024747505\H, 1.0111242825, -6.9172088627, 5.7862282852\H, 1.9421600246, -6.9051207601, 4.2923652133\H, 4.706917785, -7.55331597, 5.6896614078\H, 4.6059519483, -6.2425071662, 4.5171581319\H, 5.1901617533, -5.9158849604, 6.1448518433\H, 3.7683078035, -6.1507260479, 8.1490799399\H, 2.0564342612, -6.5408605129, 8.0097860168\H, 3.273737762, -7.7578742233, 7.5844140934\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-997.2781864\RMSD=5.735e-09\RMSF=7.818e-07\Dipole=-0.0491345, -0.0149372, -2.2393115\Quadrupole=-10.6451127, 0.3687454, 10.2763673, -4.8365875, 0.6619593, 4.7985479\PG=C01 [X(C23H20N2)]\@

### 22c [R = CF<sub>3</sub>]

1\1\GINC-N0502\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C20H11F3N2\KA\_PT6974\21-May-2023\0\#\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,-0.0000809819,-0.0001047657,-0.000018146\H,-0.0001236381,0.000079888,4.9843706278\H,2.011341247,-0.0000584722,5.3539838744\H,2.0796372737,1.0113620316,7.5746924853\H,2.2939659523,-0.4148321727,9.5976491503\H,2.579524611,-2.8702502559,9.3291172105\H,-1.2631524943,1.7124615214,1.2773907875\H,1.4694459014,-2.2891079534,0.3492884837\H,-1.278447823,1.6661731009,3.7451248828\C,2.412038452,-2.2257782489,8.4744823335\C,2.2653295197,-0.8688097011,8.6142812046\C,2.1268403865,-0.0665953165,7.4742911848\C,2.066413219,-0.6357270852,6.225096326\C,2.1419002245,-2.0283497211,6.0550617501\C,2.0909906121,-2.6795256053,4.7722207189\C,0.0492323168,0.0049799547,3.9047422498\C,-0.6860681309,0.9400437875,3.2013223334\C,-0.6854294433,0.9612296224,1.8028951584\C,0.0214063255,0.0181663541,1.0831235951\C,0.7428722526,-0.9300101919,1.7978045349\C,0.8172097937,-0.9383123659,3.21199196\C,1.6263179715,-2.090961738,3.5703456179\C,1.9159857634,-2.7454661835,2.354244454\C,2.5381728783,-3.9959009738,2.284626663\C,2.8207721381,-4.6326042904,3.4582518215\C,2.593471964,-4.0057888348,4.7077622687\C,2.3950531569,-2.8178797144,7.2004390724\N,1.4331434358,-2.0115016522,1.3149424645\N,2.6879219353,-4.1496716387,7.1231391081\C,2.8308220402,-4.6740009724,5.9515685124\C,3.2559420593,-6.1344093424,5.9608432347\H,3.2391240392,-5.6278157813,3.4222944272\H,2.7386820196,-4.4645790119,1.3290616255\F,3.3666162412,-6.623269168,7.1889488956\F,2.3781600213,-6.9126387301,5.3047854901\F,4.448601235,-6.3005634124,5.3610256704\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1177.0352413\RMSD=2.985e-09\RMSF=5.577e-07\Dipole=-0.6108002,1.6897118,-2.3880823\Quadrupole=-9.3131264,-7.1509641,16.4640905,-1.3865921,0.0146672,8.5911025\PG=C01 [X(C20H11F3N2)]\@

### 22d [R = CH<sub>2</sub>Cl]

1\1\GINC-N0327\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C20H13Cl1N2\KA\_PT6974\17-May-2023\0\#\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,0.0160346764,-0.0096432821,0.0270077804\H,0.0203220687,-0.0165179317,5.0110540521\H,2.0199144004,-0.023068984,5.4019824668\H,2.0788293654,0.9711440233,7.6320406499\H,2.291287714,-0.4751709882,9.6422176741\H,2.5832373301,-2.9256425101,9.3517440163\H,-1.2437078827,1.7021830835,1.3070932726\H,1.4853143093,-2.3018778397,0.3729230708\H,-1.2570071666,1.6534393062,3.7750459445\C,2.4170396478,-2.2748640919,8.501392016\C,2.2667835617,-0.9191301207,8.653980915\C,2.1295088936,-0.1057689436,7.5221586385\C,2.0743324759,-0.6656763177,6.2682521342\C,2.1536167739,-2.0564666956,6.085831371\C,2.1075026535,-2.6973391106,4.7974669445\C,0.0684030481,-0.0102126783,3.9313835691\C,-0.6662388515,0.9269808283,3.2298511531\C,-0.6666762281,0.9496072469,1.8315132214\C,0.0385151531,0.0062885303,1.1101696015\C,0.7594631909,-0.9441478597,1.8227880378\C,0.8343588792,-0.9541498

## 6. Appendix

```
386,3.2372789326\C,1.643188465,-2.1070034252,3.5951053996\C,1.93195746
39,-2.7613688094,2.3784557144\C,2.5519964087,-4.0129533564,2.306875631
7\C,2.8353050979,-4.6467905353,3.4829538345\C,2.610523773,-4.020078031
9,4.7308593867\C,2.40703478,-2.8588845029,7.2230738781\N,1.4491658307,
-2.0251145112,1.3387845631\N,2.7033619943,-4.1908452408,7.1384684555\C
,2.8556165988,-4.7164785929,5.9610216043\H,3.2662951865,-5.6384284818,
3.454119391\H,2.751497805,-4.4809941359,1.3506496472\C,3.2737855266,-6
.1540019082,5.9587004067\H,3.1285298847,-6.5678416752,6.9518839973\H,2
.7467726076,-6.7544316405,5.2208842306\C1,5.0265530431,-6.3145591762,5
.5870186297\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1338.9098019\RMSD=
3.071e-09\RMSF=3.116e-07\Dipole=-1.0839049,0.5838887,-2.1958178\Quadru
pole=-14.2524281,0.010465,14.2419631,1.58937,-0.3710992,6.1462796\PG=C
01 [X(C20H13C11N2)]\@
```

### 22e [R = CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]

```
1\1\GINC-N0521\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C20H13N5\KA_PT6974\21-May-2023\0
\# opt=tight pbelpe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) emp
iricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,0.0123964155,-0.022
5330005,0.0276045344\H,0.0224479407,-0.0150739965,5.0116079457\H,2.018
888928,-0.0247617023,5.394451338\H,2.115821611,0.9835009036,7.61619409
3\H,2.3646956411,-0.4504088213,9.6315213802\H,2.6494036013,-2.90277684
05,9.3508648509\H,-1.2398923102,1.6973861447,1.3041219631\H,1.47424901
22,-2.3189774214,0.3788384898\H,-1.2507839575,1.6556774539,3.772233602
2\C,2.469411263,-2.2571347529,8.4993751048\C,2.3224245028,-0.900295236
5,8.6465491035\C,2.164565207,-0.0941359209,7.5124501723\C,2.0872307774
,-0.6622274009,6.2634252099\C,2.1632198491,-2.0543467629,6.0879965397\
C,2.1017284109,-2.7024330699,4.8037526991\C,0.0696882864,-0.0116827629
,3.9318496425\C,-0.6627911965,0.9258815849,3.2284780919\C,-0.664674818
8,0.9445089445,1.8301074749\C,0.0366378073,-0.0032548855,1.1106989188\
C,0.7554160854,-0.9538738979,1.8252200003\C,0.8322369222,-0.9597735077
,3.2396604592\C,1.6370353007,-2.114622695,3.6001742043\C,1.9224030644,
-2.7735854688,2.3851665538\C,2.540827196,-4.0261769947,2.3165227831\C,
2.8217532487,-4.6579456539,3.4943904484\C,2.5991064882,-4.0276664937,4
.7409252709\C,2.4345809914,-2.8496531185,7.2257191427\N,1.4407031433,-
2.0387212244,1.3437405048\N,2.7211905645,-4.1851867771,7.1460436675\C,
2.8510324192,-4.7205344392,5.9710042904\C,3.2763698298,-6.16196103,5.9
664296763\H,3.2286129111,-5.6592589176,3.4693874949\H,2.7383656512,-4.
497550247,1.3615514795\H,3.4966049976,-6.4443433643,6.9973589187\H,4.1
83854893,-6.2950940901,5.3670874005\N,2.1910892231,-7.0028467674,5.429
7267589\N,2.4434001664,-8.190928744,5.3451112874\N,2.5746961211,-9.303
7635645,5.22686904\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1042.916723
4\RMSD=2.134e-09\RMSF=7.200e-07\Dipole=0.3452293,1.1515543,-2.0567877\
Quadrupole=-4.7657782,-11.1983593,15.9641376,-7.1360367,1.37859,4.2948
293\PG=C01 [X(C20H13N5)]\@
```

### 22f [R = (E)-MeCH=CH]

```
1\1\GINC-N0923\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C22H16N2\KA_PT6974\17-May-2023\0
\# opt pbelpe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) emp
iricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,0.013898078,-0.0041573626
,0.030541511\H,0.0248520826,-0.0192636161,5.0151273199\H,2.0448824415,
-0.0307017985,5.3698410914\H,2.1768731664,0.9925293783,7.5842507345\H,
2.4105411597,-0.4347253141,9.6073798226\H,2.6375841134,-2.8929853825,9
.3437498345\H,-1.2357554045,1.7120951365,1.3147030732\H,1.4694208689,-
2.306878214,0.372520326\H,-1.2465827295,1.6602923676,3.7825550262\C,2.
4697568658,-2.2502245048,8.4874446798\C,2.3534111912,-0.8898264045,8.6
253247936\C,2.204060356,-0.0864858996,7.4873371105\C,2.1077827327,-0.6
629089149,6.2433911418\C,2.1569334149,-2.0572831381,6.0775749632\C,2.0
84105498,-2.7132935655,4.7992980699\C,0.0691342991,-0.0118925252,3.935
1094965\C,-0.6609510873,0.9307744155,3.2358336878\C,-0.6626185397,0.95
53618768,1.8374850271\C,0.0370419205,0.0094153492,1.1138266292\C,0.753
1088347,-0.9464959298,1.8240409944\C,0.8284008773,-0.9592680729,3.2386
054091\C,1.6279781756,-2.1189193831,3.5949424509\C,1.9148682212,-2.771
```

## 6. Appendix

3738916, 2.378106401\C, 2.5379499217, -4.0207340324, 2.3095711608\C, 2.8054  
879232, -4.6589740381, 3.4879905036\C, 2.5640236438, -4.0453971868, 4.73992  
98553\C, 2.419107787, -2.8546342471, 7.2171315008\N, 1.4371765709, -2.03008  
77348, 1.3383345144\N, 2.6614216766, -4.1925664976, 7.1477295087\C, 2.78997  
4119, -4.7554108746, 5.9770468143\C, 3.1388653445, -6.1821087648, 5.9542029  
065\H, 2.7542315059, -4.4847851421, 1.355013532\C, 3.7002918388, -6.8187598  
017, 6.9823196033\C, 4.0419030535, -8.2633568863, 6.9982281915\H, 3.9247177  
505, -6.2436257544, 7.8771152771\H, 3.2401948728, -5.6479089755, 3.45499811  
\H, 3.5201879754, -8.7734956309, 7.8147615363\H, 5.1114808192, -8.407861908  
2, 7.181581947\H, 3.7799774118, -8.754434661, 6.0595200383\H, 2.9200843455,  
-6.7447892433, 5.0536871777\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-956  
.7788214\RMSD=6.482e-09\RMSF=4.483e-06\Dipole=0.0439684, -0.2168745, -2.  
1523273\Quadrupole=-12.8031863, 2.5968619, 10.2063244, -7.1319038, 2.29751  
13, 3.2469187\PG=C01 [X(C22H16N2)]\@

### 22g [R = (E,E)-Me-(CH=CH)<sub>2</sub>]

1\1\GINC-N0940\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C24H18N2\KA\_PT6974\21-May-2023\0  
\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm, solvent=dichloromethane) emp  
iricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0, 1\H, 0.0007933619, -0.000  
0600568, -0.0003182073\H, 0.0001822606, 0.0006970124, 4.9843457437\H, 2.023  
8345616, -0.0001750014, 5.3394225408\H, 2.1379410637, 1.0341591833, 7.54981  
16258\H, 2.3579932933, -0.3828496042, 9.5817578933\H, 2.5930877739, -2.8418  
568927, 9.3320388534\H, -1.2584670964, 1.7154224693, 1.2754744291\H, 1.4644  
586576, -2.2978408701, 0.3532903185\H, -1.2749394125, 1.6714514617, 3.74341  
95285\C, 2.4298392181, -2.2035116647, 8.4715282675\C, 2.309456725, -0.84297  
71169, 8.6015831661\C, 2.1676199525, -0.0452536871, 7.4583763383\C, 2.08174  
0053, -0.6279964775, 6.2165109362\C, 2.1341654409, -2.0228892817, 6.0579189  
939\C, 2.0702834557, -2.6854528635, 4.7826074972\C, 0.0468067748, 0.0048343  
743, 3.9044184013\C, -0.685229515, 0.9424476144, 3.2004065958\C, -0.6836546  
882, 0.9625730775, 1.8020098278\C, 0.0214772712, 0.0170866422, 1.083016116\  
C, 0.7397581345, -0.9336835839, 1.7979573823\C, 0.8115671375, -0.9416343533  
, 3.2128172214\C, 1.6152542169, -2.0966861302, 3.5749867288\C, 1.9079126125  
, -2.7514730728, 2.3611883159\C, 2.5359956796, -3.9983526564, 2.2989805068\  
C, 2.8025712439, -4.6318889189, 3.4801446823\C, 2.5557319955, -4.0162079076  
, 4.7300492766\C, 2.3907170166, -2.814689365, 7.2031931194\N, 1.4300560989,  
-2.015824663, 1.3175636019\N, 2.6397866334, -4.1493278564, 7.1411217031\C,  
2.7773456381, -4.7206869261, 5.9730902646\C, 3.1265486793, -6.1400021794, 5  
.9642712502\H, 2.7566709179, -4.4644606443, 1.3464333346\C, 3.5461863246, -  
6.8078032686, 7.051404485\C, 3.8717342651, -8.2090437535, 7.0585297462\H, 3  
.6478755193, -6.2627088995, 7.986323811\H, 3.2409094929, -5.6189601728, 3.4  
47611154\H, 3.0306074153, -6.6872774246, 5.0346618759\C, 4.2939308184, -8.8  
614689999, 8.1489113708\C, 4.6379034459, -10.3046631944, 8.1997485127\H, 4.  
3958312173, -8.3004676718, 9.0765798354\H, 3.7630023809, -8.7526070569, 6.1  
21198437\H, 4.0157254853, -10.8284719255, 8.932994871\H, 5.6750879696, -10.  
4475136295, 8.5206807791\H, 4.5067393728, -10.7848644779, 7.2286125654\Ver  
sion=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1034.1214756\RMSD=8.679e-09\RMSF=  
3.971e-07\Dipole=0.1062205, -0.4569529, -1.9968987\Quadrupole=-16.654172  
, 4.6296309, 12.0245411, -9.1578614, 4.2458448, -1.8312563\PG=C01 [X(C24H18  
N2)]\@

### 22h [R = Ph]

1\1\GINC-N1114\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C25H16N2\KA\_PT6974\21-May-2023\0  
\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm, solvent=dichloromethane) emp  
iricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0, 1\H, 0.0484802628, 0.0021  
496963, 0.0238311174\H, 0.0325525685, -0.0129445466, 5.0068836935\H, 2.0276  
62993, -0.0343311071, 5.426643509\H, 1.9644440333, 0.9315351805, 7.67179509  
65\H, 2.0499732057, -0.545664803, 9.6696458488\H, 2.3619581495, -2.99081718  
56, 9.3618185976\H, -1.2083950251, 1.7183659153, 1.3014095071\H, 1.49021681  
5, -2.305880676, 0.3724823152\H, -1.2323447906, 1.6641192185, 3.769588383\  
C, 2.2413629497, -2.3287713763, 8.5123530578\C, 2.0826993774, -0.9750330166,  
8.6750960267\C, 2.016189931, -0.1439986315, 7.5494343886\C, 2.0309663198, -  
0.6873823865, 6.2870925664\C, 2.1125985456, -2.0760973878, 6.0915954151\C,

## 6. Appendix

2.1092741136,-2.7060537372,4.7976278359\C,0.0852248825,-0.0056418211,3  
.9276444578\C,-0.6427731659,0.9362273916,3.2249499265\C,-0.6373497975,  
0.9620036521,1.8269677656\C,0.0664790145,0.016265113,1.107183168\C,0.7  
792366483,-0.9392659827,1.8210359088\C,0.8497133634,-0.9524677302,3.23  
59126341\C,1.6537548095,-2.1100758311,3.5943921932\C,1.938818335,-2.76  
45771561,2.3770418487\C,2.5298824014,-4.0292144073,2.3064156477\C,2.81  
23662617,-4.6628546944,3.4829078638\C,2.6208078885,-4.0271858049,4.732  
181693\C,2.3070977852,-2.8956363991,7.2272873526\N,1.4644687434,-2.023  
0413811,1.33685239\N,2.6380397004,-4.2185080053,7.1398406778\C,2.86982  
20815,-4.7279105326,5.9648890144\H,3.1877247562,-5.676261105,3.4618267  
774\H,2.6984570814,-4.511423963,1.3512300678\C,3.3775622461,-6.1232480  
82,5.9671873249\C,2.6674763386,-7.1096379906,6.6468387268\C,4.58477793  
07,-6.4578216342,5.3572770624\C,3.1439454705,-8.4102603715,6.699020372  
3\H,1.7358217999,-6.8467930977,7.1340156921\C,5.0684840337,-7.75604816  
28,5.4215651347\H,5.1581787112,-5.6931001724,4.8455566498\C,4.34617131  
52,-8.7371345967,6.0862303798\H,2.5759141081,-9.1710488041,7.222032546  
9\H,6.0148135154,-8.0003186937,4.9529363306\H,4.7213817513,-9.75299422  
16,6.1304847607\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1071.0303376\R  
MSD=5.000e-09\RMSF=6.358e-07\Dipole=-0.1244268,0.156115,-2.3156006\Qua  
drupole=-10.3894538,1.9653002,8.4241536,-6.2804882,-1.5673635,2.395816  
7\PG=C01 [X(C25H16N2)]\@

### 22i [R = 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

1\1\GINC-N0502\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C26H18N2O1\KA\_PT6974\21-May-2023  
\0\#\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) e  
mpiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,0.0555695395,0.01  
02755688,0.0270705372\H,0.0378839189,-0.0158773567,5.0099371509\H,2.03  
12587121,-0.0420831737,5.4341752966\H,1.9465648487,0.9133767517,7.6836  
214939\H,2.0116525047,-0.5742920649,9.6747217949\H,2.3299018961,-3.017  
3003345,9.357816126\H,-1.2016342561,1.7245035339,1.3082560916\H,1.4951  
892983,-2.2963425317,0.3695466982\H,-1.2259407741,1.6641583686,3.77629  
49165\C,2.215997134,-2.3513804002,8.5103539418\C,2.0545286795,-0.99852  
8222,8.6783123551\C,1.9994045741,-0.1615462966,7.5564237024\C,2.026625  
1899,-0.6990974323,6.2916654118\C,2.1096734763,-2.0867536363,6.0904046  
676\C,2.1137954898,-2.7118950256,4.7940763645\C,0.0909401575,-0.006499  
8494,3.9307522085\C,-0.6365435675,0.937360809,3.2299814081\C,-0.630899  
4507,0.9667029086,1.8320997744\C,0.0729711636,0.0224224075,1.110458815  
8\C,0.7850724062,-0.934931647,1.8223770408\C,0.8553019975,-0.952265927  
4,3.2372715558\C,1.6589402492,-2.1115972442,3.592430641\C,1.9428513935  
, -2.7627656052,2.3731385058\C,2.5286590731,-4.0293933001,2.2993061881\  
C,2.8113567635,-4.6658604931,3.4743701248\C,2.6261714029,-4.0324765514  
,4.7256941525\C,2.2958614425,-2.9121757229,7.2231110101\N,1.4693417675  
, -2.0175649633,1.3349764182\N,2.636948029,-4.2317003331,7.1323108506\C  
,2.8796161219,-4.738006051,5.9568974367\H,3.1790255818,-5.6818500553,3  
.4500312312\H,2.6911866796,-4.5116013141,1.3429599855\C,3.3996549208,-  
6.1254652496,5.955862161\C,2.7406052986,-7.1099953286,6.6812056012\C,4  
.5851989489,-6.470764528,5.3036159628\C,3.2207803187,-8.4100093457,6.7  
443232058\C,5.0850029814,-7.7554013398,5.3692825909\C,4.4016933387,-8.  
7390222283,6.0843417166\H,2.6714297372,-9.151690788,7.3080180011\H,6.0  
125652212,-8.017725206,4.8744685328\H,1.8282400087,-6.8539346913,7.206  
9841402\H,5.1379910781,-5.71649546,4.7552660334\O,4.9569918849,-9.9692  
944779,6.0845517597\H,3.2952353611,-11.1720262312,6.414339677\C,4.3000  
634011,-10.9902217541,6.8072468451\H,4.9035312599,-11.8866938627,6.681  
4417117\H,4.2337737716,-10.7445048523,7.8713297695\\Version=ES64L-G16R  
evC.01\State=1-A\HF=-1185.4802953\RMSD=3.205e-09\RMSF=4.062e-07\Dipole  
=-0.4341565,-0.4187823,-1.9314022\Quadrupole=-17.4764909,9.3157284,8.1  
607625,-3.6391906,0.0970694,-6.4919055\PG=C01 [X(C26H18N2O1)]\@

### 22j [R = 4-F<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

1\1\GINC-N1105\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C26H15F3N2\KA\_PT6974\21-May-2023  
\0\#\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) e  
mpiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,0.0579775523,0.00

## 6. Appendix

05411386,0.0229957295\H,0.0297980705,-0.0208031948,5.0062343395\H,2.0231904925,-0.0363496924,5.4317331816\H,1.9526835162,0.923730788,7.67891236\H,2.0437187051,-0.5566372863,9.6736714881\H,2.3681197511,-2.9996617506,9.3615548087\H,-1.2112091285,1.708975092,1.3002249739\H,1.515461876,-2.295180301,0.3707058664\H,-1.2402064398,1.651339837,3.7680582217\C,2.2453680858,-2.3365135782,8.5133366217\C,2.0796581984,-0.984028257,8.6784460957\C,2.0100777145,-0.1512263192,7.5542321301\C,2.029029067,-0.6913408823,6.2906357481\C,2.1183965755,-2.0791269437,6.0921581771\C,2.1200619346,-2.7051894256,4.7963044862\C,0.0853851168,-0.0118292227,3.9271591308\C,-0.6455625217,0.9272532439,3.2239081524\C,-0.6370943391,0.9550372737,1.8259024528\C,0.0734525233,0.0142327892,1.1064349224\C,0.7897432084,-0.9380961308,1.820849755\C,0.8563020866,-0.9537570626,3.2357758536\C,1.6648117772,-2.1083236618,3.5938124258\C,1.9568750644,-2.7585305279,2.3755565905\C,2.5546434993,-4.0199249263,2.3025444977\C,2.8376019169,-4.6556813108,3.4775226059\C,2.6384195376,-4.0238553765,4.7277000653\C,2.314948699,-2.8996597051,7.2270085574\N,1.48172042,-2.0173537623,1.3362704616\N,2.6500631025,-4.2213024402,7.1362108282\C,2.8848692545,-4.7234958201,5.9595138914\H,3.2174318816,-5.6674020449,3.4522775652\H,2.7270987831,-4.4979422327,1.345927062\C,3.3982533857,-6.1171576441,5.9630636595\C,2.6877130778,-7.1057400398,6.6380260942\C,4.6108844956,-6.4450893135,5.3620332146\C,3.1662423374,-8.4024961648,6.6954781176\C,5.1013742475,-7.7380620342,5.4266143743\C,4.3753192946,-8.7175239741,6.0894354646\H,2.6029488741,-9.1660903194,7.2172926541\H,6.0521917072,-7.9798609083,4.968625928\C,4.8733947158,-10.129637471,6.1118448505\H,1.7532209872,-6.8490608302,7.121438351\H,5.1870309301,-5.6794602389,4.8563750181\F,4.496833152,-10.7840335194,7.2188750638\F,6.2096803371,-10.1997193973,6.046877575\F,4.4023488557,-10.841270972,5.0694706787\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1407.9138415\RMSE=1.951e-09\RMSE=4.437e-07\Dipole=-0.6256086,1.5947005,-2.35803\Quadrupole=-5.6135036,-12.294134,17.9076375,1.6911097,-0.8854996,-0.0512159\PG=C01 [X(C26H15F3N2)]\@

### 22k [R = Mesityl]

1\1\GINC-N1313\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C28H22N2\KA\_PT6974\21-May-2023\0\#\ opt=tight pbelpe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,-0.0005767943,-0.0654440097,0.0301093402\H,0.0347473264,-0.0280527038,5.0137652947\H,2.0196295536,-0.0345985989,5.4149777043\H,2.0940483036,0.9635148436,7.6433520167\H,2.3441469386,-0.4809110487,9.6516902157\H,2.6531514876,-2.9286827093,9.3583207198\H,-1.2572428397,1.6551199504,1.3031225388\H,1.4741498646,-2.3500598225,0.3869613883\H,-1.2542436573,1.6280099,3.7714952484\C,2.4721268477,-2.2797584342,8.5093719667\C,2.3118861897,-0.9249959078,8.6635989233\C,2.1534484411,-0.1130158913,7.5337210408\C,2.088877789,-0.6756097294,6.281444801\C,2.1788271044,-2.0660408771,6.0985788473\C,2.1268940352,-2.7077670932,4.8108714058\C,0.0765540638,-0.0309896173,3.9338214098\C,-0.6651128004,0.8983321625,3.2287851133\C,-0.6747639451,0.9087446543,1.8304176797\C,0.0285361593,-0.0392264432,1.1130319952\C,0.7564441331,-0.9813577209,1.8293864797\C,0.8405057162,-0.9792902628,3.2435275995\C,1.6543356834,-2.1273070601,3.6063770989\C,1.9375063933,-2.7914374017,2.3929277424\C,2.560589427,-4.0422122757,2.324579544\C,2.8541429186,-4.6648117005,3.5043583824\C,2.6349484323,-4.027366797,4.7469200635\C,2.4517310891,-2.8671188504,7.2327181246\N,1.4458964756,-2.0642304368,1.3502370199\N,2.7562184858,-4.199517581,7.1503589323\C,2.8980314478,-4.7285812127,5.9721422689\H,3.2734093071,-5.6632063473,3.5022716272\H,2.751932887,-4.5160441509,1.3693974181\C,3.3279162819,-6.1543303957,5.9258622538\C,2.3691751182,-7.1688722535,5.8641132305\C,4.6902085848,-6.4640025673,5.9592959288\C,2.7946313964,-8.4924880082,5.8390921531\C,5.0756533029,-7.7993211049,5.9292959822\C,4.1430831292,-8.828479134,5.8663506086\H,2.0501698238,-9.2821879963,5.7987510955\H,6.1341369197,-8.0409356473,5.9579876674\H,0.6120997172,-6.2705657213,6.7185073957\C,0.9069801579,-6.8404917242,5.8337108195\H,0.6563644553,-6.2269355598,4.9637313793\H,0.3048163394,-7.7484327806,5.7939062336\H,3.

## 6. Appendix

8244014306,-10.9255027515,6.222678838\C,4.5811737151,-10.2601349659,5.8036891329\H,4.751566949,-10.5697306301,4.767794399\H,5.5156235083,-10.4135605637,6.3464845689\H,5.6169144536,-4.7975242162,6.9511484592\C,5.7191153709,-5.3763020148,6.0296088845\H,5.6093617735,-4.6717679864,5.2002828327\H,6.7270634892,-5.7902160595,5.9938462292\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1188.8862949\RMSD=3.392e-09\RMSF=3.483e-07\Dipole=-0.1689521,0.1676946,-2.3701741\Quadrupole=-8.9071998,1.7982024,7.1089974,-5.395196,2.2362343,2.0054623\PG=C01 [X(C28H22N2)]\@

### 22l [R = 3-Pyridinyl]

1\1\GINC-N1039\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C24H15N3\KA\_PT6974\21-May-2023\0\\# opt=tight pbelpe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,0.0605176042,-0.0361036266,-0.0224348283\H,0.0639035935,0.1470148608,4.9573922165\H,2.0523865,-0.0137695364,5.374084761\H,2.0784904408,1.0425838111,7.5784373501\H,2.0635548359,-0.3550233929,9.634153585\H,2.1851144764,-2.8275156738,9.4246379301\H,-1.0523738732,1.8225889019,1.1873670236\H,1.3191291626,-2.4341622896,0.4158782741\H,-1.0704328868,1.8679173272,3.6556878536\C,2.1099323714,-2.1926207595,8.5496693688\C,2.0566054371,-0.8253612151,8.6578472821\C,2.0466407525,-0.0377557301,7.4994970946\C,2.0111921142,-0.6303580626,6.2599922188\C,1.9844718365,-2.0279023908,6.1203600948\C,1.9237481796,-2.7061702721,4.852365239\C,0.1129058294,0.107650652,3.878689221\C,-0.5418380162,1.0751295007,3.1398592567\C,-0.5401459904,1.0451146106,1.7419047547\C,0.0842428592,0.0194252915,1.0594482485\C,0.7228931232,-0.9600477585,1.8100359449\C,0.7980427488,-0.9227019945,3.2241244754\C,1.5103094497,-2.1246996472,3.627348553\C,1.7380031656,-2.847321214,2.4364284049\C,2.2277812909,-4.1562986961,2.4149292027\C,2.4651744208,-4.7633659641,3.6150045421\C,2.3296705563,-4.0651889863,4.8378667732\C,2.1229260657,-2.8131804615,7.2881975984\N,1.3188139488,-2.1127477048,1.3684976149\N,2.3511524815,-4.1599886552,7.2526207382\C,2.5318596285,-4.7300800071,6.0970292627\H,2.7564934913,-5.8041711813,3.6303642281\H,2.3531829045,-4.687582098,1.479416499\C,2.9273858562,-6.157394183,6.1579828352\C,2.1548729844,-7.0545378145,6.8924640194\C,4.0856208187,-6.6443781629,5.5635402863\C,4.4113252067,-7.9805297172,5.7218167734\C,3.5638739802,-8.7872138295,6.4646715234\H,5.3112889653,-8.3915278818,5.2817779026\H,1.2493812944,-6.7003556218,7.3763570812\H,4.7332425908,-5.9821847696,5.0002643478\N,2.4515968904,-8.3395582335,7.0433616589\H,3.7912876217,-9.8399566957,6.6041836642\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1087.0615975\RMSD=5.305e-09\RMSF=5.835e-07\Dipole=0.4805815,0.9362305,-2.9447737\Quadrupole=-4.4529404,-5.0738647,9.5268051,-10.9702182,0.6640031,11.4907298\PG=C01 [X(C24H15N3)]\@

### 22m [R = 2-Pyridinyl]

1\1\GINC-N0320\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C24H15N3\KA\_PT6974\11-Sep-2024\0\\# opt=tight pbelpe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,-0.0412555299,-0.0663290925,0.0072178805\H,-0.0111380908,-0.0230443952,4.9904860402\H,1.9823631295,-0.0072411919,5.3905370859\H,1.977303021,0.9897787849,7.6213256114\H,2.1648510579,-0.4540085874,9.6363768733\H,2.5072871163,-2.898529027,9.35328916\H,-1.3146201682,1.6435718916,1.2766809879\H,1.447024677,-2.3431750468,0.3692221188\H,-1.3147478117,1.6187161727,3.7452383631\C,2.3473267184,-2.2509641156,8.4992570246\C,2.1701383477,-0.8980600255,8.6478174879\C,2.0464048062,-0.0862850638,7.5130015388\C,2.0274605983,-0.6478681286,6.25895237\C,2.1307871373,-2.0376759305,6.0796104635\C,2.1082744311,-2.6819131611,4.7927505262\C,0.0318507261,-0.0269523507,3.9107262781\C,-0.7179795341,0.8942872757,3.2038665303\C,-0.725929529,0.9032461501,1.8055738111\C,-0.0131592188,-0.0389909045,1.0900830023\C,0.7224476438,-0.9736582447,1.8083738557\C,0.8055712258,-0.9687779341,3.2224861468\C,1.6311178728,-2.1083802575,3.5873026152\C,1.9182934574,-2.7723029564,2.3750209242\C,2.5386896443,-4.0239159493,2.3113119658\C,2.8399536613,-4.6410348943,3.4916523991\C,2.636271014,-3.996450972,4.7343882057\C,2.375511879,-2.8363362429,7.2214911433\N,1.4219057454,-

## 6. Appendix

2.0513657852,1.3309445866\N,2.7116401722,-4.1596163685,7.1440027376\C,2.9018166288,-4.6778624411,5.9690346957\H,3.2458905511,-5.6436010749,3.4789094739\H,2.7174212803,-4.5078740593,1.3589177375\C,3.405845587,-6.0831836446,5.9658385759\C,4.6838132478,-6.3731455704,5.4990335089\C,5.1360943318,-7.6799734303,5.5626169976\C,4.2940562378,-8.651359631,6.0789404603\H,6.130727662,-7.9344459863,5.2157661653\H,5.3104571506,-5.5827783153,5.1038841399\H,4.6013909202,-9.687401704,6.1460788971\C,3.0359040774,-8.2646937032,6.514141209\H,2.3483317982,-9.0000622924,6.9221007861\N,2.5929572388,-7.0115288364,6.4673800223\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1087.0605997\RMSD=5.300e-09\RMSF=8.656e-07\Dipole=0.7868485,0.0301124,-2.7209178\Quadrupole=-8.6850503,4.4714166,4.2136337,-13.6431295,1.6138782,5.0637036\PG=C01 [X(C24H15N3)]\@

### 22n [R = 1-Naphthalenyl]

1\1\GINC-N0704\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C29H18N2\KA\_PT6974\16-Sep-2024\0\\# opt pbelpbe\def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empirical dispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,-0.8768782608,-0.8487943571,0.3765617075\H,0.0846330514,0.0069514605,5.1918840741\H,2.1124310241,0.0773714961,5.1824190663\H,2.6179002625,1.4482735428,7.1387468622\H,3.3323523213,0.3769691723,9.2656763913\H,3.6482125974,-2.0864554765,9.3403783357\H,-1.9318753342,1.0529728651,1.5705918326\H,0.7226060897,-3.0398278367,0.8110415529\H,-1.4693761387,1.4324785651,3.965424729\C,3.2749270247,-1.5947138119,8.4497288658\C,3.1079638257,-0.2331330059,8.398535528\C,2.6888374798,0.3689632624,7.2056998661\C,2.3818721909,-0.4033611811,6.1111532545\C,2.4781839125,-1.8047420424,6.1545581318\C,2.1921078118,-2.6595119766,5.0319825748\C,-0.0757341726,-0.173043454,4.1382555649\C,-0.9667694627,0.6252806658,3.4459399354\C,-1.2364437829,0.4053126875,2.091458807\C,-0.6470560408,-0.6455202543,1.4158831653\C,0.233322059,-1.4547847038,2.123626745\C,0.5785730554,-1.2190592614,3.4772539783\C,1.4838453445,-2.2887705752,3.8605835399\C,1.5608456348,-3.1423467958,2.7390662803\C,2.212233994,-4.3804930251,2.7559608627\C,2.7367708574,-4.8001413769,3.94472355\C,2.7172230733,-3.9729486261,5.0915070722\C,3.0050266436,-2.3960200814,7.3270717366\N,0.8591025057,-2.5998351705,1.7045627271\N,3.313038265,-3.7264177822,7.4180604442\C,3.2186266902,-4.4573446236,6.3476682101\H,3.1917861662,-5.7793771869,4.0165568278\H,2.2515061079,-5.0005313881,1.8686886139\C,3.6555444398,-5.8740105085,6.4775591012\C,4.9883156337,-6.1445194011,6.6590447151\C,3.1894777391,-8.277504052,6.5586292784\C,5.452482899,-7.4667026678,6.779404304\H,5.6928811171,-5.3217547799,6.7008352209\C,4.5723786959,-8.511322945,6.7245245963\H,6.5122508775,-7.6498950327,6.9124365767\H,4.9217155936,-9.5344160011,6.8130162362\H,2.6324256586,-10.3576837098,6.609773164\C,2.2610710581,-9.3424718696,6.5187959733\C,0.9226890006,-9.1021676957,6.3735273502\C,2.7158808244,-6.9406876841,6.4359231535\C,0.4512440107,-7.7793417428,6.2676471499\H,0.2204605327,-9.9272022675,6.3450483548\C,1.3246363887,-6.7265229479,6.2993532773\H,-0.6118440142,-7.5956419275,6.1635665751\H,0.9509517287,-5.7126627821,6.2215583041\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1224.5556377\RMSD=5.190e-09\RMSF=2.149e-06\Dipole=-0.6515011,-0.2334815,-2.2994919\Quadrupole=-6.361973,4.6678491,1.6941239,-4.2465256,6.2875057,2.8671514\PG=C01 [X(C29H18N2)]\@

### 56

1\1\GINC-N1214\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C26H19N2(1+)\KA\_PT6974\03-Oct-2024\0\\# opt pbelpbe scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) def2tzvp empirical dispersion=gd3bj\\Title Card Required\\1,1\H,-0.2878042534,-0.2419231994,0.0891252698\H,-0.0572158343,-0.0706634237,5.0678529808\H,2.024903237,-0.0121733172,5.2768449134\H,2.2172719891,1.134281601,7.433635632\H,2.5703297181,-0.1899010124,9.5077933268\H,2.8362688308,-2.6060667572,9.3884430519\H,-1.550716256,1.4669438623,1.3698210189\H,1.3167655956,-2.4450893536,0.4380121462\H,-1.4501071744,1.5080928996,3.8335138002\C,2.6166381779,-2.0553388342,8.4863071205\C,2.4780837121,-0.6885399,8.5510182175\C,2.2670328694,0.0535296536,7.3886067552\C,2.1391280999,-0.589047288,6.1820681111\C,2.213345421,-1.9862870279,6.0855537181\C,2.



## 6. Appendix

1056315218,-2.6796183111,4.8302227701\C,-0.0612819954,-0.1027187767,3.9873368014\C,-0.8594341685,0.782309381,3.2878677619\C,-0.9234171232,0.7541743634,1.8915526354\C,-0.2171156264,-0.1876111965,1.1686026054\C,0.5695251886,-1.0823118193,1.880464983\C,0.7028861893,-1.0413048143,3.2869592965\C,1.5667168215,-2.1534071636,3.6440110641\C,1.8403807129,-2.834015197,2.4303569933\C,2.5439513344,-4.0444508897,2.3648226171\C,2.9048409997,-4.6303466118,3.5394453679\C,2.6633444557,-3.9870502403,4.7822369678\C,2.5188471071,-2.7103029434,7.2539040652\N,1.2839563579,-2.1563492265,1.4016414886\N,2.7664719685,-4.0772101624,7.1671672702\C,2.9306152448,-4.6713850848,5.986851755\H,3.3913423166,-5.5952959612,3.5335812597\H,2.7482214375,-4.5178549039,1.4129610851\C,3.3709447423,-6.0818185573,5.9570005621\C,2.4910184371,-7.0803802554,5.5495586471\C,4.678328856,-6.4051677063,6.3107772252\C,2.9156911102,-8.3990689988,5.5107361067\H,1.4755051411,-6.8230111514,5.2724213381\C,5.1005931114,-7.7233466892,6.2548925089\H,5.363915239,-5.6244532864,6.6193620493\C,4.2195443137,-8.7207867987,5.8598021487\H,2.2262099962,-9.1756966447,5.2028554586\H,6.1207823463,-7.9715316318,6.5213326933\H,4.5512067544,-9.7515158505,5.8221814336\C,2.8575123957,-4.8369966452,8.4137103768\H,3.7925821627,-4.6165780816,8.9284390064\H,2.0149039333,-4.5678237377,9.0471194675\H,2.8115576775,-5.8961027946,8.1908612575\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1110.750273\RMSD=3.113e-09\RMSF=8.764e-06\Dipole=0.7053337,-1.2741225,0.6446819\Quadrupole=-22.1988819,4.8049139,17.393968,-13.6023387,11.3792126,-4.3426655\PG=C01 [X(C26H19N2)]\@

## 60'

1\1\GINC-N0812\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C31H27B1N2O2\KA\_PT6974\04-Oct-2024\0\#\ opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title\\0,1\B,-2.5913630079,0.0762256125,-0.007294318\C,-0.1715888127,-0.9142825019,-0.995640395\C,-0.4966380515,1.3326121174,-0.4388512079\C,1.230325781,-0.7550206516,-0.9942364538\C,0.9037584372,1.555507551,-0.2880002529\C,1.782317985,0.4453489731,-0.4232397956\N,-0.985854273,0.1120432173,-0.5903124404\C,-1.5938014922,2.3166950928,-0.3906234229\C,-1.5450038984,3.6844351635,-0.6505735012\C,-2.8137116482,1.6610229687,-0.1852891825\C,-2.7263914124,4.4126018577,-0.6436470741\H,-0.6255805371,4.1891739508,-0.9129614675\C,-3.9790678623,2.4088898349,-0.1733314028\C,-3.9374105528,3.7825175938,-0.390858341\H,-2.6999668349,5.4753557352,-0.854080724\H,-4.9374163455,1.9252987,-0.0170976585\H,-4.8545811233,4.3613465907,-0.3892528018\O,-2.562377168,-0.3344327536,1.3729951906\O,-3.4065944492,-0.8648149201,-0.7121515851\C,-4.1260008961,-1.6471695859,0.2398327888\C,-3.2206146196,-1.5865066274,1.5146736278\C,-2.1815507955,-2.6996169604,1.5762984864\H,-1.4875550942,-2.4803855053,2.390843129\H,-2.6437228886,-3.6691375887,1.7749684718\H,-1.6052703946,-2.7742745972,0.6554051415\C,-3.9930921547,-1.5808681879,2.8226775733\H,-4.5873596278,-2.4918682364,2.929387566\H,-3.2906356053,-1.5378515964,3.6580857472\H,-4.6572944451,-0.720127058,2.892289284\C,-4.3311689608,-3.0427396778,-0.317431277\H,-4.8374951356,-3.678679819,0.4127155913\H,-4.9565327163,-2.992284557,-1.211610046\H,-3.3868096965,-3.5156942973,-0.5860504863\C,-5.4857758589,-0.9957180753,0.4611287401\H,-5.9828840401,-0.8853210559,-0.5047875963\H,-6.1237306489,-1.6000388986,1.1090903269\H,-5.3816080417,-0.0065350493,0.9086953848\C,-0.7445972217,-2.074296321,-1.5385785527\H,-1.8223206181,-2.1501856837,-1.5461180892\C,2.0082090566,-1.725992136,-1.6421595635\H,3.069029962,-1.5559100494,-1.754864329\C,3.1266026286,0.6059428596,-0.0254758561\C,1.404430305,2.8166090658,0.1159992627\H,0.7194426734,3.6319064555,0.2814433181\C,1.4365714073,-2.8509503365,-2.1860478021\H,2.0564693638,-3.5800285205,-2.6938628365\C,0.052426152,-3.0356477457,-2.1105631326\H,-0.4015258539,-3.9181531377,-2.5459585971\C,3.5799778608,1.9058981925,0.2936411601\C,2.7321813678,3.0153838395,0.3602503903\H,3.1071860478,3.9839981318,0.666834039\C,4.2529592914,-0.27683137,0.2324113627\H,5.4435857459,2.6483308711,0.9219487798\C,5.3314418705,0.557833669,0.6101278773\N,4.8996571676,1.8610746423,0.6125515984\C,4.4485282121,-1.6602114394,0.3033981648\H,3.6416210503,-2.3488508958,0.0971145564\C,6

## 6. Appendix

.5818791201,0.0663370147,0.9616454173\H,7.3882127949,0.7374300398,1.2324126475\C,5.6846005539,-2.1582810033,0.6703978343\H,5.8287986795,-3.2307153485,0.7242944589\C,6.7484229741,-1.3049082855,0.978305894\H,7.7096272948,-1.7232332671,1.2527053782\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1481.4204095\RMSD=9.996e-09\RMSF=6.852e-07\Dipole=3.3906423,0.9446683,0.0905336\Quadrupole=11.6954395,10.1467843,-21.8422238,12.611742,4.1713243,3.9435582\PG=C01 [X(C31H27B1N2O2)]\@

### 74 [(M)-Enantiomer]

1\1\GINC-N1220\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C25H15Br1N2\KA\_PT6974\24-Jan-2024\0\#\# opt=tight pbelpe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\0,1\H,3.2073815242,5.2316578107,-0.1039916719\H,2.9220934729,0.4066293044,1.1074341867\H,2.2268691078,-0.4014298492,-0.626128851\H,-0.8853819764,-3.9137019852,0.9022162783\H,5.1671688556,4.0310147311,0.8325352377\H,0.5428053456,4.893583915,-0.6507097577\H,4.9856355523,1.6497219415,1.4591674359\C,-0.1798667578,-3.1455568284,0.6089426974\C,1.1405807575,-3.4489762865,0.3943960562\C,1.9930142779,-2.4376688443,-0.0596114634\C,1.5587823299,-1.1472967252,-0.2240514093\C,0.2296135042,-0.8068472249,0.0717409479\C,-0.289725586,0.529841999,-0.0440783101\C,2.9703325356,1.4400396257,0.7950371647\C,4.1365421434,2.1501584443,1.0091976116\C,4.2371828941,3.5011747139,0.6631350403\C,3.1549101824,4.1756222499,0.1328454865\C,1.9805943205,3.4591902829,-0.0621089606\C,1.8654584097,2.0746309483,0.2145929752\C,0.4903332618,1.7116525806,-0.0891418166\C,-0.1515019682,2.9178253216,-0.443355936\C,-1.5333758299,3.0266130281,-0.6224549736\C,-2.2907262009,1.9091101578,-0.4144009487\C,-1.6992817686,0.6549055136,-0.1344211484\C,-0.6697827867,-1.8428851805,0.4095972406\N,0.7615593515,3.9276715737,-0.478189769\N,-2.0201228767,-1.6596319405,0.4792243985\C,-2.5107739426,-0.5027706277,0.1377540067\H,-3.3680813988,1.9830376226,-0.4597930767\H,-1.9890795733,3.9807575483,-0.8576745825\C,-3.9923946027,-0.4326152595,0.0860035971\C,-4.7354886149,-0.8232882851,1.1969740628\C,-4.6606662495,-0.0446275477,-1.0733607222\C,-6.1208784635,-0.8070710935,1.1574298696\H,-4.215693006,-1.138973436,2.0939186347\C,-6.0467976454,-0.0425533365,-1.1173827009\H,-4.0924360455,0.2384253797,-1.9522002242\C,-6.780415607,-0.4167446987,-0.0003222785\H,-6.687847521,-1.1027303797,2.0326752889\H,-6.5545908992,0.2497353567,-2.0292194184\H,-7.8637024612,-0.4084184359,-0.0332594498\Br,3.7886164486,-2.8680750776,-0.4741246667\H,1.5109137161,-4.4560085966,0.5356020791\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-3644.2948658\RMSD=9.471e-09\RMSF=6.757e-07\Dipole=-0.5677276,2.6249701,-0.3069279\Quadrupole=-0.9445462,11.7813709,-10.8368247,0.1869021,3.3414089,-6.9576027\PG=C01 [X(C25H15Br1N2)]\@

### Pyrroloanthridin 95

#### 95' [R = H, (M)-Enantiomer]

1\1\GINC-N0319\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C26H15N3\KA\_PT6974\25-Nov-2024\0\#\# opt=tight pbelpe scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\0,1\H,-0.1268338133,-0.0955451546,-0.0499735772\H,0.0484013937,0.0320696833,4.8827660369\H,1.858441502,0.0014449529,9.8027956331\H,1.4557380396,-2.4483845742,9.6130838439\H,-0.5946752492,2.0231385615,1.1575838024\H,-0.5744326037,2.04424562,3.6425223572\C,1.5745594797,-1.8234445861,8.7364676176\C,1.8118103605,-0.4810831484,8.8330940737\C,2.0629222105,0.2918528691,7.6788791735\C,2.0384860925,-0.2762922889,6.3853455036\C,1.1492835548,-2.494191616,5.1885895703\C,0.0494281204,0.0141319125,3.8022363435\C,-0.3113165172,1.1406887063,3.1054570822\C,-0.3340271284,1.1250398737,1.7054237139\C,-0.0649209705,-0.0402497502,1.0305323792\C,0.2579612624,-1.2166520997,1.7271668015\C,0.3917796973,-1.1761682754,3.1372768016\C,0.7798644151,-2.3794094071,3.8217476847\C,0.6965806415,-3.5731764438,3.0703487161\C,0.7556432768,-4.8422717711,3.6856598392\C,0.8559830972,-4.9557282086,5.

## 6. Appendix

```
0438269729\C,1.0436307784,-3.7769782252,5.7742260462\C,1.4471447732,-2
.361801579,7.4511335335\H,0.8256149231,-5.917084621,5.5418190876\H,0.6
712338553,-5.7264267053,3.0639894477\C,1.5339145339,-1.5986165493,6.26
38285401\N,1.1898264529,-3.6601784568,7.1246282075\H,1.1185240474,-4.4
18302692,7.7815823179\C,2.6146811012,0.5205959841,5.336600676\C,2.8734
254781,1.8895205093,5.5955465171\C,3.0192451965,-0.0083897576,4.098581
2763\C,3.3833319895,2.7016928788,4.568976333\C,3.5613192031,0.79307380
31,3.1246304839\H,2.9221078672,-1.070217077,3.922640273\C,3.7117914401
,2.167340957,3.3473466233\H,3.5387833223,3.7516688993,4.787537835\H,3.
8686373257,0.3593701579,2.1804160105\H,4.1165601923,2.8016308199,2.567
2915722\C,0.5357301536,-3.4750440592,1.6586154799\C,2.3633947102,1.678
4105514,7.804051054\N,2.6917860298,2.4638714301,6.8281299882\N,0.38498
84689,-2.3715729421,0.9976771174\H,2.2934993267,2.1219695246,8.7966816
399\H,0.5603839305,-4.3995575214,1.0827574278\\Version=ES64L-G16RevC.0
1\State=1-A\HF=-1163.2383895\RMSD=7.863e-09\RMSF=1.890e-06\Dipole=-0.2
314512,-2.4610779,2.1326563\Quadrupole=-12.9569435,9.3116297,3.6453138
,-2.0054291,-6.2799465,-16.6852582\PG=C01 [X(C26H15N3)]\@
```

### 95'·H<sup>+</sup> [R = H]

```
1\1\GINC-N1712\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C26H16N3(1+)\KA_PT6974\30-Jul-20
25\0\# opt=tight pbelpbe scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp empi
ricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\1,1\H,3.4220702297,-3.6468
935611,0.5933557457\H,-0.2031010634,-0.438104866,1.612933605\H,-4.3363
254429,2.6723653015,0.9934139623\H,-2.5900905668,4.411771555,0.6400826
76\H,1.4368804395,-4.3758039843,1.8735661643\H,-0.333864971,-2.7348897
971,2.4444289469\C,-2.3771479579,3.3584538149,0.5082801367\C,-3.334341
7782,2.3980991216,0.6841864901\C,-3.0577047507,1.0416099722,0.41254163
97\C,-1.7824118144,0.6165247382,-0.0191219959\C,0.7174656519,1.5544157
653,-0.0822112462\C,0.5690504867,-1.1466680349,1.3535508367\C,0.504046
3317,-2.4327470202,1.8289550408\C,1.5077933401,-3.3558443431,1.5172000
296\C,2.6077133656,-2.9606549219,0.7951746285\C,2.6904351949,-1.640554
8427,0.3507459718\C,1.6426843727,-0.7219956382,0.5539595666\C,1.754226
9341,0.6043326899,0.0061320377\C,3.0540147633,1.0230388571,-0.40852287
7\C,3.35801166,2.3819622039,-0.6729921863\C,2.4093321821,3.3418001108,
-0.498750576\C,1.1074717849,2.9165186931,-0.1963875556\C,-1.0883821895
,2.9207063699,0.1917349865\H,2.6318070101,4.3939467259,-0.6224970733\H
,4.3643469304,2.6435421376,-0.9752941724\C,-0.7279370748,1.5646707478,
0.0488472852\N,0.0235622206,3.6980426747,0.0055646049\H,0.0308819749,4
.7049102452,0.0125882854\C,-1.7039895765,-0.7146996886,-0.5519766374\C
,-2.7912396903,-1.5931965938,-0.3216190939\C,-0.6449378687,-1.16476485
61,-1.3593410591\C,-2.7091604499,-2.9226313177,-0.7669797595\C,-0.6062
256482,-2.4549434218,-1.826638829\H,0.1354926579,-0.471476368,-1.64064
95269\C,-1.6278678305,-3.3537402048,-1.495597078\H,-3.5411269456,-3.58
06637739,-0.5461532977\H,0.2162697805,-2.7766523906,-2.4542695845\H,-1
.5821463779,-4.3782133111,-1.8456943881\C,4.0504429917,0.0619023608,-0
.5658772652\C,-4.081221781,0.0607494155,0.5662110995\N,-3.9561230658,-
1.1959682998,0.283542437\N,3.8405393024,-1.2002984457,-0.2623930065\H,
-5.0362934292,0.3867004328,0.9756900992\H,5.0257974314,0.3146265004,-0
.9613077492\H,4.5826872362,-1.8702687526,-0.4164203185\\Version=ES64L-
G16RevC.01\State=1-A\HF=-1163.686355\RMSD=9.213e-09\RMSF=1.732e-06\Dip
ole=5.5366806,1.6919626,-0.2141867\Quadrupole=13.9859091,17.37881,-31.
3647191,-14.5393038,-10.1998075,-0.5764747\PG=C01 [X(C26H16N3)]\@
```

### 95' [R = H, Übergangszustand]

```
# sp scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersi
on=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\C,0,-1.815873,0.598535,-0.035663\C,
0,-0.74188,1.447808,-0.46858\C,0,-1.106431,2.802708,-0.6694\C,0,-2.355
21,3.367721,-0.3797\C,0,-3.234737,2.59334,0.312933\C,0,-2.955627,1.227
462,0.51938\C,0,-1.961561,-0.834321,-0.13223\C,0,-1.443244,-1.571745,-
1.202091\C,0,-1.671687,-2.92219,-1.324459\C,0,-2.413077,-3.599392,-0.3
52648\C,0,-3.01623,-2.887705,0.657129\C,0,-2.874802,-1.493977,0.731791
\H,0,-2.538613,4.417195,-0.574633\H,0,-4.155595,3.007641,0.707102\H,0,
```

## 6. Appendix

```
-0.931271,-1.035876,-1.985661\H,0,-1.284701,-3.458697,-2.181957\H,0,-2
.563641,-4.669778,-0.430458\H,0,-3.680979,-3.365766,1.366974\C,0,2.95
627,1.227462,0.51938\C,0,3.234737,2.59334,0.312934\C,0,2.35521,3.36772
1,-0.3797\C,0,1.106431,2.802708,-0.6694\C,0,0.74188,1.447808,-0.46858\
C,0,1.815873,0.598535,-0.035663\H,0,4.155594,3.007641,0.707102\H,0,2.5
38613,4.417195,-0.574633\N,0,0.,3.546574,-0.941033\H,0,0.,4.553302,-0.
927815\C,0,-3.823143,0.458884,1.352664\C,0,2.413078,-3.599392,-0.35264
8\C,0,3.01623,-2.887704,0.657129\C,0,2.874802,-1.493977,0.731791\C,0,1
.961561,-0.834321,-0.13223\C,0,1.443244,-1.571745,-1.202091\C,0,1.6716
87,-2.92219,-1.324459\H,0,2.563641,-4.669778,-0.430458\H,0,3.680979,-3
.365766,1.366974\H,0,0.931271,-1.035876,-1.985661\H,0,1.284701,-3.4586
97,-2.181957\N,0,3.735527,-0.815524,1.557521\N,0,-3.735527,-0.815524,1
.557521\C,0,3.823143,0.458884,1.352664\H,0,-4.59384,1.001524,1.898749\
H,0,4.59384,1.001525,1.898749\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-
1163.1863872\RMSD=5.132e-09\Dipole=-0.0000005,3.0156833,-1.5523865\Qua
drupole=-15.6245365,26.8631805,-11.238644,0.0000032,-0.0000023,4.46883
01\PG=C01 [X(C26H15N3)]\@
```

### 95' [R = H, S<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N1420\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C26H15N3\KA_PT6974\26-Nov
-2024\0\#\# opt tda=(nstates=10,root=1,singlet) scrf=(cpcm,solvent=dich
loromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Re
quired\0,1\H,3.1553938598,-3.6918432633,1.6051703546\H,-0.5904780547,
-0.4470934004,1.6466596506\H,-4.4384323597,2.4150017557,0.1830030779\H
,-2.7370041366,4.2397466606,0.135948497\H,0.9314035475,-4.3541670438,2
.5028719162\H,-0.9104181602,-2.6930783496,2.5642912018\C,-2.4447828314
,3.2032036011,0.0309129284\C,-3.3896024117,2.1745758408,0.0468564723\C
,-3.0345906649,0.8385877156,-0.18035077\C,-1.6854959903,0.4613950221,-
0.4103205271\C,0.6887069491,1.4620646688,0.122268168\C,0.2147351656,-1
.1667360778,1.5996377402\C,0.0409346779,-2.4242792598,2.1193209742\C,1
.0857706044,-3.3620283687,2.0956993187\C,2.3185810606,-3.0032378313,1.
5923020027\C,2.5371997761,-1.7210092024,1.0759742022\C,1.4470922697,-0
.7920068259,1.0099771929\C,1.6855223679,0.4614469076,0.4107377371\C,3.
03459557,0.8386727866,0.1806926629\C,3.3895629093,2.1746877344,-0.0464
210584\C,2.4447136475,3.203291432,-0.0303783725\C,1.1162751687,2.83503
56461,0.0618058698\C,-1.1163330329,2.8349945821,-0.0613096877\H,2.7369
067003,4.2398521564,-0.1353183074\H,4.4383818013,2.4151535877,-0.18258
06616\C,-0.688712655,1.462037024,-0.1218147328\N,-0.0000448312,3.62044
64908,0.000265464\H,-0.0000662533,4.6264920759,0.0003052533\C,-1.44699
58485,-0.7920550008,-1.0095460023\C,-2.5370660741,-1.7210923966,-1.075
5964705\C,-0.2145924454,-1.1667580491,-1.5991161977\C,-2.3183447366,-3
.003359936,-1.591789926\C,-0.0406875058,-2.4243328336,-2.11868634\H,0.
5905851164,-0.4470778789,-1.6461468279\C,-1.0854765755,-3.3621343897,-
2.0950598262\H,-3.1551241144,-3.6920054666,-1.6046651945\H,0.910708637
1,-2.6931124882,-2.5635758377\H,-0.9310300726,-4.3542979251,-2.5021417
352\C,4.0261855676,-0.1778191807,0.2807408886\C,-4.0261497564,-0.17792
54582,-0.2804972623\N,-3.8019676206,-1.4003276369,-0.6573771428\N,3.80
20588336,-1.400224317,0.6576396389\H,-5.0517786953,0.0797764536,-0.018
8071058\H,5.0517897371,0.0799104785,0.0189812141\Version=ES64L-G16Rev
C.01\State=1-A\HF=-1163.2296973\RMSD=3.567e-09\RMSF=3.980e-06\Dipole=-
0.0001164,3.8771721,0.0001142\PG=C01 [X(C26H15N3)]\@
```

### 95' [R = H, T<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N1826\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C26H15N3\KA_PT6974\26-Nov
-2024\0\#\# opt tda=(triplets,nstates=10) scrf=(cpcm,solvent=dichlorome
thane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Required
\0,1\H,-3.1566017811,-3.6902335622,-1.6328423825\H,0.5947904245,-0.46
08746265,-1.6206070006\H,4.4452043683,2.4098016715,-0.182285982\H,2.73
27995236,4.2407461589,-0.1493975581\H,-0.9289712715,-4.356587465,-2.50
86222982\H,0.9209944995,-2.6999846053,-2.5435408133\C,2.4387854751,3.2
055459335,-0.0346048615\C,3.3976333691,2.1704490028,-0.0418427792\C,3.
0375115286,0.8381413981,0.2034262006\C,1.6910607927,0.4660702411,0.426
```

## 6. Appendix

5528668\C,-0.6852278931,1.463621733,-0.1249505843\C,-0.2138163703,-1.1773427921,-1.5868419638\C,-0.035598087,-2.430138127,-2.111334623\C,-1.0851513332,-3.3642107632,-2.1027591339\C,-2.3183628192,-3.0035820417,-1.6130590919\C,-2.5390435203,-1.7190983739,-1.0963207285\C,-1.4516105212,-0.7962022601,-1.0197645734\C,-1.6911485774,0.4661617732,-0.4269359575\C,-3.0376134875,0.8382933672,-0.2040341224\C,-3.3976993008,2.1705105901,0.0418190519\C,-2.4388466036,3.2055589907,0.0349855791\C,-1.1208879852,2.8438648525,-0.0612177343\C,1.120821262,2.8438571258,0.0613966655\H,-2.7328334695,4.240725276,0.1501555937\H,-4.4452611325,2.4098158415,0.1824305618\C,0.6851578602,1.463612041,0.1248021005\N,-0.0000409019,3.628795196,0.0001623128\H,-0.0000458723,4.634090356,0.0002515287\C,1.4515441173,-0.7962568652,1.0194022436\C,2.5389363993,-1.719223197,1.0957449446\C,0.2138789839,-1.1771855357,1.5869152596\C,2.3183034442,-3.00360945,1.6127298941\C,0.0358120886,-2.4297904494,2.1119054691\H,-0.5946551995,-0.4606270251,1.6207661536\C,1.0852647054,-3.3639819875,2.1030655105\H,3.1564827127,-3.690340372,1.6323243431\H,-0.9206149261,-2.6994442921,2.5445972106\H,0.9291533206,-4.3562528932,2.5092119928\C,-4.0308751024,-0.1784190807,-0.3139370243\C,4.0307190972,-0.1786585496,0.3130318689\N,3.8067935748,-1.39906117,0.6912006278\N,-3.8069781082,-1.3988251013,-0.6921079344\H,-5.056375068,0.0811065945,-0.054548782\H,5.0561887542,0.0808030124,0.0534557895\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1163.2273371\RMSD=8.196e-09\RMSF=9.784e-06\Dipole=0.0001308,3.2058329,0.0006622\PG=C01 [X(C26H15N3)]\@

### *Dicinnolinocarbazol 96*

#### **96 [R = H, (M)-Enantiomer]**

1\1\GINC-N1332\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C24H13N5\KA\_PT6974\03-Jan-2025\0\\# opt=tight scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe empirica ldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,-3.6635831556,-3.5016902123,-0.634396976\H,0.1996694178,-0.5633003594,-1.6076142227\H,4.3827155997,2.6097905223,-0.8653567438\H,2.6390676227,4.3790662729,-0.5608760534\H,-1.7070941388,-4.3811024583,-1.8969115937\H,0.1800177549,-2.8646234565,-2.4359576227\C,2.4095883694,3.3270513018,-0.4445031914\C,3.3633826902,2.3630153866,-0.5958494098\C,3.059750328,1.00413274,-0.3492496429\C,1.7632138986,0.5952350059,0.0345661565\C,-0.7230177407,1.5505452752,0.0509898481\C,-0.6249782287,-1.216163818,-1.3595266306\C,-0.6441800069,-2.503859361,-1.8321422394\C,-1.7181708281,-3.3588291772,-1.5384222405\C,-2.7946266753,-2.8859614094,-0.833482309\C,-2.8109727054,-1.5550334031,-0.3829757242\C,-1.6881001459,-0.724386428,-0.5816853547\C,-1.7650582403,0.5937268353,-0.0392867473\C,-3.061944864,1.0014916743,0.3445499498\C,-3.3667423054,2.3601008417,0.5912259019\C,-2.4137732211,3.3249616243,0.4399385054\C,-1.1043526107,2.905402555,0.1666476447\C,1.1005286489,2.9063557635,-0.1712309927\H,-2.6441538657,4.3767729809,0.5563710668\H,-4.3862876898,2.605987851,0.8607406572\C,0.7203539051,1.5511662804,-0.0556513424\N,-0.0022472585,3.689061106,-0.0022690919\H,-0.0026763739,4.6951957856,-0.0022321402\C,1.687383553,-0.7229757372,0.5768851849\C,2.8109663124,-1.5526503286,0.3781257177\C,0.6246833672,-1.2157065913,1.3546988061\C,2.7957573062,-2.8836179544,0.8285520745\C,0.644985901,-2.5034135353,1.8272375239\H,-0.2005215704,-0.5635629567,1.6028266465\C,1.7197070926,-3.3574471929,1.5334653258\H,3.6652400531,-3.4985919598,0.6294296348\H,-0.178903073,-2.8649177096,2.4310315196\H,1.7095071839,-4.3797501504,1.891895949\N,3.9704385739,-1.1083628558,-0.2074318359\N,-3.9708236319,-1.1117760324,0.2026111856\N,4.1022058972,0.1253624477,-0.492047766\N,-4.1036499959,0.1218206574,0.4872966324\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1195.2393822\RMSD=5.954e-09\RMSF=1.593e-06\Dipole=-0.0009594,2.2436492,0.0000681\Quadrupole=-37.2740522,38.8881363,-1.6140841,-0.032688,3.1037425,0.0025623\PG=C01 [X(C24H13N5)]\@

## 6. Appendix

### 96 [R = H, Übergangszustand]

```
1\1\GINC-N1834\SP\RPBE1PBE\def2TZVP\C24H13N5\KA_PT6974\04-Sep-2025\0\
# sp scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersi
on=gd3bj\Title Card Required\0,1\C,0,-1.812314,0.584702,-0.039518\C,
0,-0.739307,1.441559,-0.453492\C,0,-1.106315,2.796522,-0.637758\C,0,-2
.368103,3.349233,-0.367037\C,0,-3.257101,2.564939,0.29654\C,0,-2.96281
6,1.200806,0.511298\C,0,-1.981035,-0.833106,-0.152842\C,0,-1.456579,-1
.613453,-1.190093\C,0,-1.71882,-2.959194,-1.266136\C,0,-2.501807,-3.59
184,-0.290821\C,0,-3.112375,-2.837368,0.677977\C,0,-2.920888,-1.446803
,0.707253\H,0,-2.557164,4.39821,-0.55893\H,0,-4.193373,2.949565,0.6809
65\H,0,-0.920786,-1.116741,-1.982389\H,0,-1.33098,-3.534896,-2.097811\
H,0,-2.672465,-4.660353,-0.341716\H,0,-3.805872,-3.270192,1.388931\C,0
,2.963571,1.199482,0.511294\C,0,3.258456,2.563485,0.296554\C,0,2.36976
3,3.348201,-0.366942\C,0,1.107711,2.79608,-0.637671\C,0,0.74011,1.4412
76,-0.453419\C,0,1.812711,0.583967,-0.039403\H,0,4.194945,2.947685,0.6
80877\H,0,2.559356,4.397079,-0.55884\N,0,0.000855,3.54547,-0.881998\H,
0,0.001016,4.552204,-0.880061\C,0,2.499774,-3.592873,-0.291032\C,0,3.1
11119,-2.838811,0.677602\C,0,2.920391,-1.448145,0.707057\C,0,1.980613,
-0.833906,-0.15271\C,0,1.455289,-1.61387,-1.189776\C,0,1.716733,-2.959
747,-1.265997\H,0,2.669827,-4.661477,-0.342065\H,0,3.804624,-3.272081,
1.388277\H,0,0.919451,-1.116737,-1.981768\H,0,1.32821,-3.535166,-2.097
539\N,0,3.77134,-0.724023,1.501251\N,0,-3.771276,-0.722207,1.501615\N,
0,-3.857114,0.531014,1.308001\N,0,3.857698,0.529188,1.307772\Version=
ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1195.190715\RMSD=6.740e-09\Dipole=-0.00
02334,1.4960554,-2.8203171\Quadrupole=-30.9521073,39.5931998,-8.641092
5,0.0180873,0.0012521,0.3411124\PG=C01 [X(C24H13N5)]\@
```

### 96 [R = H, S<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N1330\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C24H13N5\KA_PT6974\05-Jan
-2025\0\# opt def2tzvp pbelpbe TDA=(singlet,root=1,nstates=50) scrf=(
cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Re
quired\0,1\H,-3.5927871004,-3.5326955361,-0.6045185562\H,0.2497865255
,-0.5667852386,-1.578966865\H,4.4018578367,2.6982830415,-0.8503134651\
H,2.6217326955,4.426795145,-0.5837812966\H,-1.628665773,-4.4000410462,
-1.8613756313\H,0.2517007161,-2.8733098262,-2.3968052569\C,2.401957734
8,3.3726877267,-0.4666003688\C,3.3853276967,2.4252233465,-0.6000508791
\C,3.0858316062,1.070009717,-0.3590809613\C,1.7834009896,0.6229597182,
0.026482398\C,-0.7003838686,1.55472475,0.0502416843\C,-0.5707390125,-1
.2254923796,-1.3317772558\C,-0.5784532295,-2.5153185354,-1.7995213128\
C,-1.6481478148,-3.3764040508,-1.5066652252\C,-2.7291541622,-2.9099207
301,-0.8052291408\C,-2.757446366,-1.57690628,-0.3584600185\C,-1.640582
8455,-0.7371788758,-0.5603237896\C,-1.7301026641,0.5860590703,-0.03023
10308\C,-3.0337745353,0.980142633,0.3547832288\C,-3.3523061505,2.33800
73989,0.5953651514\C,-2.4121904667,3.3124580262,0.4369465734\C,-1.0971
968219,2.9085519839,0.1588405704\C,1.105383337,2.9398031828,-0.2036564
266\H,-2.6547133216,4.3619476836,0.5495585208\H,-4.3739801644,2.573991
1909,0.8662481148\C,0.746382753,1.5709130827,-0.0710571414\N,-0.014938
8528,3.7062581791,-0.0275368191\H,-0.0322661858,4.711945405,-0.0301861
282\C,1.6865297747,-0.7110865095,0.5962915864\C,2.7632518753,-1.623544
4661,0.3513232661\C,0.6454294797,-1.1653965827,1.3965608981\C,2.683944
7704,-2.9655147657,0.7475930036\C,0.5905378394,-2.4803073449,1.8428556
142\H,-0.1462455757,-0.4777540545,1.6613007063\C,1.5898584175,-3.37972
69791,1.4815069924\H,3.4958457869,-3.6391885606,0.5066010208\H,-0.2444
055385,-2.8067685733,2.4495929951\H,1.5267666094,-4.4133469429,1.80164
38143\N,3.8377801403,-1.0843026994,-0.2516690726\N,-3.9204182085,-1.14
31857995,0.2244898134\N,4.0423918392,0.1180735947,-0.4241168787\N,-4.0
634946158,0.0938607211,0.5036836277\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-
A\HF=-1195.2249872\RMSD=2.385e-09\RMSF=2.854e-05\Dipole=1.7597647,2.23
73903,-0.4677218\PG=C01 [X(C24H13N5)]\@
```

## 6. Appendix

### 96 [R = H, T<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N1329\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C24H13N5\KA_PT6974\05-Jan-2025\0\#\# opt def2tzvp pbelpbe TDA=(triplets,nstates=10) scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,-3.6094711789,-3.531466109,-0.6039009954\H,0.235790074,-0.5785920568,-1.6043727213\H,4.4183885804,2.6865013104,-0.7437219233\H,2.640780907,4.4202656318,-0.5020803616\H,-1.6503616518,-4.4089082843,-1.8631853905\H,0.2293387207,-2.8860548692,-2.4127823201\C,2.4125384554,3.3652277205,-0.4143467413\C,3.3923323378,2.4124581782,-0.5342418048\C,3.0799658609,1.0522372308,-0.3566022437\C,1.7721560487,0.6138241199,-0.0181776871\C,-0.7075572426,1.5546143362,0.0254643525\C,-0.5862595365,-1.2332244472,-1.3517805232\C,-0.5977205744,-2.5249094906,-1.8130773078\C,-1.6672742008,-3.3838184356,-1.512899203\C,-2.7448149771,-2.9119024969,-0.8099725957\C,-2.768568884,-1.5771496889,-0.3696711259\C,-1.652002351,-0.7396102237,-0.5781533115\C,-1.7387563169,0.5855669568,-0.0523665384\C,-3.0391239795,0.982531086,0.3355577728\C,-3.3560507559,2.3396694652,0.5773591588\C,-2.4140318487,3.3135062847,0.4211596274\C,-1.1005826709,2.9071200915,0.1436399456\C,1.1055705717,2.9335613517,-0.1959415918\H,-2.6545872032,4.3629236643,0.5379497965\H,-4.3770518093,2.5763387957,0.8500139142\C,0.7376530909,1.5669467172,-0.0904920747\N,-0.0117664138,3.7036968167,-0.0262625388\H,-0.0224526381,4.7093024315,-0.0071215371\C,1.6822270146,-0.7205513828,0.5704330394\C,2.7388937677,-1.6226098423,0.3053612273\C,0.6553603074,-1.1579671124,1.4009352396\C,2.6984181905,-2.9389759503,0.7454608734\C,0.6333231368,-2.4582470433,1.883924182\H,-0.141783482,-0.4765232033,1.6652046855\C,1.6353460676,-3.3537689592,1.5328037971\H,3.5112116143,-3.6092358519,0.4950616818\H,-0.1808981282,-2.7770162835,2.5230977039\H,1.6018966637,-4.3749883311,1.8932672873\N,3.7505336941,-1.1188203527,-0.4897009821\N,-3.9307455443,-1.1390262887,0.2139569225\N,4.0652117321,0.1090518692,-0.3592615485\N,-4.0717702984,0.0965424652,0.4894479199\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1195.2076294\RMSD=6.825e-09\RMSF=1.570e-05\Dipole=1.0528008,2.1656242,-0.1883109\PG=C01 [X(C24H13N5)]\@
```

### Dihydropyrrolodicarbazol 104

#### 104 [R = H, (P)-Enantiomer]

```
1\1\GINC-N0103\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C24H15N3\KA_PT6974\31-Jul-2024\0\#\# opt pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,-4.3664505534,-2.7520564993,1.8316840845\H,0.4186705649,-1.5217107657,1.1233931681\H,4.4968242703,2.5454207199,-0.5625403218\H,2.755651953,4.269797786,-0.148040243\H,-2.5548378226,-4.3772741717,2.2878570304\H,-4.743368096,-0.0794365723,1.1946048893\H,-0.1896610578,-3.7486535417,1.9761595471\C,2.4882627273,3.2234298226,-0.2350877107\C,3.4538517154,2.267271663,-0.4691374731\C,3.0494618411,0.943693471,-0.6618918965\C,1.7057315994,0.5202710482,-0.5754958074\C,-0.6638536065,1.463927975,0.1507276862\C,-0.6224960927,-1.7878929503,1.246228037\C,-0.9678596816,-3.0355348366,1.7308273612\C,-2.309824778,-3.3896371247,1.9139931588\C,-3.3293289148,-2.4919172443,1.6540936788\C,-2.9760500081,-1.2296312947,1.1879308309\C,-1.6284861016,-0.8723357772,0.9292908499\C,-1.6405554685,0.5033772783,0.4982793884\C,-2.9787266896,0.9369149028,0.6155567791\C,-3.3658628521,2.2760099008,0.5185383849\C,-2.3878799603,3.2339236537,0.3531287108\C,-1.0610890938,2.8231423895,0.2007984437\C,1.1561511588,2.8200187925,-0.1121527871\N,-3.7696619566,-0.1403259573,0.9548560151\H,-2.6416699291,4.2872112967,0.34154734\H,-4.4051739619,2.5602192578,0.6322953546\C,0.7413384448,1.4659764318,-0.1595089408\N,0.052638053,3.6119127641,0.0725298009\H,0.0592521217,4.6153760685,0.1096318819\C,1.6759948954,-0.8206286221,-1.1042694397\C,3.0189202834,-1.1758527895,-1.3886044143\C,0.65834646226,-1.6978984551,-1.4857119781\C,3.3559998947,-2.4058143485,-1.9445238253\C,0.9877051563,-2.9118203036,-2.0589740092\H,-0.3793325035,-1.4277627034,-1.3434921173\C,2.3250429371,-3.2692088471,-2.2678139099\H,4.3897365186,-2.6659527805,-2.1408588051\H,0.200434895,-3.5953036181,-2.3545
```

## 6. Appendix

```
685017\H,2.55737116,-4.2304947961,-2.7118695869\N,3.8265183492,-0.1165
396113,-1.0781105357\H,4.8009730566,-0.0511341908,-1.3135968383\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1087.0992341\RMSD=6.401e-09\RMSF=4.5
22e-06\Dipole=0.0101547,1.5771219,0.0572285\Quadrupole=18.6899685,3.61
09331,-22.3009016,0.2160674,-8.6899461,0.9958397\PG=C01 [X(C24H15N3)]\
\@
```

### 104 [R = H, Übergangszustand]

```
1\1\GINC-N0724\SP\RPBE1PBE\def2TZVP\C24H15N3\KA_PT6974\04-Sep-2025\0\
# sp scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersi
on=gd3bj\Title Card Required\0,1\C,0,0.742092,1.366245,0.318161\C,0,
-0.741952,1.366282,0.318167\C,0,2.182186,-0.930483,0.096802\C,0,-1.863
138,0.489219,0.07043\C,0,1.631281,-2.062477,0.693307\C,0,1.107195,2.74
014,0.397962\C,0,2.366189,3.290301,0.145206\C,0,3.357004,2.464169,-0.3
02863\C,0,-1.106967,2.740203,0.397959\C,0,3.478695,-1.091062,-0.458665
\C,0,-2.365919,3.290453,0.145176\C,0,4.104444,-2.326014,-0.594555\C,0,
3.461582,-3.436234,-0.084438\C,0,2.246927,-3.295077,0.593072\H,0,0.763
587,-1.964637,1.312139\H,0,1.793554,-4.1559,1.070442\H,0,3.926128,-4.4
12075,-0.165921\H,0,-2.509653,4.361595,0.222544\H,0,5.083869,-2.400042
,-1.053023\H,0,2.510005,4.361431,0.222586\H,0,4.330765,2.841013,-0.591
392\C,0,-2.18224,-0.93037,0.096841\C,0,-1.631507,-2.062435,0.693394\N,
0,-3.981244,0.141744,-0.733745\C,0,-3.478743,-1.090827,-0.45868\C,0,-4
.104633,-2.325705,-0.594589\C,0,-3.461938,-3.435993,-0.084416\C,0,-2.2
47302,-3.29496,0.593154\H,0,-0.76386,-1.964697,1.312314\H,0,-1.79406,-
4.155822,1.070578\H,0,-3.926597,-4.411779,-0.165899\H,0,-5.084052,-2.3
99607,-1.053099\C,0,1.863219,0.489123,0.070412\C,0,3.075937,1.09912,-0
.350478\N,0,3.981323,0.141468,-0.733693\H,0,4.931693,0.332122,-0.99743
\C,0,-3.075793,1.099316,-0.350501\C,0,-3.356774,2.464384,-0.302914\H,0
,-4.931621,0.332477,-0.997387\N,0,0.000137,3.514817,0.570994\H,0,0.000
164,4.504544,0.392477\H,0,-4.330507,2.841281,-0.59148\Version=ES64L-G
16RevC.01\State=1-A\HF=-1087.0615196\RMSD=3.586e-09\Dipole=0.000002,1.
9242156,-0.6752343\Quadrupole=17.5160113,4.049406,-21.5654173,-0.00029
21,-0.0005097,-2.6122086\PG=C01 [X(C24H15N3)]\@
```

### 104 [R = H, S<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N1612\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C24H15N3\KA_PT6974\31-Jul
-2025\0\# opt def2tzvp pbelpbe TDA=(singlet,root=1,nstates=50) scrf=(
cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Re
quired\0,1\H,4.7956972648,-2.7128692651,0.1888250169\H,0.0936835386,-
1.4814849709,1.3290109826\H,-4.3711407478,2.5488302649,1.1234029552\H,
-2.5774064937,4.286063764,0.7878547288\H,3.2930481092,-4.3368856501,1.
3302517434\H,4.883396501,-0.0772803655,-0.6546364899\H,0.9862283665,-3
.7012341413,1.9219427779\C,-2.3681878346,3.2332764196,0.64230322\C,-3.
3698556849,2.2691611006,0.8232512062\C,-3.0536101143,0.9488680545,0.51
95869854\C,-1.7517913241,0.5046732805,0.0958482638\C,0.706287067,1.444
6808481,-0.1126251886\C,1.1057200936,-1.7474171626,1.054910874\C,1.615
82008,-2.9970391995,1.3903443094\C,2.9196226812,-3.3558012211,1.061900
7425\C,3.767692565,-2.4531621919,0.4133895235\C,3.2573293477,-1.211866
3674,0.0928511921\C,1.913336391,-0.8447523245,0.3595848806\C,1.7518177
096,0.5046864073,-0.0959169123\C,3.0536689489,0.9488964894,-0.51953532
6\C,3.3699199047,2.2691901876,-0.8231848272\C,2.3682282139,3.233294143
2,-0.6423054066\C,1.0980347229,2.8126139947,-0.2739998555\C,-1.0980274
194,2.812608846,0.2738704596\N,3.8966207912,-0.1225545583,-0.46518448\
H,2.5774490995,4.2860845256,-0.7878314284\H,4.3712331168,2.5488769763,
-1.12322618\C,-0.7062708116,1.4446784285,0.1125006076\N,-0.000054127,
3.5822815238,-0.0000905802\H,-0.000061847,4.5897616447,-0.000072971\C
,-1.9133342741,-0.8447757288,-0.3596215662\C,-3.2572992409,-1.21190135
69,-0.0927599781\C,-1.1057939741,-1.7474190525,-1.0550638622\C,-3.7676
8454,-2.4531999781,-0.4132516963\C,-1.6159165591,-2.9970436851,-1.3904
514886\H,-0.0937923633,-1.4814738805,-1.3292751548\C,-2.9196772664,-3.
3558248256,-1.0618638945\H,-4.7956650281,-2.7129152377,-0.1885852248\H
,-0.9863795895,-3.7012210721,-1.9221380679\H,-3.2931279882,-4.33690416
```



## 6. Appendix

49,-1.3301981347\N,-3.8965545803,-0.1225927763,0.4653240325\H,-4.8833160813,-0.0773237223,0.654852212\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1087.0949719\RMSD=7.410e-09\RMSF=1.499e-05\Dipole=0.0000644,1.3690328,0.0001062\PG=C01 [X(C24H15N3)]\@

### 104 [R = H, T<sub>1</sub>]

1\1\GINC-N1329\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C24H15N3\KA\_PT6974\29-Jul-2025\0\#\# opt tda=(triplets,nstates=10) scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,4.8204327309,-2.6978111664,0.182028698\H,0.1077333098,-1.5028321729,1.3115199848\H,-4.3783541041,2.5623350707,1.0955275222\H,-2.5740268344,4.2900754338,0.7553321911\H,3.3255401296,-4.3363577187,1.3127423017\H,4.8981336576,-0.0566178903,-0.6405978745\H,1.0122722359,-3.719942266,1.8976794142\C,-2.3697422779,3.235032474,0.6200185072\C,-3.3764854969,2.276634549,0.8036361777\C,-3.0633436639,0.9561030629,0.5117932953\C,-1.7582273171,0.5001530315,0.0953941114\C,0.705184162,1.4383695272,-0.1086484191\C,1.1224275721,-1.7612908604,1.0401034562\C,1.6391809948,-3.0088842556,1.3720480107\C,2.9459956805,-3.3567865379,1.0474280839\C,3.7900424401,-2.4455949099,0.4043580149\C,3.2730840689,-1.2075617032,0.0878758894\C,1.9270196407,-0.8489858412,0.3534215311\C,1.7582547804,0.5001669372,-0.0952828338\C,3.0633530192,0.9561031726,-0.511753753\C,3.3764721578,2.2766243806,-0.8036660675\C,2.3697274994,3.2350249655,-0.6200600536\C,1.0975814386,2.8065696507,-0.2612685665\C,-1.0975814931,2.8065702655,0.2612890713\N,3.909083571,-0.1116323867,-0.4670504652\H,2.5739933206,4.2900611095,-0.7554545652\H,4.378320675,2.5623151436,-1.0956353467\C,-0.7051650921,1.4383639505,0.1087553854\N,-0.0000047601,3.576967235,-0.0000096732\H,-0.0000135318,4.584488998,-0.0000442368\C,-1.9269896645,-0.8489980351,-0.3533262518\C,-3.2730680874,-1.207560253,-0.087831878\C,-1.1223978206,-1.7613009204,-1.0400121212\C,-3.7900469935,-2.4455680028,-0.4043813279\C,-1.6391768932,-3.0088608173,-1.3720412236\H,-0.1076979484,-1.5028507363,-1.311409033\C,-2.9460098651,-3.3567464835,-1.0474792087\H,-4.8204556382,-2.6977613578,-0.1821107799\H,-1.0122705612,-3.7199087585,-1.8976893099\H,-3.3255751534,-4.3362912464,-1.3128617367\N,-3.909075066,-0.1116286769,0.4670783389\H,-4.8981338219,-0.0566019607,0.6405727406\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1087.0943811\RMSD=7.710e-09\RMSF=1.345e-05\Dipole=-0.0000513,1.5130667,-0.0001574\PG=C01 [X(C24H15N3)]\@

### 4,5-Dibrom-9H-carbazol (92b)

1\1\GINC-N1625\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C12H7Br2N1\KA\_PT6974\18-Jul-2025\0\#\# opt=tight pbelpbe scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\C,-0.0548154772,0.0429102794,0.128734595\C,0.0734119816,-0.1007475624,1.5085355717\C,1.3193448983,-0.1188253404,2.0948123313\C,2.4242933896,-0.0488863298,1.2575395046\C,2.3552722277,0.0020518847,-0.1651630735\C,1.0578042796,0.121762145,-0.6914645529\H,-1.0381279593,0.1334702606,-0.3129028512\H,-0.8186557502,-0.1577154204,2.120403136\H,1.4437369043,-0.175060966,3.169261922\C,4.5424457009,0.0494463948,0.5474124062\C,5.9287738766,0.1195954506,0.5494606816\C,6.5695664938,0.1010615361,-0.6693240591\C,5.840229849,-0.0432391948,-1.8475339791\C,4.4580743527,-0.1222895589,-1.8313314122\C,3.7399964788,-0.0021436951,-0.6293833935\H,6.4771304543,0.1763373789,1.4817495062\H,7.650168607,0.1581686628,-0.7188183914\H,6.3586651155,-0.1341501544,-2.7925781981\N,3.7312657026,0.000465572,1.6419217063\Br,3.6825583424,-0.5620932747,-3.4992695857\Br,0.6711985982,0.5606995831,-2.4900043496\H,4.050705368,0.0007043263,2.5947690888\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-5663.5888498\RMSD=5.609e-09\RMSF=3.337e-06\Dipole=0.8138991,0.0006068,2.4277478\Quadrupole=2.553418,-12.0305895,9.4771715,0.880665,2.6147894,-0.2896156\PG=C01 [X(C12H7Br2N1)]\@

## 6. Appendix

### 1,10-Dibrombenzo[c]cinnolin (101)

```
1\1\GINC-N1606\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C12H6Br2N2\KA_PT6974\18-Jul-2025
\0\# opt=tight pbelpbe scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp empiri
caldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\C,-0.0726895883,0.198674
5868,0.1291826117\C,0.057240395,0.2624570252,1.4929780713\C,1.32035381
57,0.1059015944,2.0757619607\C,2.488836708,-0.0187378352,1.287452234\C
,2.2832313533,-0.2796727568,-0.0831825007\C,1.0361315687,-0.1362048531
,-0.6520033548\C,3.7235282762,0.0468658907,2.0175276017\C,3.6212106505
,-0.2611073685,3.3948447592\C,4.758269247,-0.4358612128,4.192441968\H,
4.6158248552,-0.7068113691,5.2310165347\C,6.0015833895,-0.2114632879,3
.6588658056\C,6.1115201811,0.2992486497,2.3631159966\C,4.9954027975,0.
4616255914,1.5710839876\H,-1.0395285279,0.3211742159,-0.3424949475\H,-
0.7946852107,0.3899513026,2.1489578121\H,0.9105824642,-0.3378365526,-1
.7080954976\H,6.8943528519,-0.3446587579,4.2567663055\H,7.0753527504,0
.6218128017,1.9906537673\N,2.4100682746,-0.3044022671,4.0547738547\N,1
.3380971863,-0.022957515,3.4495631484\Br,3.5958395463,-1.1261412644,-1
.1495351539\Br,5.2154105342,1.529206263,0.02563373\Version=ES64L-G16R
evC.01\State=1-A\HF=-5717.642136\RMSD=2.253e-09\RMSF=1.273e-06\Dipole=
0.3817148,0.0550572,-0.6504976\Quadrupole=10.2831859,-5.2700714,-5.013
1145,-1.6188165,13.4576846,-0.3054321\PG=C01 [X(C12H6Br2N2)]\@
```

### Indolo[3,2-b]carbazol 119

#### 119 [R = H]

```
1\1\GINC-N1305\SP\RPBE1PBE\def2TZVP\C20H16N2\KA_PT6974\04-Sep-2025\0\
# sp scrf=(solvent=dichloromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersi
on=gd3bj\Title Card Required\0,1\H,0,-3.46936,2.439867,-0.000003\H,0
,-5.846519,1.814343,-0.000001\H,0,-4.835119,-2.361385,0.000001\C,0,-4.
534688,-1.319977,0.000001\C,0,-5.473915,-0.302907,0.000001\C,0,-5.0878
12,1.040679,-0.000001\C,0,-3.748675,1.394343,-0.000001\C,0,-1.331262,0
.382192,0.\C,0,-0.383035,1.408675,0.\C,0,0.383035,-1.408675,0.\C,0,-0.
939003,-0.985166,0.\C,0,-3.191743,-0.960962,0.\C,0,-2.776342,0.392976,
0.\N,0,-2.083017,-1.762106,0.000001\H,0,-2.104568,-2.765217,0.000003\H
,0,-6.528265,-0.555053,0.000001\H,0,3.46936,-2.439867,0.\C,0,3.748675,
-1.394342,0.\C,0,2.776342,-0.392976,0.\C,0,5.087812,-1.040679,0.000001
\C,0,3.191743,0.960962,0.\C,0,1.331262,-0.382192,-0.000001\C,0,5.47391
5,0.302907,0.000001\H,0,5.846519,-1.814343,0.\C,0,4.534688,1.319977,0.
000001\C,0,0.939003,0.985166,-0.000001\H,0,6.528265,0.555053,0.000002\
H,0,4.835119,2.361385,0.000001\N,0,2.083017,1.762106,-0.000004\H,0,2.1
04568,2.765217,0.000008\C,0,0.769954,-2.852391,-0.000001\C,0,-0.769954
,2.852391,0.000001\H,0,-0.096481,-3.513345,-0.000001\H,0,1.369368,-3.1
00969,0.880269\H,0,1.369366,-3.100969,-0.880274\H,0,-1.36936,3.100972,
-0.880274\H,0,0.096482,3.513345,0.00001\H,0,-1.369373,3.100966,0.88026
9\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-880.6605445\RMSD=3.412e-09\D
ipole=-0.0000006,-0.0000001,0.0000077\Quadrupole=-3.4249817,15.6652006
,-12.2402189,6.6397481,0.0000274,0.0000349\PG=C01 [X(C20H16N2)]\@
```

#### 119 [S<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N0414\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C20H16N2\KA_PT6974\02-Sep
-2025\0\# opt tda=(nstates=10,root=1,singlet) scrf=(cpcm,solvent=dich
loromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Re
quired\0,1\H,-3.5237707624,2.4623030701,0.0000383597\H,-5.8850712153,
1.7900854198,-0.000538026\H,-4.8033426729,-2.3772517402,-0.000392336\C
,-4.5284557145,-1.3290114449,-0.000307337\C,-5.5018595953,-0.314530054
,-0.0005417722\C,-5.1189228464,1.0222214347,-0.0003749661\C,-3.7788143
299,1.4110030734,-0.0000320805\C,-1.3547841727,0.4085230093,0.00043410
3\C,-0.3826625121,1.4200928416,0.0004604518\C,0.3826627654,-1.42009316
04,0.0004879317\C,-0.9445544852,-0.9656811785,0.0004322051\C,-3.207880
8635,-0.9379855476,0.0000303389\C,-2.7850301915,0.4194520148,0.0001486
165\N,-2.0726706414,-1.7253159281,0.0002903313\H,-2.0877171419,-2.7316
827666,0.000264595\H,-6.5521878635,-0.5780482218,-0.0007905181\H,3.523
```

## 6. Appendix

771294,-2.4623029856,-0.0001186753\C,3.7788146573,-1.411002944,-0.0001261644\C,2.785030308,-0.4194520608,0.0001277671\C,5.118923107,-1.0222209576,-0.0004436931\C,3.2078808371,0.9379855264,0.0000481157\C,1.3547843317,-0.4085232152,0.0003961572\C,5.5018595883,0.3145306237,-0.0004970347\H,5.885071655,-1.7900847534,-0.000647007\C,4.5284555218,1.3290118173,-0.0002221239\C,0.9445546098,0.9656808324,0.0004118799\H,6.552187793,0.5780490544,-0.0007013823\H,4.8033421596,2.377252188,-0.0002588138\N,2.0726705718,1.7253157238,0.0002741636\H,2.0877169636,2.7316825753,0.0002616942\C,0.74022908,-2.8663500972,0.0003144517\C,-0.7402288322,2.8663497518,0.0002389977\H,-0.1332148216,-3.5180076085,0.0002318159\H,1.3399183866,-3.1238902102,0.8791246501\H,1.3399310631,-3.1236806812,-0.878549322\H,-1.3399558337,3.1236399073,-0.8786199198\H,0.1332150099,3.5180073355,0.0000995268\H,-1.339893207,3.1239303559,0.8790540195\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-880.6572004\RMSD=6.016e-09\RMSF=2.975e-05\Dipole=-0.0000007,0.,-0.0000643\PG=C01 [X(C20H16N2)]\@

### 119 [T<sub>1</sub>]

1\1\GINC-N1808\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C20H16N2\KA\_PT6974\02-Sep-2025\0\#\# opt tda=(triplets,nstates=10) scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) def2tzvp pbe1pbe empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\H,-3.5233664936,2.4542443531,-0.0012055157\H,-5.8785592853,1.789952811,-0.0002522888\H,-4.8236191692,-2.378547427,0.0013894104\C,-4.5438009829,-1.331163106,0.0008124812\C,-5.5039058439,-0.3229005569,0.0007046625\C,-5.1131278393,1.0213251606,-0.0001541177\C,-3.7814439783,1.4032569204,-0.0007381925\C,-1.3616593598,0.3934000575,-0.0004257739\C,-0.3713401057,1.4258493665,-0.0003538929\C,0.3713402044,-1.4258493555,-0.0003519603\C,-0.9642535238,-0.9620312857,-0.0001820622\C,-3.2153569198,-0.9500395783,0.0002186941\C,-2.7853229024,0.4111375902,-0.0005059905\N,-2.0873436095,-1.7333862971,0.0002038157\H,-2.0956337791,-2.7393117143,0.0005365248\H,-6.5559394872,-0.5796917516,0.0011759911\H,3.5233666479,-2.4542443746,-0.0010092045\C,3.7814440941,-1.4032569543,-0.0004856055\C,2.7853229904,-0.4111376516,-0.0002223175\C,5.113127983,-1.0213250535,-0.000106131\C,3.2153570131,0.9500396209,0.0002858221\C,1.3616594529,-0.3934000717,-0.0003982418\C,5.5039059969,0.3229007525,0.0006024824\H,5.8785594873,-1.7899526201,-0.0003328291\C,4.5438010738,1.3311632366,0.0008149297\C,0.9642536122,0.9620312882,-0.0001631057\H,6.5559396726,0.5796920386,0.0009323769\H,4.823619251,2.3785476067,0.0012972232\N,2.0873436793,1.7333862959,0.0002835486\H,2.0956338319,2.7393117197,0.0005952841\C,0.7327728162,-2.8667644926,-0.0003864434\C,-0.732772738,2.8667644864,-0.0003411284\H,-0.1380058299,-3.5222725455,-0.0003345022\H,1.3348385446,-3.1241131671,0.8778632639\H,1.3346905665,-3.1240724657,-0.8787492986\H,-1.3346797959,3.1241260261,-0.878695763\H,0.1380059004,3.522272548,-0.0002299431\H,-1.3348491747,3.1240595902,0.8779167976\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-880.6558445\RMSD=9.642e-09\RMSF=6.606e-05\Dipole=0.0000005,0.0000006,0.0007739\PG=C01 [X(C20H16N2)]\@

### *Indolo[2,3-b]phenanthridin 115'*

#### 115' [R = H]

1\1\GINC-N1528\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C21H16N2\KA\_PT6974\12-Aug-2025\0\#\# opt=tight pbe1pbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required\\0,1\C,1.3725168605,1.7605922495,0.2116000078\C,1.1927686793,-1.0905130235,-0.2039109797\H,3.7890875112,-3.0807944655,-0.3987914859\C,4.3845191144,-2.1978548127,-0.2082347653\C,3.7834067877,-0.9502976383,-0.0443475028\C,5.7640574329,-2.2981220009,-0.1301861918\C,4.6014139474,0.17584893,0.2020126404\C,2.4204823676,-0.4653394245,-0.070205285\C,6.5525803095,-1.1697849977,0.10852303\H,6.2389212438,-3.2636333436,-0.2575983069\C,5.9845463108,0.0821410011,0.2776763943\C,2.4818956916,0.9318362857,0.158187371\H,7.6301066655,-1.2742616809,0.1633777113\H,6.5967367402,0.9567823015,0.46384521

## 6. Appendix

```
18\N,3.800068141,1.2829984241,0.3400665676\H,4.1429618291,2.2234388563
,0.4176186846\C,1.1014195669,-2.5728808979,-0.3596297459\C,1.589077366
2,3.1858090855,0.6261668877\H,0.0639046322,-2.8921574851,-0.4013253198
\H,1.5957358633,-3.0817304785,0.4729179388\H,1.604451927,-2.8956753826
,-1.2760875517\H,0.7526344242,3.5666597917,1.2107170381\H,1.7456586002
,3.8627547568,-0.2195911985\H,2.4747424199,3.2554373708,1.2611821867\C
,-2.3286990969,1.1589584508,-0.2093454932\C,-1.1192580722,1.8891493884
,-0.1954755131\C,-3.5677275288,1.8062162244,-0.3155149606\C,0.04096601
43,-0.2758112663,-0.1725095283\C,0.1247923592,1.1529513112,-0.04712783
98\C,-1.2188431413,3.2786613431,-0.4035004065\C,-3.6322271515,3.170883
7418,-0.454452208\H,-4.4710522042,1.205318925,-0.3074066124\C,-2.44211
77255,3.9002427251,-0.5251812794\H,-0.3322245236,3.8806088813,-0.51319
39437\H,-4.5882056336,3.6734692509,-0.5396886548\H,-2.4762068962,4.971
0311735,-0.6903904125\N,-1.1642300831,-0.935816237,-0.2268190309\C,-2.
2624110181,-0.2650831766,-0.1939405171\H,-3.196400491,-0.8261405968,-0
.1986090067\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-918.7227051\RMSD=7
.313e-09\RMSF=9.553e-07\Dipole=0.5286534,1.8275518,0.1368775\Quadrupol
e=8.5320709,4.1813477,-12.7134186,-0.6295381,1.9174487,1.0772874\PG=C0
1 [X(C21H16N2)]\@
```

### 115' [R = H, S<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N0505\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C21H16N2\KA_PT6974\03-Sep
-2025\0\#\# opt tda=(nstates=10,root=1,singlet) scrf=(cpcm,solvent=dich
loromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Re
quired\0,1\C,0.3278668154,-1.2022367509,0.1568620891\C,-0.6305339291,
1.498632961,-0.0321960615\H,-3.8734039296,2.2939163069,-0.1774247275\C
,-4.0348422001,1.225196825,-0.1474693843\C,-2.9684705551,0.3321706415,
-0.0842185549\C,-5.3299830451,0.7278731394,-0.1649844629\C,-3.26650166
17,-1.0586868538,-0.0105708412\C,-1.5284976447,0.4420459783,-0.0376609
053\C,-5.5945598096,-0.6478105261,-0.1124011911\H,-6.1602046731,1.4218
80138,-0.2195262196\C,-4.5623778112,-1.5623120069,-0.0301458094\C,-1.0
325034294,-0.8723064407,0.0735232102\H,-6.6197208871,-0.9960808219,-0.
1300693343\H,-4.7498242194,-2.6278411873,0.0230048821\N,-2.0888048325,
-1.7384624523,0.091639548\H,-2.0147023812,-2.7428760836,0.127384569\C
,-1.0628657055,2.9116805995,-0.1566635896\C,0.6897554553,-2.6165894436,
0.4610083259\H,-0.2781832258,3.5050164406,-0.6255220156\H,-1.234423885
6,3.3572215487,0.832339274\H,-1.9872177054,3.0007509757,-0.7262008653\
H,1.6226121561,-2.6731282244,1.0193391467\H,0.8111894731,-3.2181708261
,-0.4464835235\H,-0.0884857654,-3.0916908641,1.0614660899\C,3.51397752
59,0.8289329744,0.1912171215\C,2.687332127,-0.3246157609,-0.0638715256
\C,4.9335110319,0.6750269007,0.1927263402\C,0.7764128719,1.2115922511,
0.0949560558\C,1.2570911335,-0.1339831476,0.0434437211\C,3.3215779814,
-1.5064426482,-0.4638334018\C,5.5072884333,-0.5164165905,-0.1395520851
\H,5.546252966,1.5376432414,0.4342601801\C,4.7004457145,-1.6163846907,
-0.5091279031\H,2.735449831,-2.3563209254,-0.7800289765\H,6.5874208297
,-0.6159089977,-0.1459895245\H,5.1577027485,-2.5448420186,-0.828277696
7\N,1.5865769565,2.2838484979,0.2690347651\C,2.9041181046,2.0595641024
,0.3695560674\H,3.525131141,2.930415739,0.5705262134\Version=ES64L-G1
6RevC.01\State=1-A\HF=-918.7139449\RMSD=4.470e-09\RMSF=5.352e-06\Dipol
e=-3.5238173,-2.7304577,-0.0105006\PG=C01 [X(C21H16N2)]\@
```

### 115' [R = H, T<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N1632\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C21H16N2\KA_PT6974\14-Aug
-2025\0\#\# opt tda=(triplets,nstates=10) scrf=(cpcm,solvent=dichlorome
thane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Required
\0,1\C,0.3527088779,-1.1948723313,0.2002461031\C,-0.6374579337,1.5121
422168,-0.028974048\H,-3.8455953,2.2905698202,-0.2477847157\C,-4.02502
23608,1.2256200539,-0.1800561795\C,-2.9642863476,0.3234720727,-0.06746
58874\C,-5.3201840397,0.7392428836,-0.2026818386\C,-3.2627467557,-1.05
97087635,0.0319721019\C,-1.5294049614,0.4350311762,-0.0084287803\C,-5.
5872011651,-0.6331343953,-0.1124771474\H,-6.1472980247,1.4338098115,-0
.2919330894\C,-4.5597926218,-1.5521770899,0.007772578\C,-1.0337417487,
```

## 6. Appendix

```
-0.8659378399,0.1275229512\H,-6.6133248608,-0.9801291975,-0.13472611\H  
, -4.7584143587, -2.6148160046, 0.082715107\N, -2.0766534469, -1.7408946129  
, 0.1547107735\H, -1.9963522855, -2.7423885799, 0.205096647\C, -1.106796664  
6, 2.9148819242, -0.1588682366\C, 0.7076593219, -2.6144971683, 0.4954678345  
\H, -0.2637673836, 3.5894072433, -0.2884670999\H, -1.6601705687, 3.23108865  
26, 0.7336097651\H, -1.7895893415, 3.0206023834, -1.0070895423\H, 1.6707596  
513, -2.6890568704, 0.9976758721\H, 0.7541120564, -3.2323023622, -0.4080258  
165\H, -0.0436435976, -3.0606998226, 1.1513514469\C, 3.5299222705, 0.815400  
8882, 0.1862085001\C, 2.6956403544, -0.3226887656, -0.0730348116\C, 4.94567  
15356, 0.6655720708, 0.163464471\C, 0.7798521773, 1.2227733208, 0.094904674  
2\C, 1.2603941754, -0.1451926892, 0.0572084429\C, 3.3190754159, -1.49911354  
78, -0.4986190679\C, 5.5153732667, -0.5243361752, -0.1904691398\H, 5.560083  
3221, 1.5264107908, 0.4049687857\C, 4.6983424223, -1.6088429008, -0.5602018  
16\H, 2.7252675979, -2.3414131448, -0.8210454866\H, 6.5941817636, -0.627590  
0096, -0.2156590887\H, 5.1468655579, -2.5350162767, -0.8983702656\N, 1.5869  
169511, 2.2599189402, 0.2771840863\C, 2.928241745, 2.0430929737, 0.39219691  
34\H, 3.5359813042, 2.9160733253, 0.610170114\Version=ES64L-G16RevC.01\St  
ate=1-A\HF=-918.7106795\RMSD=7.585e-09\RMSF=5.491e-06\Dipole=-1.00872  
19, -2.3653205, -0.0150633\PG=C01 [X(C21H16N2)]\@
```

### *Isochinolino[3,4-b]phenanthridin 117'*

#### **117' [R = H]**

```
1\1\GINC-N1617\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C22H16N2\KA_PT6974\12-Aug-2025\0  
\# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) emp  
iricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\C,-0.2918031069,-1.39  
40447046,-0.218798482\C,0.2918044068,1.3940434105,-0.2188010939\C,-1.0  
355418164,0.9639881511,-0.3578096477\C,-1.3144699362,-0.4291261375,-0.  
2188985786\C,0.6740410763,2.8245730007,0.0161187794\C,-0.6740391499,-2  
.8245740458,0.0161236793\H,1.5789808067,2.8577173512,0.61789145\H,-0.1  
193561949,3.3663595024,0.5294242582\H,0.9005282247,3.3556011021,-0.913  
715345\H,0.1193584515,-3.3663593523,0.5294299101\H,-0.900526067,-3.355  
6038072,-0.9137095904\H,-1.5789787227,-2.8577179247,0.6178964183\C,3.4  
640895843,-1.308994866,-0.4070599226\C,2.1705327605,-1.8425894442,-0.5  
882968093\C,4.6080323831,-2.0960238919,-0.5915284962\C,1.3144711211,0.  
4291246531,-0.2188991772\C,1.0355429075,-0.9639895719,-0.3578078162\C,  
2.0880979321,-3.1646797816,-1.0598633601\C,4.4925999711,-3.4031040876,  
-0.9993938178\H,5.5824083595,-1.6486389119,-0.4265730917\C,3.221984998  
1,-3.9231900224,-1.2574328674\H,1.1332583252,-3.5959924061,-1.31241538  
32\H,5.3740520452,-4.0153381261,-1.1469696454\H,3.1213116151,-4.936516  
1754,-1.6287723598\N,2.5974412268,0.901441973,-0.0516444143\C,3.585853  
6634,0.0788007637,-0.0967997142\C,-3.5858529447,-0.0788026631,-0.09680  
22588\C,-3.4640889719,1.3089927039,-0.4070638594\C,-2.1705319557,1.842  
5877377,-0.5882995974\N,-2.5974401996,-0.9014434172,-0.0516442702\H,-5  
.5824077733,1.6486359506,-0.4265791519\C,-4.6080318638,2.0960213139,-0  
.5915337031\C,-4.4925995938,3.4031016504,-0.9993985139\C,-3.2219845966  
,3.9231882876,-1.25743589\H,-5.3740517273,4.0153353782,-1.1469749392\C  
, -2.0880973266, 3.1646783769, -1.0598657853\H, -3.1213112124, 4.9365146847  
, -1.6287746686\H, -1.1332576927, 3.5959915232, -1.3124167769\H, -4.5833020  
163, -0.4826881579, 0.0745978119\H, 4.5833026901, 0.4826862403, 0.074600710  
7\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-956.7786261\RMSD=7.035e-09\R  
MSF=5.387e-07\Dipole=0.0000015,0.0000012,-0.4474235\Quadrupole=9.66813  
4,4.1378225,-13.8059565,-13.1036812,0.0000038,0.0000041\PG=C01 [X(C22H  
16N2)]\@
```

#### **117' [R = H, S<sub>1</sub>]**

```
1\1\GINC-N1540\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C22H16N2\KA_PT6974\14-Aug  
-2025\0\# opt tda=(nstates=10,root=1,singlet) scrf=(cpcm,solvent=dich  
loromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Re  
quired\0,1\C,0.5781235912,1.2870107706,-0.2876733476\C,-0.5781227561,  
-1.2869934778,-0.2876407801\C,-1.4206754024,-0.1832495847,-0.100095639
```

## 6. Appendix

9\C,-0.8555234376,1.1161285957,-0.2595600828\C,-1.0770965848,-2.654042  
4604,-0.5749924399\C,1.0770763988,2.6540678391,-0.5750141905\H,-0.3826  
492924,-3.1487401567,-1.254036288\H,-2.0799744344,-2.6368609411,-0.996  
6462772\H,-1.0965530747,-3.2775005241,0.3281027517\H,2.0799034326,2.63  
69051962,-0.9967881324\H,1.0966431602,3.2774760124,0.3281142552\H,0.38  
25494253,3.1488056988,-1.2539472311\C,3.6015379124,-0.9402274661,-0.06  
49879761\C,2.8444436909,0.2557841487,0.1423812712\C,5.0097718299,-0.91  
80090007,0.091671024\C,0.8555239011,-1.1161102962,-0.2595381837\C,1.42  
06781238,0.1832698188,-0.1000976293\C,3.5230557333,1.3804155969,0.6305  
665576\C,5.6428841973,0.2181082727,0.5118322632\H,5.5678701881,-1.8279  
509452,-0.1005238297\C,4.8905326744,1.3679621742,0.8140633008\H,2.9743  
06107,2.2690022179,0.9036018299\H,6.7189204909,0.2284987946,0.64102013  
8\H,5.3860258624,2.2503664476,1.200764746\N,1.5934948026,-2.2239061385  
, -0.4077079042\C,2.9181511003,-2.1229359909,-0.3565947921\C,-2.9181656  
926,2.1229403126,-0.3565842924\C,-3.6015547242,0.9402167259,-0.0650460  
077\C,-2.8444380219,-0.2557689141,0.1423825369\N,-1.593507601,2.223918  
5434,-0.4077050089\H,-5.567907381,1.8279021671,-0.1005684192\C,-5.0097  
872179,0.9179740258,0.0916293175\C,-5.6428717732,-0.2181491991,0.51181  
92912\C,-4.8905021296,-1.3679873649,0.8140691826\H,-6.7189108449,-0.22  
85671805,0.6409820386\C,-3.5230172913,-1.3803961644,0.6306167373\H,-5.  
3859846443,-2.2504055303,1.2007525522\H,-2.9742354951,-2.2689644978,0.  
9036545843\H,-3.4837036063,3.0379261441,-0.5137007889\H,3.4836877833,-  
3.0379146693,-0.5137561364\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-956  
.768637\RMSD=6.398e-09\RMSF=6.734e-06\Dipole=0.0000573,-0.0000188,0.31  
97695\PG=C01 [X(C22H16N2)]\@

### 117' [R = H, T<sub>1</sub>]

1\1\GINC-N1539\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C22H16N2\KA\_PT6974\13-Aug  
-2025\0\#\# opt tda=(triplets,nstates=10) scrf=(cpcm,solvent=dichlorome  
thane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\\Title Card Required  
\0,1\C,0.5811361932,1.2841004174,-0.3666153099\C,-0.5811253055,-1.284  
1562531,-0.3665248203\C,-1.4318641751,-0.1780399114,-0.1352089421\C,-0  
.863407909,1.1152401848,-0.2552605813\C,-1.0694275259,-2.6304647068,-0  
.7613450862\C,1.0694054066,2.6304233706,-0.7614380769\H,-0.358626894,-  
3.080273171,-1.4550184871\H,-2.0537198522,-2.5781551842,-1.2240655621\  
H,-1.1282263848,-3.3200112877,0.0899198633\H,2.0536554759,2.5781267558  
, -1.2242523185\H,1.1282943285,3.3199376794,0.0898453316\H,0.3585377734  
, 3.0802573911,-1.4550249563\C,3.5916295434,-0.9581661369,0.0673417828\  
C,2.8386741649,0.2526414536,0.1354705011\C,4.9898482724,-0.9418659461,  
0.2858178715\C,0.863442691,-1.1152729501,-0.2553954596\C,1.4318877598,  
0.1780102724,-0.1353030988\C,3.5253054859,1.4208390694,0.531217208\C,5  
.6253618989,0.2188921085,0.6181422384\H,5.5379019496,-1.8743327767,0.2  
038680332\C,4.87617948,1.4044595803,0.7674914297\H,2.9829264674,2.3401  
889113,0.6898024432\H,6.6946011081,0.2302887104,0.7931028227\H,5.37261  
52106,2.3144917715,1.0833545054\N,1.5906863348,-2.2349158815,-0.297340  
3137\C,2.9101068476,-2.1533776853,-0.1753663684\C,-2.91004963,2.153379  
6773,-0.1753447004\C,-3.5915714918,0.9582057378,0.0675485947\C,-2.8386  
423861,-0.2526209499,0.135659658\N,-1.5906337222,2.2348897249,-0.29733  
24841\H,-5.5378344687,1.8744102918,0.203970457\C,-4.9898039265,0.94193  
13142,0.2859380877\C,-5.6253733959,-0.2188363706,0.618116484\C,-4.8762  
382563,-1.404443479,0.7673944159\H,-6.6946274928,-0.2302203467,0.79298  
75154\C,-3.5253438653,-1.4208385158,0.5312321071\H,-5.3727300979,-2.31  
44961573,1.0831098141\H,-2.9830141555,-2.3402257892,0.6897450452\H,-3.  
4681740368,3.0831558519,-0.2477499541\H,3.4682375804,-3.0831577746,-0.  
2476706901\\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-956.7648672\RMSD=3.  
002e-09\RMSF=1.113e-05\Dipole=-0.0000643,0.0000118,0.2407705\PG=C01 [X  
(C22H16N2)]\@

## 6. Appendix

### *Benzobenzisochinolino[3,4-b]phenanthridin 123'*

#### **123' [R = H, Sattelform]**

```
1\1\GINC-N0734\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C30H20N2\KA_PT6974\13-Aug-2025\0
\|# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) emp
iricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\C,-0.6823546402,-0.75
20001606,-0.7587323016\C,0.7851639151,1.6855445131,-0.7291124001\C,3.6
603986083,1.266046524,0.482954336\C,2.8662758673,0.3263508948,-0.25784
11567\C,5.0718182348,1.0955959935,0.5204806274\C,3.4777233474,-0.86081
9168,-0.6718380385\C,1.4549790095,0.4683395432,-0.5325701818\C,5.66449
56324,-0.0448501056,-0.0831285935\C,4.8839776499,-1.0236033502,-0.6074
068214\C,0.7207570879,-0.7388828898,-0.7611941166\H,6.7435805227,-0.14
73030894,-0.055854599\H,5.3192305067,-1.9410455069,-0.9882726125\C,1.4
911694231,2.9559789366,-1.0985554168\C,-1.3819068909,-2.0169789335,-1.
1579644891\H,1.048548288,3.3440348882,-2.0169841384\H,2.5528659096,2.7
896688186,-1.2637000255\H,1.3797266348,3.7399983615,-0.3467570962\H,-1
.2829826173,-2.8116087909,-0.4156121664\H,-0.9238954286,-2.3920099262,
-2.074256728\C,-3.3757997815,1.7936154942,-0.7105236799\C,-2.771248026
7,0.6006158916,-0.3032142114\C,-4.7829575213,1.95564013,-0.6674052714\
C,-0.6177075901,1.6726303555,-0.7553142037\C,-1.3555201845,0.462373371
9,-0.5562045164\C,-3.5775836249,-0.349403413,0.410736243\C,-5.57205046
93,0.969639818,-0.1702456049\H,-5.2118615197,2.8784481711,-1.042465784
8\C,-4.9894537045,-0.1793294936,0.4269820427\H,-6.6514534178,1.0718233
105,-0.1596356995\N,-1.24566073,2.8562537152,-1.0503361065\C,-2.536390
8739,2.8758167721,-1.1059062265\C,5.8625345268,2.0265773702,1.22329923
28\C,3.0975208053,2.2874361489,1.2752406967\C,5.2855444338,3.047378427
4,1.9320511442\H,6.9395936415,1.8991450702,1.2183356088\C,3.8869156029
,3.1551986122,1.9842526808\H,2.0212880211,2.3635496362,1.3473391175\H,
5.9034605849,3.7491035915,2.4799156358\H,3.4274871033,3.9223002594,2.5
964697245\C,-5.7917503829,-1.1200912057,1.103147626\C,-3.0279691375,-1
.3820078371,1.1977792751\C,-5.226621938,-2.1509216087,1.8069247787\H,-
6.868588627,-0.9924645744,1.0819175396\C,-3.8290549481,-2.259647064,1.
8810553279\H,-5.8535661893,-2.860272857,2.3343295625\H,-3.3798778028,-
3.0354223032,2.4899412666\H,-2.4407046811,-1.8482253852,-1.3385167798\
H,-1.9530919944,-1.4592677977,1.2868538209\H,-3.009603827,3.807597175,
-1.4128436348\N,1.3537155973,-1.9182737584,-1.062406203\C,2.6451990655
,-1.9371984055,-1.0965784634\H,3.1236088291,-2.8645853001,-1.408721929
7\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1263.8173983\RMSD=6.816e-09\
RMSF=8.876e-07\Dipole=-0.0053154,-0.0044949,0.6326681\Quadrupole=22.22
11725,-8.1885679,-14.0326046,0.0415398,0.3045776,0.0418417\PG=C01 [X(C
30H20N2)]\@
```

#### **123' [R = H, Schraubenform]**

```
1\1\GINC-N0217\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C30H20N2\KA_PT6974\13-Aug-2025\0
\|# opt=tight pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) emp
iricaldispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\C,-0.7681360356,-0.72
16539752,-0.1328435713\C,0.630527821,1.7584467931,0.0975423604\C,3.731
4214832,1.3989917565,-0.3571253203\C,2.7928914511,0.4403319552,0.15609
01901\C,5.105434981,1.2720513085,-0.0111522413\C,3.3145440768,-0.75414
54001,0.661899292\C,1.3492460923,0.5540727023,0.1052998161\C,5.5490949
451,0.1393672581,0.7212003803\C,4.6907578398,-0.8803797696,0.976909243
7\C,0.6190898229,-0.6753283816,0.0915296298\H,6.5969835655,0.068082902
2,0.9901680213\H,5.0379956568,-1.8043344029,1.4262352604\C,1.214845731
3,3.0904014086,0.4665337922\C,-1.3524577549,-2.0536059544,-0.501838428
2\H,1.3202684282,3.7714870238,-0.3790177773\H,2.1902175983,2.976825200
2,0.9344482087\H,0.5425364281,3.5790941249,1.1730318242\H,-1.457971326
,-2.7346653357,0.3437229401\H,-0.680107751,-2.5423385045,-1.2082690442
\C,-3.4521499085,1.7909353041,-0.6972137274\C,-2.9304981632,0.59645973
7,-0.1913995664\C,-4.828360768,1.917162489,-1.0122399976\C,-0.75669841
37,1.7121214265,-0.126831092\C,-1.4868541659,0.4827207598,-0.140600828
5\C,-3.8690295036,-0.3622023259,0.3218086618\C,-5.6866951564,0.8974099
239,-0.7565435965\H,-5.1755981153,2.8411153157,-1.4615700619\C,-5.2430
```

## 6. Appendix

```
388547,-0.2352709449,-0.0241834018\H,-6.7345804819,0.9686880099,-1.025
5257762\N,-1.3529625188,2.9194608696,-0.3943096297\C,-2.5879937125,2.9
219264036,-0.7725636678\C,6.0286997401,2.2249422203,-0.4858432652\C,3.
3811023258,2.3774394158,-1.3093817369\C,5.638390261,3.212369489,-1.352
1174778\H,7.0665602094,2.1356526052,-0.1838251876\C,4.3087423739,3.259
7380804,-1.799268276\H,2.3684659502,2.4011098706,-1.6869092706\H,6.361
1996139,3.9284429049,-1.7251389557\H,4.0153587582,3.9901158569,-2.5441
132109\C,-6.1663041409,-1.188164964,0.4505001659\C,-3.5187179916,-1.34
06379206,1.2740800678\C,-5.776000695,-2.1755834636,1.3167873194\H,-7.2
04160954,-1.0988838875,0.148466942\C,-4.446359791,-2.2229385271,1.7639
603263\H,-6.4988109493,-2.8916588228,1.689803308\H,-4.1529834315,-2.95
33063698,2.5088178758\H,-2.3277903157,-1.9400120259,-0.9698333578\H,-2
.5060879451,-1.3642936089,1.6516260749\H,-3.0138796131,3.8727912226,-1
.090307181\N,1.2153533893,-1.8826680879,0.3590090836\C,2.4503859963,-1
.8851348055,0.7372574477\H,2.8762724376,-2.8359998198,1.0549998258\Ve
rsion=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1263.8085216\RMSD=7.831e-09\RMSF=
5.738e-07\Dipole=-0.0000019,0.0000071,-0.0000068\Quadrupole=22.0651759
,-8.9157027,-13.1494732,2.772052,2.8125499,-9.1664027\PG=C01 [X(C30H20
N2)]\@
```

### 123' [R = H, S<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N0522\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C30H20N2\KA_PT6974\02-Sep
-2025\0\#\# opt tda=(nstates=10,root=1,singlet) scrf=(cpcm,solvent=dich
loromethane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Re
quired\0,1\C,-0.036886345,0.0411824861,0.0157512688\C,-0.0057146609,0
.0550434925,2.8294837107\C,2.9399755948,-0.0308590101,3.9592385871\C,2
.4722709756,0.5606951113,2.7428265695\C,4.1374773435,0.4625118613,4.55
04981023\C,3.3612512995,1.4080726359,2.0168273083\C,1.1974987138,0.320
2588314,2.1415993441\C,4.8961715384,1.4710009508,3.8761377386\C,4.5495
13587,1.8868294233,2.6359129005\C,1.0902713988,0.5456700656,0.73429771
58\H,5.7950203638,1.8445249721,4.3543641848\H,5.1719638781,2.586184146
3,2.0883823732\C,-0.2040454666,0.4008530261,4.261162094\C,-0.160232338
4,0.4204260863,-1.4158851191\H,-1.0996331844,1.0223163346,4.341372371\
H,0.6516885323,0.9283347074,4.6738701701\H,-0.4035468729,-0.479850674,
4.8778570399\H,0.6267307968,-0.0223733524,-2.0326233078\H,-0.020263056
2,1.5015088996,-1.4959356846\C,-3.2994737424,-1.5472171583,0.828556293
4\C,-2.0747141177,-1.4566651026,0.1024856868\C,-4.4517769828,-2.107171
9574,0.2096189509\C,-1.1361710693,-0.4420124054,2.1109452499\C,-1.0410
368762,-0.67277898,0.7036371718\C,-1.9499593652,-2.200528348,-1.113848
3804\C,-4.3760911826,-2.643439429,-1.0305131409\H,-5.3879553861,-2.099
374726,0.757194966\C,-3.1192950912,-2.7575540021,-1.7049459007\H,-5.25
61660002,-3.0593962927,-1.5086325066\N,-2.2703162406,-0.6403767748,2.8
028738174\C,-3.3287740898,-1.1032620307,2.1510668534\C,4.5926507172,-0
.0891151221,5.7536612979\C,2.3266431398,-1.1501682822,4.5558689163\C,3
.9331751899,-1.1455908366,6.3480762962\H,5.4942880007,0.3146323783,6.2
017209666\C,2.8086646052,-1.6930576868,5.7248823673\H,1.4796045491,-1.
6114699175,4.0650366161\H,4.3025891149,-1.5679452374,7.2749062785\H,2.
3181750086,-2.557959201,6.1561543127\C,-3.0157682755,-3.4652555027,-2.
9080753218\C,-0.7085377404,-2.4966977872,-1.7106329188\C,-1.7899851319
,-3.6850032239,-3.5026665533\H,-3.9201396453,-3.8629946623,-3.35599839
65\C,-0.6295003792,-3.21838599,-2.8796450049\H,-1.7247555482,-4.242292
442,-4.4295092198\H,0.3408789571,-3.4348975045,-3.3110568372\H,-1.1254
845015,0.1398029193,-1.828659518\H,0.2018904931,-2.1780717432,-1.2199
347148\H,-4.2578179546,-1.1725279383,2.7113252557\N,1.9984966724,1.253
3176401,0.0423674446\C,3.0519261787,1.727493876,0.6942249764\H,3.72674
81578,2.3697900876,0.1339727149\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF
=-1263.8096427\RMSD=4.512e-09\RMSF=6.816e-06\Dipole=0.2029237,-0.45781
31,-0.0000326\PG=C01 [X(C30H20N2)]\@
```



## 6. Appendix

### 123' [R = H, T<sub>1</sub>]

```
1\1\GINC-N0426\FOpt\RPBE1PBE TDA-FC\def2TZVP\C30H20N2\KA_PT6974\02-Sep
-2025\0\#\# opt tda=(triplets,nstates=10) scrf=(cpcm,solvent=dichlorome
thane) def2tzvp pbelpbe empiricaldispersion=gd3bj\Title Card Required
\0,1\C,-0.0576376437,0.0529229584,0.0192342522\C,-0.000760543,0.07834
69131,2.826265336\C,2.9235194716,-0.020083502,3.9908033732\C,2.4971552
016,0.5112195507,2.718158369\C,4.1382580349,0.444327226,4.5583694943\C
,3.444465058,1.2558763749,1.9566344711\C,1.2229637887,0.3073714112,2.1
292531063\C,4.9677783286,1.3538159007,3.8253776968\C,4.660659537,1.696
6871112,2.5553909048\C,1.1143322147,0.5044872594,0.7249931603\H,5.8827
741204,1.7044306205,4.2898385302\H,5.3280824263,2.3175103542,1.9676787
713\C,-0.2258383161,0.5376640279,4.2231068533\C,-0.2472519868,0.528005
5037,-1.377600121\H,-1.1142700163,1.1751751657,4.2390276306\H,0.625215
5283,1.0953478989,4.6065779735\H,-0.4404915765,-0.2867669442,4.9080077
682\H,0.5080988793,0.1340831122,-2.0625221298\H,-0.1239560774,1.614528
82,-1.3935073003\C,-3.2425766907,-1.7111718338,0.888681497\C,-2.054714
0627,-1.5085419566,0.127283732\C,-4.3854314885,-2.3171395649,0.2898067
23\C,-1.1219241465,-0.4877354614,2.1204986229\C,-1.0485672521,-0.70069
42097,0.7162768716\C,-1.9467486332,-2.1812282508,-1.1453232754\C,-4.33
72267749,-2.7747117294,-0.9802602066\H,-5.293645981,-2.3954339613,0.87
74257343\C,-3.1062033777,-2.769979033,-1.7131442832\H,-5.2111662218,-3
.2177034062,-1.4448680086\N,-2.2172994268,-0.7627947527,2.8395028374\C
,-3.2613765849,-1.2938869192,2.2166014594\C,4.5541098387,-0.0524588787
,5.8011614693\C,2.2470083249,-1.0623702162,4.6455953046\C,3.8348450986
,-1.0309927825,6.4514561219\H,5.4736012622,0.3290406513,6.2319534348\C
,2.6886864297,-1.5576553357,5.8519825399\H,1.3795055147,-1.5064724216,
4.1757385337\H,4.1737991991,-1.4126765264,7.4073091958\H,2.1484863112,
-2.3659236317,6.3307240481\C,-3.0168421114,-3.4114266667,-2.9560551679
\C,-0.7199238122,-2.3792172843,-1.7999151372\C,-1.8086071603,-3.534797
7642,-3.6062140642\H,-3.9167009728,-3.8369608726,-3.3870565722\C,-0.64
90047618,-3.0388355833,-3.0064096029\H,-1.7530037392,-4.0420341563,-4.
5621678638\H,0.312814035,-3.1807939861,-3.485012697\H,-1.2317834021,0.
2710624049,-1.7610515241\H,0.1914528318,-2.0342818448,-1.3298489606\H,
-4.1670696788,-1.42553556,2.8032417447\N,2.053274847,1.1319606819,0.00
58836794\C,3.1476407513,1.5497738588,0.6287226265\H,3.8530189669,2.132
8238414,0.0419919997\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-1263.8052
106\RMSD=9.645e-09\RMSF=1.160e-05\Dipole=0.1841111,-0.4149067,-0.00011
07\PG=C01 [X(C30H20N2)]\@
```

## 6. Appendix

### *Pyridin (Referenz)*

#### **Pyridin**

```
1\1\GINC-N0332\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C5H5N1\KA_PT6974\08-Aug-2024\0\
# opt pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiric
dispersion=gd3bj\Title Card Required\0,1\C,0.0131935581,0.0000292257,0
.0108256996\C,0.0095699075,-0.0000627948,1.3975957145\C,1.2260831762,-
0.0003039702,2.0613592307\C,2.3909913191,-0.000407903,1.3107239334\C,2
.2863178814,-0.0003036563,-0.0720944906\N,1.1245101718,-0.0000972012,-
0.7226256666\H,1.2655619958,-0.0003585161,3.1444323458\H,-0.9244730373
,0.0001935362,-0.5377125826\H,-0.9278500335,0.0000622315,1.9396609054\
H,3.365440101,-0.0005418792,1.7829958526\H,3.181513981,-0.0003711593,-
0.6875069365\Version=ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-248.0888753\RMSD=
6.418e-09\RMSF=2.001e-04\Dipole=0.041571,-0.0000464,1.1394851\Quadru
pole=4.3138116,-2.8072955,-1.5065161,-0.0009618,-0.2126843,-0.000009\PG=
C01 [X(C5H5N1)]\@
```

#### **Pyridin·H<sup>+</sup>**

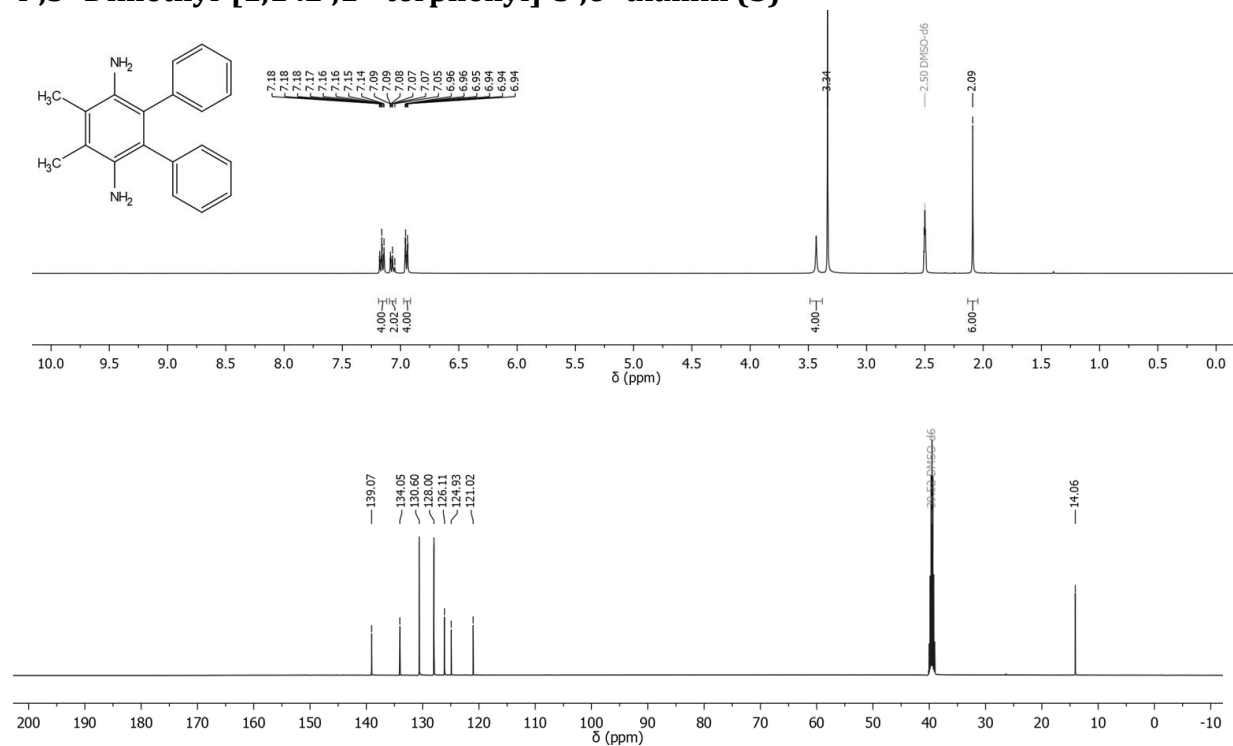
```
1\1\GINC-N0333\FOpt\RPBE1PBE\def2TZVP\C5H6N1(1+)\KA_PT6974\08-Aug-2024
\0\# opt pbelpbe/def2tzvp scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) empiric
aldispersion=gd3bj\Title Card Required\1,1\C,-0.0267156642,0.0000070
923,0.0152274738\C,-0.0011310065,-0.0000642369,1.3896650721\C,1.225275
3068,-0.0002544305,2.0393412937\C,2.4010711141,-0.0003995175,1.3020170
89\C,2.326416569,-0.0003296809,-0.0706317508\N,1.1266712543,-0.0001240
329,-0.6629671501\H,1.2647496422,-0.0003252362,3.1213437059\H,-0.93453
35756,0.0001645627,-0.5703775655\H,-0.9327492388,0.0000354877,1.937603
9386\H,3.3701492088,-0.0005649722,1.780596238\H,3.1891432675,-0.000420
1473,-0.720841011\H,1.0897137024,-0.0000775866,-1.6758953007\Version=
ES64L-G16RevC.01\State=1-A\HF=-248.5303165\RMSD=4.794e-09\RMSF=9.237e-
05\Dipole=-0.0356538,0.0000407,-0.9772231\Quadrupole=2.6249713,-8.4337
156,5.8087443,-0.0015799,0.1163167,-0.0006851\PG=C01 [X(C5H6N1)]\@
```

## 6. Appendix

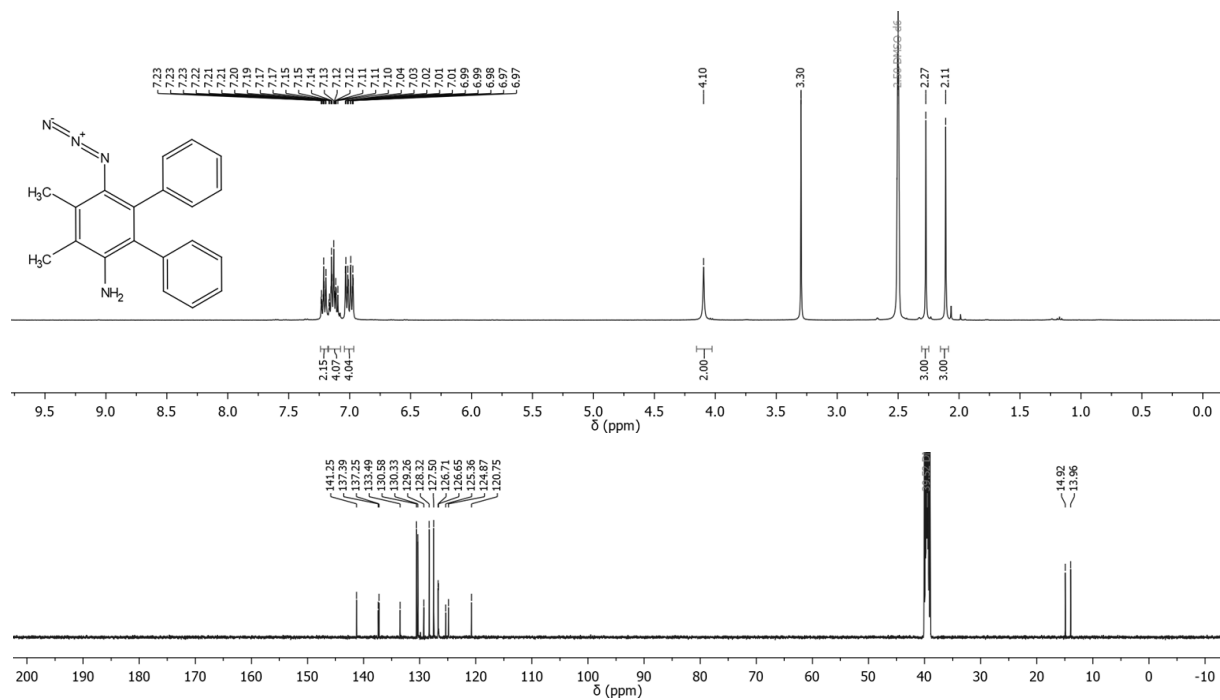
### 6.4. NMR-Spektren neuer Verbindungen

Zur Synthese von Indolo[3,2-a]phenanthridinen

#### 4',5'-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diamin (5)

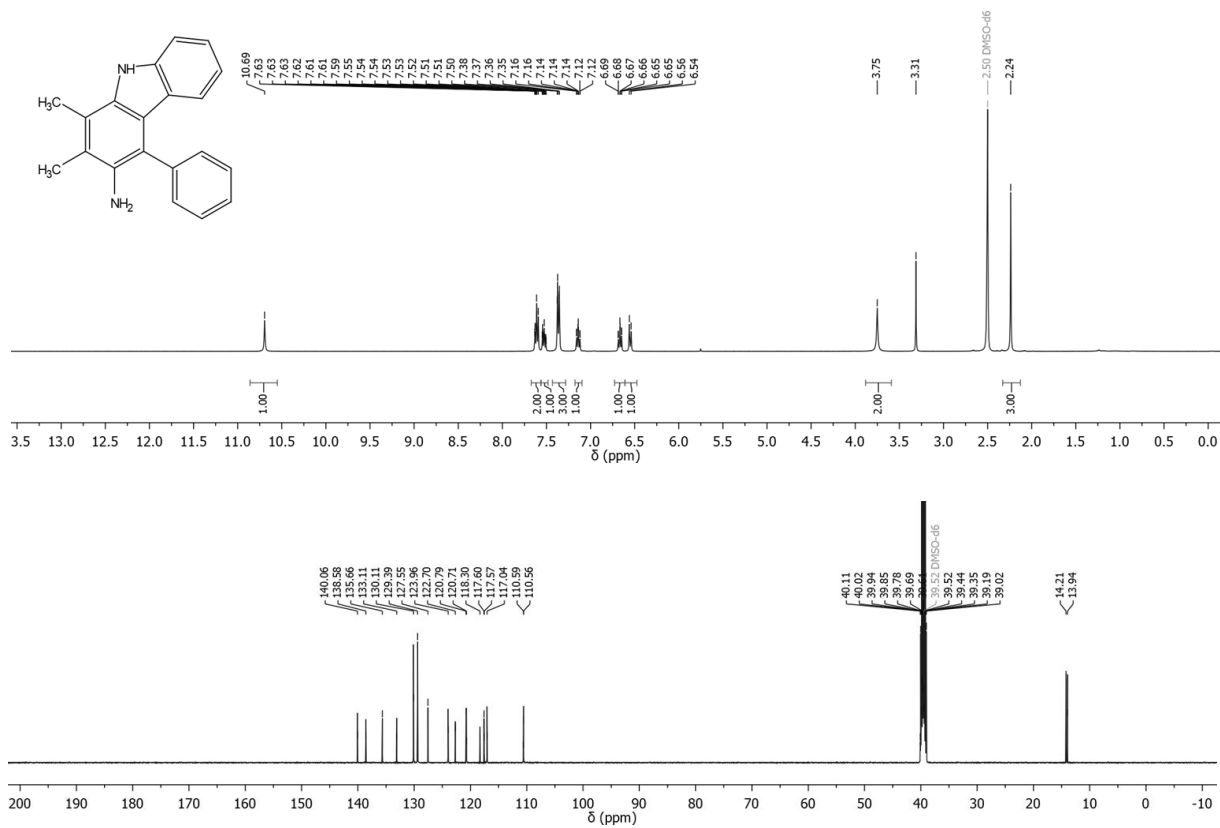


#### 6'-Azido-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-amin (6)

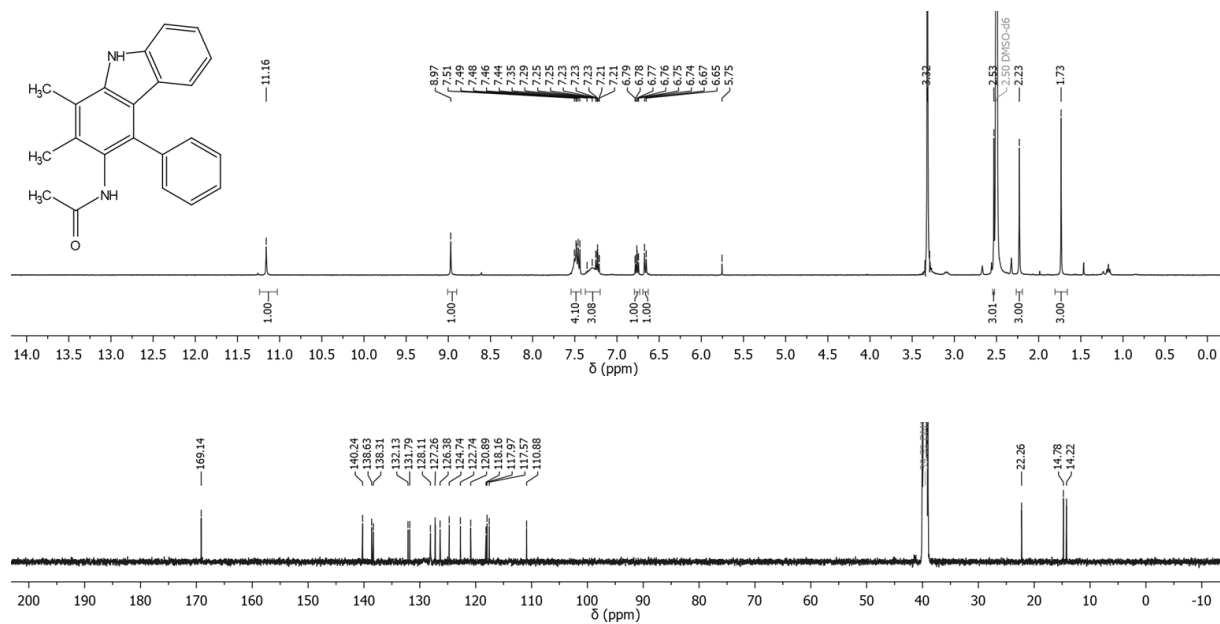


## 6. Appendix

### 1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol-3-amin (7)

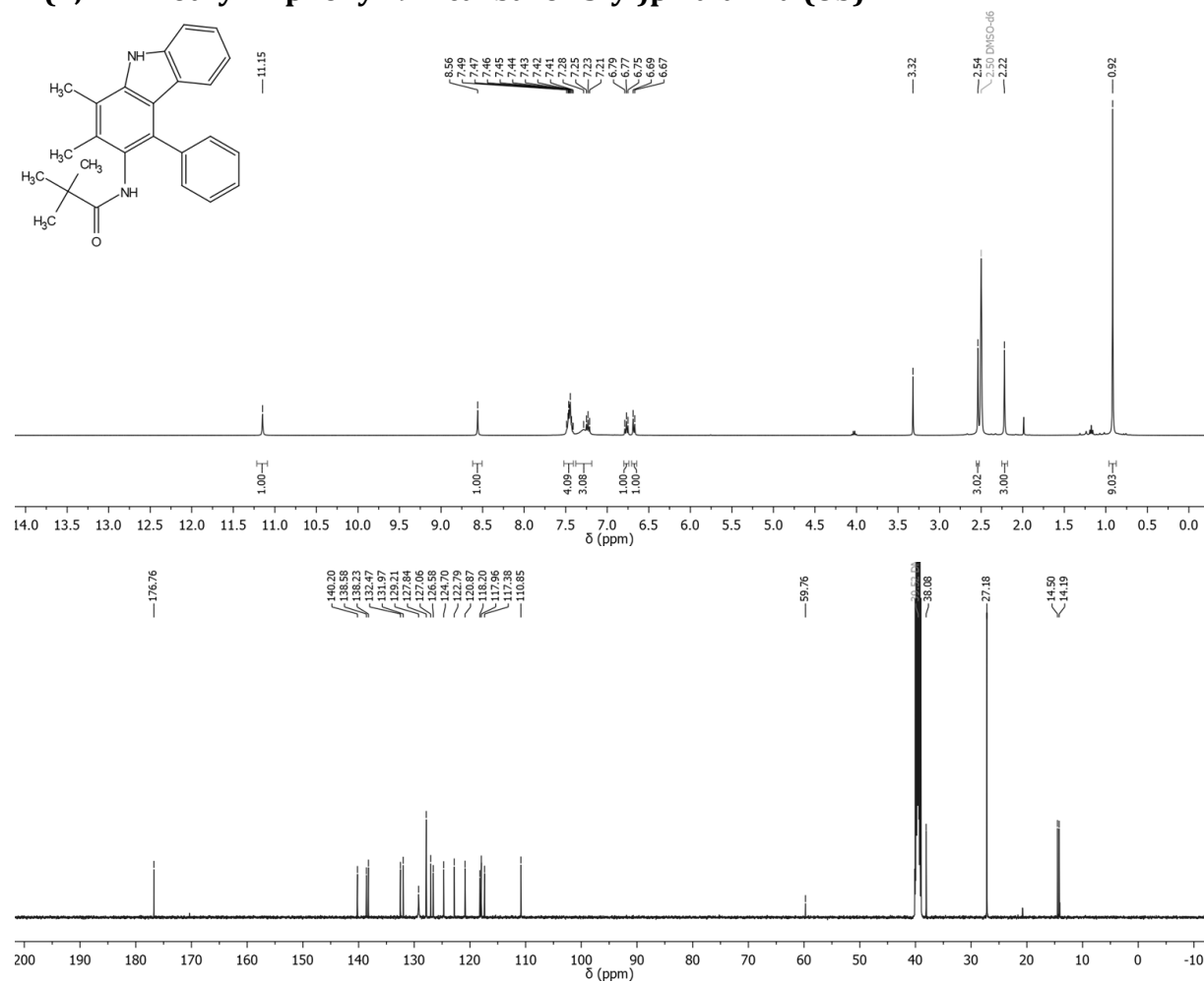


### *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol-3-yl)acetamid (8a)

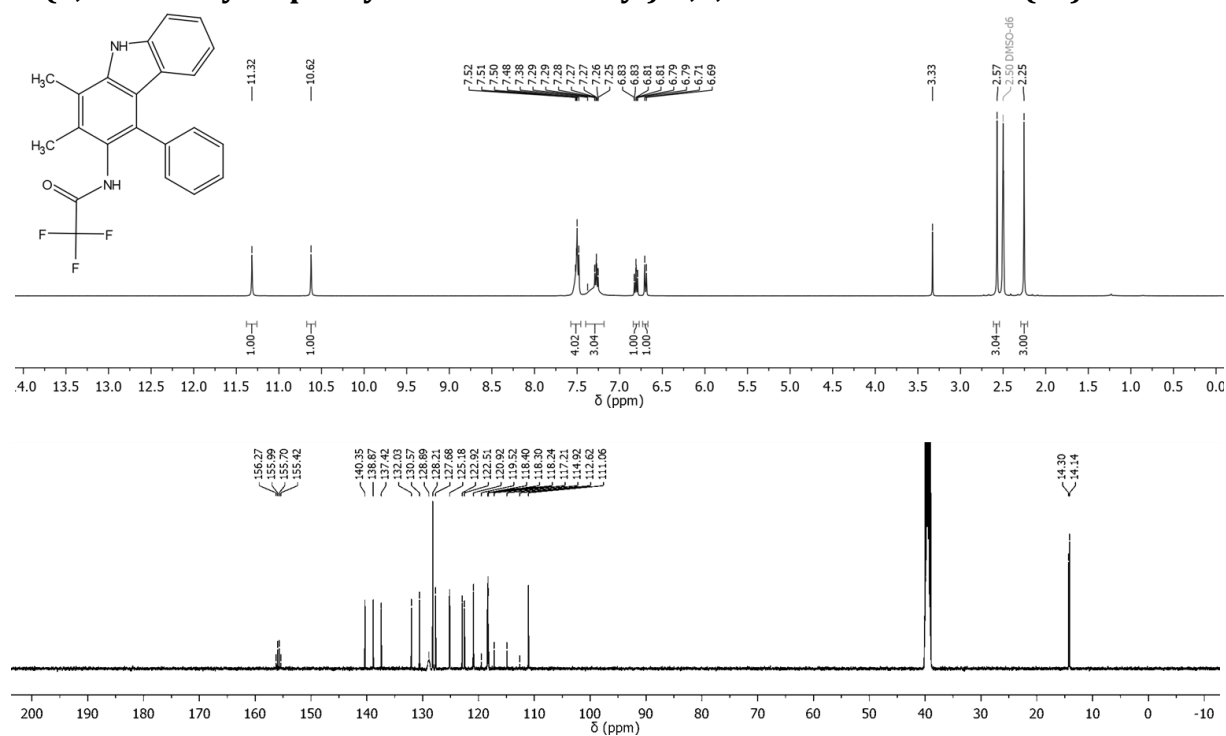


## 6. Appendix

### *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)pivalamid (8b)

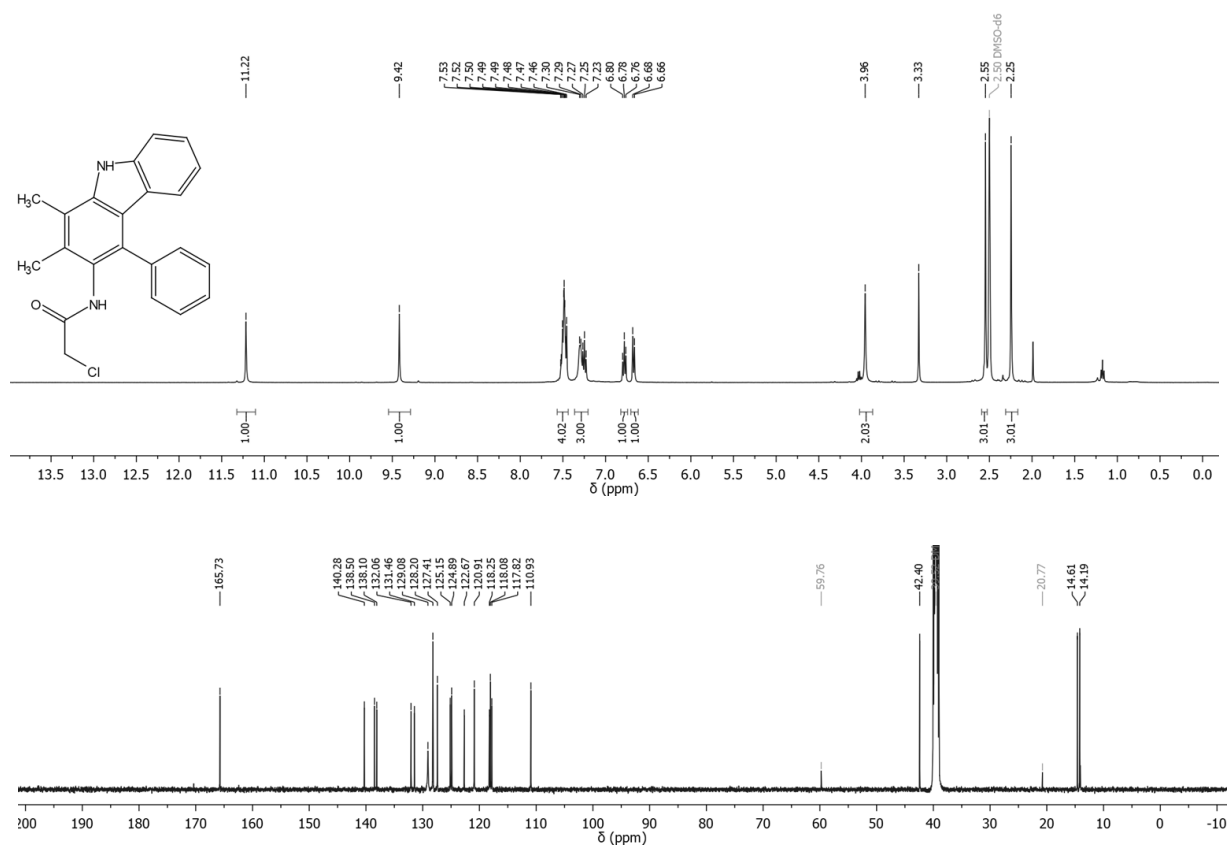


### *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-2,2,2-trifluoroacetamid (8c)

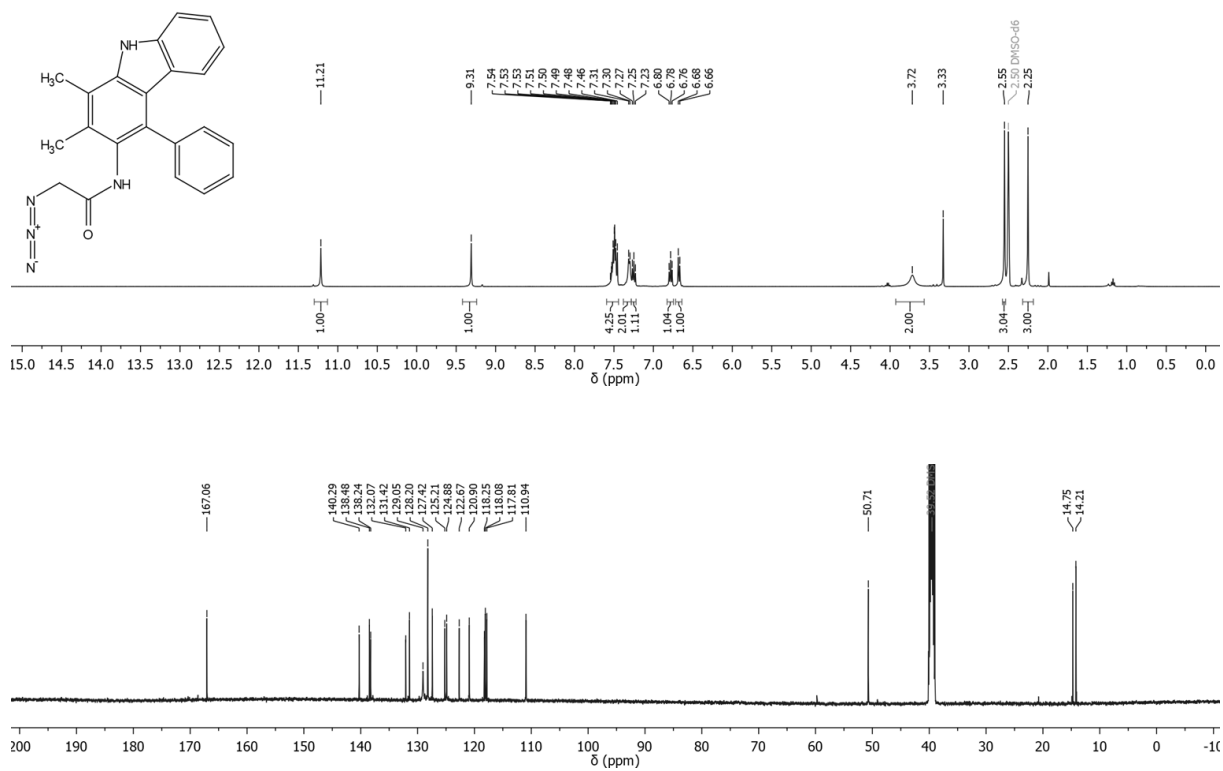


## 6. Appendix

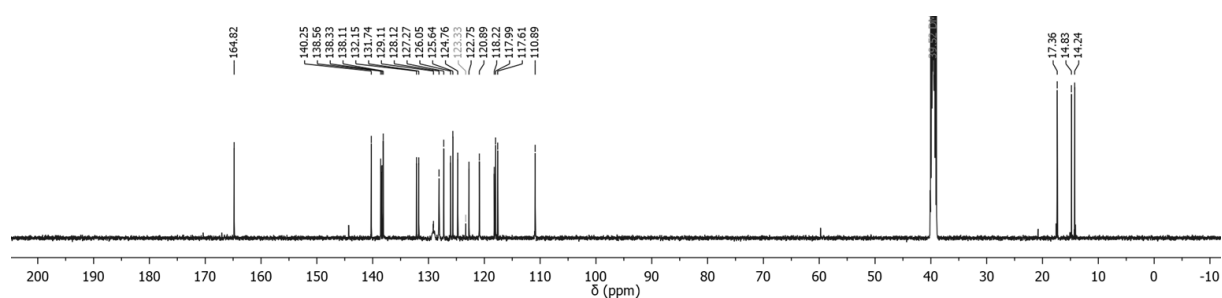
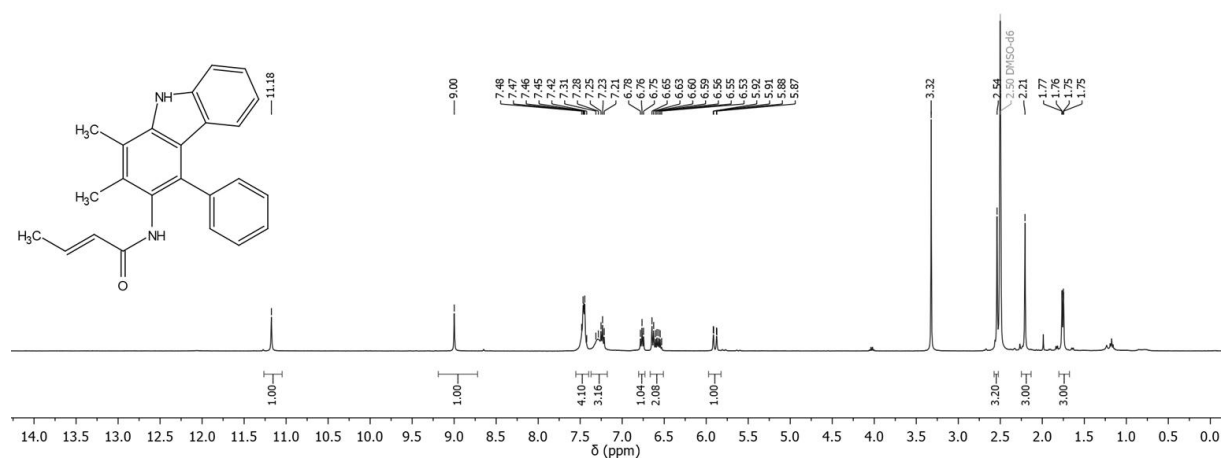
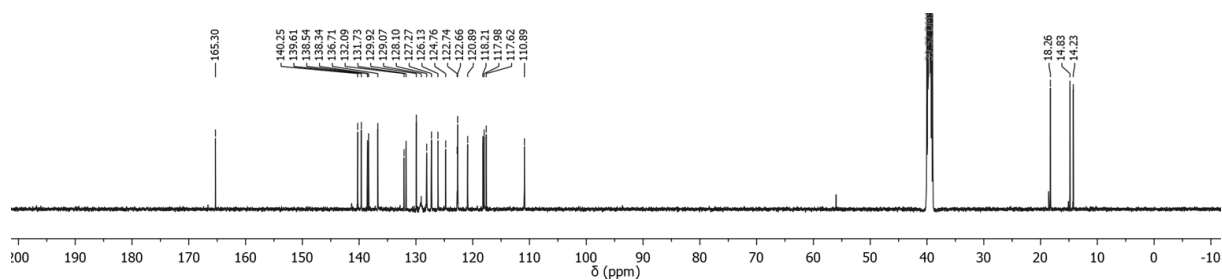
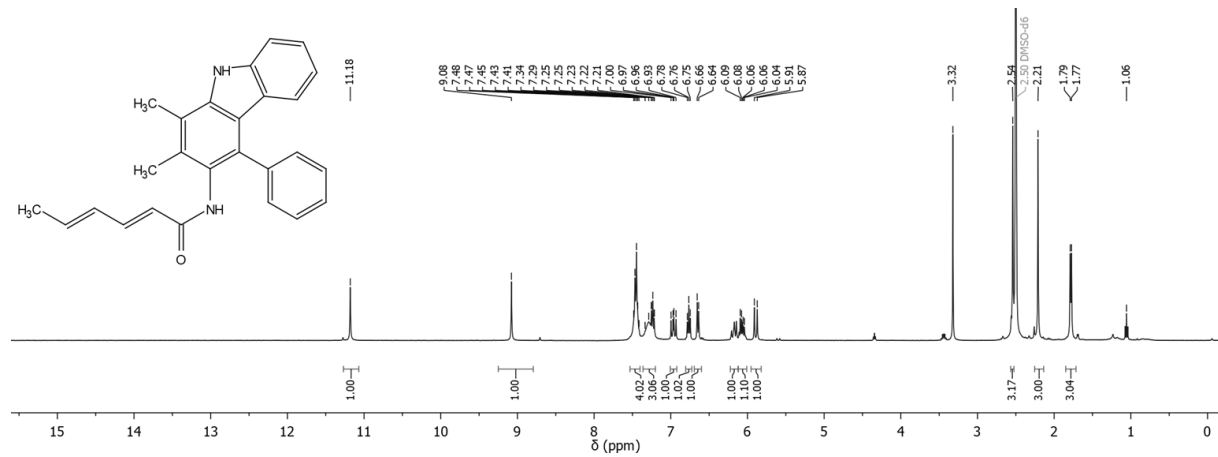
### 2-Chloro-*N*-(1,2-dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)acetamid (8d)



### 2-Azido-*N*-(1,2-dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)acetamid (8e)

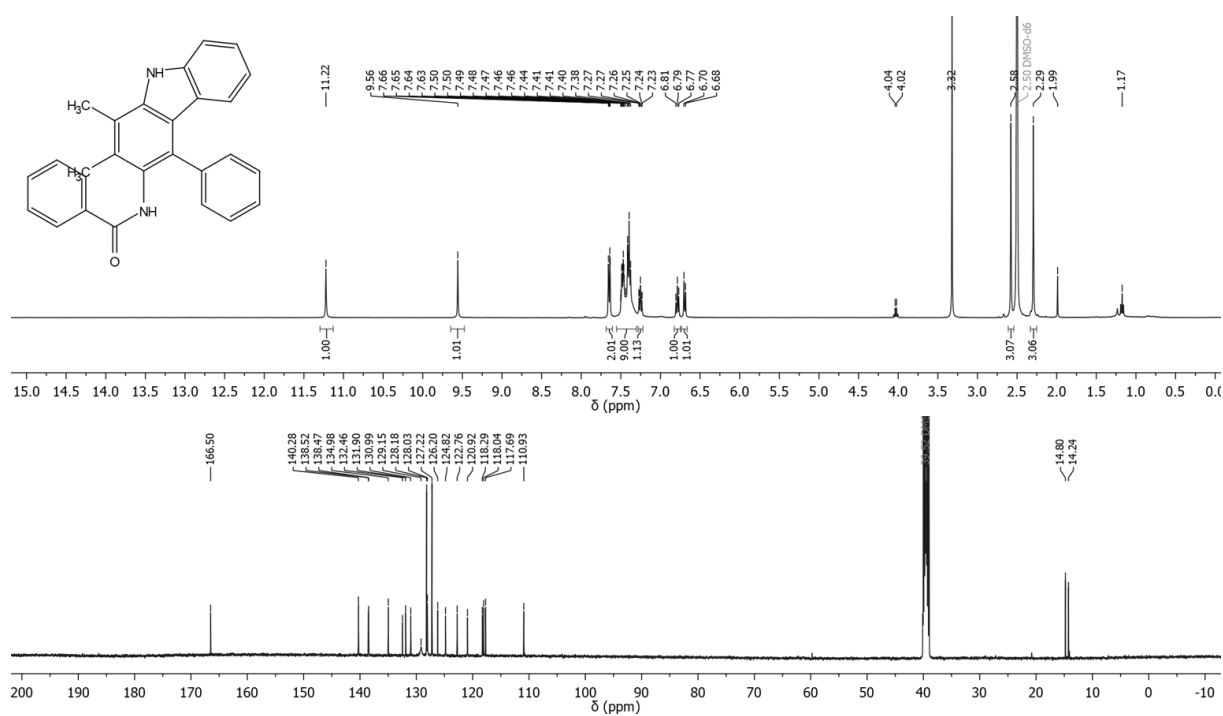


## 6. Appendix

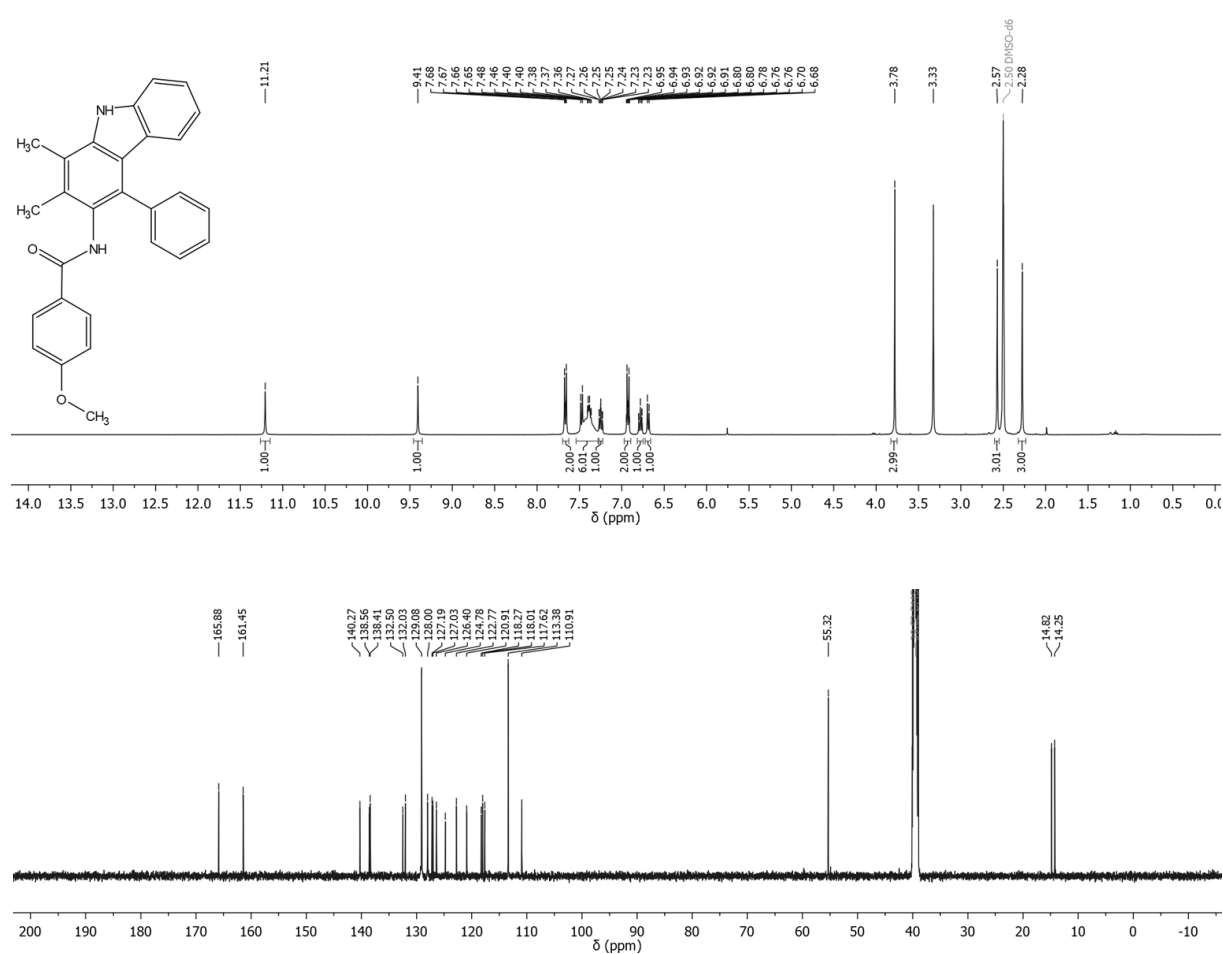
**(E)-N-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol-3-yl)but-2-enamid (8f)****N-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9H-carbazol-3-yl)hexa-2,4-dienamid (8g)**

## 6. Appendix

### *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)benzamid (8h)



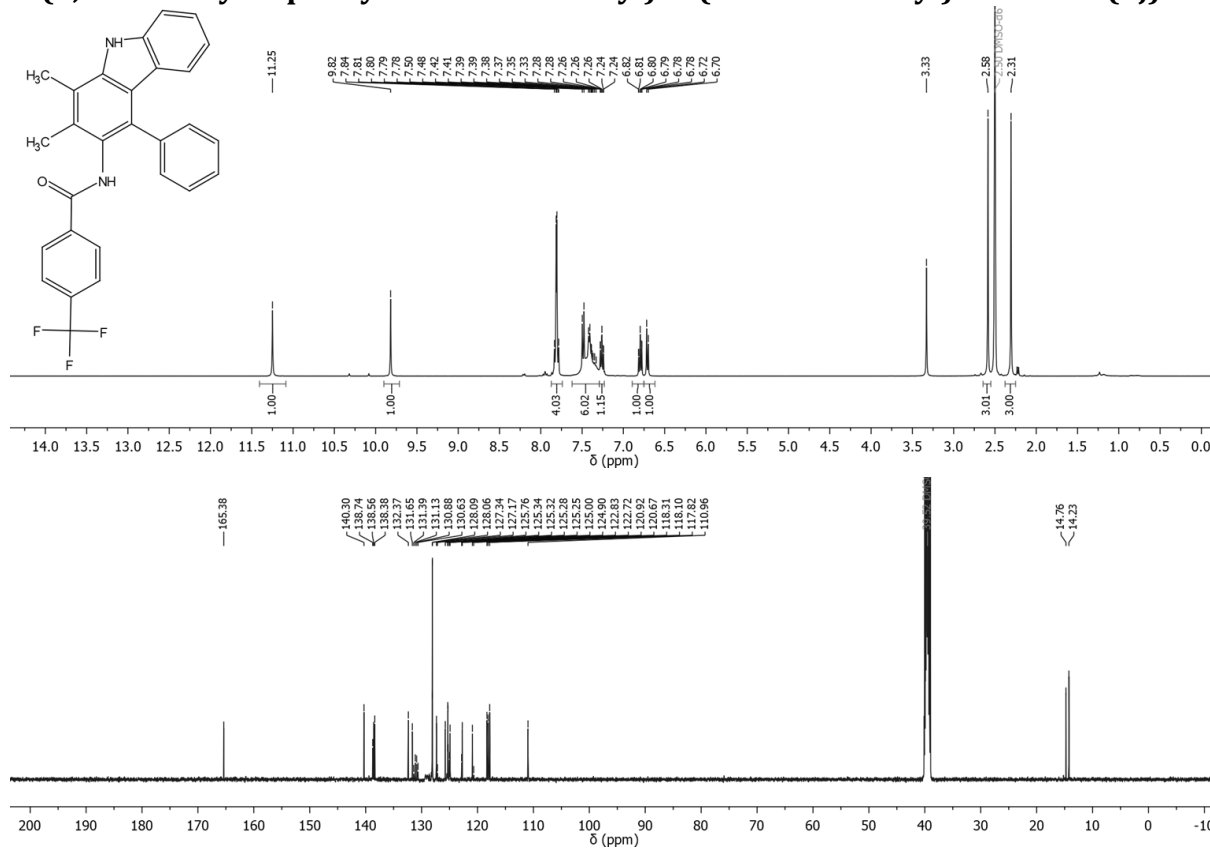
### *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-4-methoxybenzamid (8i)



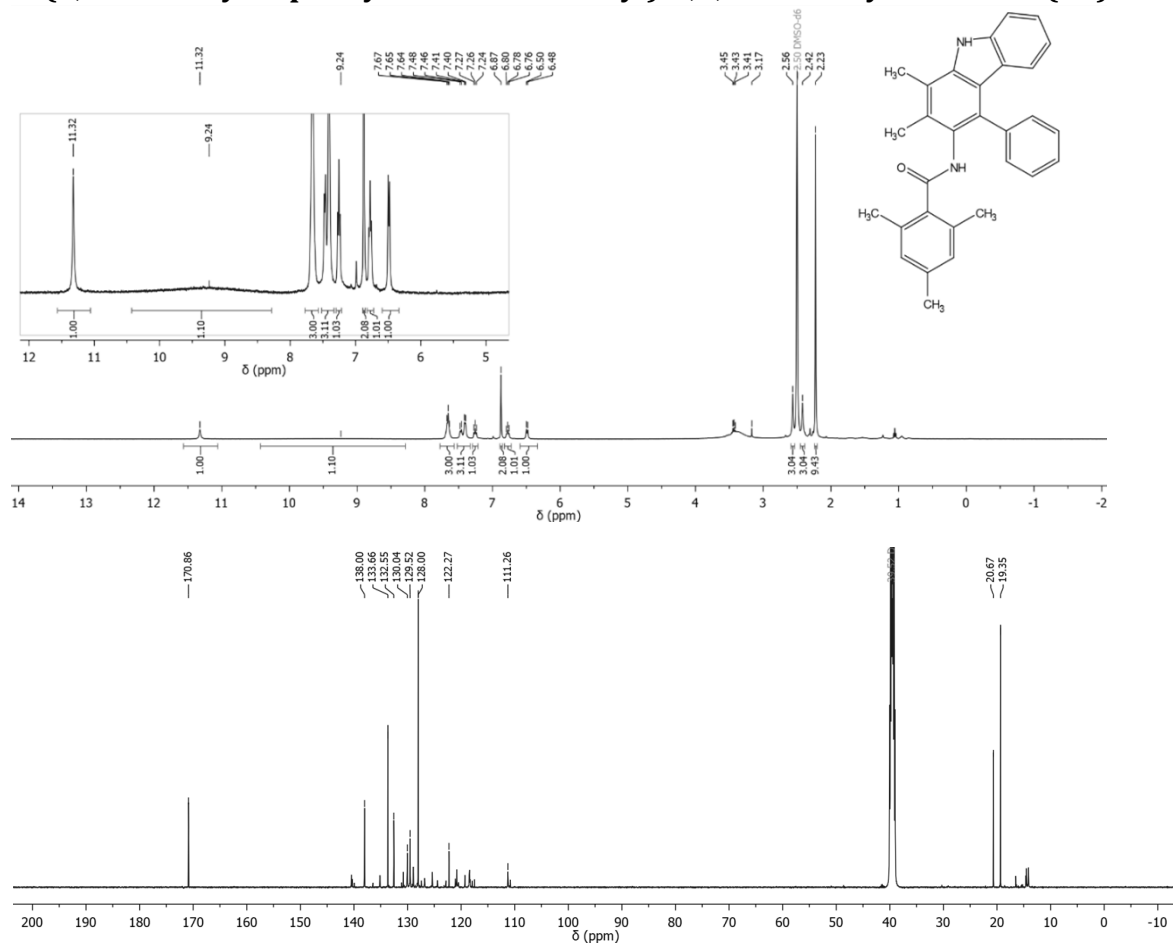


## 6. Appendix

### *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-4-(trifluoromethyl)benzamid (**8j**)

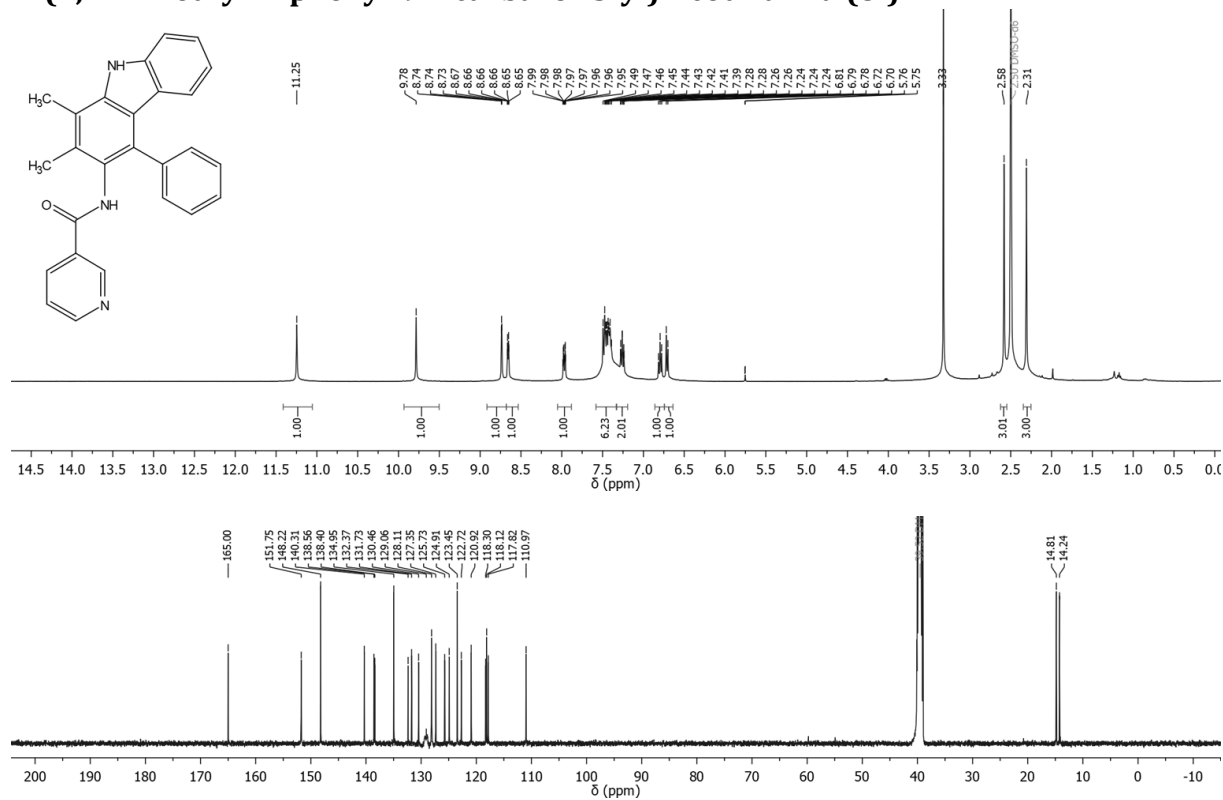


### *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-2,4,6-trimethylbenzamid (**8k**)

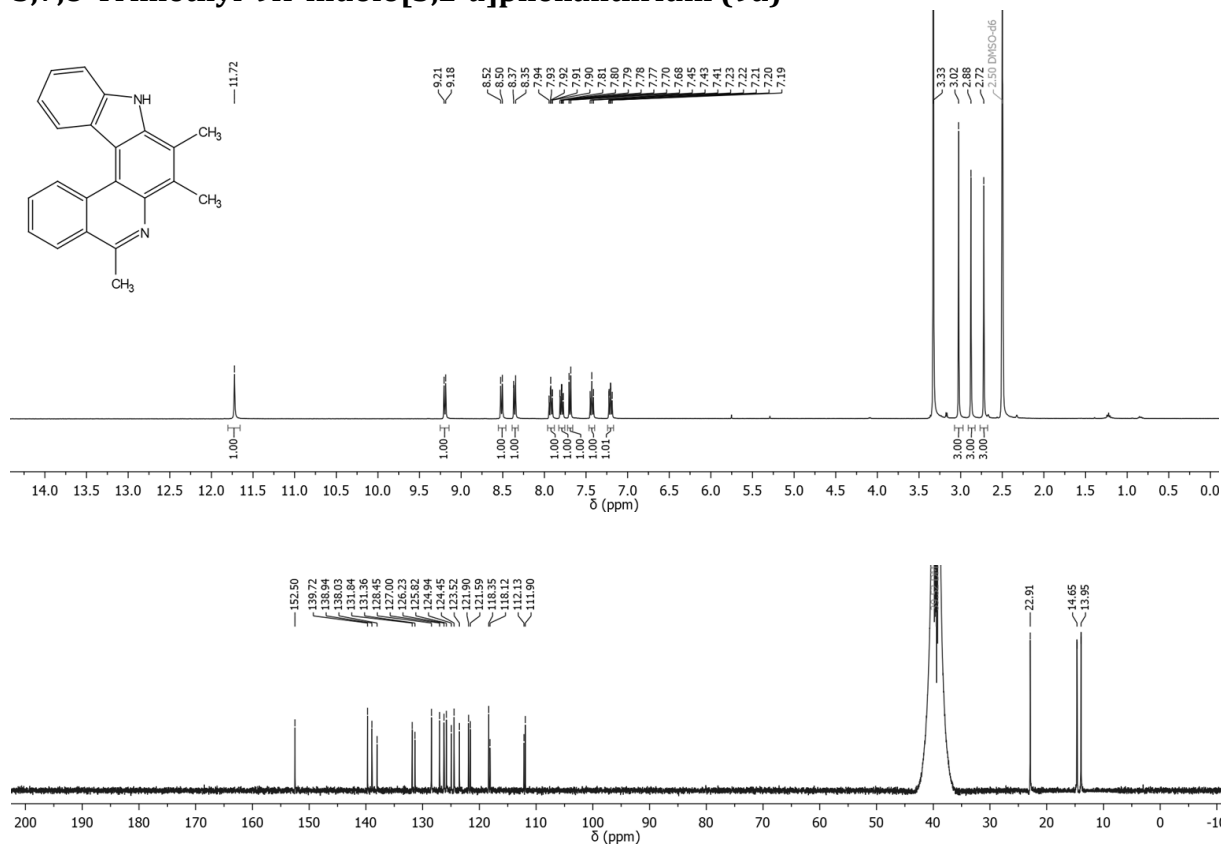


## 6. Appendix

### *N*-(1,2-Dimethyl-4-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)nicotinamid (8l)

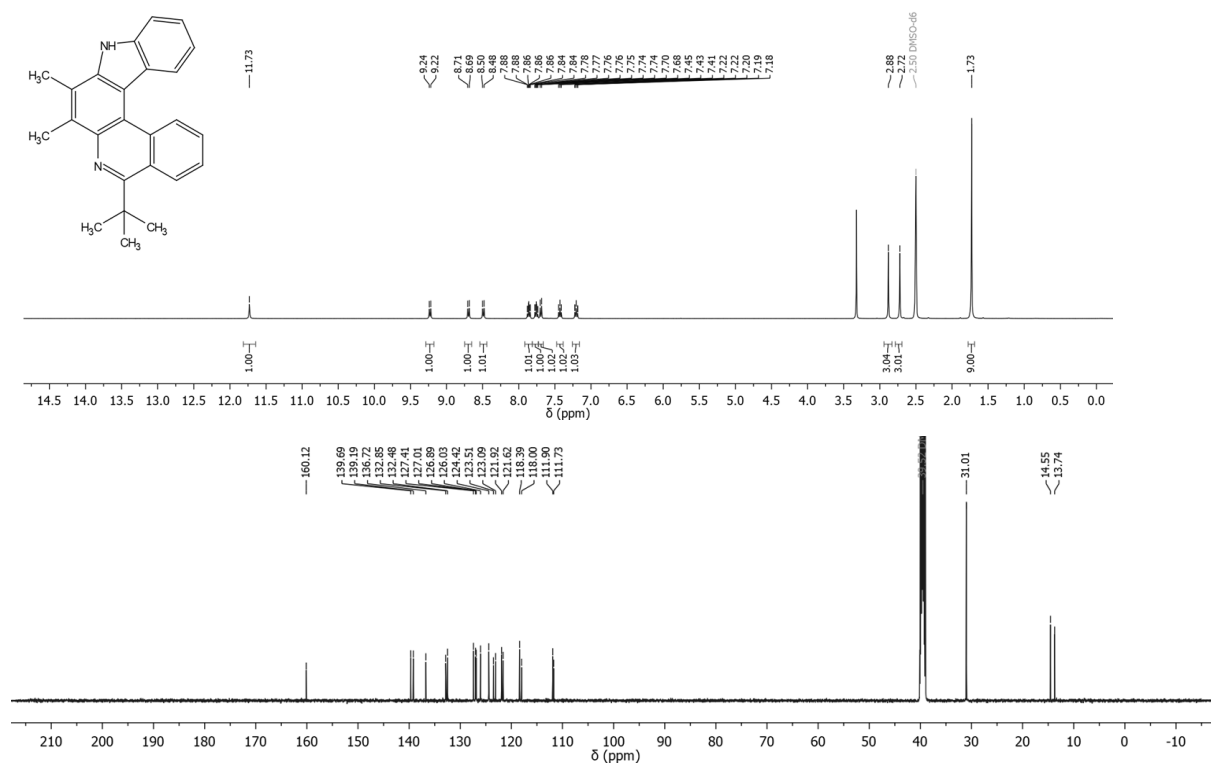


### 5,7,8-Trimethyl-9*H*-indolo[3,2-*a*]phenanthridin (9a)

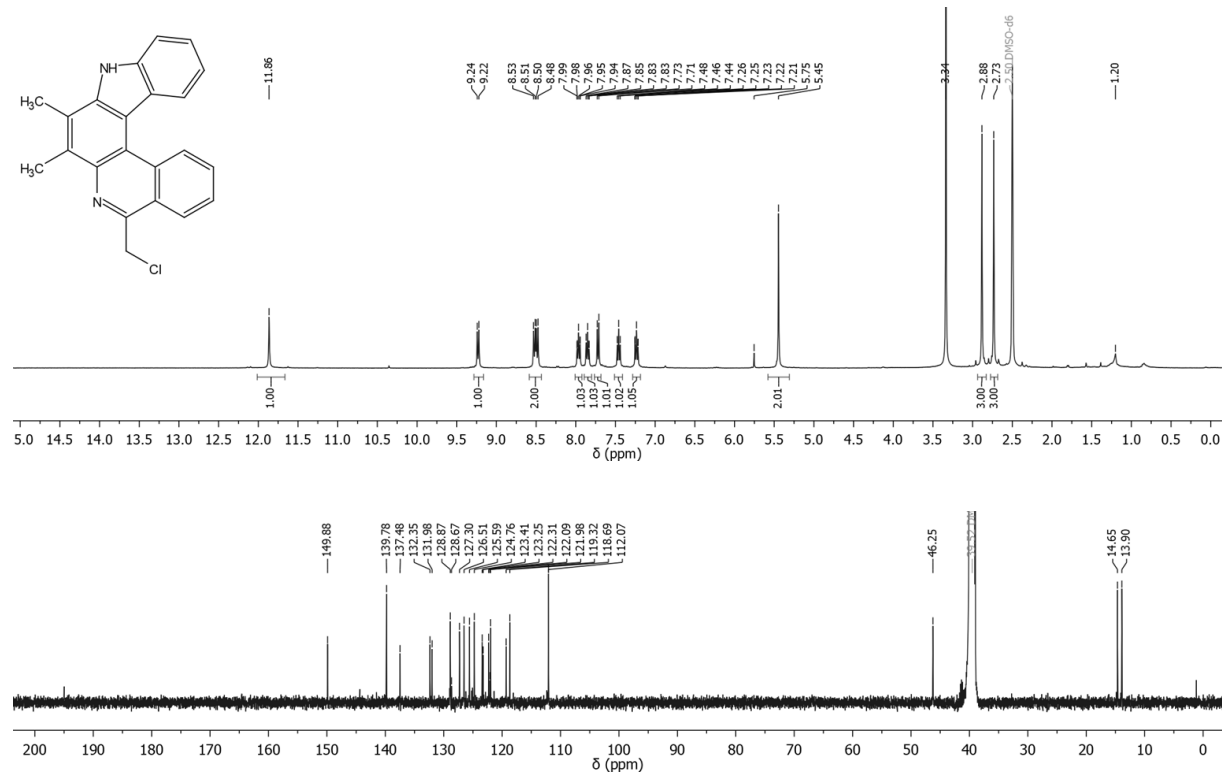


## 6. Appendix

### 5-*tert*-Butyl-7,8-dimethyl-9*H*-indolo[3,2-*a*]phenanthridin (9b)

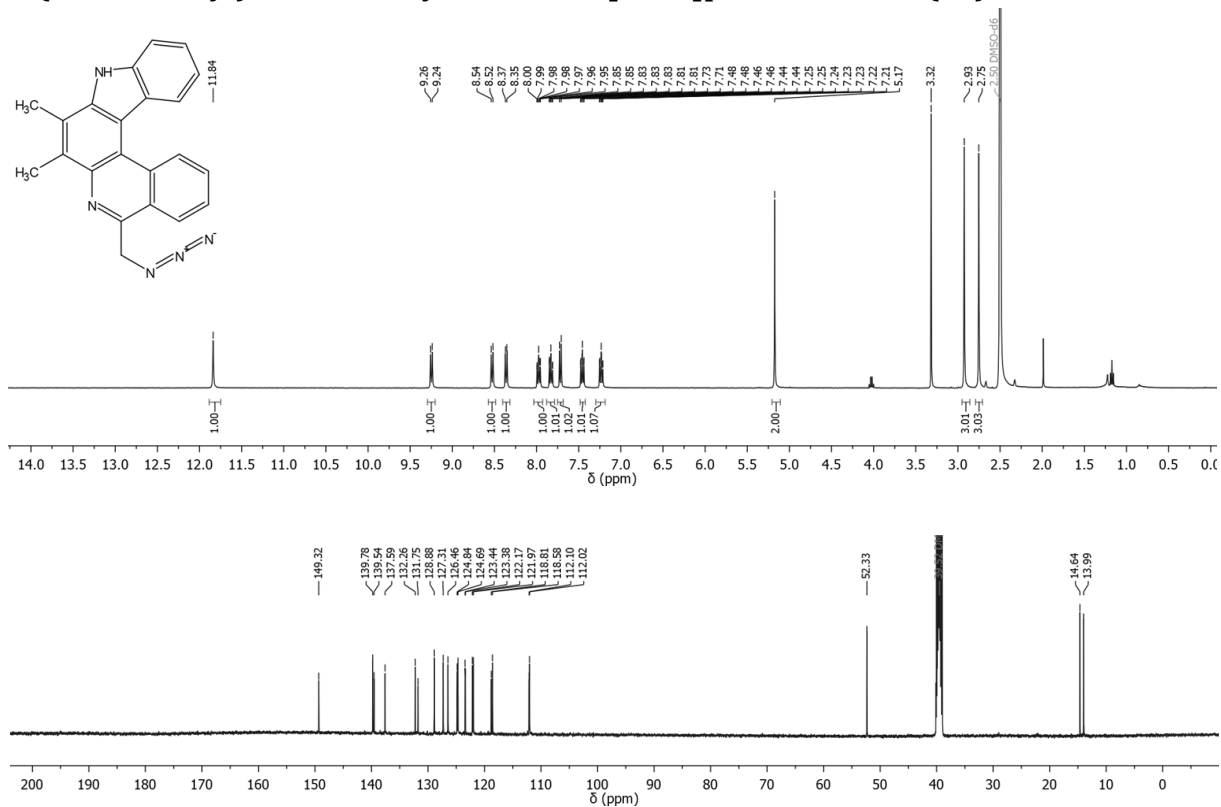


### 5-(Chlormethyl)-7,8-dimethyl-9*H*-indolo[3,2-*a*]phenanthridin (9d)

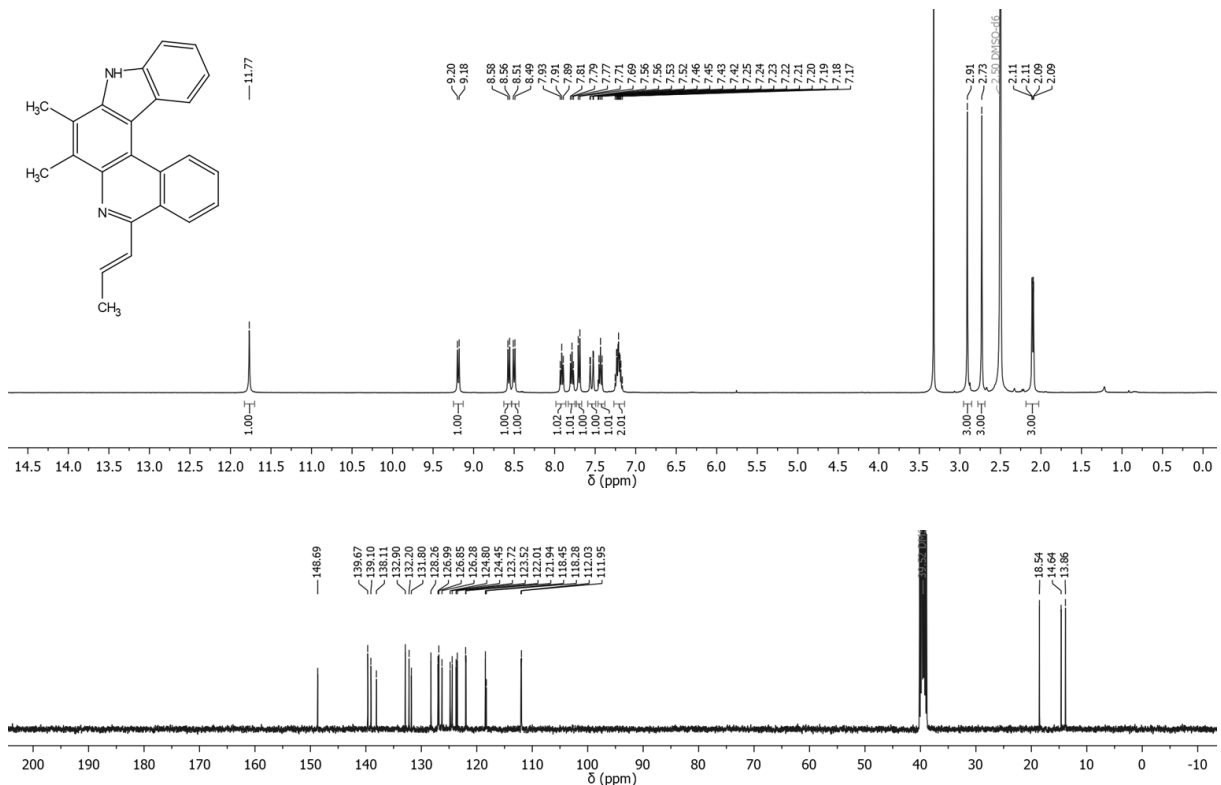


## 6. Appendix

### 5-(Azidomethyl)-7,8-dimethyl-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9e)

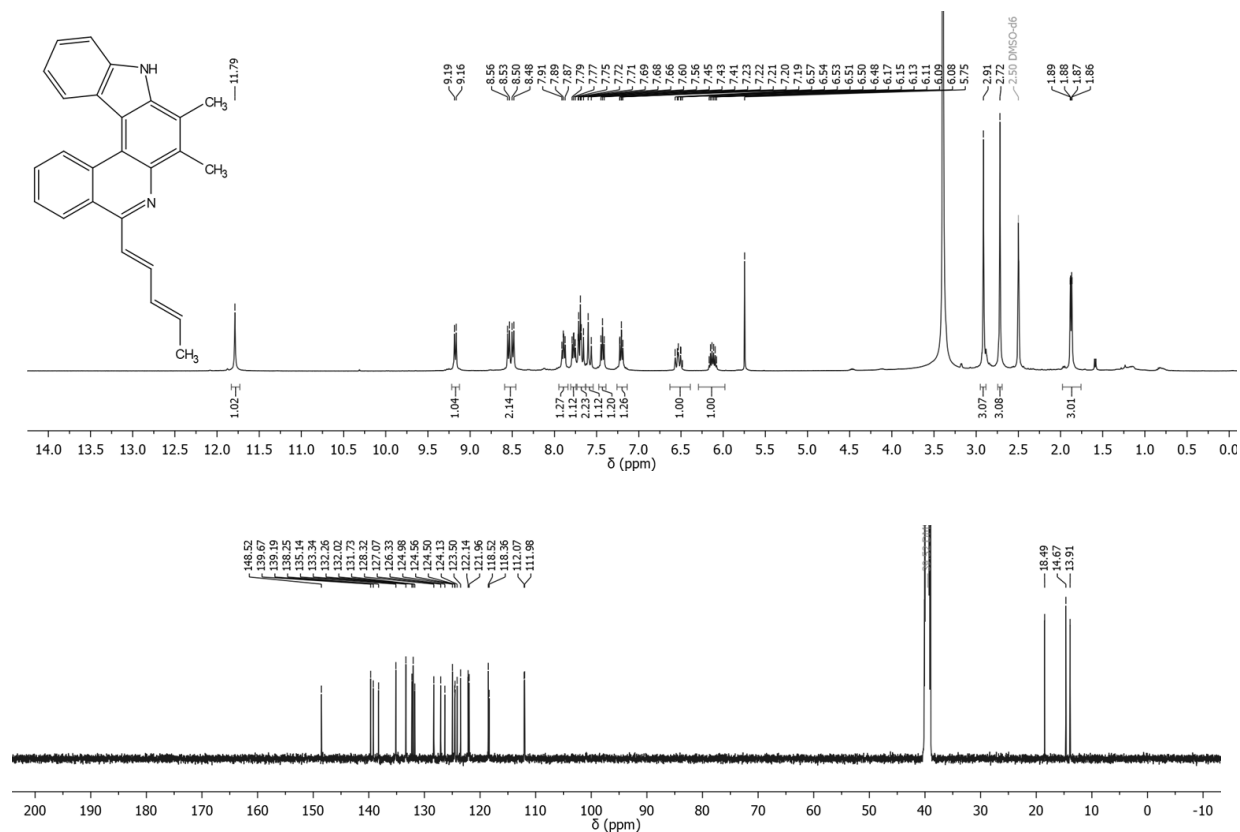


### 7,8-Dimethyl-5-(prop-1-en-1-yl)-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9f)

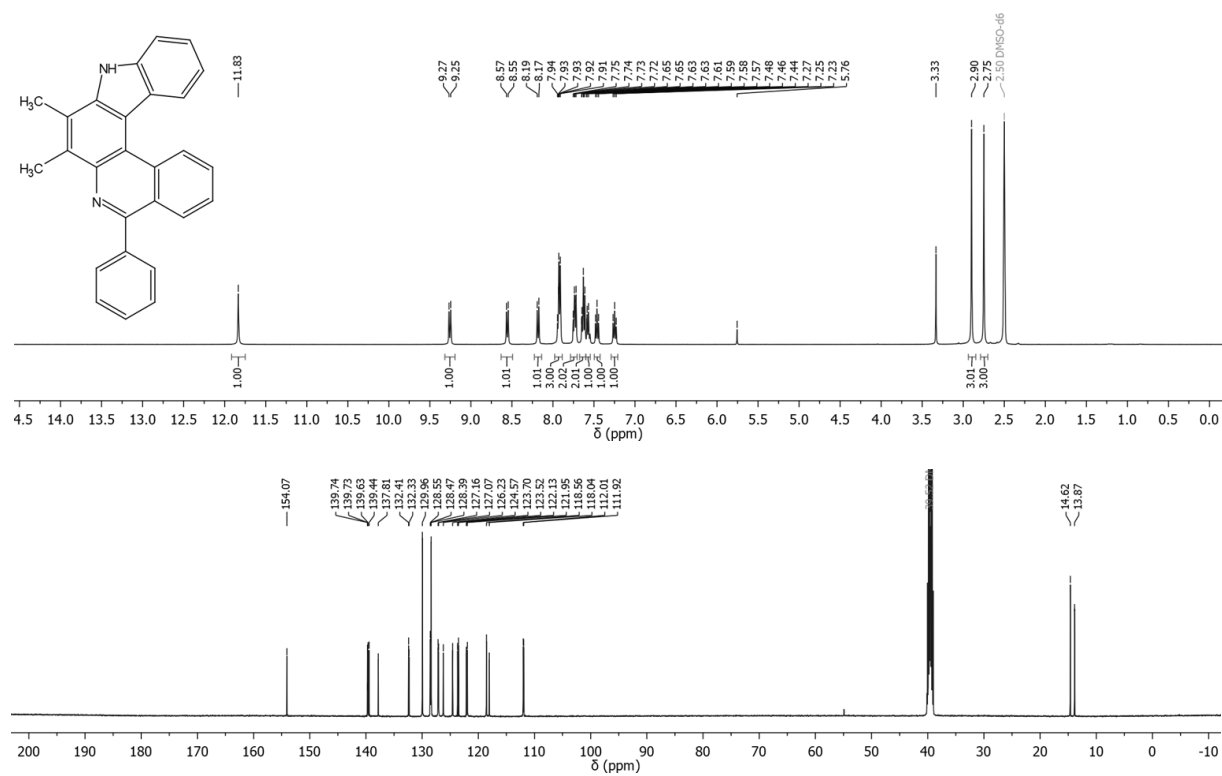


## 6. Appendix

### 7,8-Dimethyl-5-penta-1,3-dien-1-yl-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9g)

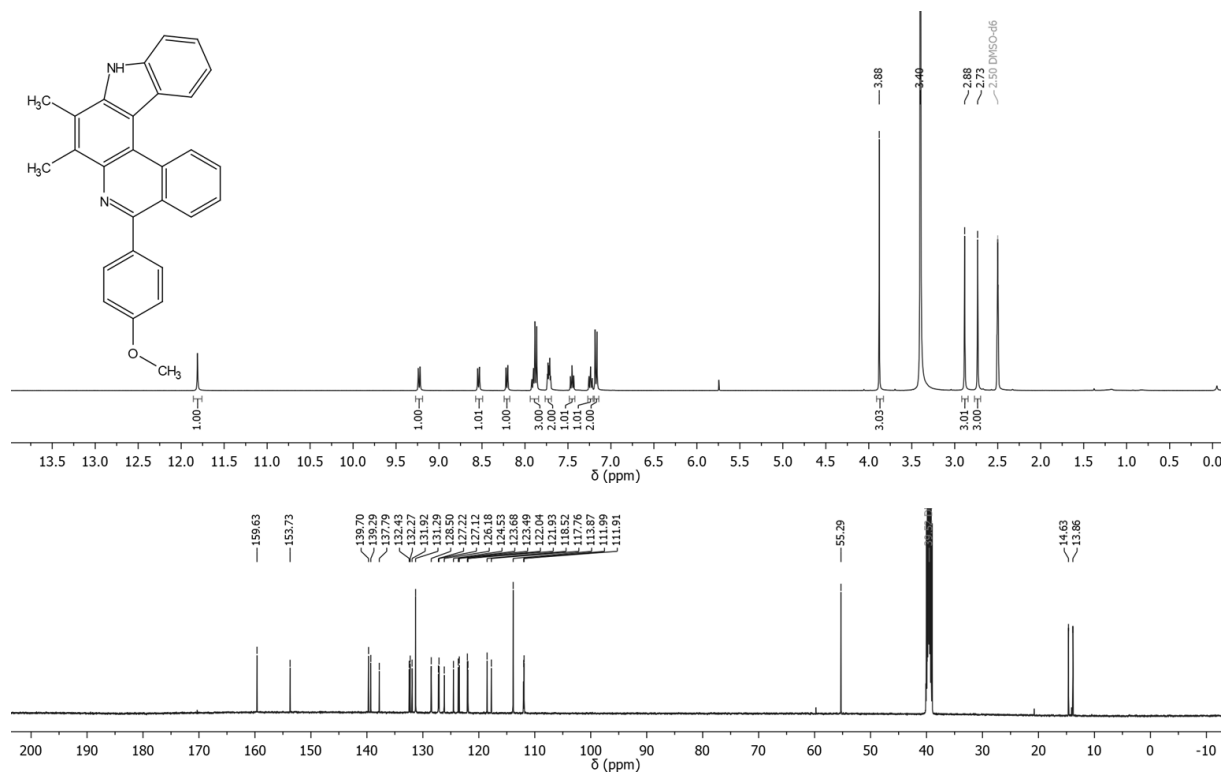


### 7,8-Dimethyl-5-phenyl-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9h)

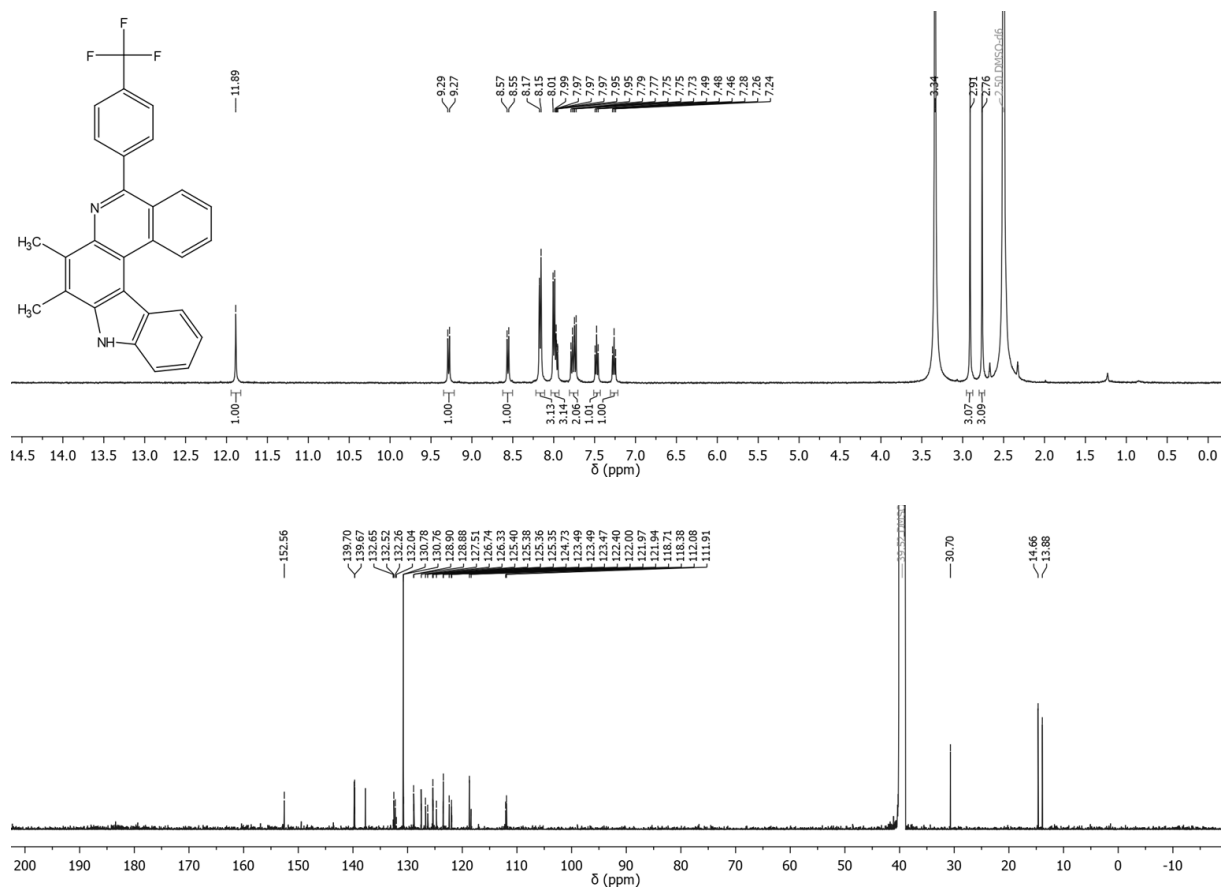


## 6. Appendix

### 5-(4-Methoxyphenyl)-7,8-dimethyl-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9i)

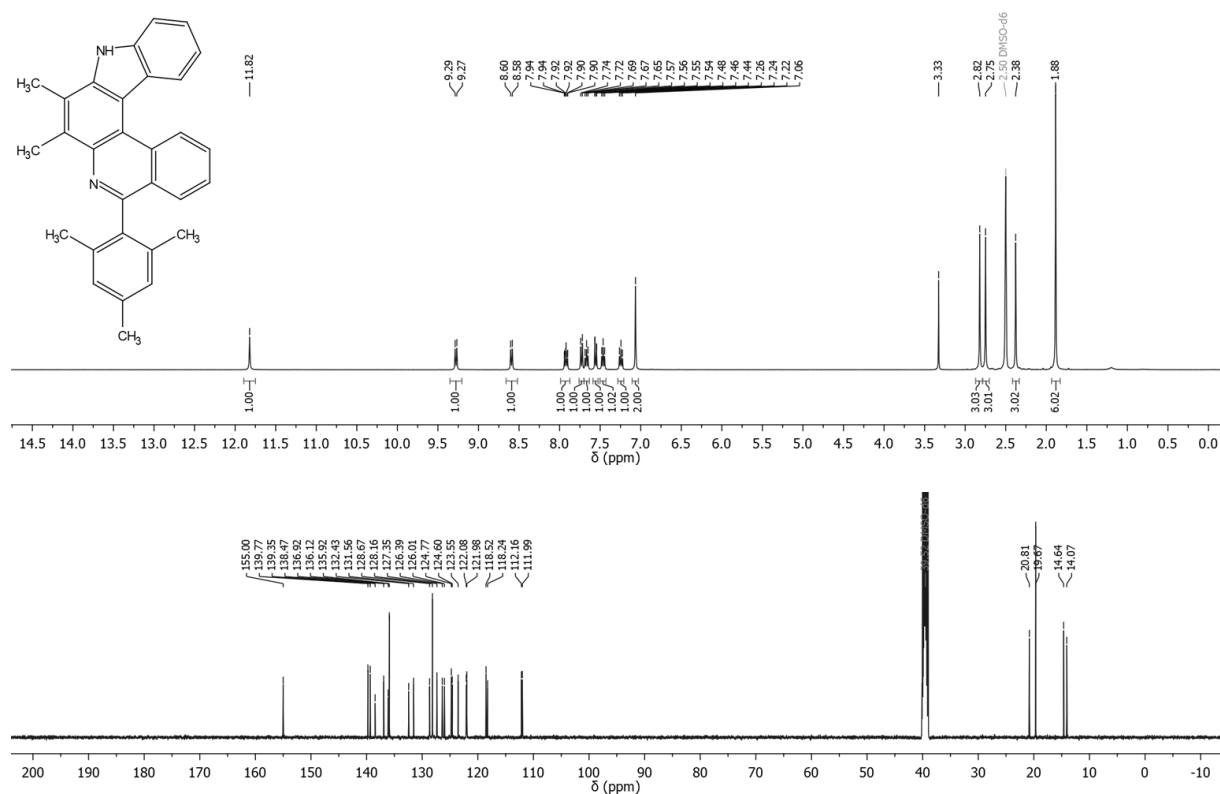


### 7,8-Dimethyl-5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9j)

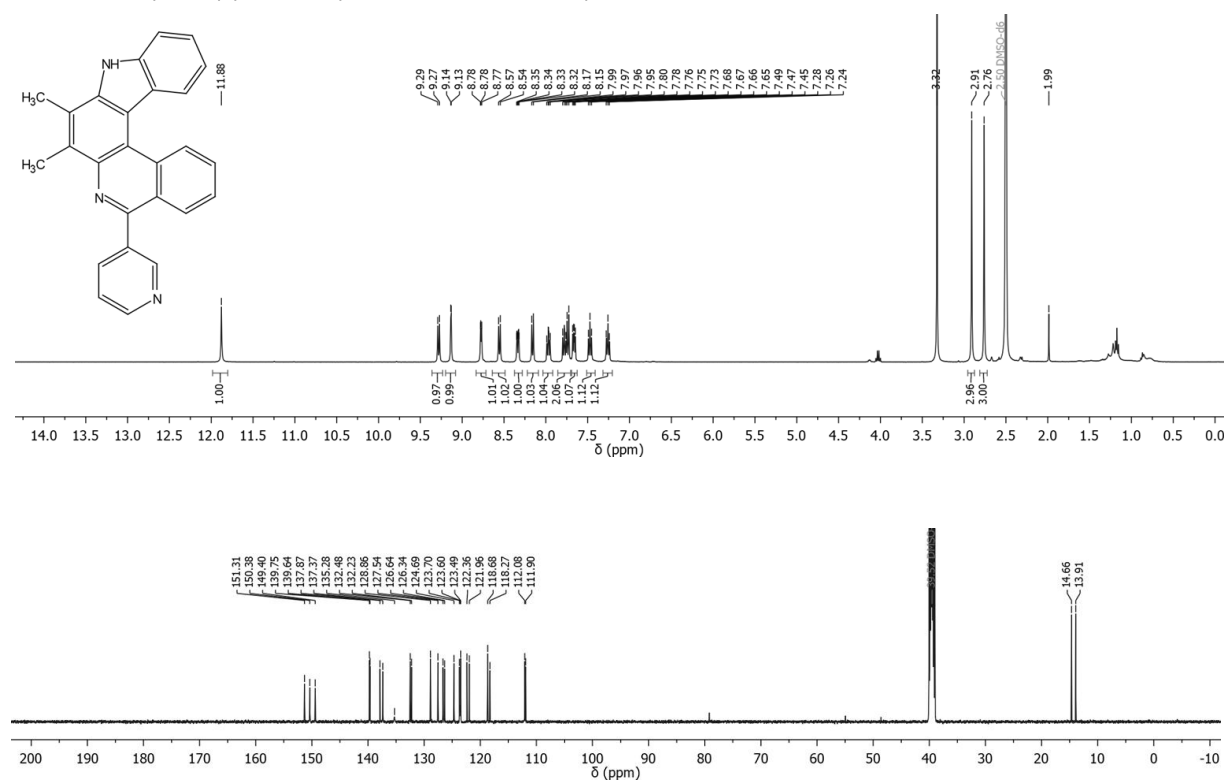


## 6. Appendix

### 5-Mesityl-7,8-dimethyl-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9k)



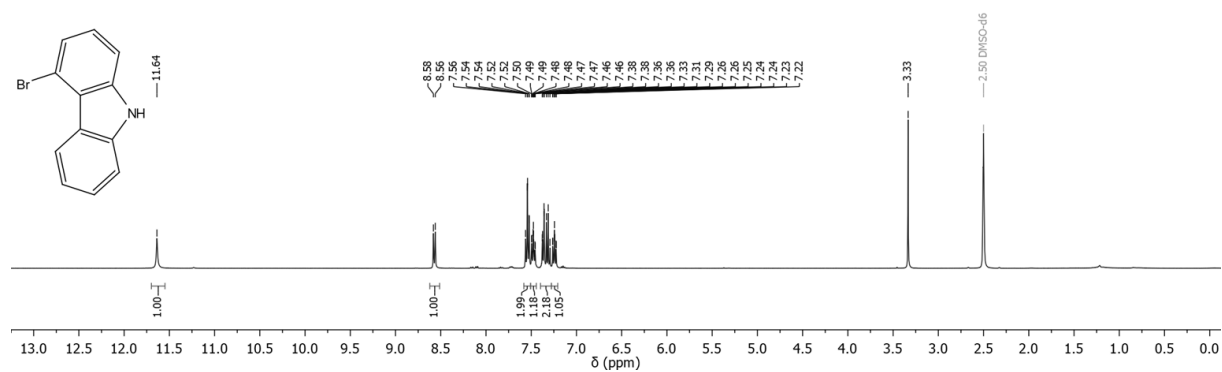
### 7,8-Dimethyl-5-(pyridin-3-yl)-9H-indolo[3,2-a]phenanthridin (9l)



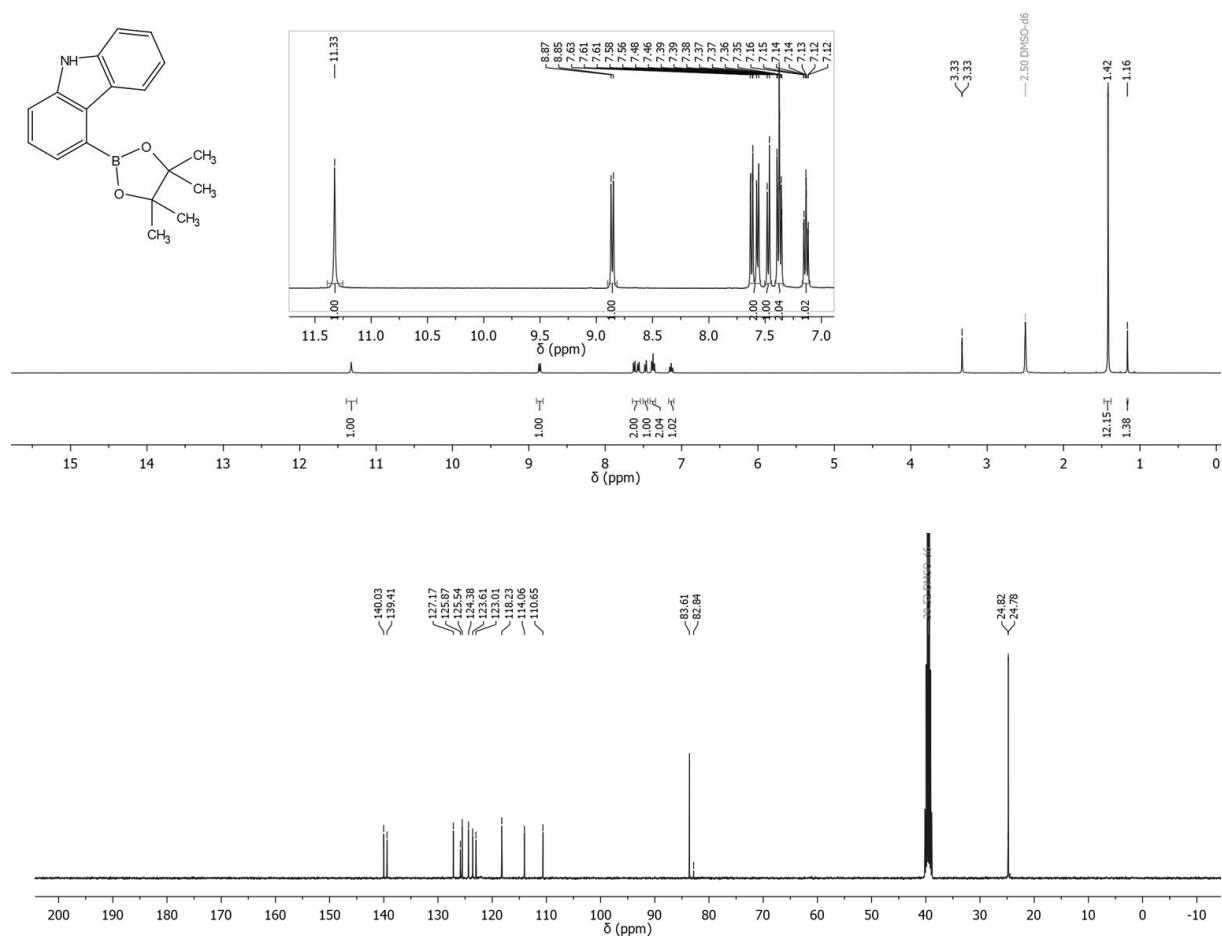
## 6. Appendix

### Zur Synthese von Indolo[2,3-k]phenanthridinen

#### 4-Brom-9H-carbazol (17a)



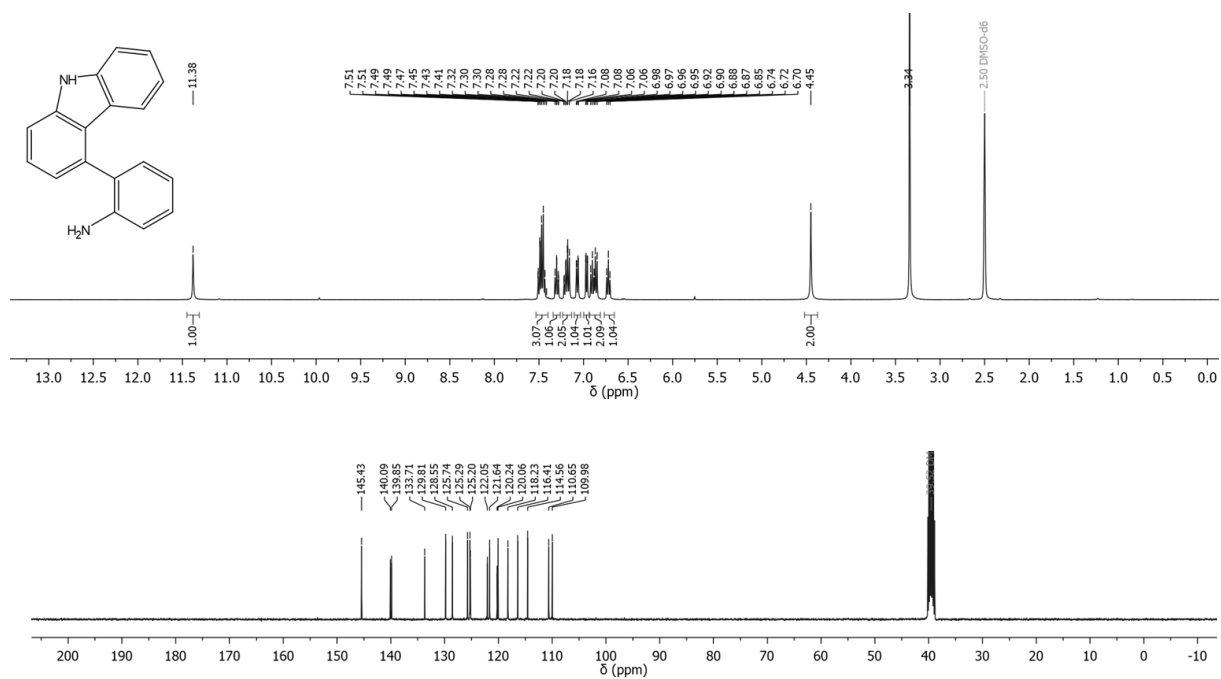
#### 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazol (18)



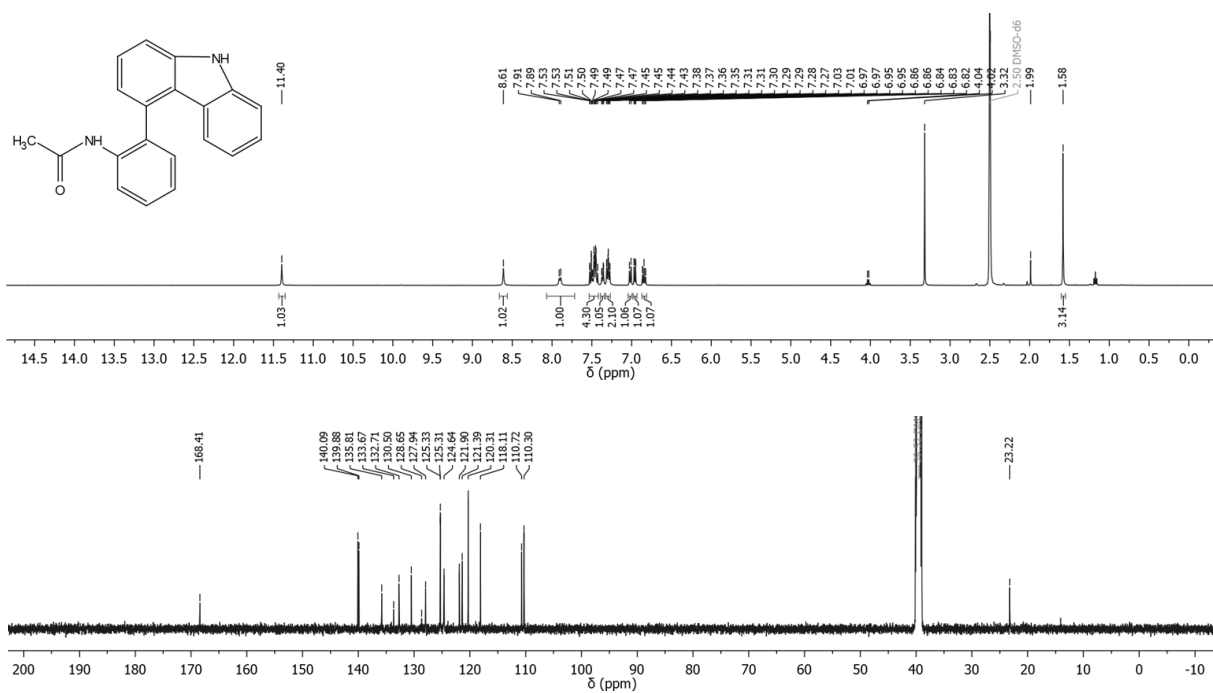


## 6. Appendix

### 4-(2-Aminophenyl)-9H-carbazol (20)

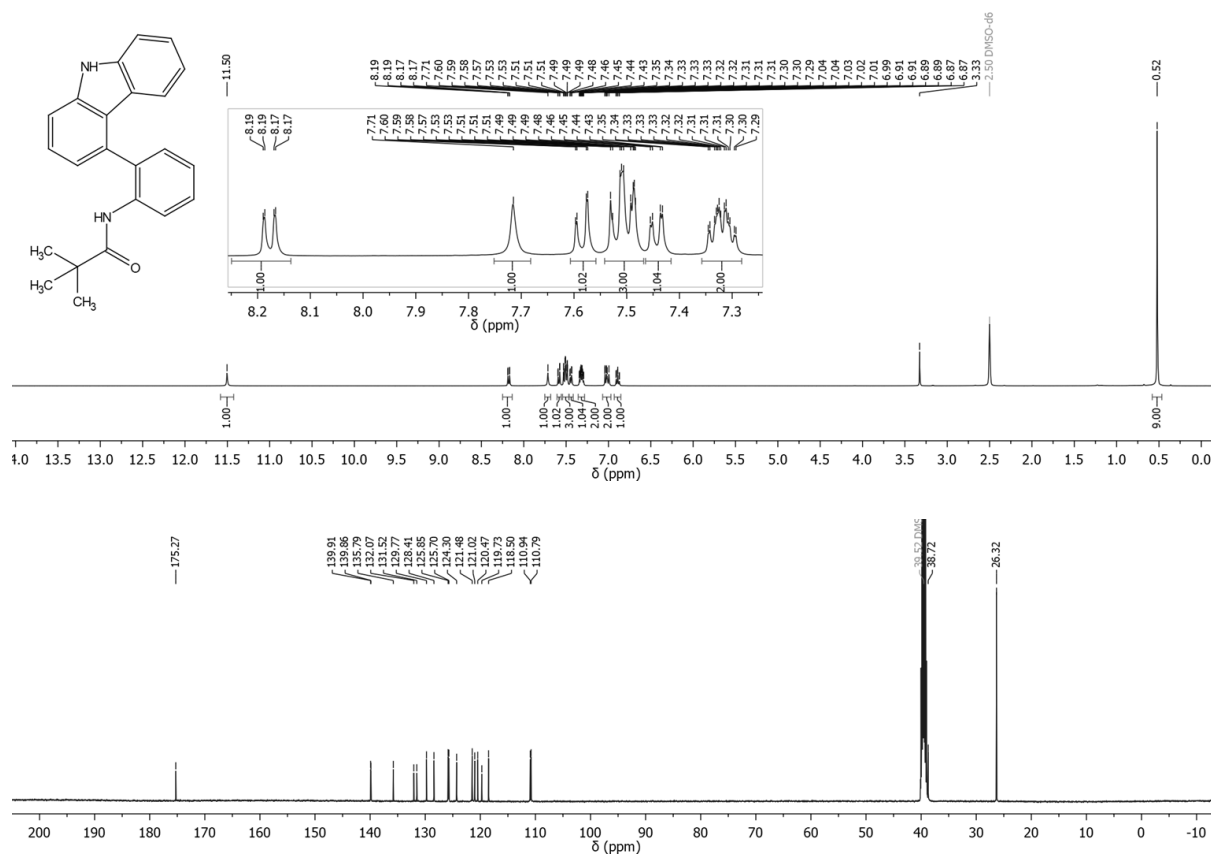


### N-(2-(9H-Carbazol-4-yl)phenyl)acetamid (21a)

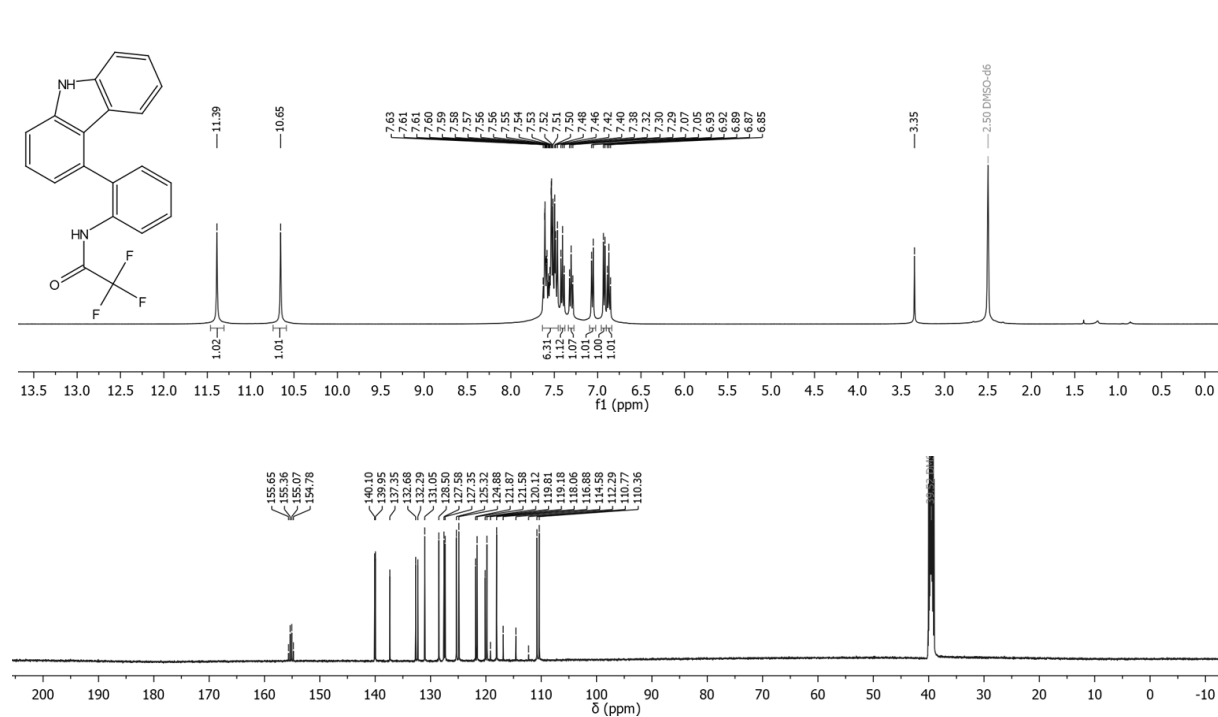


## 6. Appendix

### *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)pivalamid (21b)

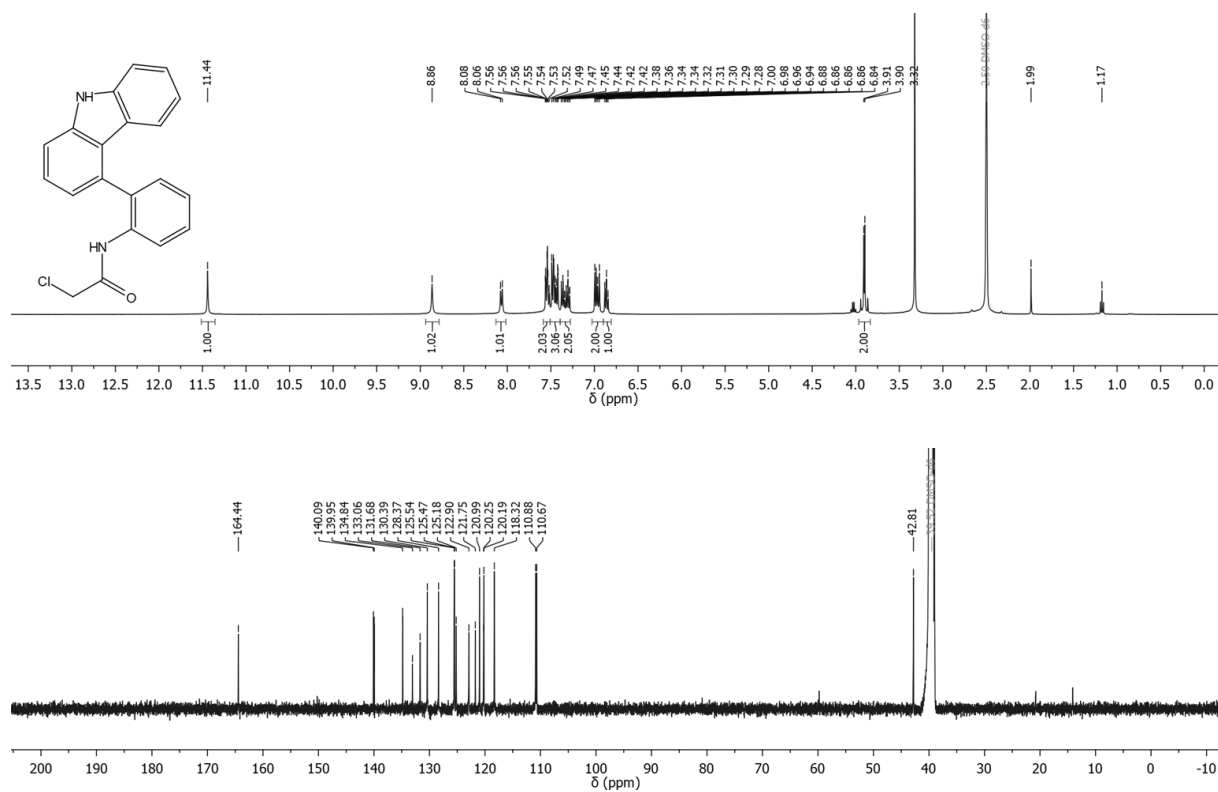


### *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-2,2,2-trifluoroacetamid (21c)

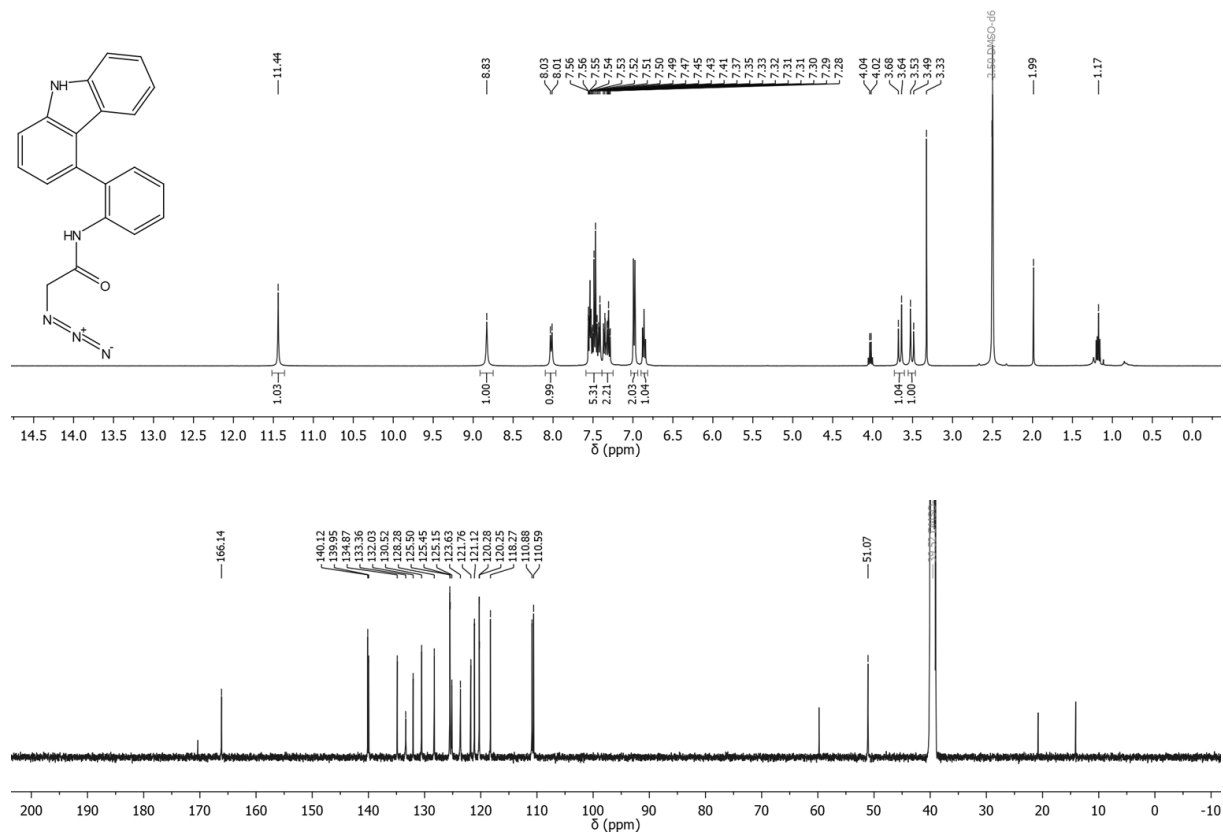


## 6. Appendix

### *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-2-chloroacetamid (21d)

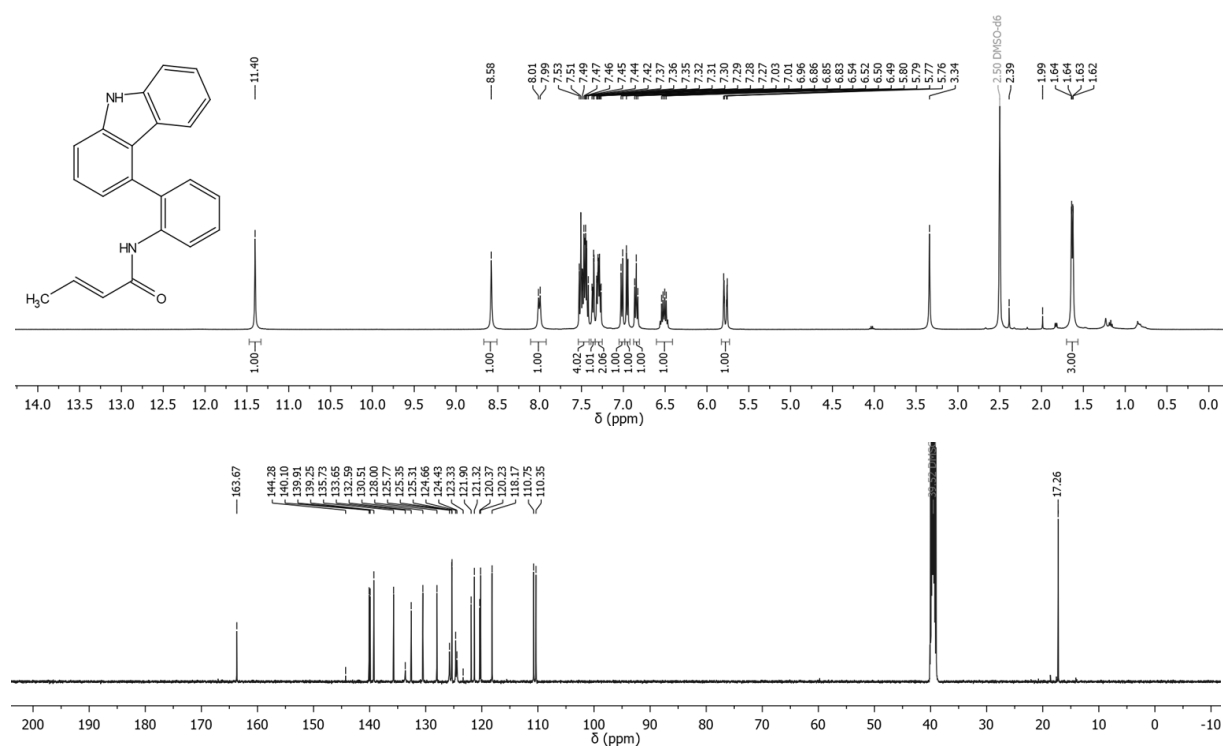


### *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-2-azidoacetamid (21e)

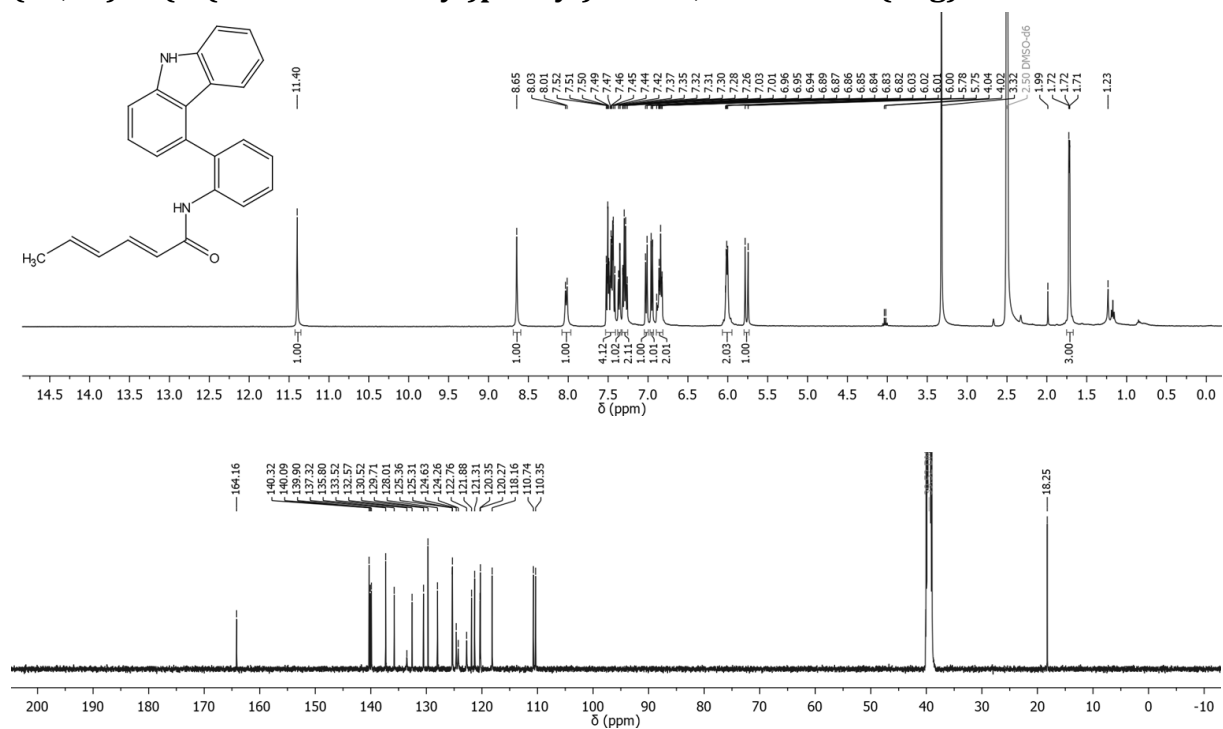


## 6. Appendix

### **(E)-N-(2-(9H-Carbazol-4-yl)phenyl)but-2-enamid (21f)**

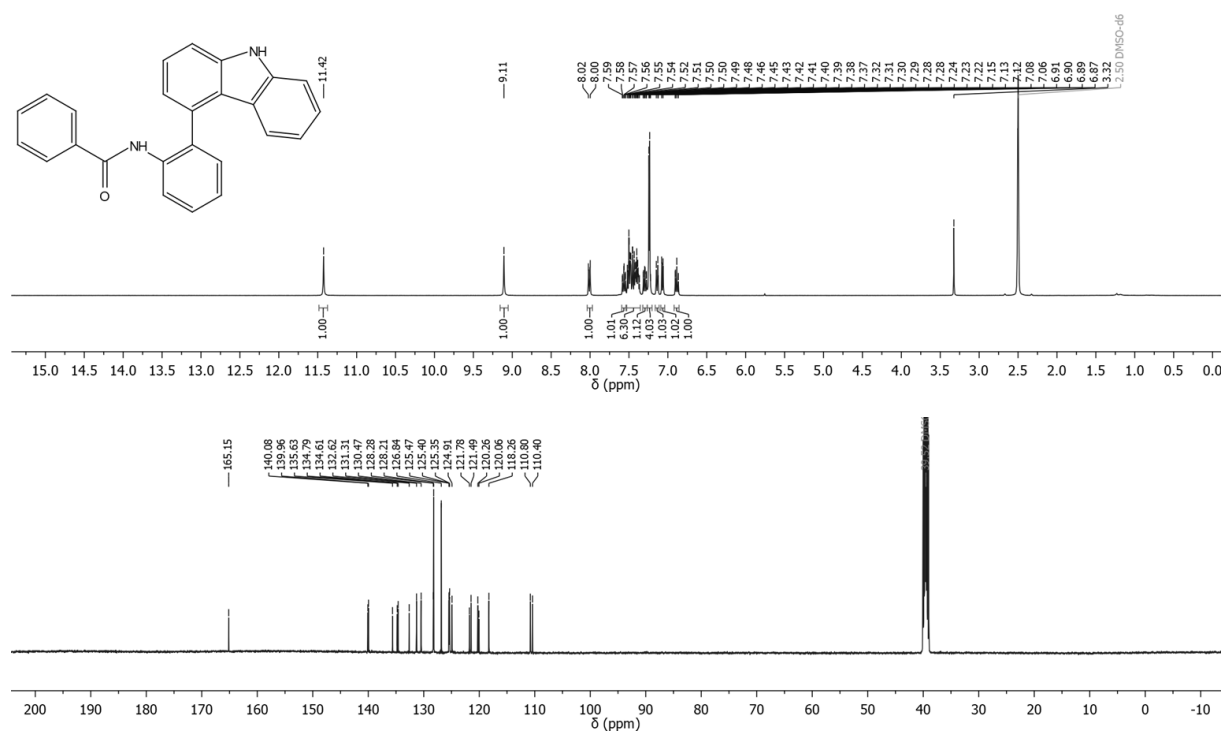


### **(2E,4E)-N-(2-(9H-Carbazol-4-yl)phenyl)hexa-2,4-dienamid (21g)**

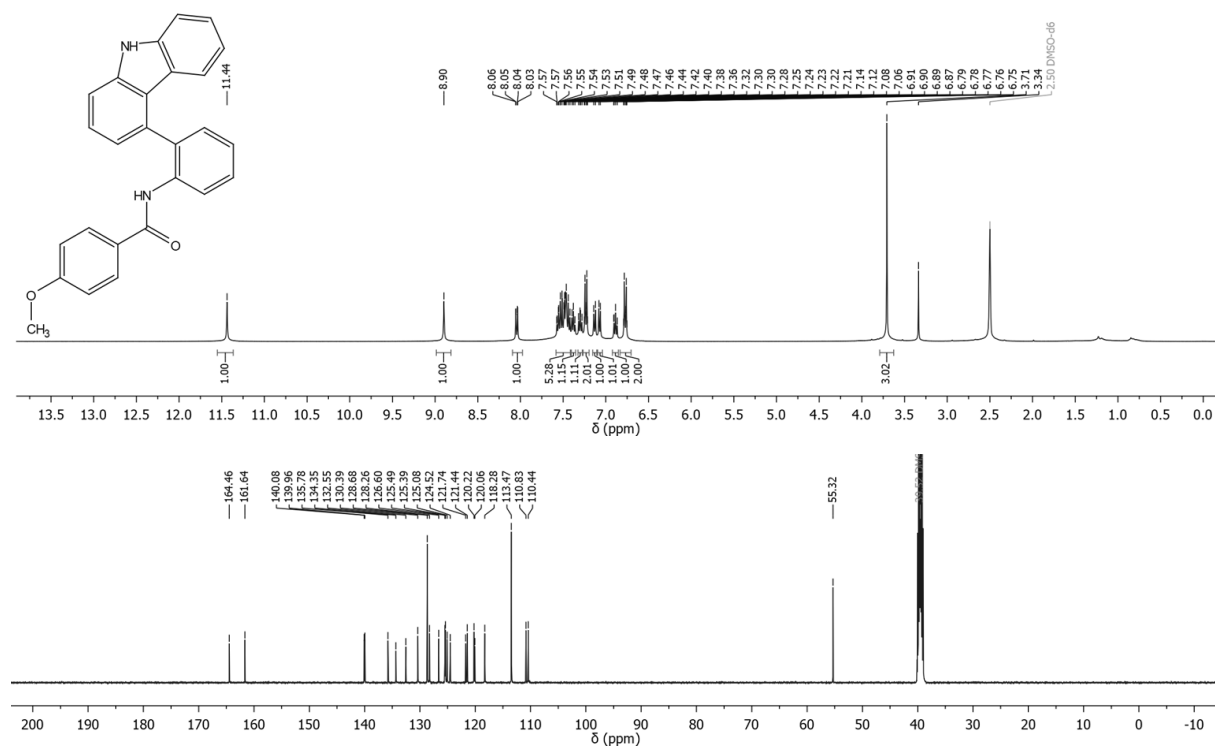


## 6. Appendix

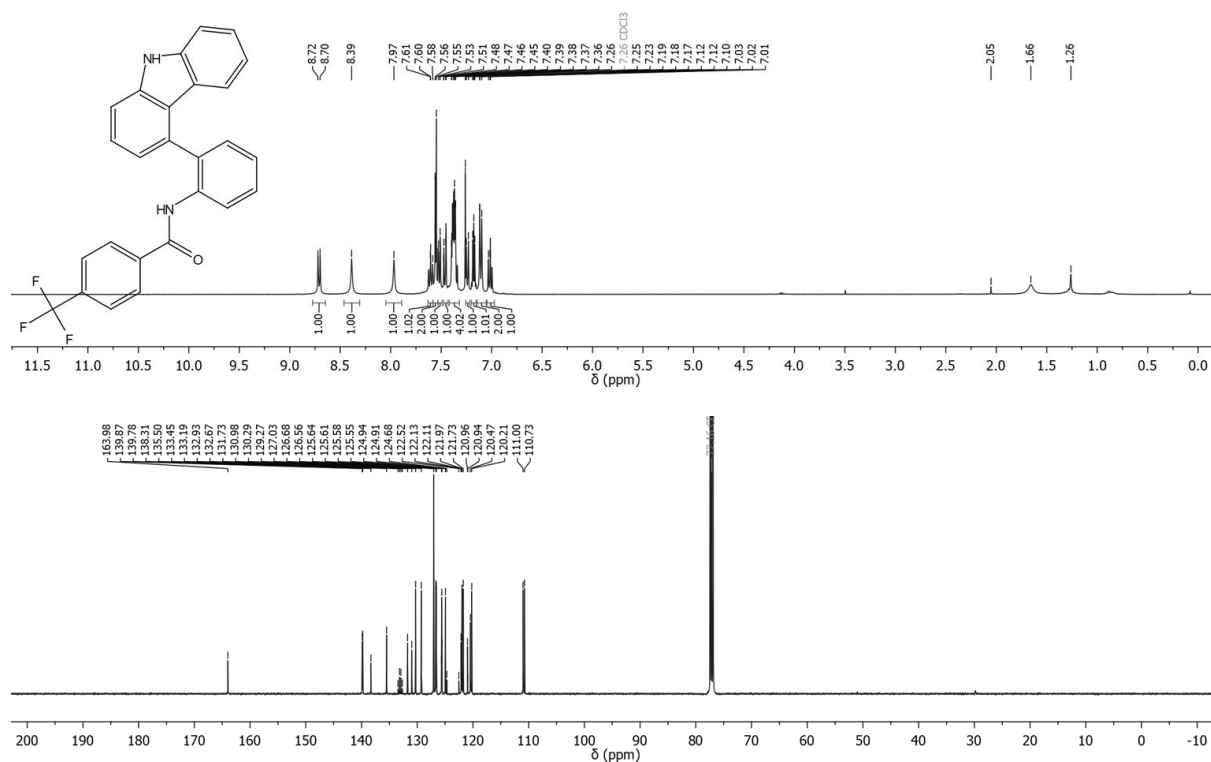
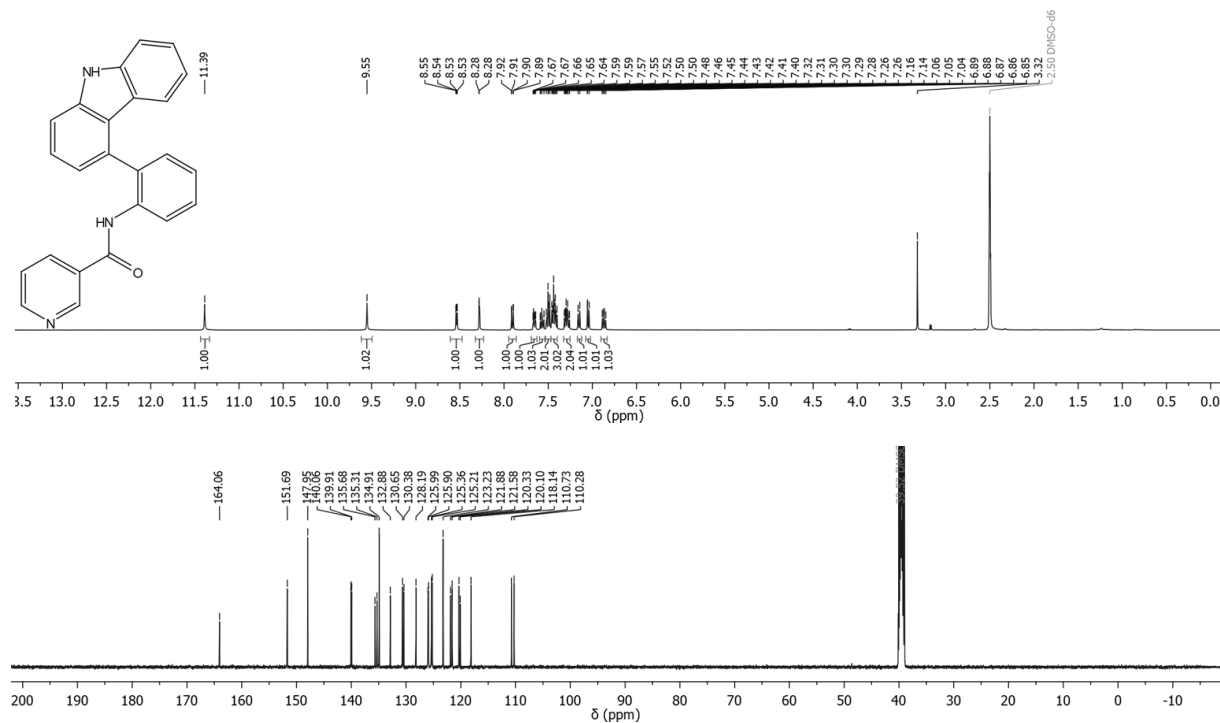
### *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)benzamid (21h)



### *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-4-methoxybenzamid (21i)

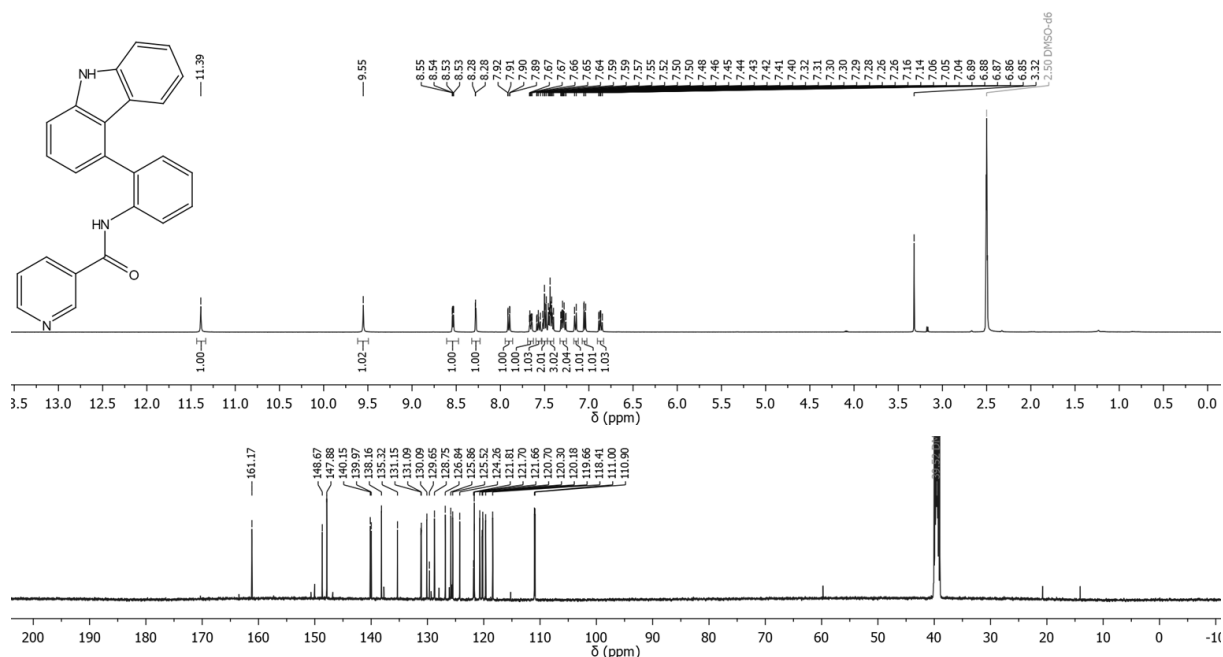


## 6. Appendix

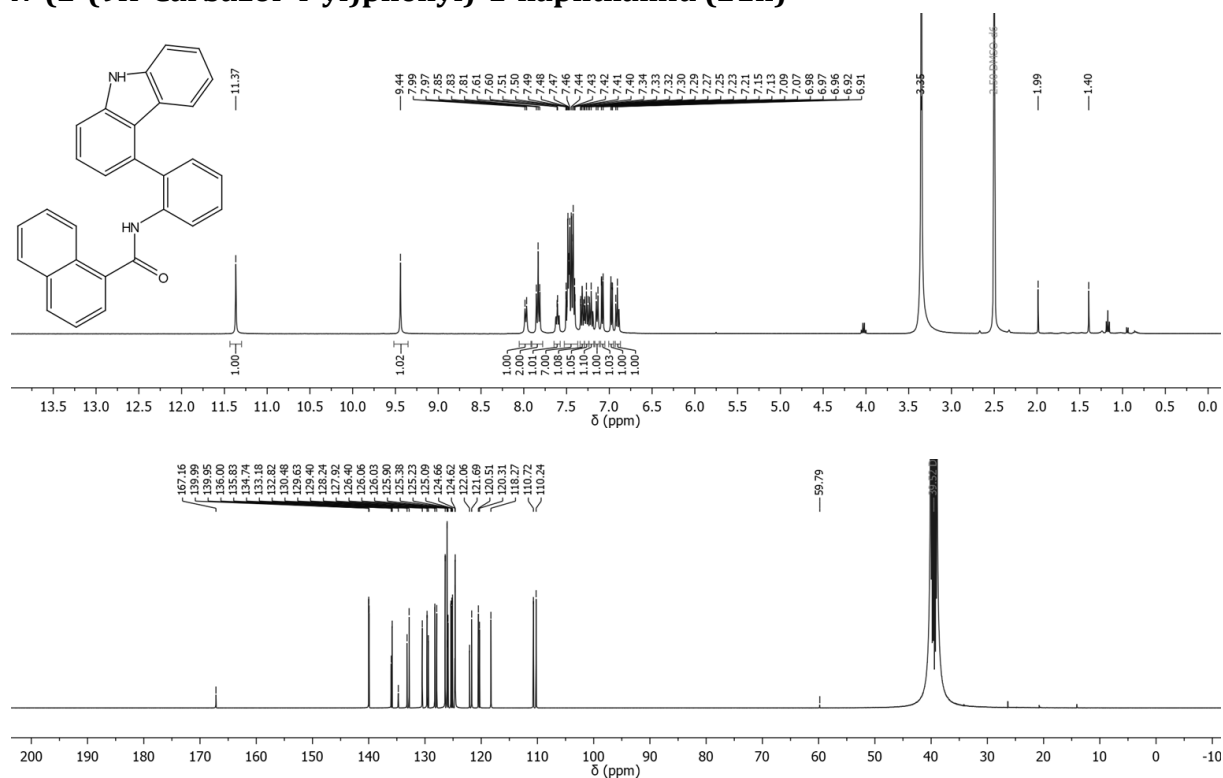
***N*-2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-4-(trifluoromethyl)benzamid (21j)*****N*-2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)picolinamid (21l)**

## 6. Appendix

### *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)picolinamid (21m)

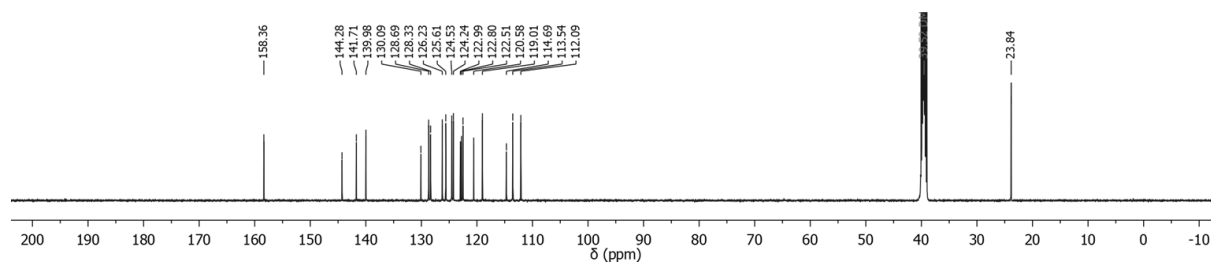
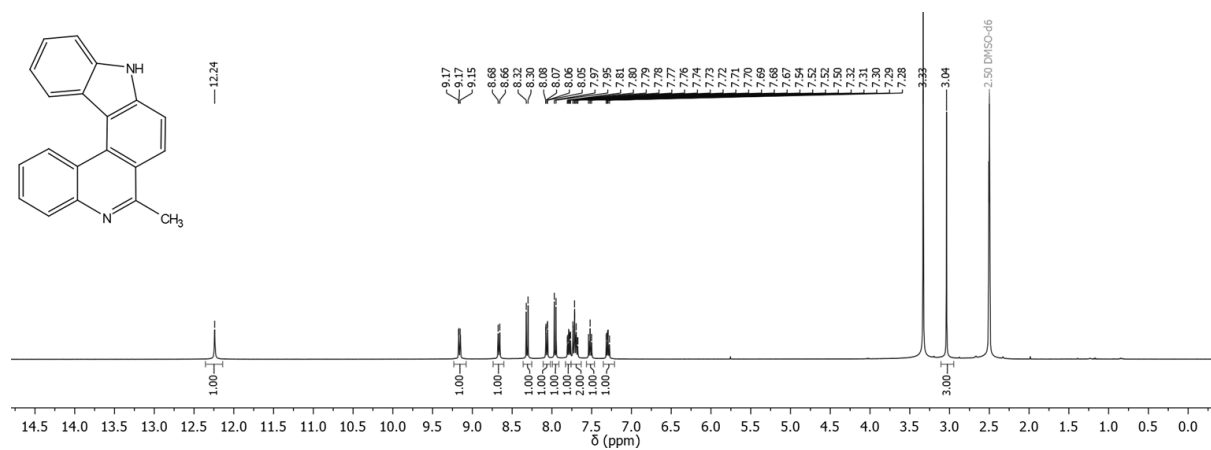


### *N*-(2-(9*H*-Carbazol-4-yl)phenyl)-1-naphthamid (21n)

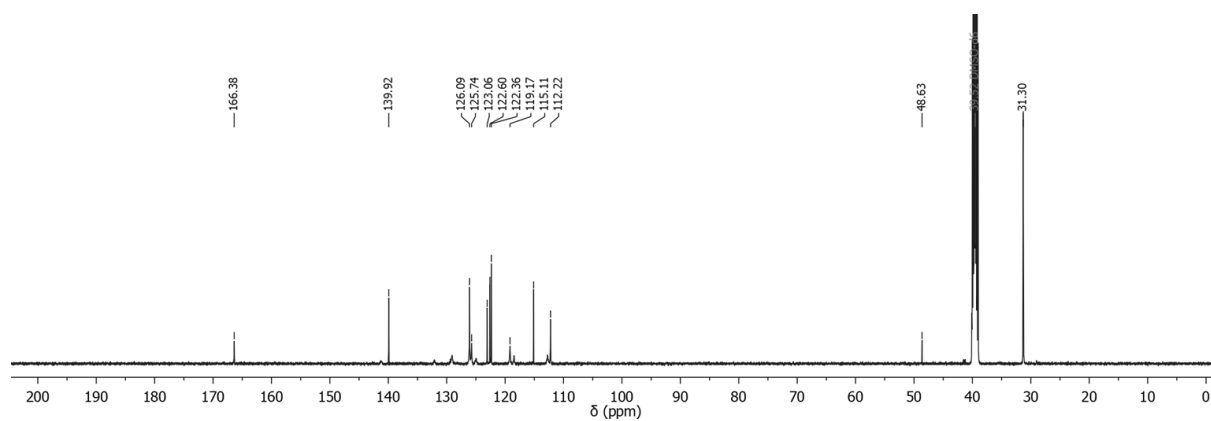
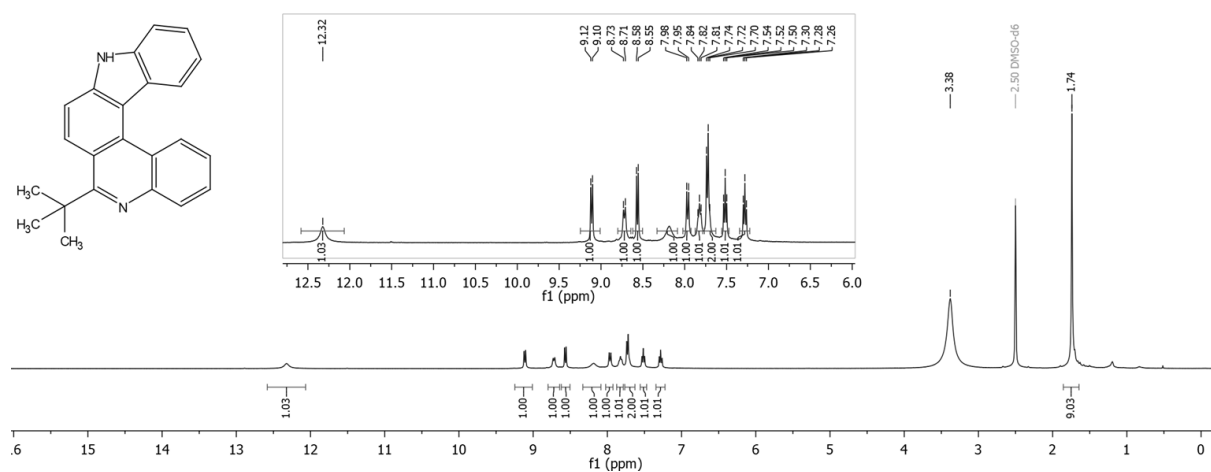


## 6. Appendix

### 6-Methyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22a)



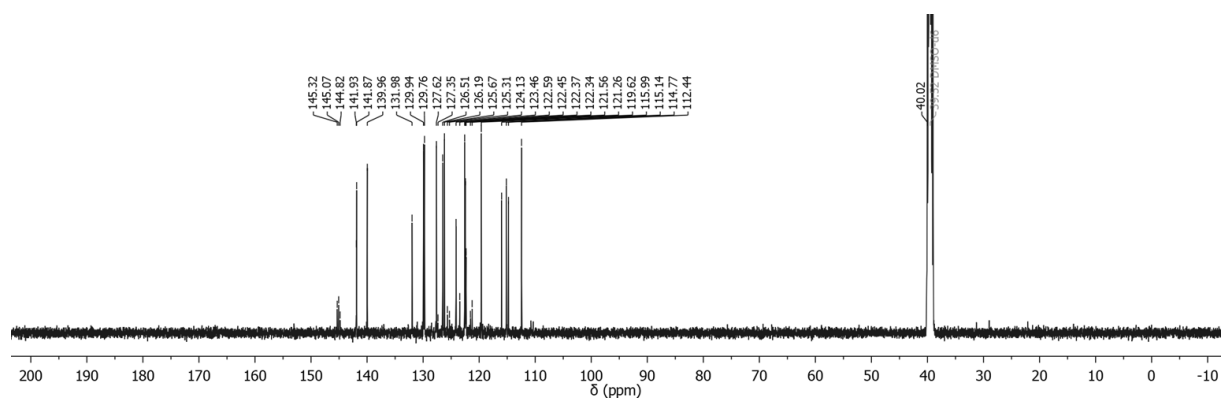
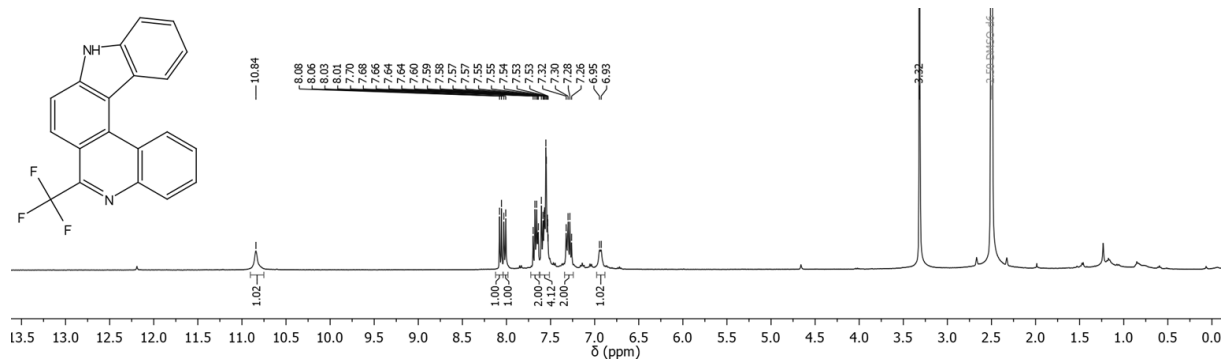
### 6-tert-Butyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22b)



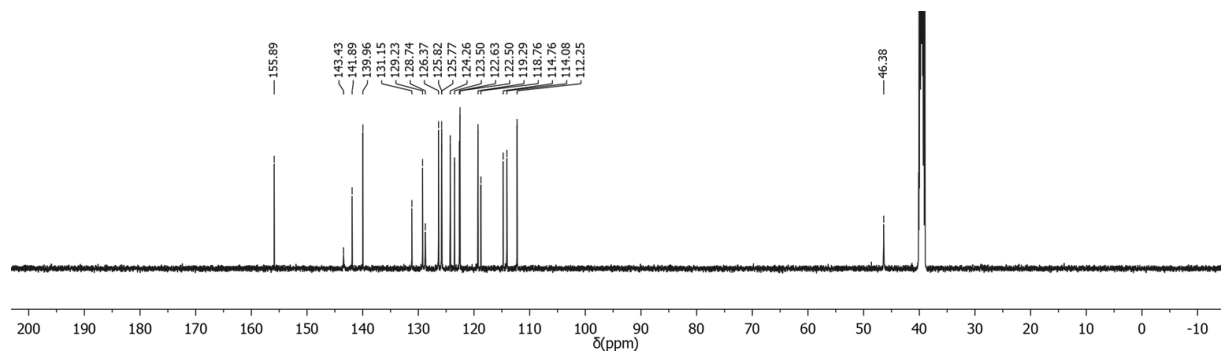
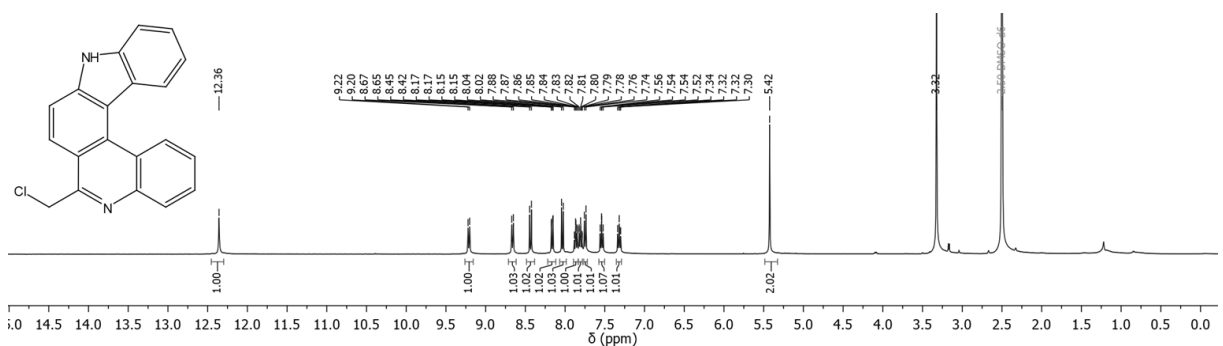


## 6. Appendix

### 6-Trifluoromethyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22c)

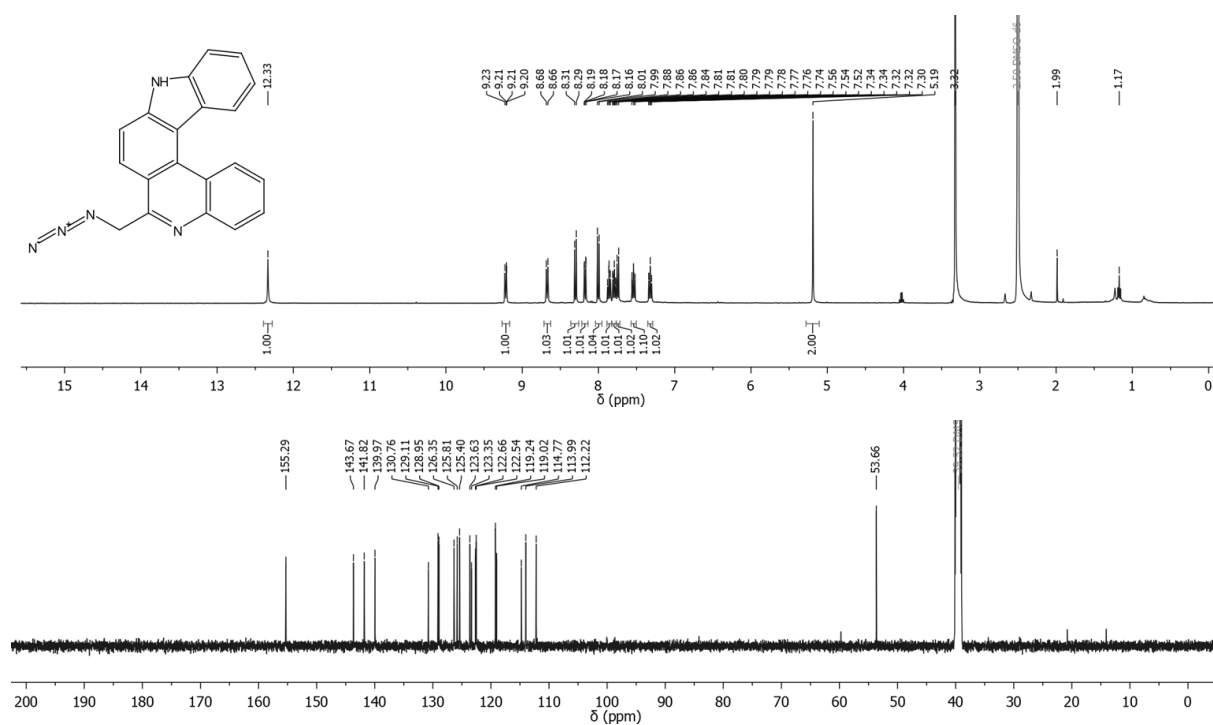


### 6-Chloromethyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22d)

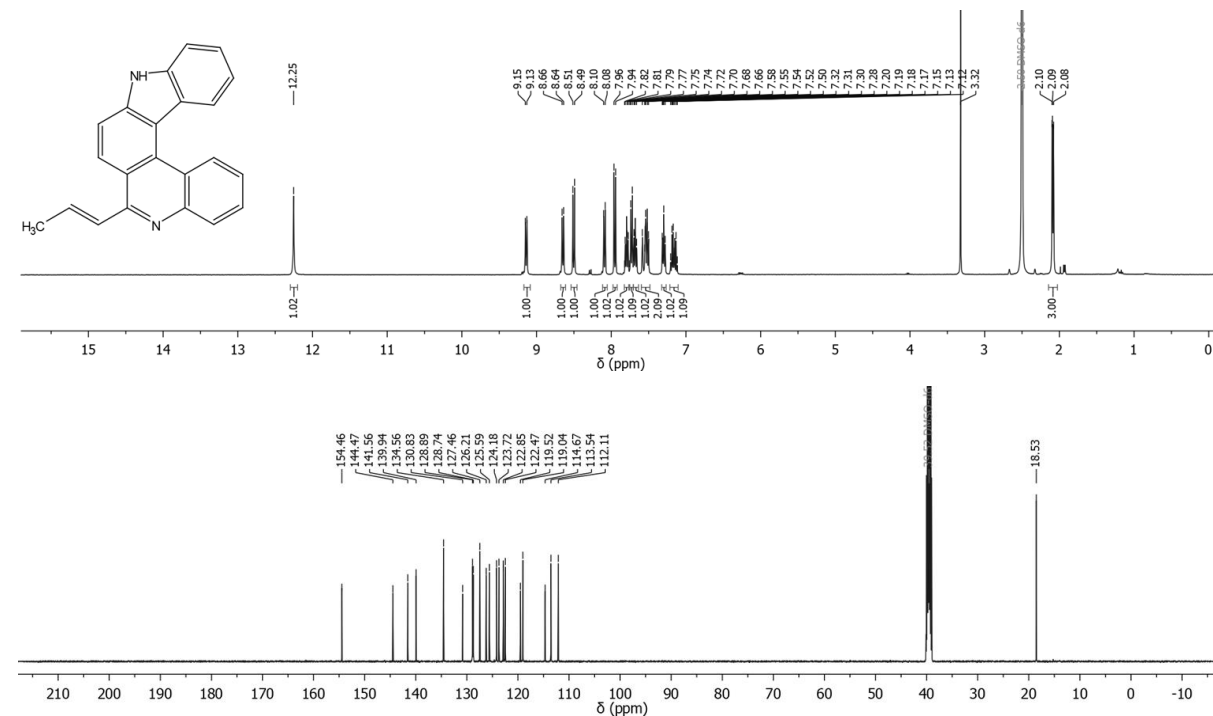


## 6. Appendix

### 6-Azidomethyl-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (22e)

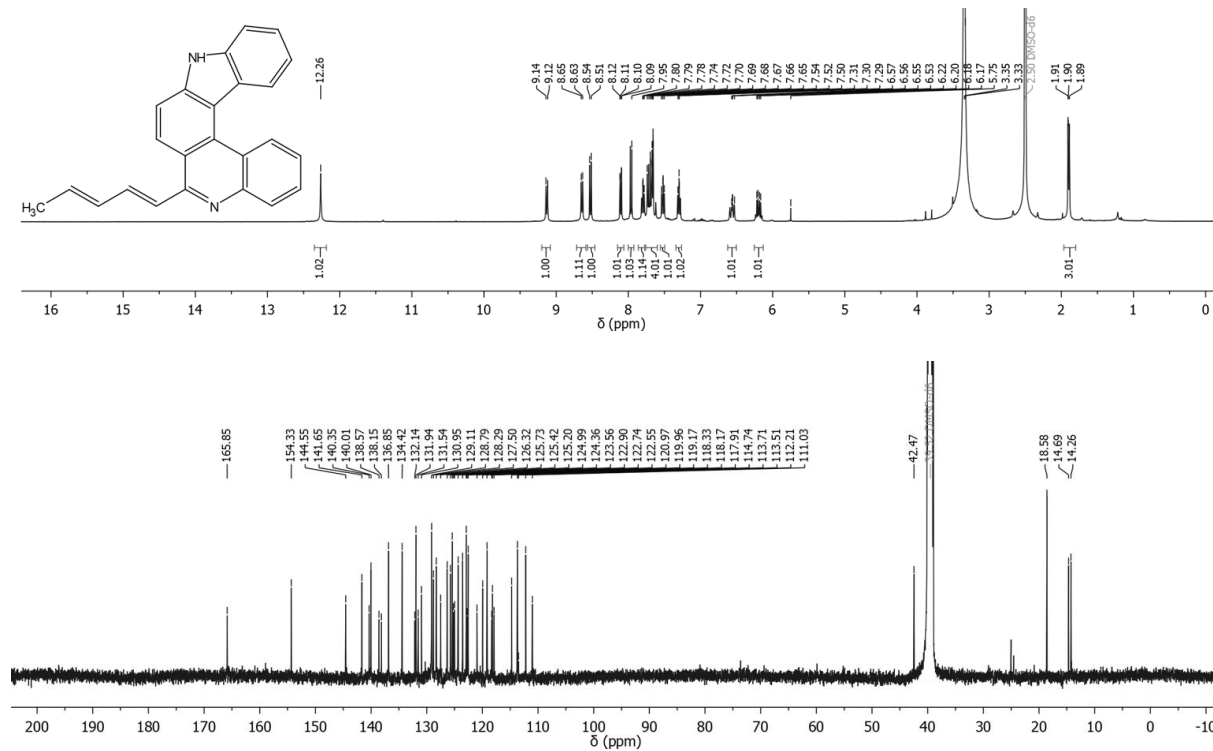


### (*E*)-6-(Prop-1-en-1-yl)-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (22f)

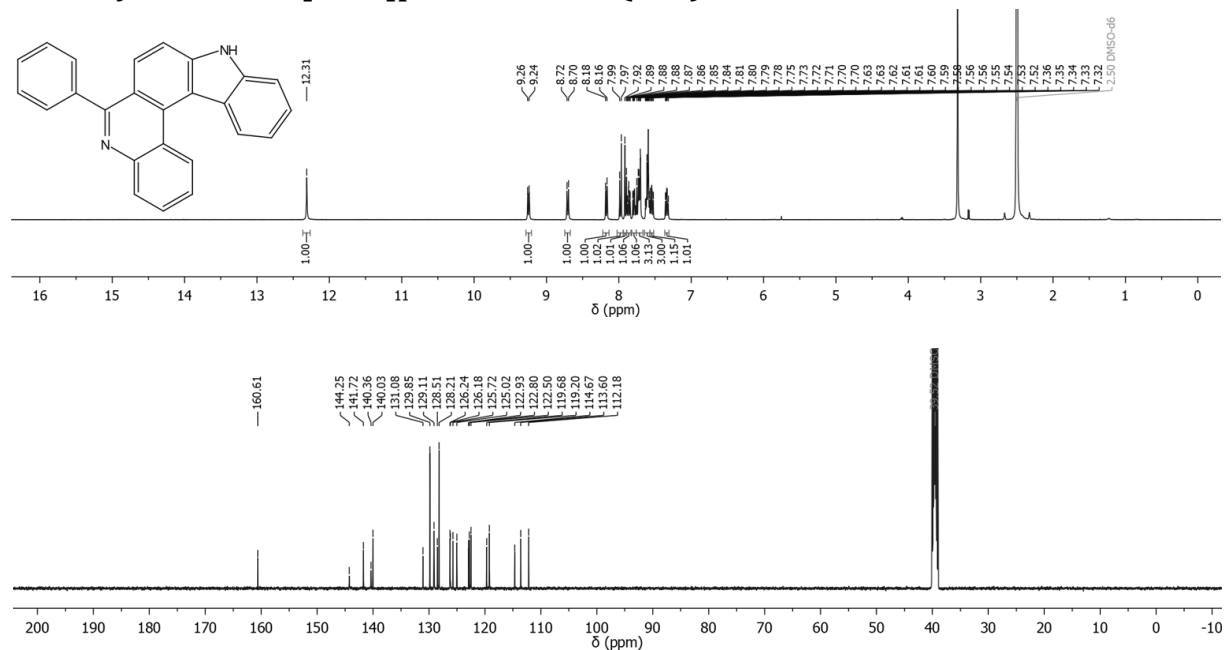


## 6. Appendix

### 6-((1E,3E)-Penta-1,3-dien-1-yl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22g)

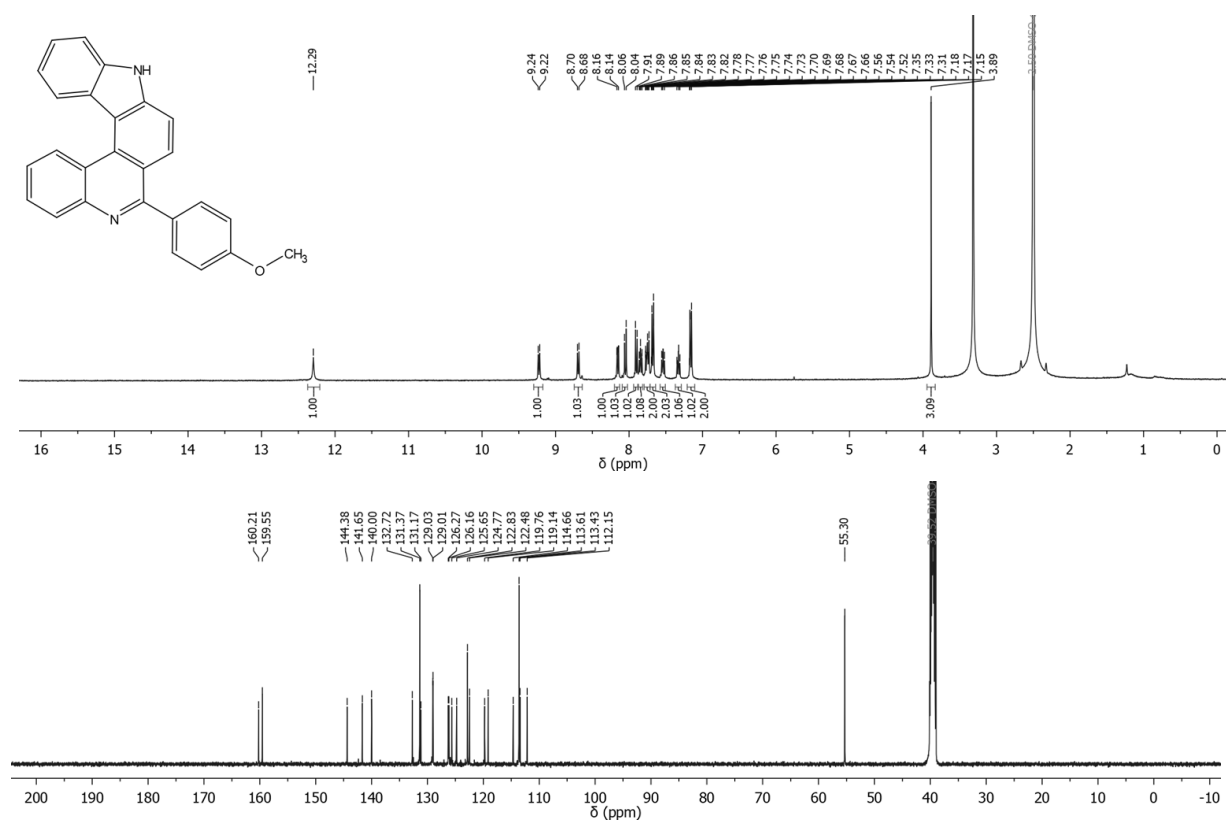


### 6-Phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22h)

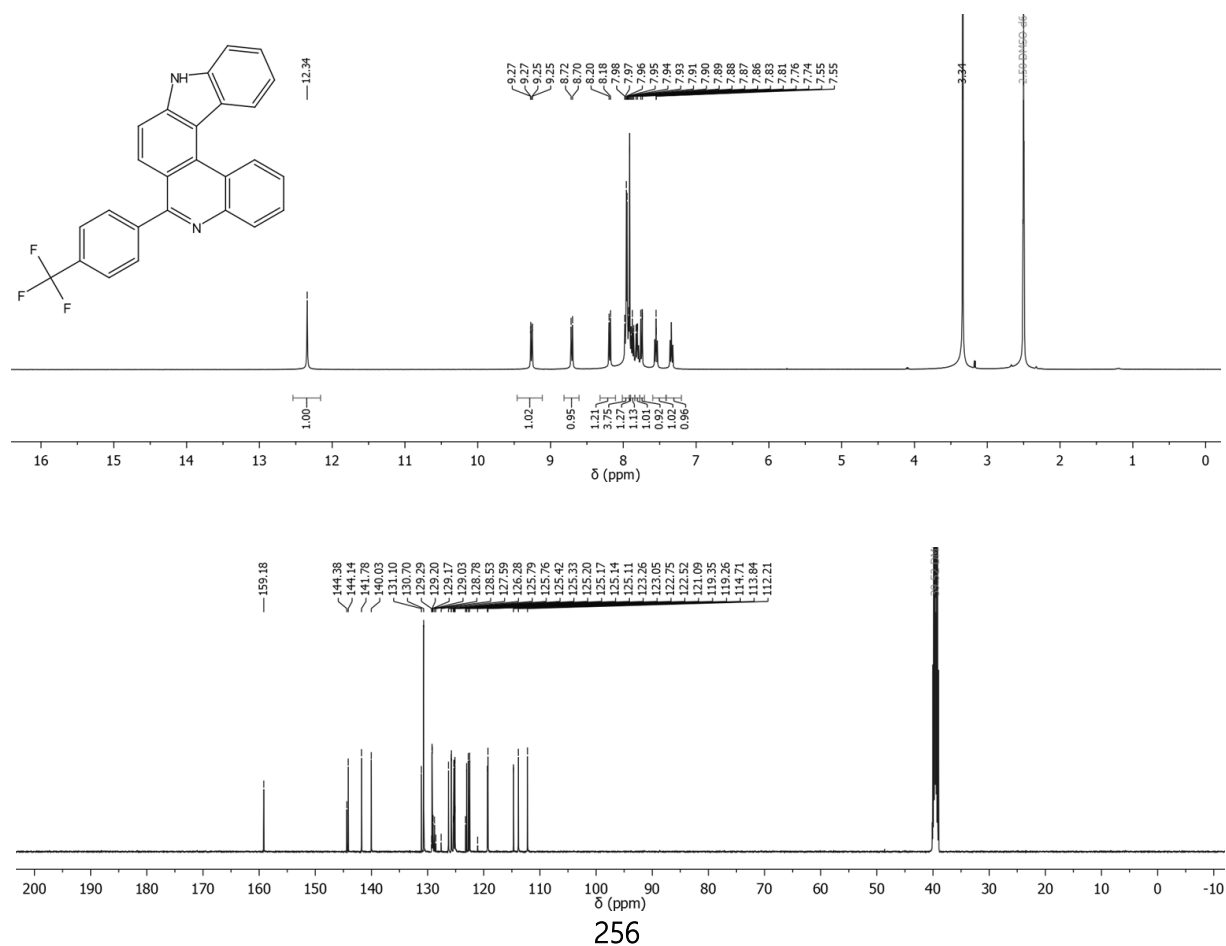


## 6. Appendix

### 6-(4-Methoxyphenyl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22i)



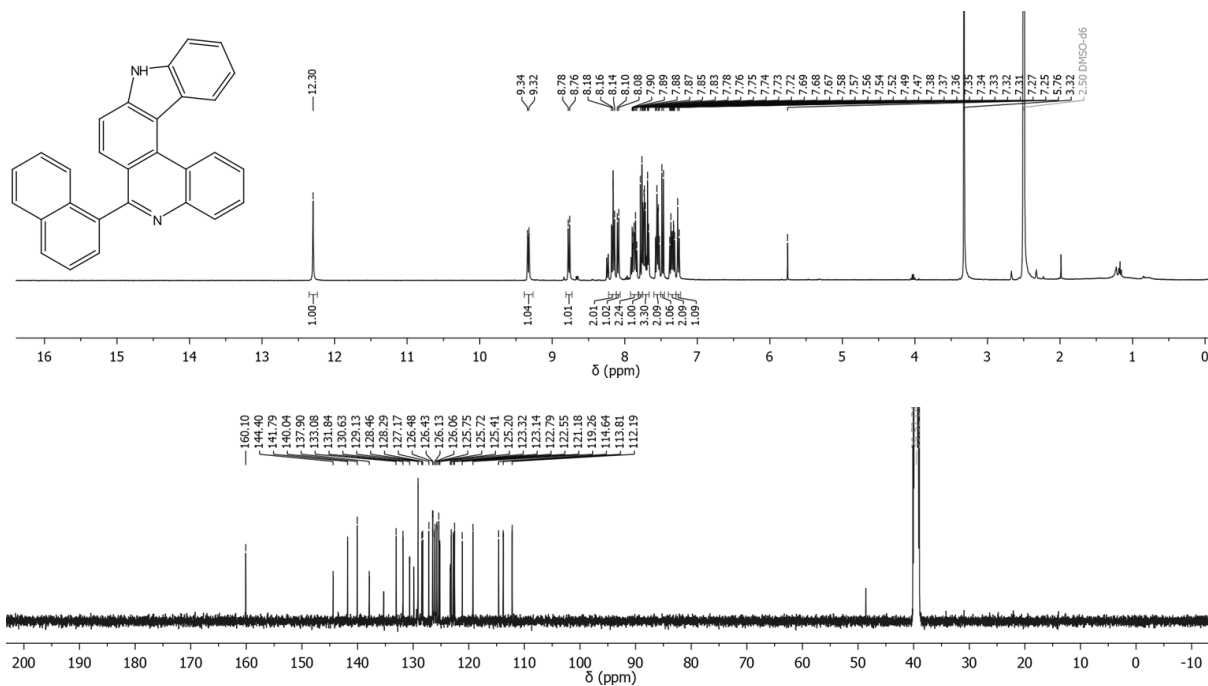
### 6-(4-(Trifluoromethyl)phenyl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22j)





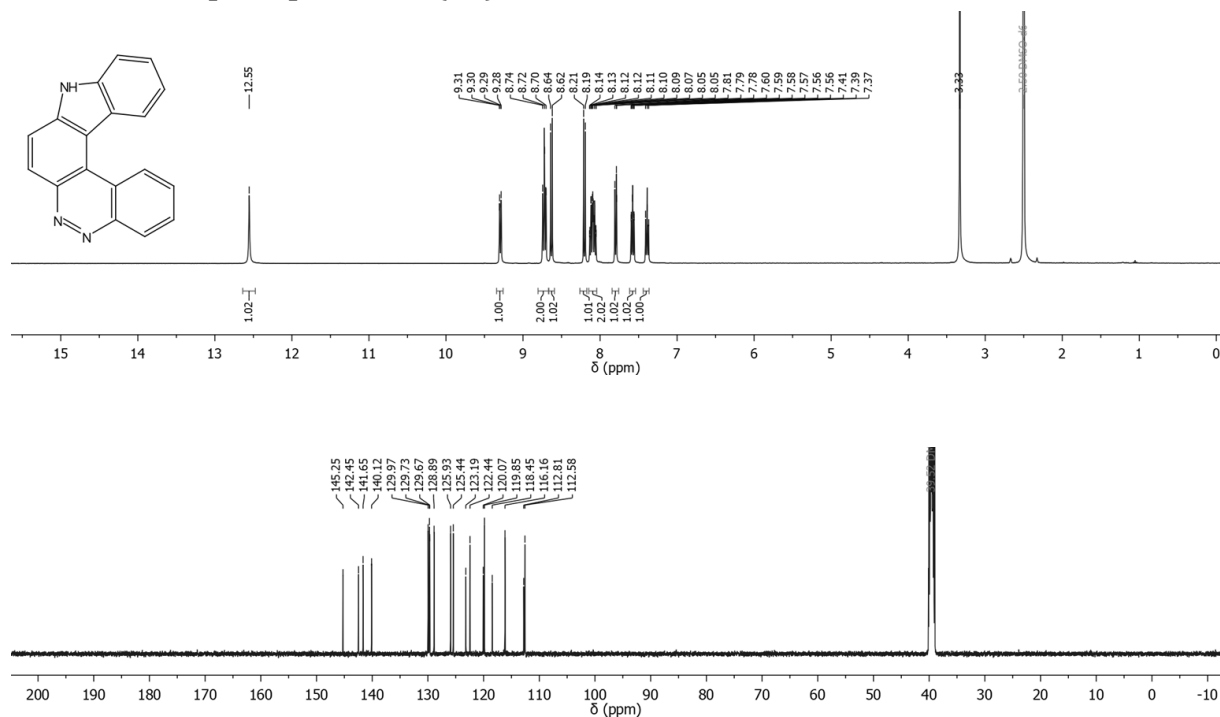
## 6. Appendix

### 6-(Naphthalen-1-yl)-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (22n)



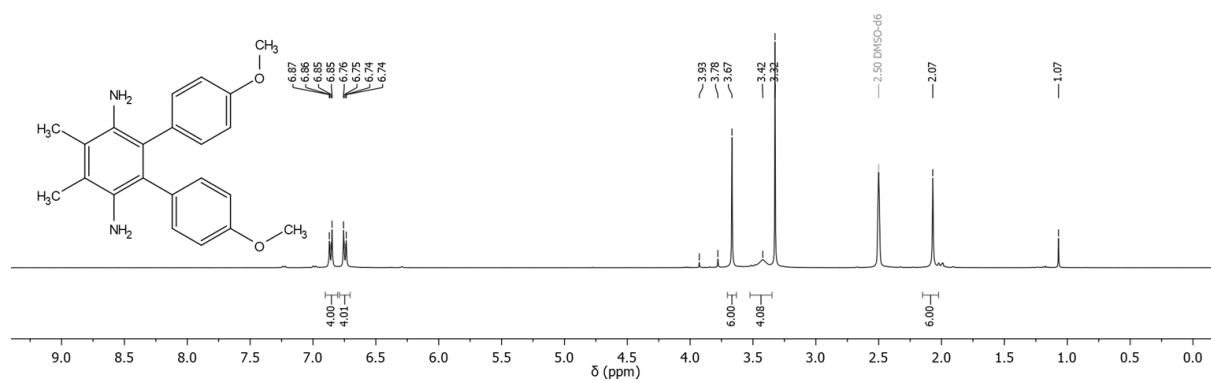
### Zur Synthese von Cinnolinocarbazolen und Dicinnolinen

#### 9H-Cinnolino[3,4-c]carbazol (24)



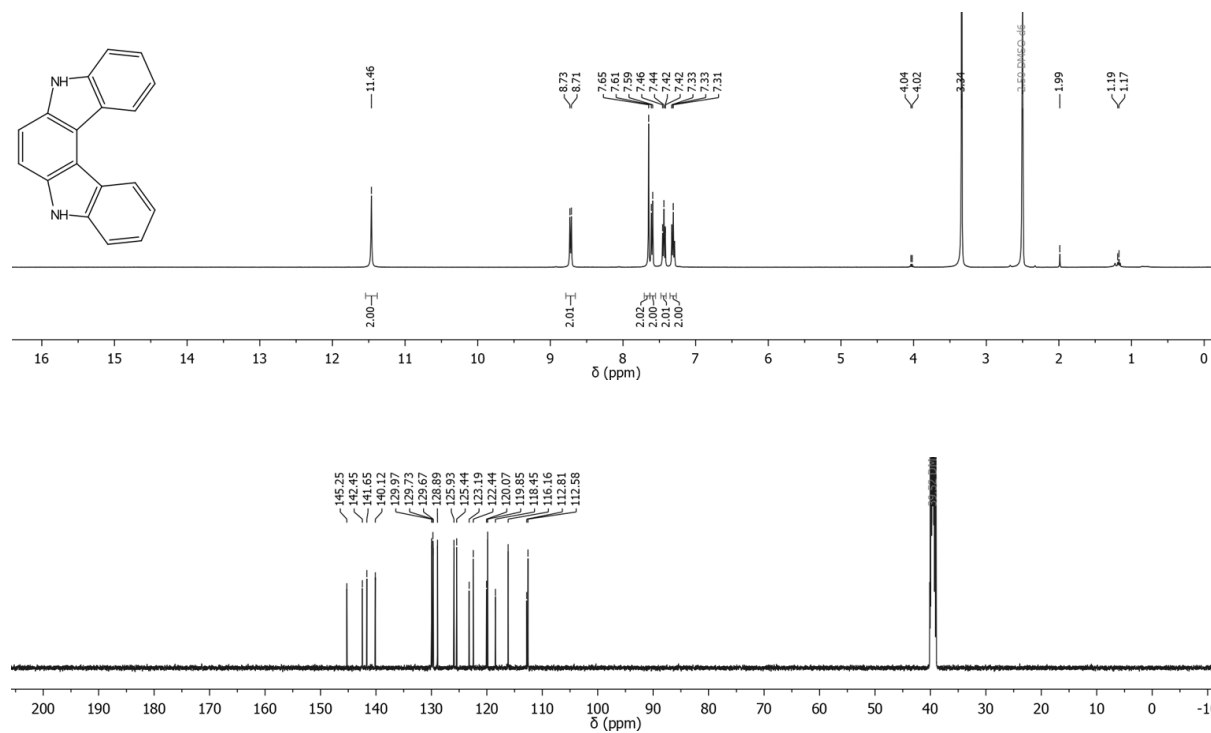
## 6. Appendix

### 4,4''-Dimethoxy-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diamin (31)



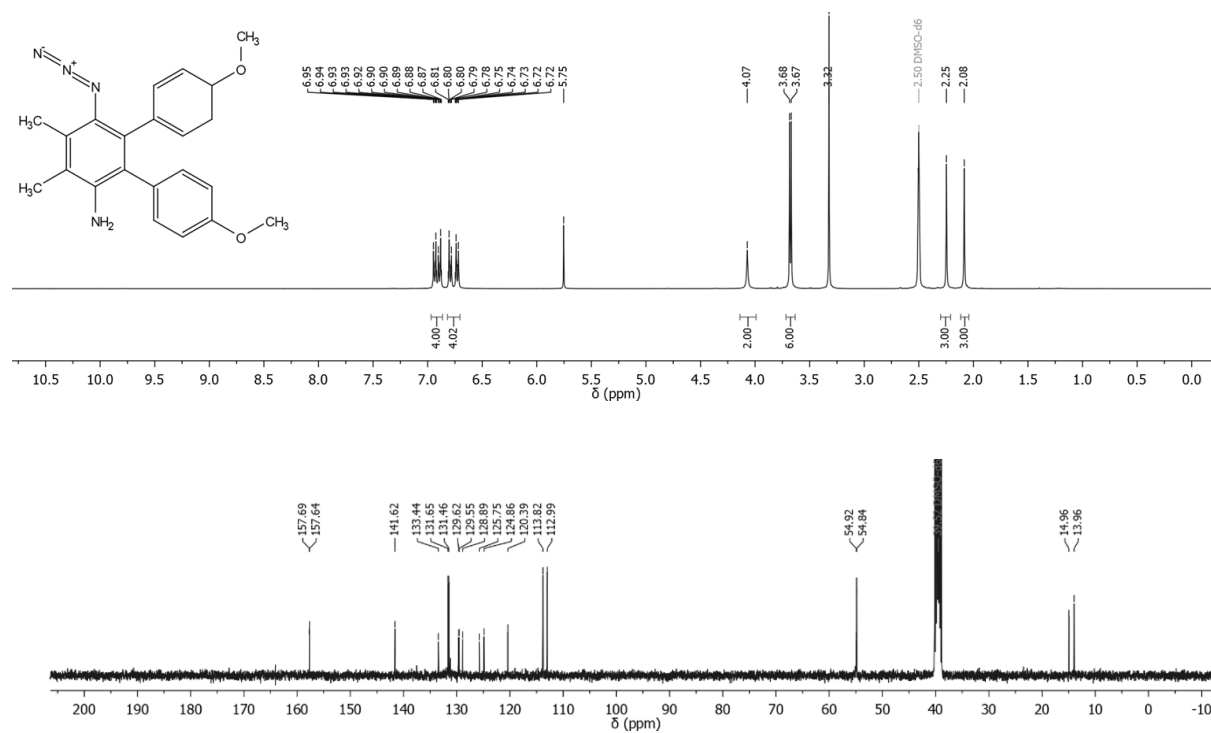
### Zur Synthese von 5,8-Dihydroindolocarbazolen

### 5,8-Dihydroindolo[2,3-c]carbazol (45)

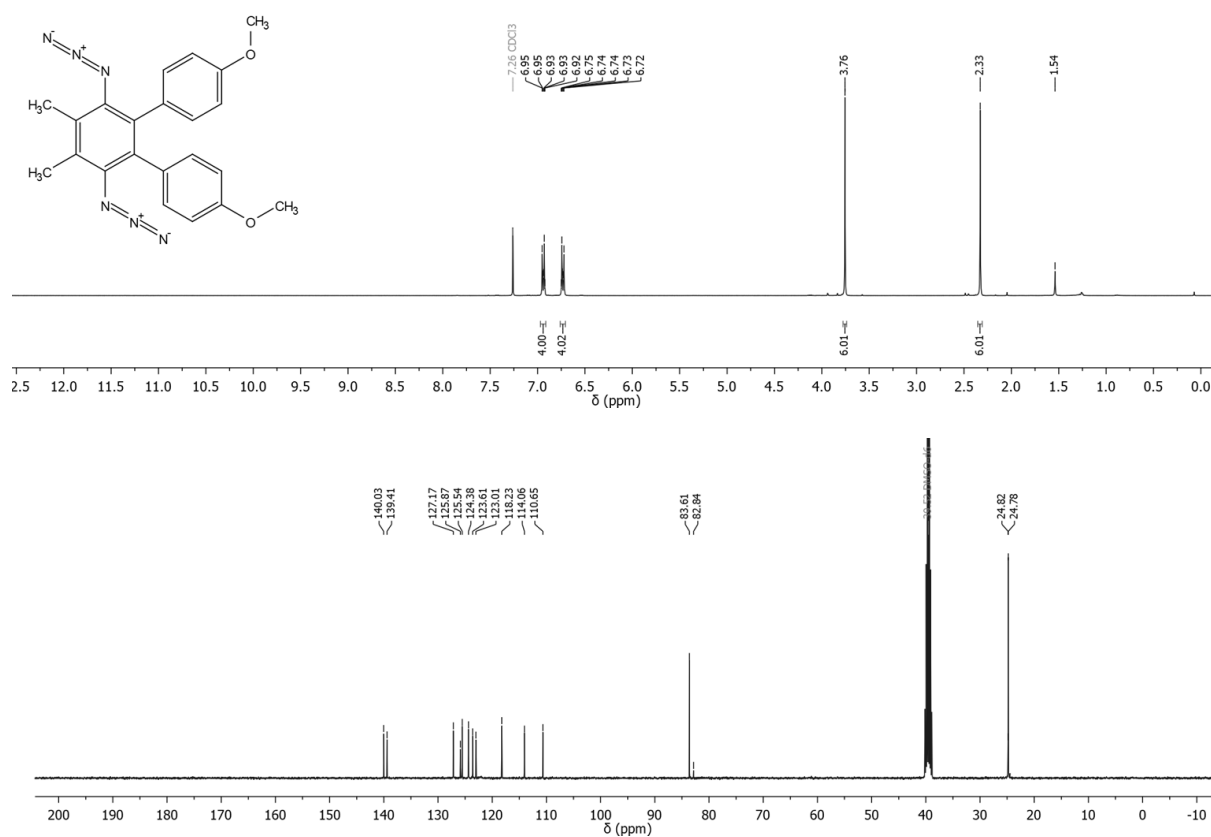


## 6. Appendix

### 6'-Azido-4,4''-dimethoxy-4',5'-dimethyl-3,4-dihydro-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-amin (46)



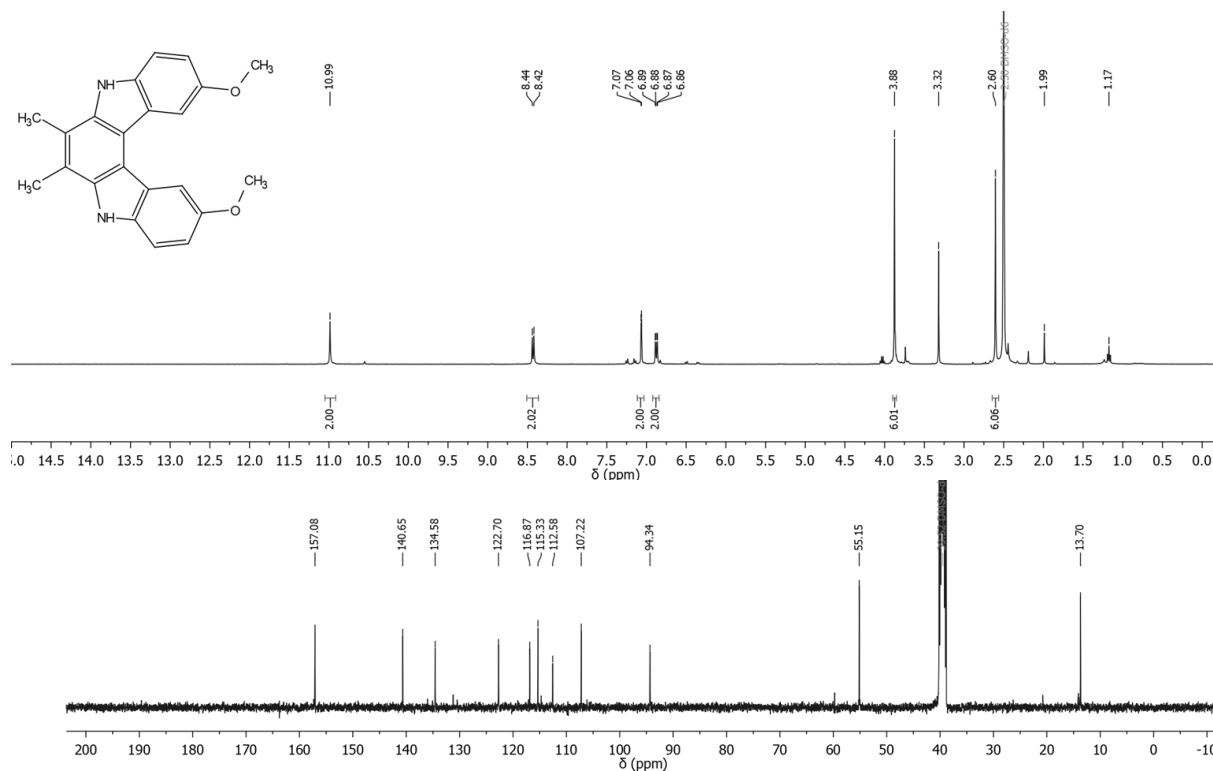
### 3',6'-Diazido-4,4''-dimethoxy-4',5'-dimethyl-3,4-dihydro-1,1':2',1''-terphenyl (47)





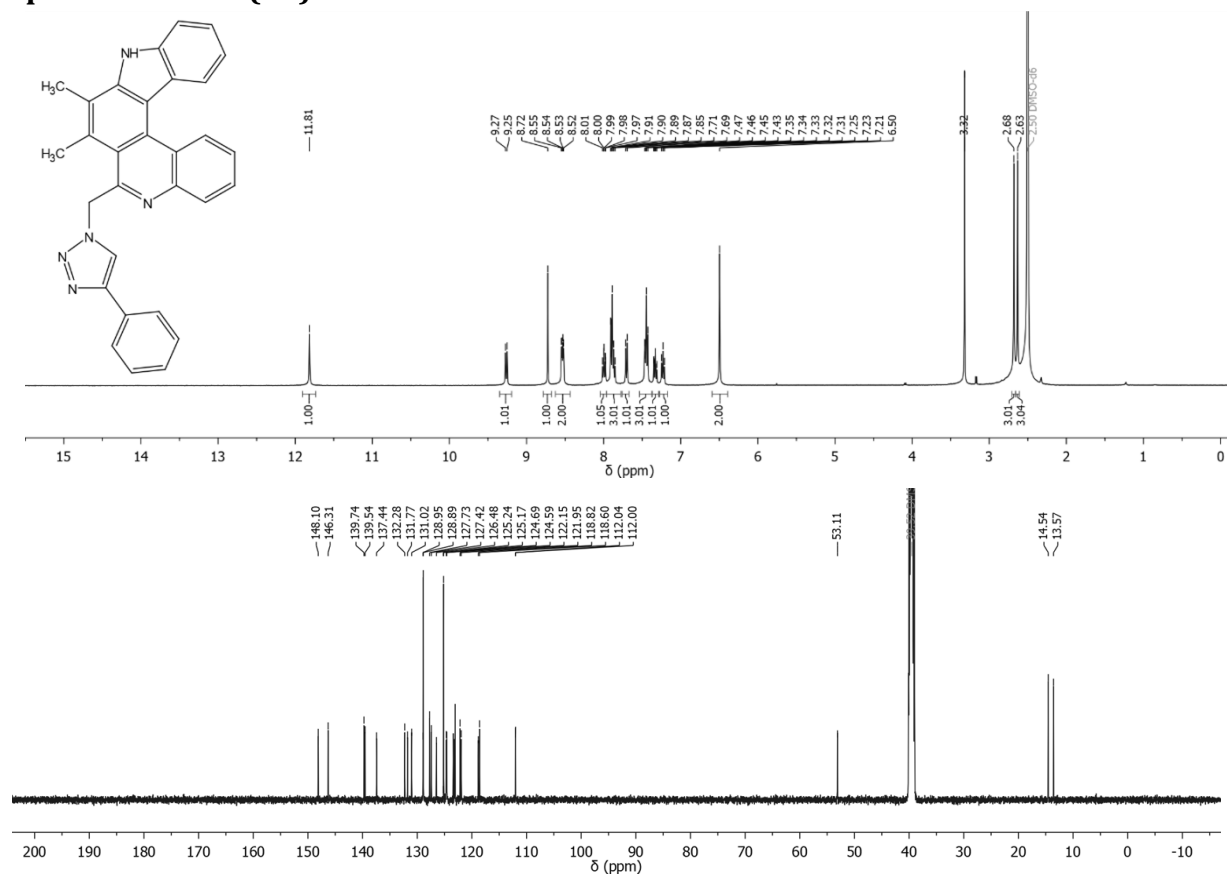
## 6. Appendix

### 3,10-Dimethoxy-6,7-dimethyl-5,8-dihydroindolo[2,3-c]carbazol (48)



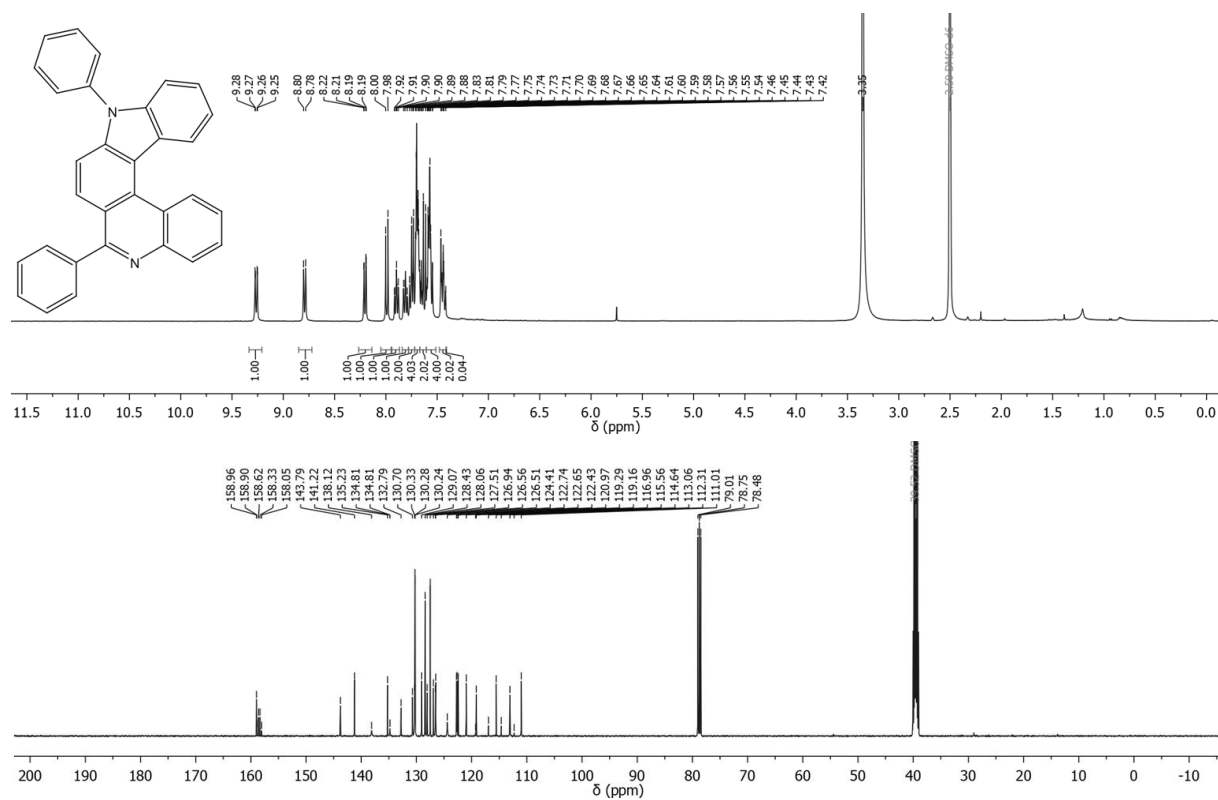
### Zur Synthese modifizierter Indolophenanthridine

### 7,8-Dimethyl-6-((4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)-9H-indolo[2,3-k]-phenanthridin (49)

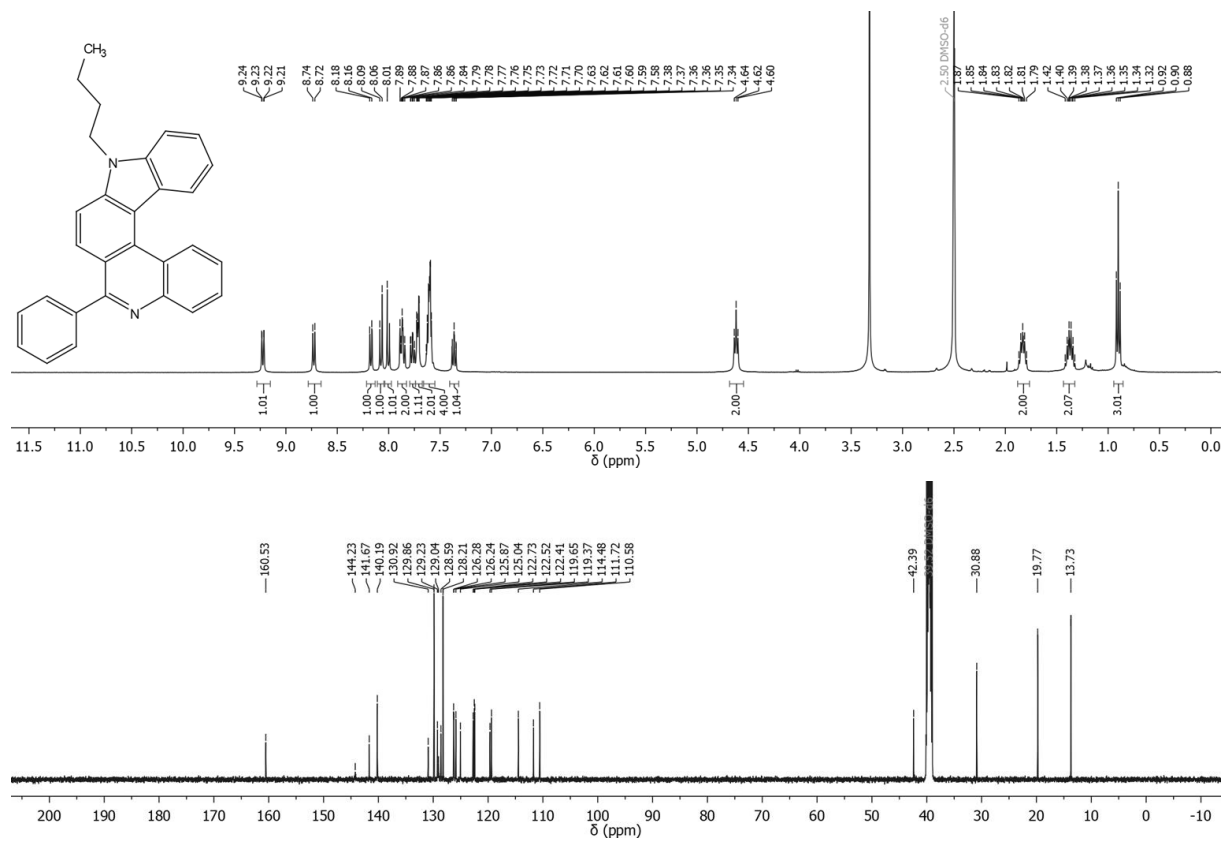


## 6. Appendix

### 6,9-Diphenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (50)

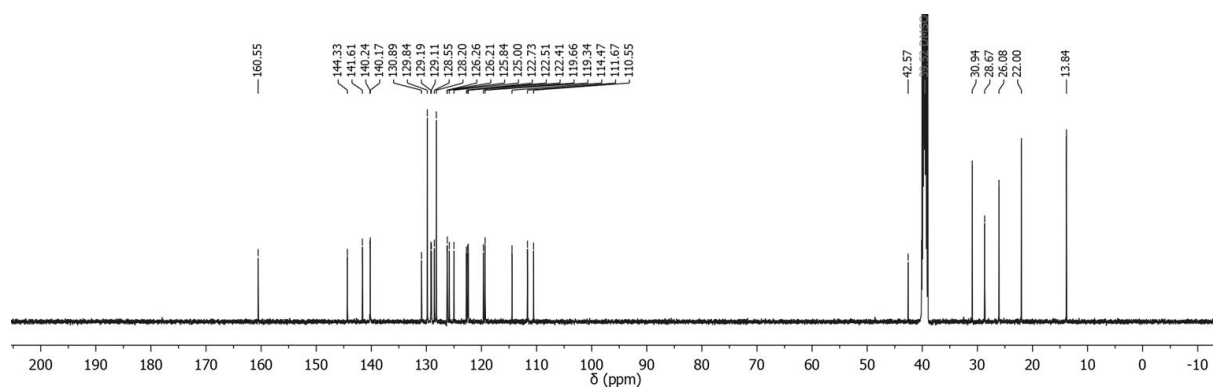
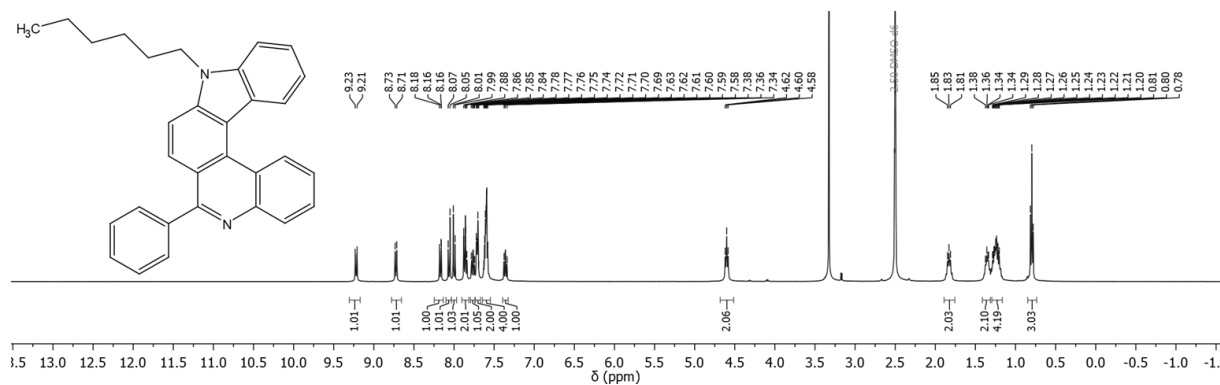


### 9-Butyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (51)

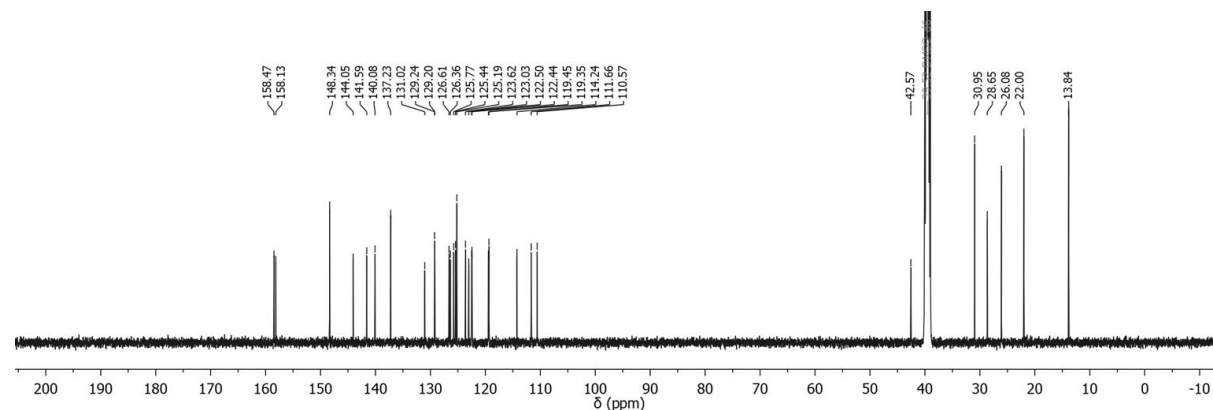
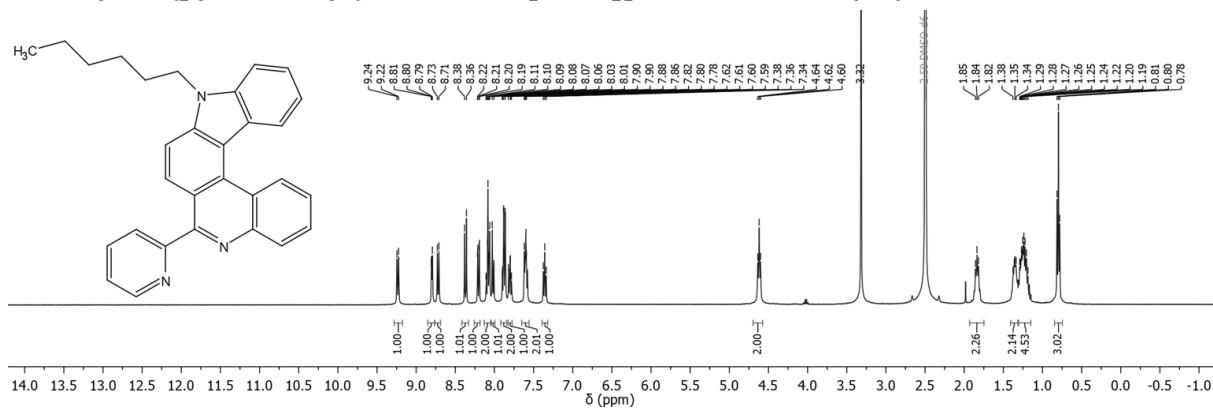


## 6. Appendix

### 9-Hexyl-6-phenyl-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (52)

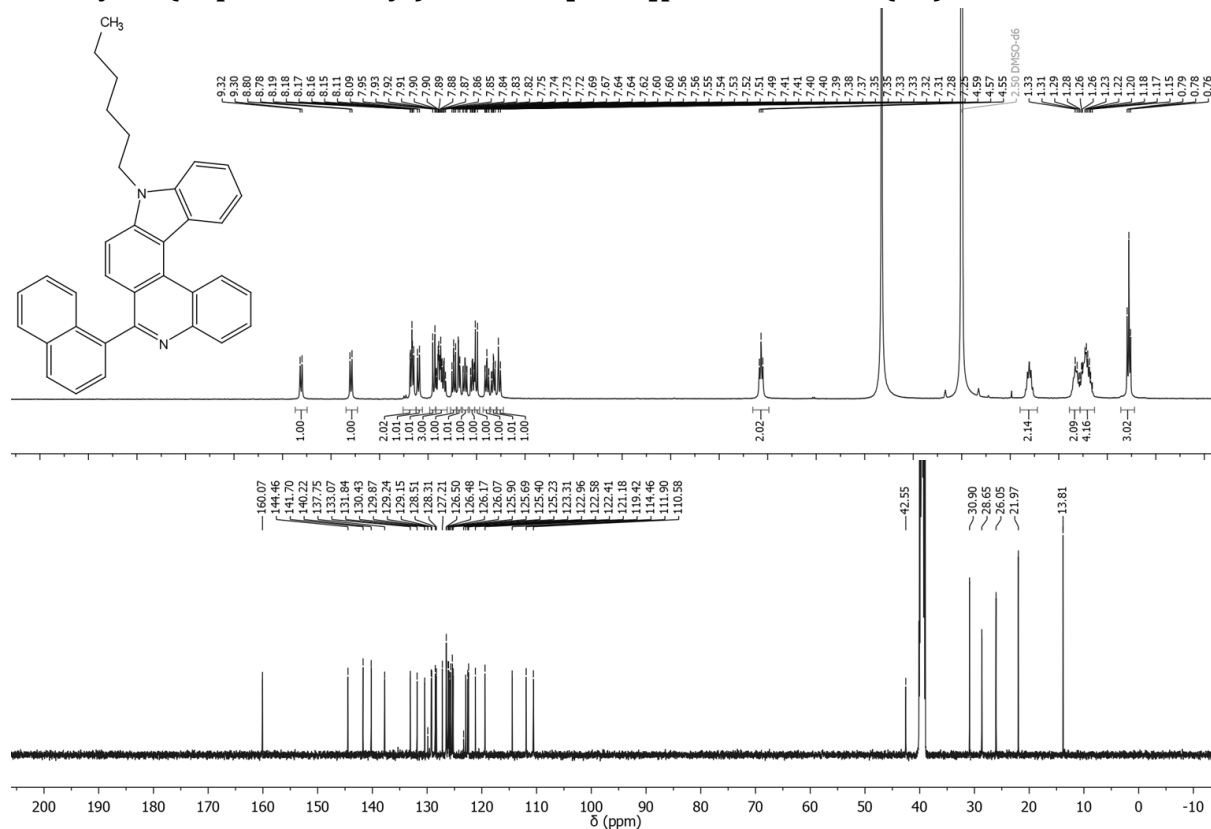


### 9-Hexyl-6-(pyridin-2-yl)-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (53)

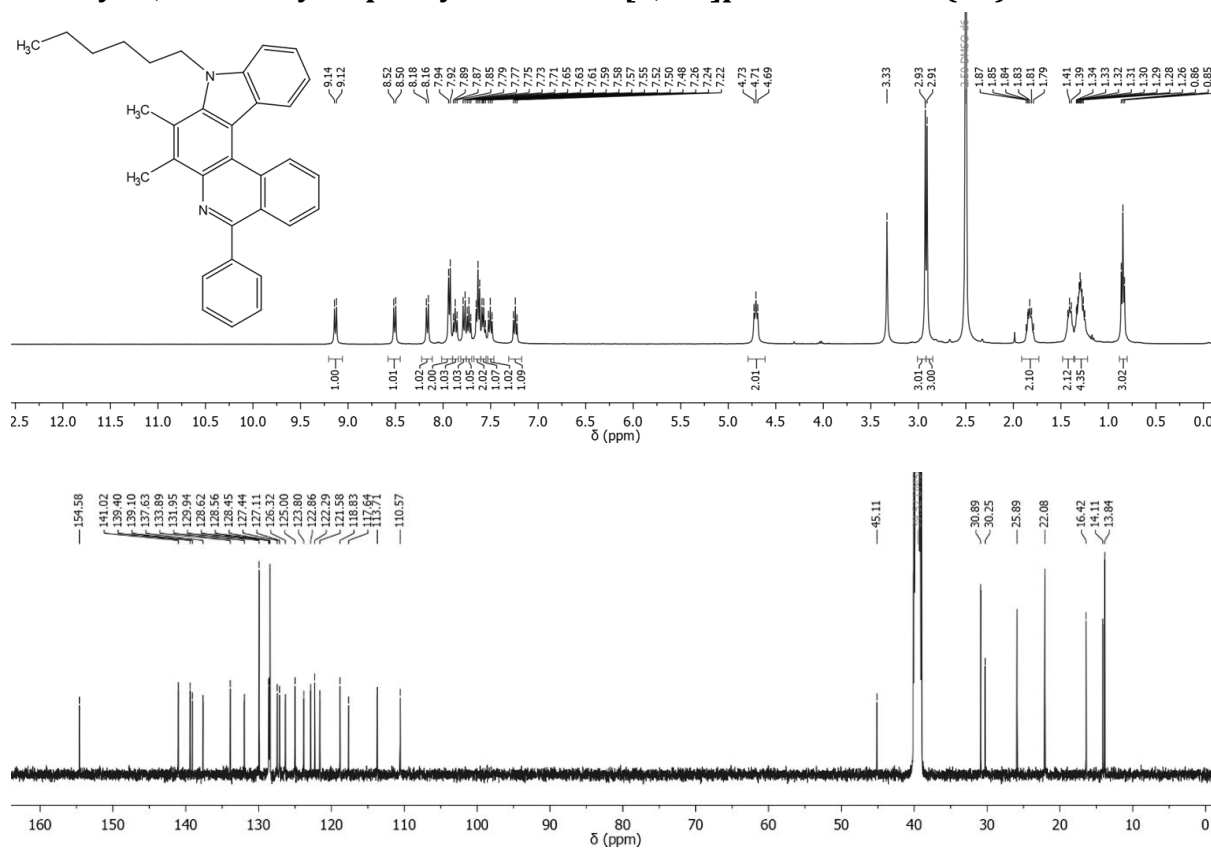


## 6. Appendix

### 9-Hexyl-6-(naphthalen-1-yl)-9-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (54)

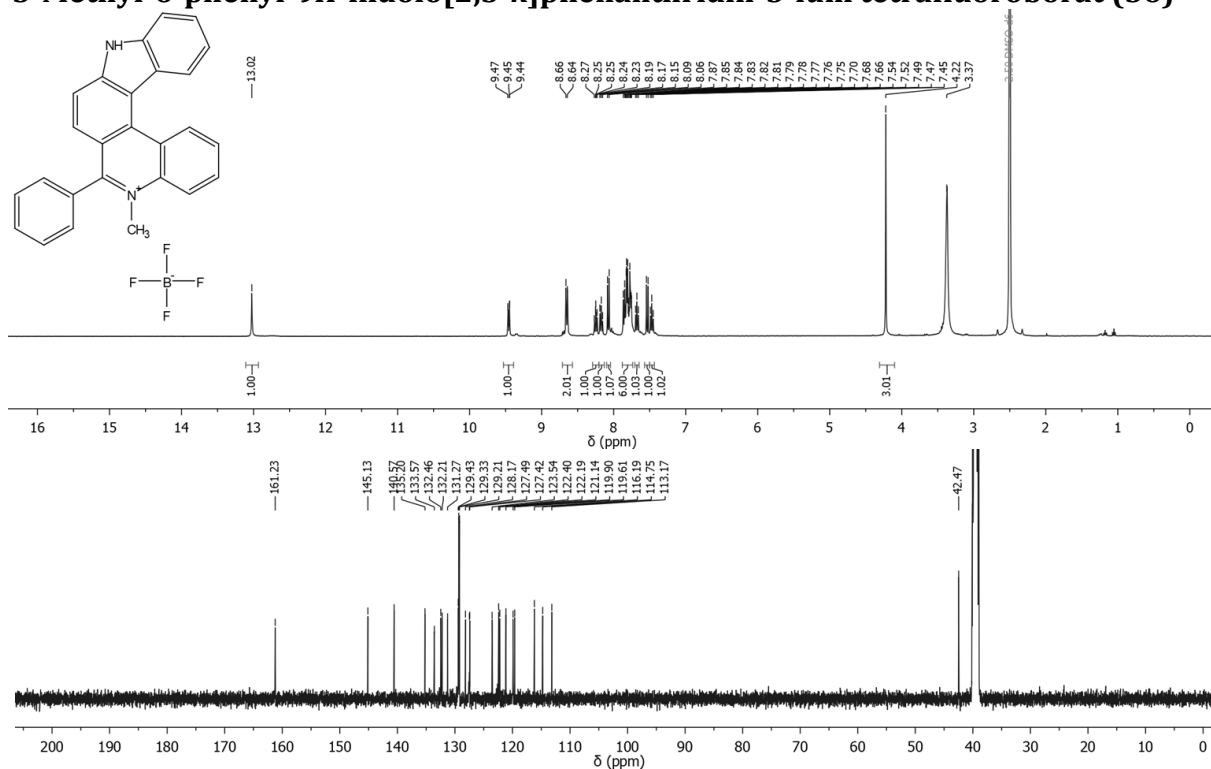


### 9-Hexyl-7,8-dimethyl-5-phenyl-9*H*-indolo[3,2-*a*]phenanthridin (55)

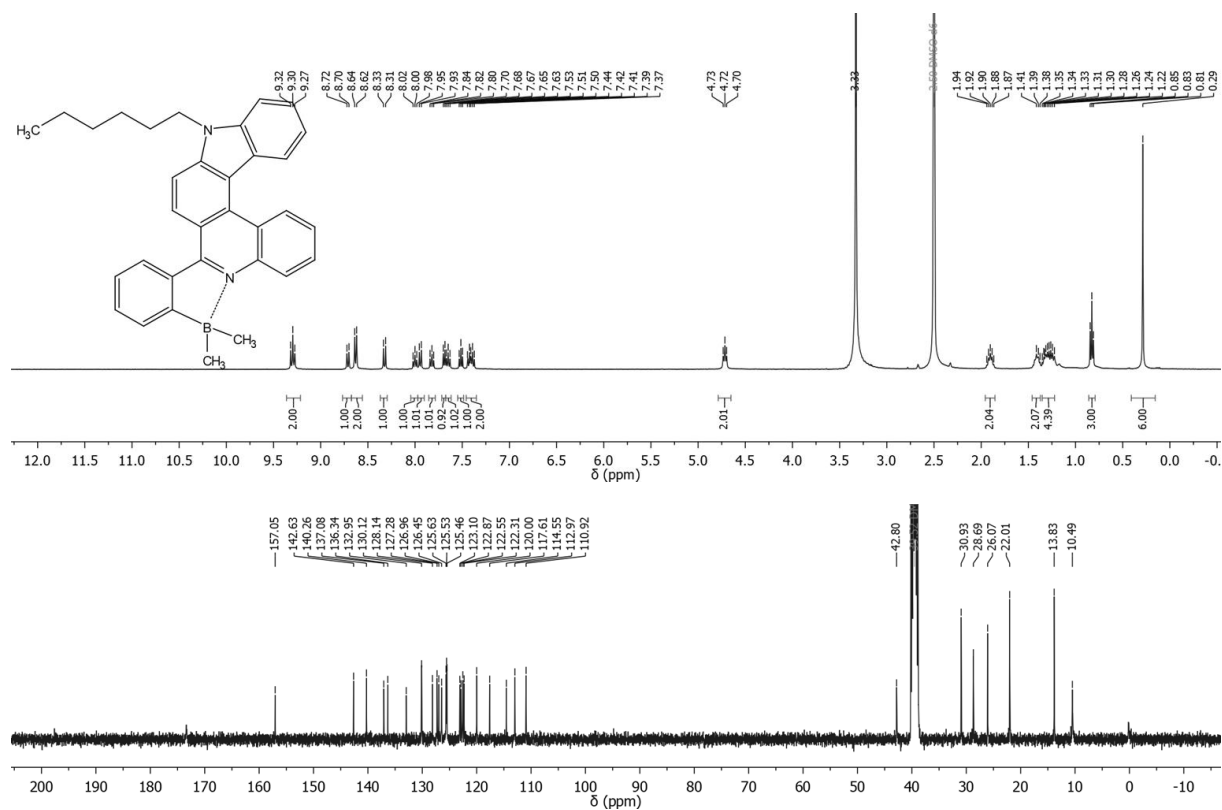


## 6. Appendix

### 5-Methyl-6-phenyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin-5-ium tetrafluorborat (56)

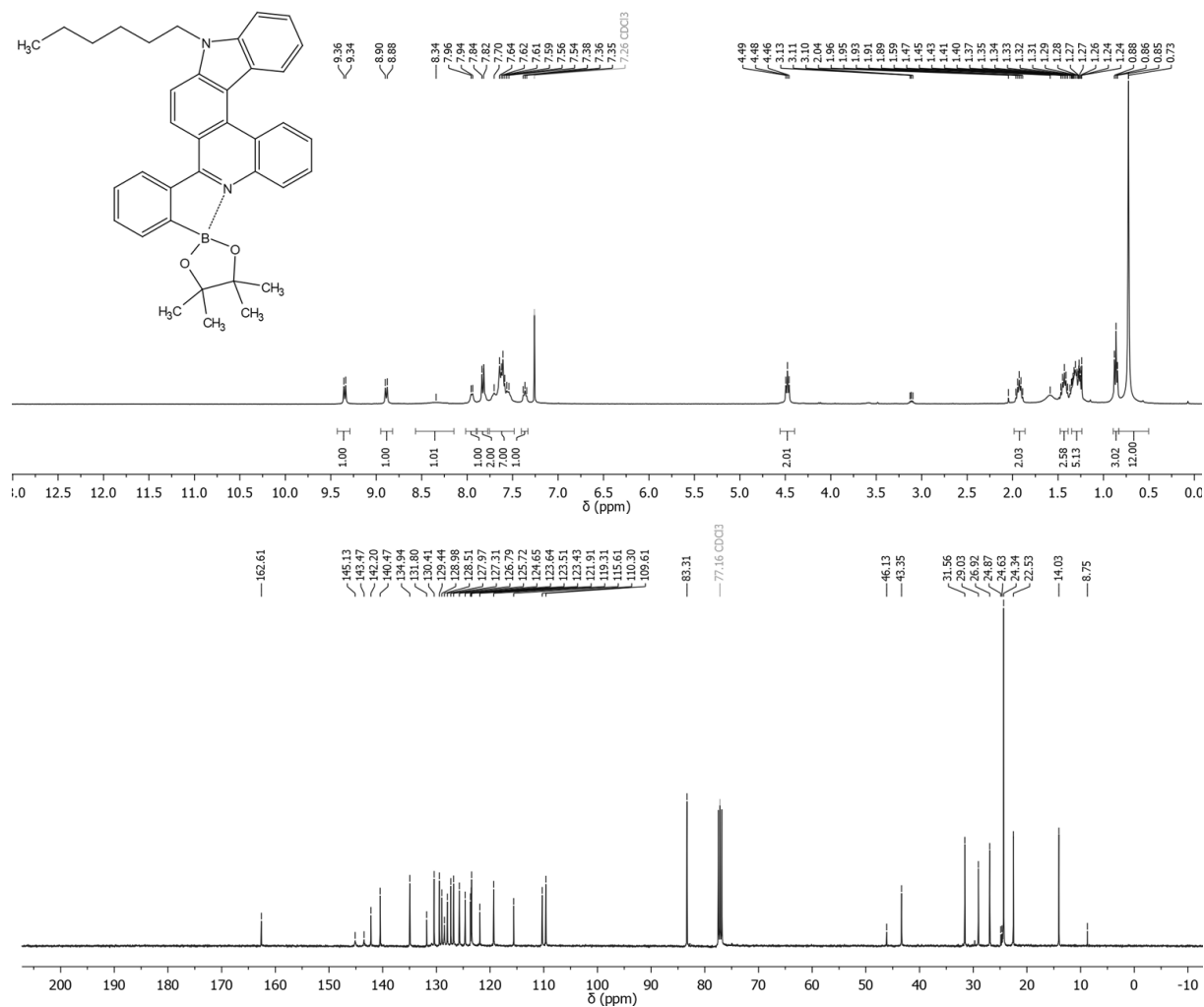


### 6-(2-(Dimethylboranyl)phenyl)-9-hexyl-9H-indolo[2,3-k]phenanthridin (59)



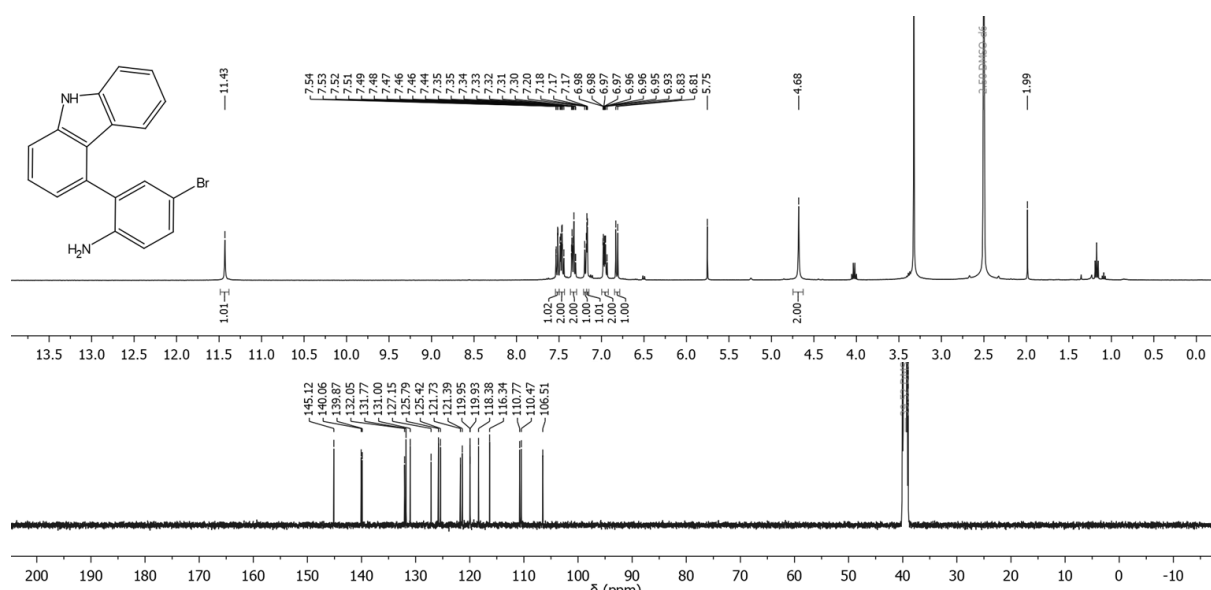
## 6. Appendix

### 9-Hexyl-6-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-indolo-[2,3-k]phenanthridin (60)



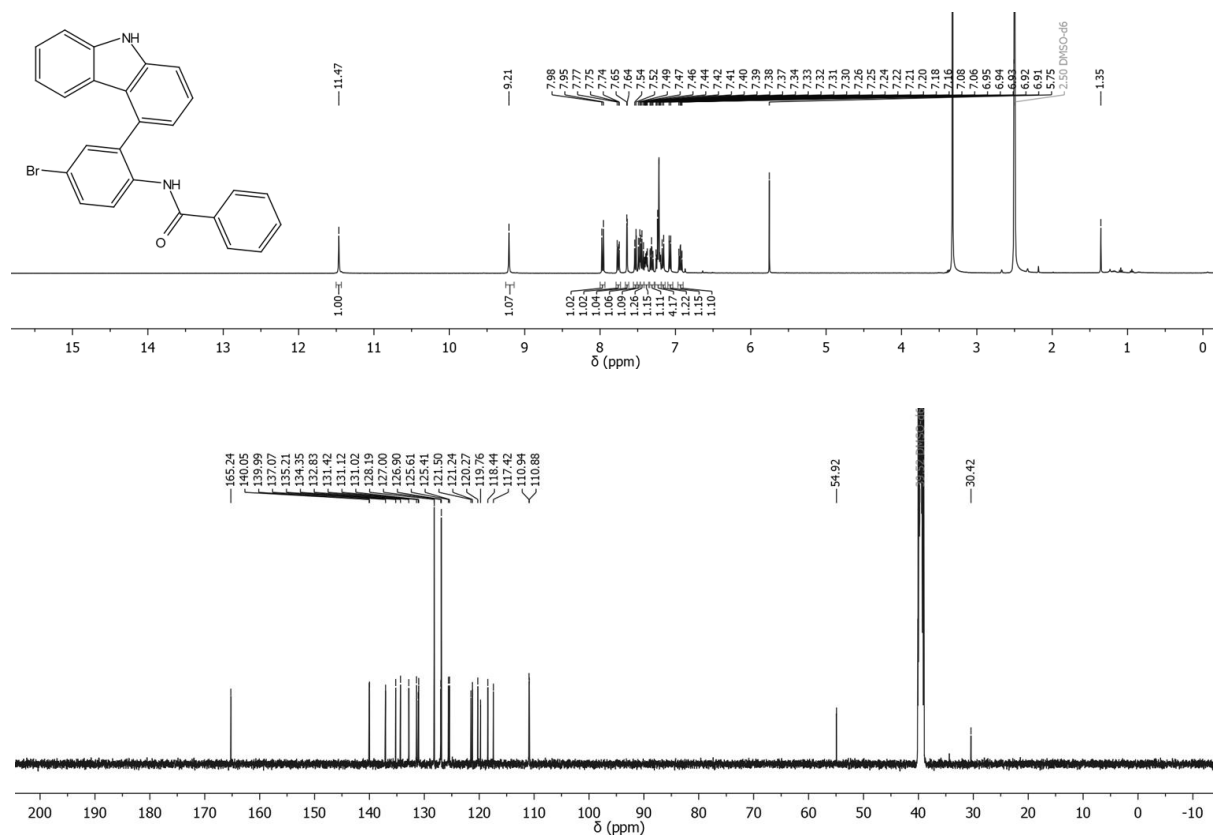
### Zur Synthese von Helicen-AIE-Konjugaten

### 4-Brom-2-(9H-carbazol-4-yl)anilin (72)

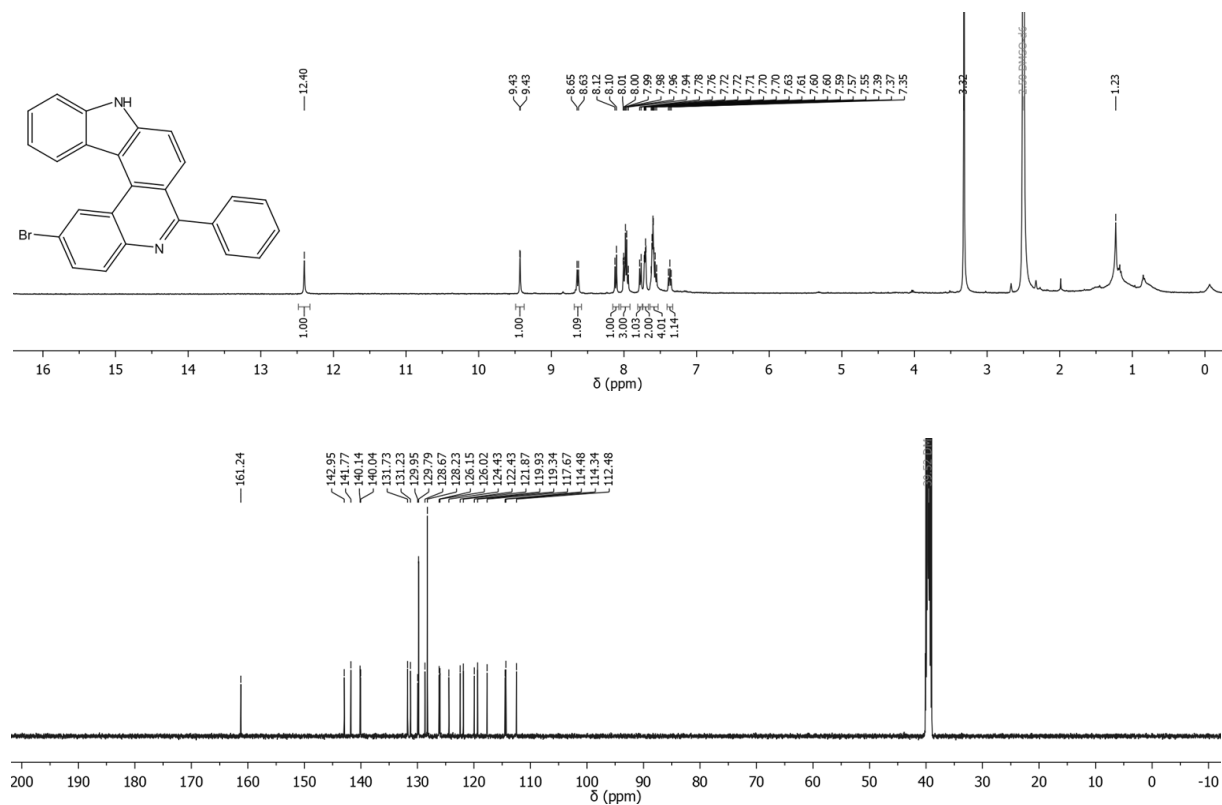


## 6. Appendix

### ***N*-(4-Brom-2-(9*H*-carbazol-4-yl)phenyl)benzamid (73)**

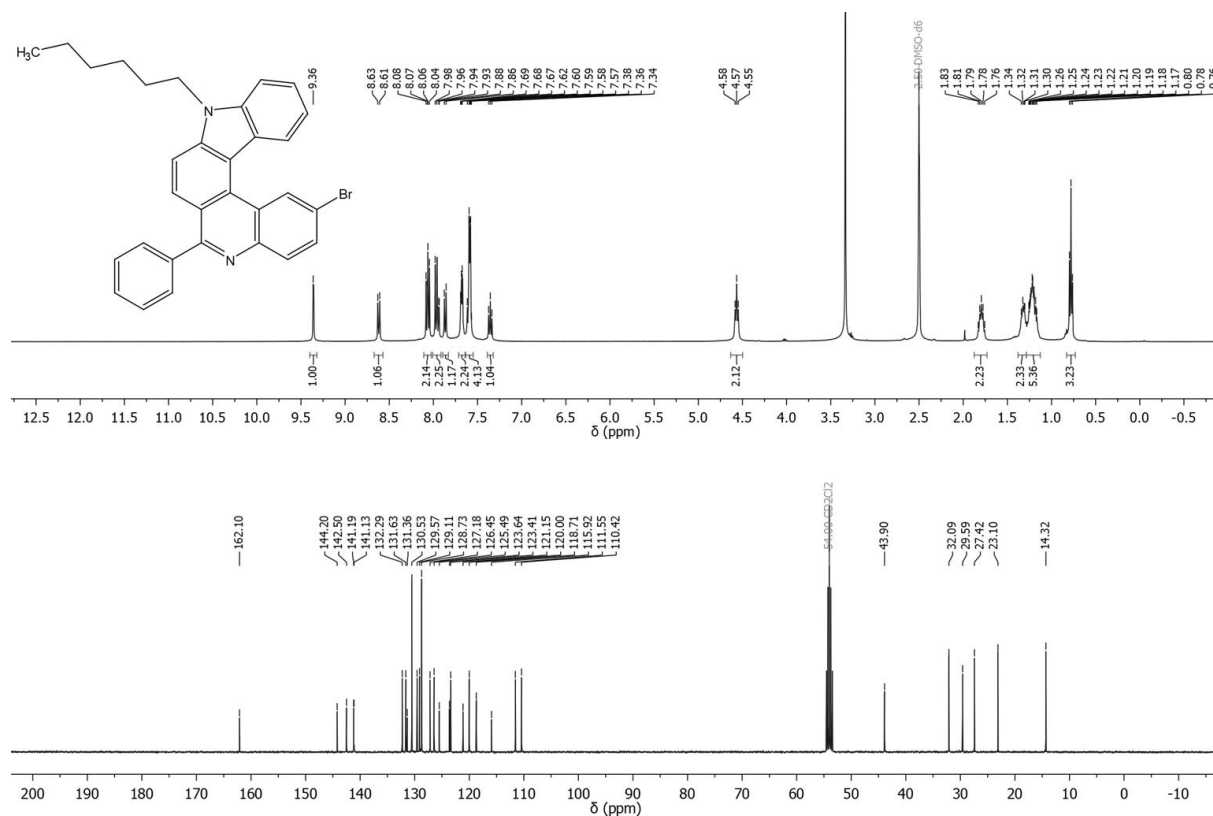


### **2-Brom-6-phenyl-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (74)**

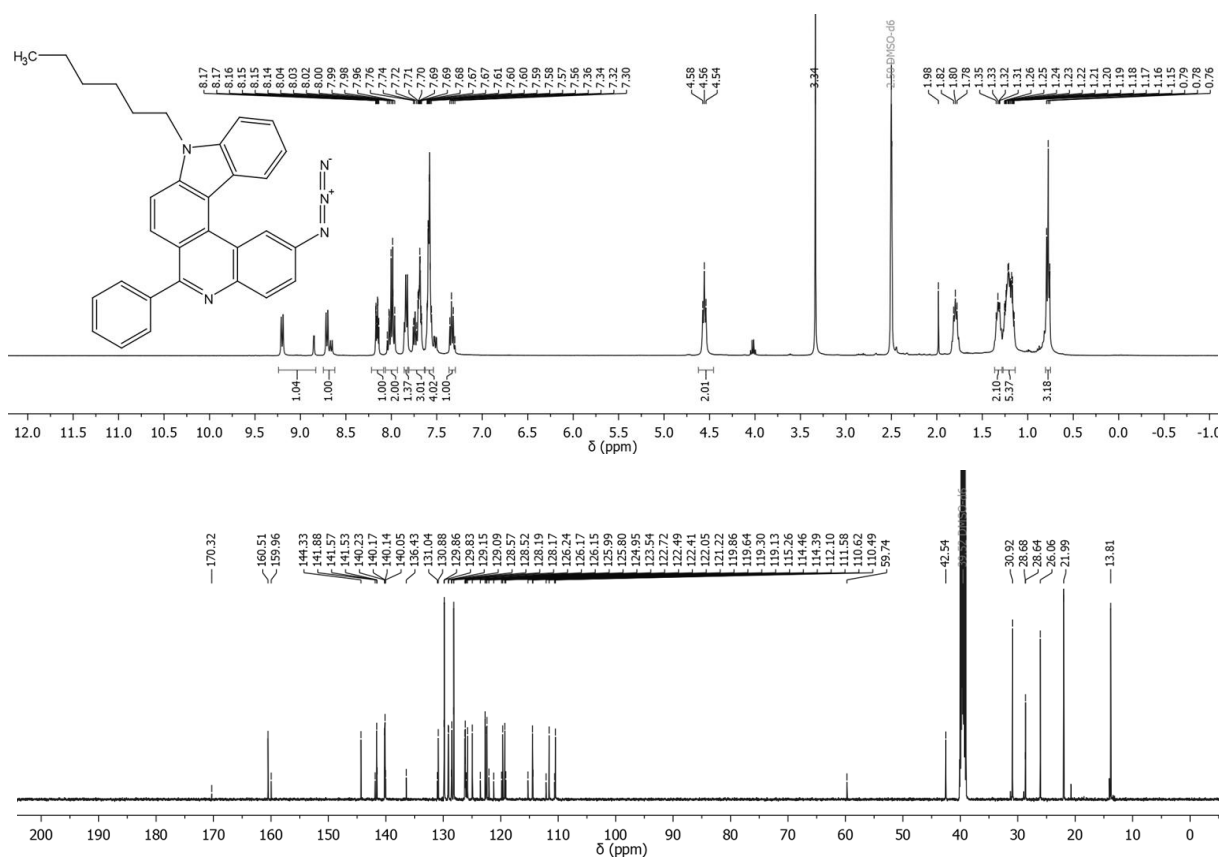


## 6. Appendix

### 2-Brom-9-hexyl-6-phenyl-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (75)



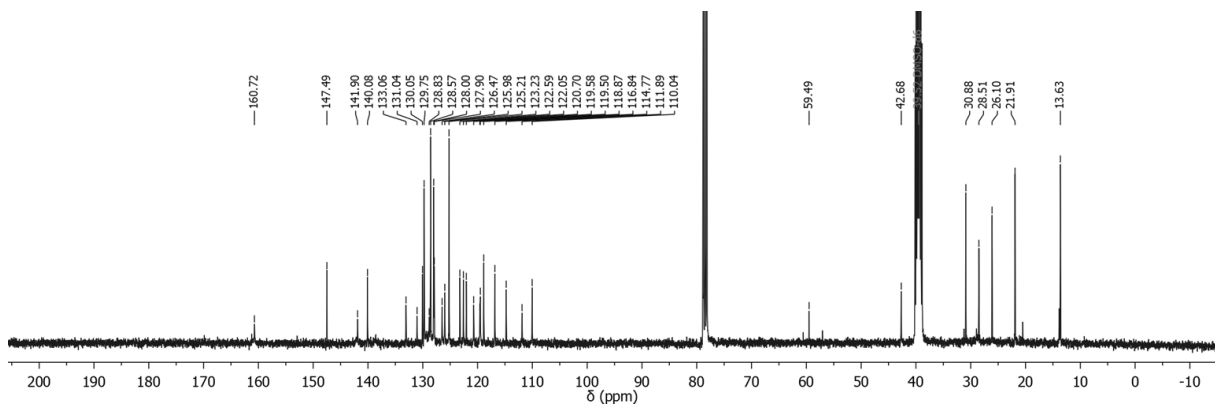
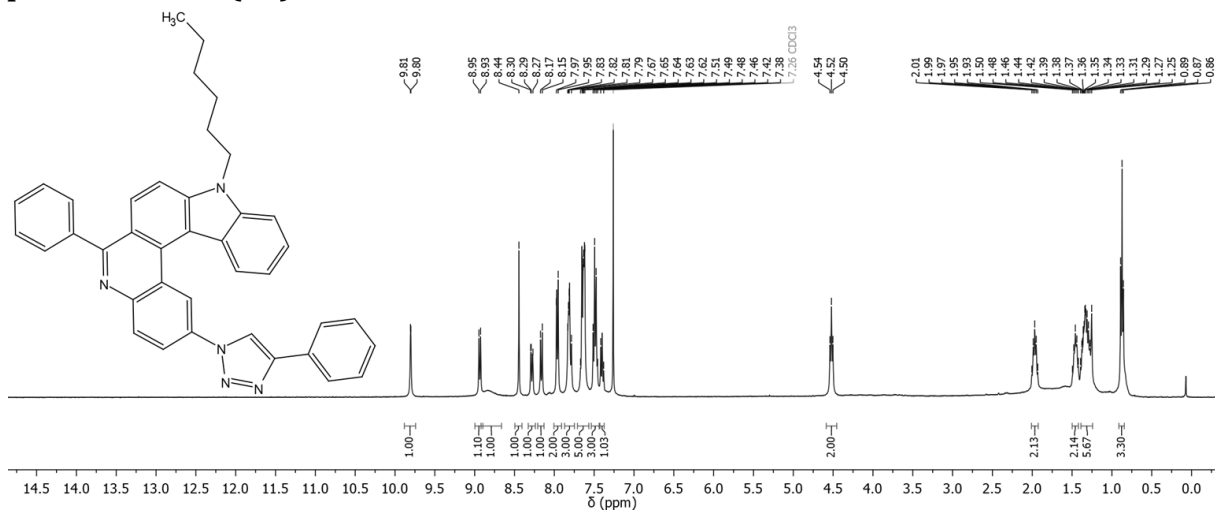
### 2-Azido-9-hexyl-6-phenyl-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (76)



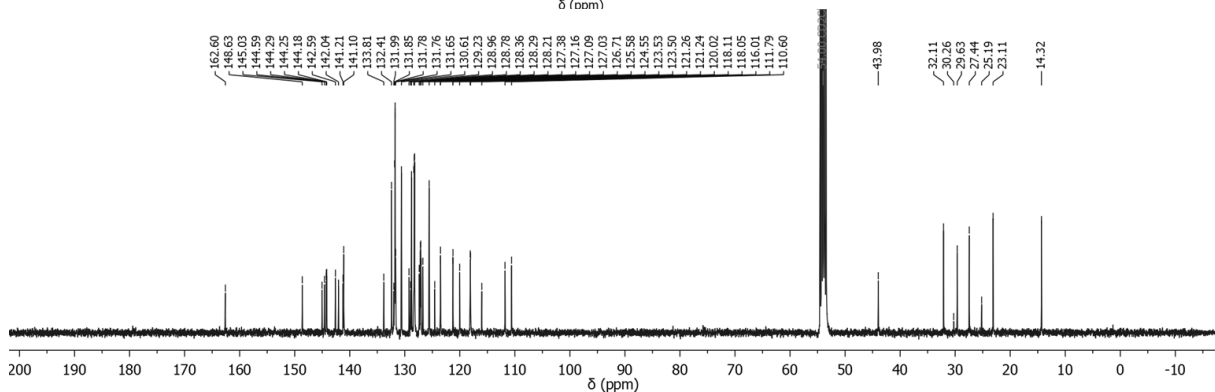
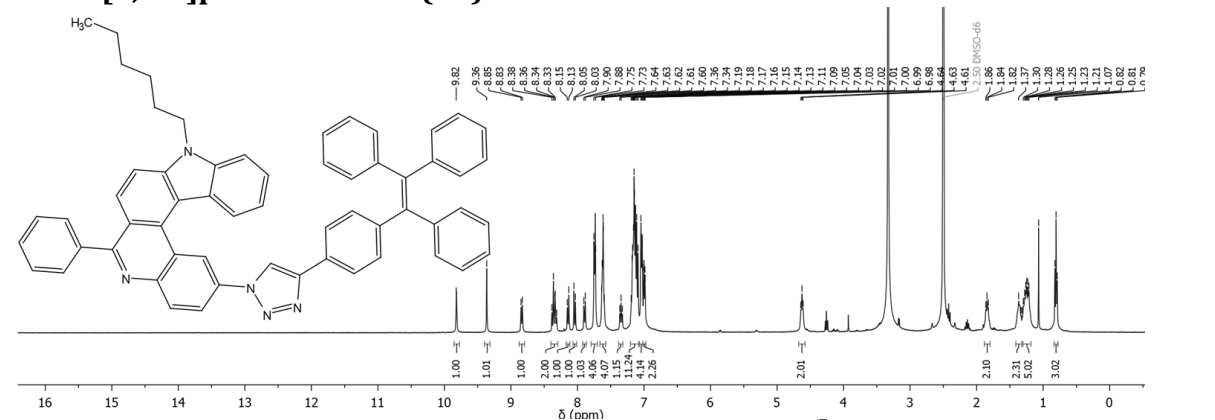


6. Appendix

**9-Hexyl-6-phenyl-2-(4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-9*H*-indolo[2,3-*k*]-phenanthridin (77)**

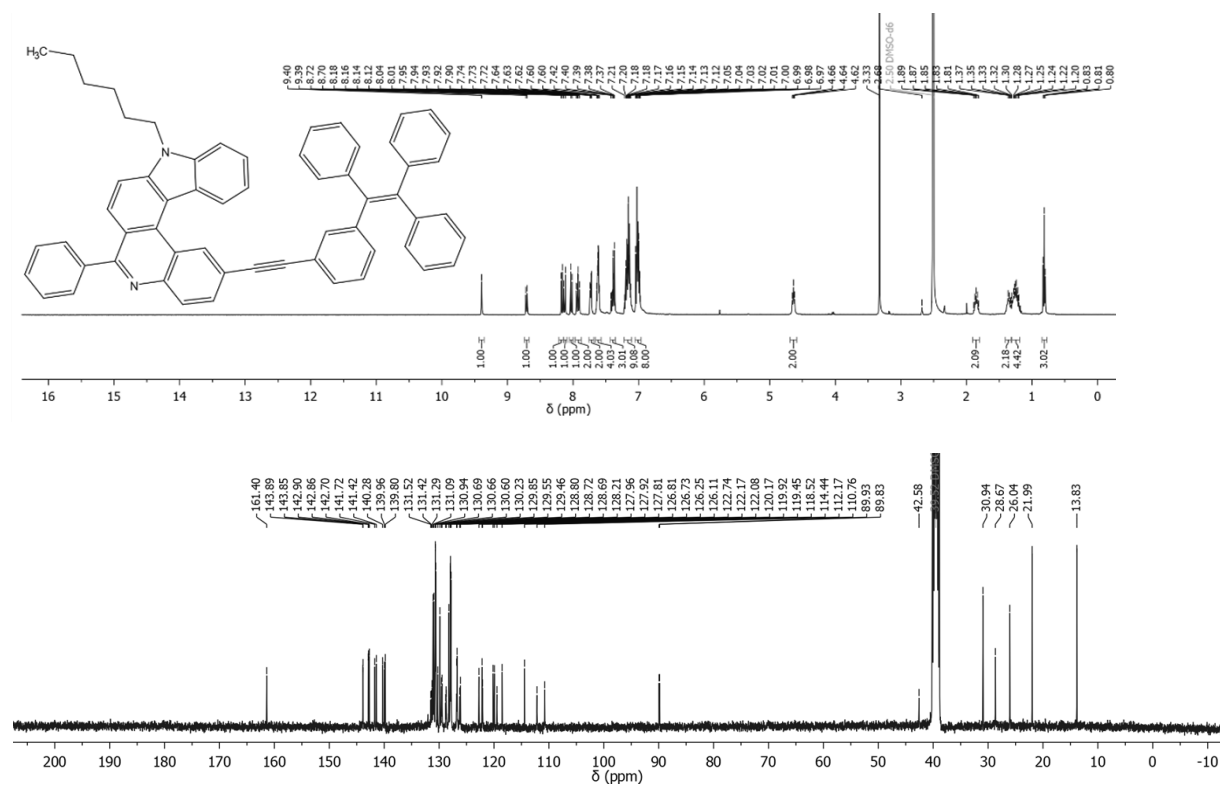


**9-Hexyl-6-phenyl-2-(4-(4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (78)**



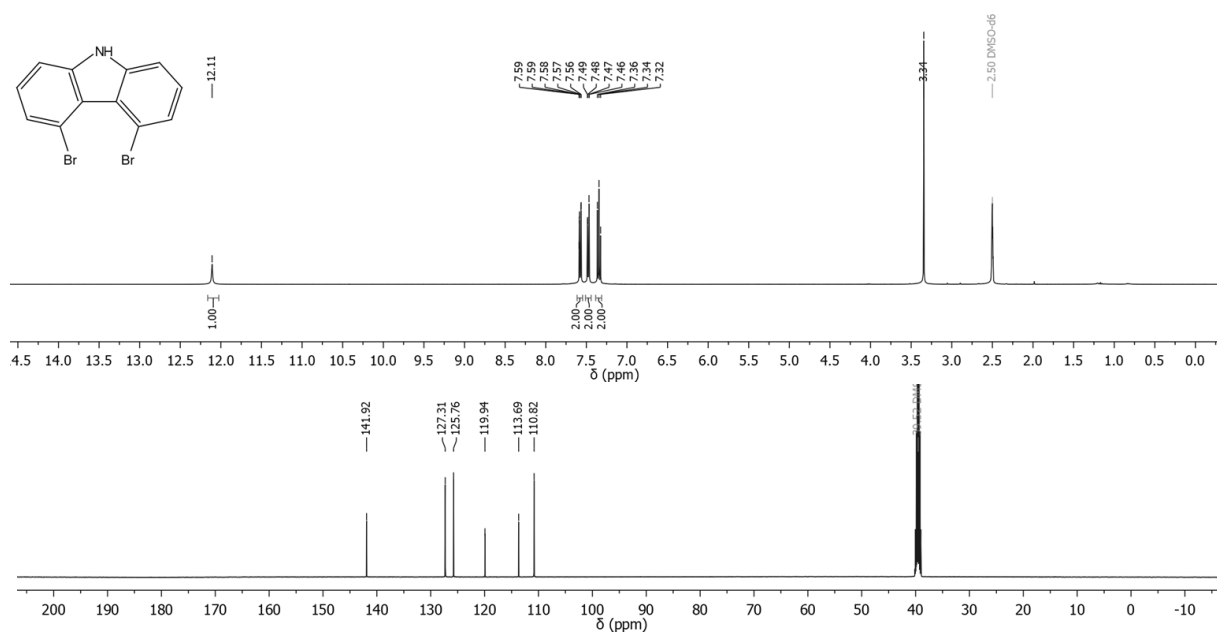
## 6. Appendix

### 9-Hexyl-6-phenyl-2-((3-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)ethynyl)-9H-indolo[2,3-k]-phenanthridin (79)



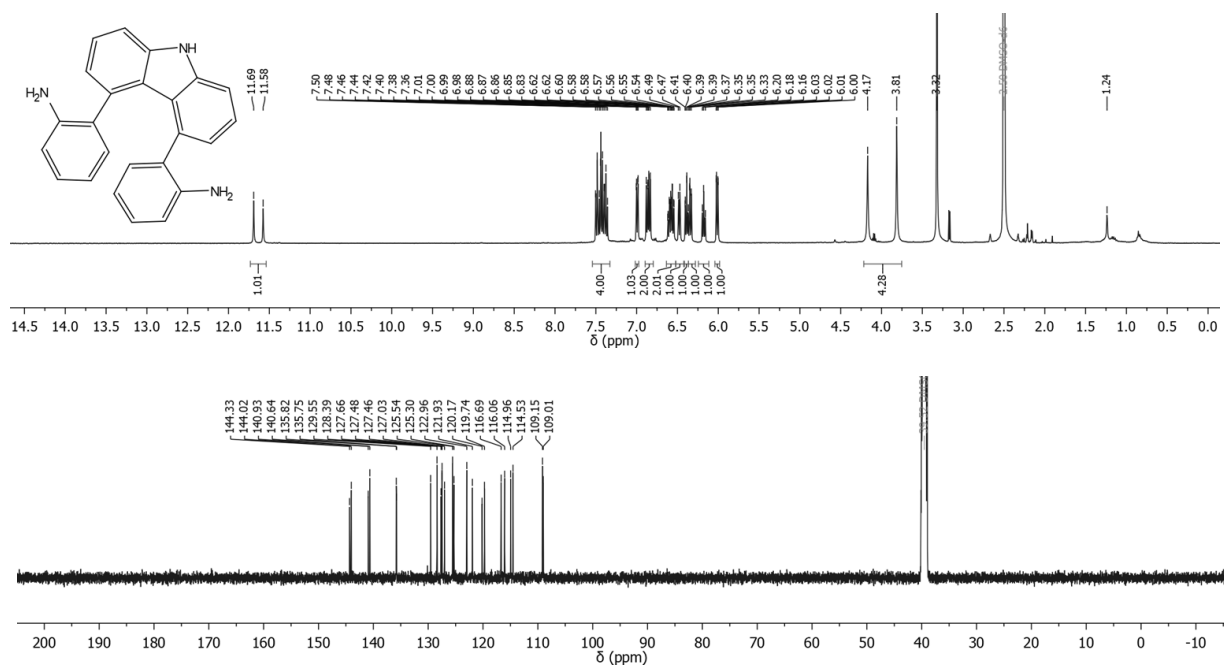
### Zur Synthese von [7]Helicenen

#### 4,5-Dibrom-9H-carbazol (92b)

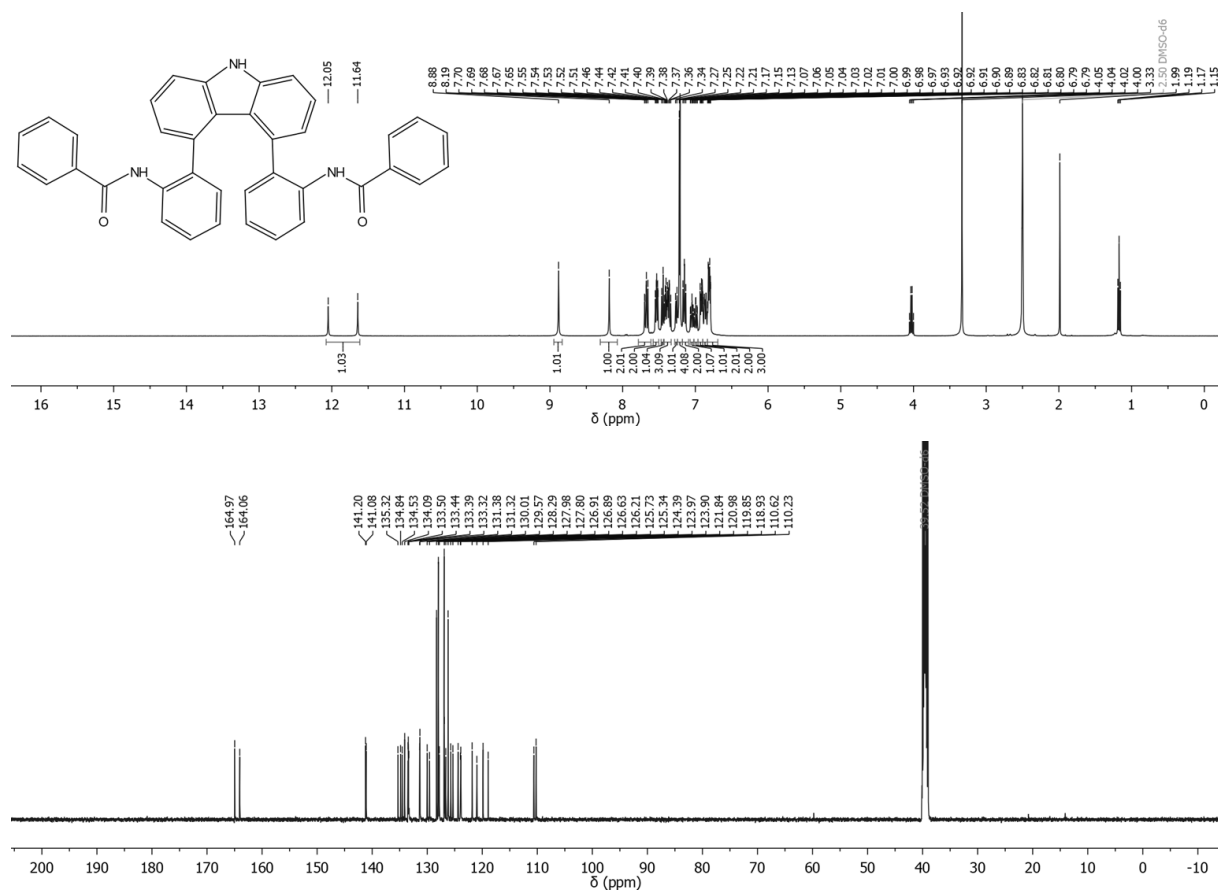


## 6. Appendix

### 2,2'-(9*H*-Carbazol-4,5-diyl)dianilin (93)

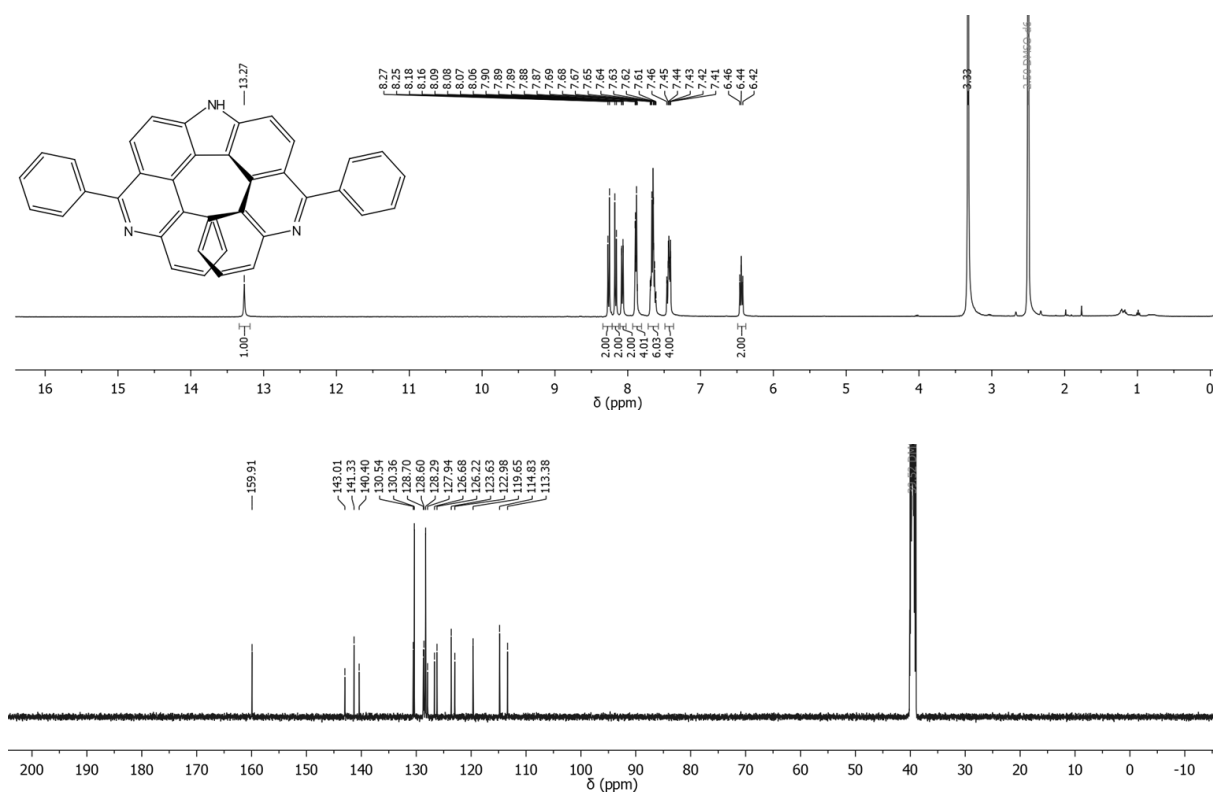


### *N,N'*-((9*H*-Carbazol-4,5-diyl)bis(2,1-phenylen))dibenzamid (94)

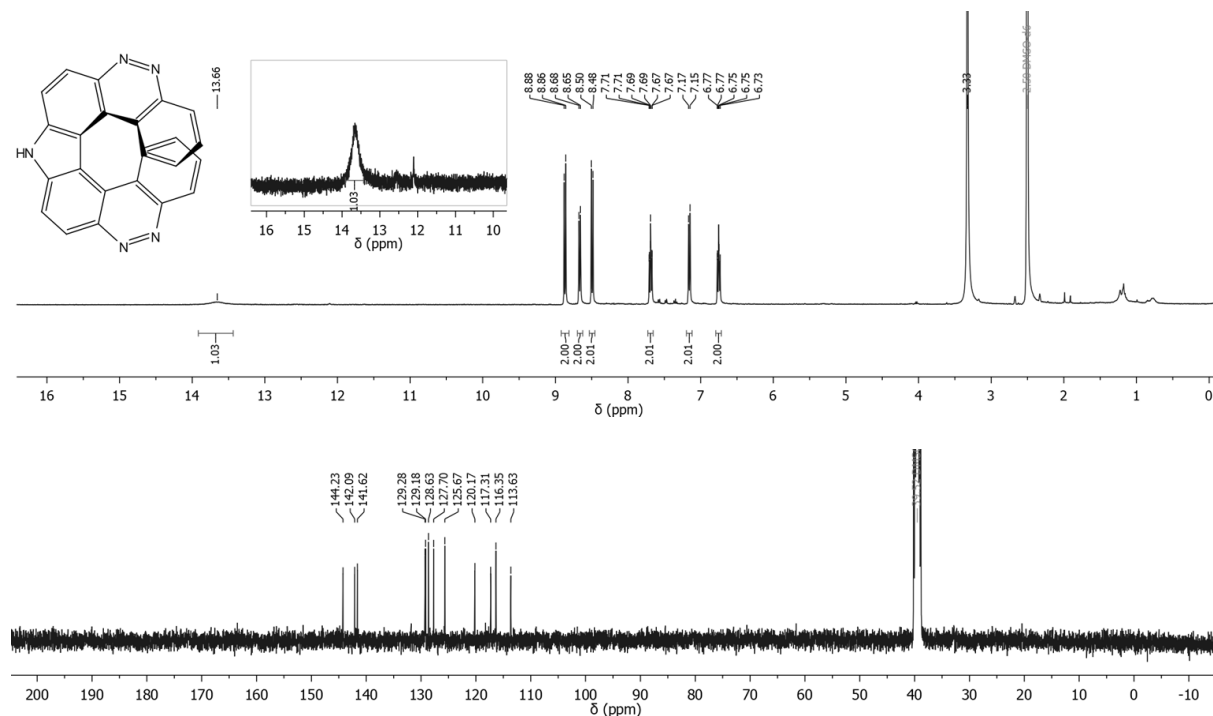


## 6. Appendix

### 6,12-Diphenyl-9H-pyrrolo[2,3-k:5,4-k']diphenanthridin (95)

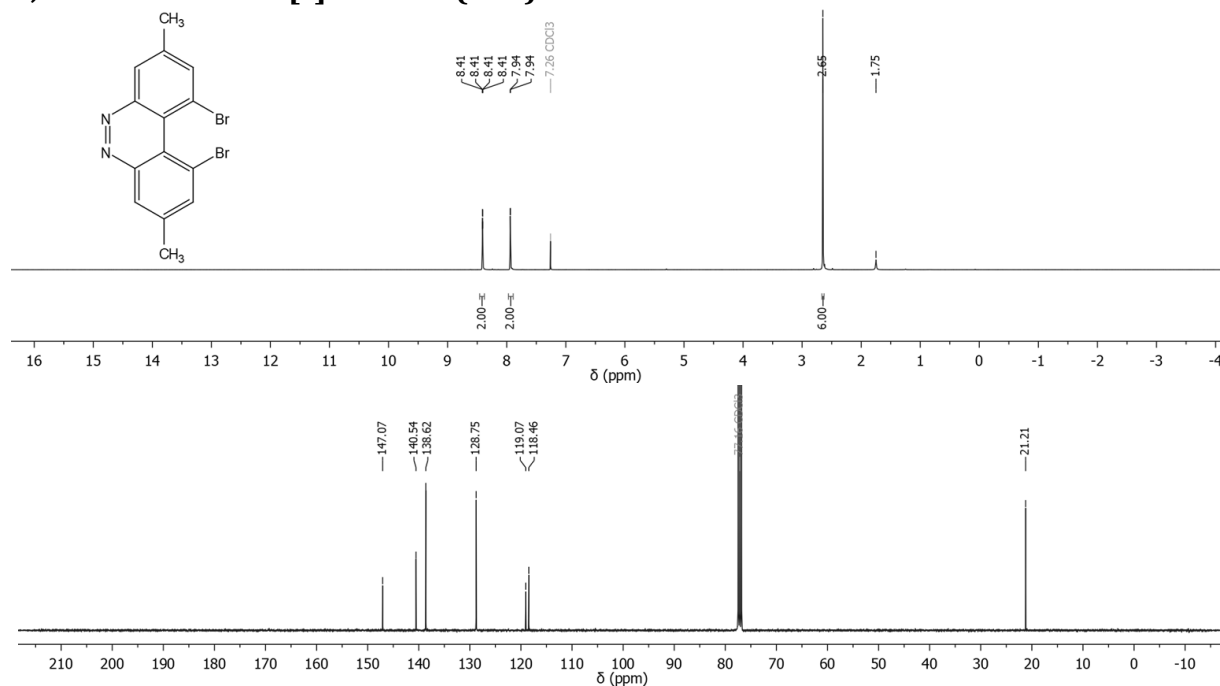


### 9-H-Dicinnolino[3,4-c:4',3'-g]carbazol (96)



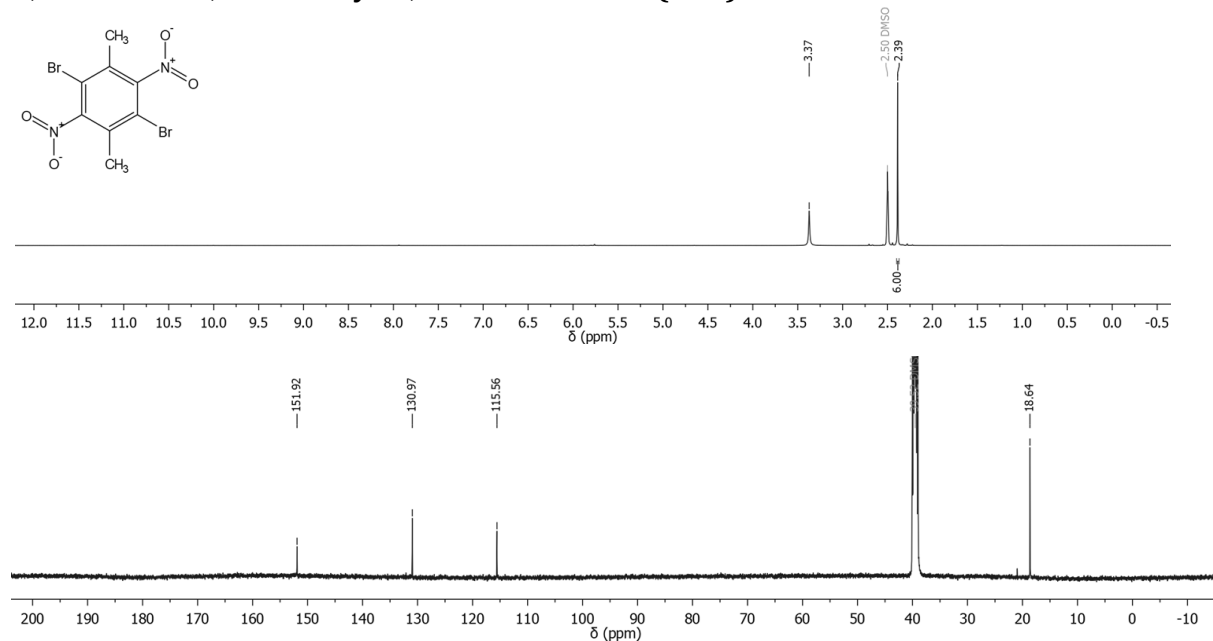
## 6. Appendix

### 1,10-Dibrombenzo[*c*]cinnolin (101)

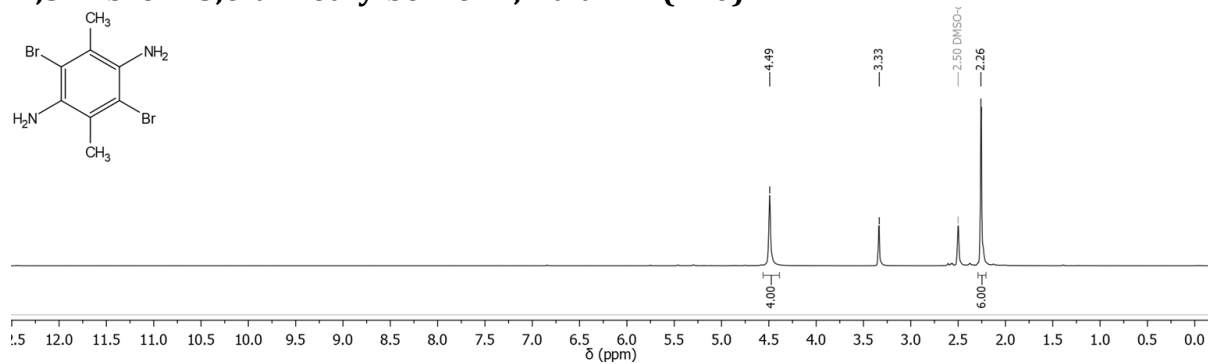


### Zur Synthese nichthelikaler Penta- und Heptacyclen

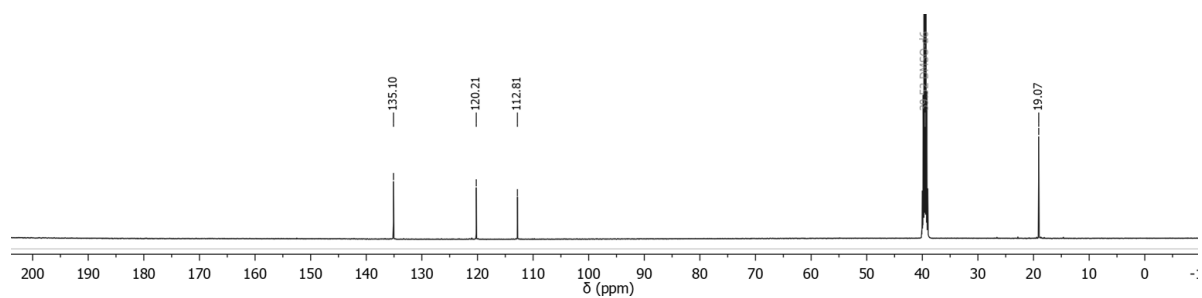
### 1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-3,6-dinitrobenzol (109)



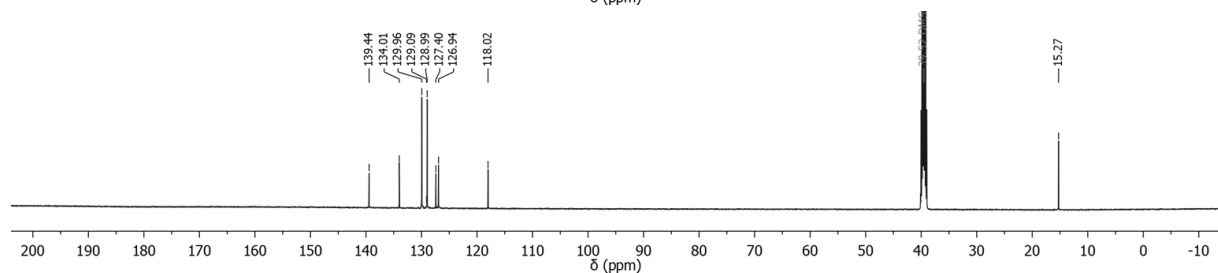
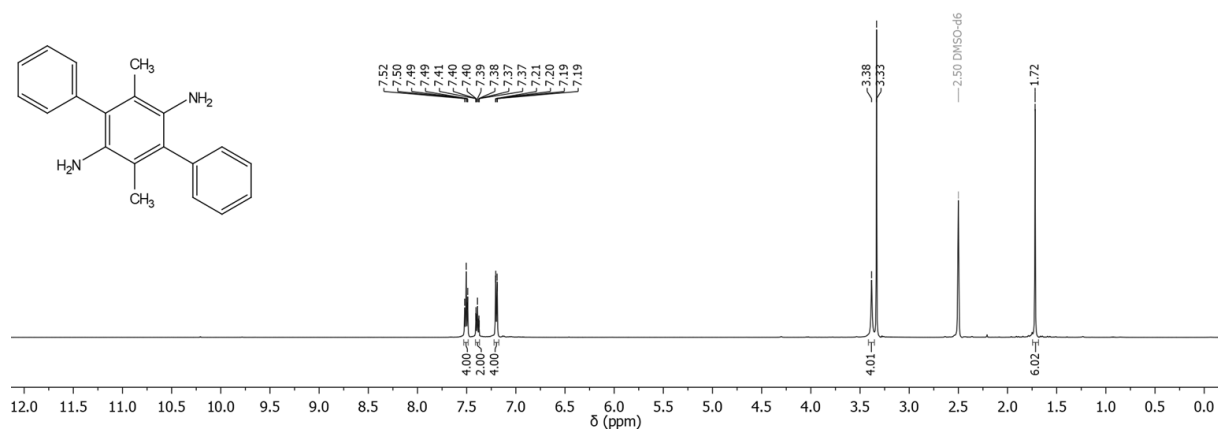
### 2,5-Dibrom-3,6-dimethylbenzol-1,4-diamin (110)



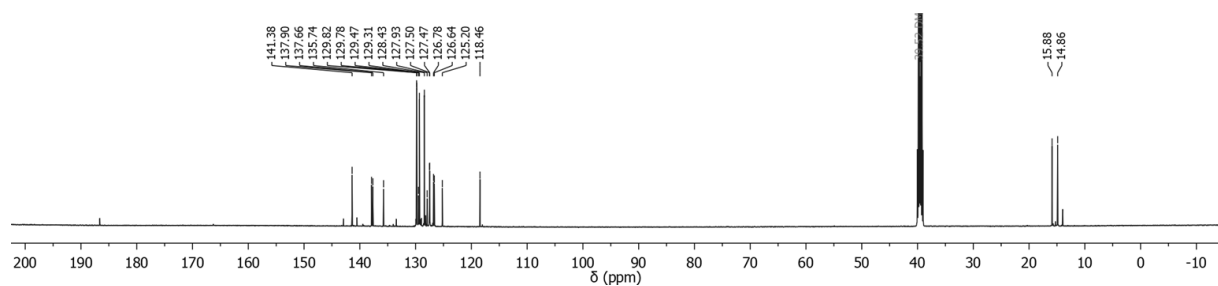
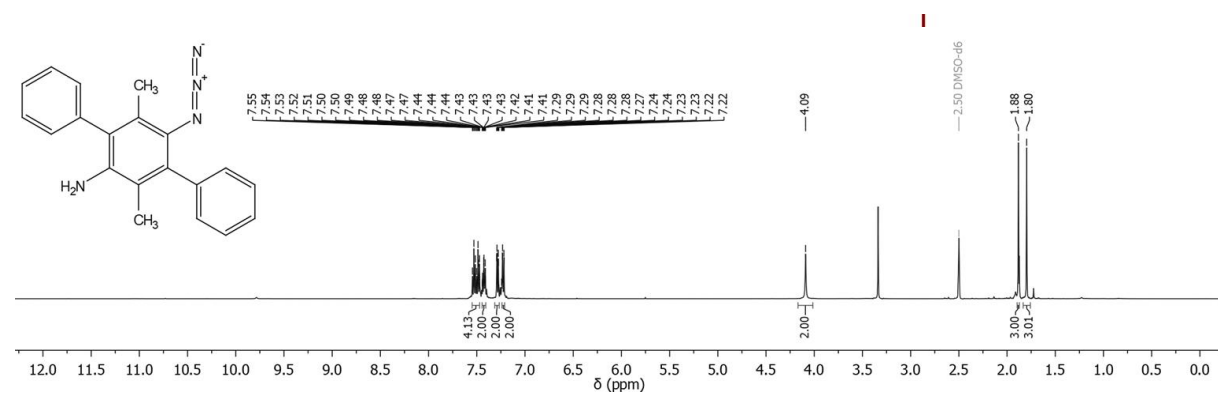
## 6. Appendix



### 3',6'-Dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diamin (111)

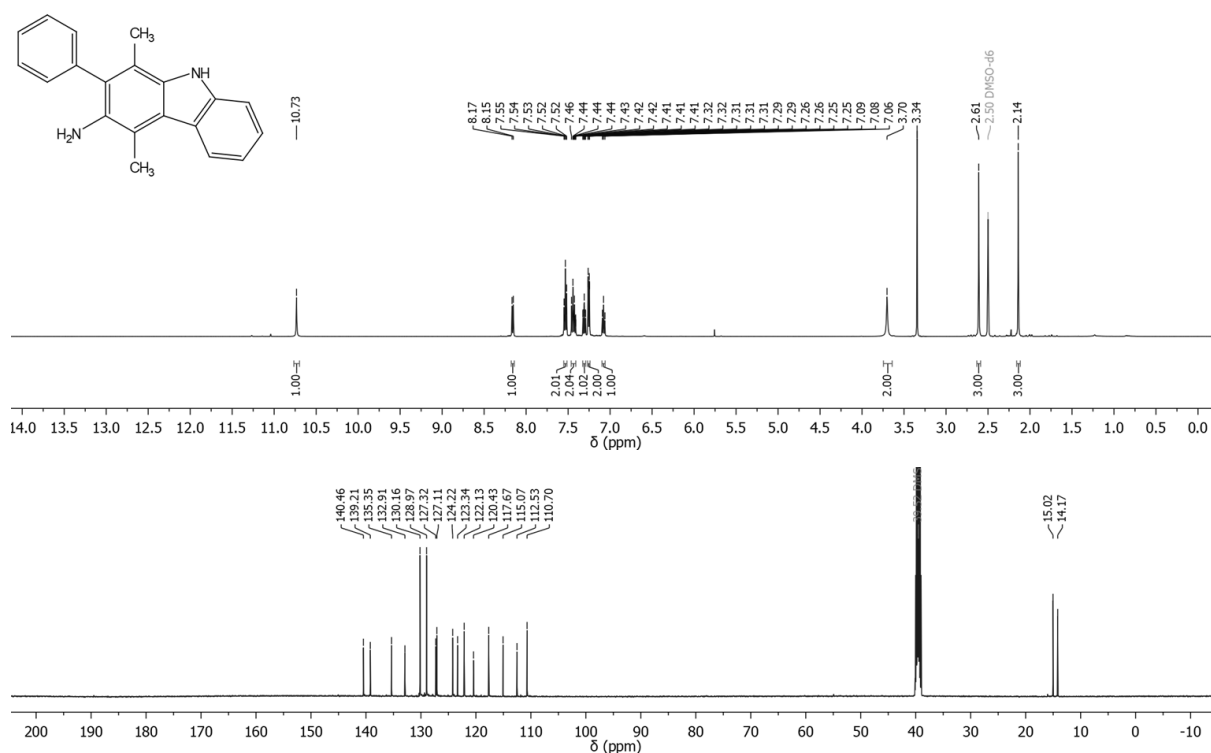


### 5'-Azido-3',6'-dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-amin (112)

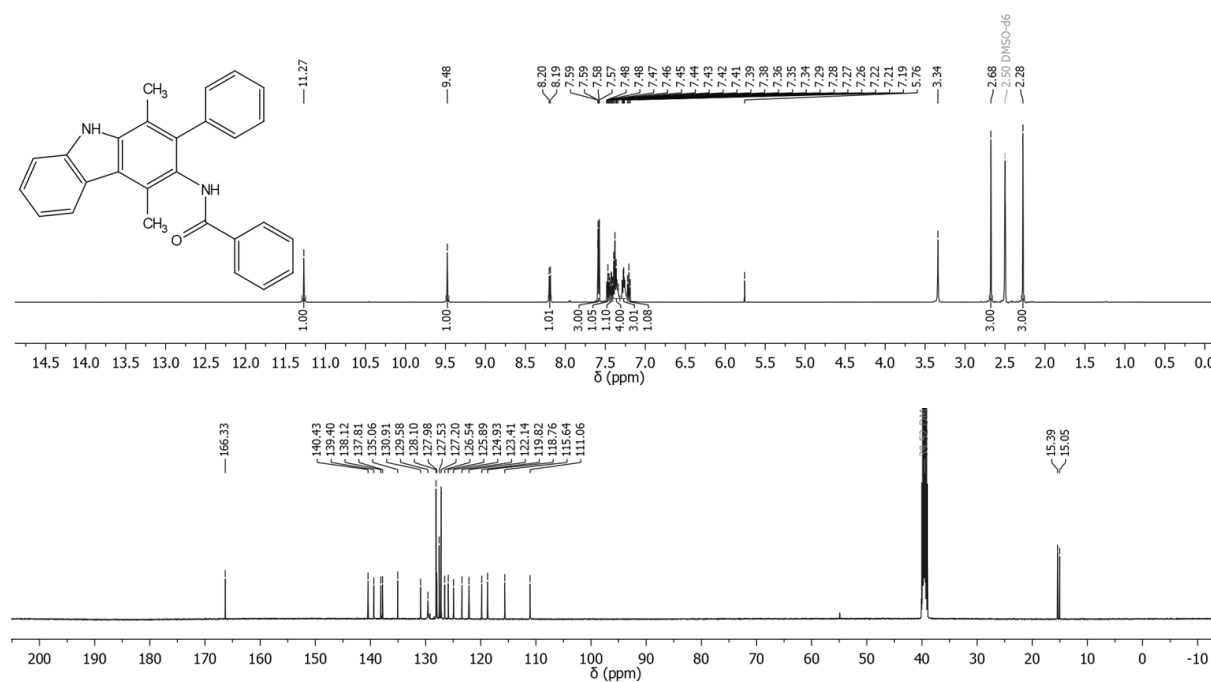


## 6. Appendix

### 1,4-Dimethyl-2-phenyl-9H-carbazol-3-amin (113)

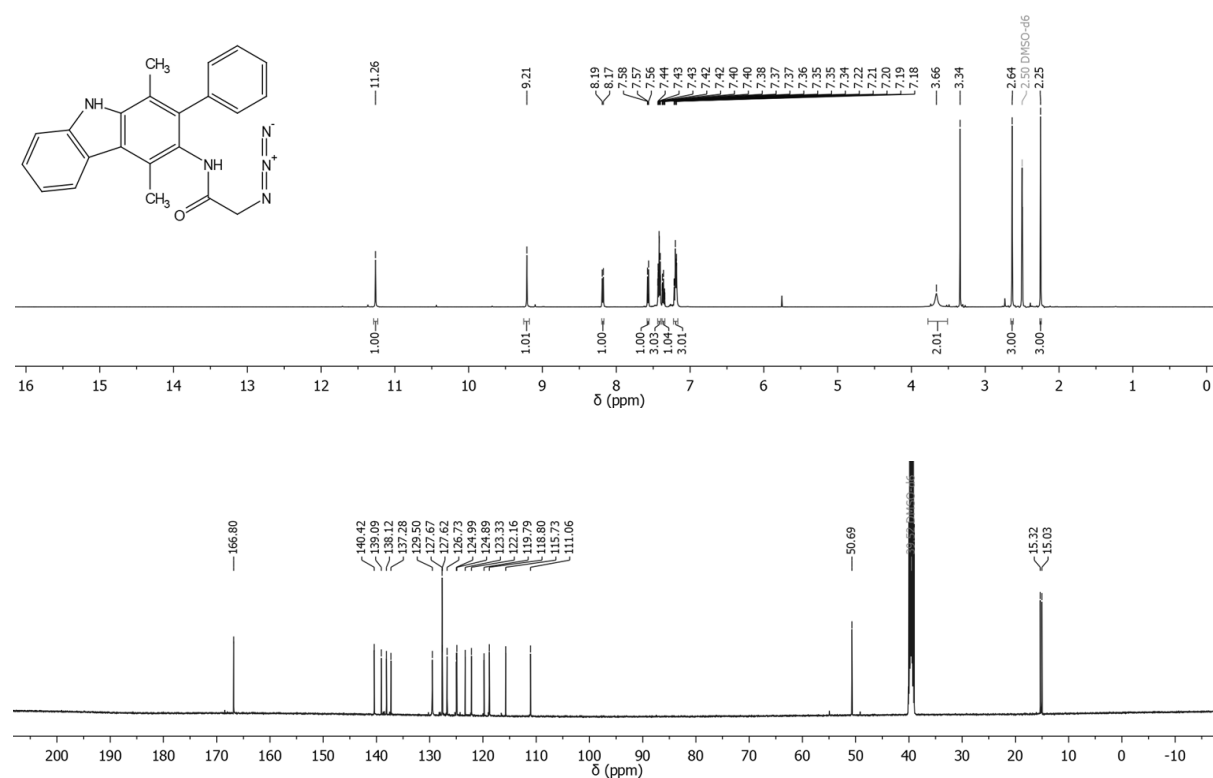


### N-(1,4-Dimethyl-2-phenyl-9H-carbazol-3-yl)benzamid (114a)

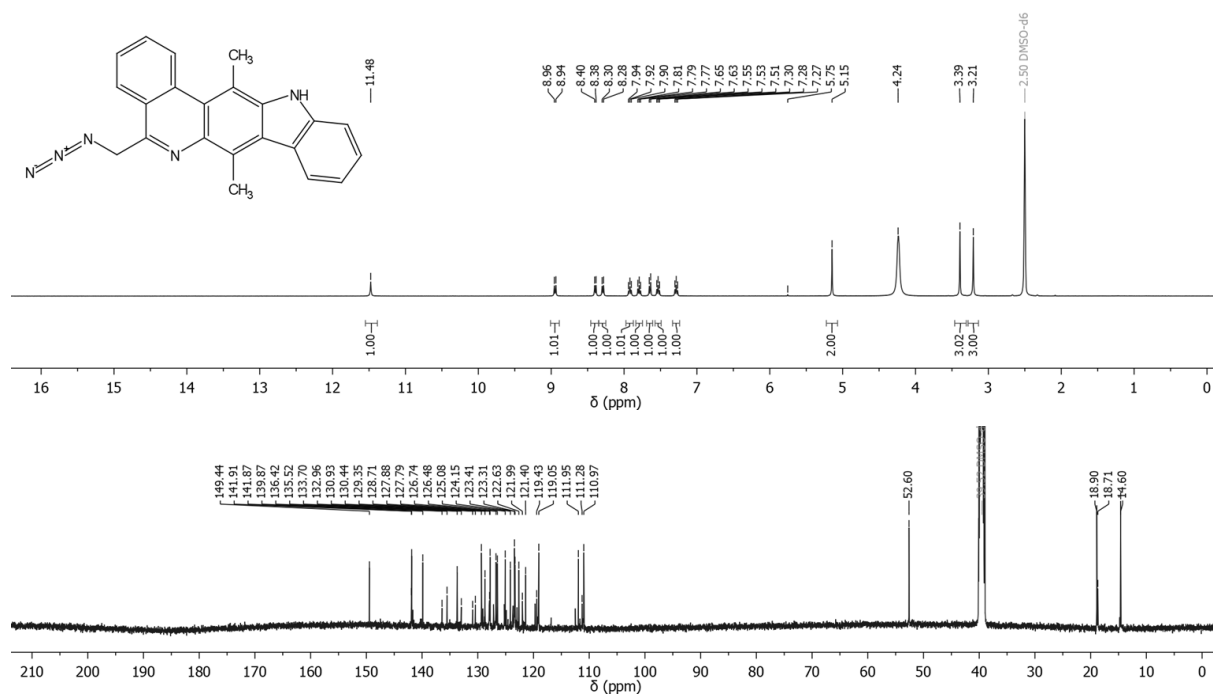


## 6. Appendix

### 2-Azido-*N*-(1,4-dimethyl-2-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)acetamid (114b)



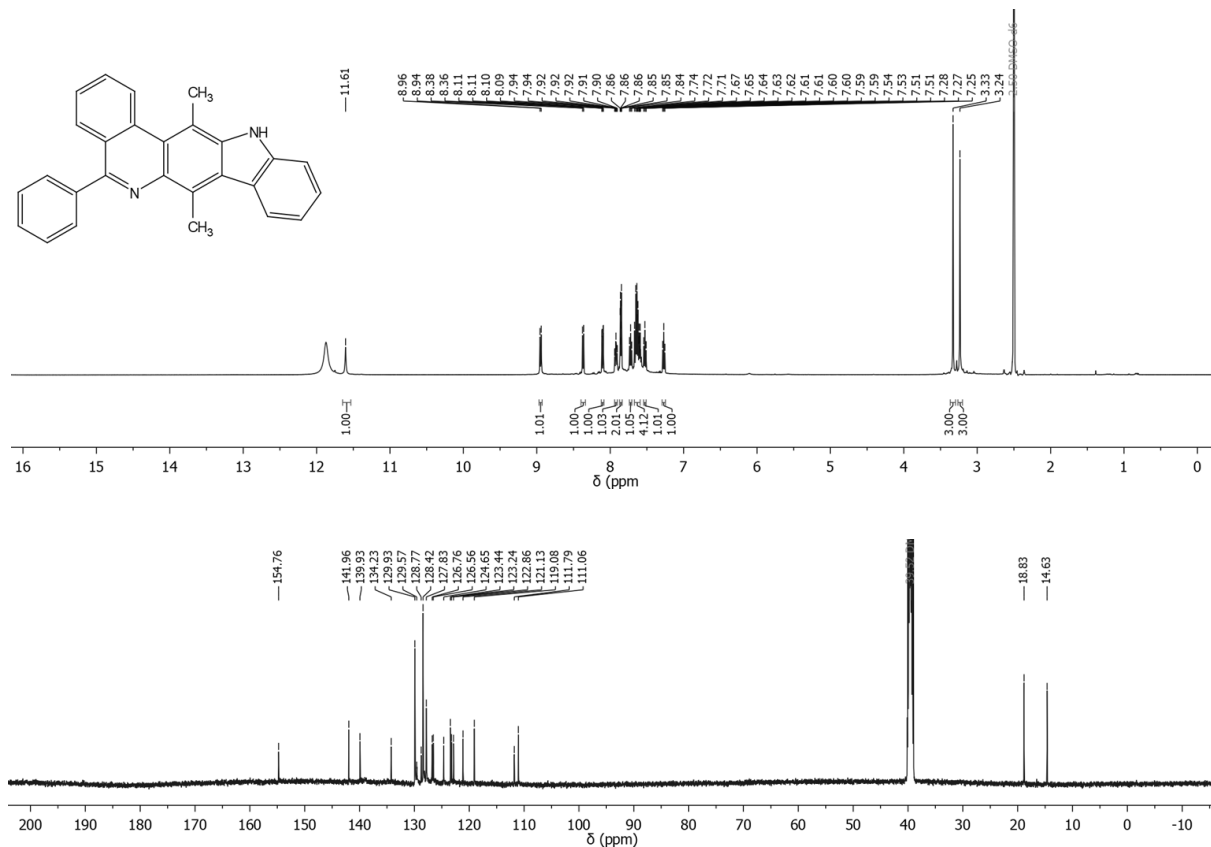
### 5-(Azidomethyl)-7,13-dimethyl-12*H*-indolo[2,3-*b*]phenanthridin (115a)



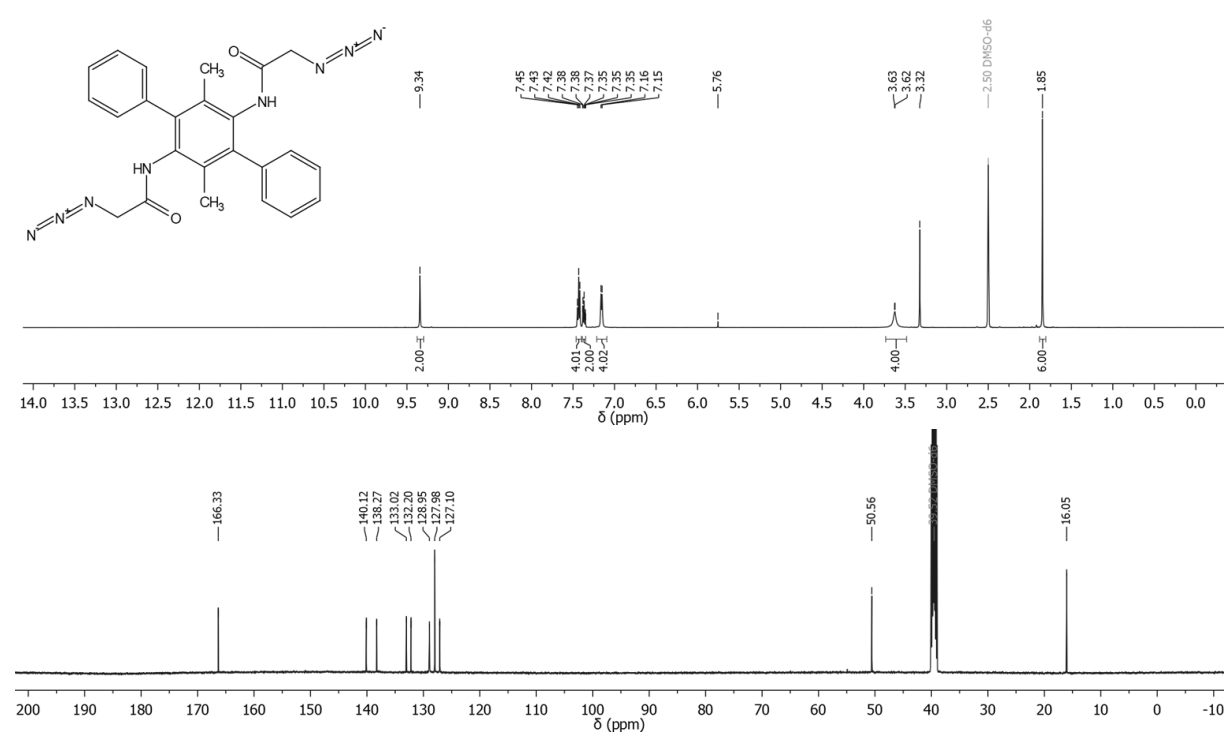


## 6. Appendix

### 7,13-Dimethyl-5-phenyl-12*H*-indolo[2,3-*b*]phenanthridin (115b)

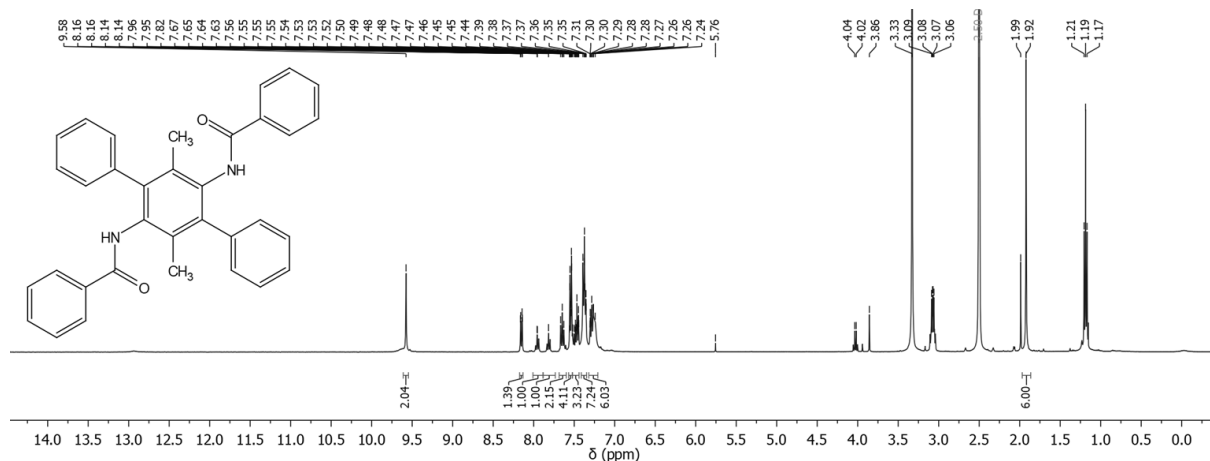


### *N,N'*-(3',6'-Dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diyl)bis(2-azidoacetamid) (116a)

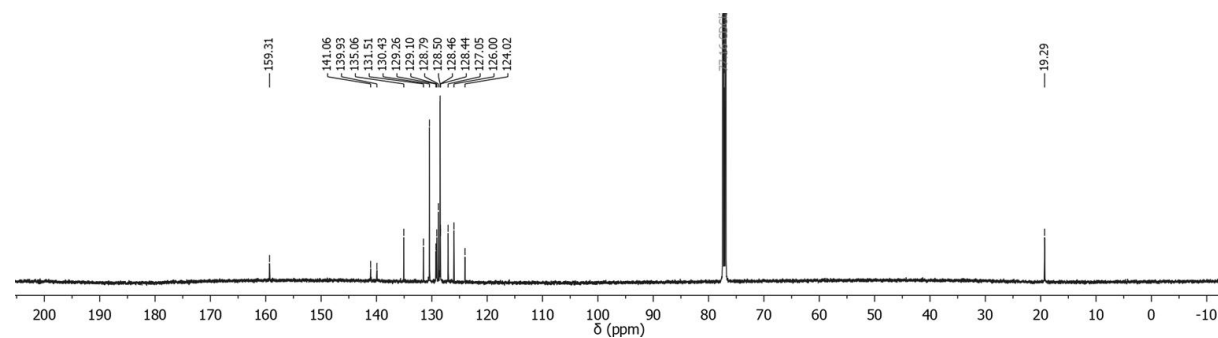
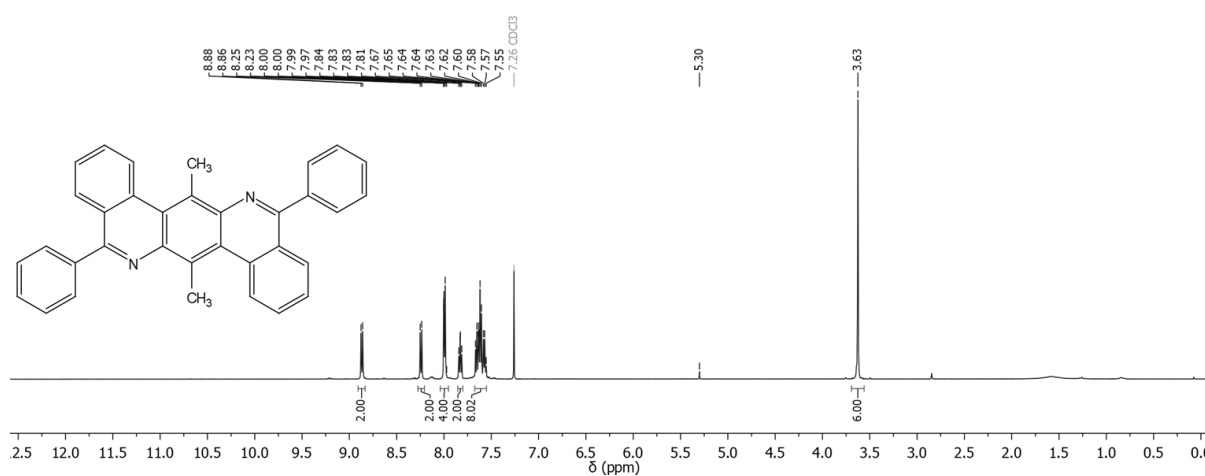


## 6. Appendix

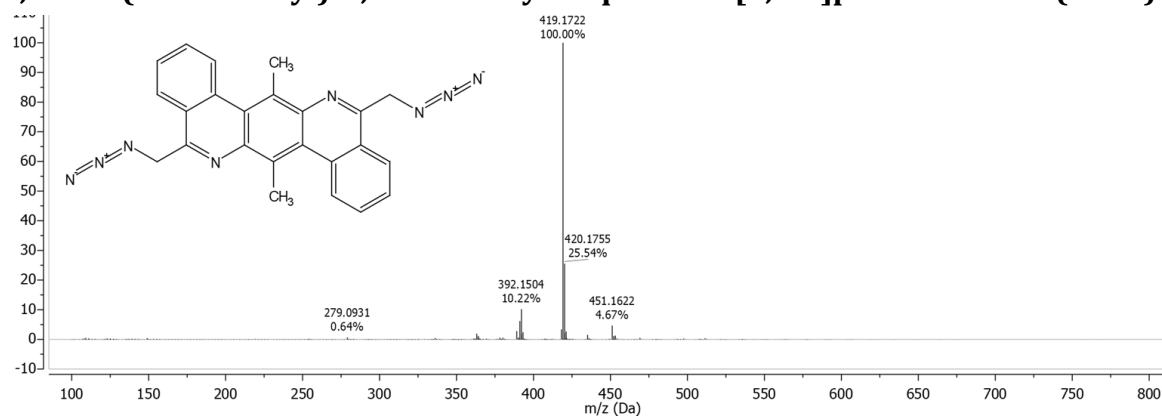
### *N,N'*-(3',6'-Dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',5'-diyl)dibenzamid (116b)



### 7,14-Dimethyl-5,12-diphenylisoquinolino[3,4-*b*]phenanthridin (117a)

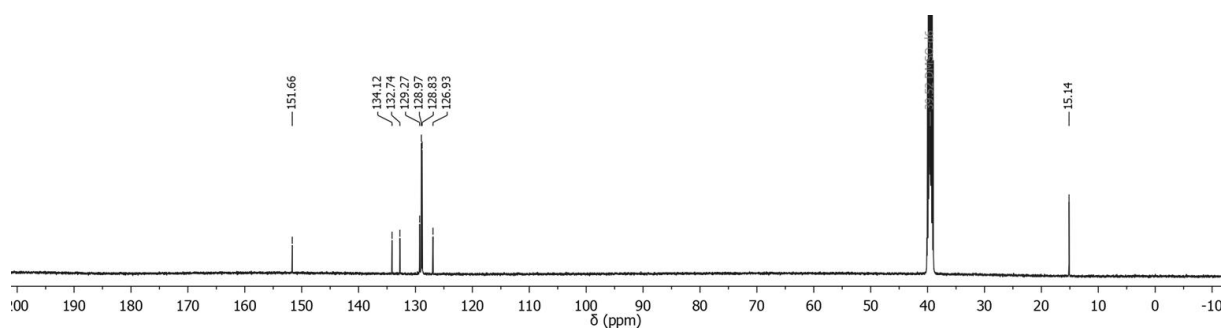
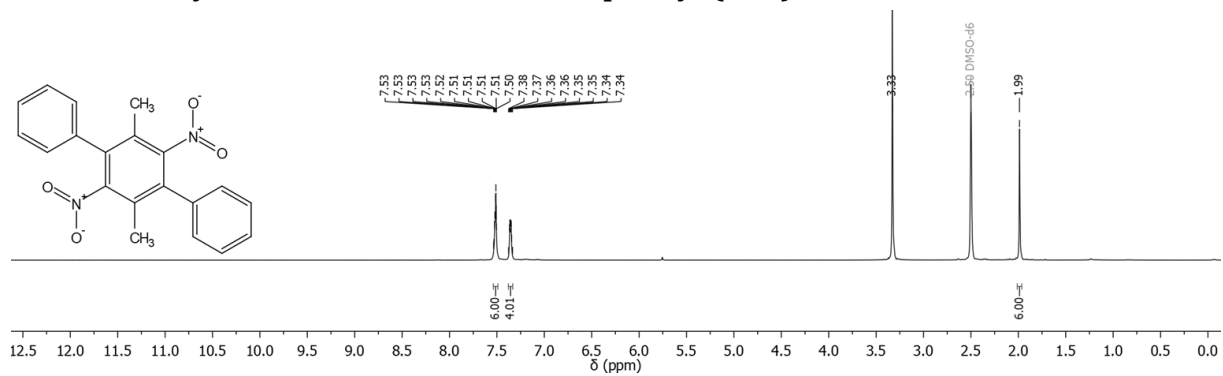


### 5,12-Bis(azidomethyl)-7,14-dimethylisoquinolino[3,4-*b*]phenanthridin (117b)

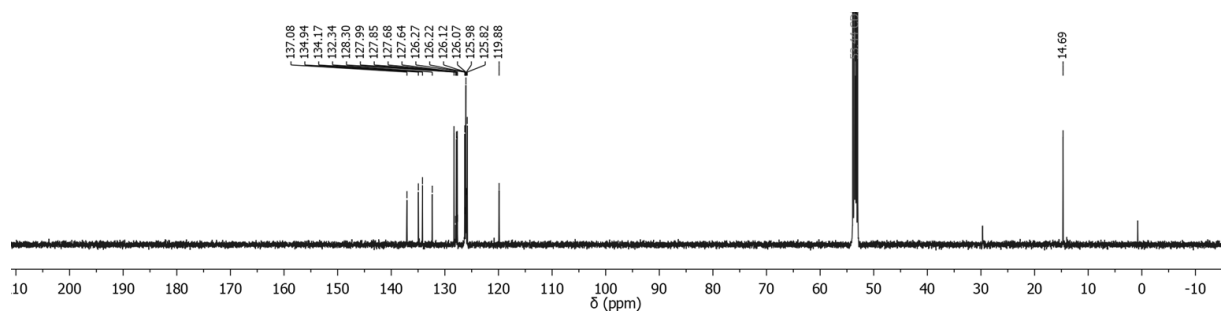
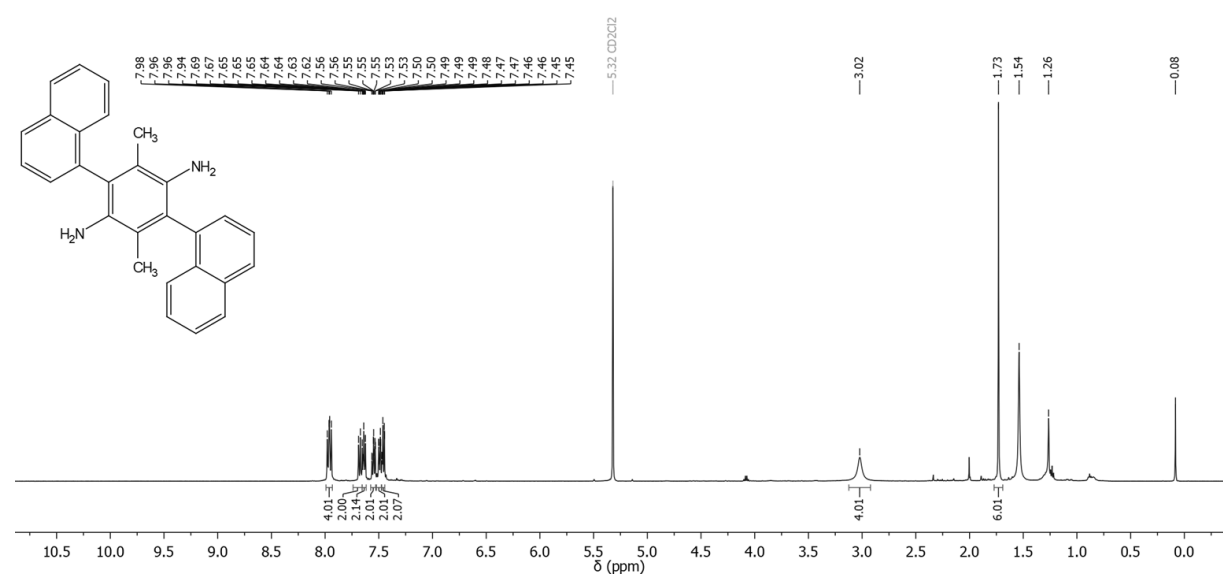


## 6. Appendix

### 2',5'-Dimethyl-3',6'-dinitro-1,1':4',1''-terphenyl (118)

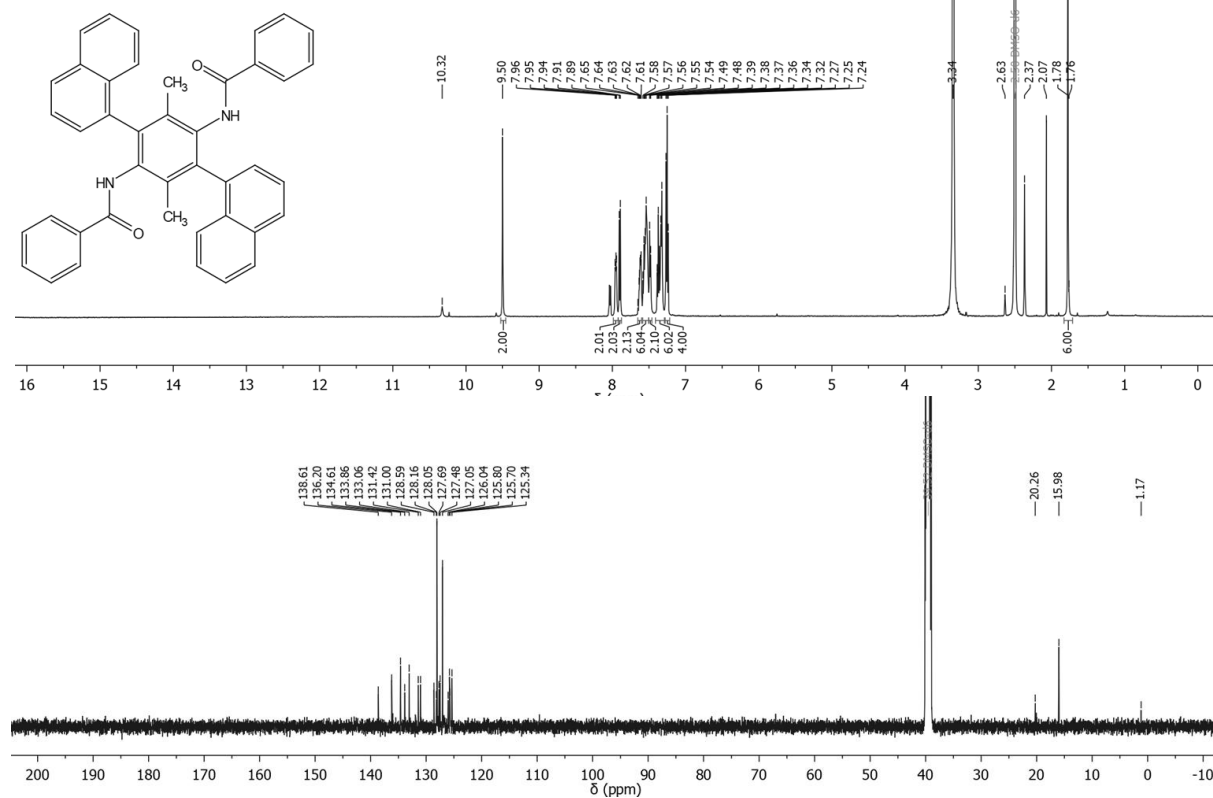


### 2,5-Dimethyl-3,6-di(naphthalen-1-yl)benzol-1,4-diamin (121)

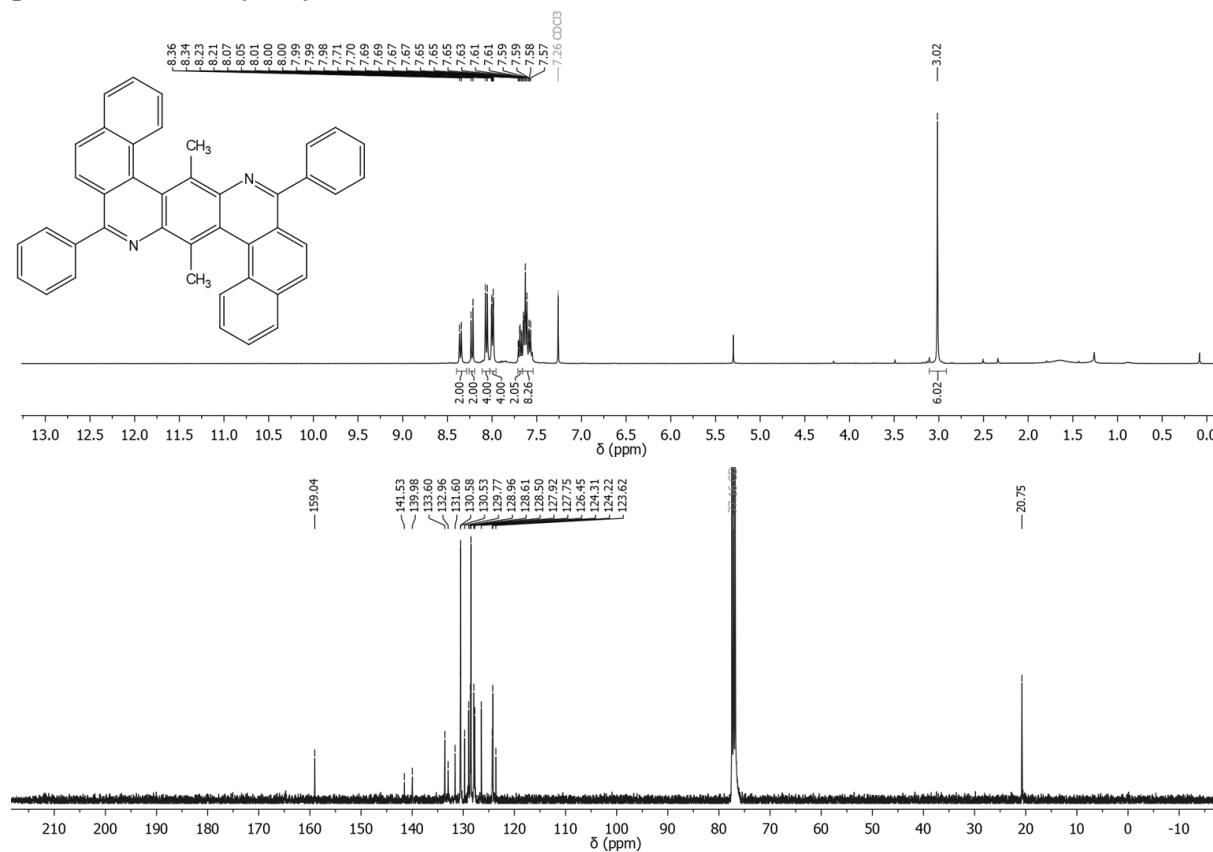


## 6. Appendix

### *N,N'*-(2,5-Dimethyl-3,6-di(naphthalen-1-yl)-1,4-phenylen)dibenzamid (122)



### 9,18-Dimethyl-7,16-diphenylbenzo[*k*]benzo[5,6]isoquinolino[3,4-*b*]phenanthridin (123)



## 6. Appendix

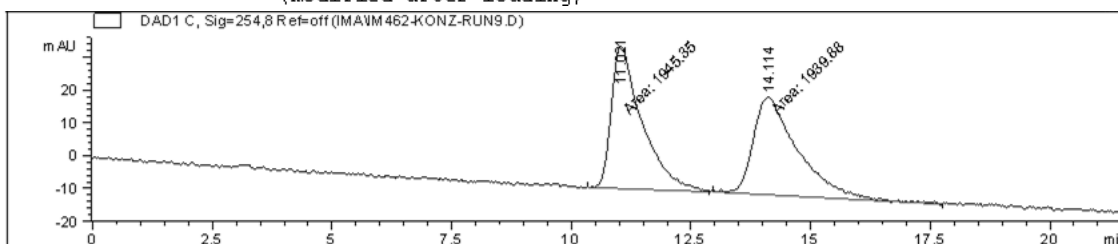
### 6.5. HPLC-Daten

#### 6,12-Diphenyl-9H-pyrrolo[2,3-k:5,4-k']diphenanthridin (95)

Data File D:\CHEM32\1\DATA\IMA\IM462-KONZ-RUN9.D

Sample Name: IM462-konz-run9

```
=====
Acq. Operator   : ComPlat                      Seq. Line :    1
Acq. Instrument : Instrument 1                  Location  : Vial 4
Injection Date  : 7/10/2025 7:59:58 AM         Inj       :    1
                                                Inj Volume: 5 µl
Different Inj Volume from Sequence ! Actual Inj Volume : 1 µl
Acq. Method     : D:\CHEM32\1\METHODS\AMYSA_90NHEX_10IPROH_12_60MIN.M
Last changed    : 7/10/2025 7:57:31 AM by ComPlat
Analysis Method : D:\CHEM32\1\METHODS\AMYSA_95NHEX_05IPROH_1-30MIN.M
Last changed    : 9/10/2025 5:19:58 PM by ComPlat
                (modified after loading)
=====
```



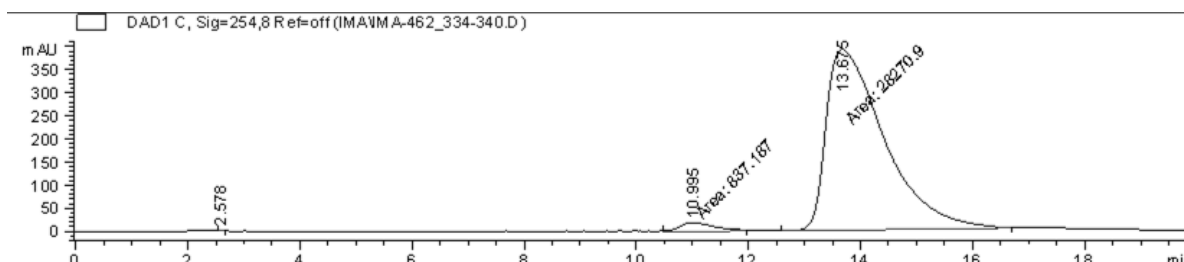
#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	11.021	1945.3	43.7	0.7416	50.070	0.408
2	14.114	1939.9	30.1	1.0738	49.930	0.494

#### Enantiomerenangereicherte Fraktion 2

Data File D:\CHEM32\1\DATA\IMA\IMA-462\_334-340.D

Sample Name: IMA-462\_3.34-3.40

```
=====
Acq. Operator   : ComPlat                      Seq. Line :    1
Acq. Instrument : Instrument 1                  Location  : Vial 6
Injection Date  : 7/11/2025 4:35:40 PM         Inj       :    1
                                                Inj Volume: 5 µl
Acq. Method     : D:\CHEM32\1\METHODS\AMYSA_90NHEX_10IPROH_12_60MIN.M
Last changed    : 7/11/2025 2:00:47 PM by ComPlat
Analysis Method : D:\CHEM32\1\METHODS\AMYSA_95NHEX_05IPROH_1-30MIN.M
Last changed    : 9/10/2025 5:19:58 PM by ComPlat
                (modified after loading)
=====
```

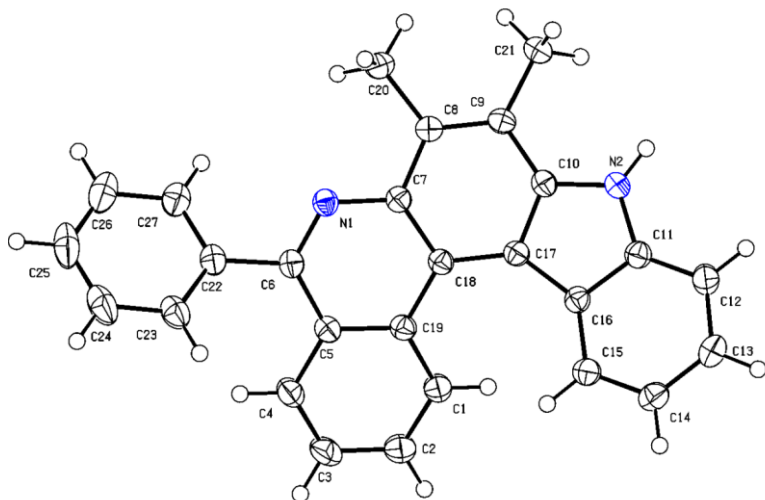


#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	2.578	7.2	1.8	0.0583	0.025	0.763
2	10.995	837.2	19.6	0.7128	2.875	0.56
3	13.675	28270.9	391.2	1.2044	97.100	0.382

## 6. Appendix

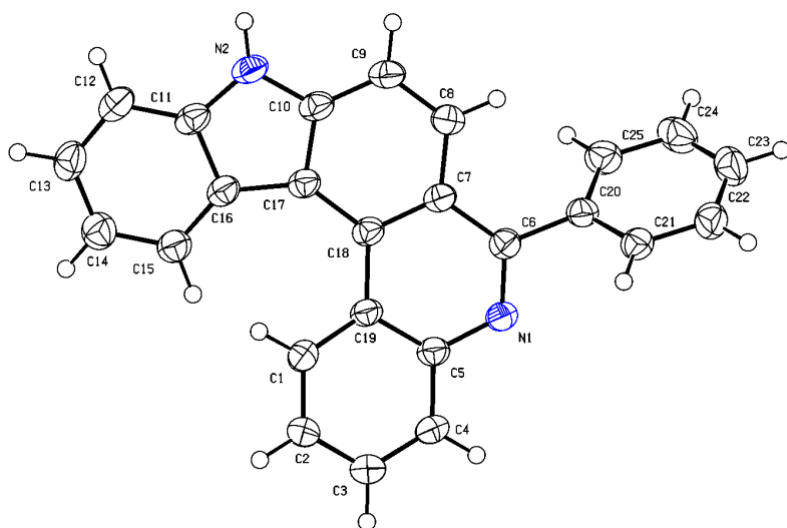
### 6.6. Kristallographische Daten

#### 7,8-Dimethyl-5-phenyl-9*H*-indolo[3,2-*a*]phenanthridin (9h)

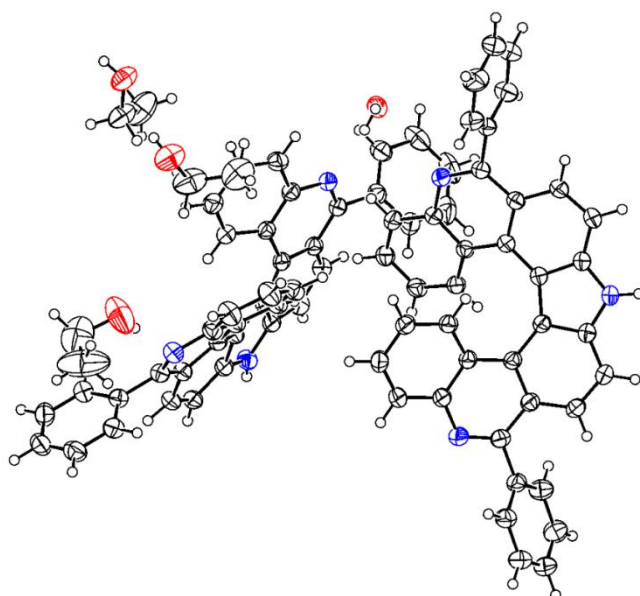


#### Kristalldaten:

Identification code	IM424
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>
Formula weight	372.45
Temperature/K	200
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	10.9585(9)
b/Å	13.1271(8)
c/Å	13.5837(12)
α/°	90
β/°	108.768(6)
γ/°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	1850.2(3)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.337
μ/mm <sup>-1</sup>	0.078
F(000)	784.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.4 × 0.317 × 0.15
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.176 to 58.454
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	16222
Independent reflections	4978 [R <sub>int</sub> = 0.0234, R <sub>sigma</sub> = 0.0237]
Data/restraints/parameters	4978/0/264
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.018
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0441, wR <sub>2</sub> = 0.1014
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0643, wR <sub>2</sub> = 0.1138
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.31/-0.23

**6-Phenyl-9*H*-indolo[2,3-*k*]phenanthridin (22h)****Kristalldaten:**

Identification code	IM413
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>
Formula weight	344.40
Temperature/K	200
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pca2 <sub>1</sub>
a/Å	17.3591(5)
b/Å	11.1013(5)
c/Å	8.8330(3)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	1702.19(11)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.344
μ/mm <sup>-1</sup>	0.079
F(000)	720.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.2 × 0.167 × 0.1
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	3.668 to 58.452
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -15 ≤ k ≤ 15, -12 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	15146
Independent reflections	4438 [R <sub>int</sub> = 0.0419, R <sub>sigma</sub> = 0.0362]
Data/restraints/parameters	4438/1/244
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.995
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0380, wR <sub>2</sub> = 0.0808
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0626, wR <sub>2</sub> = 0.0894
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.17/-0.15
Flack parameter	-1.1(10)

**6,12-Diphenyl-9H-pyrrolo[2,3-*k*:5,4-*k'*]diphenanthridin (95)****Kristalldaten:**

Identification code	IM462
Empirical formula	C <sub>41</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	599.70
Temperature/K	200
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	13.6206(7)
b/Å	13.5812(6)
c/Å	19.0218(9)
α/°	82.613(4)
β/°	68.786(4)
γ/°	87.812(4)
Volume/Å <sup>3</sup>	3252.9(3)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.225
μ/mm <sup>-1</sup>	0.076
F(000)	1264.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.45 × 0.333 × 0.25
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	3.024 to 58.348
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	33350
Independent reflections	17425 [R <sub>int</sub> = 0.0308, R <sub>sigma</sub> = 0.0368]
Data/restraints/parameters	17425/0/838
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.056
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0542, wR <sub>2</sub> = 0.1460
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0787, wR <sub>2</sub> = 0.1604
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.64/-0.65



**7. Abkürzungsverzeichnis**

Å	Ångström
$\alpha$	Drehwinkel
$[\alpha]$	spezifischer Drehwinkel
abs	Absorption
Ac	Acyl
AcOH	Essigsäure
ACQ	<i>aggregation-caused quenching</i> , Quenching durch Aggregation
AEE	<i>aggregation-enhanced emission</i> , Aggregations-verstärkte Emission
AIE	<i>aggregation-induced emission</i> , Aggregations-induzierte Emission
AIRSE	<i>aggregation-induced redshift of emission</i> , Rotverschiebung der Emission durch Aggregation
ASV	allgemeine Synthesvorschrift
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i> , chemische Ionisation bei Atmosphärendruck
aq	wässrig
Äq.	Äquivalente
ar	aromatisch
ASAP	<i>atmospheric solids analysis probe</i>
ATR	<i>attenuated total reflection</i> , abgeschwächte Totalreflexion
BINAP	[2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]
Bn	Benzyl-
brsm	<i>based on recovered starting material</i> , bezogen auf reisoliertes Startmaterial
Bu	Butyl
BzCl	Benzylchlorid
bzw.	beziehungsweise
° C	Grad Celsius
<i>c</i>	Konzentration
CD	<i>circular dichroism</i> , Zirkulardichroismus
CDCl <sub>3</sub>	deutertes Chloroform
CH	Cyclohexan
CnCz	Cinnolinocarbazol
COSY	<i>correlation spectroscopy</i> , korrelierte Spektroskopie
CP	<i>circularly polarized</i> , zirkular polarisiert
CPCM	<i>conductor-like polarizable continuum model</i>
CPL	<i>Circularly polarized luminescence</i> , zirkular polarisierte Luminiszenz
d	Dublett (NMR), Tage
$\Delta$	Differenz
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta G^\ddagger$	<i>Gibbs</i> -Energie
$\Delta\epsilon$	<i>Circular dichroism</i> , zirkularer Dichroismus
dd	Dublett von Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCB	Dichlorbenzol
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid

## 7. Abkürzungsverzeichnis

DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
<i>E</i>	Energie
$\epsilon$	molarer Extinktionskoeffizient
ECD	<i>electronic circular dichroism</i> , elektronischer Zirkulardichroismus
<i>ee</i>	<i>enantiomeric excess</i> , Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenstoßionisation
em	Emission
ESI	Elektrospray-Ionisation
et al.	<i>et alii</i> , und weitere (in Bezug auf Autoren)
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
ex	excitation, Anregung
FAB	<i>fast atom bombardement</i>
g	Gramm
<i>g</i>	Dissymmetriefaktor
ges.	gesättigt
GTO	<i>gaussian type orbital</i>
h	Hexett (NMR), Stunde, <i>Planck</i> -Konstante
halbges.	halbgesättigt
HBD	<i>hydrogen-bond donor</i> , Wasserstoffbrückendonor
HCl	Salzsäure
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOAc	Essigsäure
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> , Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRMS	<i>high resolution mass</i> , hochaufgelöste Masse
HSQC	<i>homonuclear single quantum coherence</i>
Hz	Hertz
<i>i</i>	iso-
<i>I</i>	Intensität
IC	<i>internal conversion</i> , innere Umwandlung
ICz	Indolocarbazol
ICz- <i>p</i> 2	5,8-Dihydroindolo[2,3- <i>c</i> ]carbazol
IOC	Institut für Organische Chemie
IP	Indolophenanthridin
IR	Infrarot
ISC	<i>intersystem crossing</i> , Interkombination
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
J	Joule
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>k</i>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
kcal	Kilokalorien
$k_B$	<i>Boltzmann</i> -Konstante
$\kappa_e$	Transmissionskoeffizient der Enantiomerisierung
$\kappa_r$	Transmissionskoeffizient der Racemisierung
KIT	Karlsruher Institut für Technologie

## 7. Abkürzungsverzeichnis

konz.	konzentriert
$\lambda$	Wellenlänge
LDA	Lithiumdiisopropylamid, <i>local density approximation</i> , lokale Dichte-Näherung
LC	<i>liquid chromatography</i> , Flüssigchromatographie
lum	Lumineszenz
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multipllett (NMR), Masse, molar
M	Molgewicht
$m^\circ$	Drehwert
$\mu$	mikro-
max	maximal, Maximum
Me	Methyl-
MeCN	Acetonitril
MeO	Methoxy
MeOH	Methanol
Mes	Mesityl-
min	Minute
mL	Milliliter
MO	<i>molecular orbital</i> , Molekülorbital
mol	Stoffmenge
MS	Massenspektrometrie, Molekularsieb
MW	Mikrowelle
$m/z$	Masse- zu Ladungsverhältnis
$\eta$	Brechungsindex
N	Anzahl der Atome
n. a.	nicht angegeben/ nicht abrufbar
NaOH	Natronlauge
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> -Bu	Butan-1-yl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
nm	Nanometer
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
o. ä.	oder ähnlich(e)
OLED	<i>organic light-emitting diode</i> , organische Leuchtdiode
$\Phi_F$	Fluoreszenzquantenausbeute
PA	Protonenaffinität
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PIDA	Phenyloddiacetat
PIFA	Phenylod(III)bis(trifluoracetat)
Ph	Phenyl
P(OEt) <sub>3</sub>	Triethylphosphit
PPAA	<i>propanephosphonic acid anhydride</i> , Propylphosphonsäureanhydrid
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphonium
ppm	<i>parts per million</i> , Anteile pro Million
pr	Propyl-
PTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
PyBOP	Benzotriazol-1-yl-oxytripyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat
R	Rest, universelle Gaskonstante

## 7. Abkürzungsverzeichnis

<i>rac</i>	racemisch
<i>Ref</i>	Referenz
<i>R<sub>f</sub></i>	Retentionsfaktor
RIM	<i>restricted intramolecular motion</i> , eingeschränkte intramolekulare Bewegung
RIR	<i>restricted intramolecular rotation</i> , eingeschränkte intramolekulare Rotation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), Sekunde
S	Singulettzustand
$\Sigma$	Summe
SCF	<i>self-consistent field</i> , selbstkonsistentes Feld
S <sub>E</sub> Ar	elektrophile Aromatensubstitution
SEF	<i>singlet exciton fission</i> , Singulett-Excitonspaltung
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
STO	<i>Slater Type Orbitals</i>
t, <i>t</i>	Triplett (NMR), tert-
T	Triplettzustand, Temperatur
$\theta$	Molare Elliptizität
t <sub>1/2</sub>	Halbwertszeit
TADDOL	$\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
TAPA	<i>2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylideneaminoxy)propionic acid</i> , 2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenaminoxy)propionsäure
<i>t</i> BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
TDA	<i>Tamm-Dancoff approximation</i> , Tamm-Dancoff-Näherung
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TFA	<i>trifluoroacetic acid</i> , Trifluoressigsäure
Tf <sub>2</sub> O	Trifluormethansulfonsäureanhydrid
TfOH	<i>trifluoromethanesulfonic acid</i> , Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl(gruppe)
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMSA	Trimethylsilylacetylen
TOF	<i>time of flight</i> , Flugzeit
TPE	Tetraphenylethylen
UV	Ultraviolett
ü. N.	über Nacht
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
vgl.	vergleiche
Vis	<i>visible</i> , sichtbar
VR	<i>vibronic relaxation</i> , vibronische Relaxation
z. B.	zum Beispiel

**8. Literaturverzeichnis**

- 1 G. Portella, J. Poater, J. M. Bofill, P. Alemany, M. Solà, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2509-2521.
- 2 M. Zander, *Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe und Fullerene*, 1. Auflage, Teubner Verlag: Stuttgart, **1995**.
- 3 P. Ravat, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3957-3967.
- 4 Q.-H. Guo, Y. Qiu, M.-X. Wang, J. F. Stoddart, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 402-419.
- 5 P. W. Rabideau, A. Sygula, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235-242.
- 6 J. Meisenheimer, K. Witte, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 4153-4164.
- 7 A. N. Gachanja, *Encyclopedia of Analytical Science: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / Determination*, Hrsg. P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole, 2. Auflage, Elsevier: Oxford, **2005**.
- 8 (a) M. S. Newman, W. B. Lutz, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3420-3421.  
(b) M. S. Newman, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4765-4770.
- 9 G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307-1375.
- 10 D. Hellwinkel, *Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie*, 5. Auflage, Springer: Berlin Heidelberg, **2005**.
- 11 Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463-1535.
- 12 H. Bock, S. Huet, P. Dechambenoit, E. A. Hillard, F. Durola, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 1033-1039.
- 13 X.-Y. Wang, M. Richter, Y. He, J. Björk, A. Riss, R. Rajesh, M. Garnica, F. Hengersdorf, J. J. Weigand, A. Narita, R. Berger, X. Feng, W. Auwärter, J. V. Barth, C.-A. Palma, K. Müllen, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1-7.
- 14 N. Saleh, D. Kundu, N. Vanthuyne, J. Olesiak-Banska, A. Pniakowska, K. Matczyszyn, V. Y. Chang, G. Muller, J. A. G. Williams, M. Srebro-Hooper, J. Autschbach, J. Crassous, *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 2446-2454.
- 15 J. Crassous, I. G. Stará, I. Starý, *Helicenes: Synthesis, Properties, and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, **2022**.
- 16 S. Grimme, J. Harren, A. Sobanski, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1491-1509.
- 17 H. Wynberg, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 65-73.
- 18 (a) J. M. Schulman, R. L. Disch, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6669-6672. (b) L. Rulíšek, O. Exner, L. Cwiklik, P. Jungwirth, I. Starý, L. Pospíšil, Z. Havlas, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14948-14955.
- 19 C. Shen, M. Srebro-Hooper, M. Jean, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, A. R. Torres, A. J. Riives, G. Muller, J. Autschbach, J. Crassous, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 407-418.
- 20 R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385-415.
- 21 G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2193-2222.
- 22 C. Goedicke, H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 937-940.
- 23 J. Barroso, J. L. Cabellos, S. Pan, F. Murillo, X. Zarate, M. A. Fernandez-Herrera, G. Merino, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 188-191.
- 24 (a) C. Shen, F. Gan, G. Zhang, Y. Ding, J. Wang, R. Wang, J. Crassous, H. Qiu, *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 837-844. (b) H. Sakai, T. Kubota, J. Yuasa, Y. Araki, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Wada, T. Kawai, T. Hasobe, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7860-7869. (c) G.-F. Huo, W.-T. Xu, Y. Han, J. Zhu, X. Hou, W. Fan, Y. Ni, S. Wu, H.-B. Yang, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202403149.
- 25 M. Qiu, J. Du, N.-T. Yao, X.-Y. Wang, H.-Y. Gong, *Beilstein J. Org. Chem.* **2025**, *21*, 1422-1453.
- 26 (a) N. Takenaka, R. S. Sarangthem, B. Captain, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9708-9710. (b) Z. Peng, N. Takenaka, *Chem. Rec.* **2013**, *13*, 28-42.

## 8. Literaturverzeichnis

- 27 J. Banerjee, A. Bhattacharjee, A. Biswas, S. K. Chattopadhyay, *Bioorg. Chem.* **2022**, *123*, 105766.
- 28 X. He, F. Gan, Y. Zhou, Y. Zhang, P. Zhao, B. Zhao, Q. Tang, L. Ye, J. Bu, J. Mei, L. Du, H. Dai, H. Qiu, P. Liu, *Small Methods* **2021**, *5*, 2100770.
- 29 Y. Yang, R. C. da Costa, M. J. Fuchter, A. J. Campbell, *Nat. Photon.* **2013**, *7*, 634-638.
- 30 (a) D. J. Weix, S. D. Dreher, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10027-10032.  
(b) M. T. Reetz, S. Sostmann, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2515-2520.
- 31 (a) H. Isla, J. Crassous, *C. R. Chim.* **2016**, *19*, 39-49. (b) J. i. Nishida, T. Suzuki, M. Ohkita, T. Tsuji, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3351-3354.
- 32 K. Tanaka, H. Osuga, Y. Kitahara, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1795-1801.
- 33 (a) Y. Dai, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1274-1285. (b) P. A. Solé, J. Klívar, M. Šámal, I. G. Stará, I. Starý, J. I. Mendieta-Moreno, K.-H. Ernst, P. Jelínek, O. Stetsovych, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202304127.
- 34 (a) M. Jian, Z. Song, X. Chen, J. Zhao, B. Xu, Z. Chi, *Chem. Eng. J.* **2022**, *429*, 132346.  
(b) P.-C. Liu, J. Lei, C.-C. Liu, Y.-T. Fan, T.-L. Wu, *JACS Au* **2025**, *5*, 756-765.
- 35 (a) Y.-S. Lin, S. Y. Abate, K.-W. Lai, C.-W. Chu, Y.-D. Lin, Y.-T. Tao, S.-S. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 41439-41449. (b) Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Kagawa, I. Imae, Y. Harima, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2046-2054.
- 36 (a) R. Gómez-Bombarelli, J. Aguilera-Iparraguirre, T. D. Hirzel, D. Duvenaud, D. Maclaurin, M. A. Blood-Forsythe, H. S. Chae, M. Einzinger, D.-G. Ha, T. Wu, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 1120-1127. (b) S. Jhulki, A. K. Mishra, T. J. Chow, J. N. Moorthy, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9375-9386. (c) J. R. Brandt, X. Wang, Y. Yang, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9743-9746.
- 37 (a) A. H. Parham, C. Ehrenreich (Merck), WO2023110742A1, **2023**. (b) J.-Y. Kim, H.-K. Oh, W.-J. Jeong (LT Materials Co. Ltd.), US20230013934A1, **2023**. (c) L. Chong, L. Li, W. Fang, X. Dandan (Jiangsu Sunera Tech. Co. Ltd.), CN111233867 A, **2020**. (d) J.-H. Lee, S.-J. Jung, S.-K. Kang, K.-Y. Kim, D.-J. Kim, J.-S. Choi, D.-H. Choi, S.-J. Eum, J.-D. Lee (Heesung Mat. Ltd., LT Sambo Co. Ltd.), US10446765 B2, **2019**. (e) K. J. Jung, S. J. Lee, E. C. Shin, J. H. Kim (Soulbrain Co. Ltd.), KR20180076358A, **2019**. (f) Z. X. Z. Chen, J. Wang (Shaanxi Lighte Optoelectronics Material Co. Ltd.), CN115677695A, **2023**.
- 38 (a) F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3094-3102.  
(b) C. S. Wood, F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3373-3377.
- 39 M. Flammang-Barbieux, J. Nasielski, R. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 743-744.
- 40 L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769-3775.
- 41 K. Mori, T. Murase, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6951-6955.
- 42 D. Waghray, J. Zhang, J. Jacobs, W. Nulens, N. Basarić, L. V. Meervelt, W. Dehaen, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10176-10183.
- 43 L. Liu, T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3983-3986.
- 44 K. Paruch, T. J. Katz, C. Incarvito, K.-C. Lam, B. Rhatigan, A. L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7602-7608.
- 45 S. Oikawa, Y. Utsugi, O. Ohno, E. Yasui, *Asian J. Org. Chem.* **2024**, *13*, e202400128.
- 46 K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539-556.
- 47 I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, F. Teplý, D. Šaman, M. Tichý, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4046-4050.
- 48 S. Chercheja, J. Klívar, A. Jančařík, J. Rybáček, S. Salzl, J. Tarábek, L. Pospíšil, J. V. Chocholoušová, J. Vacek, R. Pohl, I. Císařová, I. Starý, I. G. Stará, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8477-8482.

## 8. Literaturverzeichnis

- 49 T. Otani, A. Tsuyuki, T. Iwachi, S. Someya, K. Tateno, H. Kawai, T. Saito, K. S. Kanyiva, T. Shibata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3906-3910.
- 50 M. Karras, J. Holec, L. Bednárová, R. Pohl, B. Schmidt, I. G. Stará, I. Starý, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5523-5538.
- 51 R. Yamano, Y. Shibata, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6364-6370.
- 52 E. González-Fernández, L. D. M. Nicholls, L. D. Schaaf, C. Farès, C. W. Lehmann, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1428-1431.
- 53 S. Jia, S. Li, Y. Liu, W. Qin, H. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18496-18501.
- 54 C. H. Browning, G. T. Morgan, J. V. M. Robb, L. P. Walls, *J. Pathol. Bacteriol.* **1938**, *46*, 203-204.
- 55 C. Prunkl, M. Pichlmaier, R. Winter, V. Kharlanov, W. Rettig, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3392-3402.
- 56 Q. A. Khan, J. Lu, S. M. Hecht, *J. Nat. Prod.* **2009**, *72*, 438-442.
- 57 K. Matsumoto, T. Choshi, M. Hourai, Y. Zamami, K. Sasaki, T. Abe, M. Ishikura, N. Hatae, T. Iwamura, S. Tohyama, J. Nobuhiro, S. Hibino, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 4762-4764.
- 58 P. Barraja, P. Diana, A. Lauria, A. Passannanti, A. M. Almerico, C. Minnei, S. Longu, D. Congiu, C. Musiu, P. La Colla, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 1591-1596.
- 59 J. J. Ha, H. Y. Yoo, S. S. Kim, S. J. Lee (Soulbrain Co. Ltd.), US2019/0161485A1, **2018**.
- 60 J. W. v. Goethe, *Faust. - Eine Tragödie*, J. G. Cotta: Tübingen, **1808**.
- 61 M. Elstner, *Physikalische Chemie II: Quantenmechanik und Spektroskopie*, Springer: Berlin, **2021**.
- 62 E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *79*, 361 u. 489; *80*, 437; *81*, 109.
- 63 M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457-484.
- 64 S. Herzog, *Synthese und Charakterisierung stickstoffhaltiger Helicene und helikaler Indenofluorene*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, **2023**.
- 65 E. G. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 4. Auflage, Springer: Cham, Schweiz, **2024**.
- 66 P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- 67 W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- 68 J. P. Perdew, K. Schmidt, *AIP Conf. Proc.* **2001**, *577*, 1-20.
- 69 A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 1372-1377.
- 70 P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- 71 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- 72 (a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868. (b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396-1396. (c) C. Adamo, V. Barone, *J. Phys. Chem.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- 73 (a) S. Herzog, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 2873-2880. (b) S. Herzog, G. G. Rizzo, J. Podlech, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, *27*, e202301240.
- 74 (a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305. (b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- 75 M. Bursch, J.-M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205735.
- 76 M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
- 77 S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, H. Meier, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **2021**.

## 8. Literaturverzeichnis

- 78 T. Schweizer, H. Kubach, T. Koch, *AAET* **2021**, *6*, 1-13.
- 79 (a) J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741. (b) Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361-5388.
- 80 E. Tacke, M.-D. Hoang, L. Estaque, P. Durand, G. Pieters, A. Chevalier, *Org. Biomol. Chem.* **2024**, *22*, 2739-2743.
- 81 H. Ucar, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 10048-10053.
- 82 F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14192-14196.
- 83 Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332-4353.
- 84 (a) M. Yang, D. Xu, W. Xi, L. Wang, J. Zheng, J. Huang, J. Zhang, H. Zhou, J. Wu, Y. Tian, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10344-10359. (b) L. López-Gandul, R. Rodríguez, N. Vanthuyne, J. Crassous, L. Sánchez, *Nanoscale* **2024**, *16*, 13041-13049.
- 85 X. Huang, J. Li, H. Tang, M. Guo, X. Wang, X. Wang, X. Wang, M. Tang, F. Zhang, Y. Zhang, X. Li, G. Qing, *Aggregate* **2023**, *4*, e272.
- 86 T. Mori, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 2373-2412.
- 87 (a) A. Weiß, J. Podlech, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6697-6701. (b) A. Weiß, *Methoden zur Synthese von Azahelicenen aus Terphenylen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, **2020**. (c) S. Herzog, I. Marten, A. Weiß, J. Podlech, *Synthesis* **2022**, *54*, 4220-4234.
- 88 (a) J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petušková, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18815-18823. (b) R. Heckershoff, L. Eberle, N. Richert, C. Delavier, M. Bruckschlegel, M. R. Schäfer, P. Krämer, F. Rominger, M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 12-21. (c) A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5014-5019. (d) T. Wen, Z. Zhang, L. Ye, C. Zhang, B. Jin, W. Wang, Z.-N. Chen, H. Cai, *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 3045-3051. (e) G. Li, E. Wang, H. Chen, H. Li, Y. Liu, P. G. Wang, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9033-9043. (f) S. Sarkar, S. Maiti, K. Bera, S. Jalal, U. Jana, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5544-5547.
- 89 L. Peng, Y. Zhao, J. Chen, H. Lu, Z. Tang, Y. Chen, S.-F. Yin, N. Kambe, R. Qiu, *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 183-190.
- 90 J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4831-4837.
- 91 I. Marten, *Synthese von Azahelicenen*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, **2022**.
- 92 V. Vallejos González, J. Kahle, C. Hüßler, R. Heckershoff, A. S. K. Hashmi, B. Birenheide, A. Hauser, J. Podlech, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26*, e202300545.
- 93 F. R. Schumann, J. Podlech, *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, *28*, e202401416.
- 94 I. A. Pocock, A. M. Alotaibi, K. Jagdev, C. Prior, G. R. Burgess, L. Male, R. S. Grainger, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7252-7255.
- 95 H. Hamada, A. Larkem, H. Larkem, *RJPBCS* **2018**, *9*, 803-810.
- 96 X. Huang, M. Hu, X. Zhao, C. Li, Z. Yuan, X. Liu, C. Cai, Y. Zhang, Y. Hu, Y. Chen, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3382-3386.
- 97 S. Benz, J. Mareda, C. Besnard, N. Sakai, S. Matile, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8164-8169.
- 98 (a) L. Yang, H. Li, H. Zhang, H. Lu, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 5611-5615. (b) E. Ullah, J. McNulty, A. Robertson, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2127-2131.
- 99 (a) I. Marten, J. Podlech, *Org. Lett.* **2024**, *26*, 1148-1153. (b) I. Marten, M. E. A. Dilanas, J. Podlech, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202501081.
- 100 (a) P. A. S. Smith, *Open chain nitrogen compounds*, Bd. 2, W.A. Benjamin: New York, **1966**. (b) J. H. Boyer, R. Moriarty, B. de Darwent, P. A. S. Smith, *Chem. Eng.*



## 8. Literaturverzeichnis

- News* **1964**, *42*, 6. (c) S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320-5374.
- 101 D. S. Treitler, S. Leung, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 11293-11295.
- 102 A. Polley, K. Varalaxmi, A. Nandi, R. Jana, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 1207-1215.
- 103 (a) J. A. Jordan-Hore, C. C. C. Johansson, M. Gulias, E. M. Beck, M. J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16184-16186. (b) H.-R. Bjørsvik, V. Elumalai, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 5474-5479. (c) C. Suzuki, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1597-1600.
- 104 J. R. Dunetz, Y. Xiang, A. Baldwin, J. Ringling, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5048-5051.
- 105 W. P. Tsang, R. H. Munday, G. Brasche, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7603-7610.
- 106 (a) K. K.-W. Lo, B. T.-N. Chan, H.-W. Liu, K. Y. Zhang, S. P.-Y. Li, T. S.-M. Tang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4271-4273. (b) J. Coste, E. Frérot, P. Jouin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2437-2446.
- 107 T. L. Scott, X. Yu, S. P. Gorugantula, G. Carrero-Martínez, B. C. Söderberg, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10835-10842.
- 108 G. T. Morgan, L. P. Walls, *J. Chem. Soc.* **1931**, 2447-2456.
- 109 A. Bischler, B. Napieralski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 1903-1908.
- 110 J. J. Li, *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*, 6. Auflage, Springer: Cham (Schweiz), **2021**.
- 111 J. Xi, Q.-L. Dong, G.-S. Liu, S. Wang, L. Chen, Z.-J. Yao, *Synlett* **2010**, *11*, 1674-1678.
- 112 C.-L. Deng, S. C. Hau, X.-S. Peng, H. N. Wong, *Synlett* **2016**, *27*, 2095-2100.
- 113 Ö. Seven, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2014**, *33*, 1291-1299.
- 114 J. A. Birrell, J.-N. Desrosiers, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13872-13875.
- 115 Y.-M. Chang, J. H. Park, J.-S. Kang, N.-c. Yang, J.-k. Park, S. Lee (SK Chemicals Co. Ltd.), WO2017196081A1, **2017**.
- 116 M. Altemöller, T. Gehring, J. Cudaj, J. Podlech, H. Goesmann, C. Feldmann, A. Rothenberger, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2130-2140.
- 117 Y. Zhu, X. Pei, X. Yang, L. Zhang, Z. Wu, Y. Luo (Sinosteel New Materials Co. Ltd.), CN111960989A, **2020**.
- 118 S. W. Youn, J. H. Bihn, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4598-4601.
- 119 T. R. Papo, D. Jaganyi, A. Mambanda, *J. Coord. Chem.* **2022**, *75*, 2557-2573.
- 120 W. J. Scott, M. F. Hentemann, R. B. Rowley, C. O. Bull, S. Jenkins, A. M. Bullion, J. Johnson, A. Redman, A. H. Robbins, W. Esler, R. P. Fracasso, T. Garrison, M. Hamilton, M. Michels, J. E. Wood, D. P. Wilkie, H. Xiao, J. Levy, E. Stasik, N. Liu, M. Schaefer, M. Brands, J. Lefranc, *ChemMedChem* **2016**, *11*, 1517-1530.
- 121 V. v. Richter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 677-683.
- 122 (a) J. S. Swenton, T. J. Ikeler, B. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3103-3109. (b) N. C. Jamieson, G. E. Lewis, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 321-338.
- 123 (a) J.-C. Chen, H.-C. Wu, C.-J. Chiang, L.-C. Peng, T. Chen, L. Xing, S.-W. Liu, *Polymer* **2011**, *52*, 6011-6019. (b) V. Elumalai, H.-R. Bjørsvik, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 9387-9390. (c) M. J. Sienkowska, J. M. Farrar, F. Zhang, S. Kusuma, P. A. Heiney, P. Kaszynski, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1399-1411.
- 124 Y. Shen, Z. Shang, Y. Yang, S. Zhu, X. Qian, P. Shi, J. Zheng, Y. Yang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5906-5911.
- 125 M. Romain, S. Thiery, A. Shirinskaya, C. Declairieux, D. Tondelier, B. Geffroy, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, R. Métivier, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1176-1180.

## 8. Literaturverzeichnis

- 126 A. Y. Fisenko, V. Y. Shuvalov, E. V. Arshinov, L. V. Glizdinskaya, L. N. Shishkina, N. I. Bormotov, O. A. Serova, G. P. Sagitullina, *Synthesis* **2024**, *56*, 1309-1323.
- 127 K. Tsuchiya, K. Sakaguchi, H. Kasuga, A. Kawakami, H. Taka, H. Kita, K. Ogino, *Polymer* **2010**, *51*, 616-622.
- 128 R. Holzwarth, R. Bartsch, Z. Cherkaoui, G. Solladié, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3931-3935.
- 129 J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, A. Tabard, R. Guillard, W. K. Seok, J. A. Ibers, M. L'Her, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9869-9877.
- 130 S. H. Gund, R. S. Shelkar, J. M. Nagarkar, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 42947-42951.
- 131 H.-R. Bjørsvik, R. R. González, L. Liguori, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7720-7727.
- 132 L. Liu, K. Konstas, M. R. Hill, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17731-17734.
- 133 Y. H. Jang, S. W. Youn, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3720-3723.
- 134 H. J. La, K. Y. Kim, Y. W. Kim, J. H. Yang, J. S. Choi, D. H. Choi, S. J. Eum, J. D. Lee (Heesung Mat. Ltd.), KR20160052399A, **2016**.
- 135 F. Zhou, T. G. Driver, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2916-2919.
- 136 U. B. Kim, Y. H. Lee, S. I. Kang, J. H. Kang, S. A. Hwang, D. M. Kim, S. S. Kim, M. H. Jung, H. K. Kim, H. R. Jung, Y. S. Kim, H. J. Jang, J. E. Choi, S. H. Lee, J. B. Son, N. D. Kim (Voronoi Inc.), EP3915986 A1, **2021**.
- 137 L. Zhao, G. Liu, J. Wei, G. Ji, Y. Zhang, C. Duan (Dalian University of Technology), CN112679541 A, **2021**.
- 138 C. Kong, T. G. Driver, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 802-805.
- 139 J. Park, S. H. Lee, S. Y. Mun, Y. Kang (DUKSAN Neolux Co. Ltd.), KR20210113802A, **2021**.
- 140 S. P. Mee, V. Lee, J. E. Baldwin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1132-1136.
- 141 A. Baccalini, S. Vergura, P. Dolui, S. Maiti, S. Dutta, S. Maity, F. F. Khan, G. K. Lahiri, G. Zanoni, D. Maiti, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8842-8846.
- 142 X. Yang, Z.-P. Wang, S. Xiang, D. Wang, Y. Zhao, D. Luo, Y. Qiu, C. Huang, J. Guo, Y. Dai, S.-L. Zhang, Y. He, *J. Med. Chem.* **2022**, *65*, 8040-8061.
- 143 W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15-54.
- 144 J.-S. Bae, J.-E. Kim, H.-Y. Jang, J.-G. Kim, J.-G. Jang, S.-K. Hong, T.-Y. Park, D.-W. Lee (LG Chem Ltd.), EP2332911B1, **2009**.
- 145 C.-J. Zheng, J. Ye, M.-F. Lo, M.-K. Fung, X.-M. Ou, X.-H. Zhang, C.-S. Lee, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 643-650.
- 146 J.-H. Cho, Y.-S. Ryu, S.-H. Oh, J.-K. Kwon, E.-K. Yum, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 2461-2464.
- 147 S. S. Soni, K. B. Fadadu, J. V. Vaghasiya, B. G. Solanki, K. K. Sonigara, A. Singh, D. Das, P. K. Iyer, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 21664-21671.
- 148 Z. Xia, W. Wang, G. Zhang, *Org. Lett.* **2024**, *26*, 3901-3905.
- 149 T. Deng, W. Yan, X. Liu, G. Hu, W. Xiao, S. Mao, J. Lin, Y. Jiao, Y. Jin, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 1502-1506.
- 150 (a) S. Jung, Persönliche Mitteilung **02/2024**. (b) E. Temciuc, A.-B. Hornfeldt, S. Gronowitz, C. Stlhandske, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 13185-13196.
- 151 X. Zhang, E. L. Clennan, N. Arulsamy, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4610-4613.
- 152 S. R. Angle, H. A. Sharma, C. K. Choi, K. E. Carlson, Y. Hou, J. C. Nwachukwu, S. H. Kim, B. S. Katzenellenbogen, K. W. Nettles, J. A. Katzenellenbogen, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 30771-30777.
- 153 X. Sun, W. Zhai, J. S. Fossey, T. D. James, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3456-3469.
- 154 J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Polymer* **2011**, *52*, 4631-4643.
- 155 (a) M. Schnitzlein, K. Shoyama, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 2984-2989. (b) M. Wang, M.-Y. Zhang, C.-H. Zhao, *Org. Lett.* **2025**, *27*, 1823-1828.

## 8. Literaturverzeichnis

- 156 (a) N. Zhang, L. Yang, W. Li, J. Zhu, K. Chi, D. Chang, Y. Qiao, T. Wang, Y. Zhao, X. Lu, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21521-21529. (b) N. Ishida, T. Moriya, T. Goya, M. Murakami, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8709-8712.
- 157 N. Saleh, B. Moore II, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, C. Roussel, K. K. Deol, G. Muller, J. Autschbach, J. Crassous, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1673-1681.
- 158 E. S. Gauthier, R. Rodríguez, J. Crassous, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22840-22856.
- 159 M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10084-10115.
- 160 D. Mirk, A. Willner, R. Fröhlich, S. R. Waldvogel, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 675-681.
- 161 F. Gan, C. Shen, W. Cui, H. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 5952-5959.
- 162 C. Maeda, S. Nomoto, K. Akiyama, T. Tanaka, T. Ema, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15699-15705.
- 163 J. Wang, J. Mei, E. Zhao, Z. Song, A. Qin, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7692-7703.
- 164 J. Miguel-Ávila, M. Tomás-Gamasa, J. L. Mascareñas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17628-17633.
- 165 L. Fra, A. Millán, J. A. Souto, K. Muñoz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7349-7353.
- 166 C. Ollivier, P. Renaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4717-4727.
- 167 M. Sienkowska, V. Benin, P. Kaszynski, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 165-173.
- 168 C.-Y. Liu, A. Gavryushin, P. Knochel, *Chem. Asian. J.* **2007**, *2*, 1020-1030.
- 169 T.-F. Wang, C.-L. Lin, C.-N. Chen, T.-C. Wang, *J. Chin. Chem. Soc.* **2007**, *54*, 811-816.
- 170 Y. Ou, N. Jiao, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3473-3475.
- 171 T. Dumsloff, B. Yang, A. Maghsoumi, G. Velpula, K. S. Mali, C. Castiglioni, S. De Feyter, M. Tommasini, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4726-4729.
- 172 L. Bonnafoux, F. Colobert, F. R. Leroux, *Synlett* **2010**, *19*, 2953-2955.
- 173 L. Bonnafoux, R. Gramage-Doria, F. Colobert, F. R. Leroux, *Chemistry* **2011**, *17*, 11008-11016.
- 174 C. Girard, E. Önen, M. Aufort, S. Beauvière, E. Samson, J. Herscovici, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1689-1692.
- 175 Y. Feng, D. Holte, J. Zoller, S. Umemiya, L. R. Simke, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10160-10163.
- 176 S. T. Chadwick, R. A. Rennels, J. L. Rutherford, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8640-8647.
- 177 A. J. Ashe, III, J. W. Kampf, P. M. Savla, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5558-5559.
- 178 A. Alotaibi, *Synthesis and application of 4,5-disubstituted carbazoles*, Dissertation, The University of Birmingham, Birmingham, **2022**.
- 179 Z. Li, Z. Hui (Beijing Eternal Mat. Tech. Co. Ltd.), CN201911304161A, **2019**.
- 180 D. H. Shin, H. D. Lee, S. H. Lee, D. S. Kim, S. Y. Mun, Y. H. Kang (Duksan Neolux Co. Ltd.), KR20220010621A, **2022**.
- 181 J. S. Hong, C. W. Kim, J. H. Lui, S. H. Min, Y. N. Jang, E. S. Yu, S. H. Jung (Samsung SDI Co. Ltd.), KR20170096860A, **2017**.
- 182 R. Kranich, A. S. Busemann, D. Bock, S. Schroeter-Maas, D. Beyer, B. Heinemann, M. Meyer, K. Schierhorn, R. Zahlten, G. Wolff, E. M. Aydt, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 1101-1115.
- 183 T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, *3*, 207-210.
- 184 R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461-1473.

## 8. Literaturverzeichnis

- 185 D. G. Hall, *Boronic Acids: Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine*, 2. Auflage, Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
- 186 H. Petzold, A. I. S. Alrawashdeh, S. Heider, L. Haufe, T. Rüffer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4858-4866.
- 187 N. Sakai, S. Asama, S. Anai, T. Konakahara, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2027-2033.
- 188 S. Dehghanpour, F. Afshariazar, J. Assoud, *Polyhedron* **2012**, *35*, 69-76.
- 189 H. E. Bigelow, D. B. Robinson, *Org. Synth.* **1942**, *22*, 28.
- 190 T. Iwanaga, T. Oki, Y. Morioka, S. Inoue, H. Sato, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 14855-14860.
- 191 X. Zhang, F. Rauch, J. Niedens, R. B. da Silva, A. Friedrich, A. Nowak-Król, S. J. Garden, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22316-22324.
- 192 C. Bazzini, S. Brovelli, T. Caronna, C. Gambarotti, M. Giannone, P. Macchi, F. Meinardi, A. Mele, W. Panzeri, F. Recupero, A. Sironi, R. Tubino, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1247-1257.
- 193 S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 291-299.
- 194 M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891-6936.
- 195 A. J. Carrod, V. Gray, K. Börjesson, *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 4982-5016.
- 196 J. Li, Z. Li, H. Liu, H. Gong, J. Zhang, Y. Yao, Q. Guo, *Front. Chem.* **2022**, *10*, 999856.
- 197 G. Grause, S. Hirahashi, H. Toyoda, T. Kameda, T. Yoshioka, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2017**, *19*, 612-622.
- 198 A. M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 2213-2228.
- 199 V. Šolínová, S. Štěpánová, A. Jančařík, J. Klívar, M. Šámal, I. G. Stará, J. V. Chocholoušová, J. Vacek, I. Starý, V. Kašička, *Electrophoresis* **2022**, *43*, 696-707.
- 200 J. Ho, M. L. Coote, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *125*, 3-21.
- 201 A. Gero, J. J. Markham, *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 1835-1838.
- 202 E. Clar, R. Schoental, *Polycyclic Hydrocarbons*, 1. Auflage, Springer: Berlin, Heidelberg, **1964**.
- 203 M. C. Bonifacio, C. R. Robertson, J.-Y. Jung, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8522-8526.
- 204 M. Kim, J. Y. Lee, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 67-73.
- 205 X. Li, Y. Cai, H. Ding, D. Wei, Z. Chen (Ningbo Lumilan Advanced Materials Co. Ltd.), CN110483533A, **2019**.
- 206 S. M. Elbert, P. Wagner, T. Kanagasundaram, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 935-945.
- 207 (a) Q. Dai, W. Liu, L. Zeng, C.-S. Lee, J. Wu, P. Wang, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4617-4624. (b) Q. Wu, T. Zhang, Q. Peng, D. Wang, Z. Shuai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5545-5552.
- 208 (a) F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410. (b) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 51. (c) E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009-1010.
- 209 F. Arshad, M. P. Sk, *New. J. Chem.* **2019**, *43*, 13240-13248.
- 210 W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- 211 G. R. Fulmer, A. J. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- 212 A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, *108*, 1067-1071.
- 213 *A guide to recording fluorescence quantum yields*, H. U. Limited, **2009**.
- 214 D. Nagaraja, R. M. Melavanki, N. R. Patil, R. A. Kusanur, *Spectrochim. Acta A* **2014**, *130*, 122-128.
- 215 G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3-8.
- 216 G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3-8.

## 8. Literaturverzeichnis

- 217 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- 218 Gaussian 16 Rev. C.01, G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, 2016.
- 219 (a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Phys. Chem.* **2010**, *132*, 154104. (b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- 220 (a) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805. (b) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995-2001. (c) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669-681.
- 221 (a) B. G. Johnson, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 133-140. (b) B. G. Johnson, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *100*, 7429-7442. (c) R. E. Stratmann, J. C. Burant, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1997**, *106*, 10175-10183.
- 222 (a) R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1998**, *109*, 8218-8224. (b) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464. (c) M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Phys. Chem.* **1998**, *108*, 4439-4449.
- 223 (a) M. Page, C. Doubleday, J. W. McIver Jr, *J. Phys. Chem.* **1990**, *93*, 5634-5642. (b) M. Page, J. W. McIver Jr, *J. Phys. Chem.* **1988**, *88*, 922-935.
- 224 GaussView, Version 6.1., R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- 225 C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226-235.
- 226 N. M. O'boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839-845.
- 227 H. G. O. Becker, R. Beckert, E. Fanghänel, K. Schwetlick, *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 24. Auflage, Wiley-VCH: Weinheim, **2015**.
- 228 F. Li, X. Wu, F. Guo, Z.-L. Tang, J. Xiao, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 4314-4317.
- 229 J. J. Molloy, K. M. O'Rourke, C. P. Frias, N. L. Sloan, M. J. West, S. L. Pimlott, A. Sutherland, A. J. B. Watson, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2488-2492.
- 230 M. Y. Jo, S. S. Park, J. H. Kim, *Synth. Met.* **2012**, *162*, 70-78.
- 231 H. Yang, Y. Li, M. Jiang, J. Wang, H. Fu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5652-5660.
- 232 Z. Fu, Z. Li, Y. Song, R. Yang, Y. Liu, H. Cai, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2794-2803.
- 233 Z. Fu, L. Jiang, Q. Zuo, Z. Li, Y. Liu, Z. Wei, H. Cai, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 5416-5421.
- 234 K. Xie, S. Wang, Z. Yang, J. Liu, A. Wang, X. Li, Z. Tan, C.-C. Guo, W. Deng, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5787-5790.
- 235 C. C. Scarborough, B. V. Popp, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6143-6155.
- 236 C. Mei, W. Lu, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4812-4823.
- 237 C.-Y. Long, S.-F. Ni, M.-H. Su, X.-Q. Wang, W. Tan, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13641-13649.

## 8. Literaturverzeichnis

- 238 S. R. Challand, S. F. Gait, M. J. Rance, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 26-31.
- 239 N. C. Giampietro, D. A. Demeter, A. B. Diagne, K. V. N. Esguerra, R. J. Heemstra, R. A. Schuldt, T. J. Barton, L. G. Horty, T. C. Sparks, G. B. Watson (Dow AgroSciences LLC), WO2021011722, A1, **2021**.
- 240 L. Pan, M. M. Deckert, M. V. Cooke, A. R. Bleeke, S. Laulhé, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6466-6471.
- 241 J.-S. Bae, J.-E. Kim, H.-Y. Jang, J.-G. Kim, J.-G. Jang, S.-K. Hong, T.-Y. Park, D.-W. Lee (LG Chem Ltd.), EP2332911B1, **2015**.
- 242 O. A. Davis, R. A. Croft, J. A. Bull, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15446-15449.
- 243 T. S. Reddy, S. Lee, M. S. Choi, *Dyes Pigments* **2019**, *168*, 49-58.
- 244 J. Yang, Y. Wu, X. Wu, W. Liu, Y. Wang, J. Wang, *Green Chem.* **2019**, *21*, 5267-5273.

## 9. Danksagung

### 9. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich z. T. schon lange vor dieser Arbeit unterstützt haben und die zum Gelingen meiner Promotion beigetragen haben:

- Meinem Doktorvater Professor *Joachim Podlech* für die spannende Themenstellung, die Freiheit bei der Bearbeitung, das entgegengebrachte Vertrauen und die fortwährende weit über das Übliche hinausgehende Unterstützung in allen Fragen,
- meinem Kollegen *Maximilian Gutsche*, der mir in der Vertiefungsarbeit viele wichtige Arbeitstechniken und Methoden in der Synthesechemie auf den Weg gab, und von dem ich auch später noch viel über One Piece und Pingpong lernen konnte,
- meinem Kollegen und Laborpartner *Stefan Herzog* für alle fachlichen Tipps von Beginn meiner Arbeiten zu den Helicenen an bis zur Korrektur dieser Arbeit, sowie für die unvergessliche Reise durch Murica inklusive Abstecher zu Coke Float (Spitze),
- meinem besten Vertiefungsstudenten, Kollegen und Laborpartner *Felix Schumann*, der mit Sicherheit für immer der netteste und hilfsbereiteste Mensch der Gruppe bleibt und Teile dieser Arbeit ebenfalls sehr sorgfältig gegenlas,
- meinem Kollegen *Ali Acan* für bereichernde Ausflüge in die Welt der Radikale und Kanadier sowie lustige Momente bei Cards Against Humanity,
- meinen Kollegen *Victor Vallejos González*, *Markus Lankau*, *Aaron Weiß*, *Jonas Springer* und *Rabea Schneider* für alle (Fach-)Gespräche und unterhaltsame Mittags- und Kaffeepausen
- *Dr. Sebastian Jung* für die Kooperation und Einblicke ins Institut de science et d'ingénierie supramoléculaires der Universität Straßburg,
- meinen engsten Freunden *Maren*, *Beni*, *Franzi*, *Maica* und *Cédric*– danke für eine überragende Studienzeit, alles gemeinsam erlebte, Eure Unterstützung und unsere tiefe Freundschaft!
- last but not least: Meinem Mann *Cédric*, meinen Eltern *Silke-Mareike* und *Holger* und meinem Bruder *Janik*. Danke, dass ihr immer für mich da seid, an mich glaubt und alles tut, damit meine Träume wahr werden!  
... und natürlich *Luna* und *Blacky*, die wohl den erholsamsten Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben.

## 9. Danksagung

Daneben haben zu meiner Dissertation weitere Personen und Institutionen beigetragen, denen ich ebenfalls danken möchte:

- Den Professoren *H.-A. Wagenknecht*, *S. Bräse* (IOC, KIT) und *F. Breher* (Institut für Anorganische Chemie, KIT) für den Zugang zu einem Fluorimeter, einer HPLC und einem Röntgendiffraktometer,
- der Analytikabteilung des IOC, KIT, für die Aufnahme von IR- und Massenspektren,
- Dr. *Melina E. A. Dilanas* für die Messung und Lösung der Kristallstrukturen,
- der Studienstiftung des Deutschen Volkes für Ihre finanzielle und ideelle Promotionsförderung, der Gesellschaft Deutscher Chemiker für ein Reisestipendium zur Gordon Research Conference 2023 in Holderness, USA, und dem Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) für die finanzielle Förderung eines Forschungsaufenthalts an der Harvard University,
- Professor *E. N. Jacobsen* und Assistant Professor *Sophie Shevick* für die Ermöglichung des Forschungsaufenthalts an der Harvard University und die Zusammenarbeit vor Ort.