

## 4 Chemisch-experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Angaben

#### Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Lindstrom bestimmt und sind unkorrigiert.

#### Elementaranalysen

Elementar vario EL.

#### IR-Spektren

ATI Mattson Genesis Serie FTIR. Es werden die absorptionsstarken und charakteristischen Banden mit ihrer Lage in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

#### $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Bruker AC-300 und Bruker Advance DPX 400 in den angegebenen Lösungsmitteln. Die Angaben erfolgen in ppm nach der  $\delta$ -TMS-Skala. Der Austausch azider Protonen erfolgte, falls nicht anders angegeben, durch  $\text{D}_2\text{O}$  oder das Lösungsmittel.

#### Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit der Ionenstoss-Ionisierungsmethode erhalten. Es wurde entweder ein CH-7A-Varian-MAT (70 eV) oder Kratos MS 25 RF (80 eV) verwendet. Es werden die intensitätsstarken Peaks mit ihrem Verhältnis  $m/z$  und der relativen Intensität angegeben.

#### Dünnschichtchromatographie

Es wurden Dünnschichtchromatographie-Karten AluGram SIL G/UV<sub>254</sub> der Firma Macherey-Nagel verwendet.

### Säulenchromatographie

Es wurde Kieselgel 60-200 der Firmen Merk, Macherey-Nagel und ICN verwendet. Der Durchmesser und die Höhe der Säule sowie das Laufmittel werden jeweils angegeben. Werden Laufmittelgemische verwendet, bezieht sich das Verhältnis auf die Volumina der einzelnen Lösemittel. Die Reinheit der Fraktionen wird per Dünnschichtchromatographie bestimmt.

In Tabelle 72 werden die verwendeten Abkürzungen und Symbole erläutert.

Symbol / Abkürzung	Bedeutung
Ar	Aryl
br.s	Breites Singulett
CD <sub>3</sub> OD	Deuteriertes Methanol
δ	Chemische Verschiebung
d	Dublett
dd	Dublett eines Dubletts
DMSO	Deuteriertes Dimethylsulfoxid
Im	Imidazo(ly)l
J	Kopplungskonstante
Morph	Morpholin(yl)
Ph	Phenyl
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
tt	Triplett eines Triplets

**Tabelle 72 Verwendete Abkürzungen**

## 4.2 Synthesevorschriften und analytische Daten

### 4.2.1 4-Aryl- und 4-Arylalkyl-1-phthalazinamine und deren Vorstufen

#### 4.2.1.1 Vorstufen

##### 4.2.1.1.1 Vorstufen der 4-Aryl- und 4-Arylalkyl-phthalazin-1(2H)-one (1, 4)

###### *2-(4-Methoxyphenylcarbonyl)benzoesäure (1 d)*

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 4.44 g (30 mmol) Phthalsäureanhydrid in 100 ml Dichlormethan werden portionsweise 4.8 g (36 mmol) AlCl<sub>3</sub> gegeben. Dazu wurde langsam eine Lösung von 3.9 ml (30 mmol) Anisol in 15 ml Dichlormethan getropft. Nach Rühren über Nacht wird auf 300 ml Wasser gegossen, mit HCl angesäuert und 3 mal mit je 100 ml CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden auf das halbe Volumen eingengt und dann 3 mal mit je 50 ml 5%-iger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Die vereinigten basischen Extrakte werden mit konz. HCl angesäuert und der ausgefallene Feststoff abgesaugt.

Leicht bräunliche Kristalle, Ausb.: 7.60 g (67 %). - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3200-2800 cm<sup>-1</sup> (viele kleine Banden, COOH), 1689 (C=O Säure), 1663 (C=O, Keton), 1589,1578,1508,1417, 1287, 1256, 1181, 1150, 1021, 931, 857, 811, 765, 712. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.89 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, PhH-6'), 7.53 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 1H, PhH-4' oder 5'), 7.64 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 1H, PhH-4' oder 5'), 7.68 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, PhH-2,6), 8.06 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, PhH-3'), 10.51 (br. s, austauschbar, 1H, COOH). - **MS** (EI, 120 °C) m/z (%) = 256 (30) [M<sup>+</sup>], 149 (11) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe<sup>+</sup>], 135 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH<sup>+</sup>], 92 (10), 77 (16).

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3-Arylalkylen-1(3H)-benzo[c]furanone nach Gabriel <sup>[21]</sup>:**

Ein Gemisch aus 66 mmol der entsprechenden Phenylelessigsäure, 9.9 g (66 mmol) Phthalsäureanhydrid und 4.5 g (55 mmol) Natriumacetat (wasserfrei) im Mörser fein verrieben. Das Gemisch wird für 3 h auf 160 °C erhitzt, nach Abkühlen auf ca. 80 °C wird mit 100 ml warmen Wasser versetzt, der verbleibende Feststoff wird noch 2 mal mit je 30 ml

warmen Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine eventuelle Umkristallisation erfolgt aus Ethanol.

#### *3-(Phenylmethyl)-1(3H)-benzo[*c*]furanon (4 a)*

Da diese Verbindung erst seit dem Jahr 2000 kommerziell erhältlich ist, wurde sie im Rahmen dieser Arbeit selbst hergestellt.

Aus 9.0 g (66 mmol) Phenylessigsäure. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 100-2 °C, Ausb.: 4.38 g (30 %). - **IR** (KBr)  $\nu = 3446 \text{ cm}^{-1}$ , 3033, 1777 (C=O), 1661, 1609, 1462, 1350, 1270, 1172, 1061, 974, 863, 761, 689. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 6.44 (s, 1H, =CH-Ph), 7.30-7.57 (m, 5H, PhH), 7.79 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 1H, ArH-4), 7.85-7.87 (m, 2H, ArH-5,6), 7.96 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1H; ArH-7). - **MS** (EI, 80 °C) *m/z* (%) = 222 (100) [M<sup>+</sup>], 194 (11) [M<sup>+</sup>-CO], 165 (42).

#### *3-(4-Methoxyphenylmethyl)-1(3H)-benzo[*c*]furanon (4 b)*

Aus 4.0 g (24 mmol) 4-Methoxyphenyl-essigsäure. Gelber feinfaseriger Feststoff, Ausb.: 2.38 g (43 %). - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.39 (s, 1H, =CH-Ph), 6.95 (AA'BB', <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.50-7.54 (m, 1H, ArH-4), 7.68-7.76 (m, 2H, ArH-5,6), 7.82 (AA'BB', <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz 2H, PhH-2,6), 7.93 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 1H, ArH-7).

#### *3-(4-Chlorphenylmethyl)-1(3H)-benzo[*c*]furanon (4 c)*

Aus 4.0 g (23 mmol) 4-Chlorphenyl-essigsäure. Farbloser Feststoff (Ethylacetat), Schmp. 139-41 °C, Ausb.: 0.55 g (10 %). - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 6.38 (s, 1H, =CH-Ph), 7.38 (AA'BB', <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.55-7.59 (m, 1H, ArH-5 oder 6), 7.72-7.81 (m, 4H, PhH-3,5, ArH-4,5 oder 6), 7.95 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, ArH-7). - **MS** (EI, 120 °C) *m/z* (%) = 258 (34) [(<sup>37</sup>Cl)M<sup>+</sup>], 256 (100) [(<sup>35</sup>Cl)M<sup>+</sup>], 221 (10) [M<sup>+</sup>-Cl], 193 (28) [M<sup>+</sup> - Cl - CO], 165 (47).

#### **4.2.1.1.2 4-Aryl- und 4-Arylalkyl-phthalazin-1(2H)-one (2, 5)**

**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phthalazin-1(2H)-one:**

Zu einer Lösung von 20 mmol der entsprechenden Benzophenon-2'-carbonsäure oder des 3-Arylalkylen-1(3H)-benzo[c]furanons in 50 ml Ethanol werden 22 mmol Hydrazinhydrat gegeben und für 3 h im Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen auf RT wird zur Vervollständigung der Ausfällung mit 150 ml Wasser versetzt. Der Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet.

*4-Phenyl-phthalazin-1(2H)-on (2 a)*

Aus 5.00 g (22 mmol) Benzophenon-2-carbonsäure. Feinfaseriger Feststoff, Schmp. 237-8 °C, Ausbeute 4.33 g (90 %).- **IR** (KBr)  $\nu$  = 3160 cm<sup>-1</sup>, 2999, 2942, 2898, 1675 (Amid), 1606, 1553, 1485, 1444, 1338, 1221, 1154, 1073, 1028, 974, 899, 787, 752, 699, 685. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.52-7.61 (m, 5H, PhH), 7.66-7.70 (m, 1H, ArH-5), 7.87-7.93 (m, 2H, ArH-6,7), 8.32-8.36 (m, 1H, ArH-8), 12.84 (br. s, austauschbar, 1H, NH).

*4-(4-Fluorphenyl)-phthalazin-1(2H)-on (2b)*

Aus 7.33 g (30 mmol) 4-Fluor-benzophenon-2'-carbonsäure. Farblose feine Kristalle, Ausb.: 6.86 g (95 %). - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3432 cm<sup>-1</sup>, 3157, 3044, 3022, 2943, 2903, 1668 (Amid), 1602, 1553, 1490, 1405, 1363, 1221, 1153, 1097, 976, 898, 840, 817, 789, 736, 689. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.21-7.25 (m, 2H, PhH-2,6), 7.54-7.7.60 (m, 2H, PhH-3,5), 7.69-7.73 (m, 1H, ArH-5), 7.78-7.85 (m, 2H, ArH-6,7), 8.52-8.54 (m, 1H, ArH-8), 10.18 (br. s, austauschbar, 1H, NH).

*4-(4-Chlorphenyl)-phthalazin-1(2H)-on (2 c)*

Aus 10.00 g (38 mmol) 4-Chlorbenzophenon-2'-carbonsäure. Farblose feine Kristalle, Ausb.: 8.28 g (85%).- **IR** (KBr)  $\nu$  = 3433 cm<sup>-1</sup>, 3159, 3100, 3042, 3006, 2933, 2899, 1662 (Amid), 1597, 1482, 1397, 1360, 1336, 1262, 1217, 1153, 1103, 1084, 1016, 975, 897, 829, 786, 761, 687. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.44-7.55 (m, 4H, 4-Cl-PhH-2,3,5,6), 7.71-7.73 (m, 1H, ArH-5), 7.79-7.83 (m, 2H, ArH-6,7), 8.52-8.54 (m, 1H, ArH-8), 10.24 (br. s, austauschbar, 1H, NH).

*4-(4-Methoxyphenyl)-phthalazin-1(2H)-on (2d)*

Aus 7.60 g (30 mmol) **1 d**. Farblose feine Kristalle, Ausb.: 6.85 g (91 %). - **IR** (KBr)  $\nu = 3437$   $\text{cm}^{-1}$ , 3207, 3159, 3101, 3026, 2940, 2897, 1668 (Amid), 1608, 1587, 1515, 1491, 1355, 1339, 1292, 1252, 1177, 1154, 1109, 1028, 975, 837, 791, 735, 684. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3.89 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.05 (AA'BB',  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, PhH-3,5), 7.52 (AA'BB',  $^3J = 8.6$  Hz, PhH-2,6), 7.79-7.82 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.51-8.54 (m, 1H, ArH-8), 10.25 (br. s, austauschbar, 1H, NH).

*4-Phenylmethyl-phthalazin-1(2H)-on (5 a)*

Aus 4.3 g (19 mmol) **4 a**. Farblose nadelige Kristalle, Schmp. 192-5 °C, Ausb.: 4.31 g (96 %). - **IR** (KBr)  $\nu = 3440$   $\text{cm}^{-1}$ , 3299, 3164, 3071, 3011, 2947, 2903, 1656, 1608, 1557, 1493, 1453, 1354, 1343, 1258, 1181, 1153, 1027, 902, 819, 787, 769, 739, 703, 683. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 4.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.20-7.33 (m, 5H, PhH), 7.71-7.78 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.44-8.47 (m, 1H, ArH-8), 10.28 (br. s, austauschbar, 1H, NH). - **MS** (EI, 150 °C)  $m/z$  (%) = 236 (97) [ $\text{M}^+$ ], 235 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 178 (19), 165 (8), 152 (8), 132 (8), 91 (16) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

*4-(4-Methoxyphenylmethyl)-phthalazin-1(2H)-on (5 b)*

Aus 2.3 g (10 mmol) **4 b**. Hellgelbe faserige Kristalle, Ausb.: 2.3 g (88 %). - **IR** (KBr)  $\nu = 3432$   $\text{cm}^{-1}$ , 3300, 3163, 3069, 3007, 2995, 2904, 1667 (Amid), 1608, 1558, 1511, 1464, 1466, 1352, 1254, 1175, 1154, 1106, 1034, 903, 801, 780, 748, 683. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3.77 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.24 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6.84 (AA'BB',  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, PhH-3,5), 7.20 (AA'BB',  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, PhH-2,6), 7.72-7.79 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.44-8.46 (m, 1H, ArH-8), 10.33 (br. s, austauschbar, 1H, NH).

*4-(4-Chlorphenylmethyl)-phthalazin-1(2H)-on (5 c)*

Aus 0.5 g (2 mmol) **4 c**. Farbloser Feststoff, Ausb.: 0.46 g (87 %). -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 4.27 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.20-7.28 (m, 4H, PhH), 7.70-7.77 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.45-8.47 (m, 1H, ArH-8), 10.15 (br. s, austauschbar, 1H, NH).

#### 4.2.1.1.3 1-Chlor-4-aryl- und 1-Chlor-4-arylalkyl-phthalazine (6)

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift :

15 mmol des entsprechenden Phthalazin-1(2*H*)-ons werden in ca. 5 ml frisch destilliertem Phosphorylchlorid gelöst, 30 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben und für 0.75 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird vorsichtig portionsweise auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird mit kaltem CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, die wässrige Phase noch 2 mal mit je 30 ml CHCl<sub>3</sub> extrahiert und die vereinigten organischen Phasen 2 mal mit je 30 ml 5%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Eine weitere Aufreinigung ist nicht nötig.

##### *1-Chlor-4-phenyl-phthalazin (6 a)*

Aus 3.50 g (16 mmol) **1 a**. Hellgelber Feststoff, Schmp 135-6 °C, Ausb.: 3.2 g (83 %). - **IR** (KBr)  $\nu = 3406 \text{ cm}^{-1}, 3063, 01677, 1526, 1446, 1383, 1360, 1292, 1186, 1139, 1076, 1009, 989, 932, 799, 772, 704, 669$ . - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.57-7.60 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.72-7.75 (m, 2H, PhH-2,6), 7.93-7.94 (m, 1H, ArH-6), 8.02-8.04 (m, 1H, ArH-7), 8.09 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, ArH-5), 8.41 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, ArH-8).

##### *1-Chlor-4-(4-fluorphenyl)-phthalazin (6 b)*

Aus 3.8 g (16 mmol) **1 b**. Farbloser Feststoff, Ausb.: 3.9 g (94 %). - **IR** (KBr)  $\nu = 3433 \text{ cm}^{-1}, 3068, 2942, 2903, 1565, 1513, 1409, 1379, 1352, 1289, 1226, 1159, 1099, 1011, 991, 934, 836, 813, 782, 722, 670$ . - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.24-7.30 (m, 2H (mit CHCl<sub>3</sub>-Integral überlagert), PhH-3,5), 7.71-7.76 (m, 2H, PhH-2,6), 7.93-7.97 (m, 1H, ArH-6), 8.01-8.07 (m, 2H, ArH-5,7), 8.41 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-8).

##### *1-Chlor-4-(4-chlorphenyl)-phthalazin (6 c)*

Aus 3.2 g (12 mmol) **1 c**. Farbloser Feststoff, Ausb.: 2.80 g (84 %). **IR** (KBr)  $\nu = 3429 \text{ cm}^{-1}, 3105, 3072, 1596, 1562, 1520, 1493, 1480, 1402, 1380, 1351, 1290, 1259, 1186, 1091, 1012, 988, 936, 830, 780, 739, 717$ . - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.57 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.68 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.94-8.06 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.40-8.43 (m, 1H, ArH-8).

*1-Chlor-4-(4-methoxyphenyl)-phthalazin (6 d)*

Aus 3.3 g (13 mmol) **1 d**. Hellgelber Feststoff, Ausb.: 3.2 g (90 %). - **IR** (KBr)  $\nu = 3449 \text{ cm}^{-1}$ , 3060, 3013, 2953, 2930, 2833, 1607, 1513, 1483, 1457, 1383, 1355, 1291, 1175, 1111, 1029, 1012, 991, 843, 794, 778, 686, 672. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.92 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.14 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.76 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, PhH-2,6), 8.02-8.04 (m, 1H, ArH-6), 8.11-8.13 (m, 1H, ArH-7), 8.24 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 1H, ArH-5), 8.45 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, ArH-8).

*1-Chlor-4-(phenylmethyl)-phthalazin (6 e)*

Aus 3.0 g (13 mmol) **5 a**. Leicht bräunlicher Feststoff, Ausb.: 2.5 g (78 %). - **IR** (KBr)  $\nu = 3421 \text{ cm}^{-1}$ , 3065, 3028, 2930, 1600, 1567, 1536, 1487, 1451, 1391, 1348, 1286, 1262, 1074, 978, 766, 717, 701. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 4.74 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H, PhH-4), 7.25-7.33 (m, 4H, PhH-2,3,5,6), 7.86-7.96 (m, 2H, ArH-6,7), 8.09 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, ArH-5), 8.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-8).

*1-Chlor-4-(4-methoxyphenylmethyl)-phthalazin (6 f)*

Aus 2.9 g (11 mmol) **5 b**. Farbloser Feststoff, Ausb.: 2.5 g (81 %). - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.69 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 6.48 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.27 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.88-7.98 (m, 2H, ArH-6,7), 8.12 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, ArH-5), 8.34 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1H, ArH-8).

**4.2.1.1.4  $\omega$ -substituierte Alkylphthalimide (8)**

Allgemeine Arbeitsvorschriften:

Methode A:

Eine Lösung von 40 mmol N-(2-Bromethyl)-phthalimid und 80 mmol des entsprechenden Amins in 100 ml Toluol wird für 4 h im Rückfluss erhitzt. Der nach Abkühlen auf RT



ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum über  $P_4O_{10}$  getrocknet.

#### Methode B:

35 mmol des entsprechendenamins werden in 90 ml trockenem DMF gelöst, portionsweise 40 mmol NaH (in Form einer 60-%igen Dispersion in Mineralöl) hinzugegeben und bis zur beendeten Gasentwicklung bei RT gerührt. Nach portionsweiser Zugabe von 35 mmol des  $\omega$ -Bromalkyl-phthalimides wird für die angegebene Zeit bei der gegebenen Temperatur gerührt. Das Gemisch wird auf 200 ml konz. NaCl-Lösung gegossen, 3 mal mit je 70 ml Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen 2 mal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Es wird über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Oft ist der zurückbleibende Stoff aufgrund geringer Reste von DMF ölig.

#### *N*-[2-(Imidazol-1-yl)]ethyl-phthalimid (**8 a**)

##### Methode A:

Aus 10.0 g (40 mmol) *N*-(2-Bromethyl)-phthalimid. Farbloser feinkristalliner Feststoff, Ausb.: 5.4 g (55 %). -  $^1H$ -NMR / 400 MHz ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 4.20 (t,  $^3J = 5.8$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2Im$ ), 4.57 (t,  $^3J = 5.8$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2Im$ ), 7.10 (s, 1H, ImH-4), 7.25 (s, von  $CHCl_3$ -Signal überlagert, ImH-5), 7.74-7.76 (m, 2H, ArH-5,6), 7.82-7.85 (m, 2H, ArH-4,7), 8.74 (s, 1H, ImH-2).

#### *N*-[2-[(2-Methyl)imidazol-1-yl]ethyl]-phthalimid (**8 b**)

##### Methode A:

Aus 10.0 g (40 mmol) *N*-(2-Bromethyl)-phthalimid. Farbloser Feststoff, Ausb.: 6.2 g (64 %). -  $^1H$ -NMR / 400 MHz ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.53 (s, 3H, Im- $CH_3$ ), 4.05 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2Im$ ), 4.26 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2Im$ ), 6.91 (s, 1H, ImH-4), 7.00 (s, 1H, ImH-5), 7.75-7.79 (m, 2H, ArH-5,6), 7.83-7.87 (m, 2H, ArH-4,7).

*N*-[3-[(2-Methylimidazol-1-yl)propyl]-phthalimid (**8 c**)

## Methode B:

Aus 10.3 g (36 mmol) N-(3-Brompropyl)-phthalimid. Leicht gelblicher Feststoff, Ausb.: 6.5 g (62 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2.16 (tt, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 3.76 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 3.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 6.93 (d, <sup>3</sup>J = 1.3 Hz, 1H, ImH-5), 6.98 (d, <sup>3</sup>J = 1.3 Hz, 1H, ImH-4), 7.73-7.77 (m, 2H, ArH-5,6), 7.84-7.88 (m, 2H, ArH-4,7).

*N*-[4-(Imidazol-1-yl)butyl]-phthalimid (**8 d**)

## Methode B:

Aus 10.0 g (37 mmol) N-(4-Brombutyl)-phthalimid. 2 h bei 100 °C. Gelbliches Öl, Ausb.: 9 g (82 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.68-1.73 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im), 1.79-1.85 (m, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 3.73 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 4.00 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 6.92 (s, 1H, ImH-5), 7.05 (s, 1H, ImH-4), 7.47 (s, 1H, ImH-2), 7.72-7.74 (m, 2H, ArH-5,6), 7.83-7.87 (m, 2H, ArH-4,7).

*N*-[5-(Imidazol-1-yl)pentyl]-phthalimid (**8 e**)

## Methode B:

Aus 13 g (44 mmol) N-(5-Brompentyl)-phthalimid. 15 h bei 45 °C. Gelbes Öl, Ausb.: 11.0 g (88 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.33-1.41 (m, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im), 1.74 (tt, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Im), 1.91 (tt, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 3.69 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Im), 4.08 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Im), 7.01 (s, 1H, ImH-5), 7.17 (s, 1H, ImH-4) 7.70-7.75 (m, 2H, ArH-5,6), 7.80-7.87 (m, 2H, ArH-4,7), 8.21 (s, 1H, ImH-2).

*N*-[2-[(1H)1,2,4-Triazol-1-yl]ethyl]-phthalimid (**8 f**)

## Methode A:

Aus 10.0 g (40 mmol) N-(2-Bromethyl)-phthalimid. Farbloser Feststoff, Ausb.: 6.4 g (66 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 4.16 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 4.55 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 7.73-7.75 (m, 2H, ArH-5,6), 7.82-7.85 (m, 2H, ArH-5,7), 7.93 (s, 1H, TriazolH-5), 8.11 (s, 1H, TriazolH-3).

*N*-[3-[(1*H*)1,2,4-Triazol-1-yl]propyl]-phthalimid (**8 g**)

Methode B:

Aus 10.3 g (36 mmol) N-(3-Brompropyl)-phthalimid. 16 h bei 50 °C. Farbloses Öl, Ausb.: 5.2 g (56 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2.32 (tt, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 3.73 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 4.26 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 7.72-7.77 (m, 2H, ArH-5,6), 7.83-7.88 (m, 2H, ArH-5,7), 7.98 (s, 1H, TriazolH-5), 8.43 (s, 1H, TriazolH-3).

*N*-[4-[(1*H*)1,2,4-Triazol-1-yl]butyl]-phthalimid (**8 h**)

Methode B:

Aus 10.8 g (38 mmol) N-(4-Brombutyl)-phthalimid. 15 h bei 50 °C. Farbloser Feststoff, Ausb.: 7.4 g (72 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.68-1.74 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 1.91-1.98 (m, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 3.74 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Triazol), 4.25 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 7.72-7.75 (m, 2H, ArH-5,6), 7.83-7.86 (m, 2H, ArH-5,7), 7.93 (s, 1H, TriazolH-5), 8.12 (s, 1H, TriazolH-3).

*N*-[5-[(1*H*)1,2,4-Triazol-1-yl]pentyl]-phthalimid (**8 i**)

Methode B:

Aus 9.0 g (30 mmol) N-(5-Brompentyl)-phthalimid. 6 h bei 45 °C. Hellgelbes Öl, Ausb.: 6.6 g (77 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.29-1.44 (m, 2H, (m, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 1.73 (tt, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 1.96 (tt, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Triazol), 3.69 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Triazol), 4.17 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 7.71-7.74 (m, 2H, ArH-5,6), 7.83-7.86 (m, 2H, ArH-4,7), 7.91 (s, 1H, TriazolH-5), 8.08 (s, 1H, TriazolH-3).

*N*-[3-(Pyrazol-1-yl)propyl]-phthalimid (**8 j**)

Methode B:

Aus 10.3 g (36 mmol) N-(3-Brompropyl)-phthalimid. 16 h bei 40 °C. Farbloser Feststoff, Ausb.: 6.3 g (69 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2.33 (tt, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pyrazol), 3.73 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pyrazol), 4.27 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pyrazol), 6.29 (dd, <sup>3</sup>J = 2.2 Hz <sup>3</sup>J = 2.2 Hz, 1H, PyrazolH-4), 7.56

(d,  $^3J = 2.2$  Hz, 2H, PyrazolH-5), 7.62 (d,  $^3J = 2.2$  Hz, 2H, PyrazolH-3), 7.72-7.75 (m, 2H, ArH-5,6), 7.83-7.88 (m, 2H, ArH-4,7).

#### 4.2.1.1.5 $\omega$ -Aminoalkyl-Heterocyclen (**9**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das entsprechende  $\omega$ -substituierte Alkylphthalimid wird in ca. 80 ml EtOH gelöst, 1.2 Äquivalente Hydrazinhydrat zugegeben und für 3-4 h auf 80 °C erhitzt. Nach Zugabe von 40 ml  $\frac{1}{2}$  konz. Salzsäure wird noch 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, die Mutterlauge eingeeengt und auf 0 °C gekühlt. Es wird erneut vom Ungelösten abfiltriert und die Mutterlauge mit konz. NaOH-Lösung auf pH 12 gebracht. Es wird zur Trockne einrotiert und mit MeOH oder  $\text{CHCl}_3$  digeriert. Nach Abdampfen des Lösemittels wird im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet.

##### 2-Imidazol-1-yl-ethylamin (**9 a**)

Aus 5.4 g (22 mmol) **8 a**. Gelbliches Öl, Ausb.: 2.0 g (82 %). -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) = 2.97 (t,  $^3J = 6.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 4.06 (t,  $^3J = 6.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 6.98 (s, 1H, ImH-5), 7.14 (s, 1H, ImH-4), 7.68 (s, 1H, ImH-2).

##### 2-(2-Methyl-imidazol-1-yl)-ethylamin (**9 b**)

Aus 6.2 g (24 mmol) **9 b**. Farbloses Öl, Ausb.: 1.6 g (53 %). -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.40 (s, 3H, Im- $\text{CH}_3$ ), 3.03 (t,  $^3J = 5.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 3.91 (t,  $^3J = 5.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 6.86 (s, 1H, ImH-5), 6.92 (s, 1H, ImH-4).

##### 3-(2-Methyl-imidazol-1-yl)-propylamin (**9 c**)

Aus 6.4 g (22 mmol) **8 c**. Gelbliches Öl, Ausb.: 2.7 g (88 %). -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) = 2.07 (tt,  $^3J = 7.4$  Hz  $^3J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 2.37 (s, 3H, Im- $\text{CH}_3$ ), 2.91 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 4.05 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 6.83 (d,  $^3J = 1.3$  Hz, 1H, ImH-5), 7.05 (d,  $^3J = 1.3$  Hz, 1H, ImH-4).

*4-Imidazol-1-yl-butylamin (9 d)*

Aus 9.0 g (33 mmol) **8 d**. Gelbes Öl, Ausb.: 1.6 g (35 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm) = 1.46-1.53 (m, 2H, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im), 1.80-1.88 (m, 2H, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 2.73 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Im), 4.05 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Im), 6.96 (s, 1H, ImH-5), 7.14 (s, 1H, ImH-4), 7.65 (s, 1H, ImH-2).

*5-Imidazol-1-yl-pentylamin (9 e)*

Aus 11.0 g (39 mmol) **8 e**. Hellgelbes Öl, Ausb.: 3.1 g (57 %). Verunreinigt mit ca. 25 % nicht umgesetzten **8 e** aufgrund der Ähnlichkeit der Verbindungen sind die Signale im aliphatischen Bereich überlagert- <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.28-1.48 (m, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im), 1.52-1.62 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Im), 1.77-1.85 (m, 2H; N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 3.26-3.31 (m, 2H, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Im), 3.92-3.99 (m, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Im), 6.89 (s, 1H, ImH-4), 7.05 (s, 1H, ImH-5), 7.47 (s, 1H, ImH-2).

*2-[(1H)-1,2,4-Triazol-1-yl]-ethylamin (9 f)*

Aus 6.4 g (26 mmol) **8 f**. Farbloses Öl, Ausb.: 1.6 g (55 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CHCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 3.18 (t, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 2H, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 4.23 (t, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 2H, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 7.97 (s, 1H, TriazolH-5), 8.14 (s, 1H, TriazolH-3).

*3-[(1H)-1,2,4-Triazol-1-yl]-propylamin (9 g)*

Aus 5.2 g (20 mmol) **8 g**. Farbloses Öl, Ausb.: 1.8 g (70 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2.01 (tt, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 2.72 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 4.30 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 7.94 (s, 1H, TriazolH-5), 8.09 (s, 1H, TriazolH-3).

*4-[(1H)-1,2,4-Triazol-1-yl]-butylamin (9 h)*

Aus 7.4 g (27 mmol) **8 h**. Farbloses Öl, Ausb.: 2.3 g (59 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.43-1.53 (m, 2H, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 1.92-1.99 (m, 2H, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 2.75 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Triazol), 4.20 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 7.94 (s, 1H, TriazolH-5), 8.07 (s, 1H, TriazolH-3).

*5-[(1H)-1,2,4-Triazol-1-yl]-pentylamin (9 i)*

Aus 6.6 g (23 mmol) **8 i**. Hellgelbes Öl, Ausb.: 2.8 g (80 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  
δ (ppm) = 1.30-1.37 (m, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 1.44-1.50 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Triazol), 1.91 (tt, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 2.68 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Triazol), 4.17 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 7.93 (s, 1H, TriazolH-5), 8.05 (s, 1H, TriazolH-3).

*3-Pyrazol-1-yl-propylamin (9 j)*

Aus 6.3 g (25 mmol) **8 j**. Farbloses Öl, Ausb.: 1.7 g (55 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CD<sub>3</sub>OD)  
δ (ppm) = 1.98 (tt, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pyrazol), 2.60 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pyrazol), 4.22 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pyrazol), 6.28 (dd, <sup>3</sup>J = 2 Hz <sup>3</sup>J = 2 Hz, 1H, PyrazolH-4), 7.47 (d, <sup>3</sup>J = 2.0 Hz, PyrazolH-5), 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 2.0 Hz, PyrazolH-3).

**4.2.2 N1-Substituierte 4-Aryl- und 4-Arylalkyl-1-phthalazin-amine****Allgemeine Arbeitsvorschrift :**

Ca. 0.5 g der entsprechenden 1-Chlor-4-aryl- und 1-Chlor-4-arylalkyl-phthalazine werden in einem kleinen Spitzkolben mit einem Überschuss des entsprechendenamins versetzt und im geschlossenen Kolben für 1-4 h auf 90-130 °C erhitzt. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird per Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach erfolgter Umsetzung wird mit ca. 4 ml MeOH aufgenommen und auf 100 ml ½-konz. Brine gegossen.

Fällt ein Feststoff aus, wird dieser abgesaugt und nötigenfalls umkristallisiert.

Ölt das Reaktionsprodukt aus, wird es mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer zurückbleibende Öl lässt sich in der Regel zur Kristallisation bringen. Dazu löst man es in wenig warmen Aceton, gibt Wasser bis zur leichten Trübung hinzu und stellt es in den Kühlschrank. Eventuell ist eine weitere Umkristallisation nötig.

Ist auch auf diese Weise kein kristalliner Stoff zu erhalten, wird durch Einleiten von HCl in die Ethylacetat-Lösung des Stoffes das Hydrochlorid gefällt. Dieses wird abgesaugt und aus EtOH umkristallisiert.

#### 4.2.2.1 *N*-(Alkylamino)alkyl-1-phthalazinamine (10)

*N,N*-Dimethyl-*N'*-(4-phenyl-phthalazin-1-yl)-ethan-1,2-diamin Dihydrochlorid (**10 a**)

Aus 0.7 g (2.9 mmol) **6 a** und 2.5 ml *N,N*-Dimethyl-ethan-1,2-diamin. 1.5 h bei 130 °C. Farblose Kristalle (MeOH), Schmp. 245 °C, Ausb.: 0.70 g (66 %). -  $C_{18}H_{22}N_4Cl_2$  (365.302) Ber. C 59.18 H 6.07 N 15.34 Gef. C 59.28 H 6.03 N 15.12. - **IR** (KBr)  $\nu = 3426\text{ cm}^{-1}$ , 3237, 2953 ( $NR_3H^+$ ), 2669 ( $NR_3H^+$ ), 2640 ( $NR_3H^+$ ), 2465, 1621, 1570, 1508, 1486, 1461, 1443, 1366, 1265, 1166, 1125, 1009, 990, 785, 702, 670. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz ( $CD_3OD$ )  $\delta$  (ppm) = 3.05 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 3.63 (t,  $^3J = 5.9$  Hz, 2H,  $HNCH_2CH_2NMe_2$ ), 4.11 (t,  $^3J = 5.9$  Hz, 2H,  $HNCH_2CH_2NMe_2$ ), 7.72-7.78 (m, 5H,  $PhH$ -2-6), 8.15-8.30 (m, 3H,  $ArH$ -5,6,7), 8.66 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1H,  $ArH$ -8). - **MS** (EI, 175 °C)  $m/z$  (%) = 246 (2) [ $M^+ - HNMe_2$ ], 234 (18) [ $M^+ - CH_2NMe_2$ ], 222 (39) [ $M^+ - CH_2CH_2NMe_2 + 2H$ ], 165 (2), 71 (57) [ $CH_2CH_2NMe_2^+$ ], 58 (100) [ $H_2C=NMe_2^+$ ].

*N,N*-Dimethyl-*N'*-(4-phenyl-phthalazin-1-yl)-propan-1,3-diamin Dihydrochlorid

Monohydrat (**10 b**)

Aus 0.75 g (3.1 mmol) **6 a** und 2 ml *N,N*-Dimethyl-1,3-propandiamin. 1.5 h bei 130 °C. Farblose feine Kristalle (EtOH/ $H_2O$ ), Schmp. 238-242 °C, Ausb.: 0.55 g (45 %). -  $C_{19}H_{22}N_4 \cdot 2HCl \cdot H_2O$  (397.344) Ber. C 57.43 H 6.60 N 14.10 Gef. C 56.98 H 6.71 N 14.50. - **IR** (KBr)  $\nu = 3412\text{ cm}^{-1}$ , 2961, 1623, 1590, 1571, 1510, 1477, 1445, 1361, 1167, 971, 789, 703, 669. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz ( $CD_3OD$ )  $\delta$  (ppm) = 2.27-2.35 (m, 2H,  $NCH_2CH_2CH_2NMe_2$ ), 2.95 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 3.35 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2CH_2NMe_2$ ), 3.82 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2CH_2NMe_2$ ), 7.66-7.69 (m, 5H,  $PhH$ ), 8.08 (d,  $^3J = 7.7$  Hz,  $ArH$ -5), 8.14 (ddd,  $^3J = 8.1$  Hz  $^3J = 8.0$  Hz  $^4J = 0.9$  Hz, 1H,  $ArH$ -6 oder 7), 8.20 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz  $^3J = 7.4$  Hz, 1H,  $ArH$ -6 oder 7), 8.68 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H,  $ArH$ -8). - **MS** (EI, 200 °C)  $m/z$  (%) = 306 (13) [ $M^+$ ], 261 (28) [ $M^+ - HNMe_2$ ], 248 (54) [ $M^+ - CH_2NMe_2$ ], 235 (100) [ $M^+ - CH_2CH_2NMe_2 + H$ ], 234 (68), 205 (35), 165 (12), 84 (36), 58 (95) [ $H_2C=NMe_2^+$ ].

*N-Methyl-N'-(4-phenyl-phthalazin-1-yl)-propan-1,3-diamin Dihydrochlorid**Monohydrat (10 c)*

Aus 0.5 g (2.1 mmol) **6 a** und 2 g N-Methyl-1,3-propandiamin. 1.5 h bei 130 °C. Farblose Kristalle (EtOH), Schmp. 240-244 °C, Ausb.: 0.37 g (46 %). - C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O (383.317) Ber. C 56.40 H 6.31 N 14.61 Gef. C 56.61 H 6.26 N 14.77. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3420 cm<sup>-1</sup>, 3208, 2942, 2784, 1625, 1593, 1572, 1508, 1489, 1462, 1443, 1364, 1247, 1165, 1030, 968, 789, 704, 670. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  (ppm) = 2.26 (tt, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHMe), 2.76 (s, 3H, HNCH<sub>3</sub>), 3.22 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHMe), 3.82 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHMe), 7.65-7.71 (m, 5H, PhH-2,6), 8.08 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, ArH-5), 8.12-8.16 (m, 2H, ArH-6 oder 7), 8.18-8.21 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 8.71 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 120 °C) m/z (%) = 292 (18) [M<sup>+</sup>], 277 (2) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 261 (21) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>NMe], 248 (65) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>NHMe], 235 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHMe +H], 222 (36) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHMe +2H], 205 (48), 165 (17), 129 (8), 77 (41) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*N,N-Diethyl-N'-(4-phenyl-phthalazin-1-yl)-propan-1,3-diamin (10 d)*

Aus 0.6 g (2.5 mmol) **6 a** und 1.5 ml N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Diethyl-1,3-propandiamin. 1.5 h bei 130 °C. Gelbes Öl (Kristallisationsversuche schlugen fehl), Ausb.: 0.57 g (68 %). - C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> (334.467) Ber. C 75.41 H 7.84 N 16.75 Gef. C 75.32 H 7.87 N 16.46. - **IR** (KBr-Film)  $\nu$  = 3269 cm<sup>-1</sup>, 3060, 2969, 2933, 2872, 2817, 1659, 1614, 1581, 1557, 1513, 1485, 1445, 1374, 1267, 1217, 1167, 1132, 1092, 1071, 1030, 973, 918, 754, 700, 659. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.14 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.94-1.98 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>), 2.68 (q, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.72-2.76 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>), 3.86-3.90 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>), 7.44-7.54 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.68-7.71 (m, 3H, PhH-2,6 + ArH-6 oder 7), 7.72-7.77 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, ArH-5), 7.93 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, ArH-8). - **MS** (EI, 100 °C) m/z (%) = 334 (25) [M<sup>+</sup>], 305 (22) [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 262 (30) [M<sup>+</sup>-N(Et)<sub>2</sub>], 248 (53) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>], 235 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub> +H], 222 (39) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(Et)<sub>2</sub> +2H], 205 (26), 165 (10), 112 (33), 100 (34), 86 (77) H<sub>2</sub>C=N(Et)<sub>2</sub><sup>+</sup>].



*N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-(4-fluorphenyl)-phthalazin-1-yl]-ethan-1,2-diamin (**10 e**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 b** und 1.5 g  $N^1,N^1$ -Dimethyl-ethan-1,2-diamin. 1.5 h bei 130 °C. Farblose Kristalle (Aceton/n-Hexan), Schmp. 145-146 °C, Ausb.: 0.34 g (57 %). -  $C_{18}H_{19}FN_4$  (310.376) Ber. C 69.66 H 6.17 N 18.05 Gef. C 69.72 H 6.03 N 17.85. - **IR** (KBr)  $\nu = 3418$   $cm^{-1}$ , 3109, 3050, 2943, 1859, 2820, 2772, 1661, 1601, 1577, 1510, 1478, 1407, 1373, 1351, 1219, 1157, 1094, 1038, 954, 843, 806, 774, 663. -  **$^1H$ -NMR** / 400 MHz ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.41 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.80 (t,  $^3J = 5.6$  Hz, 2H,  $HNCH_2CH_2NMe_2$ ), 3.85 („s“, schlecht aufgelöst, 2H,  $HNCH_2CH_2NMe_2$ ), 6.36 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.18-7.24 (m, 2H, PhH-3,5), 7.65-7.70 (m, 2H, PhH-2,6), 7.73-7.77 (m, 1H, ArH-6), 7.80-7.84 (m, 1H, ArH-7), 7.90 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, ArH-5), 8.01 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 150 °C)  $m/z$  (%) = 252 (11) [ $M^{+} - CH_2N(CH_3)_2$ ], 240 (45) [ $M^{+} - (CH_2)_2N(CH_3)_2 + 2H$ ], 223 (4), 183 (6), 71 (72) [ $H_2C=CHN(CH_3)_2^{+}$ ], 58 (100) [ $H_2CN(CH_3)_2^{+}$ ].

*N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-(4-fluorphenyl)-phthalazin-1-yl]-propan-1,3-diamin (**10 f**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 b** und 3.0 g  $N^1,N^1$ -Dimethyl-1,3-propandiamin. 3 h bei 130 °C. Gelber Feststoff (Aceton/Wasser), Schmp. 62-63 °C, Ausb.: 0.40 g (65 %). -  $C_{19}H_{21}FN_4$  (324.304) Ber. C 70.35 H 6.53 N 17.27 Gef. C 70.26 H 6.35 N 17.28. -  **$^1H$ -NMR** / 400 MHz ( $CHCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.94-2.00 (m, 2H,  $HNCH_2CH_2CH_2NMe_2$ ), 2.42 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.64 (t,  $^3J = 5.7$  Hz, 2H,  $HNCH_2CH_2CH_2NMe_2$ ), 3.87 („s“, 2H,  $HNCH_2CH_2CH_2NMe_2$ ), 7.18-7.22 (m, 2H, PhH-3,5), 7.65-7.81 (m, 5 H, PhH-2,6 + ArH-5,6,7), 7.89 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 150 °C)  $m/z$  (%) = 324 (17) [ $M^{+}$ ], 279 (21) [ $M^{+} - HNMe_2$ ], 266 (55) [ $M^{+} - CH_2NMe_2$ ], 253 (100) [ $M^{+} - (CH_2)_2NMe_2$ ], 240 (32), 223 (31), 183 (17), 84 (39), 58 (99) [ $H_2CN(CH_3)_2^{+}$ ].

*N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-(4-chlorphenyl)-phthalazin-1-yl]-ethan-1,2-diamin (**10 g**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **9 c** und 2.5 g  $N^1,N^1$ -Dimethyl-ethan-1,2-diamin. 1.5 h bei 130 °C. Gelber Feststoff, Schmp. 52 °C, Ausb.: 0.53 g (89 %). -  $C_{18}H_{19}ClN_4$  (326.828) Ber. C 66.15 H 5.86 N 17.14 Gef. C 66.00, H 6.01 N 16.91. - **IR** (KBr)  $\nu = 3381$   $cm^{-1}$ , 2972, 2944, 2824, 2776, 1614, 1581, 1559, 1512, 1484, 14178, 1375, 1356, 1269, 1179, 1090, 1016, 947, 835, 778, 721, 669. -  **$^1H$ -NMR** / 400 MHz ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.38 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.77 (t,  $^3J = 5.8$  Hz, 2H,  $HNCH_2CH_2NMe_2$ ), 3.84 (t,  $^3J = 5.7$  Hz, 2H,  $HNCH_2CH_2NMe_2$ ), 6.28 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.49 (AA'BB',  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, PhH-3,5), 7.64 (AA'BB',  $^3J = 8.5$  Hz,

2H, PhH-2,6), 7.75 (ddd,  $^3J = 7.2$  Hz  $^3J = 8.0$  Hz  $^4J = 1.1$  Hz, ArH-6), 7.82 (ddd,  $^3J = 7.0$  Hz  $^3J = 8.0$  Hz  $^4J = 1.1$  Hz, ArH-7), 7.90 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1H, ArH-5), 7.98 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 170 °C) m/z (%) = 282 (1) [ $M^{+}$ -NMe<sub>2</sub>], 268 (8) [ $M^{+}$ -CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>], 256 (21) [ $M^{+}$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>], 71 (76) [CH<sub>2</sub>=CHNMe<sub>2</sub><sup>+</sup>], 58 (100) [H<sub>2</sub>C=NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>].

*N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-(4-chlorphenyl)-phthalazin-1-yl]-propan-1,3-diamin (**10 h**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **9 c** und 2.8 g N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Dimethyl-1,3-propandiamin. 1.5 h bei 130 °C. Farblose Kristalle (Aceton/H<sub>2</sub>O), Schmp. 35 °C, Ausb.: 0.43 g (69 %). - C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>4</sub> (340.855) Ber. C 66.95 H 6.21 N 16.44 Gef. C 66.77 H 6.32 N 16.30. - **IR** (KBr)  $\nu = 3273$  cm<sup>-1</sup>, 2944, 2862, 2821, 1614, 1580, 1561, 1513, 1484, 1464, 129, 1415, 1372, 1261, 1158, 1091, 1015, 973, 835, 754, 663. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.96 (tt,  $^3J = 5.7$  Hz  $^3J = 5.9$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 2.40 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.64 (t,  $^3J = 5.9$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 3.87 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 7.46 (AA'BB',  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, PhH-3,5), 7.64 (AA'BB',  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, PhH-2,6), 7.70-7.79 (m, 3H, ArH-5,6,7), 7.89 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H, ArH-8), 8.03 (br. s, 1H, austauschbar, NH). - **MS** (EI, 160 °C) m/z (%) = 342 (5) [(<sup>37</sup>Cl)M<sup>+</sup>], 340 (15) [M<sup>+</sup>], 195 (18) [M<sup>+</sup> -HNMe<sub>2</sub>], 282 (48) , 269 (100) [M<sup>+</sup> - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> +H], 256 (14) [M<sup>+</sup> -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub> +2H], 240 (15), 205 (18), 165 (2), 129 (5), 103(9), 85 (44) [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>], 72 (30), 58 (94) [H<sub>2</sub>C=NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>].

*N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-(4-methoxyphenyl)-phthalazin-1-yl]-ethan-1,2-diamin (**10 i**)

Aus 0.5 g (1.8 mmol) **9 d** und 1.5 g N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Dimethyl-ethan-1,2-diamin. 1.5 h bei 130 °C. Gelblicher Feststoff, Schmp. 104-106 °C, Ausb.: 0.35 g (59 %). - C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O (322.412) Ber. C 70.78 H 6.88 N 17.38 Gef. C 70.83 H 7.09 N 17.13. - **IR** (KBr)  $\nu = 3238$  cm<sup>-1</sup>, 3100, 2967, 2768, 1609, 1580, 1511, 1488, 1460, 1417, 1374, 1348, 1248, 1177, 1125, 1032, 833, 778, 667. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.37 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.76 (t,  $^3J = 5.7$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 3.83 („s“, schlecht aufgelöst, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.20 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.05 (AA'BB',  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, PhH-3,5), 7.64 (AA'BB',  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, PhH-2,6), 7.72-7.82 (m, 2H, ArH-6,7), 7.97-8.00 (m, 2H, ArH-5,8). - **MS** (EI, 230 °C) m/z (%) = 264 (28) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 252 (54) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 220 (4), 165 (1), 152 (1), 92 (2), 71 (40) [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 58 (100) [CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>].

*N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-(4-methoxyphenyl)-phthalazin-1-yl]-propan-1,3-diamin (**10 j**)

Aus 0.5 g (1.8 mmol) **9 d** und 1.5 g  $N^1,N^1$ -Dimethylpropan-1,3-diamin. 1.5 h bei 130 °C. Farbloses Öl, Ausb.: 0.45 g (72 %). -  $C_{20}H_{24}N_4O$  (336.439) Ber. C 71.40 H 7.19 N 16.65 Gef. C 71.18 H 7.08 N 16.45. - **IR** (KBr-Film)  $\nu = 3305\text{ cm}^{-1}$ , 2940, 18660, 2820, 2778, 1609, 1581, 1511, 1488, 1462, 1419, 1374, 1248, 1176, 1100, 1034, 973, 836, 753, 665. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.98 (tt,  $^3J = 6.6\text{ Hz}$   $^3J = 5.8\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 2.42 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.64 (t,  $^3J = 5.8\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 3.86-3.89 (m, 5H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 + \text{OCH}_3$ ), 7.05 (AA'BB',  $^3J = 8.6\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{PhH-3,5}$ ), 7.64 (AA'BB',  $^3J = 8.8\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{PhH-2,6}$ ), 7.69-7.79 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 7.87-7.96 (m, 2H,  $\text{ArH-5,8}$ ). - **MS** (EI, 160 °C)  $m/z$  (%) = 336 (15) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 292 (24) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-HNMe}_2$ ], 278 (48) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-H}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ ], 265 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-(CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}$ ], 250 (10) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-(CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 235 (20), 205 (8), 195 (4), 165 (1), 85 (22), 58 (22) [ $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ ].

*N,N*-Dimethyl-*N'*-(4-phenylmethyl-phthalazin-1-yl)-ethan-1,2-diamin (**10 k**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 e** und 2.5 g  $N^1,N^1$ -Dimethylethan-1,2-diamin. 3h bei 120 °C. Hellgelbe Kristalle (Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp. 53 °C, Ausb.: 0.40 g (69 %). -  $C_{19}H_{22}N_4$  (306.413) Ber. C 74.38 H 7.24 N 18.29 Gef. C 74.45 H 7.39 N 18.40. - **IR** (KBr)  $\nu = 3390\text{ cm}^{-1}$ , 3293, 3077, 2951, 2860, 2771, 1616, 1582, 1555, 1519, 1492, 1451, 1376, 1354, 1311, 1270, 1242, 1184, 1111, 1034, 949, 765, 710, 683. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.36 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.74 (t,  $^3J = 5.7\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 3.79 („s“, schlecht aufgelöst, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 4.55 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6.16 (br. s, 1H, austauschbar,  $\text{NH}$ ), 7.14-7.18 (m, 1H,  $\text{PhH-4}$ ), 7.22-7.34 (m, 4H,  $\text{PhH-2,3,5,6}$ ), 7.65-7.74 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 7.87-7.92 (m, 2H,  $\text{ArH-5,8}$ ). - **MS** (EI, 50 °C)  $m/z$  (%) = 248 (20) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-H}_2\text{CNMe}_2$ ], 236 (10) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-(CH}_2)_2\text{NMe}_2 + 2\text{H}$ ], 218 (1), 165 (1), 91 (13) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ], 71 (71) [ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHNMe}_2^+$ ], 58 (100) [ $\text{H}_2\text{C}=\text{NMe}_2^+$ ].

*N,N*-Dimethyl-*N'*-(4-phenylmethyl-phthalazin-1-yl)-propan-1,3-diamin (**10 l**)

Aus 0.55g (2.2 mmol) **6 e** und 2.4 g  $N^1,N^1$ -Dimethyl-1,3-propandiamin. 3h bei 120 °C. Hellgelbe Kristalle (Diethylether/Aceton), Schmp 48-50 °C, Ausb.: 0.49 g (68 %). -  $C_{20}H_{24}N_4$  (320.440) Ber. C 74.97 H 7.55 N 17.48 Gef. C 74.95 H 7.56 N 17.40. - **IR** (KBr)  $\nu = 3366\text{ cm}^{-1}$ , 3250, 2940, 2816, 1775, 1613, 1582, 1557, 1519, 1492, 1453, 1424, 1380, 1311, 1262, 1155, 1107, 1032, 984, 764, 707, 695, 662. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.93 (tt,

$^3J = 5.8$  Hz  $^3J = 5.8$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 2.37 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.59 (t,  $^3J = 5.8$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 3.82 (t,  $^3J = 5.8$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 4.53 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.14-7.17 (m, 1H,  $\text{PhH-4}$ ), 7.22-7.34 (m, 4H,  $\text{PhH-2,3,5,6}$ ), 7.62-7.68 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 7.70 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1H,  $\text{ArH-5}$ ), 7.78 (br. s, 1H, austauschbar,  $\text{NH}$ ), 7.85 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1H,  $\text{ArH-8}$ ). - **MS** (EI, 130 °C)  $m/z$  (%) = 320 (11) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 276 (7) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-NMe}_2$ ], 262 (35) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-CH}_2\text{NMe}_2$ ], 248 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-(CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ], 236 (12) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-(CH}_2)_3\text{NMe}_2\text{+2H}$ ], 219 (7), 165 (1), 129 (8), 91 (26) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ], 85 (24) [ $(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2^+$ ], 58 (53) [ $\text{H}_2\text{C=NMe}_2^+$ ].

*N*-Methyl-*N'*-(4-phenylmethyl-phthalazin-1-yl)-propan-1,3-diamin (**10 m**)

Aus 0.5g (1.9 mmol) **6 e** und 2.4 g *N*-Methyl-1,3-propandiamin. 3h bei 120 °C. Farblose Kristalle (Diethylether/Aceton); (Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp. 84 °C, Ausb.: 0.33 g (57 %). -  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (306.413) Ber. C 74.38 H 7.24 N 18.29 Gef. C 74.61 H 7.33 N 18.19. - **IR** (KBr)  $\nu = 3294$   $\text{cm}^{-1}$ , 2940, 2871, 1615, 1583, 1562, 1519, 1493, 1427, 1385, 1317, 1273, 1184, 11035, 897, 751, 709, 664. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.95 (tt,  $^3J = 6.1$  Hz  $^3J = 5.9$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$ ), 2.53 (2, 3H,  $\text{HNCH}_3$ ), 2.89 (t,  $^3J = 5.0$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$ ), 3.83 (t,  $^3J = 6.1$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$ ), 4.53 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.14-7.17 (m, 1H,  $\text{PhH-4}$ ), 7.22-7.34 (m, 4H,  $\text{PhH-2,3,5,6}$ ), 7.46 (br. s, 1H, austauschbar,  $\text{NH}$ ), 7.62-7.70 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 7.70 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H,  $\text{ArH-5}$ ), 7.85 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1H,  $\text{ArH-8}$ ). - **MS** (EI, 130 °C)  $m/z$  (%) = 306 (11) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 275 (13) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-H}_2\text{NMe}$ ], 262 (37) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-CH}_2\text{NHMe}$ ], 248 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-(CH}_2)_2\text{NHMe}$ ], 236 (19) [ $\text{M}^{+\bullet}\text{-(CH}_2)_3\text{NHMe+2H}$ ], 215 (17), 165 (1), 146 (10), 129 (8), 91 (28) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

*N,N*-Diethyl-*N'*-(4-phenylmethyl-phthalazin-1-yl)-propan-1,3-diamin (**10 n**)

Aus 0.6 g (2.3 mmol) **6 e** und 1.5 ml  $\text{N}^1, \text{N}^1$ -Diethyl-1,3-propandiamin. 3h bei 120 °C. Gelbes Öl (Kristallisationsversuche schlugen fehl), Ausb.: 0.51 g (64 %). -  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_4$  (348.494) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.07 Gef. C 75.71 H 8.36 N 15.87. - **IR** (KBr-Film)  $\nu = 3294$   $\text{cm}^{-1}$ , 2969, 2933, 2815, 1655, 1615, 1584, 1560, 1519, 1493, 1452, 1419, 1381, 1316, 1223, 1187, 1105, 1074, 1029, 766, 697, 664. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.10 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 1.89-1.95 (m, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et})_2$ ), 2.65 (q,  $^3J = 6.9$  Hz, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 2.71 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et})_2$ ), 3.80-3.84 (m, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et})_2$ ), 4.53 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.13-7.17 (m, 1H,  $\text{PhH-4}$ ), 7.21-7.35 (4H,  $\text{PhH-2,3,5,6}$ ), 7.61-7.68 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 7.77 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 1H,  $\text{ArH-5}$ ), 7.85 (d,  $^3J = 7.2$  Hz,

ArH-8), 8.00 (br. s, 1H, austauschbar, NH). - **MS** (EI, 140 °C) m/z (%) = 348 (21) [M<sup>+</sup>], 319 (20) [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 276 (23) [M<sup>+</sup>-N(Et)<sub>2</sub>], 262 (44) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>], 248 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>], 235 (60) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(Et)<sub>2</sub>+H], 186 (23), 166 (14), 129 (9), 91 (35) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 86 (58) [CH<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub><sup>+</sup>].

*N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-(4-methoxyphenylmethyl)-phthalazin-1-yl]-propan-1,3-diamin (**10 o**)

Aus 0.5 g (1.7 mmol) **6 f** und 2.2 g N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Dimethyl-1,3-propandiamin. 1.5 h bei 120 °C. Farblose Kristalle, Schmp. 77-78 °C, Ausb.: 0.39 g (63 %). - C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O (359.466) Ber. C 71.97 H 7.48 N 15.97 Gef. C 72.08 H 7.66 N 16.06. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3338 cm<sup>-1</sup>, 29930, 2872, 1655, 1603, 1578, 1511, 1489, 1417, 1375, 1349, 1314, 1223, 1124, 1061, 1024, 841, 811, 776, 724, 667. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.93 (tt, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 2.38 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.60 (t, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.81 („d“, schlecht aufgelöst, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 4.47 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 6.78 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.23 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.62-7.70 (m, 2H, ArH-6,7), 7.72 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, ArH-5), 7.83-7.87 (m, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 200 °C) m/z (%) = 350 (10) [M<sup>+</sup>], 305 (14) [M<sup>+</sup>-HNMe<sub>2</sub>], 292 (34) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>], 278 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>], 264 (5) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>], 186 (6), 175 (4), 165 (2), 121 (20) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>OCH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 84 (30) [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>], 58 (58) [CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>].

**4.2.2.2 N-[ $\omega$ -(Imidazol-1-yl)alkyl]-1-phthalazinamine (11)**

*N*-[2-(Imidazol-1-yl)ethyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin (**11 a**)

Aus 0.5 g (2.1 mmol) **6 a** und 1.3 g **9 a**. 1.5 h bei 130 °C. Braungelbliche Kristalle, Schmp. 164-166 °C, Ausb.: 0.55 g (83 %). - C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub> (315.380) Ber. C 72.36 H 5.43 N 22.21 Gef. 72.26 H 5.64 N 22.14. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3414 cm<sup>-1</sup>, 3106, 1615, 1580, 1513, 1488, 1445, 1412, 1375, 1355, 1230, 1078, 915, 779, 701, 662. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 4.10 (t, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-Im), 4.48 (t, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-Im), 5.66 (br. s, austauschbar, 1H, NH), 6.98 (s, 1H, ImH-5), 7.07 (s, 1H, ImH-4), 7.50-7.56 (m, 4H, PhH-3,4,5 + ImH-2), 7.66-7.72 (m, 2H, PhH-2,6), 7.75-7.79 (m, 3H, ArH-5,6,7), 7.99-8.01 (m, 1H,

ArH-8). - **MS** (EI, 180 °C)  $m/z$  (%) = 315 (9) [ $M^{+}$ ], 234 (23) [ $M^{+}$ -CH<sub>2</sub>-Im], 221 (100) [ $M^{+}$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Im], 205 (15), 165 (9), 95 (24), 81 (5) [CH<sub>2</sub>-Im<sup>+</sup>], 77 (40).

*N*-[3-(Imidazol-1-yl)propyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin (**11 b**)

Aus 0.8 g (3.3 mmol) **6 a** und 3 ml 3-Imidazol-1-yl-propylamin. 1.5 h bei 130 °C. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 188-190 °C, Ausb.: 0.68 g (63 %). - C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub> (329.407) Ber. C 72.92 H 5.81 N 21.26 Gef. C 72.77 H 5.54 N 21.05. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3272 cm<sup>-1</sup>, 3106, 2945, 1614, 1580, 1563, 1513, 1486, 1445, 1414, 1376, 1231, 1180, 1079, 1030, 915, 778, 701, 662. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  (ppm) = 2.35 (tt, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 3.80 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im), 4.15 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 7.01 (s, 1H, ImH-5), 7.08 (s, 1H, ImH-4), 7.46-7.54 (m, 4H, PhH-3,4,5 + ImH-2), 7.68-7.71 (m, 2H, PhH-2,6), 7.73-7.82 (m, 3H, ArH-5,6,7), 7.98 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 50 °C)  $m/z$  (%) = 329 (13) [ $M^{+}$ ], 261 (58) [ $M^{+}$ -ImH], 248 (60) [ $M^{+}$ -CH<sub>2</sub>-Im], 235 (100) [ $M^{+}$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Im +H], 234 (79), 220 (47) [ $M^{+}$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Im], 165 (25), 129 (9), 81 (11) [CH<sub>2</sub>-Im<sup>+</sup>], 77 (61) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*N*-[3-[(2-Methyl)imidazol-1-yl]propyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin Dihydrochlorid (**11 c**)

Aus 0.8 g (3.3 mmol) **6 a** und 2.1 g **9 c**. 1.5 h bei 130 °C. Farblose Kristalle, Schmp. 151-153 °C, Ausb.: 0.50 g (36 %). - C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (416.259) Ber. C 60.59 H 5.57 N 16.82 Gef. 60.54 H 5.80 N 16.78. **IR** (KBr)  $\nu$  = 3400 cm<sup>-1</sup>, 3211, 3084, 2938, 1778, 1629, 1528, 1491, 1458, 1441, 1358, 1297, 1258, 1222, 1165, 1053, 926, 791, 702, 669. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  (ppm) = 2.41-2.48 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-Im), 2.71 (s, 3H, Im-CH<sub>3</sub>), 3.81 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-Im), 4.39 (t, 2H, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-Im), 7.47 (d, <sup>3</sup>*J* = 2.2 Hz, 1H, ImH-5), 7.65 (d, <sup>3</sup>*J* = 2.2 Hz, 1H, ImH-4), 7.65-7.71 (m, 5H, PhH-2-6), 8.07-8.20 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.74 (br. d, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 220 °C)  $m/z$  (%) = 343 (31) [ $M^{+}$ ], 262 (21) [ $M^{+}$ -Im-CH<sub>3</sub>], 248 (100) [ $M^{+}$ -CH<sub>2</sub>Im-CH<sub>3</sub>], 234 (48) [ $M^{+}$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im-CH<sub>3</sub>], 220 (16) [ $M^{+}$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im-CH<sub>3</sub>], 105 (26), 165 (12), 95 (19) [CH<sub>2</sub>-Im<sup>+</sup>], 77 (29) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*N*-[4-(Imidazol-1-yl)butyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin (**11 d**)

Aus 0.65 g (2.7 mmol) **6 a** und 0.8 g **9 d**. 2.5 h bei 130 °C. Gelbe rhombische Kristalle (Ethylacetat), Schmp 134-135 °C, Ausb.: 0.38 g (41 %). - C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub> (343.434) Ber. C 73.44 H 6.16 N 20.39 Gef. C 73.32 H 6.14 N 20.35. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3414 cm<sup>-1</sup>, 3105, 2937, 2866, 1628, 1580, 1515, 1486, 1445, 1412, 1375, 1227, 1174, 1084, 1028, 916, 779, 762, 702, 659. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.67 (tt, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im), 1.84 (tt, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 3.61-3.66 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Im), 4.04 (t, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Im), 6.87 (s, 1H, ImH-5), 7.19 (s, 1H, ImH-4), 7.48-7.62 (m, 5H, PhH-2-6), 7.64 (s, 1H, ImH-2), 7.78 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-5), 7.82-7.91 (m, 2H, ArH-6,7), 8.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 50 °C) m/z (%) = 343 (8) [M<sup>+</sup>], 274 (64) [M<sup>+</sup>-ImH], 262 (38) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-Im], 248 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Im], 234 (41) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Im], 220 (88) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Im], 190 (17), 165 (31), 122 (40), 82 (25) [CH<sub>2</sub>Im<sup>+</sup>+H], 77 (70) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 68 (19) [ImH<sup>+</sup>+H].

*N*-[5-(Imidazol-1-yl)pentyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin (**11 e**)

Aus 0.5 g (2.1 mmol) **6 a** und 0.9 g **9 e**. Opalisierende Kristalle (Aceton/n-Hexan), Schmp. 128-129 °C, Ausb.: 0.34 g (45 %). - C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub> (357.461) Ber. C 73.92 H 6.48 N 19.59 Gef. C 73.67 H 6.33 N 19.51. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3306 cm<sup>-1</sup>, 3104, 2935, 1859, 1614, 1578, 1558, 1511, 1486, 1444, 1420, 1374, 1349, 1229, 1169, 1107, 1076, 1028, 913, 779, 760, 733, 701, 661. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.42-1.50 (m, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Im), 1.82-1.92 (m, 4H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Im), 3.76-3.81 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Im), 3.97 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>-Im), 5.61 (br. s, austauschbar, 1H, NH), 6.91 (s, 1H, ImH-5), 7.04 (s, 1H, ImH-4), 7.46-7.54 (m, 4H, PhH-3,4,5 + ImH-2), 7.68-7.70 (m, 2H, PhH-2,6), 7.73-7.83 (m, 2H, ArH-6,7), 7.92-7.99 (m, 2H, ArH-5,8). - **MS** (EI, 120 °C) m/z (%) = 357 (32) [M<sup>+</sup>], 276 (25) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-Im], 262 (11) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Im], 248 (48) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Im], 234 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Im], 220 (67) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-Im], 205 (34), 165 (25), 137 (48), 124 (82), 96 (15) [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Im<sup>+</sup>+H], 77 (55) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*N*-[3-(Imidazol-1-yl)propyl]-4-(4-fluorphenyl)-1-phthalazinamin (**11 f**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 b** und 1.7 g 3-Imidazol-1-yl-propylamin. 1.5 h bei 120 °C. Hellgelber Feststoff, Schmp. 175-7 °C, Ausb.: 0.44 g (67 %). - C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>5</sub> (347.397) Ber. C 67.40 H 5.37 N 19.65 Gef. C 67.50 H 5.11 N 19.55. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3261 cm<sup>-1</sup>, 3014, 2937, 1864, 1601,

1578, 1511, 1489, 1419, 1375, 1351, 1277, 1224, 1157, 1100, 1080, 1030, 915, 842, 806, 775, 664. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.37 (tt,  $^3J = 6.7$  Hz  $^3J = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 3.81 („d“, schlecht aufgelöst, 2H,  $\text{HNCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Im}$ ), 4.17 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 5.61 (br. s, 1H, austauschbar,  $\text{NH}$ ), 7.01 (s, 1H,  $\text{ImH-5}$ ), 7.10 (s, 1H,  $\text{ImH-4}$ ), 7.18-7.24 (m, 2H,  $\text{PhH-3,5}$ ), 7.66-7.71 (m, 3H,  $\text{PhH-2,6} + \text{ImH-2}$ ), 7.74-7.82 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 7.88 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{ArH-5}$ ), 7.93 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1H,  $\text{ArH-8}$ ). - **MS** (EI, 200 °C)  $m/z$  (%) = 347 (20) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 279 (65) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{HIm}$ ], 266 (56) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2\text{Im}$ ], 253 (100) [ $\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_2)_2\text{Im} + \text{H}$ ], 238 (40) [ $\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_2)_3\text{Im}$ ], 223 (43), 208 (10), 183 (22), 165 (1), 122 (11), 109 (26) [ $(\text{CH}_2)_3\text{Im}^+$ ], 95 (60) [ $(\text{CH}_2)_2\text{Im}^+$ ], 81 (11) [ $\text{CH}_2\text{Im}^+$ ].

*N*-[3-(Imidazol-1-yl)propyl]-4-(4-chlorphenyl)-1-phthalazinamin (**11 g**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **9 c** und 1.9g 3-Imidazol-1-yl-propylamin. 1.5 h bei 130 °C. Bräunlicher Feststoff, Schmp. 224-225 °C, Ausb.: 0.60 g (91 %). -  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ClN}_5$  (363.849) Ber. C 66.02 H 4.99 N 19.25 Gef. C 66.05 H 5.14 N 19.21. - **IR** (KBr)  $\nu = 3262$   $\text{cm}^{-1}$ , 3103, 2933, 2863, 1606, 1578, 1561, 1510, 1485, 1420, 1374, 1350, 1275, 1244, 1175, 1014, 971, 914, 834, 774, 663. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.39 (tt,  $^3J = 6.7$  Hz  $^3J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 3.82 („d“, schlecht aufgelöst, 2H,  $\text{HNCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Im}$ ), 4.21 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 5.89 (br. s, 1H, austauschbar,  $\text{NH}$ ), 7.04 (s, 1H,  $\text{ImH-5}$ ), 7.11 (s, 1H,  $\text{ImH-4}$ ), 7.49 (AA'BB',  $^3J = 8.5$  Hz, 2H,  $\text{PhH-3,5}$ ), 7.64 (AA'BB',  $^3J = 8.4$  Hz, 2H,  $\text{PhH-2,6}$ ), 7.74-7.82 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ) 7.91-7.93 (m, 2H,  $\text{ArH-5} + \text{ImH-2}$ ), 8.00 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{ArH-8}$ ). - **MS** (EI, 230 °C)  $m/z$  (%) = 365 (6) [ $(^{37}\text{Cl})\text{M}^{+\bullet}$ ], 363 (20) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 295 (64) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{HIm}$ ], 282 (56) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2\text{Im}$ ], 269 (100) [ $\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_2)_2\text{Im} + \text{H}$ ], 254 (28) [ $\text{M}^{+\bullet} - (\text{CH}_2)_3\text{Im}$ ], 240 (22), 205 (22), 190 (12), 165 (4), 129 (9), 109 (33), 95 (31), 81 (11) [ $\text{CH}_2\text{Im}^+$ ].

*N*-[3-(Imidazol-1-yl)propyl]-4-(4-methoxyphenyl)-1-phthalazinamin (**11 h**)

Aus 0.5 g (1.8 mmol) **9 d** und 3 g 3-Imidazol-1-yl-propylamin. 2 h bei 130 °C. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 187-188 °C, Ausb.: 0.48 g (72 %). -  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}$  (359.433) Ber. C 70.17 H 5.89 N 19.48 Gef. C 70.10 H 6.16 N 16.68. - **IR** (KBr)  $\nu = 3272$   $\text{cm}^{-1}$ , 3104, 3934, 1648, 1609, 1580, 1511, 1489, 1419, 1375, 1353, 1248, 1177, 1108, 1032, 970, 836, 776, 664. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.39 (tt,  $^3J = 6.8$  Hz  $^3J = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 3.82 („d“, schlecht aufgelöst, 2H,  $\text{HNCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Im}$ ), 3.89 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.19 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 5.73 (br. s, 1H, austauschbar,  $\text{NH}$ ), 7.04-7.08 (m,



4H, PhH-3,5 + ImH-5,4), 7.63 (AA'BB',  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, PhH-2,6), 7.74-7.82 (m, 3H, ArH-6,7 + ImH-2) 7.93 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1H, ArH-5), 8.00 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 220 °C) m/z (%) = 359 (45) [M<sup>+</sup>], 291 (32) [M<sup>+</sup>-HIm], 278 (59) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Im], 265 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im +H], 252 (20) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Im], 235 (34), 220 (13), 205 (8), 179 (9), 165 (3), 134 (9), 108 (11), 81 (7) [CH<sub>2</sub>Im<sup>+</sup>].

*N*-[2-(Imidazol-1-yl)ethyl]-4-phenylmethyl-1-phthalazinamin (**11 i**)

Aus 0.6 g (2.3 mmol) **6 e** und 1.3 g **9 a**. 3 h bei 130 °C. Gelber Feststoff, Schmp. 55 °C, Ausb.: 0.41 g (54 %), - C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub> (329.407) Ber. C 72.92 H 5.81 N 21.26 Gef. C 72.76 H 5.68 N 21.00. - **IR** (KBr)  $\nu = 3279$  cm<sup>-1</sup>, 3109, 3060, 2934, 1615, 1583, 1523, 1493, 1447, 1414, 1380, 1358, 1230, 1107, 1078, 1030, 915, 765, 741, 664. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 4.10 (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 4.49 (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 4.57 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.80 (br.s, austauschbar, 1H, NH), 6.99 (s, 1H, ImH-5), 7.07 (s, 1H, ImH-4), 7.17-7.21 (m, 1H, PhH-4), 7.25-7.34 (m, 4H, PhH-2,3,5,6), 7.64 (s, 1H, ImH-2), 7.69-7.73 (m, 2H, ArH-6,7), 7.81-7.83 (m, 1H, ArH-5), 7.92-7.95 (m, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 50 °C) m/z (%) = 329 (18) [M<sup>+</sup>], 261 (12) [M<sup>+</sup>-Im], 248 (27) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Im], 234 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im], 190 (3), 165 (2), 129 (6), 95 (31) [CH<sub>2</sub>Im<sup>+</sup>], 91 (46) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

*N*-[2-[(2-Methyl)imidazol-1-yl]ethyl]-4-phenylmethyl-1-phthalazinamin (**11 j**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 e** und 1.4 g **9 b**. 1.5 h bei 130 °C. Gelber faseriger Feststoff. Schmp. 155-156 °C, Ausb.: 0.60 g (92 %). - C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub> (343.434) Ber. C 73.44 H 6.16 N 20.39 Gef. C 73.47 H 6.26 N 20.19. - **IR** (KBr)  $\nu = 3251$  cm<sup>-1</sup>, 3108, 3061, 2925, 1665, 1582, 1523, 1494, 1422, 1373, 1357, 1277, 1160, 1107, 1030, 984, 766, 736, 697, 670. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.31 (s, 3H, Im-CH<sub>3</sub>), 4.05 („d“, schlecht aufgelöst, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 4.38 (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 4.58 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.55 (br.s, austauschbar, 1H, NH), 6.84 (d,  $^3J = 1.1$  Hz, 1H, ImH-5), 6.91 (d,  $^3J = 1.1$  Hz, 1H, ImH-4), 7.16-7.20 (m, 1H, PhH-4), 7.25-7.34 (m 4H, PhH-2,3,5,6), 7.69-7.77 (m, 3H, ArH-5,6,7), 7.93-7.95 (m, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 50 °C) m/z (%) = 343 (30) [M<sup>+</sup>], 262 (58) [M<sup>+</sup>-Im-CH<sub>3</sub>], 248 (71) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Im-CH<sub>3</sub>], 234 (66) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im-CH<sub>3</sub>], 170 (16), 165 (2), 129 (6), 109 (100) [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im-Me<sup>+</sup>], 95 (9) [CH<sub>2</sub>Im-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 91 (61) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

*N*-[3-(Imidazol-1-yl)propyl]-4-phenylmethyl-1-phthalazinamin (**11 k**)

Aus 0.7 g (2.7 mmol) **6 e** und 4g 3-Imidazol-1-yl-propylamin. 4 h bei 130 °C. Farbloser Feststoff, Schmp. 180-181 °C, Ausb.: 0.68 g (73 %). - C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub> (343.434) Ber. C 73.44 H 6.16 N 20.39 Gef. C 73.21 H 5.91 N 20.21. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3410 cm<sup>-1</sup>, 3105, 2940, 1614, 1584, 1563, 1523, 1493, 1451, 1420, 1380, 1323, 1277, 1231, 1186, 1109, 1080, 1030, 916, 764, 738, 664. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.34 (tt, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 3.76 („s“, schlecht aufgelöst, 2H, HNCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im), 4.14 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>Im), 4.55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.36 (br.s, austauschbar, 1H, NH), 7.00 (s, 1H, ImH-5), 7.08 (s, 1H, ImH-4), 7.15-7.19 (m, 1H, PhH-4), 7.23-7.27 (m, 2H, PhH-3,5), 7.31-7.34 (m, 2H, PhH-2,6), 7.57 (s, 1H, ImH-2), 7.66-7.76 (m, 3H, ArH-5,6,7), 7.91-7.93 (m, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 180 °C) m/z (%) = 343 (25) [M<sup>+</sup>], 275 (39) [M<sup>+</sup>-Im], 262 (36) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Im], 248 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im], 234 (33) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Im], 219 (14), 184 (12), 165 (3), 129 (14), 109 (19), 91 (52) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 81 (9) [CH<sub>2</sub>Im<sup>+</sup>].

*N*-[3-[(2-Methyl)imidazol-1-yl]propyl]-4-phenylmethyl-1-phthalazinamin (**11 l**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 e** und 0.9 g **9 c**. 3 h bei 130 °C. Gelbliche Kristalle (Diethylether/Aceton), Schmp. 153-155 °C, Ausb.: 0.50 g (74 %). - C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub> (357.461) Ber. C 73.92 H 6.49 N 19.59 Gef. C 73.87 H 6.49 N 19.41. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3269 cm<sup>-1</sup>, 3106, 3026, 2930, 1614, 1582, 1521, 1393, 1416, 1376, 1352, 1275, 1215, 1186, 1157, 1135, 1103, 1078, 1030, 980, 767, 740, 669. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.34 (tt, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 2.48 (s, 3H, Im-CH<sub>3</sub>), 3.82 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im), 4.13 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 4.52 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.25 (br. s, austauschbar, 1H, NH), 6.94 (d, <sup>3</sup>J = 1.3 Hz, 1H, ImH-5), 7.11 (d, <sup>3</sup>J = 1.3 Hz, 1H, ImH-4), 7.15-7.19 (m, 1H, PhH-4), 7.29-7.32 (m, 4H, PhH-2,3,5,6), 6.67-7.74 (m, 2H, ArH-6,7), 7.89 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 1H, ArH-5), 8.16 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 220 °C) m/z (%) = 357 (28) [M<sup>+</sup>], 276 (20) [M<sup>+</sup>-Im-CH<sub>3</sub>], 262 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Im-CH<sub>3</sub>], 248 (54) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im-CH<sub>3</sub>], 234 (9) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Im-CH<sub>3</sub>], 220 (7), 184 (14), 165 (2), 123 (15), 110 (11), 96 (17) [2-Me-Im +H], 91 (37) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

*N*-[3-(Imidazol-1-yl)propyl]-4-(4-methoxyphenylmethyl)-1-phthalazinamin (**11 m**)

Aus 0.5 g (1.7 mmol) **6 f** und 1.7 g 3-Imidazol-1-yl-propylamin. 1.5 h bei 120 °C. Gelblicher Feststoff, Schmp 146-148 °C, Ausb.: 0.40 g (61 %). - C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O (373.460) Ber. C 70.76 H

6.21 N 18.75 Gef. C 70.80 H 6.32 N 18.69. - **IR** (KBr)  $\nu = 3261 \text{ cm}^{-1}$ , 3104, 2932, 1650, 1611, 1581, 1562, 1510, 1439, 1415, 1378, 1245, 1177, 1,08, 1080, 1033, 915, 841, 810,745, 664. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.37 (tt,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$   $^3J = 6.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 3.74 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.78 (t,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HNCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Im}$ ), 4.18 (t,  $^3J = 6.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 4.47 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 5.85 (br. s, 1H, austauschbar,  $\text{NH}$ ), 6.79 (AA'BB',  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{PhH-3,5}$ ), 7.02 (s, 1H,  $\text{ImH-5}$ ), 7.09 (s, 1H,  $\text{ImH-4}$ ), 7.23 (AA'BB',  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{PhH-2,6}$ ), 7.67-7.74 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 7.76 (s, 1H,  $\text{ImH-2}$ ). 7.90-7.95 (m, 2H,  $\text{ArH-5,8}$ ). - **MS** (EI, ?? °C)  $m/z$  (%) = 373 (66) [ $\text{M}^+$ ], 305 (35) [ $\text{M}^+ - \text{HIm}$ ], 292 (32) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Im}$ ], 278 (100) [ $\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{Im}$ ], 264 (27) [ $\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_3\text{Im}$ ], 184 (15), 165 (4), 129 (12), 121 (46) [ $\text{C}_7\text{H}_7\text{OCH}_3^+$ ], 109 (18), 95 (10), 82 (11) [ $\text{CH}_2\text{Im}^+$ ], 68 (7).

#### 4.2.2.3 *N*-[ $\omega$ -(1*H*-1,2,4-Triazol-1-yl)alkyl]-1-phthalazinamine (12)

*N*-[2-(1*H*-1,2,4-Triazol-1-yl)ethyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin (**12 a**)

Aus 0.4 g (1.7 mmol) **6 a** und 0.9 g **9 f**. 1.5 h bei 120 °C. Gelbe Kristalle (Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$ ); (Aceton/*n*-Hexan), Schmp. 158 °C, Ausb.: 0.35 g (67 %). -  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6$  (316.368) Ber. C 68.34 H 5.10 N 26.56 Gef. C 68.37 H 5.34 N 26.46. **IR** (KBr)  $\nu = 3368 \text{ cm}^{-1}$ , 3107, 2953, 2854, 1661, 1613, 1580, 1562, 1513, 1486, 1445, 1410, 1375, 1355, 1272, 1138, 1095, 1007, 779, 701, 699. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 4.29 (t,  $^3J = 5.3 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ ), 4.73 (t,  $^3J = 5.3 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ ), 7.49-7.58 (m, 3H,  $\text{PhH-3,4,5}$ ), 7.67-7.69 (m, 2H,  $\text{PhH-2,6}$ ), 7.80-7.89 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 7.99 (d,  $^3J = 8.3 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{ArH-5}$ ), 8.03 (s, 1H,  $\text{TriazolH-5}$ ), 8.08 (d,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{ArH-8}$ ), 8.11 (s, 1H,  $\text{TriazolH-3}$ ). - **MS** (EI, 50 °C)  $m/z$  (%) = 316 (16) [ $\text{M}^+$ ], 247 (26) [ $\text{M}^+ - (1\text{H})-1,2,4\text{-Triazol}$ ], 234 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{-Triazol}$ ], 221 (68) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Triazol} + \text{H}$ ], 205 (23), 165 (13), 129 (5), 103 (6), 82 (2) [ $\text{CH}_2\text{-Triazol}^+$ ], 77 (38) [ $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ].

*N*-[3-(1*H*-1,2,4-Triazol-1-yl)propyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin (**12 b**)

Aus 0.45 g (1.9 mmol) **6 a** und 0.9 g **9 g**. 2.5 h bei 120 °C. Gelbe Kristalle, Schmp. 123-124 °C, Ausb.: 0.47 g (76 %). -  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_6$  (330.395) Ber. C 67.07 H 5.49 N 24.54 Gef. C 67.11 H 5.33 N 24.62. - **IR** (KBr)  $\nu = 3316 \text{ cm}^{-1}$ , 3099, 2922, 1615, 1582, 1560, 1513, 1487, 1444, 1412, 1375, 1341, 1271, 1223, 1202, 1161, 1084, 962, 884, 777, 699, 656. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400

MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.45 (tt,  $^3J = 6.4$  Hz  $^3J = 6.3$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR), 3.88-3.90 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NR), 4.39 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR), 7.47-7.54 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.67-7.70 (m, 3H, PhH-2,6 + ArH-5), 7.77-7.81 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.84-7.88 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.98 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H, ArH-8), 8.02 (s, 1H, Triazol-H-5), 8.06 (br. s, austauschbar, 1H, NH), 8.17 (s, 1H, Triazol-H-3). . **MS** (EI, 180 °C) m/z (%) = 330 (18) [M<sup>+</sup>], 261 (6) [M<sup>+</sup>-Triazol], 248 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-Triazol], 234 (29) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Triazol], 220 (22) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Triazol], 205 (17), 165 (10), 82 (2) [CH<sub>2</sub>-Triazol<sup>+</sup>] 77 (22) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*N*-[4-(1*H*-1,2,4-Triazol-1-yl)butyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin (**12 c**)

Aus 0.4 g (1.7 mmol) **6 a** und 0.7 g **9 h**. 2 h bei 120 °C. Rhombische gelbe Kristalle (Aceton/n-Hexan); (Aceton/H<sub>2</sub>O), Schmp. 101-103 °C, Ausb.: 0.14 g (24 %). - C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub> (344.422) Ber. C 69.75 H 5.85 N 24.40 Gef. C 69.71 H 5.66 N 24.16. - **IR** (KBr)  $\nu = 3311$  cm<sup>-1</sup>, 2980, 2930, 1851, 1614, 1581, 1560, 1485, 1441, 1413, 1374, 1350, 1271, 1208, 1136, 1011, 962, 886, 777, 759, 697, 680, 658. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.92 (tt,  $^3J = 7.0$  Hz  $^3J = 6.8$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R), 2.07 (tt,  $^3J = 6.8$  Hz  $^3J = 6.7$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>R), 3.79 („s“ schlecht aufgelöst, 2H, HNCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>R), 4.36 (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>R), 7.47-7.55 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.68-7.70 (m, 2H, PhH-2,6), 7.74-7.84 (m, 2H, ArH-6,7), 7.97-7.99 (m, 3H, ArH-5,8 + Triazol-H-3), 8.14 (s, 1H, Triazol-H-5). **MS** (EI, 200 °C) m/z (%) = 344 (26) [M<sup>+</sup>], 262 (34) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-Triazol], 248 (97) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Triazol], 234 (67) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Triazol], 221 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Triazol +H], 220 (82), 207 (62), 205 (48), 165 (37), 103 (16), 82 (6) [CH<sub>2</sub>-Triazol<sup>+</sup>], 77 (60) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*N*-[5-(1*H*-1,2,4-Triazol-1-yl)pentyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin (**12 d**)

Aus 0.5 g (2.1 mmol) **6 a** und 1.3 g **9 i**. 2 h bei 120°C. Gelbliche Kristalle (Aceton/H<sub>2</sub>O), Schmp. 117-120 °C, Ausb.: 0.44 g (58 %). - C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub> (358,449) Ber. C 70.37 H 6.19 N 23.45 Gef. 70.30 H 6.10 N 23.21. - **IR** (KBr)  $\nu = 3398$  cm<sup>-1</sup>, 3313, 3100, 2937, 2857, 1614, 1579, 1555, 1511, 1486, 1445, 1416, 1374, 1349, 1271, 1208, 1140, 1011, 962, 882, 778, 700, 681. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.48 (tt,  $^3J = 7.3$  Hz  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>R), 1.87 (tt,  $^3J = 7.4$  Hz  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R), 1.98 (tt,  $^3J = 7.2$  Hz  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>R), 3.79 („s“ schlecht aufgelöst, 2H, HNCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>R), 4.20 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>R), 7.45-7.53 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.65-7.69 (m, 2H, PhH-2,6), 7.76 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.80-7.85 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.92 (s, 1H,

Triazol-*H*-5), 8.17 (s, 1H, Triazol-*H*-3), 7.97 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1H, Ar*H*-5), 8.02 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, Ar*H*-8). 8.07 (s, 1H, Triazol-*H*-3). -**MS** (EI, 85 °C) *m/z* (%) = 358 (26), [M<sup>+</sup>], 276 (33) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-Triazol], 248 (61) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Triazol], 234 (65) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Triazol], 220 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-Triazol], 208 (50), 165 (26), 103 (14), 82 (5) [CH<sub>2</sub>-Triazol<sup>+</sup>], 77 (52) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*N*-[3-(1*H*-1,2,4-Triazol-1-yl)propyl]-4-phenylmethyl-1-phthalazinamin (**14 i**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 e** und 1.1 g **9 g**. 1.5 h bei 120 °C. Gelber Feststoff, Schmp. 166-167 °C, Ausb.: 0.52 g (79 %). -C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub> (344.422) Ber. C 69.75 H 5.85 N 24.40 Gef. C 69.44 H 5.69 N 24.09. - **IR** (KBr)  $\nu = 3306$  cm<sup>-1</sup>, 3117, 3028, 2928, 1737, 1643, 1523, 1493, 1451, 1425, 1380, 1358, 1322, 1273, 1209, 1135, 1113, 1011, 966, 864, 764, 695, 681. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.42 (tt,  $^3J = 6.5$  Hz  $^3J = 6.5$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 3.83 („s“, schlecht aufgelöst, 2H, HNCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 4.38 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Triazol), 4.5 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 6.16 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.15-7.21 (m, 1H, Ph*H*-4), 7.22-7.34 (m, 4H, Ph*H*-2,3,5,6), 7.69-7.77 (m, 2H, Ar*H*-6,7), 7.91-7.96 (m, 2H, Ar*H*-5,8), 8.01 (s, 1H, Triazol*H*-5), 8.16 (s, 1H, Triazol*H*-3). - **MS** (EI, 195 °C) *m/z* (%) = 344 (22) [M<sup>+</sup>], 262 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Triazol], 248 (31) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol], 234 (19) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Triazol], 219 (6), 184 (16), 165 (2), 129 (7), 91 (36) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>] 82 (3) [CH<sub>2</sub>-Triazol<sup>+</sup>].

*N*-[5-(1*H*-1,2,4-Triazol-1-yl)pentyl]-4-phenylmethyl-1-phthalazinamin (**12 e**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 e** und 1.3 g **9 i**. 2 h bei 120°C. Gelbliche Kristalle (Aceton/H<sub>2</sub>O), Schmp. 116 °C, Ausb.: 0.65 g (91 %). - C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub> (372.476) Ber. C 70.94 H 6.49 N 22.56 Gef. C 71.07 H 6.34 N 22.37. - **IR** (KBr)  $\nu = 3307$  cm<sup>-1</sup>, 3094, 2930, 2858, 1615, 1583, 1560, 1519, 1493, 1452, 1421, 1381, 1364, 1258, 1139, 1112, 1073, 1015, 960, 878, 767, 745, 712, 683, 661. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.47 (tt,  $^3J = 7.5$  Hz  $^3J = 7.8$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Triazol), 1.84 (tt,  $^3J = 7.6$  Hz  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R), 1.99 (tt,  $^3J = 7.2$  Hz  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>R), 3.74 („s“, schlecht aufgelöst, 2H, HNCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>R), 4.21 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>R), 4.54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.44 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.15-7.18 (m, 1H, Ph*H*-4), 7.23-7.33 (m, 4H, Ph*H*-2,3,5,6), 7.67-7.74 (m, 2H, Ar*H*-6,7), 7.84-7.93 (m, 3H, Ar*H*-5,8 + Triazol*H*-5), 8.07 (s, 1H, Triazol*H*-3). - **MS** (EI, 240 °C) *m/z* (%) = 372 (31) [M<sup>+</sup>], 290 (22) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-Triazol], 281 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>], 276 (9) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Triazol], 262 (43) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Triazol], 248 (67) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Triazol],

234 (72) [ $M^+$ -( $CH_2$ )<sub>5</sub>-Triazol], 212 (9), 186 (10), 165 (3), 129 (16), 102 (7), 91 (71) [ $C_7H_7^+$ ]  
82 (5) [ $CH_2$ -Triazol<sup>+</sup>].

#### 4.2.2.4 *N*-[ $\omega$ -(Pyrrolidin-1-yl)alkyl]-1-phthalazinamine (13)

##### *N*-[2-(Pyrrolidin-1-yl)ethyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin Dihydrochlorid (13 a)

Aus 0.6 g (2.5 mmol) **6 a** und 2 ml 2-Pyrrolidin-1-yl-ethylamin in 3 h bei 130 °C. Farblose Kristalle (MeOH), Schmp. 260 °C, Ausb.: 0.71 g (73 %), -  $C_{20}H_{24}Cl_2N_4$  (391.340) Ber. C 61.38 H 6.18 N 14.32 Gef. 61.20 H 6.26 N 14.36. - **IR** (KBr)  $\nu = 3408\text{ cm}^{-1}$ , 3212, 2946 (br,  $NR_3H^+$ ), 2666 (br,  $NR_3H^+$ ), 2599 (br,  $NR_3H^+$ ), 2483, 1623, 1567, 1506, 1489, 1455, 1366, 1275, 1168, 1071, 970, 897, 785, 703, 670. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (DMSO- $D_6$ )  $\delta$  (ppm) = 2.00 („s“, 4H, Pyrrolidin-*H*-3,4), 3.43 („s“, 4H, Pyrrolidin-*H*-2,5), 3.60 (t,  $^3J = 5.6$  Hz, 2H,  $HNCH_2CH_2R$ ), 4.00 (t,  $^3J = 5.6$  Hz, 2H,  $HNCH_2CH_2R$ ), 7.69 („s“, 5H, *PhH*-2-6), 8.00 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1H, *ArH*-5), 8.16 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz  $^3J = 7.3$  Hz, 1H, *ArH*-6 oder 7), 8.22 (dd,  $^3J = 7.3$  Hz  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, *ArH*-6 oder 7), 8.68 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, *ArH*-8). - **MS** (EI, 50 °C)  $m/z$  (%) = 319 (1) [ $M^+$ ], 234 (9) [ $M^+$ - $CH_2$ -Pyrrolidin], 222 (31) [ $M^+$ - $CH_2CH_2$ -Pyrrolidin +2H], 165 (3), 97 (83) [ $CH_2CH_2$ -Pyrrolidin<sup>+</sup> -H], 84 (100) [ $CH_2$ -Pyrrolidin<sup>+</sup>].

##### *N*-[3-(Pyrrolidin-1-yl)propyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin (13 b)

Aus 0.5 g (2.9 mmol) **6 a** und 2 ml 3-Pyrrolidin-1-yl-propylamin. 3 h bei 120 °C. Hellgelbe Kristalle (Aceton/Diethylether), Schmp. 107 °C, Ausb.: 0.61 g (52 %). -  $C_{21}H_{24}N_4$  (332.451) Ber. C 75.87 H 7.27 N 16.83 Gef. C 75.88 H 7.23 N 16.96. - **IR** (KBr)  $\nu = 3324\text{ cm}^{-1}$ , 2951, 2930, 2872, 2778, 1613, 1580, 1551, 1513, 14884, 1444, 1407, 1375, 1353, 1266, 1221, 1150, 1166, 167, 1024, 973, 878, 805, 776, 761, 700, 659. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.90-1.95 (m, 4H, Pyrrolidin-*H*-3,4), 1.97-2.00 (m, 2H,  $HNCH_2CH_2CH_2NR$ ), 2.68 („s“, 4H, Pyrrolidin-*H*-2,5), 2.82 (t,  $^3J = 5.8$  Hz, 2H,  $HNCH_2CH_2CH_2NR$ ), 3.86-3.90 (m, 2H,  $HNCH_2CH_2CH_2NR$ ), 7.43-7.52 (m, 3H, *PhH*-3,4,5), 7.67-7.79 (m, 5H, *PhH*-2,6 + *ArH*-5,6,7), 7.93 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, *ArH*-8), 8.17 (br. s, austauschbar, 1H, *NH*). - **MS** (EI, 50 °C)  $m/z$  (%) = 322 (1) [ $M^+$ ], 261 (2) [ $M^+$ -Pyrrolidin], 235 (10) [ $M^+$ - $CH_2CH_2$ -Pyrrolidin], 165 (4), 125 (26), 110 (59), 98 (57) [ $CH_2CH_2$ -Pyrrolidin<sup>+</sup>], 84 (100) [ $CH_2$ -Pyrrolidin<sup>+</sup>].

*N*-[2-(Pyrrolidin-1-yl)ethyl]-4-phenylmethyl-1-phthalazinamin (**13 c**)

Aus 0.55 g (2.2 mmol) **6 e** und 1.4 g Pyrrolidin-1-yl-ethylamin. 2 h bei 130 °C. Schuppige Kristalle (Aceton/n-Hexan), Schmp. 35 °C, Ausb.: 0.37 g (51 %). - C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> (342.541) Ber. C 75.87 H 7.28 N 16.85 Gef. C 75.90 H 7.11 N 16.66. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3326 cm<sup>-1</sup>, 2965, 2877, 2805, 1659, 1583, 1561, 1521, 1493, 1451, 1416, 1379, 1358, 1313, 1216, 1145, 1107, 1030, 753, 697, 664. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.89 („s“, schlecht aufgelöst, 4H, PyrrolidinH-3,4), 2.79 („s“, schlecht aufgelöst, 4H, PyrrolidinH-2,5), 3.01 („s“, schlecht aufgelöst, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pyrr.), 3.88 („d“, schlecht aufgelöst, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pyrr.), 4.55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 6.28 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.14-7.17 (m, 1H, PhH-4), 7.22-7.34 (m, 4H, PhH-2,3,5,6), 7.65-7.75 (m, 2H, ArH-6,7), 7.88 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, ArH-5), 7.98 (br. d, schlecht aufgelöst, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 140 °C) m/z (%) = 248 (8) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Pyrr.], 236 (35) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pyrr. +2H], 165 (1), 97 (100) [CH<sub>2</sub>=CHPyrr<sup>+</sup>], 91 (10) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 84 (93) [CH<sub>2</sub>Pyrr<sup>+</sup>].

**4.2.2.5 2-[2-(4-Aryl-phthalazin-1-ylamino)ethoxy]ethanole (14)***2*-[2-(4-Phenyl-phthalazin-1-ylamino)ethoxy]ethanol (**14 a**)

Aus 0.74 g (3.1 mmol) **6 a** und 3 ml 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol. 3 h bei 130 °C. Farblose Kristalle (Aceton/n-Hexan), Schmp. 105-108 °C, Ausb.: 0.4 g (42 %). - C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (309.369) Ber. C 69.88 H 6.19 N 13.58 Gef. C 69.68 H 6.40 N 13.28. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3332 cm<sup>-1</sup> (NH), 2872, 1584, 1562, 1517, 1486, 1446, 1410, 1373, 1348, 1270, 1223, 1181, 1126, 1073, 1027, 971, 920, 775, 701, 652. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.67 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.80 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.88 (t, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.00 (t, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.44-7.52 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.62-7.66 (m, 2H, PhH-2,6), 7.69-7.63 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.75-7.79 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, ArH-5), 8.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 145 °C) m/z (%) = 309 (4) [M<sup>+</sup>], 264 (12) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 234 (18) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 221 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH +H], 220 (79), 165 (10), 77 (32) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*N*-[2-[4-(4-Fluorphenyl)-phthalazin-1-ylamino]ethoxy]ethanol (**14b**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 b** und 1.9 g 2-(2-Amino-ethylamino)-ethanol. 1.5 h bei 120 °C. Hellgelber Feststoff, Schmp. 100-102 °C, Ausb.: 0.33 g (52 %). - C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (327.359) Ber. C 66.04 H 5.54 N 12.84 Gef. C 66.06 H 5.42 N 12.91. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3338 cm<sup>-1</sup>, 3118, 2930, 2872, 1655, 1603, 1578, 1511, 1489, 1417, 1375, 1349, 1314, 1223, 1061, 1024, 841, 811, 776, 724, 667. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.67 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.74 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.88 (t, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.00 (t, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.17-7.23 (m, 2H, PhH-3,5), 7.64-7.69 (m, 2H, PhH-2,6), 7.71-7.80 (m, 2H, ArH-6,7), 7.89-7.93 (m, 2H, ArH-5,8). - **MS** (EI, 50 °C) m/z (%) = 327 (5) [M<sup>+</sup>], 282 (12) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 266 (10) [M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 252 (18) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 239 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH +H], 223 (18), 183 (9), 95 (19).

*N*-[2-[4-(4-Chlorphenyl)-phthalazin-1-ylamino]ethoxy]ethanol (**14 c**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 c** und 2.4 g 2-(2-Amino-ethylamino)-ethanol. 2 h bei 130 °C. Farbloser faseriger Feststoff. Schmp. 135 °C, Ausb.: 0.58 g (89 %). - C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (343.811) Ber. C 62.88 H 5.28 N 12.22 Gef. C 62.90 H 5.41 N 12.21. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3391 cm<sup>-1</sup>, 2929, 2868, 1615, 1582, 1559, 1515, 1484, 1407, 1374, 1352, 1315, 1270, 1124, 1086, 1015, 972, 877, 834, 775, 720, 660. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.68-3.70 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.80-3.82 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.89 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.02 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 6.35 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.49 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.62 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.74-7.84 (m, 2H, ArH-6,7), 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-5), 8.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 150 °C) m/z (%) = 343 (6) [M<sup>+</sup>], 298 (12) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 282 (10) [M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 268 (15) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 255 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH +H], 239 (13), 220 (30), 190 (9), 111 (15) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup>].

*N*-[2-[4-(4-Methoxyphenyl)-phthalazin-1-ylamino]ethoxy]ethanol (**14 d**)

Aus 0.5 g (1.8 mmol) **6 d** und 1.9 g 2-(2-Amino-ethoxy)-ethanol. 2 h bei 130 °C. Farbloser Feststoff (Aceton/n-Hexan), Schmp. 100-2 °C, Ausb.: 0.50 g (82 %). - C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (339.395) Ber. C 67.24 H 6.24 N 12.38 Gef. C 67.36 H 6.44 N 12.29. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3379 cm<sup>-1</sup>, 2931,



2870, 1609, 1581, 1556, 1512, 1488, 1418, 1374, 1352, 1248, 1177, 1123, 1031, 838, 776, 668. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 3.68 (t, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.81 (t, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.89 (t, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.01 (t, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.04 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.63 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.73-7.82 (m, 2H, ArH-6,7), 7.95-8.00 (m, 2H, ArH-5,8). - MS (EI, 230 °C) m/z (%) = 339 (7) [M<sup>+</sup>], 308 (2) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>O], 294 (10) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 278 (7) [M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 264 (15) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 251 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH +H], 235 (10), 220 (17), 186 (3), 165 (2), 139 (3).

*2-[2-(4-Phenylmethyl-phthalazin-1-yl-amino)ethoxy]ethanol (14 e)*

Aus 0.5 g (2.0 mmol) **6 e** und 3 ml 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol. 3 h bei 130 °C. Farblose Kristalle (Aceton/n-Hexan), Schmp. 84-5 °C, Ausb.: 0.52 g (80 %). - C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (323.396) Ber. C 70.57 H 6.55 N 12.99 Gef. C 70.46 H 6.48 N 12.92. - IR (KBr) ν = 3383 cm<sup>-1</sup>, 3344, 2922, 2871, 1615, 1584, 1558, 1523, 1453, 1422, 1378, 1187, 1120, 1066, 1026, 915, 878, 764, 748, 715, 698, 660. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (DMSO-D<sub>6</sub>) δ (ppm) = 3.47-3.54 (m, 4H, ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.71-3.75 (m, 4H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.45 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph) 4.62 (t, austauschbar <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, 1H, OH), 7.13-7.17 (m, 1H, PhH-4), 7.23-7.29 (m, 4H, PhH-2,3,5,6), 7.38 (br.s, austauschbar, 1H, NH), 7.77-7.83 (m, 2H, ArH-6,7), 7.99 (dd, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz <sup>4</sup>J = 2 Hz, 1H, ArH-5), 8.26 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, ArH-8). - MS (EI, 250 °C) m/z (%) = 323 (5) [M<sup>+</sup>], 278 (17) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 262 (11) [M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 248 (20) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 235 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH +H], 234 (87), 218 (6), 165 (3), 91 (78) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 65 (14), 45 (24).

*N-[2-[4-(4-Methoxyphenylmethyl)-phthalazin-1-ylamino]ethoxy]ethanol (14 f)*

Aus 0.5 g (1.7 mmol) **6 f** und 1.9 g 2-(2-Amino-ethylamino)-ethanol. 2 h bei 120 °C. Farbloser Feststoff, Schmp. 93-95 °C, Ausb.: 0.44 g (71 %). - C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (353.422) Ber. C 67.97 H 6.56 N 11.89 Gef. C 68.40 H 6.74 N 11.88. - IR (KBr) ν = 3342 cm<sup>-1</sup>, 3070, 2931, 1649, 1613, 1583, 1562, 1512, 1450, 1414, 1379, 1313, 1272, 1247, 1175, 1125, 1032, 891, 807, 782, 743, 669. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 3.67 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.87 (t, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.97 (t, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.75 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 6.78 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.23 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.66-7.73

(m, 2H, ArH-6,7), 7.87-7.91 (m, 2H, ArH-5,8). - **MS** (EI, 170 °C) m/z (%) = 353 (7) [M<sup>+</sup>], 308 (13) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 292 (9) [M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 278 (16) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 265 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH +H], 250 (13), 199 (2), 165 (3), 131 (10), 121 (36) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>OCH<sub>3</sub><sup>+</sup>].

#### 4.2.2.6 N-[2-(4-Aryl-phthalazin-1-ylamino)-ethylamino]ethanole (15)

##### N-[2-(4-Phenyl-phthalazin-1-ylamino)-ethylamino]ethanol (15 a)

Aus 0.4 g (1.6 mmol) **6 a** und 3 ml 2-(2-Amino-ethylamino)-ethanol. 4 h bei 130 °C. Leicht gelbliche Kristalle (EtOH/H<sub>2</sub>O), Schmp. 108-10 °C, Ausb.: 0.27 g (55 %). - C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O (308.385) Ber. C 70.11 H 6.54 N 18.17 Gef. C 70.17 H 6.33 N 18.14. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3326 cm<sup>-1</sup>, 3108, 2925, 2854, 1649, 1615, 1582, 1559, 1515, 1485, 1445, 1411, 1375, 1353, 1117, 1061, 778, 701, 658. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.95 (t, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.17 (t, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 3.77 (t, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.94 (t, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 7.44-7.55 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.63-7.72 (m, 2H, PhH-2,6), 7.67-7.71 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.75-7.79 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.88 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, ArH-5), 8.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 160 °C) m/z (%) = 290 (2) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O], 277 (7) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>O], 234 (67) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 222 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH +2H], 205 (32), 165 (7), 77 (25) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 74 (11) [H<sub>2</sub>C=NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>], 30 (16) [H<sub>2</sub>C=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>].

##### N-[2-[4-(4-Chlorphenyl)-phthalazin-1-ylamino]-ethylamino]ethanol (15 b)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 c** und 2.5 g 2-(2-Amino-ethylamino)-ethanol. 2 h bei 120 °C. Farbloser Feststoff (Aceton/n-Hexan), Schmp. 173-5 °C, Ausb.: 0.23 g (37 %). - C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>4</sub>O (342.827) Ber. C 63.06 H 5.59 N 16.34 Gef: C 63.15 H 5.40 N 16.41. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3345 cm<sup>-1</sup>, 3290, 3108, 2915, 2843, 1615, 1582, 1561, 1512, 1485, 1422, 1374, 1352, 1123, 1089, 1046, 1015, 971, 930, 776, 720, 661. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.96 (t, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.19 (t, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 3.78 (t, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.94 (t, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 7.48 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.60 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.70-7.74 (m, 1H, ArH-6), 7.77-7.81 (m, 1H, ArH-7), 7.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H ArH-5), 8.01 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 220 °C) m/z (%) = 324 (2) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O], 311 (6) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>O], 282 (5) [M<sup>+</sup>-

NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 268 (50) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 256 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH +2H], 239 (16), 205 (17), 190 (6), 165 (2), 129 (9), 110 (16), 74 (26) [CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>], 56 (39), 30 (37) [H<sub>2</sub>C=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>].

#### *N*-[2-(4-Phenylmethyl-phthalazin-1-yl-amino)-ethylamino]ethanol (**15 c**)

Aus 0.7 g (2.7 mmol) **6 e** und 4 ml 2-(2-Amino-ethylamino)-ethanol. 3 h bei 140 °C. Hellgelber Feststoff, Schmp 118 °C, Ausb.: 0.69 g (78 %). - C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O (322.412) Ber. C 70.78 H 6.88 N 17.38 Gef. C 70.63 H 6.77 N 17.24. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3319 cm<sup>-1</sup>, 3061, 2922, 2854, 1583, 1523, 1493, 1453, 1414, 1380, 1354, 1316, 1117, 1061, 1029, 762, 739, 697, 666. **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.88 (t, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.07 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>), 3.72 (t, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.84 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.75 (br.s, austauschbar, 1H, NH), 7.14-7.18 (m, 1H, PhH-4), 7.23-7.33 (m, 4H, PhH-2,3,5,6), 7.63-7.71 (m, 2H, ArH-6,7), 7.80 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1H, ArH-5), 7.88 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 170 °C) m/z (%) = 291 (7) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>O], 262 (5) [M<sup>+</sup>-HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 248 (86) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 236 (100)[M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 219 (8), 165 (2), 129 (16), 91 (38) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 74 (9) [CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>], 56 (16), 30 (17) [H<sub>2</sub>C=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>].

#### **4.2.2.7 N-[ $\omega$ -(Morpholin-4-yl)alkyl]-1-phthalazinamine (16)**

##### *N*-[2-(Morpholin-4-yl)ethyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin Dihydrochlorid (**16 a**)

Aus 0.8 g (3.3 mmol) **6 a** und 2 ml 2-Morpholin-4-yl-ethylamin. 4 h bei 130 °C. Farblose Kristalle (MeOH), Schmp. 199-203 °C, Ausb.: 0.81 g (60 %). - C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O (407.340) Ber. C 57.70 H 5.81 N 13.46 Gef. 58.14 H 5.83 N 13.48. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3400 cm<sup>-1</sup>, 3222, 3034, 2934, 2862, 2460, 1625, 1566, 1508, 1489, 1452, 1366, 1271, 1240, 1135, 1105, 1086, 1026, 907, 860, 793, 703, 670. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (DMSO-D<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O)  $\delta$  (ppm) = 3.40 (br. s, 4H, MorphH-3,5), 3.56 (t, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph), 3.90 (br. s, 4H, MorphH-2,6), das NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph Signal ist vom Wasser verdeckt, ist jedoch im nicht ausgetauschten Spektrum bei 4.13 ppm zu erkennen, 7.70 („s“, 5H, PhH-2-6), 8.02 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-5), 8.14-8.24 (m, 2H, ArH-6,7), 8.60 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-8). **MS** (freie Base) (EI, 270 °C) m/z (%) = 234 (34) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Morph], 222 (82) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph +2H], 165 (4), 113 (73) [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph<sup>+</sup>], 100 (100) [CH<sub>2</sub>Morph<sup>+</sup>], 77 (17) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*N*-[3-(Morpholin-4-yl)propyl]-4-phenyl-1-phthalazinamin (**16 b**)

Aus 0.7 g (2.9 mmol) **6 a** und 3ml 3-Morpholin-4-yl-propylamin. 3 h bei 130 °C. Ausb.: 0.61 g (60 %) bräunliche Nadeln. Schmp. 133-134 °C, Ausb.: 0.81 g (60 %). - C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O (348.450) Ber. C 72.39 H 6.94 N 16.08 Gef. C 72.19 H 6.83 N 15.72. - IR (KBr)  $\nu$  = 3368 cm<sup>-1</sup>, 2955, 2855, 2813, 1613, 1580, 1557, 1513, 1486, 1445, 1375, 1116, 1068, 1029, 1068, 1029, 862, 779, 762, 700, 660. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.99 (tt, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Morph), 2.59 (br. s, 4H, MorphH-2,6), 2.66 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Morph), 3.84 (t, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, 4H, MorphH-3,5), 3.88 (t, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Morph), 7.45-7.49 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.68-7.70 (m, 2H, PhH-2,6), 7.72-7.76 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.79-7.82 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.95-7.99 (m, 2H, ArH-5,8). - MS (EI, 200 °C) m/z (%) = 348 (1) [M<sup>+</sup>], 261 (50) [M<sup>+</sup>-Morpholin], 248 (50) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-Morpholin], 235 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Morpholin +H], 234 (87), 222 (23) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Morpholin +2H], 165 (16), 100 (37) [CH<sub>2</sub>Morph<sup>+</sup>], 77 (33) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*N*-[3-(Morpholin-4-yl)propyl]-4-(4-fluorphenyl)-1-phthalazinamin (**16 c**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 b** und 1.7 g 3-Morpholin-4-yl-propylamin. 1.5 h bei 120 °C. Farbloser Feststoff (Aceton/n-Hexan), Schmp. 150-152 °C, Ausb.: 0.39 g (55 %). - C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>4</sub>O (366.440) Ber. C 68.83 H 6.33 N 15.29 Gef. C 68.73 H 6.02 N 14.96. - IR (KBr)  $\nu$  = 3368 cm<sup>-1</sup>, 2955, 2855, 2807, 1602, 1578, 1559, 1511, 1489, 1420, 1374, 1308, 1271, 1221, 1116, 1068, 1015, 917, 842, 774, 668. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.99-2.03 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 2.60 („s“, schlecht aufgelöst, 4H, MorphH-2,6), 2.67 (t, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 3.84-3.91 (m, 6H, MorphH-3,5 + HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 7.17-7.23 (m, 2H, PhH-3,5), 7.65-7.70 (m, 2H, PhH-2,6), 7.74-7.80 (m, 1H, ArH-6), 7.81-7.84 (m, 1H, ArH-7), 7.91-8.10 (br. m, 2H, ArH-8 + NH). - MS (EI, 190 °C) m/z (%) = 366 (1) [M<sup>+</sup>], 336 (9) [M<sup>+</sup>-CHO], 279 (60) [M<sup>+</sup>-Morph.], 267 (47) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Morph. +H], 253 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Morph. +H], 238 (15) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Morph.], 223 (33), 208 (4), 182 (18), 126 (18), 114 (9) [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Morph.<sup>+</sup>], 100 (34) [CH<sub>2</sub>Morph.<sup>+</sup>].

*N*-[3-(Morpholin-4-yl)propyl]-4-(4-methoxyphenyl)-1-phthalazinamin (**16 d**)

Aus 0.5 g (1.8 mmol) **6 d** und 2.2 g 3-Morpholin-4-yl-propylamin. 2 h bei 130 °C. Farbloser Feststoff, Schmp. 115-117 °C, Ausb.: 0.40 g (57 %). - C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (378.476) Ber. C 69.82 H 6.92 N 14.80 Gef. C 69.65 H 6.99 N 14.86. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3316 cm<sup>-1</sup>, 2955, 2848, 1808, 1609, 1580, 1553, 1511, 1487, 1417, 1374, 1302, 1249, 1176, 1115, 1067, 1030, 972, 863, 838, 774, 729, 668. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.98-2.03 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 2.60 („s“, schlecht aufgelöst, 4H, MorphH-2,6), 2.65 (t, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 3.84-3.89 (m, 9H, MorphH-3,5 + HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph. + OCH<sub>3</sub>), 7.04 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.64 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.73-7.83 (m, 2H, ArH-6,7), 7.97-8.00 (m, 2H, ArH-5,8). - **MS** (EI, 50 °C) m/z (%) = 378 (2) [M<sup>+</sup>], 291 (26) [M<sup>+</sup>-Morpholin], 278 (46) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Morph.], 265 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Morph. +H], 252 (25) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Morph.], 237 (21), 205 (10), 165 (2), 126 (16), 112 (14), 100 (29) [H<sub>2</sub>CMorph.<sup>+</sup>].

*N*-[2-(Morpholin-4-yl)ethyl]-4-phenylmethyl-1-phthalazinamin (**16 e**)

Aus 0.55g (2.2 mmol) **6 e** und 1.4 g 2-Morpholin-4-yl-ethylamin. 3 h bei 130 °C. Farblose Kristalle (Diethylether/Aceton); (Aceton/n-Hexan), Schmp. 126-128 °C, Ausb.: 0.31 g (41 %). - C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O (348.450) Ber. C 72.39 H 6.94 N 16.08 Gef. C 72.33 H 6.98 N 16.03. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3433 cm<sup>-1</sup>, 6059, 2956, 2861, 2813, 1614, 1581, 1517, 1486, 1453, 1410, 1379, 1306, 1273, 1183, 1142, 1116, 1069, 914, 858, 759, 713, 700, 658. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.65 (br. s, 4H, MorphH-2,6), 2.84 (t, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 3.80-3.86 (m, 6H, MorphH-3,5 + HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph), 4.53 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 7.16-7.20 (m, 1H, PhH-4), 7.24-7.32 (m, 4H, PhH-2,3,5,6), 7.71-7.82 (m, 2H, ArH-6,7). 7.91 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, ArH-8), 8.15 (br. s, 1H, austauschbar, NH). - **MS** (EI, 120 °C) m/z (%) = 248 (35) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Morph.], 236 (82) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Morph. +2H], 165 (1), 113 (82) [H<sub>2</sub>C=CH-Morph.<sup>+</sup>], 100 (100) [H<sub>2</sub>C=Morph.<sup>+</sup>], 91 (21) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

*N*-[3-(Morpholin-4-yl)propyl]-4-(4-methoxyphenylmethyl)-1-phthalazinamin (**16 f**)

Aus 0.5 g (1.7 mmol) **6 f** und 2.3 g 3-Morpholin-4-yl-propylamin. 1.5 h bei 120 °C. Farblose Kristalle (Aceton/H<sub>2</sub>O), Schmp. 75-6 °C, Ausb.: 0.22 g (32 %). - C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (392.503) Ber. C 70.38 H 7.19 N 14.27 Gef. C 70.23 H 7.19 N 14.20. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3376 cm<sup>-1</sup>, 2953, 2853,

1612, 1583, 1511, 1442, 1379, 1302, 1246, 1177, 1115, 1033, 917, 807, 777, 746, 668. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.98-2.03 („s“, schlecht aufgelöst, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 2.60-2.64 (m, 6H, MorphH-2,6 + HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.82-3.86 (m, 6H, MorphH-3,5 + HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 4.43 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph) 6.80 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.21 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.65-7.85 (br. m, schlecht aufgelöst, 4H, ArH-5,6,7), 7.92 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, ArH-8). - MS (EI, 220 °C) m/z (%) = 392 (1) [M<sup>+</sup>], 305 (46) [M<sup>+</sup>-Morpholin], 292 (35) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Morph.], 278 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Morph.], 264 (11) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Morph.], 186 (15), 165 (2), 121 (27) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>OCH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 100 (24) [CH<sub>2</sub>Morph.<sup>+</sup>].

#### 4.2.2.8 N-(Furan-2-yl-methyl)-1-pthtalazinamine (17)

##### *N*-(Furan-2-yl-methyl)-4-phenyl-1-pthtalazinamin Hydrochlorid (17 a)

Aus 0.6 g (2.5 mmol) **6 a** und 2.5 ml Furan-2-yl-methylamin. 2h bei 100 °C. Farblose Kristalle (EtOH), Schmp. 230 °C, Ausb.: 0.3 g (36 %). - C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>O (331.807) Ber. C 67.56 H 4.77 N 12.44 Gef. C 67.42 H 5.05 N 12.54. - IR (KBr) ν = 3433 cm<sup>-1</sup>, 3204, 3107, 3030, 2935, 1625, 1570, 1503, 1489, 1443, 1413, 1362, 1344, 1267, 1113, 1200, 1146, 1072, 1008, 971, 787, 756, 701, 668. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm) = 4.91 (s, 2H, HNCH<sub>2</sub>-2-Furan), 6.43-6.45 (m, 1H, 2-FuranylH-4), 6.54 (d, <sup>3</sup>J = 3.1 Hz, 2-FuranylH-3), 7.54 (d, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, 1H, 2-FuranylH-5), 7.63-7.71 (m, 5H, PhH-2-6), 8.06-8.19 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.61 (dd, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1H, ArH-8). - MS (EI, 165 °C) m/z (%) = 301 (100) [M<sup>+</sup>], 272 (62) [M<sup>+</sup> - HC=O], 246 (11), 220 (9) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-2-Furan], 170 (27), 165 (15), 104 (10), 81 (39) [CH<sub>2</sub>-Furan<sup>+</sup>], 77 (16) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

##### *N*-(5-Methyl-furan-2-ylmethyl)-4-phenyl-1-pthtalazinamin (17 b)

Aus 0.5 g (2.1 mmol) **6 a** und 2.5 ml (5-Methyl-furan-2-yl)-methylamin. 2h bei 100 °C. Bräunlicher Feststoff (MeOH/H<sub>2</sub>O), Schmp. 130-131 °C, Ausb.: 0.48 g (72 %). - C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (315.376) Ber. C 76.17 H 5.43 N 13.32 Gef. C 76.31 H 5.16 N 13.13. - IR (KBr) ν = 3246 cm<sup>-1</sup>, 3103, 3060, 2919, 1614, 1580, 1555, 1517, 1485, 1445, 1406, 1375, 1335, 1219, 1186, 1119, 1082, 1021, 993, 917, 779, 700, 660. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2.28 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 4.96 (s, 2H, HNCH<sub>2</sub>-2-Furan), 5.93 (d, <sup>3</sup>J = 2.5 Hz, 1H, 2-FuranylH-4), 6.37 (d, <sup>3</sup>J

= 3.0 Hz, 2-FuranylH-3), 7.49- 7.54 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.58-7.61 (m, 1H, ArH-5), 7.64-7.68 (m, 2H, PhH-2,6), 7.78 –7.82 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.83-7.88 (m, 1H, ArH-6 oder 7), 7.95 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, ArH-8), 8.34 (br. s, austauschbar, 1H, NH). –MS (EI, 185 °C) m/z (%) = 315 (100) [M<sup>+</sup>], 272 (93) [M<sup>+</sup>-O=CCH<sub>3</sub>], 238 (34) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 220 (14) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-5-Me-Furan] 212 (47), 197 (51), 184 (24), 165 (15), 110 (28), 95 (91) [CH<sub>2</sub>-5-Me-Furan<sup>+</sup>], 77 (27) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

*N*-(2-Furan-2-ylmethyl)-4-(4-fluorphenyl)-1-phthalazinamin (**17 c**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 b** und 2.1 g Furan-2-yl-methylamin. 2.5 h bei 100 °C. Silberglänzende Kristalle (Aceton/H<sub>2</sub>O), Schmp. 153 °C, Ausb.: 0.48 g (78 %). - C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>FN<sub>3</sub>O (319.340) Ber. C 71.46 H 4.42 N 13.16 Gef. C 71.32 H 4.29 N 13.13. - IR (KBr)  $\nu = 3314$  cm<sup>-1</sup>, 3106, 3071, 2918, 1649, 1602, 1577, 1555, 1511, 1487, 1412, 1385, 1340, 1224, 1185, 1157, 1121, 1083, 1012, 936, 914, 843, 775, 727, 666. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 5.03 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 6.32-6.33 (m, 1H, FuranylH-4), 6.53 (d,  $^3J = 3.2$  Hz, 1H, FuranylH-3), 7.16-7.22 (m, 2H, PhH-3,5), 7.35 (d,  $^3J = 1.2$  Hz, 1H, FuranylH-5), 7.61-7.65 (m, 2H; PhH-2,6), 7.78-7.87 (m, 2H, ArH-6,7), 7.90 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, ArH-5), 8.23 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, ArH-8). – MS (EI, 150 °C) m/z (%) = 319 (100) [M<sup>+</sup>], 290 (57) [M<sup>+</sup>-CHO], 264 (13), 238 (8) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Fur.], 223 (13) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>Fur.], 208 (11), 183 (17), 170 (31), 144 (12), 129 (7), 96 (27) [H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>Fur.<sup>+</sup>], 81 (45) [CH<sub>2</sub>Fur.<sup>+</sup>].

*N*-(5-Methyl-furan-2-ylmethyl)-4-(4-fluorphenyl)-1-phthalazinamin (**17 d**)

Aus 0.6 g (2.3 mmol) **6 b** und 1.8 g (5-Methyl-furan-2-yl)-methylamin. 2 h bei 100 °C. Farbloser Feststoff (Aceton/H<sub>2</sub>O), Schmp. 152-155 °C, Ausb.: 0.74 g (95 %). C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>FN<sub>3</sub>O (333.367) Ber. C 72.06 H 4.84 N 12.61 Gef. C 72.03 H 4.73 N 12.60. - IR (KBr)  $\nu = 3263$  cm<sup>-1</sup>, 3104, 2922, 1660, 1602, 1577, 1555, 1511, 1488, 1431, 1409, 1373, 1335, 1223, 1186, 1156, 1082, 1020, 842, 778, 666. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.28 (s, 3H, Fur.-CH<sub>3</sub>), 4.94 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>Fur.), 5.92-5.93 (m, 1H, FuranylH-4), 6.33-6.34 (m, 1H, FuranylH-3), 7.18-7.23 (m, 2H, PhH-3,5), 7.63-7.67 (m, 2H, PhH-2,6), 7.77-7.85 (m, 2H, ArH-6,7), 7.92 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1H, ArH-5), 8.15 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, ArH-8). - MS (EI, 150 °C) m/z (%) = 333 (80) [M<sup>+</sup>], 290 (83) [M<sup>+</sup>-O=CCH<sub>3</sub>], 238 (31) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Fur.], 212 (39), 197 (42), 184 (22), 110 (28), 95 (100) [CH<sub>2</sub>Fur-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>].

*N*-(Furan-2-ylmethyl)-4-(4-chlorophenyl)-1-phthalazinamin (**17 e**)

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **6 c** und 2.1 g Furan-2-yl-methylamin. 2 h bei 100 °C. Hellbrauner Feststoff, Schmp. 190-192 °C, Ausb.: 0.55 g (86 %). - C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>3</sub>O (336.799) Ber. C 67.76 H 4.49 N 12.48 Gef. C 67.84 H 4.41 N 12.43. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3338 cm<sup>-1</sup>, 3109, 3073, 2916, 1614, 1578, 1553, 1513, 1482, 1406, 1386, 1339, 1185, 1144, 1089, 1014, 830, 774, 725, 666. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 5.00 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>Fur.), 6.37-6.38 (m, 1H, FuranylH-4), 6.46 (d, <sup>3</sup>J = 2.9 Hz, 1H, FuranylH-3), 7.41-7.42 (m, 1H, FuranylH-5), 7.50 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.64 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.78-7.87 (m, 2H, ArH-6,7), 7.92-7.94 (m, 1H, ArH-5), 8.00 (br. d, schlecht aufgelöst, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 250 °C) m/z (%) = 337 (18) [(<sup>37</sup>Cl)M<sup>+</sup>], 335 (56) [M<sup>+</sup>], 306 (32) [M<sup>+</sup>-CHO], 280 (9), 254 (10) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Fur.], 241 (11), 224 (10), 190 (10), 170 (30), 96 (30), 81 (100) [CH<sub>2</sub>Fur.<sup>+</sup>].

*N*-(Furan-2-ylmethyl)-4-(4-methoxyphenyl)-1-phthalazinamin (**17 f**)

Aus 0.7 g (2.5 mmol) **6 d** und 2.0 g Furan-2-yl-methylamin . 2 h bei 100 °C. Farbloser Feststoff (Aceton/H<sub>2</sub>O), Schmp. 194 °C, Ausb.: 0.75 g (88 %). - C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (331.375) Ber. C 72.49 H 5.17 N 12.68 Gef. C 72.48 H 5.33 N 12.50. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3261 cm<sup>-1</sup>, 3070, 2957, 1609, 1578, 1557, 1512, 1488, 1435, 1414, 1375, 1337, 1247, 1175, 1146, 1032, 1010, 833, 777, 732, 666. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.98 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>Fur.), 5.63 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 6.36-6.43 (m, 2H, FuranylH-3,4), 7.05 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.64 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.40-7.41 (m, 1H, FuranylH-5), 7.73-7.82 (m, 2H, ArH-6,7), 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, ArH-5), 8.01 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, ?? °C) m/z (%) = 331 (100) [M<sup>+</sup>], 302 (42) [M<sup>+</sup>-CHO], 276 (10), 250 (6) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Fur.], 235 (11), 195 (10), 170 (29), 152 (11), 96 (19), 81 (35) [CH<sub>2</sub>Fur.<sup>+</sup>].

*N*-(Furan-2-yl-methyl)-4-phenylmethyl-1-phthalazinamin Hydrochlorid (**17 g**)

Aus 0.6 g (2.3 mmol) **6 e** und 2.5 g Furan-2-yl-methylamin. 2 h bei 100 °C. Farblose Kristalle (MeOH), Schmp. 220-223 °C, Ausb.: 0.44 g (54 %). - C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>O (351.834) Ber. C 68.28 H 5.15 N 11.94 Gef. C 68.16 H 5.39 N 11.95. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3433 cm<sup>-1</sup>, 3202, 3112, 3039, 2941, 2849, 16625, 1570, 1495, 1452, 1379, 1364, 1344, 1269, 1211, 1144, 1103, 1072, 1008,



955, 916, 884, 792, 766, 733, 667. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) = 4.58 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.98 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Fur.}$ ; Integral mit  $\text{H}_2\text{O}$  für 3,8 Protonen), 6.43-6.45 (m, 1H,  $\text{FuranylH-4}$ ), 6.53 (d,  $^3J = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{FuranylH-3}$ ), 7.21-7.26 (m, 1H,  $\text{PhH-4}$ ), 7.28-7.35 (m, 4H,  $\text{PhH-2,3,5,6}$ ), 7.54 (d,  $^3J = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{FuranylH-5}$ ), 8.05-8.10 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 8.27-8.31 (m, 1H,  $\text{ArH-5}$ ), 8.52-8.55 (m, 1H,  $\text{ArH-8}$ ). - **MS** (EI, 200 °C)  $m/z$  (%) = 315 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 286 (30) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{HC=O}$ ], 238 (40) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_5$ ], 224 (62) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_7\text{H}_7$ ], 196 (12), 165 (2), 129 (17), 91 (35) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

*N*-(5-Methyl-furan-2-yl-methyl)-4-phenylmethyl-1-phthalazinamin Hydrochlorid (**17 h**)

Aus 0.6 g (2.3 mmol) **6 e** und 2.5 g 5-Methyl-furan-2-yl-methylamin. 2 h bei 130 °C. Farblose Nadeln (MeOH), Schmp. 208-210 °C, Ausb.: 0.33 g (%). -  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}$  (365.861) Ber. C 68.94 H 5.51 N 11.49 Gef. C 68.81 H 5.66 N 11.35. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) = 2.27 (s, 3H; Im- $\text{CH}_3$ ), 4.56 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.79 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Fur.}$ ), 6.01-6.02 (m, 1H,  $\text{FuranylH-4}$ ), 6.39 (d,  $^3J = 3$  Hz, 1H,  $\text{FuranylH-3}$ ), 7.21-7.26 (m, 1H,  $\text{PhH-4}$ ), 7.28-7.35 (m, 4H,  $\text{PhH-2,3,5,6}$ ), 8.05-8.08 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 8.25-8.28 (m, 1H,  $\text{ArH-5}$ ), 8.52-8.54 (m, 1H,  $\text{ArH-8}$ ). - **MS** (EI, 50 °C)  $m/z$  (%) = 329 (70) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 286 (46) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{H}_3\text{CC=O}$ ], 252 (79), 238 (82) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_7\text{H}_7$ ], 234 (26) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2\text{Fur.}$ ], 110 (54), 95 (100) [ $\text{CH}_2\text{Fur-CH}_3^+$ ], 91 (75) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

*N*-(Furan-2-ylmethyl)-4-(4-methoxyphenylmethyl)-1-phthalazinamin (**17 i**)

Aus 0.5 g (1.7 mmol) **6 f** und 1.7 g Furan-2-yl-methylamin. Brauner Feststoff (Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp. 118-120 °C, Ausb.: 0.27 g (46 %). -  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$  (345.402) Ber. C 73.02 H 5.54 N 12.17 Gef. C 73.04 H 5.34 N 12.22. - **IR** (KBr)  $\nu = 3357$   $\text{cm}^{-1}$ , 3069, 2932, 2834, 1611, 1581, 1556, 1511, 1490, 1462, 1438, 1407, 1341, 1302, 1246, 1177, 1147, 1094, 1033, 1012, 918, 797, 775, 745, 666. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) = 3.71 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.44 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.81 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Fur.}$ ), 6.34-6.35 (m, 2H,  $\text{FuranylH-3,4}$ ), 6.79 (AA'BB',  $^3J = 8.8$  Hz, 2H,  $\text{PhH-3,5}$ ), 7.16 (AA'BB',  $^3J = 8.7$  Hz, 2H,  $\text{PhH-2,6}$ ), 7.43 (d,  $^3J = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{FuranylH-5}$ ), 7.73-7.81 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 7.97-7.99 (m, 1H,  $\text{ArH-5}$ ), 8.17-8.19 (m 1H;  $\text{ArH-8}$ ). - **MS** (EI, 130 °C)  $m/z$  (%) = 345 (100) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 316 (23) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CHO}$ ], 238 (22), 224 (86) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2\text{PhOMe}$ ], 210 (10), 196 (17), 165 (5), 145 (5), 121 (37) [ $\text{C}_7\text{H}_7\text{OCH}_3^+$ ], 96 (35) [ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{Fur.}^+$ ], 81 (34) [ $\text{CH}_2\text{Fur.}^+$ ].

### 4.2.3 4-Aryl- und 4-Arylalkyl-(2H)-phthalazin-1-one mit Substituenten in 2-Stellung

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift :

#### Methode A:

4 mmol des entsprechenden 4-Aryl-phthalazin-1(2H)-ons werden in 30 ml DMF gelöst, 4 mmol des Alkylhalogenides und 4 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben. Reaktionsdauer und -temperatur werden in den Einzelbeschreibungen angegeben. Die Vollständigkeit des Reaktionsverlaufes wird per Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Der nach Zugabe von 100 ml Wasser ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Eine eventuelle Umkristallisation erfolgt aus den ebenfalls in den Einzelbeschreibungen angegebenen Lösemitteln.

Fällt auf Zugabe von Wasser kein Feststoff aus, wird die Aufarbeitung gesondert beschrieben.

#### Methode B:

2.5 mmol des entsprechenden 2-[(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-4-aryl-phthalazin-1(2H)-ons werden mit 1.5 ml Acetanhydrid versetzt, ein Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben und für 2-3 h auf 80 °C erhitzt. Es werden je 20 ml Wasser und Diethylether zugegeben und 10 min kräftig gerührt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird 2 mal mit je 15 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen 2 mal mit je 10 ml 5%-iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Öl mit Hexan/Ethylacetat 1:1 über Kieselgel chromatographiert (h = 15 cm, Ø = 2.5 cm). Es werden 2 Stoffe isoliert. Die Substanz mit dem höheren R<sub>F</sub>-Wert ist der Essigsäure-2-[4-(aryl)-1-oxo-1H-phthalazin-2-yl]ethyl-ester. Er entsteht durch säureinduzierte Etherspaltung und anschließende Acetylierung des Alkohols. Die als zweite eluierte Substanz ist der gewünschte Essigsäure-2-[2-(4-aryl-1-oxo-1H-phthalazin-2-yl)-ethoxy]ethyl-ester.

#### 4.2.3.1 2-[2-(Hydroxyethoxy)-ethyl]-(2H)-phthalazin-1-one (18)

2-[(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-4-phenyl-phthalazin-1(2H)-on (18 a)

Methode A:

Aus 0.84 g (3.9 mmol) **2 a** und 0.45 ml (3.9 mmol) 2-(2-Chlorethoxy)ethanol. 24 h bei 100 °C. Farbloser Feststoff (Aceton); (MeOH/Aceton), Schmp. 105-106 °C, Ausb.: 0.85 g (70 %). -  $C_{18}H_{18}N_2O_3$  (310.353) Ber. C 69.66 H 5.85 N 9.03 Gef. C 69.77 H 5.87 N 8.98.  $^1H$ -NMR / 400 MHz ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.40 (br. s, 1H, austauschbar, OH), 3.68 (br. s, 4H,  $OCH_2CH_2OH$ ), 4.00 (t,  $^3J = 5.5$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2O$ ), 4.53 (t,  $^3J = 5.5$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2O$ ), 7.50-7.59 (m, 5H, PhH), 7.71-7.81 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.54 (dd,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, 1H, ArH-8). - MS (EI, 130 °C) m/z (%) = 310 (5) [ $M^{+}$ ], 280 (5) [ $M^{+}+H - CH_3O$ ], 235 (33) [ $M^{+}-CH_2OCH_2CH_2OH$ ], 222 (100) [ $M^{+} - CH_2=CHOCH_2CH_2OH$ ], 165 (18), 130 (32), 102 (12), 77 (21).

*2-[(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-4-(4-fluorphenyl)-phthalazin-1(2H)-on (18 b)*

Methode A:

Aus 0.75 g (3.1 mmol) **2 b** und 0.66 ml (6 mmol) 2-(2-Chlorethoxy)ethanol. 16 h bei 80 °C. Farblose Kristalle, Schmp. 84-85 °C, Ausb.: 0.93 g (91 %). -  $C_{18}H_{17}FN_2O_3$  (328.343) Ber. C 65.85 H 5.22 N 8.53 Gef. C 65.85 H 5.10 N 8.41. - IR (KBr)  $\nu = 3500$   $cm^{-1}$ , 2898, 1643 (Lactam), 1603, 1511, 1482, 1447, 1308, 1222, 1126, 1059, 1034, 1016, 894, 850, 784, 729, 697. -  $^1H$ -NMR / 400 MHz ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3.68 (s, 4H,  $OCH_2CH_2OH$ ) 3.99 (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2O$ ), 4.52 (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 2H,  $NCH_2CH_2O$ ), 7.20-7.25 (m, 2H, PhH-2,6), 7.55-7.59 (m, 2H, PhH-3,5), 7.67-7.69 (m, 1H, ArH-5), 7.75-7.82 (m, 2H, ArH-6,7), 8.53-8.55 (m, 1H, ArH-8). - MS (EI, 50 °C) m/z (%) = 328 (6) [ $M^{+}$ ], 310 (2) [ $M^{+} - H_2O$ ], 298 (6) [ $M^{+}-CH_3O +H$ ], 267 (15) [ $M^{+}-OCH_2CH_2OH$ ], 253 (25) [ $M^{+}-CH_2OCH_2CH_2OH$ ], 240 (100) [ $M^{+} - CH_2=CHOCH_2CH_2OH$ ], 183 (11), 130 (28), 102 (6).

*2-[(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-4-(4-chlorphenyl)-phthalazin-1(2H)-on (18 c)*

Methode A:

Aus 0.60 g (2.3 mmol) **2 c** und 0.25 ml (2.3 mmol) 2-(2-Chlorethoxy)ethanol. 16 h bei 80 °C. Da auf Zugabe von Wasser kein Feststoff ausfiel wurde 3 mal mit je 20 ml  $CHCl_3$  extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 4 mal mit je 20 ml Wasser gewaschen und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Das nach Verdampfen des Lösemittels am Rotationsverdampfer zurückgebliebene gelbe Öl wird über Kieselgel (h = 15 cm,  $\varnothing = 4$  cm) mit  $CHCl_3/MeOH$  12:1 chromatographiert. Die das gewünschte Produkt enthaltene(n) Fraktionen wurden

zusammengegeben und die Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende farblose Öl kristallisierte innerhalb weniger Stunden.

Farbloser faseriger Feststoff, Schmp. 45-48 °C, Ausb.: 0.21 g (26 %), - C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (344.795) Ber. C 62.70 H 4.97 N 8.12 Gef. 62.67 H 5.02 N 8.09. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3460 cm<sup>-1</sup>, 2948, 2874, 1650 (Lactam), 1581, 1493, 1450, 1337, 1125, 1088, 1062, 1014, 838, 780, 693. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.70 (br. s, 1H, austauschbar, OH), 3.67 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.99 (t, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.52 (t, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.50-7.55 (m, 4H, PhH), 7.74-7.81 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.54 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 200 °C) m/z (%) = 344 (5) [M<sup>+</sup>], 314 (18) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>O +H], 269 (23), 258 (39) [<sup>37</sup>Cl]M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 256 (100) [(<sup>35</sup>Cl)M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 233 (22), 221 (35), 199 (9), 164 (11), 130 (43), 102 (14).

*2-[(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-4-(4-methoxyphenyl)-phthalazin-1(2H)-on (18 d)*

Methode A:

Aus 0.75 g (3.1 mmol) **2 d** und 0.66 ml (6 mmol) 2-(2-Chlorethoxy)ethanol. 16 h bei 80 °C. Grobe klare Kristalle (EtOH/H<sub>2</sub>O), Schmp. 120-1 °C, Ausb.: 0.69 g (65 %). - C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (340.379) Ber. 67.05 H 5.92 N 8.23 Gef. 66.83 H 5.84 N 8.19. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3483 cm<sup>-1</sup>(OH), 2930, 2857, 1643 (Lactam), 1607, 1570, 1516, 1481, 1448, 1416, 1347, 1308, 1294, 1256, 1181, 1115, 1055, 1023, 961, 845, 783, 732, 694. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.68 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.52 (t, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.05 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.52 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, PhH-2,6), 7.74-7.80 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.51-8.54 (m, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 175 °C) m/z (%) = 340 (12) [M<sup>+</sup>], 310 (2) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>O +H], 322 (2) [M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O], 279 (7), 265 (19) [M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 252 (100) [M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 221 (11), 195 (4), 130 (14), 102 (4).

*2-[(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-4-(phenylmethyl)-phthalazin-1(2H)-on (18 e)*

Methode A:

Aus 0.8 g (3.4 mmol) **5 a** und 0.66 ml (6 mmol) 2-(2-Chlorethoxy)ethanol. 16 h bei 80 °C. Farblose Kristalle (Aceton/H<sub>2</sub>O), Schmp. 65-67 °C, Ausb.: 0.86 g (78 %). - C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (324.380) Ber. C 70.35 H 6.21 N 8.64 Gef. C 70.15 H 6.11 N 8.45. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3503 cm<sup>-1</sup>,

3298, 2874, 1643 (Lactam), 1583, 1492, 1454, 1353, 1316, 1262, 1121, 1067, 894, 751, 735, 698. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.88 (br. s, austauschbar, 3H,  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ), 3.68 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.99 (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) 4.48 (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.18-7.30 (m, 5H,  $\text{PhH}$ ), 7.66-7.74 (m, 3H,  $\text{ArH-5,6,7}$ ), 8.43-8.47 (m, 1H,  $\text{ArH-8}$ ). -  $\text{MS}$  (EI, 120 °C)  $m/z$  (%) = 324 (6) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 294 (5) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ ], 263 (12) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ], 249 (17) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ], 235 (93) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ], 220 (4), 178 (12), 165 (8), 130 (14), 102 (11), 91 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

#### 2-[(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-4-(4-methoxyphenylmethyl)-phthalazin-1(2H)-on (**18 f**)

Methode A:

Aus 0.5 g (1.9 mmol) **5 b** und 0.4 ml (4 mmol) 2-(2-Chlorethoxy)ethanol. 16 h bei 80 °C. Farblose Kristalle, Schmp. 69-71 °C, Ausb.: 0.45 g (67 %). -  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  (354.406) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.90 Gef. C 67.69 H 6.24 N 8.02. -  $\text{IR}$  (KBr)  $\nu = 3358$   $\text{cm}^{-1}$ , 2934, 1637 (Lactam), 1611, 1585, 1451, 1359, 1246, 1176, 1110, 1065, 1036, 847, 748, 753, 686. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.88 (br. s, austauschbar, 3H,  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ), 3.68 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.76 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.99 (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.24 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) 4.48 (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.82 (AA'BB',  $^3J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{PhH-3,5}$ ), 7.18 (AA'BB',  $^3J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{PhH-2,6}$ ), 7.66-7.74 (m, 3H,  $\text{ArH-5,6,7}$ ), 8.43-8.47 (m, 1H,  $\text{ArH-8}$ ). -  $\text{MS}$  (EI, 50 °C)  $m/z$  (%) = 354 (18) [ $\text{M}^{+\bullet}$ ], 326 (33), 324 (2) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_3\text{O}$ ], 279 (6) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ], 265 (48) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ], 253 (40), 225 (16), 165 (3), 121 (31) [ $\text{H}_3\text{CO-C}_7\text{H}_7^+$ ], 91 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

#### 4.2.3.2 Essigsäure-2-[2-(1-oxo-4-aryl-2H-phthalazin-2-yl)-ethoxy]ethyl-ester (**19**)

Essigsäure-2-[2-(1-oxo-4-phenyl-2H-phthalazin-2-yl)-ethoxy]ethyl-ester (**19 a**)

Methode B:

Aus 0.9g (2.9 mmol) **18 a**. Als 2. eluierter Stoff. Leicht gelbliches, zähes Öl, Ausb.: 0.52 g (51 %). -  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (352.390) Ber. C 68.17 H 5.72 N 7.95 Gef. C 67.97 H 5.89 N 7.82. -  $\text{IR}$  (KBr)  $\nu = 3443$   $\text{cm}^{-1}$ , 2956, 2867, 1738 (Ester), 1648 (Lactam), 1582, 1512, 1450, 1377, 1349, 1311, 1234, 1120, 1047, 794, 691. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.98 (s,

3H, C(=O)CH<sub>3</sub>), 3.73 (t, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 3.98 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.19 (t, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 4.52 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.48-7.53 (m, 5H, PhH), 7.71-7.80 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.52 (dd, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 80 °C) m/z (%) = 352 (8) [M<sup>+</sup>], 292 (3) [M<sup>+</sup>-HOAc], 265 (10) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc], 249 (18) [M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc], 235 (29) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc], 222 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 165 (7), 130 (17), 43 (14) [H<sub>3</sub>CC=O<sup>+</sup>].

*Essigsäure-2-{2-[4-(4-fluorphenyl)-1-oxo-2H-phthalazin-2-yl]-ethoxy}ethyl-ester (19 b)*

Methode B:

Aus 0.7 g (2.1 mmol) **18 b**. Das Etherspaltungs-Produkt entstand nicht in nennenswerten Mengen. Farblose Kristalle, Schmp. 90-92 °C, Ausb.: 0.59 g (76 %). - C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (370.381) Ber. C 64.86 H 5.17 N 7.56 Gef. C 64.86 H 5.16 N 7.60. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3445 cm<sup>-1</sup>, 3069, 2930, 2872, 1736 (Ester), 1648 (Lactam), 1606, 1517, 1338, 1230, 1167, 1123, 1050, 959, 853, 788, 692. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.98 (s, 3H, C(=O)CH<sub>3</sub>), 3.73 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 3.97 (t, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC), 4.18 (t, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 4.52 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.19-7.25 (m, 2H, ArH-2,6), 7.56-7.61 (m, 2H, PhH-3,5), 7.69 (dd, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, ArH-5), 7.74-7.82 (m, 2H, ArH-6,7), 8.53 (dd, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 50 °C) m/z (%) = 370 (8) [M<sup>+</sup>], 310 (3) [M<sup>+</sup>-HOAc], 283 (10) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc], 267 (17), [M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc], 253 (26) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc], 240 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 183 (10), 130 (22), 43 (26) [H<sub>3</sub>CC=O<sup>+</sup>].

*Essigsäure-2-{2-[4-(4-chlorphenyl)-1-oxo-2H-phthalazin-2-yl]-ethoxy}ethyl-ester (19 c)*

Methode B:

Aus 0.9 g (3.5 mmol) g **18 c**. Als 2. eluierter Stoff. Farblose rhombische Kristalle (Aceton/n-Hexan), Schmp. 97-98 °C, Ausb.: 0.60 g (52 %). - C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (386.832) Ber. C 62.10 H 4.95 N 7.24 Gef. 62.11 H 4.94 N 7.21. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3471 cm<sup>-1</sup>, 3030, 2983, 2916, 1871, 1737 (Ester), 1643 (Lactam), 1578, 1497, 1422, 1379, 1343, 1306, 1255, 1127, 1099, 1055, 959, 855, 834, 784, 700. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.98 (s, 3H, C(=O)CH<sub>3</sub>), 3.73 (t, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 3.97 (t, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.18 (t, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 4.52 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.48-7.53 (m, 4H, PhH), 7.68-7.82 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.52 (dd, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 50

°C)  $m/z$  (%) = 386 (10) [ $M^{+\bullet}$ ], 326 (3) [ $M^{+\bullet}$ -HOAc], 269 (17) [ $(^{35}\text{Cl})M^{+\bullet}$ -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc], 258 (32) [ $(^{37}\text{Cl})M^{+\bullet}$ -CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 256 (100) [ $(^{35}\text{Cl})M^{+\bullet}$ -CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 221 (21), 130 (17), 43 (26) [ $\text{H}_3\text{CC}=\text{O}^+$ ].

*Essigsäure-2-[2-(1-oxo-4-phenylmethyl-2H-phthalazin-2-yl)-ethoxy]ethyl-ester (19 d)*

Methode B:

Aus 0.9g (2.9 mmol) **18 e**. Als 2. eluierter Stoff. Leicht gelbliches, zähes Öl, Ausb.: 0.42 g (40 %). - C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (366.417) Ber. C 68.84 H 6.05 N 7.65 Gef. 68.86 H 6.09 N 7.51. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3435 cm<sup>-1</sup>, 2894, 2807, 1732 (Ester), 1648 (Lactam), 1584, 1354, 1246, 1127, 1052, 880, 772, 693. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.98 (s, 3H, C(=O)CH<sub>3</sub>), 3.73 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, <sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 3.98 (t, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.19 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 4.00 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.48 (t, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.18-7.31 (m, 5H, PhH), 7.66-7.72 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.43-8.46 (m, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 140 °C)  $m/z$  (%) = 366 (22) [ $M^{+\bullet}$ ], 306 (2) [ $M^{+\bullet}$ -HOAc], 279 (7) [ $M^{+\bullet}$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc], 263 (18) [ $M^{+\bullet}$ -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc], 249 (19) [ $M^{+\bullet}$ -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc], 235 (100) [ $M^{+\bullet}$ -CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 91 (59) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 43 (24) [ $\text{H}_3\text{CC}=\text{O}^+$ ].

*Essigsäure-2-{2-[4-(4-methoxyphenylmethyl)-1-oxo-2H-phthalazin-2-yl]-ethoxy}ethyl-ester (19 e)*

Methode B:

Aus 0.8 g (2.2 mmol) **18 e**. Es entstanden keine größeren Mengen an Etherspaltungsprodukt. Leicht gelbliches, zähes Öl, Ausb.: 0.52 g (58 %). - C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (396.443) Ber. C 66.65 H 6.10 N 7.06 Gef. C 66.42 H 6.03 N 7.07. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3460 cm<sup>-1</sup>, 2948, 1872, 1739 (Ester), 1652 (Lactam), 1609, 1585, 1351, 1248, 1121, 1049, 1030, 803, 748, 689. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.98 (s, 3H, C(=O)CH<sub>3</sub>), 3.73 (t, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 3.76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.19 (t, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 4.23 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.48 (t, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 6.82 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, PhH-3,5), 7.18 (AA'BB', <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, PhH-2,6), 7.67-7.73 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.42-8.46 (m, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 50 °C)  $m/z$  (%) = 396 (41) [ $M^{+\bullet}$ ], 279 (12) [ $M^{+\bullet}$ -CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAc], 265 (100) [ $M^{+\bullet}$ -CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 165 (5), 121 (50) [H<sub>3</sub>CO-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 87 (14), 43 (21) [ $\text{H}_3\text{CC}=\text{O}^+$ ].

### 4.2.3.3 Essigsäure-2-(1-oxo-2H-phthalazin-2-yl)ethyl-ester (20)

#### Essigsäure-2-(4-phenyl-1-oxo-2H-phthalazin-2-yl)ethyl-ester (20 a)

##### Methode B:

Aus 0.9g (2.9 mmol) **18 a**. Als 1. eluierter Stoff. Farblose quaderige Kristalle, Schmp. 140-142 °C, Ausb.: 0.28 g (31 %). - C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (308.337) Ber. C 70.12 H 5.23 N 9.09 Gef. C 69.91 H 5.37 N 9.28. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3455 cm<sup>-1</sup>, 3068, 2957, 1738 (Ester), 1650 (Lactam), 1585, 1447, 1369, 1341, 1302, 1229, 1044, 985, 887, 788, 735, 395. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.00 (s, 3H, C(=O)CH<sub>3</sub>), 4.54-4.58 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 7.48-7.53 (m, 5H, PhH), 7.71-7.82 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.52 (dd, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 50 °C) m/z (%) = 308 (19) [M<sup>+</sup>], 248 (100) [M<sup>+</sup>-HOAc], 235 (39) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OAc], 222 (25) [M<sup>+</sup>-CH=CH<sub>2</sub>OAc], 165 (12), 130 (30), 77 (19), 43 (21) [H<sub>3</sub>CC=O<sup>+</sup>].

#### Essigsäure-2-[4-(4-chlorphenyl)-1-oxo-2H-phthalazin-2-yl]ethyl-ester (20 b)

##### Methode B:

Aus 0.9 g (3.5 mmol) g **18 c**. Als 1. eluierter Stoff. Farblose Kristalle, Schmp. 128-130 °C, Ausb.: 0.22 g (21 %). - C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (342.779) Ber. C 63.07 H 4.41 N 8.17 Gef. C 62.73 H 4.70 N 8.08. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3457 cm<sup>-1</sup>, 3038, 1930, 1739 (Ester), 1648 (Lactam), 1580, 1497, 1366, 1236, 1088, 1045, 968, 842, 787, 736, 701. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.00 (s, 3H, C(=O)CH<sub>3</sub>), 4.53-4.58 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 7.49-7.55 (m, 4H, PhH), 7.66-7.70 (m, 1H, ArH-5), 7.75-7.83 (m, 2H, ArH-6,7), 8.53 (dd, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 50 °C) m/z (%) = 342 (29) [M<sup>+</sup>], 299 (3) [M<sup>+</sup>-H<sub>3</sub>CC=O], 282 (100) [M<sup>+</sup>-HOAc], 269 (25) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OAc], 256 (32) [M<sup>+</sup>-CH=CH<sub>2</sub>OAc]. 220 (17), 130 (30), 43 (32) [H<sub>3</sub>CC=O<sup>+</sup>].

#### Essigsäure-2-(4-phenylmethyl-1-oxo-2H-phthalazin-2-yl)ethyl-ester (20 c)

##### Methode B:

Aus 0.9g (2.9 mmol) **18 e**. Als 1. eluierter Stoff. Farblose Kristalle, Schmp. 82-83 °C, Ausb.: 0.27 g (29 %). - C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (322.364) Ber. C 70.79 H 5.63 N 8.69 Gef. C 70.69 H 5.88 N 8.61. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3449 cm<sup>-1</sup>, 3027, 2948, 1739 (Ester), 1645 (Lactam), 1587, 1494, 1470, 1371, 1350, 1238, 1179, 1044, 946, 772, 733, 697. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) =



2.01 (s, 3H, C(=O)CH<sub>3</sub>), 4.29 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.50-4.57 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 7.19-7.31 (m, 5H, PhH), 7.67-7.74 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.44-8.47 (m, 1H, ArH-8). -MS (EI, 50 °C) m/z (%) = 322 (8) [M<sup>+</sup>], 262 (100) [M<sup>+</sup>-HOAc], 249 (19) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OAc], 235 (43) [M<sup>+</sup>-CH=CH<sub>2</sub>OAc], 220 (14), 165 (6), 130 (10), 91 (59) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 43 (21) [H<sub>3</sub>CC=O<sup>+</sup>].

#### 4.2.3.4 2-[(2-Methoxyethoxy)ethyl]-(2H)-phthalazin-1-one (21)

##### 2-[(2-Methoxyethoxy)ethyl]-4-phenyl-(2H)-phthalazin-1-on (21 a)

Methode A:

Aus 0.68 g (3.0 mmol) **2 a** und 0.54 ml (3.75 mmol) 1-Brom-2-(2-methoxy-ethoxy)-ethan. 18 h bei 80 °C. Da auf Zugabe von Wasser kein Feststoff ausfiel, wurde 3 mal mit je 30 ml CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 5 mal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückgebliebene Öl enthielt noch Reste des Alkylhalogenides, so dass im Kugelrohr im Vakuum destilliert wurde (150-60 °C bei 0.8 bis 1 Torr). Das Destillat verfestigte sich im Laufe von wenigen Tagen.

Feinfaseriger Feststoff, Schmp. 60-63 °C, Ausb.: 0.43 g (44 %). - C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (324.380) Ber. C 70.35 H 6.22 N 8.64 Gef. 70.08 H 6.11 N 8.40. - IR (KBr)  $\nu$  = 3438 cm<sup>-1</sup>, 3060, 2892, 1656 (Lactam), 1585, 1443, 1340, 1306, 1200, 1127, 1055, 954, 787, 735, 694. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.33 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.50-3.54 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.69-3.71 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR), 4.53 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR), 7.49-7.61 (m, 5H, PhH), 7.71-7.80 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.54 (dd, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, ArH-8). - MS (EI, 50 °C) m/z (%) = 324 (8) [M<sup>+</sup>], 292 (5) [M<sup>+</sup>-MeOH], 266 (14) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe], 235 (31) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe], 222 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe], 165 (12), 130 (27), 102 (7), 77 (13).

##### 2-[(2-Methoxyethoxy)ethyl]-4-(phenylmethyl)-(2H)-phthalazin-1-on (21 b)

Methode A:

Aus 0.5 g (2.1 mmol) **5 a** und 0.4 ml (2.4 mmol) 1-Brom-2-(2-methoxy-ethoxy)-ethan. Da auf Zugabe von Wasser kein Feststoff ausfiel, wurde 3 mal mit je 20 ml CHCl<sub>3</sub> extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 2 mal mit je 20 ml Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

getrocknet. Das nach Abdampfen des Lösemittels verbliebene gelbe Öl wurde über Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  18:1 als Eluens chromatographiert ( $h=15$  cm,  $\varnothing=2.5$  cm). Die das gewünschte Produkt enthaltenden Fraktionen werden zusammengegeben und die Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Hellgelbes Öl, Ausb.: 0.39 g (55 %). -  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$  (338.407) Ber. C 70.99 H 6.55 N 8.28 Gef. C 70.75 H 6.59 N 8.26. - **IR** (KBr)  $\nu = 3490$   $\text{cm}^{-1}$ , 3296, 2874, 1648 (Lactam), 1587, 1493, 1453, 1350, 1110, 1030, 849, 772, 735, 694. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3.34 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.50-3.54 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.69-3.71 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.99 (t,  $^3J = 6.1$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ ), 4.29 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.48 (t,  $^3J = 6.1$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ ), 7.20-7.28 (m, 5H,  $\text{PhH}$ ), 7.66-7.72 (m, 3H,  $\text{ArH-5,6,7}$ ), 8.43-8.45 (m, 1H,  $\text{ArH-8}$ ). - **MS** (EI, 150 °C)  $m/z$  (%) = 338 (8) [ $\text{M}^+$ ], 263 (20) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ], 249 (17) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ], 235 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}=\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ], , 178 (11), 165 (6), 91 (59) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

#### 4.2.3.5 Weitere 4-Phenyl-(2H)-phthalazin-1-one (22)

##### 2-[2-(Morpholin-4-yl)ethyl]-4-phenyl-phthalazin-1(2H)-on (22 a)

Methode A:

Aus 0.75 g (3.4 mmol) **2 a** und 0.65g (3.4 mmol) 1-(2-Chlorethyl)-morpholin\*HCl; ein zusätzliches Äquivalent  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . 22h bei 100 °C. Farblose, stark lichtbrechende Kristalle, Schmp. 148 °C, Ausb.: 0.97 g (86 %). -  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$  (335.407) Ber. C 71.62 H 6.31 N 12.53 Gef. C 71.59 H 6.17 N 12.42. - **IR** (KBr)  $\nu = 3433$   $\text{cm}^{-1}$ , 3602, 2945, 2825, 1654, 1584, 1462, 1444, 1341, 1310, 1204, 1148, 1115, 1071, 1010, 872, 791, 762, 695. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.63 („s“, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ , schlecht aufgelöst), 2.92 („s“, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$ , schlecht aufgelöst), 3.70 (t,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 4.47 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-Morph.}$ ), 7.52-7.60 (m, 5H,  $\text{PhH}$ ), 7.71-7.80 (m, 3H,  $\text{ArH-5,6,7}$ ), 8.52 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1H,  $\text{ArH-8}$ ). - **MS** (EI, 110 °C)  $m/z$  (%) = 335 (1) [ $\text{M}^+$ ], 235 (1) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{-Morph.}$ ], 223 (34) [ $\text{M}^+ - \text{CH}=\text{CH}_2\text{-Morph.} + \text{H}$ ], 113 (51) [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Morph.}^+ - \text{H}$ ], 100 (100) [ $\text{CH}_2\text{-Morph.}^+$ ].

##### 2-[2-(Piperidin-1-yl)ethyl]-4-phenyl-phthalazin-1(2H)-on (22 b)

Methode A:

Aus 0.75 g (3.4 mmol) **2 a** und 0.64 g (3.4 mmol) 1-(2-Chlorethyl)-piperidin\*HCl; ein zusätzliches Äquivalent  $K_2CO_3$ . 24h bei 100 °C. farblose Kristalle (MeOH), Schmp. 142 °C, Ausb.: 0.70 g (62 %). -  $C_{21}H_{23}N_3O$  (333.435) Ber. C 75.65 H 6.95 N 12.60 Gef. C 75.81 H 7.04 N 12.82. - **IR** (KBr)  $\nu = 3433\text{ cm}^{-1}$ , 2917, 2771, 1654 (Amid C=O), 1583, 1449, 1349, 1315, 1104, 1073, 988, 928, 862, 784, 760, 694. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.39-1.45 (m, 2H, PiperidinH-4), 1.54-1.60 (m, 4H, PiperidinH-3,5), 2.52-2.55 (m, 4H, PiperidinH-2,6), 2.85 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 2H,  $CH_2CH_2$ -Piperidin), 4.46 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 2H,  $CH_2CH_2$ -Piperidin), 7.48-7.60 (m, 5H, PhH), 7.72-7.78 (m, 3H, ArH-5,6,7), 8.52 (dd,  $^3J = 7.1$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 50 °C) m/z (%) = 333 (2) [ $M^{+}$ ], 235 (2) [ $M^{+}$ - $CH_2$ -Morph.], 222 (47) [ $M^{+} - CH=CH_2$ -Pip.], 221 (48), 165 (13), 111 (49) [ $CH_2CH_2$ -Pip.<sup>+</sup>], 98 (100) [ $CH_2$ -Pip.<sup>+</sup>].

#### 4.2.4 Amide der 3-Arylalkyl-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essig-säuren und deren Vorstufen

##### 4.2.4.1 Vorstufen :

###### *Triphenylphosphoranylidenessigsäureethylester (23)*

Diese Verbindung ist kommerziell erhältlich, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit auf dem folgenden Weg in einfacher Weise synthetisiert.

Zu einer Lösung von 16.57 g (63 mmol) Triphenylphosphin (Fluka) in 100 ml Toluol werden 8.6 ml (75 mmol) Bromessigsäureethylester gegeben und die Lösung für 3 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das ausgefallene Phosphonium-Salz abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen. Das Salz wird in 100 ml Wasser gelöst, 8 g NaOH zugegeben und nach 1 h kräftigem Rühren mit ca. 80 ml  $CH_2Cl_2$  unterschichtet. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase noch 2 mal mit je 30 ml  $CH_2Cl_2$  extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Das nach Verdampfen des Lösemittels erhaltene gelbliche Öl kristallisiert nach Zugabe von wenigen ml Diethylether.

*(3-Oxo-1(3H)-benzo[c]furanyliden)-essigsäureethylester (24)*

17.6 g (51 mmol) **23** und 7.5 g (51 mmol) Phthalsäureanhydrid werden in 80 ml CCl<sub>4</sub> (alternativ Toluol) gelöst und für 16 h im Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Öl über Kieselgel chromatographiert (h: 15 cm; Ø: 4 cm; n-Hexan/Aceton 1:1). Die das gewünschte Produkt enthaltenden Fraktionen werden vereinigt und die Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Farblose Kristalle, Schmp. 68-69 °C, Ausb.: 5.6 g (77 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.37 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.30 (q, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 6.15 (s, 1H, EtOOC-CH=R), 7.70 (dd, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1H, ArH-5), 7.82 (dd, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz 1H, ArH-6), 7.97 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, ArH-7), 9.05 ( <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, ArH-4). - MS (EI, 50 °C) m/z (%) = 218 (17) [M<sup>+</sup>], 190 (16) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 173 (100) [M<sup>+</sup> - EtO], 146 (60) [190 - CO<sub>2</sub>], 105 (20), 89 (76).

*(4-Oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäureethylester (25)*

Zu einer Lösung von 4.0 g (18 mmol) **24** in 100 ml Ethanol wird 1.0 ml (20 mmol) Hydrazinhydrat gegeben und für 2 h im Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen auf RT werden zur Vervollständigung der Ausfällung noch 100 ml Wasser zugegeben und der Feststoff abgesaugt.

Farblose, feinnadlige Kristalle, Schmp. 169-170 °C, Ausb.: 3,9 g (94 %). - IR (KBr) ν = 3483 cm<sup>-1</sup> (NH), 3171, 3048, 3009, 2899, 1727 (Ester), 1677 (Amid), 1660 (C=N), 1372, 1333, 1216, 1173, 1033, 878, 187.- <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.24 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.97 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>COOEt), 4.20 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 7.73 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, ArH-8), 7.76-7.88 (m, 2H, ArH-6,7), 8.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, ArH-5). - MS (EI, 100 °C) m/z (%) = 232 (91) [M<sup>+</sup>], 187 (6) [M<sup>+</sup>-OEt], 160 (78), 159 (100), 102 (42).

**3-(Arylalkyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäureethylester:****Methode A:**

Es werden 20 mmol **24** in 75 ml Wasser suspendiert, 20 mmol des Phenylmethylhydrazins (als Dihydrochlorid) und 30 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben. Nach 3-stündigem Erhitzen auf 80 °C wird das Gemisch abkühlen gelassen und der ausgefallene Feststoff abfiltriert.

**Methode B:**

10 mmol **25** werden in 75 ml DMF gelöst, 11 mmol des entsprechenden  $\alpha$ -Halo-Arylalkyls zugegeben und für 16 h auf 60 °C erhitzt. Der auf Zugabe von 200 ml Wasser ausfallende Feststoff wird abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen.

Die entsprechenden Säuren lassen sich durch die gängige basische Hydrolyse des Esters gewinnen. Dazu wird der Ester in einem Gemisch aus Ethanol/10-%iger NaOH 1:1 suspendiert und für 3 h auf 50 °C erhitzt. Der nach Ansäuern auf pH<3 ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

*3-(Phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäureethylester (26 a)*

## Methode A:

Aus 3.0 g (14 mmol) **25**, 3 g (21 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 2.9 g (14 mmol) Phenylmethylhydrazin \* 2 HCl. Hellgelbe feine Kristalle, Schmp. 95-98 °C, Ausb.: 2.7 g (60 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.22 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.96 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>-COOEt), 4.18 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5.39 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>-Ph), 7.25-7.32 (m, 3H, Ph-H-3,4,5), 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, Ph-H-2,6), 7.68 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, ArH-8), 7.72-7.81 (m, 2H, ArH-6,7), 8.47 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, ArH-5). - MS (EI, 25 °C) m/z (%) = 322 (38) [M<sup>+</sup>], 235 (20) [M<sup>+</sup>- CH<sub>2</sub>-COOEt], 218 (45), 146 (44), 130 (45), 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

*3-(2-Fluorphenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäure-ethylester (26 b)*

## Methode B:

Aus 2.0 g (8.6 mmol) **25** und 1.2 ml (9.5 mmol) 2-Fluor-phenylmethylbromid. farbloser Feststoff, Schmp. 90-91 °C, Ausb.: 2.03 g (70 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CHCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.22 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.96 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>-COOEt), 4.18 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.48 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>-Ph), 7.03-7.07 (m, 2H, PhH-3,4), 7.21-7.32 (m, 2H, PhH-2,5), 7.69 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-8), 7.75-7.82 (m, 2H, ArH-6,7), 8.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-5).

*3-(2-Chlorphenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäure-ethylester (26 c)*

## Methode B:

Aus 2.50 g (10 mmol) **25**, 2 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1.36 ml (11 mmol) 2-Chlor-phenylmethylbromid. Leicht gelblicher Feststoff, Schmp. 82-84 °C, Ausb.: 2.6 g (72 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.21 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.96 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>-COOEt), 4.16 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5.54 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>-2-Cl-Ph), 7.1 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2-Cl-PhH-6), 7.13-7.22 (m, 2H, 2-Cl-PhH-4,5), 7.38 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2-Cl-PhH-3), 7.72 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, ArH-8), 7.77-7.85 (m, 2H, ArH-6,7), 8.50 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-5).

### *3-(4-Biphenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäure-ethylester (26 d)*

Methode B:

Aus 2.0 g (8 mmol) **25**, 1.7 g (9 mmol) 4-(Chlormethyl)biphenyl und 1.9 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Gelbes Öl, Ausb.: 3.3 g (96 %). - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.23 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.98 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>-COOEt), 4.19 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5.44 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>-Ph-Ph), 7.29-7.34 (m, 1H, PhH-4'), 7.38-7.53 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-PhH-PhH), 7.67-7.71 (m, 1H, ArH-8), 7.74-7.82 (m, 2H, ArH-6,7), 8.47-8.49 (m, 1H, ArH-5).

### *3-(Phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäure (26 e)*

Nach Standardmethode. Aus 2.0g (6.2 mmol) des Esters **26 a**. Farbloser Feststoff, Ausb. 1.43 g (79 %). - IR (KBr) ν = 3423 cm<sup>-1</sup> (COOH), 1724 (C=O Säure), 1648 (C=O Amid), 1582, 1495, 1452, 1359, 1208, 734, 696. - <sup>1</sup>H-NMR / 400 MHz (DMSO-D<sub>6</sub>) δ (ppm) = 4.00 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>-COOH), 5.32 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>-Ph), 7.24-7.32 (m, 5H, PhH-2-6), 7.87-7.98 (m, 3H, ArH-6,7,8), 8.31 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, ArH-5), 12.71 (br. s, austauschbar, 1H, COOH).

## **Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Amide:**

### **Methode A:**

Ca. 0.9 g des entsprechenden Esters werden in 2.5 – 4 ml des Amins gelöst und 16 h bei 60 °C gehalten. Danach wird die Vollständigkeit der Umsetzung per Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Ist noch Ester vorhanden, wird weiter bei der Temperatur gehalten und alle 5 h (bei langsamer Umsetzung alle 24 h) auf erfolgte Umsetzung kontrolliert. Die Reaktionszeiten werden in der Beschreibung angegeben.

Sobald kein Ester mehr nachweisbar ist, wird auf ca. 100 ml Wasser gegossen, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Eine Umkristallisation wird,

falls nötig, aus den in der Beschreibung der einzelnen Darstellungen genannten Lösemitteln durchgeführt.

#### Methode B:

0.5 g der entsprechenden Säure werden in 5 ml DMF gelöst, 1.1 Äquivalente N,N'-Carbonyldiimidazol (CDI) zugegeben und nach 1 h bei RT 1 Äquivalent des Amins zugegeben. Nach Rühren bei RT über Nacht wird das Gemisch auf 50 ml Wasser gegossen und 3 mal mit je 15 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und 5%-iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Falls nötig wird aus dem angegebenen Lösemittel umkristallisiert.

#### 4.2.4.2 *N*-(Dialkylaminoalkyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäureamide (27)

*N*-[2-(Dimethylamino)ethyl]-[3-(phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)]-essigsäureamid (27 a)

Methode A:

Aus 0.7 g (2.1 mmol) **26 a** und 2.5 g N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Dimethyl-ethan-1,2-diamin. 3 d bei 60 °C. Hellgelbe Nadeln (Aceton/n-Hexan), Schmp. 98-100 °C, Ausb.: 0.43 g (56 %). - C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (364.449) Ber. 69.12 H 6.64 N 15.37 Gef. C 69.11 H 6.40 N 15.12. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3429 cm<sup>-1</sup>, 3064, 2942, 2768, 1656, 1581, 1551, 1454, 1351, 324, 1188, 1155, 1029, 734, 698. **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.58 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.84-2.91 (m, schlecht aufgelöst, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)<sub>2</sub>), 3.52-3.57 (m, schlecht aufgelöst, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)<sub>2</sub>), 3.97 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-CONR), 5.41 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>-Ph), 7.23-7.33 (m, 3H, Ph-H-3,4,5), 7.46 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, Ph-H-2,6), 7.70 (br.s, 1H, austauschbar, NH), 7.72-7.81 (m, 2H, ArH-6,7), 7.90 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-8), 8.45 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1H, ArH-5). - **MS** (EI, 135 °C) m/z (%) = 364 (1) [M<sup>+</sup>], 294 (3), 218 (6), 91 (13) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 71 (24), 58 (100) [H<sub>2</sub>C=N(Me)<sub>2</sub><sup>+</sup>].

*N*-[3-(Dimethylamino)propyl]-[3-(phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)]-essigsäureamid (27 b)

Methode A:

Aus 0.9 g (2.8 mmol) **26 a** und 4 g N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Dimethylpropan-1,3-diamin. 6 d bei 60 °C. Farblose, feine Nadeln, Schmp. 127-128 °C, Ausb.: 0.66 g (63 %). - C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (378.476) Ber. C 69.82 H 6.92 N 14.80 Gef. C 69.99 H 6.67 N 14.66. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3283 cm<sup>-1</sup>, 3086, 2941, 2814, 2764, 1658 (Amid), 1636, 1587, 1559, 1494, 1455, 1429, 1351, 1128, 1251, 1181, 1155, 1102, 1079, 1031, 966, 733, 697. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.52 (tt, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 1.90 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.22 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 3.26-3.30 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 3.86 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-CONR), 5.40 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>-Ph), 7.27-7.34 (m, 3H, Ph-H-3,4,5), 7.40 (br.s, 1H, austauschbar, NH), 7.47 (d, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, Ph-H-2,6), 7.74-7.83 (m, 2H, ArH-6,7), 7.87 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, ArH-8), 8.47 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, ArH-5). - **MS** (EI, 140 °C) m/z (%) = 378 (9) [M<sup>+</sup>], 91 (11) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 58 (100) [H<sub>2</sub>C=N(Me)<sub>2</sub><sup>+</sup>].

*N*-[3-(Diethylamino)propyl]-[3-(phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)]-essigsäureamid (**27 c**)

Methode A:

Aus 0.6 g (1.8 mmol) **26 a** und 3.6 g N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Diethyl-1,3-propandiamin. 2 d bei 60 °C. Farblose Kristalle (Aceton/H<sub>2</sub>O); (MeOH/H<sub>2</sub>O), Schmp. 84-85 °C, Ausb.: 0.49 g (67 %). - C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (406.53) Ber. C 70.91 H 7.44 N 13.78 Gef. C 70.57 H 7.51 N 13.53. - **IR** (KBr)  $\nu$  = 3432 cm<sup>-1</sup>, 3290, 3082, 2966, 2808, 1656 (Amid), 1637 (Lactam), 1556, 1493, 1450, 1350, 1251, 1181, 1134, 1079, 735, 695. **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 0.99 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, 2x CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.46-2.51 (m, 6H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 3.29 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-CONR), 5.41 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>-Ph), 7.24-7.33 (m, 3H, Ph-H-3,4,5), 7.46 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, Ph-H-2,6), 7.56 (br. s, 1H, austauschbar, NH) 7.74-7.83 (m, 2H, ArH-6,7), 7.90 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, ArH-8), 8.46 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, ArH-5). - **MS** (EI, 130 °C) m/z (%) = 406 (3) [M<sup>+</sup>], 377 (7) [M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 249 (3) [M<sup>+</sup> - C(=O)NR], 91 (20) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 86 (100) [CH<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 72 (17).

*N*-(2-Dimethylaminoethyl)-3-(4-fluorphenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäureamid (**27 d**)

Aus 0.6 g (1.8 mmol) **26 b** und 1.5 g N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Dimethyl-ethan-1,2-diamin. 3 d bei 60 °C. Hellgelbe Kristalle (Hexan/Aceton), Schmp. 133-134 °C, Ausb.: 0.41 g (61 %). - C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (382.439) Ber. C 65.95 H 6.06 N 14.65 Gef. C 66.03 H 5.99 N 14.45. - **IR**



(KBr)  $\nu = 3282 \text{ cm}^{-1}$ , 3086, 2970, 2820, 2771, 1654 (Amid), 1588, 1560, 1492, 1455, 1348, 1234, 1318, 1231, 1191, 1155, 1096, 1032, 844, 753, 685. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.64 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.92-2.95 (m, schlecht aufgelöst, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})_2$ ), 3.57-3.61 (m, schlecht aufgelöst, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})_2$ ), 3.98 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CONR}$ ), 5.49 (s, 2H, R- $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 6.99-7.09 (m, 2H, PhH-4,5), 7.23-7.37 (m, 2H, PhH-3,6), 7.73-7.82 (m, 2H, ArH-6,7), 7.90 (d,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H, ArH-8), 8.46 (dd,  $^3J = 8.3 \text{ Hz}$   $^4J = 1.3 \text{ Hz}$ , 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 140 °C)  $m/z$  (%) = 382 (1) [ $\text{M}^+$ ], 109 (6) [ $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}^+$ ], 71 (23), 58 (100) [ $\text{H}_2\text{C}=\text{N}(\text{Me})_2^+$ ].

*N*-(3-Dimethylaminopropyl)-3-(4-fluorphenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäureamid (**27 e**)

Aus 0.75 g (2.2 mmol) **26 b** und 4 g  $\text{N}^1, \text{N}^1$ -Dimethylpropan-1,3-diamin. 5 d bei 60 °C. Farblose Kristalle ( $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp. 121-122 °C, Ausb. : 0.52 g (60 %). -  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{FN}_4\text{O}_2$  (296.467) Ber. C 66.65 H 6.36 N 14.13 Gef. C 66.29 H 6.32 N 14.02. - **IR** (KBr)  $\nu = 3354 \text{ cm}^{-1}$ , 3282, 3075, 29463, 2868, 2773, 1648 (Amid), 1597, 1553, 1493, 1456, 1353, 1314, 1281, 1188, 1153, 1097, 1033, 967, 841, 759, 686. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.52 (tt,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 1.94 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.21 (t,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 2.26-3.30 (m, 2H;  $\text{HNCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ), 3.85 (s, 2H, R- $\text{CH}_2\text{-CONR}$ ), 5.49 (s, 2H, R- $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 7.04-7.09 (m, 2H, PhH-4,5), 7.23-7.40 (m, 2H, PhH-3,6), 7.76-7.84 (m, 2H, ArH-6,7), 7.90 (d,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H, ArH-8), 8.46 (d,  $^3J = 8.3 \text{ Hz}$ , 1H, ArH-8). - **MS** (EI, 150 °C)  $m/z$  (%) = 396 (11) [ $\text{M}^+$ ], 109 (10) [ $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}^+$ ], 84 (10), 58 (100) [ $\text{H}_2\text{C}=\text{N}(\text{Me})_2^+$ ].

*N*-(3-Dimethylaminopropyl)-3-(4-biphenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäureamid (**27 f**)

Methode A:

Aus 0.65 g (1.6 mmol) **26 d** und 3 g  $\text{N}^1, \text{N}^1$ -Dimethylpropan-1,3-diamin. 3 d bei 60 °C. Leicht gelbliche Kristalle (Aceton), Schmp. 145-6 °C, Ausb.: 0.48 g (65 %). -  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$  (454.574) Ber. C 73.98 H 6.65 N 12.33 Gef. C 74.00 H 6.58 N 12.28. - **IR** (KBr)  $\nu = 3298 \text{ cm}^{-1}$ , 3061, 2942, 2815, 1765, 1654 (Amid), 1586, 1547, 1487, 1349, 1318, 1250, 1183, 1152, 1102, 1034, 750, 696. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.47 (tt,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 1.82 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.15 (t,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 3.27-3.29 (m, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 3.88 (s, 2H, R- $\text{CH}_2\text{-CONR}$ ), 5.44 (s, 2H, R- $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 7.33 (d,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1H, PhH-4'), 7.38-7.53 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$

PhH-PhH), 7.74-7.82 (m, 2H, ArH-6,7), 7.88 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 1H, ArH-8), 8.49 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, ArH-5). - **MS** (EI, 150 °C) m/z (%) = 454 (7) [ $M^+$ ], 167 (12) [ $C_7H_7^+$ -Ph], 84 (8), 58 (100) [ $H_2C=N(Me)_2^+$ ].

#### 4.2.4.3 *N*-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)-essigsäureamide (**28**)

*N*-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-[3-(phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)]-essigsäureamid (**28 a**)

Methode A:

Aus 0.45 g (1.4 mmol) **26 a** und 3 ml 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol. 16 h bei 60 °C. Farblose Nadeln (Methanol), Schmp. 162-164 °C, Ausb.: 0.38 g (71 %). -  $C_{21}H_{23}N_3O_4$  (381.432) Ber. C 66.13 H 6.08 N 11.02 Gef. C 66.27 H 6.12 N 10.87. - **IR** (KBr)  $\nu = 3479$   $cm^{-1}$  (OH), 3292, 3086, 2935, 1642 (Amid I), 1558 (Amid II), 1493, 1545, 1348, 1279, 1126, 1067, 1029, 969, 890, 823, 7354, 700. -  **$^1H$ -NMR** / 400 MHz ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3.37-3.48 (m, 6H,  $3 \times CH_2$ -aliph.), 3.57-3.59 (m, 2H,  $CH_2$ -aliph.), 3.88 (s, 2H, R- $CH_2$ -CONR), 5.41 (s, 2H, R- $CH_2$ -Ph), 6.36 (br. s, 1H austauschbar, NH), 7.27-7.35 (m, 3H, Ph-H-3,4,5), 7.67-7.74 (m, 2H, PhH-2,6), 7.75-7.84 (m, 2H, ArH-6,7), 7.90 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, ArH-8), 8.47 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, ArH-5). - **MS** (EI, 100 °C) m/z (%) = 381 (12) [ $M^+$ ], 350 (2) [ $M^+$ - $CH_2OH$ ], 336 (4) [ $M^+$ - $CH_2CH_2OH$ ], 293 (9) [ $M^+$ - $H_2C=CHOCH_2CH_2OH$ ], 277 (7) [ $M^+$ -NHR], 249 (26) [277 -CO], 235 (61) [ $M^+$ - $CH_2-C(=O)-N-R$ ], 146 (35), 130 (38), 91 (100) [ $C_7H_7^+$ ], 45 (33) [ $C_2H_5O^+$ ].

*N*-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl]-[3-(2-chlor-phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)]-essigsäureamid (**28 b**)

Methode A:

Aus 0.51 g (1.4 mmol) **26 c** und 3 ml 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol. 16 h bei 60 °C. Farbloser feinfaseriger Feststoff (Methanol/Aceton), Schmp. 132-134 °C, Ausb.: 0.24 g (39 %). -  $C_{21}H_{22}ClN_3O_4$  (415.87) Ber. C 60.65 H 5.33 N 10.10 Gef. C 60.51 H 5.10 N 10.14. -  **$^1H$ -NMR** / 400 MHz ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3.38-3.48 (m, 6H,  $3 \times CH_2$ -aliph.), 3.58-3.62 (m, 2H,  $CH_2$ -aliph.), 3.88 (s, 2H, R- $CH_2$ -CONR), 5.55 (s, 2H, R- $CH_2$ -Ph), 6.39 (br.s, 1H austauschbar, NH), 7.27-7.35 (m, 3H, 2-Cl-Ph-H-3,4,5), 7.67-7.74 (m, 1H, 2-Cl-PhH-6), 7.78-7.87 (m, 2H,

ArH-6,7), 7.95 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, ArH-8), 8.49 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, ArH-5). - **MS** (EI, 250 °C) m/z (%) = 415 (2) [M<sup>+</sup>], 380 (100) [M<sup>+</sup>- Cl], 311 (6) [M<sup>+</sup>- NHR], 283 (21) [311 - CO], 269 (6) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N-R], 249 (15), 146 (22), 127 (20) [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>], 125 (72) [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>], 102 (41), 45 (67) [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>].

#### 4.2.4.4 ***N*-[ω-(Morpholin-4-yl)alkyl]-[3-(phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)]-essigsäureamide (29)**

*N*-[2-(Morpholin-4-yl)ethyl]-[3-(phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)]-essigsäureamid (**29 a**)

Methode A:

Aus 0.8 g (2.4 mmol) **26 a** und 4 g 2-Morpholin-4-yl-ethylamin. Farblose Kristalle (MeOH/H<sub>2</sub>O), Schmp. 153-155 °C, Ausb.: 0.41 g (42 %). - C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (406.486) Ber. C 67.96 H 6.45 N 13.78 Gef. C 67.77 H 6.34 N 13.61. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2.22 (t,  $^3J = 5.6$  Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>-R)<sub>2</sub>), 2.28-2.29 (m, 2H, HN-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR), 3.26-3.30 (m, 2H, HN-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR), 3.42 (t,  $^3J = 5.6$  Hz, 4H, O(CH<sub>2</sub>-R)<sub>2</sub>), 3.89 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-CONR), 5.41 (s, 2H, R-CH<sub>2</sub>-Ph), 6.23 (br. s, 1H, austauschbar, NH), 7.24-7.34 (m, 3H, Ph-H-3,4,5), 7.46 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, Ph-H-2,6), 7.75-7.83 (m, 2H, ArH-6,7), 7.89 (d, 1H,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, ArH-8), 8.48 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, ArH-5). - **MS** (EI, 150 °C) m/z (%) = 405 (4) [M<sup>+</sup>], 277(1) [M<sup>+</sup>-NHR], 249 (1) [277-CO], 113 (22) [CH=CH<sub>2</sub>-Morpholin<sup>+</sup>], 100 (100) [CH<sub>2</sub>-Morpholin<sup>+</sup>].

*N*-[3-(Morpholin-4-yl)propyl]-[3-(phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)]-essigsäureamid (**29 b**)

Methode A:

Aus 0.6 g (1.8 mmol) **26 a** und 4 g 3-Morpholin-4-yl-propylamin. 4 d bei 60 °C. Farblose Kristalle (MeOH/H<sub>2</sub>O), Schmp. 135-137 °C, Ausb.: 0.44 g (59 %). - C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (420.513) Ber. C 68.55 H 6.71 N 13.22 Gef. C 68.44 H 6.94 N 13.25. - **IR** (KBr)  $\nu = 3279$  cm<sup>-1</sup>, 3086, 2952, 2853, 2812, 1656 (Amid), 1636 (Lactam), 1586, 1560, 1495, 1454, 1352, 1280, 1254, 1142, 1115, 1030, 872, 733, 697. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.58-1.62 (m, schlecht aufgelöst, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Morph), 2.48-2.52 (br. s, 6H, MorphH-2,6+

$\text{CH}_2\text{NMorph.}$ ), 3.28-3.32 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Morph}$ ), 3.80-3.88 (m, 6H,  $\text{MorphH-3,5+CH}_2\text{-CONR}$ ), 5.42 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.00 (br. s, 1H, austauschbar,  $\text{NH}$ ), 7.28-7.34 (m, 3H,  $\text{Ph-H-3,4,5}$ ), 7.46 (m, 2H,  $\text{Ph-H-2,6}$ ), 7.75-7.84 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 7.92 (d, 1H,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{ArH-8}$ ), 8.48 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{ArH-5}$ ). - **MS** (EI, 190 °C)  $m/z$  (%) = 420 (16) [ $\text{M}^+$ ], 277(2) [ $\text{M}^+\text{-NHR}$ ], 249 (5) [277-CO], 127 (18), 100 (100) [ $\text{CH}_2\text{-Morpholin}^+$ ], 91 (35) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

#### 4.2.4.5 Sekundäre Amide der [3-(phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)]-essigsäure

*N-Morpholin-4-yl-[3-(phenylmethyl)-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)]-essigsäureamid (30 a)*

Methode B:

Aus 0.5 g (2.45mmol) **26 e**, 0.47 g CDI und 0.21 ml (2.45 mmol) Morpholin. Farblose Kristalle, Schmp. 148 °C, Ausb.: 0.49 g (56 %). -  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$  (363.417) Ber. C 69.41 H 5.82 N 11.56 Gef. C 69.35 H 5.78 N 11.56. - **IR** (KBr)  $\nu = 3443$   $\text{cm}^{-1}$ , 2963, 2858, 1648 (Amid C=O), 1586, 1491, 1453, 1434, 1353, 1324, 1272, 1229, 1112, 1069, 1034, 969, 847, 768, 737, 705, 963. -  **$^1\text{H-NMR}$**  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3.33-3.35 + 3.45-3.48 (m, 4H,  $\text{C(=O)NCH}_2$ , Aufspaltung durch rotationsgehinderte Amid-Bindung), 3.57 („s“, 4H,  $\text{O(CH}_2\text{-R)}_2$ ), 4.01 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CONR}$ ), 5.38 (s, 2H,  $\text{R-CH}_2\text{-Ph}$ ), 7.27-7-34 (m, 3H,  $\text{Ph-H-3,4,5}$ ), 7.41 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{Ph-H-2,6}$ ), 7.75-7.84 (m, 2H,  $\text{ArH-6,7}$ ), 8.04 (d, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{ArH-8}$ ), 8.49 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1H,  $\text{ArH-5}$ ). - **MS** (EI, 50 °C)  $m/z$  (%) = 363 (75) [ $\text{M}^+$ ], 276 (20), 250 (31), 235 (60) [ $\text{M}^+\text{-CH}_2\text{-C(=O)-N-Morph.}$ ], 130 (42), 114 (68), 91 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ], 70 (73), 43 (77).

*N-[4-(2-Hydroxyethyl)-piperazin-1-yl]-(4-oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)]-essigsäureamid (30 b)*

Methode B:

Aus 0.5 g (2.45mmol) **26 e**, 0.47 g CDI und 0.36 ml (2.45 mmol) 2-Piperazin-1-yl-ethanol. Farblose Kristalle (Aceton); (MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp. 155-157 °C, Ausb.: 0.47 g (47 %). -  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$  (406.486) Ber. C 67.96 H 6.45 N 13.78 Gef. C 68.18 H 6.43 N 13.75. - **IR** (KBr)

$\nu = 3410 \text{ cm}^{-1}$  (OH), 2946, 2911, 2794, 1637 (Amid), 1588 1588, 1454, 1362, 1351, 1147, 1069, 1012, 975, 766, 734, 701, 686. -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.80 (br. s, austauschbar, 1H, OH), 2.13 (t,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.37 und 2.43 (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 4H,  $\text{C(=O)N(CH}_2)_2$  Aufspaltung durch rotationsgehinderte Amid-Bindung), 3.49 (t,  $^3J = 4.9$ , 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.58 (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 4H,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN(CH}_2)_2$ ), 4.02 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CONR}$ ), 5.39 (s, 2H, R- $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 7.28-7.33 (m, 3H, Ph- $H$ -3,4,5), 7.42 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 2H, Ph- $H$ -2,6), 7.75-7.84 (m, 2H, Ar $H$ -6,7), 8.06 (d, 1H,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, Ar $H$ -8), 8.49 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, Ar $H$ -5). - **MS** (EI, 160 °C)  $m/z$  (%) = 375 (100) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_3\text{O}$ ], 320 (6), 249 (10) [ $\text{M}^{+\bullet} - \text{C(=O)NR}$ ], 99 (42), 91 (47) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

### 4.3 N-substituierte 6-Phenyl-3-pyridazinamine

#### 4.3.1 Vorstufen

##### *6-Phenyl-(2H)-pyridazin-3-on (33)*

30 g (200 mmol) Acetophenon werden mit 6.2 g (67 mmol) Glyoxalsäure vermischt und für 2 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 100 ml Wasser und 25 ml konz. Ammoniak-Lösung versetzt. Das Gemisch wird 3 mal mit je 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und aus den vereinigten organischen Phasen nicht umgesetztes Acetophenon zurückgewonnen. Die wässrige Phase wird mit 3.25 ml (67 mmol) Hydrazinhydrat versetzt und für 2 h auf 100 °C erhitzt. Der nach Abkühlen ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Farbloser Feststoff, Schmp. 201-203 °C, Ausb.: 8.4 g (73 %). -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.08 (d,  $^3J = 9.8$  Hz, 1H, Ar $H$ -5), 7.41-7.50 (m, 3H, Ph $H$ -3,4,5), 7.75-7.80 (m, 3H, Ar $H$ -4 + Ph $H$ -2,6), 11.68 (br. s, austauschbar, 1H, NH).

##### *3-Chlor-6-phenyl-pyridazin (34)*

4 g (23 mmol) **33** werden in ca. 5 ml frisch destilliertem Phosphorylchlorid gelöst, 3 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugegeben und für 0.5 h auf 100 °C erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wird vorsichtig auf Eiswasser gegeben, 3 mal mit je 25 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 5%iger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutral gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Grülicher schuppiger Feststoff, Ausb.: 4.25 g (96 %). -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.52-7.54 (m, 2H,  $\text{PhH-3,4,5}$ ), 7.56 (d,  $^3J = 9$  Hz, 1H,  $\text{ArH-5}$ ), 7.83 (d,  $^3J = 9$  Hz, 1H,  $\text{ArH-4}$ ), 8.03-8.06 (m, 2H,  $\text{PhH-2,6}$ ).

### 4.3.2 N3-substituierte 6-Phenyl-3-pyridazinamine

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift :

Ca. 0.5 g **34** werden in einem kleinen Spitzkolben mit dem entsprechenden Amin versetzt und im geschlossenen Kolben für 2-4 h auf 130 °C erhitzt. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird per Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach erfolgter Umsetzung wird mit ca. 4 ml MeOH aufgenommen und auf 100 ml  $\frac{1}{2}$ -konz. Brine gegossen.

Fällt ein Feststoff aus, wird dieser abgesaugt und, falls nötig, umkristallisiert.

Ölt das Reaktionsprodukt aus, wird es mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, in Ethylacetat gelöst und durch Einleiten von HCl das Hydrochlorid gefällt. Dieses wird abfiltriert und evtl. umkristallisiert.

#### 4.3.2.1 *N*-[( $\omega$ -Imidazol-1-yl)alkyl]-6-phenyl-3-pyridazinamine (**35**)

##### *N*-[2-(Imidazol-1-yl)ethyl]-6-phenyl-3-pyridazinamin Dihydrochlorid (**35 a**)

Aus 0.6 g (3.2 mmol) **33** und 1.5 g **9 a**. 4 h bei 120 °C. Farbloser Feststoff (EtOH), Schmp. >240 °C, Ausb.: 0.52 g (46%). -  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_5$  (338.236) Ber. C 53.27 H 5.07 N 20.71 Gef. C 53.16 H 5.14 N 20.65. - **IR** (KBr)  $\nu = 3420, 3205, 3075, 2973, 2857, 1652, 1597, 1573, 1545, 1488, 1438, 1356, 1299, 1015, 847, 771, 693$ . -  $^1\text{H-NMR}$  / 400 MHz ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) = 4.02 (t,  $^3J = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 4.64 (t,  $^3J = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{Im}$ ), 7.58-7.64 (m, 4H,  $\text{PhH-3,4,5} + \text{ImH-5}$ ), 7.67 (d,  $^3J = 9.6$  Hz, 2H,  $\text{ArH-5}$ ), 7.78 (s, 1H,  $\text{ImH-4}$ ), 7.94-7.97 (m, 2H,  $\text{PhH-2,6}$ ), 8.34 (d,  $^3J = 9.6$  Hz, 1H,  $\text{ArH-4}$ ), 9.09 (s, 1H,  $\text{ImH-2}$ ). - **MS** (EI, 200 °C)  $m/z$  (%) = 265 (20) [ $\text{M}^+$ ], 197 (12) [ $\text{M}^+ - \text{HIm}$ ], 184 (63), [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Im}$ ], 171 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{C}=\text{CHIm}$ ], 143 (18), 115 (16), 95 (96) [ $(\text{CH}_2)_2\text{Im}^+$ ], 82 (33) [ $\text{CH}_2\text{Im}^+$ ].

##### *N*-[3-(Imidazol-1-yl)propyl]-6-phenyl-3-pyridazinamin (**35 b**)

Aus 0.7 g (3.7 mmol) **33** und 3 g 3-Imidazol-1-yl-propylamin. 3 h bei 130 °C. Farblose Kristalle, Schmp. 138-139 °C, Ausb.: 0.56 g (54 %). -  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_5$  (297.347) Ber. C 68.79 H

6.13 N 25.07 Gef. C 68.64 H 6.05 N 24.88. - **IR** (KBr)  $\nu = 3258 \text{ cm}^{-1}$ , 3047, 2953, 1607, 1585, 1507, 1469, 1428, 1229, 1180, 1099, 1027, 915, 832, 781, 744, 691, 663. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.24 (tt,  $^3J = 6.9$   $^3J = 6.8$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 3.52-3.57 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 4.12 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 6.68 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H, ArH-4), 6.95 (s, 1H, ImH-5), 7.08 (s, 1H, ImH-4), 7.35-7.49 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.52 (s, 1H, ImH-2), 7.60 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 1H ArH-5), 7.96-7.98 (m, 2H, PhH-2,6). - **MS** (EI, 100 °C) m/z (%) = 270 (6) [M<sup>+</sup>], 211 (100) [M<sup>+</sup>- HIm], 198 (35) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Im], 184 (27) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im], 171 (6) [M<sup>+</sup>- H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>Im], 156 (19), 115 (26), 109 (14), 95 (28) [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im<sup>+</sup>], 82 (19) [CH<sub>2</sub>Im<sup>+</sup>].

#### *N*-[4-(Imidazol-1-yl)butyl]-6-phenyl-3-pyridazinamin (**35 c**)

Aus 0.6 g (3.2 mmol) **33** und 1.5 g **9 d**. 3 h bei 130 °C. Hellbrauner Feststoff, Schmp. 112-113 °C, Ausb.: 0.70 g (75 %). - C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub> (293.374) Ber. C 69.60 H 6.53 N 23.87 Gef. C 69.48 H 6.41 N 23.63. - **IR** (KBr)  $\nu = 3224 \text{ cm}^{-1}$ , 3099, 3035, 2941, 1866, 1606, 1534, 1492, 1456, 1378, 1308, 1230, 1184, 1081, 1026, 909, 827, 782, 746, 694, 662. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  (ppm) = 1.66 (tt,  $^3J = 7.2$  Hz  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Im), 1.92 (tt,  $^3J = 7.0$  Hz  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im), 3.49 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Im), 4.10 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, HN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Im), 6.93 (d,  $^3J = 9.5$  Hz, 1H, ArH-4), 6.95 (s, 1H, ImH-5), 7.13 (s, 1H, ImH-4), 7.38-7.42 (m, 1H, PhH-4), 7.44-7.48 (m, 2H, PhH-3,5), 7.66 (s, 1H, ImH-2), 7.72 (d,  $^3J = 9.5$  Hz, 1H, ArH-5), 7.87-7.90 (m, 2H, PhH- 2,6). - **MS** (EI, 240 °C) m/z (%) = 293 (21) [M<sup>+</sup>], 225 (100) [M<sup>+</sup>-HIm], 212 (18) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Im], 198 (37) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im], 184 (21) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Im], 171 (31) [M<sup>+</sup>- H<sub>2</sub>C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im], 143 (13) 123 (44), 115 (31), 109 (27), 102 (10), 96 (25) [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im<sup>+</sup> +H], 82 (31) [CH<sub>2</sub>Im<sup>+</sup>].

#### **4.3.2.2** *N*-[ $\omega$ -(Morpholin-4-yl)alkyl]-6-phenyl-3-pyridazinamine (**36**)

##### *N*-[2-(Morpholin-4-yl)ethyl]-6-phenyl-3-pyridazinamin (**36 a**)

Aus 0.7 g (3.7 mmol) **33** und 3 g 2-Morpholin-4-yl-ethylamin. 3 h bei 130 °C. Grobe Kristalle (Aceton), Schmp. 94-5 °C, Ausb.: 0.48 g (46 %). - C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O (284.363) Ber. C 67.58 H 7.09 N 19.70 Gef. C 67.47 H 7.10 N 19.73. - **IR** (KBr)  $\nu = 3231 \text{ cm}^{-1}$ , 3132, 3032, 2957, 2838, 1609, 1593, 1463, 1441, 1360, 1335, 1286, 1229, 1145, 1116, 1073, 1030, 1006, 915, 875, 847, 781, 749, 700. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.52 (t,  $^3J = 4.6$  Hz,

4H, MorpholinH-2,6), 2.69 (t,  $^3J = 5.7$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 3.57-3.62 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 3.74 (t,  $^3J = 4.6$  Hz, 2H, MorpholinH-3,5), 5.30 (br.s, austauschbar, 1H, NH), 6.75 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 1H, ArH-4), 7.37-7.48 (m, 3H, PhH-3,4,5), 7.60 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 1H, ArH-5), 7.97-7.99 (m, 2H, PhH-2,6). - **MS** (EI, 80 °C) m/z (%) = 199 (4) [M<sup>+</sup>-Morpholin], 184 (5) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Morph.], 172 (18) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>C=CHMorph. +H], 115 (5), 113 (55) [H<sub>2</sub>C=CHMorph.<sup>+</sup>], 100 (100) [H<sub>2</sub>CMorph.<sup>+</sup>].

#### *N*-[3-(Morpholin-4-yl)propyl]-6-phenyl-3-pyridazinamin (**36 b**)

Aus 0.7 g (3.7 mmol) **33** und 3.4 g 3-Morpholin-4-yl-propylamin. 3 h bei 130 °C. Farblose rhombische Kristalle (Aceton), Schmp. 145-146 °C, Ausb.: 0.80 g (73 %). - C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O (298.390) Ber. C 68.43 H 7.43 N 18.77 Gef. C 68.49 H 7.26 N 18.79. - **IR** (KBr)  $\nu = 3245$  cm<sup>-1</sup>, 3135, 3058, 2955, 2855, 2805, 1610, 1542, 1492, 1475, 1379, 1351, 1305, 1274, 1190, 1137, 1115, 1071, 1029, 1001, 915, 883, 864, 840, 783, 751, 701. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.88 (tt,  $^3J = 6.4$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph), 2.51 („s“, schlecht aufgelöst, 4H, MorpholinH-2,6), 2.56 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph), 3.57-3.61 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Morph.), 3.76 (t,  $^3J = 4.6$  Hz, 2H, MorpholinH-3,5), 5.95 (br.s, austauschbar, 1H, NH), 6.75 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 1H, ArH-4), 7.37-7.41 (m, 1H, PhH-4), 7.44-7.48 (m, 2H, PhH-3,5), 7.59 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 1H, ArH-5), 7.96-7.99 (m, 2H, PhH-2,6). - **MS** (EI, 120 °C) m/z (%) = 298 (5) [M<sup>+</sup>], 280 (21) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O], 211 (86) [M<sup>+</sup>-Morpholin], 198 (58) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>Morph.], 185 (100) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Morph. +H], 171 (14) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>C=CHMorph.], 156 (41), 127 (20), 115 (28), 109 (37), 100 (86) [H<sub>2</sub>CMorph.<sup>+</sup>].

#### **4.3.2.3 Weitere 6-Phenyl-3-pyridazinamine (37)**

##### *N,N*-Dimethyl-*N'*-(6-phenyl-pyridazin-3-yl)-propan-1,3-diamin (**37 a**)

Aus 0.7 g (3.7 mmol) **33** und 2.5 g N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Dimethyl-1,3-propandiamin. 2.5 h bei 130 °C. Hellgelbe Kristalle (Aceton); (MeOH/Diethylether), Schmp. 88-89 °C, Ausb.: 0.47 g (57 %). - C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> (256.353) Ber. C 70.28 H 7.86 N 21.86 Gef. C 70.14 H 8.01 N 21.67. - **IR** (KBr)  $\nu = 3267$  cm<sup>-1</sup>, 3138, 3057, 2936, 2866, 2812, 2778, 1610, 1578, 1540, 1493, 1473, 1432, 1383, 1351, 1306, 1222, 1184, 1042, 1030, 1004, 882, 847, 782, 749, 697. - **<sup>1</sup>H-NMR** / 400 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.86 (tt,  $^3J = 6.5$  Hz  $^3J = 6.5$  Hz, 2H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 2.28 (s, 6H,



$N(CH_3)_2$ , 2.47 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H,  $CH_2CH_2NMe_2$ ), 3.56 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 2H,  $HNCH_2CH_2CH_2NMe_2$ ), 5.89 (br.s, austauschbar, 1H, *NH*), 6.68 (d,  $^3J = 9.6$  Hz, 1H, *ArH-4*), 7.36-7.40 (m, 1H, *PhH-4*), 7.44-7.48 (m, 2H, *PhH-3,5*), 7.58 (d,  $^3J = 9.6$  Hz, 1H, *ArH-5*), 7.96-7.98 (m, 2H, *PhH-2,6*). - **MS** (EI, 130 °C)  $m/z$  (%) = 256 (24) [ $M^{+}$ ], 211 (20) [ $M^{+} - HNMe_2$ ], 198 (53) [ $M^{+} - CH_2NMe_2$ ], 185 (83) [ $M^{+} - CH_2CH_2NMe_2 + H$ ], 172 (9) [ $M^{+} - H_2C=CHCH_2NMe_2$ ], 156 (18), 115 (9), 72 (35) [ $CH_2CH_2NMe_2^{+}$ ], 58 (100) [ $CH_2NMe_2^{+}$ ].

*N*-[2-(Pyrrolidin-1-yl)ethyl]-6-phenyl-3-pyridazinamin (**37 b**)

Aus 0.5 g (2.6 mmol) **33** und 1.5 g 2-Pyrrolidin-1-yl-ethylamin. 2 h bei 130 °C. Farblose Kristalle (Aceton/n-Hexan), Schmp. 110 °C, Ausb.: 0.55 g (79 %). -  $C_{16}H_{20}N_4$  (263.364) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.40 H 7.70 N 20.71. - **IR** (KBr)  $\nu = 3228$   $cm^{-1}$ , 3134, 3060, 2959, 2872, 2819, 1609, 1577, 1543, 1469, 1441, 1431, 1308, 1193, 1136, 1094, 1029, 882, 849, 781, 748, 697. -  **$^1H$ -NMR** / 400 MHz ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.82-1.86 (m, 4H, Pyrrolidin*H-3,4*), 2.64 („s“, schlecht aufgelöst, 4H, Pyrrolidin*H-2,5*), 2.85 (t,  $^3J = 5.9$  Hz, 2H,  $HNCH_2CH_2$ Pyrr.), 3.62-3.64 (m, 2H, 2H,  $HNCH_2CH_2$ Pyrr.), 5.44 (br.s, austauschbar, 1H, *NH*), 6.74 (d,  $^3J = 9.7$  Hz, 1H, *ArH-4*), 7.37-7.40 (m, 1H, *PhH-4*), 7.44-7.48 (m, 2H, *PhH-3,5*), 7.58 (d,  $^3J = 9.7$  Hz, 1H, *ArH-5*), 7.96-7.99 (m, 2H, *PhH-2,6*). - **MS** (EI, 130 °C)  $m/z$  (%) = 184 (2) [ $M^{+} - CH_2$ Pyrr.], 172 (4) [ $M^{+} - H_2C=CH$ Pyrr. +H], 115 (2), 97 (66) [ $H_2C=CH$ Pyrr. $^{+}$ ], 84 (100) [ $CH_2$ Pyrr. $^{+}$ ].