

Synthese von möglichen Cyclacen-, Acen- und Periacenvorstufen

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

John Bauer

aus Stuttgart

Tübingen

2022

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

18.11.2022

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Holger F. Bettinger

2. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Martin E. Maier

Danksagung

Hiermit bedanke ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Holger F. Bettinger für die Überlassung der interessanten Themen, sowie die Betreuung der Arbeit und die fachlichen Diskussionen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Prof. Dr. Martin E. Maier.

Ich danke außerdem allen derzeitigen und früheren Mitarbeitern des Arbeitskreises Bettinger für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Die regelmäßigen Spieleabende waren unterhaltsam und haben mir viel Freude bereitet. Csaba Szabó und Florian Höse danke ich für die unzähligen wissenschaftlichen und privaten Diskussionen, sowie für die gemeinsame Zeit außerhalb der Universität.

Ich danke der gesamten MS-Abteilung für die Messungen der unzähligen Proben und für die Diskussionen der Ergebnisse.

Außerdem danke ich der NMR-Abteilung, für die Unterstützung bei der Aufnahme spezieller NMR-Spektren.

Für die Einführung in die Computerchemie danke ich Divanshu Gupta und Virinder Bhagat.

Prof. Dr. Holger F. Bettinger, Csaba Szabó, Barbara Seekings und meiner Frau danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meiner Familie und all meinen Freunden danke ich für die gemeinsam verbrachte Zeit und für die Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen	2
2.1 Acene	2
2.1.2 Acene größer als Pentacen.....	3
2.1.3 Substituierte Acene	6
2.1.4 Benzanellierte Acene.....	8
2.2 Periacene.....	9
2.3 Aromatische Gürtel und Cyclacene.....	12
2.3.1 Überblick zur Synthese von aromatischen Gürteln.....	12
2.3.2 Computerchemische Untersuchungen von Cyclacenen.....	13
2.1.3 Bisherige Syntheseveruche von aromatischen Gürteln und Cyclacenen	17
3 Zielsetzung.....	28
4 Synthese der Bausteine von Acengerüsten und Makrocyclen.....	30
4.1 Synthese von Dien 2,3,5,6-Tetramethylenbicyclo[2.2.2]oct-7-en (4).....	30
4.2 Synthese von Dienophilen und möglichen Dienophilvorstufen.....	31
4.3 Cycloadditionsprodukte aus Dien 4 und Dienophilen	39
4.4 Cycloadditionsprodukte aus Bissarinvorstufe 77 und Furan	43
4.5 Cycloadditionsprodukte aus Dien 4 und 1,4-Benzochinon (149).....	48
5 Synthese von Acengerüsten	52
5.1 [13]Acengerüst 1: Synthese mit dem Baustein 140.....	52
5.2 [13]Acengerüst 2 und 3: Synthese über Anthracenderivate.....	59
6 Synthese von Cyclacengerüsten.....	64
6.1 Syntheseveruche von [12]Cyclacengerüsten.....	64
6.1.1 Synthese über stereoselektive Diels-Alder-Reaktionen.....	66
6.1.2 Synthese über Diels-Alder-Reaktionen unter Beteiligung von Arinen	67
6.2 Synthese eines [11]Cyclacengerüstes und dessen computerchemische Untersuchung	69
6.2.1 Aromatisierungsversuche von 175a mit <i>p</i> -TsOH.....	75

6.2.2 Aromatisierungsversuche von 175a mit DDQ	76
6.2.3 Hydrierung von 175a	79
6.3 Syntheseversuche von [8]Cyclacengerüsten	85
6.3.1 Syntheseversuch über Diene und Olefine	85
6.3.2 Syntheseversuch über Diene und Arine	97
7 Synthese einer möglichen Periacenvorstufe	102
Synthese von 1,1'-Bitetracen.....	102
8. Zusammenfassung und Ausblick	109
9 Experimenteller Teil	115
9.1 Arbeitstechniken	115
9.2 Analytik.....	115
9.3 Computerchemie.....	117
9.4 Synthesen	119
9.4.1 Synthese der Bausteine von Acengerüsten und Makrocyclen	119
9.4.2 Synthese von [13]Acengerüsten.....	157
9.4.3 Synthese eines [11]Cyclacengerüstes	164
9.4.4 Weitere Synthesen	167
Literatur	115
A Spektrenanhang	180
A.1 NMR-Spektren.....	180
A.2 Massenspektren	239
A.3 UV/Vis-Spektren.....	284
B Kristallstrukturanalyse.....	286
C Kartesische Koordinaten	289

Abkürzungsverzeichnis

Abs.	Absorptionsspektrum
Ac	Acetat
AFM	Rasterkraftmikroskopie, <i>atomic force microscopy</i>
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Alox	Aluminiumoxid
Anr.	Anregungsspektrum
APCI	chemische Ionisation bei Atmosphärendruck, <i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
Ar	Aryl
atm	physikalische Atmosphäre
BPC	<i>base peak chromatogram</i>
BMIM-PF ₆	1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat
CNB	aromatischer Gürtel, <i>carbon nanobelt</i>
CNT	Kohlenstoffnanoröhre, <i>carbon nanotube</i>
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
CPP	Cycloparaphenylen
DBU	Diazabicycloundecen
DC	Dünnschichtchromatographie
δ	chemische Verschiebung
ΔE_{S-T}	Energielücke zwischen den niedrigsten Singulett- und Triplettzuständen
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMS	Dimethylsulfat
DMSO	Dimethylsulfoxid

dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EI	Elektronenstoßionisation
EIC	<i>extracted ion chromatogram</i>
ESI	Elektrosprayionisation
ESP	elektrostatisches Potential
Et	Ethyl
Em.	Emissionsspektrum
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMA	<i>harmonic oscillator model of aromaticity</i>
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, <i>highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	infrarot
J	Kopplungskonstante
KG	Kieselgel
konz.	konzentriert(e)
$\lambda_{\text{Anr.}}$	Anregungswellenlänge
$\lambda_{\text{Em.}}$	Emissionswellenlänge
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LRMS	<i>low resolution mass spectrometry</i>
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MALDI	<i>matrix assisted laser desorption ionisation</i>
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure, <i>meta-chloroperoxybenzoic acid</i>
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NBS	N-Bromsuccinimid
NICS	<i>nuclear independent chemical shift</i>

NMO	N-Methylmorpholin-N-oxid
NMR	Kernspinresonanz, <i>nuclear magnetic resonance</i>
NOESY	<i>nuclear overhauser enhancement spectroscopy</i>
OFET	organische Feldeffekttransistor
OLED	organische Leuchtdioden, <i>organic light emitting diode</i>
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PA	Periacen
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PMMA	Polymethylmethacrylatmatrix
ppm	<i>parts per million</i>
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
quant.	quantitativ
RT	Raumtemperatur
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i>
STM	Rastertunnelmikroskopie, <i>scanning tunneling microscopy</i>
STS	Rastertunnelspektroskopie, <i>scanning tunneling spectroscopy</i>
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
Tf	Trifluormethansulfonat
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid, <i>trifluoroacetic anhydride</i>
THF	Tetrahydrofuran
TICC	<i>total ion current chromatogram</i>
TICT	<i>twisted intramolecular charge transfer</i>
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Flugzeit, <i>time of flight</i>
UV	ultraviolett
Vis	sichtbarer Wellenlängenbereich, <i>visible</i>

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit setzt sich mit der Synthese von molekularen Gerüsten als Vorstufen von [13]Acenen, Cyclacenen und Periacenen auseinander. Acene, eine Stoffklasse die aus linear anellierten Benzolringen besteht, werden derzeit ausgiebig untersucht. Dies ist größtenteils darauf zurückzuführen, dass die Stoffklasse Anwendung in der organischen Elektronik findet. Dabei stehen Tetracen, Pentacen und deren Derivate im Mittelpunkt der Forschung.^[1-3] Im Gegensatz dazu sind längere Acene weniger gut untersucht worden, da mit zunehmender Kettenlänge ihre Reaktivität zunimmt und ihre Löslichkeit abnimmt.^[4] Beispielsweise sind Acene ab Tetracen in Anwesenheit von Licht sauerstoffempfindlich. Des Weiteren dimerisieren längere Acene über eine [4+4]-Cycloaddition, weshalb Acene ab einer gewissen Länge substituiert sein müssen, um diese in Lösung zu synthetisieren und zu untersuchen. Substituierte Acene bis hin zu Nonacen konnten synthetisiert und untersucht werden.^[5] On-surface-Chemie oder Matrixisolationstechniken ermöglichen es, hochreaktive Verbindungen zu untersuchen. Mithilfe geeigneter Vorstufen konnten so Acene bis hin zu Dodecacen hergestellt werden.^[6-17] Ziel der Arbeit ist es, die Liste synthetisierter Acene um das [13]Acen zu erweitern. So soll untersucht werden, ob sich die Bandlücke kontinuierlich mit zunehmender Größe verkleinert.

Cyclacene sind die cyclischen Analoga der Acene und konnten bisher nicht synthetisiert werden. Im Gegensatz zu Acenen sind Cyclacene gespannt, was mit einer erhöhten Reaktivität einhergeht und somit deren Synthese erschwert. In den letzten Jahren gibt es ein großes Interesse an der Synthese von Cyclacenen und verwandten aromatischen Gürteln.^[18-27] Aromatische Gürtel können Anwendung im Bereich der Kohlenstoff-Nanotechnologie finden und als Template zur Synthese von einheitlichen Kohlenstoffnanoröhrchen dienen. Aus einem geeigneten Cyclacengerüst könnte man über on-surface-Chemie oder Matrixisolationstechniken ein hochreaktives Cyclacen erzeugen, dessen Untersuchung von Interesse für die Grundlagenforschung ist.

Wird die Gruppe der Acene formal um eine oder mehrere Reihen von Acenen erweitert, welche miteinander *peri*-kondensiert sind, ergibt sich die Gruppe der Periacene. Wie die Acene werden die Periacene aktuell in Bezug auf ihren elektronischen Eigenschaften untersucht.^[28-31] In dieser Arbeit wird auf die Synthese von einer Periacenvorstufe eingegangen, welche über Nasschemie oder on-surface-Chemie zum entsprechenden Periacen umgesetzt werden könnte.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Acene

Acene bestehen aus linear anellierten Benzolringen und stellen damit eine Unterklasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) dar (Abbildung 1).^[32] Acene werden aufgrund ihrer optoelektronischen Eigenschaften umfangreich untersucht, welche sie zu interessanten Materialien für elektronische Bauteile wie organische Feldeffekttransistoren (OFETs), organische Leuchtdioden (*organic light emitting diode*, OLED) oder Solarzellen machen.^[1–3]

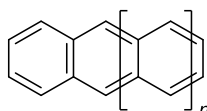


Abbildung 1. Die Strukturformel von Acenen ($n \geq 1$).

Hexacen ist das längste Acen, welches im 20. Jahrhundert synthetisiert und isoliert werden konnte. Die Synthese höherer Homologe ist aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit und hohen Reaktivität eine Herausforderung, jedoch wurde in den letzten Jahrzehnten ein signifikanter Fortschritt in der Synthese größerer Acene gemacht.^[3,4]

Mit Clars Elektronensextettregel kann die Stabilität und Reaktivität polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe qualitativ diskutiert werden.^[33,34] In Acenen lässt sich nur ein Clarsextett formulieren (Abbildung 2), was sich auf die Eigenschaften dieser Stoffklasse auswirkt:

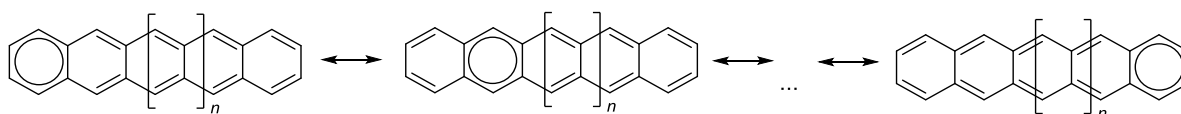


Abbildung 2. Clar-Resonanzstruktur von Acenen.

Acene haben unter den PAKs mit vergleichbarer Größe die kleinsten Energielücken zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Mit steigender Länge des π -Systems nimmt der HOMO-LUMO-Abstand ab. Eine geringe HOMO-LUMO-Energiedifferenz hat zur Folge, dass die Moleküle hohe Elektronenaffinitäten, niedrige Ionisierungsenergien, niedrig liegende Triplettzustände und kleine optische Bandlücken aufweisen.^[4,35] Diese Eigenschaften sorgen einerseits für die hohe Reaktivität, und machen andererseits Acene wie Tetracen und Pentacen wichtig für Anwendungen. Pentacen und dessen Derivate sind hervorragende Lochtransportmaterialien und sind somit bedeutend für die Entwicklung von OFETs oder OLEDs.^[3,36,37]

Die Energielücke zwischen den niedrigsten Singulett- und Triplettzuständen (ΔE_{S-T}) eines Moleküls ist eine wichtige Eigenschaft, die für viele chemische Prozesse von Bedeutung ist.^[38] Die relative Energetik der angeregten Singulett- und Triplettzustände in Dotierstoffen, die in organischen Leuchtdioden zum Einsatz kommen, beeinflusst die Effizienz solcher Bauteile und ist ein wichtiger Parameter für die Entwicklung von lichtemittierender Elektronik.^[39] Darüber hinaus ist der Abstand zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand eine wichtige Größe für die Durchführbarkeit von Singulettexzitonenspaltung.^[40] In diesem Prozess erzeugt ein einzelnes Photon einen angeregten Singulettzustand, welcher sich in zwei Triplettzustände aufspaltet.^[40] Die Untersuchung von Pentacenderivaten trägt zum Verständnis des Mechanismus der Singulettexzitonenspaltung bei.^[36]

Zu den theoretischen Untersuchungen der Acene und Polyacene gibt es einige wissenschaftliche Artikel, welche die elektronische Struktur des Grundzustandes diskutieren.^[41–51] Bis zum Pentacen ist die Singulett-Triplett-Energiedifferenz experimentell bekannt, wobei eine Extrapolation der Daten einen Triplettgrundzustand für Nonacen vorhersagte.^[52] Jedoch geben die UV/Vis-Spektren von Octacen, Nonacen und Undecacen, welche unter Matrixisolationsbedingungen erhalten wurden, keine Hinweise auf die Besetzung eines Triplettzustandes.^[6,7] Fast alle computerchemischen Untersuchungen von längeren Acenen (eine Ausnahme stellt die *fractional-spin*-DFT-Methode dar^[53]) kommen zum Ergebnis, dass ein Singulettgrundzustand vorliegt und dass die Singulett-Triplett-Energiedifferenz einen sehr kleinen Wert für sehr große Acene annimmt.^[41–51] Ibeji et al. untersuchten den Grundzustand von Acenen mithilfe der SF-CCSD Wellenfunktion.^[49] Die Arbeitsgruppe schlussfolgerte, dass Anthracen einen geringen Anteil an diradikalischem Charakter aufweist wohingegen Decacen sowohl einen signifikanten diradikalen als auch einen tetradikalen Charakter aufweist.^[49]

2.1.2 Acene größer als Pentacen

Hexacen wurde zum ersten Mal von Clar im Jahr 1939 synthetisiert und ist in Abwesenheit von Licht und Sauerstoff stabil.^[54] Clar versuchte 1942 Heptacen herzustellen^[55], jedoch konnte die Verbindung erst im Jahr 2006 von Neckers et al. nachgewiesen werden.^[10] Dazu belichtete Neckers die α -Diketon Photovorstufe **1** in einer Polymethylmethacrylatmatrix (PMMA) bei Raumtemperatur (Abbildung 3). Bei dieser Reaktion handelt es sich um die photochemische Strating-Zwanenburg-Reaktion^[56], die 2005 von Yamada et al. für die Synthese von Pentacen verwendet wurde.^[57] Sie stellt mittlerweile einen Schlüsselschritt bei einigen Acensynthesen dar.^[58]

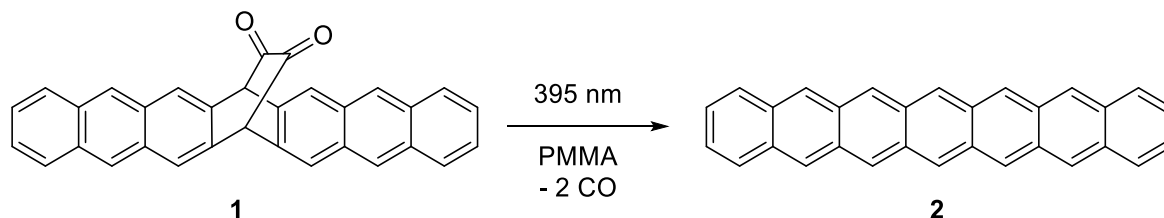
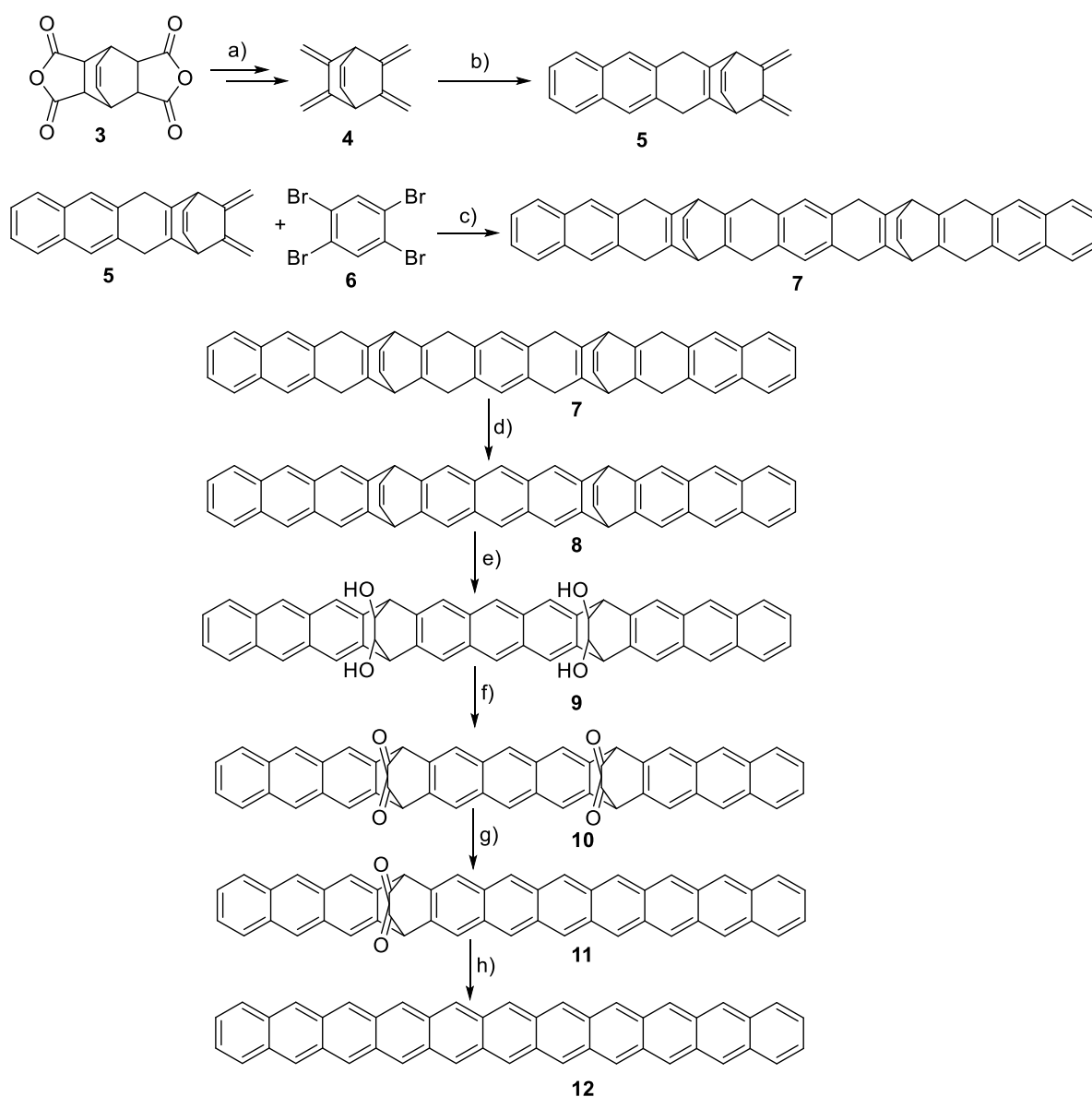


Abbildung 3. Schlüsselschritt in der Heptacen Synthese über die photochemische Strating-Zwanenburg-Reaktion. Vorstufe **1** wurde in einer Matrix aus Polymethylmethacrylat (PMMA) eingeschlossen.^[10]

Bei der Matrixisolation werden reaktive Moleküle bei tiefer Temperatur in niedriger Konzentration in eine Matrix eingebettet, um diese spektroskopisch zu untersuchen.^[59,60] Dabei können verschiedene unreaktive Materialien wie Polymere oder feste Edelgase als Matrixmaterial verwendet werden. Hauptsächlich werden Infrarot- und UV/Vis-Spektroskopie zur Untersuchung angewendet. So konnten unter Matrixisolationsbedingungen Pentacen, Hexacen, Heptacen, Octacen, Nonacen und Undecacen synthetisiert werden.^[6,7,10–12] Die UV/Vis-Spektren kleinerer Acene zeigen drei Banden, die β , α und p -Bande.^[61] Die p -Bande zeigt oft eine charakteristische Schwingungsfineinstruktur und wird dem HOMO-LUMO-Übergang und somit der optischen Bandlücke (*optical gap*) zugeordnet.^[6] Bei steigender Größe der Acene werden die Banden bathochrom verschoben.^[6,7,10–12,57] Die optischen Bandlücken, welche aus den elektronischen Spektren erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Undecacen (**12**) wurde 2018 nach dem untenstehenden Reaktionsschema hergestellt (Schema 1).^[6] Verbindung **10** stellt mit zwei α -Diketoneinheiten die Photovorstufe dar, welche über eine Belichtung in einer PMMA-Matrix zum Undecacen (**12**) umgesetzt wurde. Ausgehend vom Dianhydrid **3** konnte

über eine fünfstufige Synthese das Bisdien **4** hergestellt werden (Abschnitt 4.1). Das Bisdien **4** wurde in einer Diels-Alder-Reaktion mit 2,3-Didehydronaphthalin, welches aus 2,3-Dibromnaphthalin und *n*-BuLi generiert wurde, umgesetzt um **5** zu generieren. 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**6**) wurde mit zwei Äquivalenten **5** und MeLi umgesetzt, um das Undecacengerüst **7** aufzubauen. Die Autoren berichten, dass die Reaktion mit MeLi als Lithiumorganyl die größte Ausbeute lieferte.^[6] Eine Aromatisierung von **7** zu **8**, gefolgt von einer Dihydroxylierung ergab den Tetraalkohol **9**, welcher zur Photovorstufe **10** oxidiert wurde. Bei der Belichtung von **10** ist es zu einer schrittweisen Photodecarbonylierung gekommen, unter Bildung vom Diketon **11**.^[6]



Schema 1. Synthese von Undecacen (**12**). a) 5 Schritte, siehe Abschnitt 4.1.1; b) 2,3-Dibromnaphthalin, *n*-BuLi, Toluol, -60 °C zu RT, 47 %; c) MeLi, Toluol, 0 °C zu RT, 19 %; d) Chloranil, K₂CO₃, Toluol, Reflux, 18 h, 68 %; e) OsO₄, NMO, Aceton, H₂O, 96 h, 75 %; f) TEMPO, NaOCl, KBr, NaHCO₃, CH₂Cl₂, H₂O, 8 %. Matrixisolationsbedingungen: g) λ > 395 nm, Polystyrol, 8 K; h) 450 nm > λ > 395 nm, Polystyrol, 8 K.^[6]

Aktuell ist Undecacen (**12**) das größte Acen, welches unter Matrixbedingungen untersucht wurde^[6] und Dodecacen (**13**) das längste Acen welches synthetisiert werden konnte (Abbildung 4).^[13] Dodecacen (**13**) wurde über on-surface-Synthese auf einer Au(111)-Oberfläche generiert und mittels Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM), Rastertunnelspektroskopie

(*scanning tunneling spectroscopy*, STS) und Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) untersucht.^[13]

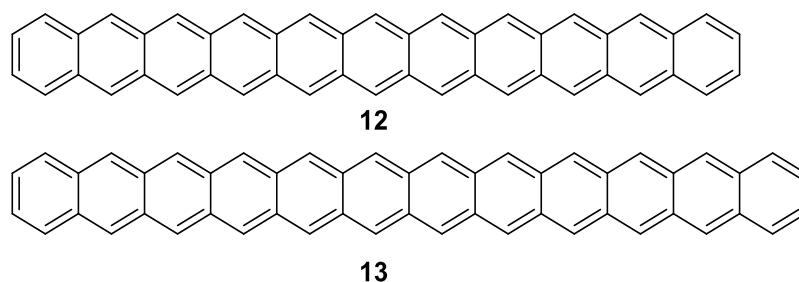


Abbildung 4. Undecacen (**12**) und Dodecacen (**13**) sind aktuell die längsten Acene welche hergestellt werden konnten.

Untersuchungen mittels STM liefern Informationen zu den elektronischen Eigenschaften wohingegen AFM-Messungen Bindungsverhältnisse und Konnektivitäten aufklären.^[62,63] Bei STM-Messungen können je nach angelegter Spannung Elektronen von der Spitze in das LUMO einer Verbindung tunneln bzw. von dem HOMO aus in die Spitze tunneln. Dadurch konnte der HOMO-LUMO-Abstand von Pentacen bis Dodecacen bestimmt werden.^[8,9,13–17,64] Die somit ermittelten STS Bandlücken sind in Tabelle 1 mit den optischen Bandlücken zusammengefasst.

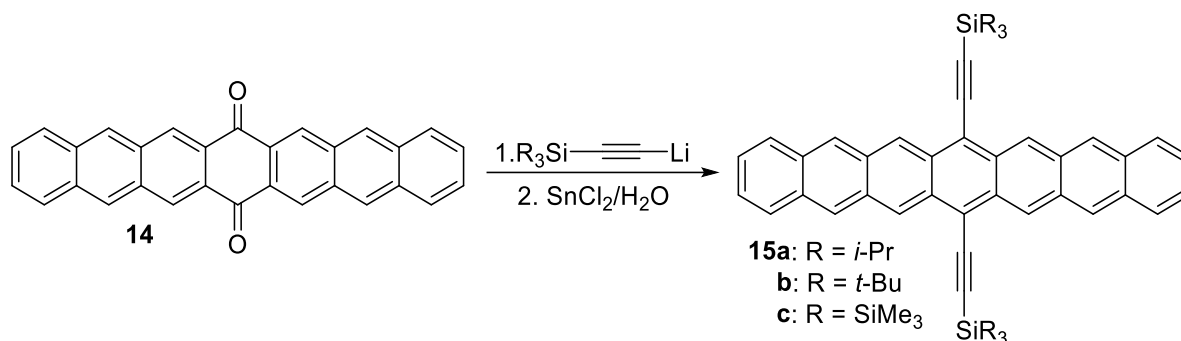
Tabelle 1. Vergleich des HOMO-LUMO-Abstandes von Pentacen zu Dodecacen welche von STS-Messungen und elektronischen Spektren erhalten wurden.

	STS Bandlücke (eV)	Optische Bandlücke (eV)
Pentacen	2.20 ^[8]	2.21 (562 nm, Ar) ^[12]
Hexacen	1.85 ^[17]	1.89 (655 nm, Ar) ^[12]
Heptacen	1.61 ^[14] /1.55 ^[16] /1.50 ^[9]	1.70 (728 nm, Ar) ^[12]
Octacen	1.41 ^[14]	1.53 (806 nm, Ar) ^[7]
Nonacen	1.23 ^[14] /1.19 ^[15] /1.25 ^[9]	1.43 (865 nm, Ar) ^[7]
Decacen	1.12 ^[14] /1.17 ^[64]	
Undecacen	1.09 ^[14]	1.23 (1007 nm, PS) ^[6]
Dodecacen	1.4 ^[13]	

In Polystyrol werden Banden im Gegensatz zu Argon bathochrom verschoben. Aus einer exponentiellen Extrapolation kann eine optische Bandlücke von 1.2 eV für Acene mit einer unendlichen Kettenlänge berechnet werden.^[6] Bei der Untersuchung von Dodecacen wurde eine Bandlücke von 1.4 eV gemessen^[13] (Tabelle 1), was unerwartet ist, da die Energielücke von Pentacen zu Undecacen sinkt und eine Stabilisierung der Bandlücke auf einen endlichen Wert für Acene mit einer unendlichen Kettenlänge vorhergesagt wurde.^[16] Aus den STS-Spektren von Dodecacen beobachteten die Autoren fünf elektronische Tunnelresonanzspitzen, R-2, R-1, R0, R1 und R2.^[13] Die Autoren fassen zusammen, dass der R0-Wert, welcher mit dem HOMO des Moleküls zusammenhängt praktisch gleich bleibt, wohingegen der R1-Wert für Dodecacen steigt.^[13] Die Autoren geben an, dass der R1-Wert nicht allein dem LUMO zugeschrieben werden kann, sondern auch dem LUMO+1, LUMO+2, etc.^[13] Damit schließen die Autoren sowohl einen Charge-Transfer von Dodecacen auf die Au-Oberfläche als auch ein oszillierendes Verhalten der Bandlücke, welcher von Korytár^[35,65,66] vorhergesagt wird, aus.^[13]

2.1.3 Substituierte Acene

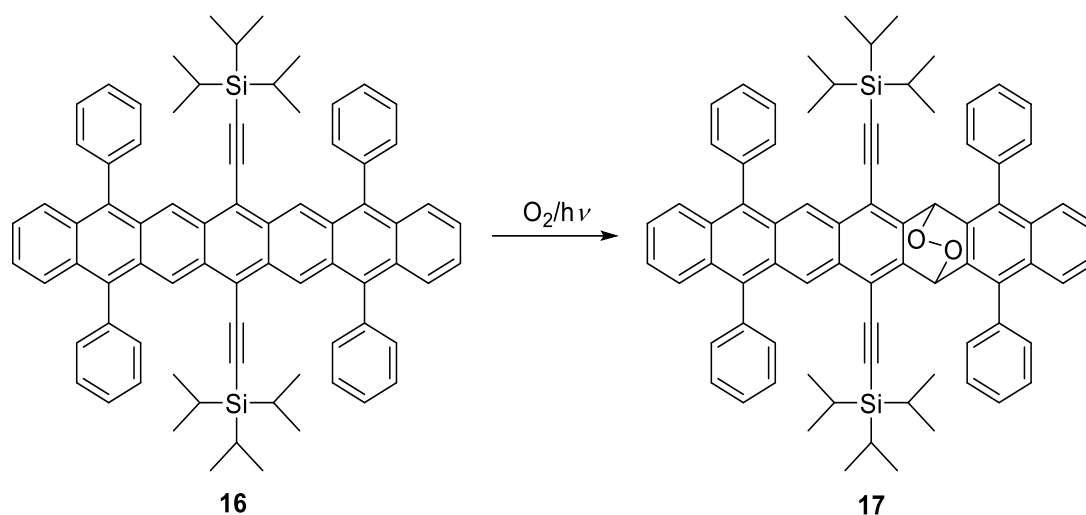
Werden sterisch anspruchsvolle Gruppen in Acene eingeführt, kann aufgrund steigender Barrieren für Zersetzungsreaktionen eine kinetische Stabilisierung erzielt werden.^[67] Typische Zersetzungsreaktionen sind Dimerisierungen und die Bildung von Endoperoxiden.^[67] Beispielsweise können höhere Acene durch die Einführung von Silylethynylgruppen stabilisiert werden.^[5,68–72] Zum ersten Mal konnte in 2005 durch Anthony et al. ein substituiertes Heptacen hergestellt werden.^[69] Dazu setzten die Autoren das Chinon **14** mit verschiedenen Lithiumsilylacetylen um, um das resultierende Diol mit SnCl₂ zu reduzieren (Schema 2).^[69]



Schema 2. Synthese von substituierten Heptacenen.^[69]

Die Autoren fanden heraus, dass die Triisopropylsilyl-Gruppe sterisch nicht anspruchsvoll genug ist, um eine Diels-Alder-Reaktion des Alkins mit reaktiven großen Acenen zu verhindern.^[69] Selbst Heptacen **15b**, welches durch *t*-Bu-Gruppen geschützt ist, zersetzte sich innerhalb eines Tages in einer sauerstofffreien Lösung. Die Zersetzung beschleunigte sich, wenn die Lösung während des Kristallisationsversuchs konzentriert wurde.^[69] Durch das Schützen des Heptacens mit Tris(trimethylsilyl)silanacetylgruppen konnte eine hinreichende Stabilisierung von **15c** erreicht werden, um die Verbindung über Kristallstrukturanalyse zu untersuchen.^[69] Eine Lösung von **15c** zersetzte sich innerhalb weniger Stunden, wenn sie mit Luft in Berührung kam.^[69]

Um die Stabilität von Acenen weiter zu erhöhen, kann die Anzahl an stabilisierenden Gruppen an den Acenen erhöht werden. Mit diesem Ansatz konnten Wudl et al.^[70] und Chi et al.^[71] mit mehreren Arylsubstituenten Heptacen stabilisieren. Wudl et al. konnten Heptacen **16** herstellen, und es kristallisieren (Schema 3).^[70] Wurde eine Lösung des Acens **16** für 41 h an Luft exponiert, konnte **16** immer noch detektiert werden. Die Autoren geben an, dass es zur Bildung des Endoperoxids **17** gekommen ist (Schema 3).^[70]



Schema 3. Stabilisiertes Heptacene **16** und dessen Endoperoxidbildung nach Belichtung unter Sauerstoffatmosphäre.^[70]

Eine Dimerisierung des Heptacens **16** konnte von den Autoren nicht beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass die vier zusätzlichen Phenylringe ausreichend sterisch anspruchsvoll sind, um eine Dimerisierung zu verhindern. Die Autoren ermittelten über Cyclovoltammetrie eine elektrochemische HOMO-LUMO-Energielücke von 1.38 eV, deren Wert mit der gemessenen optischen Bandlücke von 1.35 eV gut übereinstimmt.^[70]

Qu und Chi konnten mit vier elektronenziehenden *p*-Trifluormethylphenylgruppen und zwei TIPS-Acetylidgruppen Heptacene stabilisieren.^[71] Die vier CF_3 -Gruppen stabilisieren das Heptacene, indem sie die Energien der Grenzorbitale verringern.^[67] Miller et al. untersuchten halogenierte, phenylierte, silylethynylierte und thiolierte Pentacene, hinsichtlich der Kinetik ihrer Photooxidation.^[73] Des Weiteren wurden die optischen und elektrochemischen HOMO-LUMO-Energielücken der Pentacenderivate gemessen. Die Autoren merken an, dass alkylthio- und arylthiosubstituierte Pentacene die größte Beständigkeit gegenüber Photooxidationen, relativ kleine HOMO-LUMO-Energielücken und eine hohe Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln aufweisen.^[73] Miller et al. nutzten die Erkenntnisse zu den Substituenteneffekten und synthetisierten 2009 das aryl- und arylthiosubstituierte Heptacenderivat **18** (Abbildung 5).^[74]

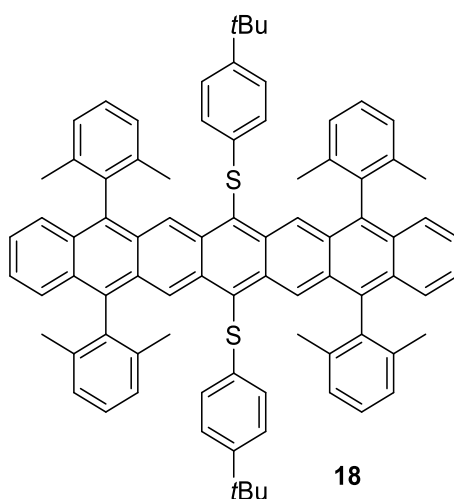


Abbildung 5. Arylthiosubstituiertes Heptacene **18**.^[74]

Das Heptacenderivat **18** ist in festem Zustand wochenlang, in einer abgedunkelten Lösung 1-2 Tage und unter Umgebungsbedingungen bei Laborlicht mehrere Stunden stabil.^[74]

Einen bemerkenswerten Durchbruch konnten Anthony et al. 2011 erzielen, indem die Arbeitsgruppe die Nonacenderivate **19a-c** synthetisierte und Kristallstrukturen erhalten werden konnten (Abbildung 6).^[5]

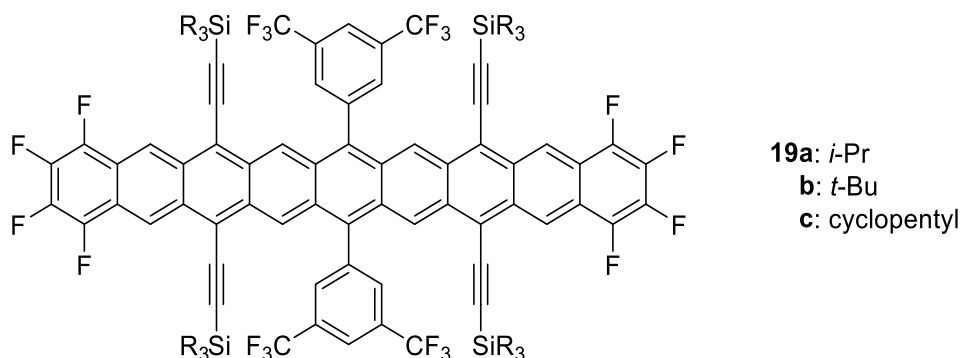


Abbildung 6. Durch Substituenten stabilisiertes Nonacen **19a-c**, welches kristallisiert werden konnte.^[5]

Die Stabilisierung des Nonacens erfolgte durch vier Silylethynylgruppen, elektronenziehende Fluorsubstituenten an den terminalen Ringen und durch zwei ebenfalls elektronenziehende 3,5-Di(trifluormethyl)phenylgruppen am zentralen Ring. Wurden Kristalle bei 10 °C unter Lichtausschluss gelagert, konnte innerhalb von zwei Tagen keine Zersetzung beobachtet werden.^[5] Die Autoren merken an, dass trotz guter Löslichkeit von **19a-c** kein ¹H-NMR-Spektrum des Acens erhalten werden konnte. Zunächst war nur Rauschen im ¹H-NMR-Spektrum zu sehen und mit der Zeit tauchten breite Signale auf, welche den Zersetzungsprodukten zugeordnet werden konnten.^[5]

2.1.4 Benzanellierte Acene

Werden Acene an ihren zigzag-Rändern benzanelliert, kann die Stabilität erhöht werden, wodurch die Synthese von makromolekularen Strukturen ermöglicht wird.^[75] Risiko et al. untersuchten Acene, welche um eine Pyreneinheit erweitert wurden und kamen zu dem Schluss, dass die einzelnen Acene nahezu elektronisch isoliert sind.^[76] Dazu stellten Risiko et al. Verbindungen **20** und **21** her und untersuchten diese (Abbildung 7). Des Weiteren wurden Verbindungen **22** und **23** computerchemisch auf dem LC- ω HPBE/def2TZVP-Theorieniveau untersucht (Abbildung 7).^[76] Die berechneten Bindungslängen der Pyreneinheit in **23** sind so lang (1.47-1.48 Å), dass das Molekül praktisch als eine Zusammensetzung aus einer orthogonalen Biphenyleinheit und den Acenen angesehen werden kann. Die berechneten Bindungslängen stimmen mit den kristallographischen Daten von **20** und **21** überein.^[76] Die Stabilität benzanellierter Acene kann qualitativ über die Clars Elektronensextettregel erklärt werden. Verbindungen **20** und **21** enthalten drei bzw. vier Sextette und die Autoren gehen davon aus, dass **21** und Anthracen eine vergleichbare Stabilität haben sollten.^[76] Um die Aromatizität der Verbindungen zu untersuchen, wurde ein NICS-xy-Scan von Anthracen, **22** und **23** berechnet. Verbindung **22** zeigt in Ring 2 und Verbindung **23** in Ring 4 und 5 kleine chemische Verschiebungen, wohingegen die restlichen Ringe in **22** und **23** ähnliche chemische Verschiebungen wie Anthracen haben. Die Autoren schlussfolgern aus den Bindungslängen, den NICS-Werten und den Clar-Resonanzstrukturen, dass es zwischen der Acen- und der Pyreneinheit zu einer limitierten Orbitalwechselwirkung kommt.^[76] Die Evaluierung der berechneten Grenzorbitale, Cyclovoltammetrieexperimente und Untersuchungen der optischen Eigenschaften über UV/Vis-

Spektroskopie bestätigen die fehlende elektronische Wechselwirkung zwischen den Aceneinheiten.^[76]

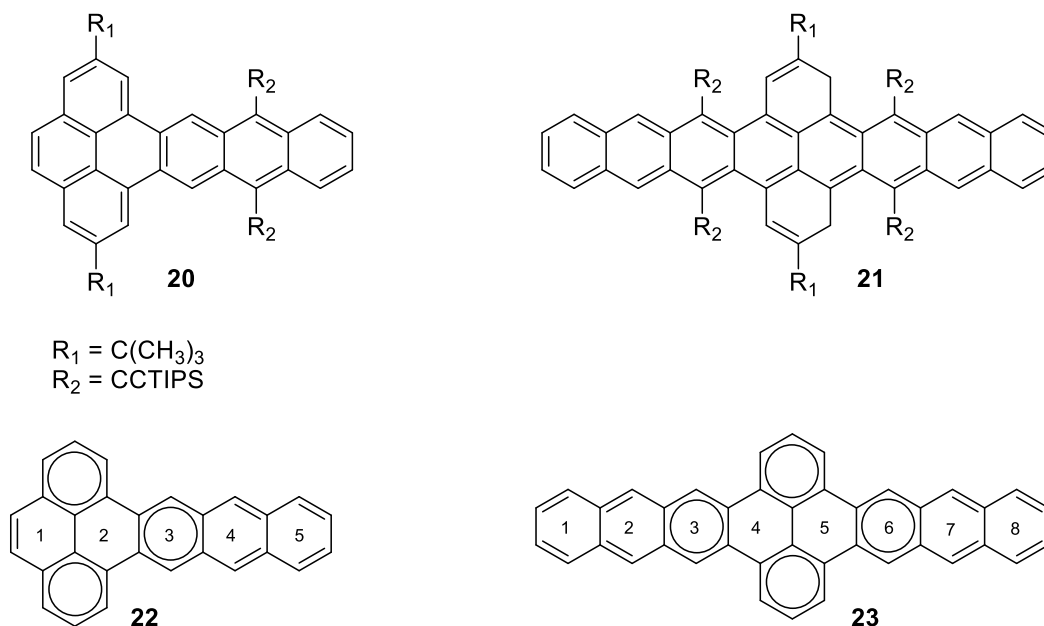


Abbildung 7. Strukturformeln benzenellierter Acene. Verbindungen **20**, **21** (synthetisiert), **22** und **23** (berechnet) wurden hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen der Acen- und der Pyreneinheit untersucht.^[76]

2.2 Periacene

Wird die Gruppe der Acene formal um eine oder mehrere Reihen von Acenen erweitert, welche miteinander *peri*-kondensiert sind, ergibt sich die Gruppe der $[n,m]$ Periacene ($[n,m]$ PA), die sich aus m -Reihen von *peri*-kondensierten $[n]$ Acenen zusammensetzen (Abbildung 8).^[77] Ebenso wie Acene werden Periacene und weitere Graphenfragmente (Nanographene) in Bezug auf ihre optoelektronischen Eigenschaften untersucht.^[28–30] Periacene besitzen zwei unterschiedliche Arten von Randstrukturen, die *armchair*- und *zigzag*-Struktur (Abbildung 8).

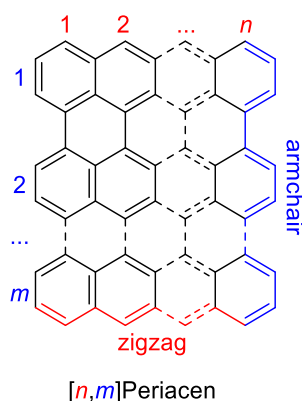


Abbildung 8. Chemische Struktur der Periacene.

Periacene wurden in der Literatur ausgiebig über computerchemische Berechnungen untersucht.^[78–84] Der offenschalige Charakter des Singulettzustandes wurde von Kubo und Mitarbeitern mit dem Index von Yamaguchi^[83] abgeschätzt und mit dem symmetriebrochenen UBHandHLYP/6-31G*-Theorieniveau kombiniert.^[82] Der im Grundzustand vorliegende Singulett-diradikalanteil (y_0) und Tetraradikalanteil (y_1) hängen mit der ersten bzw. zweiten π -Bindungsspaltung zusammen und

können je nach Grad des offenschaligen Zustands zwischen 0 und 1 variieren.^[82] In Tabelle 2 sind die y_0 - und y_1 -Werte der Acene und Periacene dargestellt. Beispielsweise deutet der y_0 -Wert von 0.60 von [4,2]Periacen auf einen deutlichen Singulett-diradikalanteil hin. Der y_1 -Wert von [7,4]Periacen beträgt 0.77. Dies deutet darauf hin, dass ein Tetraradikalanteil für größere Periacene berücksichtigt werden muss.^[82]

Tabelle 2. Berechneter Singulett-diradikalanteil y_0 (Normalschrift) und Tetraradikalanteil y_1 (Kursiv) von $[n,m]$ Periacene.^[82]

m	n	2	3	4	5	6	7
1		0.00/0.00	0.00/0.00	0.01/0.00	0.07/0.00	0.20/0.01	0.40/0.02
2		0.00/0.00	0.12/0.00	0.60/0.01	0.84/0.02	0.94/0.07	0.98/0.20
3		0.01/0.00	0.59/0.00	0.91/0.01	0.98/0.05	0.99/0.23	1.00/0.54
4		0.05/0.00	0.84/0.00	0.98/0.01	1.00/0.10	1.00/0.44	1.00/0.77

Die Periacene [2,2]PA (Perylen) und [3,2]PA (Bisanthen) wurden von Scholl und Mitarbeitern im frühen 20. Jahrhundert hergestellt.^[85–87] Im Jahr 2010 konnten Kubo und Mitarbeiter das substituierte Teranthen **24** ([3,3]PA)^[88] und später das substituierte Quateranthen **25** ([3,4]PA)^[89] synthetisieren und kristallisieren (Abbildung 9). Um die Verbindung kinetisch zu stabilisieren und die Löslichkeit zu erhöhen, wurden an den reaktiven Rändern *tert*-Butyl- und Mesitylgruppen eingebaut. Untersuchungen der Geometrie und der physikalischen Eigenschaften von **24** und **25** deuten darauf hin, dass die Moleküle im Grundzustand einen ausgeprägten biradikalischen Charakter besitzen. Theoretische Untersuchungen haben gezeigt, dass in Graphenfragmenten die ungepaarten Elektronen sich durch die Stabilisierung über die Bildung von Clar-Sextetten vorwiegend an den zigzag-Kanten und nicht an den armchair-Kanten aufhalten.^[84] Die von Kubo et al. aus den Kristallstrukturanalysen ermittelten Geometrien von **24** und **25** spiegeln den biradikalischen Anteil wider: Die Resonanzstruktur mit dem biradikalischen Anteil bewirkt eine Verkürzung der Bindung a wegen seines Doppelbindungscharakters (Abbildung 9), was in den Kristallstrukturdaten von **24** und **25** zu sehen ist.^[88,89] Außerdem zeigen die HOMA-Werte (*harmonic oscillator model of aromaticity*) für die außenstehenden Ringe (fettgedruckte Ringe in der biradikalischen Grenzstruktur (Abbildung 9)) einen höheren benzoiden Charakter an.^[88,89]

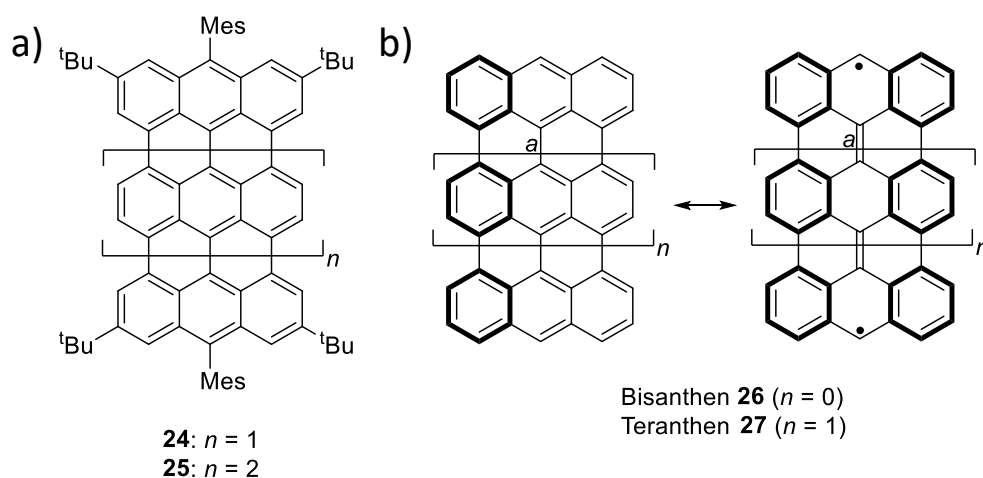


Abbildung 9. a) Struktur der von Kubo und Mitarbeiter synthetisierten Periacenderivate **24**^[88] und **25**^[89]; b) Resonanzstruktur von Bisanthen und Teranthen.

In den ^1H -NMR-Spektren von **24** und **25** sind keine Signale des entsprechenden aromatischen Gerüsts zu sehen, was auf thermisch besetzte Triplettpezies hinweist.^[88,89] Wurde **24** abgekühlt, konnte eine Erhöhung der Linienschärfe beobachtet werden, wohingegen für **25** selbst bei einer Temperatur von -92 °C keine Veränderung der Signale beobachtet werden konnte. Diese Befunde sind auf unterschiedliche Singulett-Triplett-Energiedifferenzen zurückzuführen. Über SQUID (*superconducting quantum interference device*) Messungen konnte für **25** ein $\Delta E_{\text{S-T}}$ -Wert von -16.0 kJ/mol und für **24** ein $\Delta E_{\text{S-T}}$ -Wert von -2.9 kJ/mol ermittelt werden.^[88,89] Die Autoren merken an, dass der geringe $\Delta E_{\text{S-T}}$ -Wert von **24** darauf hindeutet, dass der Triplettzustand zu ca. 50 % bei RT besetzt ist.^[89] Die Halbwertszeit von **24** in Toluol an Luft wird auf 3 Tage eingeschätzt, **25** hingegen hat unter diesen Bedingungen eine Halbwertszeit von 15 h.^[88,89]

Synthesen und Charakterisierungen von Periacenen sind im Übersichtsartikel von Feng et al. zusammengefasst.^[31]

2.3 Aromatische Gürtel und Cyclacene

Aromatische Gürtel (*carbon nanobelts*, CNBs) sind doppelsträngige Makrocyclen, welche die Seitenwandsegmente von chiralen, armchair- oder zigzag-Kohlenstoffnanoröhren (*carbon nanotubes*, CNTs) darstellen (Abbildung 10).^[90] Dieser Molekülgruppe wird eine große Aufmerksamkeit geschenkt, da sie einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen soll.^[90–100] CNBs können auch als Modelle für CNTs dienen, um wichtige Erkenntnisse zur Beziehung zwischen der Struktur von CNTs und deren elektrischen und magnetischen Eigenschaften liefern.^[101,102] Eine weitere Motivation CNBs zu synthetisieren, ist ihre potentielle Anwendung als Template, um einheitliche CNTs herzustellen.^[103–105]

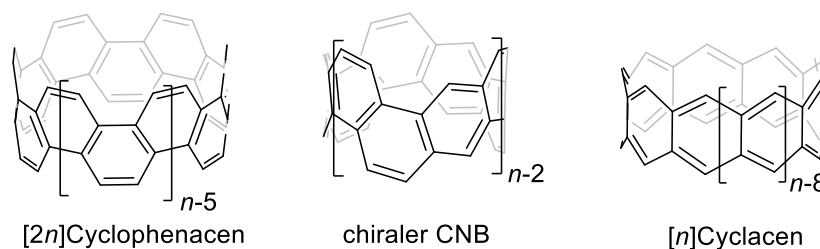


Abbildung 10. Beispiele von CNBs.

Zur Gruppe der CNBs gehören auch die Cyclacene, cyclische Analoga der Acene. Cyclacene besitzen im Gegensatz zu den Acenen kein Clar-Sextett und sind zusätzlich noch gespannt, was mit einer erhöhten Reaktivität einhergeht.^[19] Acene selbst sind bereits so reaktiv, dass sie ab einer gewissen Länge nur noch bei wenigen Kelvin in einer Edelgasmatrix oder über Oberflächenchemie ohne Zersetzungsprozesse analysiert werden können (Abschnitt 2.1). Dies erklärt, warum trotz vieler Versuche Cyclacene noch nicht hergestellt werden konnten.

2.3.1 Überblick zur Synthese von aromatischen Gürteln

Zur Synthese und möglichen Anwendungen von CNBs gibt es einige Übersichtsartikel.^[18–27] Heilbronner schlug im Jahr 1954 Cyclacene für theoretische Untersuchungen vor (Abbildung 11).^[106] Im Jahr 1988 konnte die Arbeitsgruppe von Stoddart durch regio- und diastereoselektive Reaktionen [12]Collarene herstellen (Abbildung 11).^[107] In den folgenden Jahren stellten Cory et al.^[108] und Schlüter et al.^[109] weitere Vorstufen zu CNBs her, konnten diese aber nicht aromatisieren. Im Jahr 2008 gelang es Jasti und Bertozzi Cycloparaphenylene (CPP) herzustellen.^[110] Itami et al. erzielten im Jahr 2017 einen Durchbruch mit der Synthese eines vollständig ungesättigten CNBs^[111], während Miao et al. im Jahr 2019 ein erstes chirales CNB herstellen konnten (Abbildung 11).^[112] Im Jahr 2020 konnte zum ersten Mal ein funktionalisiertes [8]Cyclacene detektiert werden.^[113] Dazu stellten Wang et al. ein DDQ-Addukt her, welches einer Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Abspaltung von DDQ im MALDI-MS unterlag (Abbildung 11).^[113] Im Jahr 2021 konnten Chi et al.^[114] und Itami et al.^[115] mehrfach benzanellierte Cyclacene herstellen (Abbildung 11). Angesichts der vielen Durchbrüche in den letzten Jahren ist davon auszugehen, dass sich in der Zukunft weitere Erfolge auf diesem Themengebiet verzeichnen lassen.

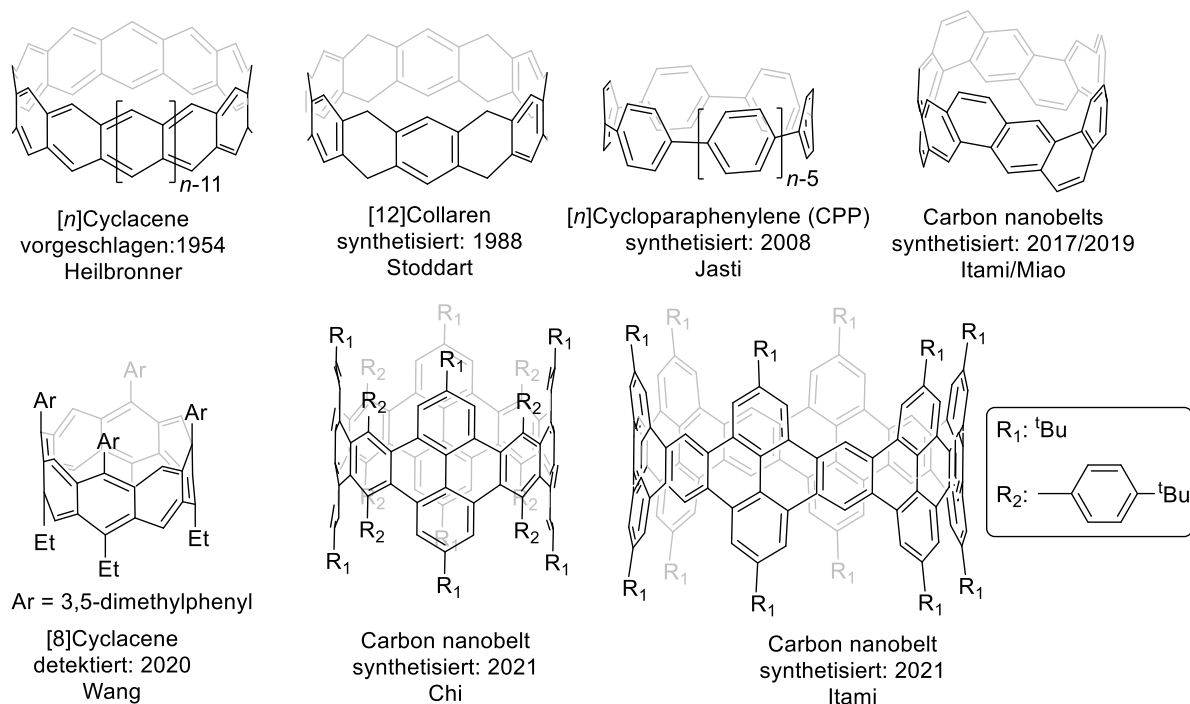


Abbildung 11. CNBs, CPPs und deren Strukturformeln.

2.3.2 Computerchemische Untersuchungen von Cyclacenen

Es gibt eine Vielzahl von Publikationen, die sich mit der computerchemischen Untersuchung von Cyclacenen befassen. Dabei wurden Vorhersagen über Struktur, Ringspannung, Aromatizität und elektronische Konfiguration der Cyclacene getroffen.^[90–100]

Geometrie

Kim et al. schlugen vor, dass für $[n]$ Cyclacene drei verschiedene Valenzisomere der Symmetrien D_{nh} , C_n und D_h existieren (Abbildung 12).^[99] Nach Geometrieoptimierungen auf unterschiedlichen Theorieniveaus konnte für $[n]$ Cyclacene geschlussfolgert werden, dass Strukturen mit der D_{nh} Symmetrie die stabilsten darstellen.^[92,93,95,99,100]

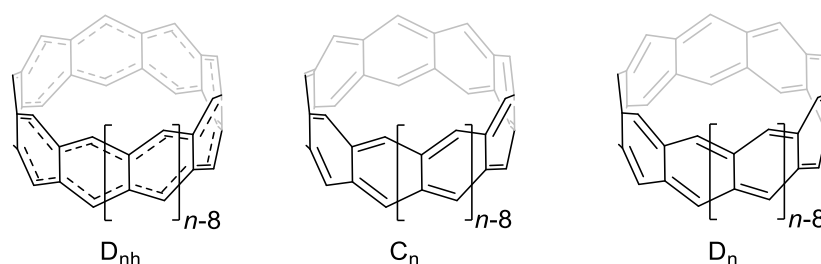


Abbildung 12. Valenzisomere von $[n]$ Cyclacenen.

Berechnungen zeigen, dass die C-C-Bindungen, welche von zwei Ringen geteilt werden länger sind als die C-C-Bindungen an den Rändern des Cyclacens.^[93–95,99] Beispielsweise berechneten Sancho-García et al. mit dem Theorieniveau M06-2X/6-31+G* für Cyclacene unterschiedlicher Länge Bindungslängen zwischen 1.450 Å und 1.465 Å für parallele C-C-Bindungen und Bindungslängen zwischen 1.405 Å und 1.414 Å für die äußeren C-C-Bindungen.^[92] Somit können Cyclacene als zwei

vollständig delokalisierte Polyenkette (Trannulene)^[116] angesehen werden, welche durch lange C-C-Bindungen miteinander verknüpft sind.^[23,93–95,99]

Ringspannung

Die Ringspannung von $[n]$ Cyclacenen wurde von Cramer et al.^[100], Itami et al.^[90] und Bettinger et al.^[98] abgeschätzt. Dazu verwendeten die Gruppen eine Herangehensweise, welche von Hopf et al.^[117] für die Berechnung der Spannung von $[n]$ Circulenen eingesetzt wurde. Die kürzeste sich wiederholende Gruppe in $[n]$ Cyclacenen ist die $(C_4H_2)_n$ -Einheit. Die Ringspannung eines $[n]$ Cyclacens kann als Energiedifferenz zwischen der Gesamtenergie eines Cyclacens und der entsprechenden spannungsfreien Verbindung beschrieben werden (Gleichung 1)^[100]:

$$E_{\text{Ringspannung}} = E_{\text{Cyclacen}} - nE_{\text{Spannungsfrei}}^{(C_4H_2)} \quad (1)$$

Gleichung 1 kann folgendermaßen umgeformt werden: es wird durch n geteilt, nach der Gesamtenergie des Cyclacens umgestellt und den Term der Ringspannung um n erweitert, um Gleichung 2 zu erhalten:

$$\frac{E_{\text{Cyclacen}}}{n} = \frac{1}{n^2} n \cdot E_{\text{Ringspannung}} + E_{\text{Spannungsfrei}}^{(C_4H_2)} \quad (2)$$

Werden die Gesamtenergien der Cyclacene berechnet, durch n geteilt und gegen n^{-2} aufgetragen, ergibt sich eine Gerade, aus welcher nach einer Extrapolation der y-Achsenabschnitt der spannungsfreien Energie einer (C_4H_2) -Einheit entspricht. Dies lässt sich damit begründen, dass bei einer unbegrenzten Anzahl an Ringen ($n = \infty$) das Cyclacen an einzelnen $(C_4H_2)_n$ -Einheiten praktisch planar und spannungsfrei ist.^[90,100] Aus der Steigung der Geraden kann die Ringspannung abgelesen werden. Gemäß Rechnungen von Bettinger et al. auf dem TAO-PBE/6-31G(d)//TAO-LDA/6-31G(d)-Theorieniveau ergibt sich: $E_{\text{Cyclacen}} \cdot n^{-1} = 1231.4 \cdot n^{-2} - 96287$ kcal mol⁻¹ mit einer Korrelation von $R^2 = 0.9973$.^[98] Die Energie einer spannungsfreien (C_4H_2) -Einheit entspricht 96287 kcal mol⁻¹, wohingegen $1231.4 \cdot n^{-2}$ kcal mol⁻¹ der Ringspannung einzelner (C_4H_2) -Einheiten im $[n]$ Cyclacen entspricht. Somit kann die Ringspannung des $[n]$ Cyclacens über $1231.4 \cdot n^{-1}$ kcal mol⁻¹ bestimmt werden.^[98] Mit dieser Methode berechneten Itami et al. Ringspannungen für verschiedene CNBs mit dem B3LYP/6-31G(d)-Theorieniveau.^[90] Für $[n]$ Cyclacen wurde eine Ringspannung von $1324.3 \cdot n^{-1}$ kcal mol⁻¹ berechnet ($R^2 = 0.9971$)^[90].

Die Ringspannung von Cyclacenen kann außerdem über homodesmotische Reaktionen abgeschätzt werden (Abbildung 13).^[92,98] Bettinger et al. konnten somit eine Ringspannung von $1227.9 \cdot n^{-1}$ kcal mol⁻¹ mit dem TAO-PBE/6-31G(d)//TAO-LDA/6-31G(d)-Theorieniveau berechnen.^[98]

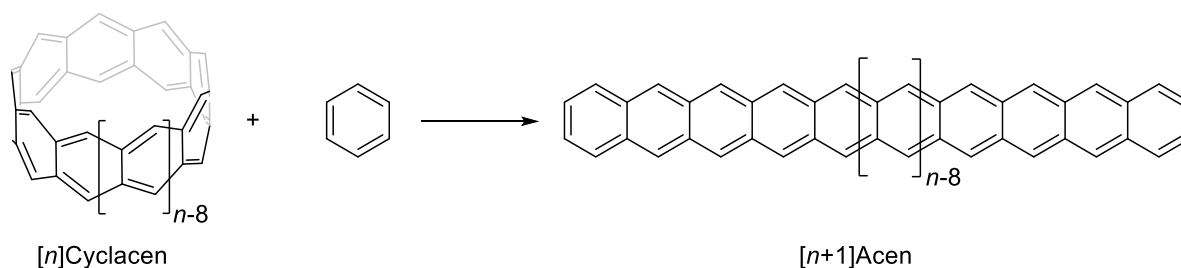


Abbildung 13. Beispiel einer homodesmotischen Reaktion, um die Ringspannung von $[n]$ Cyclacenen zu berechnen.

Einige berechnete Ringspannungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die Ringspannungen je nach Berechnungsmethode variieren. Gemäß den Rechnungen sind kleine Cyclacene ($n = 6-8$) sehr gespannt und die Ringspannung nimmt mit zunehmender Länge der Cyclacene ab.

Tabelle 3. Berechnete Ringspannungen von $[n]$ Cyclacenen ($n = 6-16$) über verschiedene Methoden und Theorieniveaus (kcal mol^{-1})

n	B3LYP/6-31G(d) ^[90]	TAO-PBE/6-31G(d)//TAO-LDA/6-31G(d) ^[98]	M06-2X 6-31+G* ^[92] [a]	TAO-PBE/6-31G(d)//TAO-LDA/6-31G(d) ^[98] [a]
6	220.7	205.2	226.0	204.7
7	189.2	175.9	204.3	175.4
8	165.5	153.9	178.8	153.5
9	147.1	136.8	174.5	136.4
10	132.4	123.1	156.4	122.8
11	120.4	111.9	158.2	111.6
12	110.4	102.6	-	102.3
13	101.9	94.7	-	94.5
14	94.6	88.0	-	87.7
15	88.3	82.1	-	81.9
16	82.8	77.0	-	76.7

[a] homodesmotische Reaktionen

Elektronische Konfiguration

Die elektronische Konfiguration der $[n]$ Cyclacene wurde ausgiebig über computerchemische Berechnungen untersucht.^[92,93,95-100] Frühere Rechnungen von Kim et al.^[99] und Houk et al.^[93] unter Verwendung der DFT-Methode prognostizierten eine steigende Singulett-Triplett-Energiedifferenz mit steigendem n . Später konnten Leininger et al. über die Complete-Active-Space-Self-Consistent-Field-Methode zeigen, dass die Singulett-Triplett-Energiedifferenz exponentiell mit steigender Cyclacenenlänge sinkt und einen Wert zwischen 0.14 und 0.16 eV erreicht, wenn n gegen unendlich strebt.^[97] Rechnungen konnten zeigen, dass im Gegensatz zu den Acenen, die elektronischen Eigenschaften der Cyclacene ein oszillierendes Verhalten abhängig von der Ringanzahl n aufweisen.^[91,93-98] Gemäß Berechnungen von Chai et al. mit der TAO-DFT-Methode ist ab $n > 30$ das oszillierende Verhalten der Singulett-Triplett-Energiedifferenz in Cyclacenen zu vernachlässigen und die Singulett-Triplett-Energiedifferenz der Cyclacene gleicht sich der Singulett-Triplett-Energiedifferenz der Acene an (Abbildung 14).^[96]

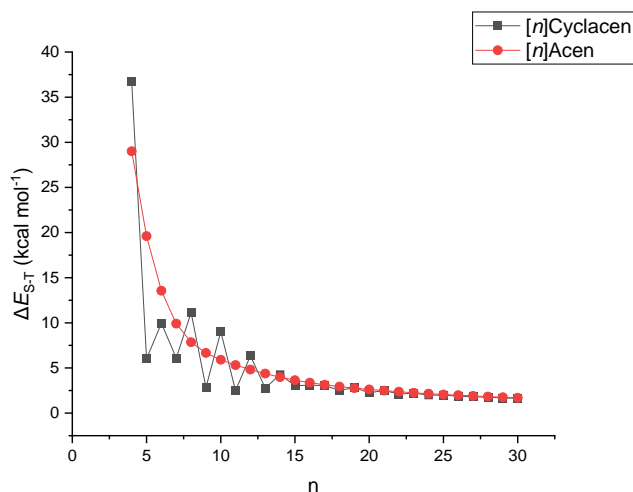


Abbildung 14. Singulett-Triplett-Energiedifferenz ΔE_{S-T} von $[n]$ Cyclacene und $[n]$ Acene als Funktion von der Anzahl an Ringen n , berechnet von Chai et al. mittels TAO-DFT.^[96]

Damit haben kleinere Cyclacene mit einer geraden Anzahl an Ringen n die größere Singulett-Triplett-Energiedifferenz und sind somit stabiler als diejenigen mit einer ungeraden Anzahl an Ringen.^[96] Ein oszillierendes Verhalten liegt gemäß der TAO-DFT-Methode auch in dem vertikalen Ionisierungspotential und der vertikalen Elektronenaffinität vor.^[96] Diese Werte lassen darauf schließen, dass Cyclacene mit einer ungeraden Anzahl an Benzolringen einen stärkeren Radikalcharakter besitzen als jene mit gerader Anzahl an Benzolringen.^[96] Türker et al. erklären das oszillierende Verhalten der Cyclacene durch den „cryptoannulenic effect“.^[91,94] Die äußeren Ränder des Cyclacens können je nach Ringgröße bzw. Elektronenanzahl entweder als ein $4k$ - oder als ein $4k+2$ -Typ beschrieben werden (k ist eine natürliche Zahl), die wiederum Einflüsse auf die Eigenschaften der Molekülorbitale hat.^[91,94]

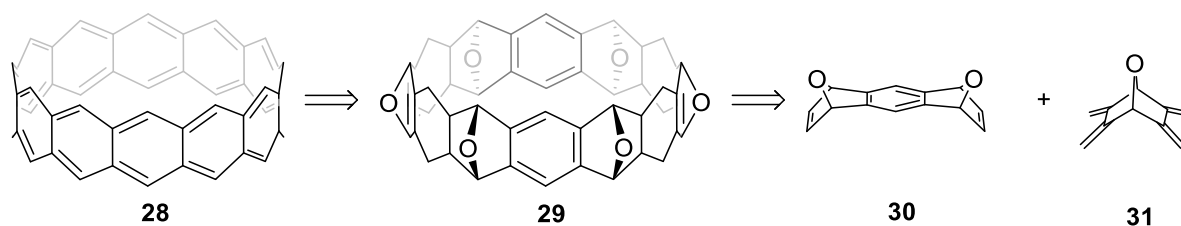
Rechnungen von Houk et al. unter Verwendung von DFT mit uneingeschränkt gebrochener Spinsymmetrie (USB-B3LYP/6-31G(d)) zeigten, dass $[n]$ Cyclacene ab $n \geq 6$ einen offenschaligen Singulettgrundzustand haben.^[95] Weitere Rechnungen kommen zu dem Ergebnis, dass Cyclacene einen offenschaligen Singulettgrundzustand besitzen.^[92,96,97] Für größere Cyclacene wird analog zu den Acenen ein zunehmend polyradikaler Charakter im Grundzustand erwartet.^[96]

2.1.3 Bisherige Syntheseversuche von aromatischen Gürteln und Cyclacenen

In diesem Abschnitt werden bedeutende Synthesen von CNBs vorgestellt, welche Ähnlichkeiten zu den Synthesen der Makrocyclen in Abschnitt 6 haben.

2.1.3.1 Beitrag der Arbeitsgruppe Stoddart zu Cyclacenen

Stoddart und Mitarbeiter arbeiteten an der Synthese von [12]Cyclacenen (**28**) und dessen Vorstufen.^[107] Dabei wurden partiell gesättigte Bänder mit bifunktionellen Monomeren in einer sich wiederholenden Diels-Alder-Oligomerisierung hergestellt (Schema 4).



Schema 4. Retrosynthese von Stoddart, um [12]Cyclacenen (**28**) herzustellen.^[107]

Die Monomere, das Dien **31** und das Dienophil **30** beinhalten aus zwei Gründen Sauerstoffbrücken: zum einen um zunächst die Krümmung und Starrheit der Monomere zu gewährleisten, sodass daraus ein cyclisches Molekül einer gewissen Größe aufgebaut werden kann; zum anderen lassen sich Sauerstoffbrücken im Allgemeinen gut entfernen, was nötig ist, um anschließend eine komplette Aromatisierung zu erreichen.

Die Bausteine **30** und **31** besitzen jeweils zwei diastereotope Seiten. Somit wären in einer Diels-Alder-Reaktion für das 1:1-Addukt (bestehend aus einem Dien und einem Dienophil) vier verschiedene Diastereomere möglich. Diese resultieren aus insgesamt acht verschiedenen Diels-Alder-Übergangszuständen (Abbildung 15). Stoddart und Mitarbeiter konnten nur die Bildung eines Isomers beobachten. Diese Diastereoselektivität erklären Stoddart et al. mithilfe der Grenzorbitaltheorie und sterischen Effekten in den Übergangszuständen.^[107] Die Elektronendichte der *endo*-Seite ist abgesenkt und die der *exo*-Seite erhöht. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass die Olefineinheiten des Dienophils **30** leicht pyramidalisiert sind.^[107] Um die Torsionsspannung der Wasserstoffatome, welche an die Brückenkopfatom gebunden sind, zu minimieren, drehen sich die olefinischen Wasserstoffatome in Richtung der *endo*-Seite und verändern somit die Elektronendichte der Grenzorbitale.^[107]

Für eine günstige Wechselwirkung des Diens mit dem Dienophil würden sich die elektronenreichen und die elektronenarmen Seiten annähern. Gemäß der Grenzorbitaltheorie wäre somit *exo*-1/*endo*-2 oder *endo*-1/*exo*-2 begünstigt, was durch vier mögliche Übergangszustände realisiert werden kann. Wird zudem der sterische Einfluss der Sauerstoffbrücke berücksichtigt, verbleibt noch ein günstiger Übergangszustand.^[107]

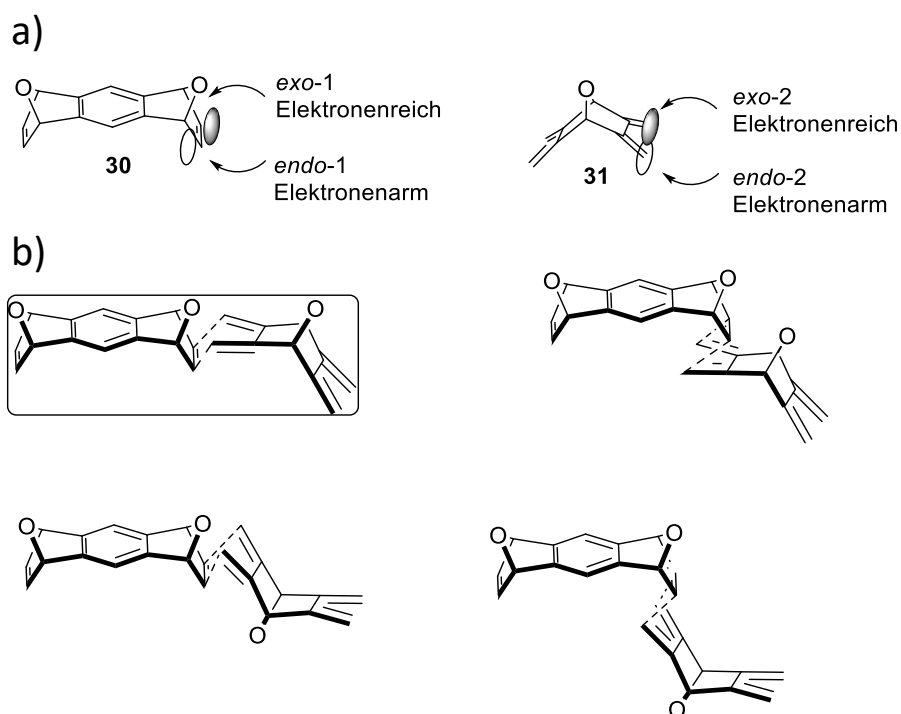
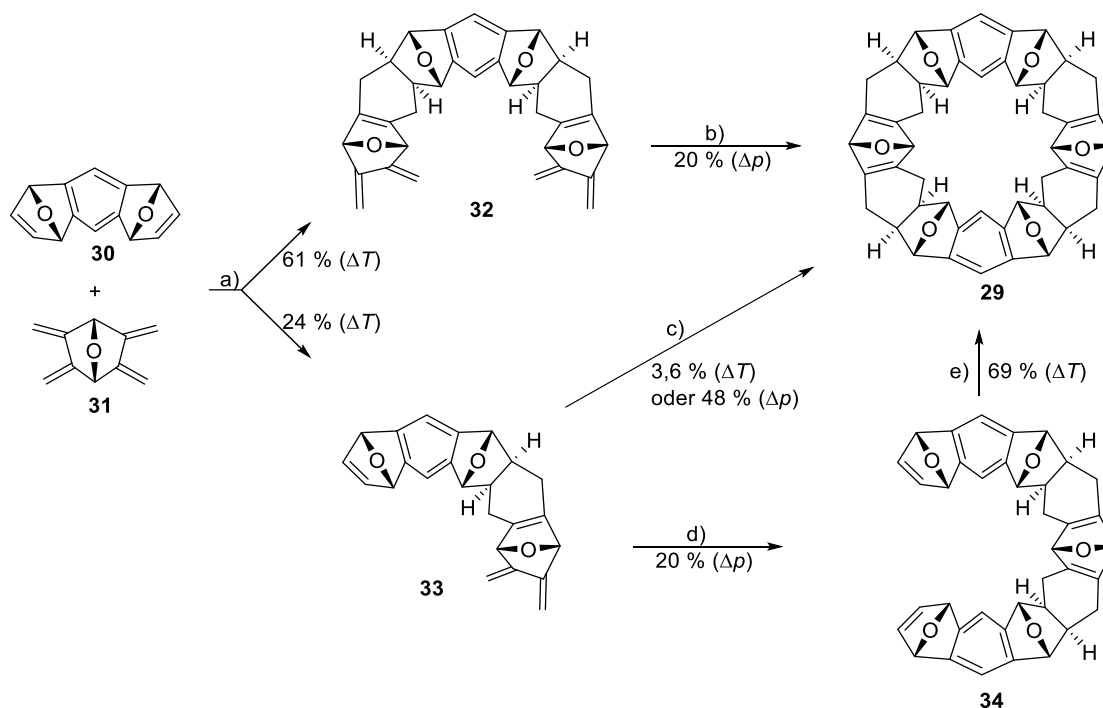


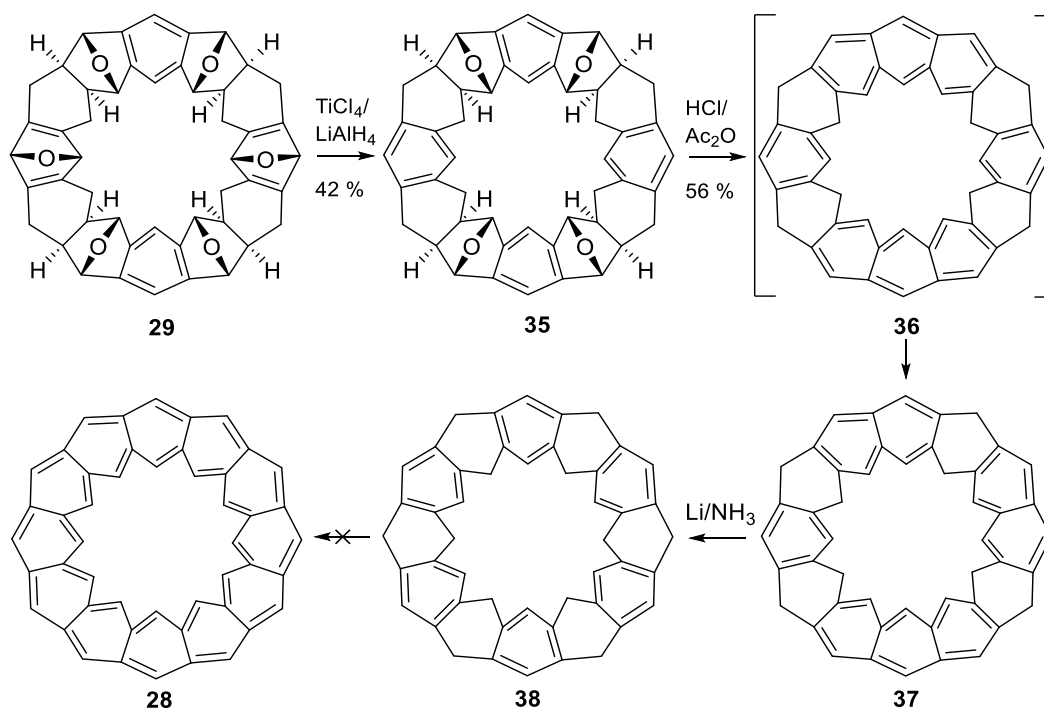
Abbildung 15. a) Grenzorbitale des Dienophils **30** und des Diens **31**; b) Elektronisch bevorzugte Übergangszustände. Der sterisch am besten zugängliche Übergangszustand ist eingerahmt.

Um Kohnken **29**, ein Hexaepoxyoctacosahydroderivat von [12]Cyclacen zu synthetisieren, sind mehrere Synthesewege ausgehend von Dienophil **30** und Dien **31** möglich (Schema 5).



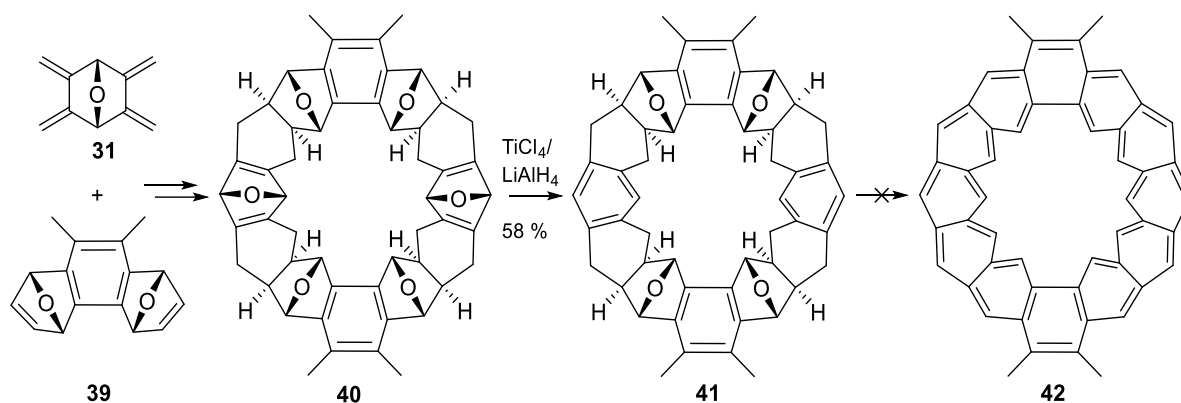
Schema 5. Verschiedene Zugangswege (b, c, e) zum Kohnken **29**. Ausbeuten sind in Prozent angegeben. Reaktionen, welche bei einem Druck von über 10 kbar durchgeführt wurden, sind mit einem Δp gekennzeichnet. Reaktionen, die bei Atmosphärendruck und thermisch ablaufen, wurden mit einem ΔT gekennzeichnet.^[107]

Aus den Verbindungen **30** und **31** konnten Stoddart et al. durch Diels-Alder-Reaktionen das 2:1-Addukt **32** und das 1:1-Addukt **33** unter Atmosphärendruck in siedendem Toluol generieren.^[107] Wurde eine äquimolare Menge an **30** und **31** unter diesen Reaktionsbedingungen umgesetzt, konnten Stoddart et al. keine Polymerisation beobachten, was die Autoren mit einer hohen Reaktionsbarriere bei einer weiteren Diels-Alder-Reaktion von **30** mit **32** bzw. **33** begründeten.^[107] Aufgrund der verminderten Reaktivität erfordert die Reaktion mit dem bisdienophilen Baustein **30** einen hohen Druck (Schema 5). Kohnken **29** konnte teilweise aromatisiert werden (Schema 6). Im ersten Schritt konnten zwei Sauerstoffbrücken mit $\text{TiCl}_4/\text{LiAlH}_4$ von **29** entfernt werden und Verbindung **35** wurde erhalten. Im nächsten Schritt konnten vier Wassermoleküle entfernt werden, die jeweils formal aus einer Sauerstoffbrücke und den beiden benachbarten Wasserstoffatomen entstehen. Wurde **35** dehydratisiert, konnte Verbindung **37** erhalten werden. Es gab keine Hinweise auf die Bildung des zu erwarteten Produktes **36**.^[107] Versuche, Verbindung **37** vollständig zu aromatisieren waren erfolglos. Dabei wurden verschiedenste Dehydrogenierungsmittel wie Pd/C, 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ), 2,3,5,6-Tetrachlor-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (Chloranil) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen verwendet. Bei einer Birch-Reduktion von Verbindung **37** wurde das symmetrische und äußerst stabile [12]Collaren **38** erhalten.^[107]



Schema 6. Partielle Aromatisierung von Kohnken **29**. Eine Synthese von [12]Cyclacen **28** mithilfe verschiedener Oxidationsmittel konnte nicht erfolgen.^[107]

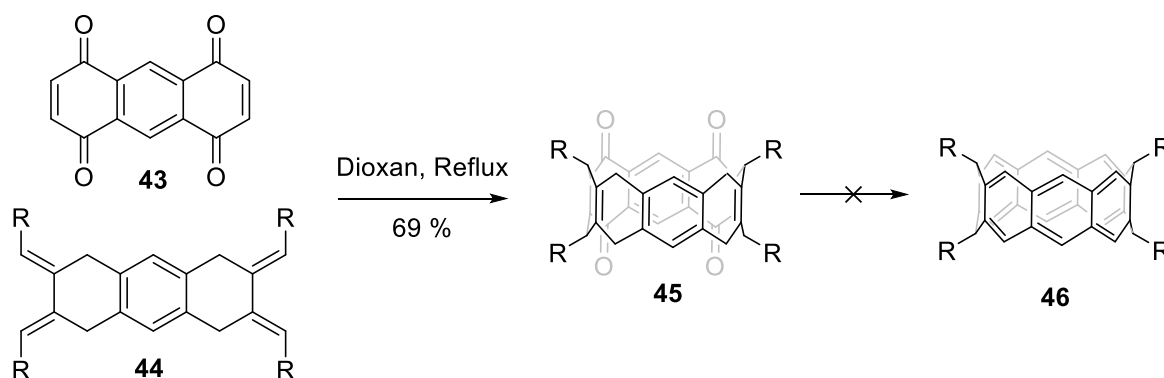
Da die Stabilität linear anellierter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit der Anzahl von [a,d]-verbundenen Ringen sehr schnell abnimmt^[34], synthetisierte die Arbeitsgruppe von Stoddart cyclische sechsgliedrige Ringe, welche [a,c]-verbundene Einheiten enthalten (Schema 7)^[118]. Stoddart et al. beschreiben Verbindung **42** als ein über σ -Bindungen verbundenes Annulen mit 22 und 26 Hückel- π -Elektronen in den Polyen-Ringen.^[118] Die Arbeitsgruppe erhoffte sich, dass diese $[4n+2]$ Annulene Aromatizität aufweisen und demnach stabil sein könnten.^[118] Jedoch konnte Verbindung **41** nicht weiter aromatisiert werden und der Zugang zu Verbindung **42** bleibt immer noch verschlossen.^[118]



Schema 7. Synthese und partielle Aromatisierung eines aus [a,c]-Einheiten bestehenden Makrocyclus **40**.^[118]

2.1.3.2 Beitrag der Arbeitsgruppe Cory zu Cyclacenen

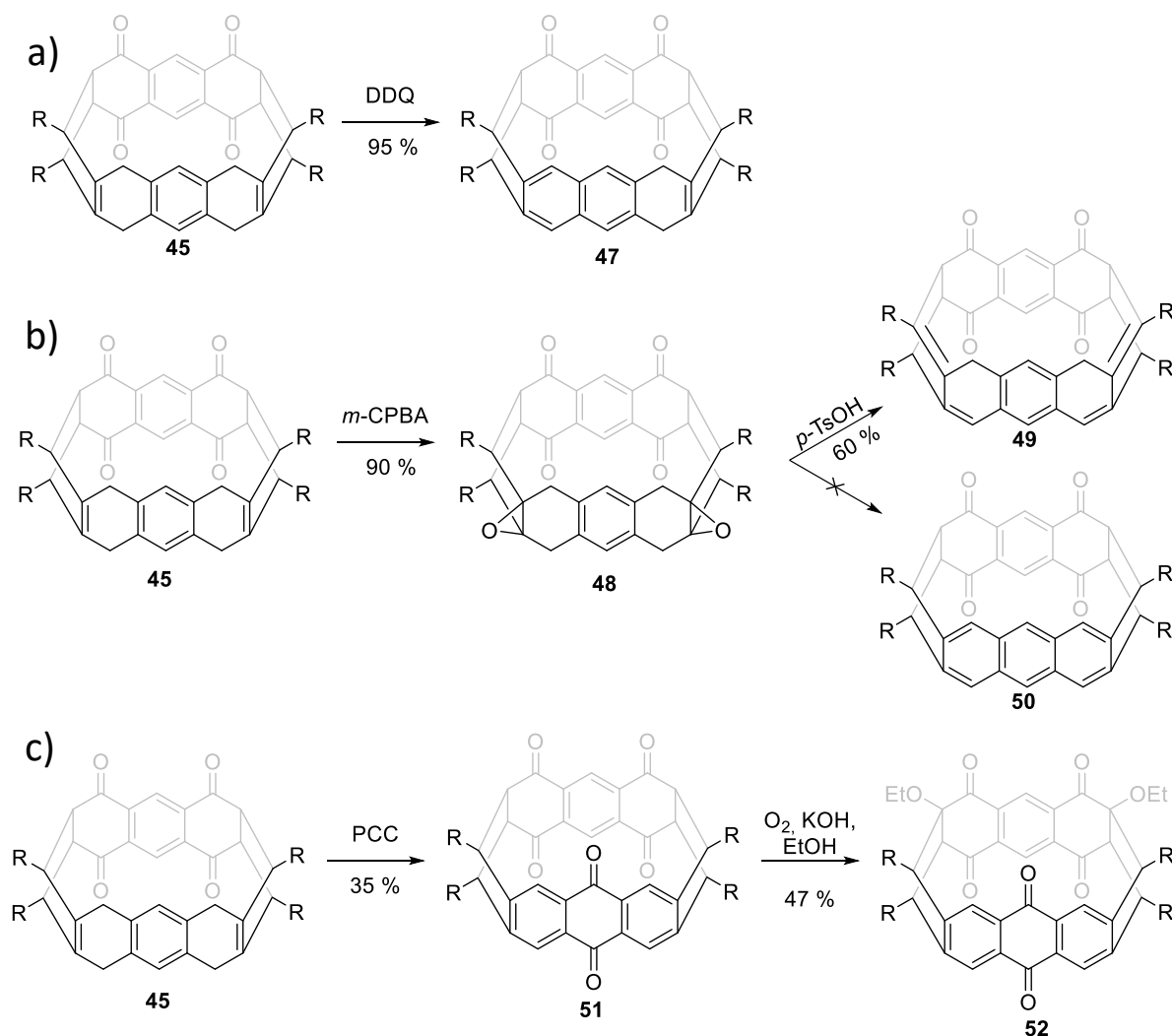
Nachdem Stoddart et al. im Jahr 1987 Kohnken **29** synthetisierten, dieses aber nicht zum Cyclacenen umsetzen konnte, bemühten sich andere Arbeitsgruppen darum, CNBs herzustellen. Im Jahr 1996 schlug Cory eine andere Synthesestrategie vor mit dem Ziel, das [8]Cyclacenderivat **46** herzustellen (Schema 8).^[119] Hierbei wurden die bifunktionellen Monomere **43** und **44** in einer doppelten Diels-Alder-Reaktion eingesetzt.^[119] Stoddart et al. verwendeten starre Monomere, wohingegen in dieser Synthesestrategie flexible Monomere zum Einsatz kamen. Cory et al. erklären, dass diese Flexibilität zu einer „natürlichen“ Ringgröße mit einer geringeren Ringspannung führen sollte, dessen Aromatisierung leichter vonstatten gehen sollte.^[119] Als Edukte wurden dabei das starre Dienophil **43** und das flexible Dien **44** eingesetzt. Bei der Diels-Alder-Reaktion zwischen **43** und **44** war eine Makrocyclisierung der Polymerisation bevorzugt, welche zur Bildung von **45** führte.^[119]



Schema 8. Synthese des Makrocyclus **45**, die Synthese von CNB **46** konnte nicht erfolgen. R=Hexyl.^[119]

Ausgehend von **45** wurde über drei Aromatisierungsversuche berichtet, die alle Teilerfolge aufwiesen (Schema 9).^[108] Im ersten Aromatisierungsversuch lieferte die Dehydrogenierung von **45** mit DDQ Verbindung **47**, wobei das aromatische System von Benzol auf Naphthalin erweitert werden konnte (Schema 9a). Bei einem weiteren Aromatisierungsversuch wurde **45** mit *m*-CPBA umgesetzt, um das resultierende Epoxid **48** anschließend mit *p*-TsOH zu dehydratisieren. Anstatt des erwünschten **50**, welches eine Anthraceneinheit beinhaltet, wurde das Dien **49** gebildet. Verbindungen **49** und **50** sind im gleichen Ausmaß ungesättigt (Schema 9b).^[108] Im letzten Aromatisierungsversuch wurde **45** zunächst mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) umgesetzt, was zur Bildung von **51** führte. Eine weitere Oxidation von **51** mit Sauerstoff in einer Mischung aus Ethanol und Kaliumhydroxid resultierte in

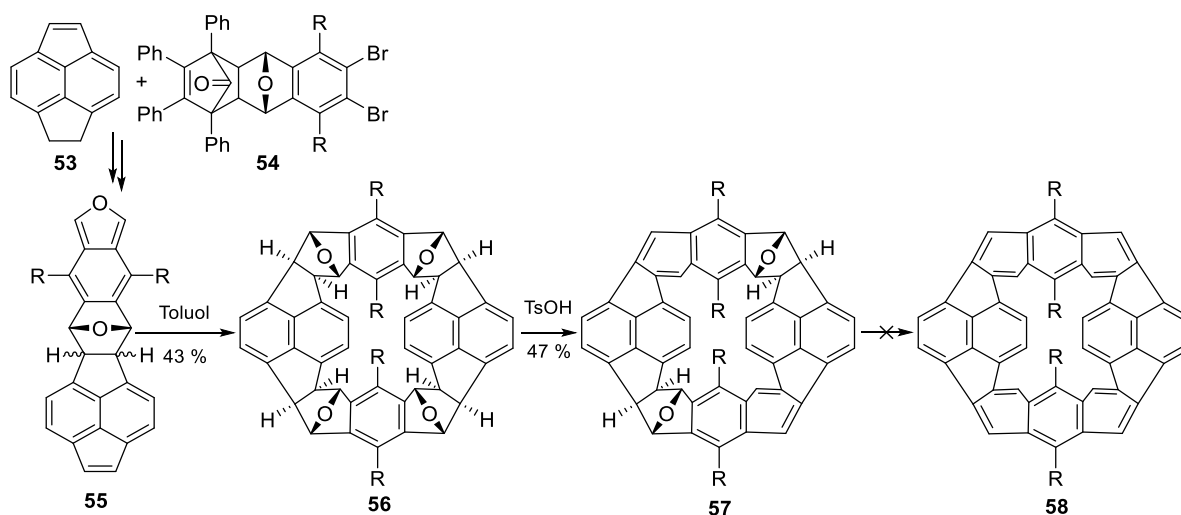
keiner Aromatisierung, sondern in einer Mischung aus Produkten aus einer Reaktion mit dem Ethanolat (Schema 9c).^[108]



Schema 9. Verschiedene Aromatisierungsversuche ausgehend vom Makrocyclus **45**. R=Hexyl.^[108]

2.1.3.3 Beitrag der Arbeitsgruppe Schlüter zu CNBs

Durch die erfolglosen Syntheseveruche zu Cyclacenen von Stoddart und Cory wurde vermutet, dass die Synthese von Cyclacenen unmöglich sei.^[19] Als Gründe gelten deren geringe Singulett-Triplett-Energiedifferenz und hohe Ringspannung, was eine hohe Reaktivität zur Folge hat. Daher schlug Schlüter im Jahr 2003 mit Verbindung **58** einen aromatischen Makrocyclus als Syntheseziel vor, welcher eine Gürtel-Region des [84]Fulleren darstellt (Schema 10).^[109] Der sogenannte „Schlüter-Belt“ **58** beinhaltet einen fünfgliedrigen Ring, welcher die Ringspannung minimieren soll.^[19] Außerdem lassen sich im Gegensatz zum Cyclacenen bei dem Schlüter-Belt Elektronensextette formulieren, was gemäß Clars Elektronensextettregel mit einer erhöhten Stabilität assoziiert wird.^[33,34]



Schema 10. Synthese und teilweise Aromatisierung von **56**. Der Schlüter-Belt **58** konnte nicht synthetisiert werden. R = Hexyl.^[109]

Im Gegensatz zu den Synthesen von Stoddart und Cory, welche zwei unterschiedliche Monomere verwendeten, wurde in der Synthese von Schlüter das bifunktionelle Monomer **55** eingesetzt (Schema 10). Der Makrocyclus **56** wurde in einer fünfstufigen Reaktion ausgehend von Dihydropyracylen **53** und der Isobenzofuranvorstufe **54** aufgebaut.^[109] Bei der Dehydratisierung von **56** konnten mittels *p*-TsOH nur zwei der vier möglichen Wassermoleküle entfernt werden um **57** zu erhalten.^[109] Die Verbindungen **56** und **57** wurden mit einer Vielzahl von Brønsted-Säuren und Lewis-Säuren behandelt, doch der vollständig aromatische Makrocyclus **58** konnte nicht erhalten werden.^[109] Beispielsweise wurde **57** in konzentrierter H₂SO₄ bei 150 °C für 24 h behandelt, doch eine Dehydratisierung wurde nicht beobachtet.^[109] Im Gegensatz dazu können analoge lineare Verbindungen mit einer Vielzahl von Reagenzien unter deutlich mildereren Bedingungen dehydratisiert werden.^[19]

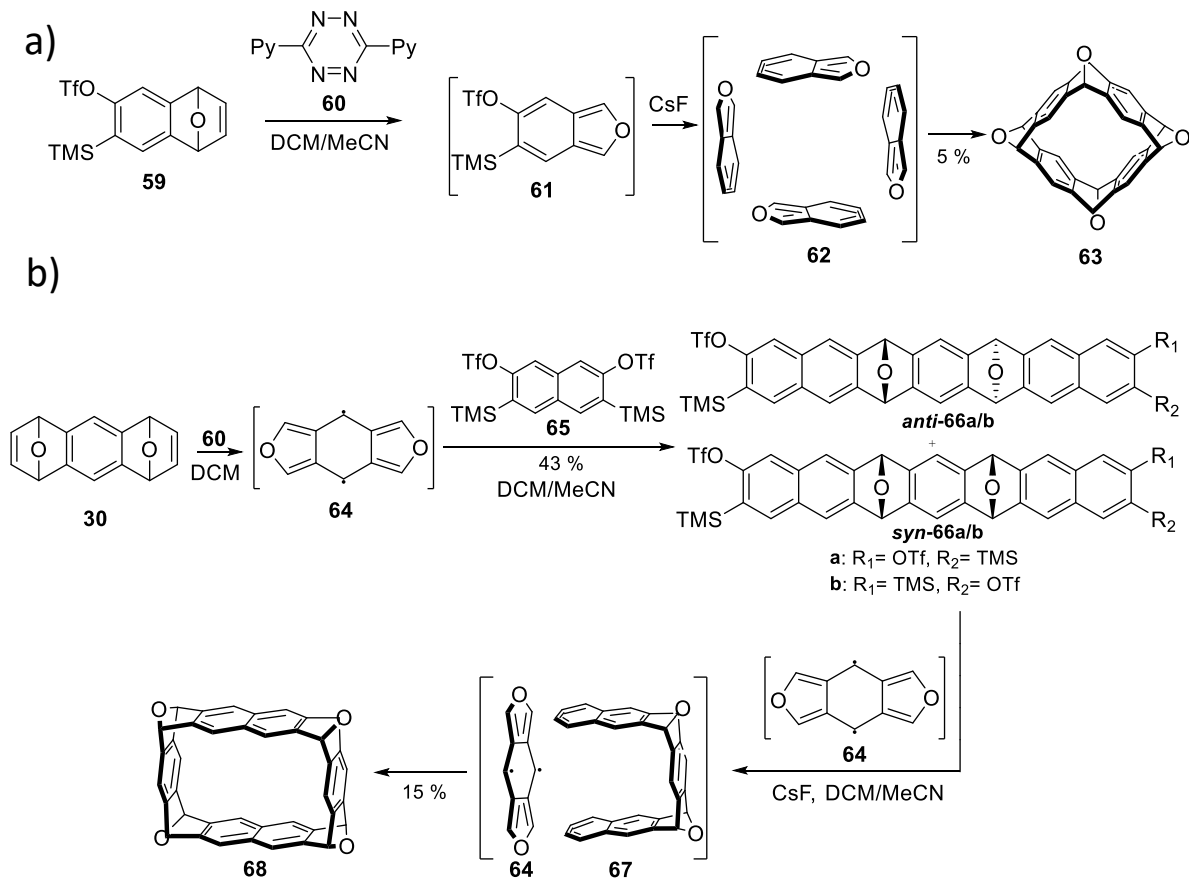
2.1.3.4 Beitrag der Arbeitsgruppe Peña zu CNBs

Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) mit funktionalisierten Spitzen ermöglichen die Charakterisierung von hochreaktiven Verbindungen.^[62,120] Dazu wird die zu untersuchende Verbindung im UHV (Ultrahochvakuum) auf Münzmetalleinkristallen mit definierter Oberflächenstruktur untersucht.^[62,120] Da Versuche, Cyclacene über nasschemische Arbeitsmethoden zu synthetisieren bisher nicht funktioniert haben, starteten Gross und Peña den Versuch [8]- und [10]Cyclacene über Oberflächenchemie herzustellen. Dazu wurden die Tetraepoxyverbindungen **63** und **68** auf einer inerten Oberfläche (Cu(111)) bei geringen Temperaturen im Ultrahochvakuum als Submonolage abgeschieden (Schema 11). Über spitzeninduzierte Reaktionen wurden die Tetraepoxycyclacene **63** und **68** desoxygeniert.^[121] Die cyclischen Vorstufen **63** und **68** wurden über die entsprechenden Arine über Diels-Alder-Reaktionen hergestellt (Schema 11).^[121]

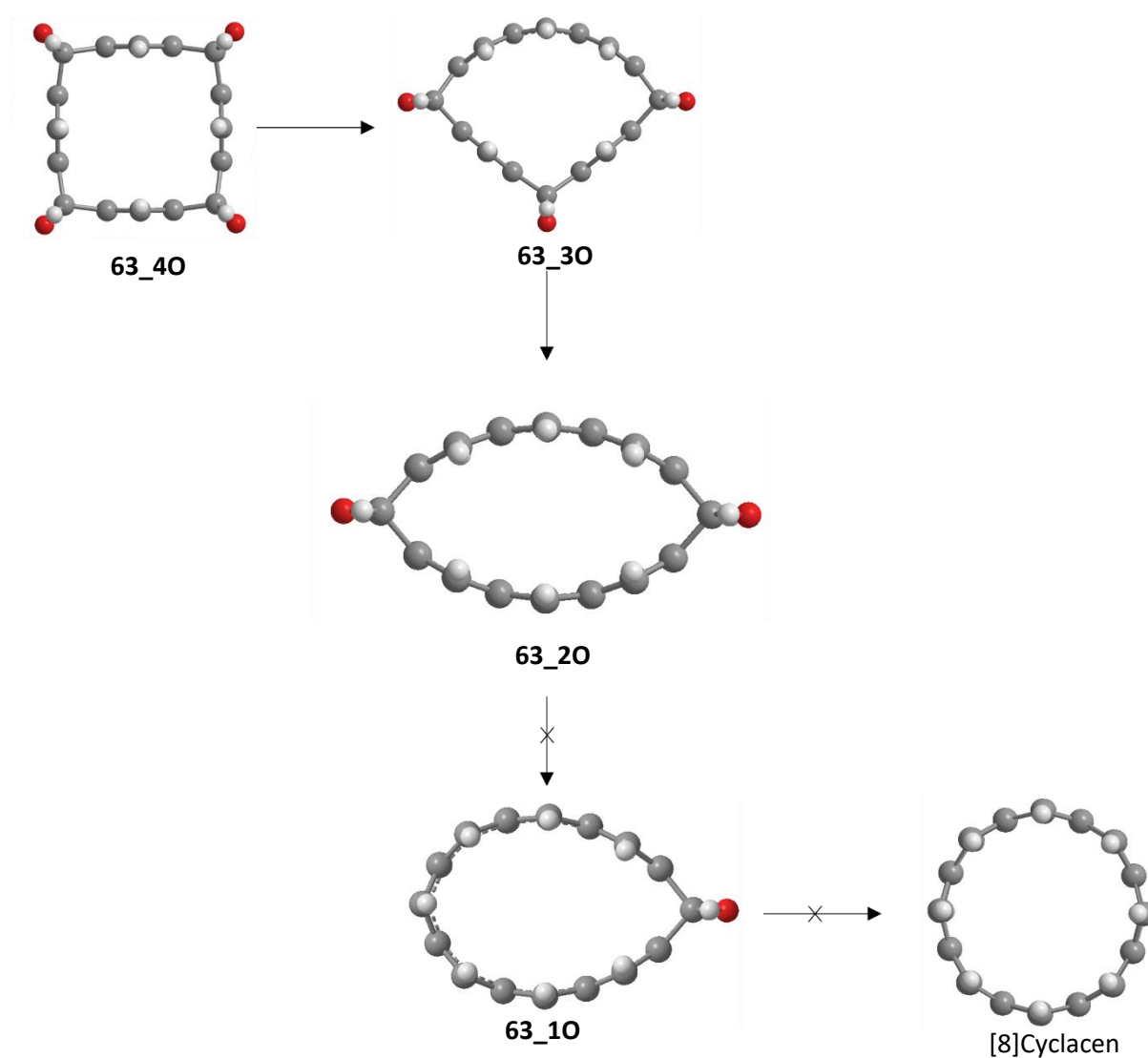
Das [8]Cyclacengerüst **63** wurde über eine vierfache Cycloaddition der bifunktionellen Zwischenstufe **62** hergestellt, welche eine Dien- und eine Dienophileinheit enthält (Schema 11a). Dazu wurde das Triflat **59** mit Tetrazin **60** umgesetzt, um das Isobenzofuranderivat **61** herzustellen, welches nach Zugabe einer Fluoridquelle zum Arin **62** umgesetzt werden konnte. Ausgehend von Triflat **59** betrug die Gesamtausbeute der „Eintopfreaktion“ zur Synthese von **63** 5%.^[121]

Das [10]Cyclacengerüst **68** wurde über mehrere Stufen aus dem Diepoxyanthracen **30** hergestellt (Schema 11b). Die Cycloaddition zwischen zwei Äquivalenten des Bistriflates **65** und einem Äquivalent des Benzodifurans **64**, welches über die Reaktion von **30** und **60** generiert wurde, produzierte vier Isomere *anti*-**66a/b** und *syn*-**66a/b** in einer Gesamtausbeute von 43 %. Nach der Zugabe von CsF wurde das Gemisch der beiden Regioisomere *syn*-**66a** und *syn*-**66b** mit Benzodifuran **64** umgesetzt, um Verbindung **68** in einer Ausbeute von 15 % zu erhalten.^[121]

Über STM- und AFM-Messtechnik wurden die Vorstufen **63** und **68** auf einer Cu(111)-Oberfläche schrittweise desoxygeniert und charakterisiert.^[121] Nachdem eine Desoxygenierung von **63** und **68** über STM stattfand, ergaben die AFM-Aufnahmen, dass das erste und das zweite Sauerstoffatom erfolgreich entfernt werden konnte. Für die Vorstufe **63** konnten die teilweise aromatisierten Produkte **63_30** und **63_20** erhalten werden (Schema 12). Weitere Versuche, das dritte Sauerstoffatom aus der Vorstufe **63_20** zu entfernen, führten zu einer Zersetzung des Moleküls.^[121] Rechnungen der Autoren mit der Dichtefunktionaltheorie legen nahe, dass die Energie zur Desoxygenierung umso höher ist, je weniger Sauerstoffatome in den Substraten vorhanden sind.^[121] Die Rechnungen suggerieren jedoch, dass es im Fall von größeren Vorstufen möglich sein sollte, Cyclacene durch Desoxygenierung zu erzeugen.^[121]



Schema 11. a) Synthese von Tetraepoxycyclacenen **63**; b) Synthese von Tetraepoxycyclacenen **68**.^[121]



Schema 12. Schematische Darstellung der schrittweisen Desoxygenierung des Makrocyclus **63** auf einer Cu(111)-Oberfläche. Nur das erste und das zweite Sauerstoffatom konnten entfernt werden, um **63_30** und **63_20** zu erzeugen. **63_10** und [8]Cyclacene konnten nicht auf der Oberfläche nachgewiesen werden.^[121]

2.1.3.5 Beiträge der Arbeitsgruppe Itami und der Arbeitsgruppe Chi: Synthese von mehrfach benzanellierten Cyclacenen

Die beiden Arbeitsgruppen Chi^[114] und Itami^[115] haben von der Synthese, Isolation und Charakterisierung der CNBs **69** und **70** berichtet, welche benzanellierte 18-gliedrige und zwölfgliedrige Cyclacenderivate sind (Abbildung 16). Um die geringe vorhergesagte Singulett-Triplett-Energiedifferenz von $[n]$ Cyclacenen zu überwinden, wurden sechsgliedrige Ringe am Cyclacenenrand anelliert. Verbindung **69** enthält insgesamt 18 und Verbindung **70** zwölf aromatische Sextette.

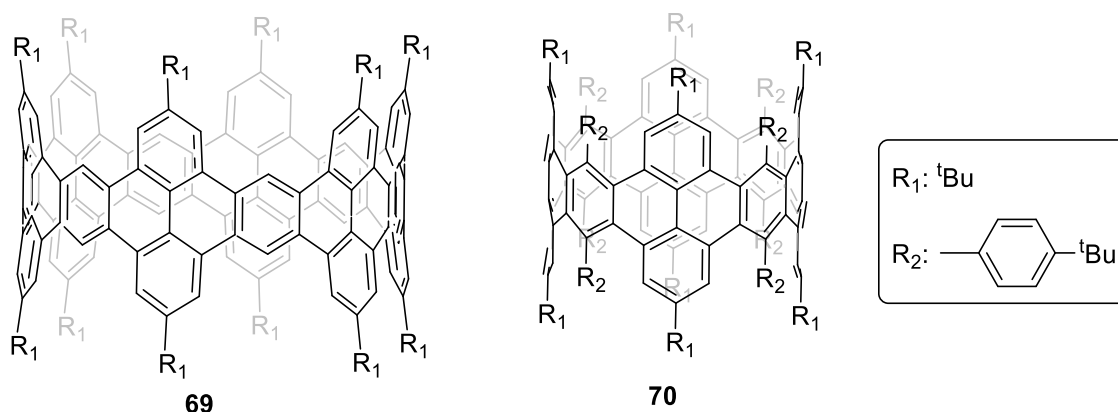
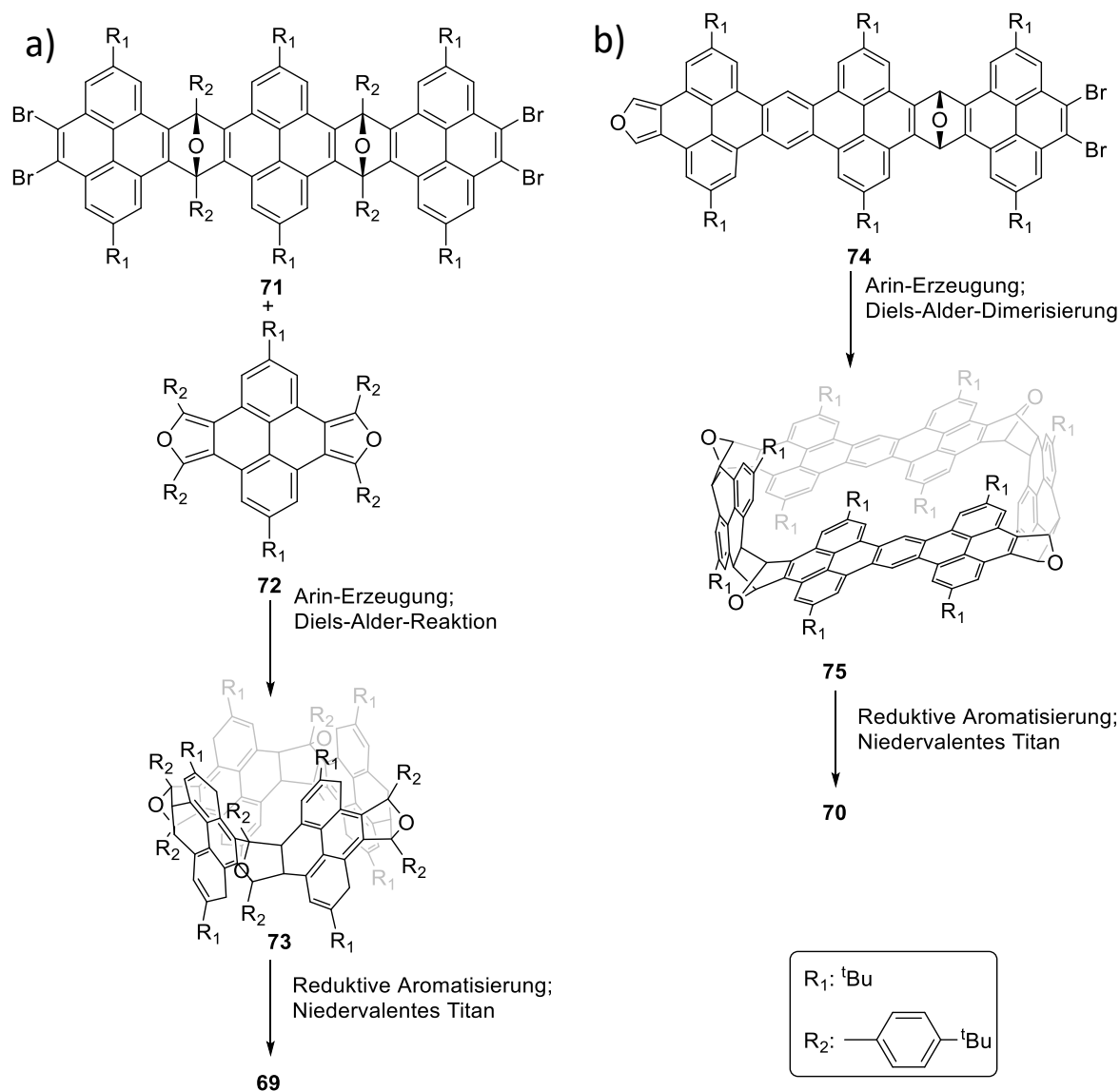


Abbildung 16. Die CNBs **69** und **70**, welche durch Itami et al. bzw. Chi et al. synthetisiert werden konnten.^[114,115]

Bei den Syntheserouten, die zu den CNBs **69** und **70** führen, wurden Diels-Alder-Reaktionen von Furan oder Furanderivaten mit Arinen eingesetzt (Schema 13). Bei der Syntheseroute von Chi wurde das Bissarin, welches aus **71** erzeugt wurde, mit **72** umgesetzt, um die CNB-Vorstufe **73** herzustellen.^[114] Verbindung **73** wurde reduktiv aromatisiert, um das CNB **69** über diese beiden Schritte in einer Gesamtausbeute von 0.32 % zu erhalten. Itamis Arbeitsgruppe verwendete, ebenso wie Chi, das Bis(tert-butyl)tetrabrompyren als Ausgangsmaterial und setzte dieses mit Furan um, um die gewinkelte Verbindung **74** zu erhalten.^[115] Die Dimerisierung von **74** zu **75** war nur in Anwesenheit von Hexafluorbenzol als Templat möglich. Verbindung **75** wurde mit niedervalentem Titan zum CNB **70** reduziert. Die Gesamtausbeute von **70** betrug 5.4 % über diese beiden Schritte.

Über die Benzanellierung am Rand des Cyclacens konnten die CNBs **69** und **70** als stabile Verbindungen isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse der CNBs zeigen Durchmesser von 1.4 nm für **69** und 0.92 nm für **70**. Rechnungen zufolge ist der Triplett-Zustand von **69** 70.5 kcal mol⁻¹ oberhalb des Singulettzustandes (B3LYP/6-31G*^[122]). Bei [18]Cyclacens erwartet man gemäß computerchemischen Rechnungen eine geringere Singulett-Triplett-Energiedifferenz (Abbildung 14).



Schema 13. a) Synthese des CNB **69**; b) Synthese des CNB **70**.^[114,115]

Im Abschnitt 2.1.4 wurde beschrieben, dass Acene, die um eine Pyreneinheit erweitert wurden, elektronisch isoliert sind, was von gewinkelten Acen- und Pyreneinheiten in CNBs auch erwartet werden kann. Die Stabilität, die hohe Singulett-Triplett-Energiedifferenz und die Clar-Elektronensextettregel geben Hinweise darauf, dass die Acen- und Pyreneinheiten in **69** und **70** isoliert sind.^[114,115] Das UV/Vis-Spektrum von CNB **69** ist im Gegensatz zu der Substruktur **76** nur leicht bathochrom verschoben und die entsprechenden NICS(0)-Werte von **69'** ($R_1, R_2 = \text{H}$) sind weitere Hinweise für die fehlende elektronische Wechselwirkung zwischen den Acen- und Pyreneinheiten (Abbildung 17).^[114,115]

Der nächste Schritt um die faszinierenden Eigenschaften der zigzag-CNTs besser zu verstehen, besteht darin, ein substituiertes Cyclacen oder Cyclacen selbst herzustellen.

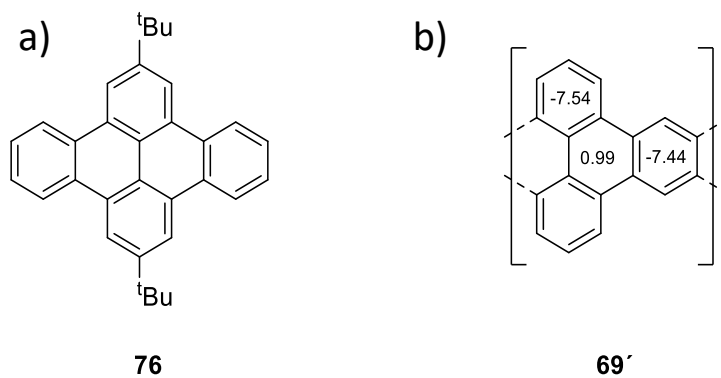


Abbildung 17. a) Strukturformel von **76**, welches eine Substruktur von **69** darstellt; b) NICS(0)-Werte der Ringzentren von CNB **69'** ($R_1, R_2 = H$), berechnet mit dem GIAO B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)-Theorieniveau.^[114,115]

3 Zielsetzung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese von [13]Acen, welches in einer Matrix oder mittels Oberflächenchemie untersucht werden sollte. Über UV/Vis/NIR-Spektroskopie, AFM und STM-Untersuchungen können dann wichtige Erkenntnisse über den elektronischen Grundzustand oder über den HOMO-LUMO-Abstand gewonnen werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, [n]Cyclacengerüste verschiedener Größe ($n = 8, 11, 12$) herzustellen, um diese anschließend zu aromatisieren. Zuletzt sollten Vorstufen zu Periacenen synthetisiert werden.

Wie im ersten Absatz beschrieben, sind längere Acene aufgrund ihrer geringen Singulett-Triplett-Energiedifferenz reaktive Spezies, welche nur bei tiefen Temperaturen in einer Matrix oder mittels Oberflächenchemie synthetisiert und untersucht werden können. In deren Synthesestrategien^[6,13] wird deshalb das π -System durch Schutzgruppen unterbrochen, um im letzten Schritt eine Aromatisierung durch Entfernung der Schutzgruppen herbeizuführen. Cyclacene haben im Vergleich zu den Acenen kein Clar-Sextett und sind zusätzlich noch gespannt, was mit einer Erhöhung der Reaktivität einhergeht.^[19] Mit steigendem n sinkt zwar die Ringspannung, was zu ungespannteren [n]Cyclacenen führt, jedoch sinkt bei steigendem n auch die Singulett-Triplett-Energiedifferenz was mit einer erhöhten Reaktivität einhergeht. Daher muss ein Kompromiss in der Cyclacenlänge gefunden werden. So lassen sich in der Literatur Synthesen für Cyclacengerüste verschiedener Größe finden mit $n = 8$ ^[108,113,121], 10 ^[121], 12 ^[107,114], 18 ^[115]. Der Einbau von gewinkelten Bausteinen zu einem teilweise gesättigten Cyclacengerüst mit anschließender Aromatisierung stellt eine gängige Strategie zum Aufbau Makrocyclen dar.^[19,23]

In einigen Acensynthesen wurden die Acengerüste zunächst über das gewinkelte Dien **4** aufgebaut um später eine Aromatisierung herbeizuführen.^[6,7,10–12] Badjić et al. stellten 2019 die gewinkelte Dienophilvorstufe **77** dar, welche wie das Dien **4** über eine Ethenobrücke verfügt (Abbildung 18).^[123]

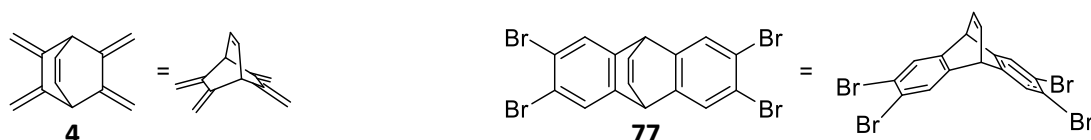
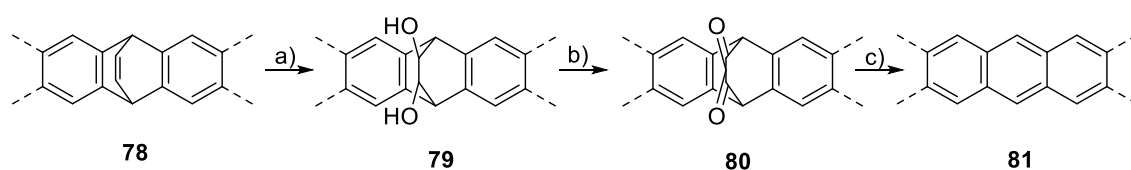


Abbildung 18. Strukturformeln von **4** und **77** welche in der Acen- und Cyclacensynthese zum Einsatz kommen sollen.

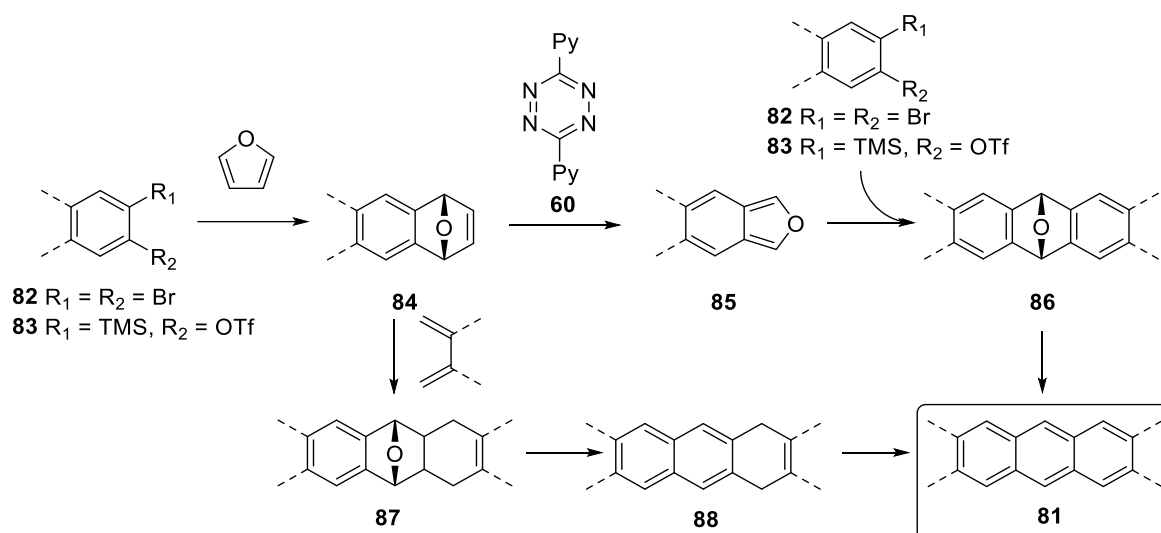
In dieser Arbeit sollen durch Diels-Alder-Reaktionen das Dien **4** und die Dienophilvorstufe **77** in Cyclacen- und Acengerüste eingebaut werden. Sind die Bausteine **4** und **77** in das entsprechende Zielmolekül **78** eingebaut, kann es über Diol **79** zu α -Diketon **80** oxidiert werden (Schema 14). Im letzten Reaktionsschritt kann α -Diketon **80** bei tiefer Temperatur in eine Matrix eingebaut werden, um über eine Belichtung die aromatische Verbindung **81** unter CO-Abspaltung zu generieren.



Schema 14. Allgemeines Schema, um die Ethenobrücke in **78** in die photochemische Schutzgruppe in **80** zu überführen, um diese anschließend unter Belichtung und CO-Abspaltung zu entfernen. a) Oxidation zum Diol; b) Oxidation zum α -Diketon; c) Decarbonylierung.

Die Verwendung dieser photochemischen Schutzgruppe bietet einige Vorteile in der Synthese höherer Acene. Die Acenvorstufen sind stabil, löslich und die Belichtung läuft in hohen Ausbeuten ab. Die Stabilität der Acenvorstufen beruht auf der Unterbrechung des konjugierten π -Systems.

In dieser Arbeit sollen außerdem Cyclacen- und Acengerüste über Reaktionsprodukte von Furan mit Arinen und deren Folgereaktionen aufgebaut werden (Schema 15). Hierbei kann ein Arin beispielsweise aus einem Dibromaryl **82** oder aus einem Aromaten mit einer benachbarten TMS- und OTf-Gruppe **83** als Ausgangsverbindung erzeugt und in situ mit Furan umgesetzt werden (Schema 15). Im nächsten Schritt kann das Furanaddukt **84** zu einem Isobenzofuran **85** umgesetzt werden, beispielsweise durch die Reaktion mit 3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazin (**60**).^[13,115,121] Das Isobenzofuran **85** kann danach mit einem Arin umgesetzt werden, um die gekrümmte Verbindung **86** zu erzeugen. Der Ether **86** kann desoxygeniert werden, um Verbindung **81** zu generieren. Das Furanaddukt **84** kann aber auch mit einem Dien umgesetzt werden, um das gekrümmte Reaktionsprodukt **87** zu erzeugen. Verbindung **87** kann dehydratisiert werden, um **88** zu erzeugen. Durch eine Dehydrierung mit beispielsweise DDQ, Chloranil oder einem Palladiumkatalysator mit einem Transferhydrierungsreagenz kann dann Verbindung **88** zu **81** aromatisiert werden.



Schema 15. Allgemeines Schema zur Reaktion von Furan mit Arinen und deren Folgereaktionen, um Acene und Makrocyclen aufzubauen.

In der Literatur konnten einige Acengerüste und Makrocyclen über Isobenzofuran-Zwischenstufen hergestellt werden. So konnten Moresco et al. ein Dodecacengerüst über Diels-Alder-Reaktionen zwischen Arinen und Isobenzofuranen aufbauen.^[13] Um den Makrocyclen **56** aufzubauen, dimerisierten Schlüter et al. den Baustein **55**, welcher ein Isobenzofuran und eine Dienophil enthält (Abschnitt 2.1.3.3, Schema 10).^[124] Peña et al. konnten ebenfalls [8]Cyclacen- und [10]Cyclacengerüste über Diels-Alder-Reaktionen zwischen Arinen und Isobenzofuranen (Abschnitt 2.1.3.4, Schema 11) herstellen.^[121] Itami et al.^[115] und Chi et al.^[114] konnten ebenfalls über Isobenzofurane Makrocyclen aufbauen (Abschnitt 2.1.3.5, Schema 13).

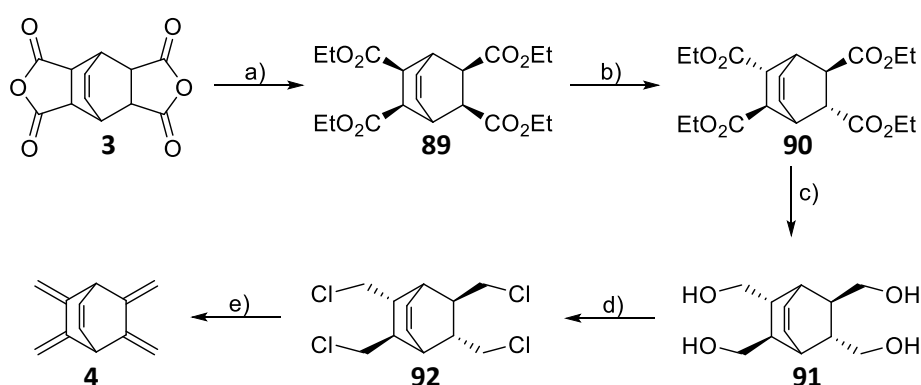
4 Synthese der Bausteine von Acengerüsten und Makrocyclen

In diesem Kapitel werden die Synthesen der einzelnen Bausteine beschrieben. Die Bausteine können über Diels-Alder-Reaktionen zu Acengerüsten oder Makrocyclen umgesetzt werden. Dafür müssen die Bausteine sich in ein Dien oder ein Dienophil überführen lassen können. Außerdem müssen die Bausteine funktionelle Gruppen haben, die sich in späteren Reaktionsschritten unter Aromatisierung entfernen lassen können.

4.1 Synthese von Dien 2,3,5,6-Tetramethylenbicyclo[2.2.2]oct-7-en (4)

Dien **4** wurde über eine fünfstufige Synthese, ausgehend von Bicyclo[2.2.2]oct-7-entetracarbonsäuredianhydrid (**3**), synthetisiert (Schema 16).^[125,126] Das Dianhydrid **3** wurde mit Ethanol in Toluol verestert, wobei der Katalysator *p*-TsOH zugesetzt wurde. Das durch die Veresterung freigesetzte Wasser wurde mithilfe eines Soxhlet-Extraktors an ein Molsieb mit der Porengröße 3 Å gebunden, welches alle 24 h ausgetauscht wurde. Der all-*cis*-Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraethylester (**89**) wurde nach einer Reaktionszeit von insgesamt 72 h in einer Ausbeute von 80 % isoliert. Eine anschließende Isomerisierung mittels K₂CO₃ in siedendem Ethanol führte zum all-*trans*-Ester (**90**). Aufgrund unvollständiger Isomerisierung konnte das Produkt nicht als Reinsubstanz isoliert werden, sondern lag als Isomergemisch (ca. 20 % **89** und 80 % **90**) vor. Das Isomergemisch wurde mit LiAlH₄ in absolutem THF zum Tetraalkohol **91** umgesetzt. Nach 96 h wurde die Reaktion aufgearbeitet. Das Produkt wurde über Kieselgel filtriert und anschließend mit heißem Ethanol extrahiert, um **91** in einer Ausbeute von 80 % zu erhalten. Der Tetraalkohol wurde für 12 h mit einer Lösung aus SOCl₂ in trockenem Pyridin bei 80 °C erwärmt, um das Produkt **92** in einer Ausbeute von 37 % zu erhalten. Anschließend wurde **92** mit *t*-BuOK in trockenem THF über 72 h bei 70 °C umgesetzt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte über eine kurze, mit desaktiviertem Aluminiumoxid befüllte Chromatographiesäule mit *n*-Pentan als Laufmittel. Das Produkt **4** wurde in einer Ausbeute von 65 % erhalten.

Das Dien **4** ist eine farblose, kristalline Substanz und ist im Kühlschrank mehrere Wochen lagerbar, Zersetzung macht sich durch eine graduelle Gelbverfärbung bemerkbar. Das Produkt wurde nach langer Lagerung vor jeder Synthese über desaktiviertem Aluminiumoxid mit *n*-Pentan als Laufmittel aufgereinigt.



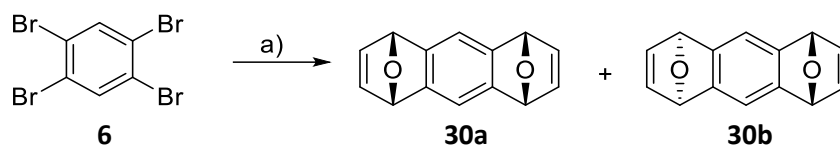
Schema 16. Synthese des Diens **4**. a) Toluol, EtOH, *p*-TsOH, 72 h Reflux, 80 %; b) K₂CO₃, EtOH, 48 h Reflux, 80 %; c) LiAlH₄, THF, 96 h Reflux, 80 %; d) SOCl₂, Pyridin, 12 h Reflux, 37 %; e) *t*-BuOK, THF, 72 h Reflux, 65 %.

4.2 Synthese von Dienophilen und möglichen Dienophilvorstufen

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese von Dienophilen beschrieben. Bei den Bausteinen handelt es sich um Moleküle mit isolierten Doppelbindungen wie beispielsweise **30a** (Schema 17). Des Weiteren kamen Arinvorstufen als Bausteine zum Einsatz, aus welchen in situ Arine gebildet wurden, die als Dienophile eingesetzt wurden. Dazu zählen Dibromaryle wie **94** (Schema 18) und TMS-Triflate wie **95** (Schema 19).

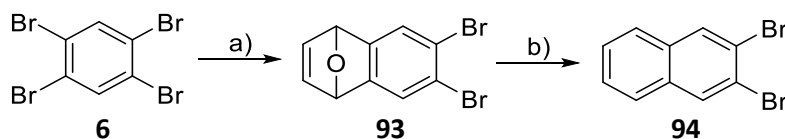
Synthese von *syn*-1,4:5,8-Diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen (**30a**)

Als Dienophil wurde *syn*-1,4:5,8-Diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen (**30a**) verwendet, dessen Synthese analog zur Vorschrift von Hart et al. durchgeführt wurde (Schema 17).^[127] Dazu wurde *n*-BuLi über einen Zeitraum von 2.5 h zu einer auf -25 °C abgekühlten Lösung aus 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**6**), Furan und trockenem Toluol hinzugetropft. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 12 h bei RT gerührt. Bei der Reaktion bildeten sich das *syn*-Isomer **30a** und das *anti*-Isomer **30b**, welche über Aluminiumoxid getrennt wurden. In einer Ausbeute von 21 % konnte das Dienophil **30a** erhalten werden.



Schema 17. a) *n*-BuLi, Furan, Toluol, erst 2.5 h -25 °C dann 12 h RT. Ausbeuten für **30a**: 21 % und **30b**: 24 %.

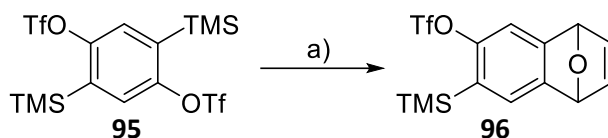
Ausgehend von Tetrabrombenzol (**6**) konnte 2,3-Dibromnaphthalin (**94**) hergestellt werden (Schema 18). Dazu wurden **6** und Furan in Toluol gelöst, auf -25 °C abgekühlt und über einen Zeitraum von 2 h *n*-BuLi hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde weiterhin für 1 h bei -25 °C gerührt und nach der Aufarbeitung wurde **93** in einer Ausbeute von 58 % erhalten. Nach einer Desoxygenierung von **93** konnte 2,3-Dibromnaphthalin (**94**) erhalten werden. Dazu wurde **93** in einer THF-Lösung zu einer Lösung aus THF, TiCl₄ und Zink langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch für 20 h bei 70 °C gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde **94** in einer Ausbeute von 88 % erhalten.



Schema 18. a) *n*-BuLi, Furan, *n*-Hexan, Toluol, -25 °C, 3 h, 58 %; b) TiCl₄, Zn, THF, 70 °C, 20 h, Reflux, 88 %.

Synthese von 7-(Trimethylsilyl)-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin-6-yl trifluormethansulfonat (**96**)

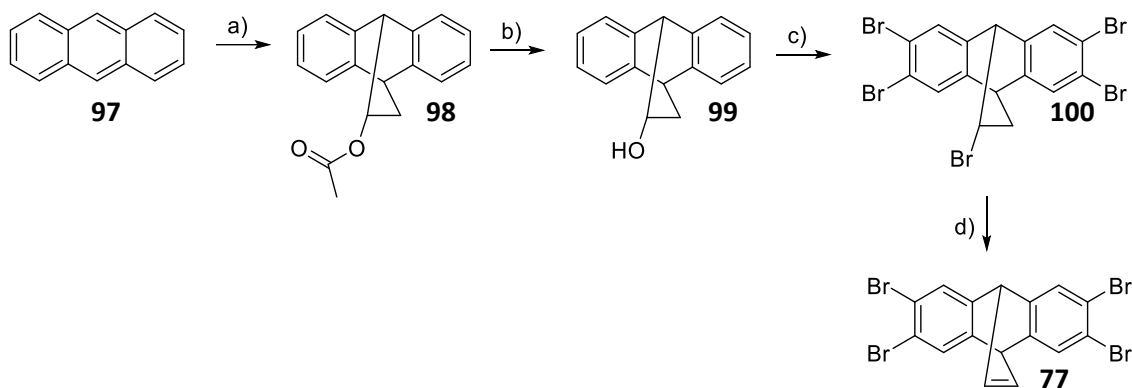
Die Synthese der Arinvorstufe **96** wurde analog zur Vorschrift von Krüger et al. durchgeführt (Schema 19).^[17] Nach der Zugabe der Fluoridquelle CsF bildete sich aus **95** ein Arin, welches mit Furan in einer Diels-Alder-Reaktion reagierte. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung wurde **96** in einer Ausbeute von 73 % erhalten.



Schema 19. a) Furan, CsF, MeCN, 45 °C, 1 h, 73 %.

Synthese von 2,3,6,7-Tetrabrom-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen

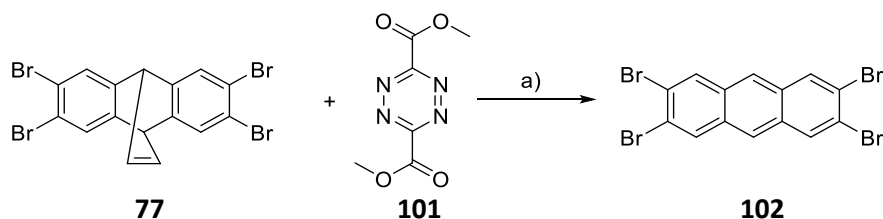
Die Synthese von **77** wurde analog zur Vorschrift von Badjic et al. durchgeführt.^[123] Verbindung **77** konnte ausgehend von Anthracen (**97**) in 4 Schritten in einer Gesamtausbeute von 36 % synthetisiert werden (Schema 20) und lässt sich in 2,3- und 6,7-Position durch Zugabe von Organolithium-Verbindungen in das entsprechende Arin überführen. Die Ethenobrücke kann sich durch Oxidation zum Diketon in eine photochemische Schutzgruppe überführen lassen. Verbindung **77** wurde zur Synthese von Acen- und Cyclacengerüsten eingesetzt (Abschnitt 5.2, 6.1, 6.3).



Schema 20. a) Autoklav: Vinylacetat, Toluol, 230 °C, 17 h, 98 %; b) NaOH, MeOH, THF, RT, 5 min, 88 %; c) Br₂, RT, 19 h, 46 %; d) *t*-BuOK, THF, RT, 17 h, 90 %.

Im ersten Schritt wurde Anthracen (**97**) mit Vinylacetat in einer Diels-Alder-Reaktion im Autoklav zu Verbindung **98** umgesetzt. Durch Zugabe einer NaOH-Lösung konnte **98** zu **99** umgesetzt werden. Verbindung **99** wurde mit Br₂ umgesetzt, um **100** zu erhalten. Während der Bromierung des Aromaten entsteht HBr, welches die Alkoholfunktion protoniert und anschließend durch ein Bromid substituiert.^[123] Im letzten Schritt kam es durch *t*-BuOK zu einer Eliminierung in **100**, und **77** wurde erhalten.

Für das in Schema 21 abgebildete 2,3,6,7-Tetrabromanthracen (**102**) lassen sich in der Literatur Synthesen finden, die weniger Schritte benötigen und mit insgesamt besseren Ausbeuten ablaufen.^[128,129] So konnten Mattay et al. ausgehend von Benzol, in einer vierstufigen Synthese **102** mit einer Gesamtausbeute von 38 % herstellen.^[129] Die hier beschriebene Syntheseroute (Schema 21) wurde ausgewählt, weil die Ausgangsverbindungen zur Verfügung standen und nur geringe Mengen von **102** benötigt wurden.

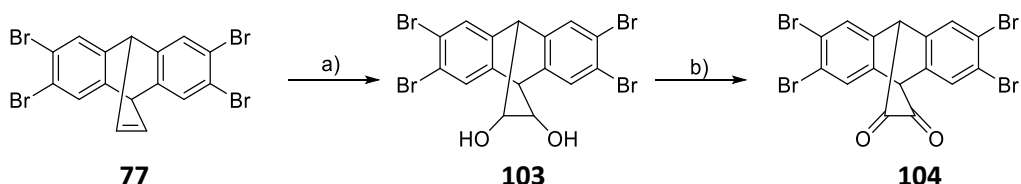


Schema 21. a) Dipentylether, 185 °C, 1.5 Minuten, 50 %.

Nachdem eine Lösung aus **77** und Dipentylether auf 185 °C erhitzt wurde, ist **101** dem Reaktionsgemisch hinzugegeben worden und es wurde für 1.5 Minuten bei 185 °C gerührt (Schema 21). Das Reaktionsgemisch wurde danach durch ein Eisbad auf 0 °C abgekühlt. 2,3,6,7-Tetrabromanthracen (**102**) sollte für die anschließende Reaktion zügig aufgebraucht werden, da es sich schnell zersetzt. Selbst als **102** unter einer Schutzatmosphäre für 14 Tage im Dunkeln bei -20 °C gelagert wurde, trat gemäß ¹H-NMR-Spektroskopie eine vollständige Zersetzung des Produktes ein. Wurde das Produkt aus Toluol umkristallisiert, traten in den ¹H-NMR-Spektren neue Signale auf. Daher wurde nach beendeter Reaktion das Reaktionsgemisch abfiltriert und mit DCM, EtOAc und *n*-Hexan gewaschen und unmittelbar für die nächste Synthese mit Verunreinigungen eingesetzt. Bei der Umsetzung von **102** zum [13]Acengerüst **159** (Abschnitt 5.2, Schema 49) konnte **159** säulenchromatographisch von Verunreinigungen abgetrennt werden.

In der Literatur wurden einige Acene hergestellt, indem ein α -Diketon belichtet wurde (Abschnitt 2.1). Das α -Diketon wurde dabei, ausgehend vom entsprechenden Alkohol durch Oxidation erhalten. Bei der Synthese von Nonacen^[7] und Undecacen^[6] wurden zwei Diole zur entsprechenden α -Diketon-Photovorstufe in einer Ausbeute von 12 % bzw. 8 % über eine Oxidation erhalten (Schema 1). Um die Gesamtausbeute zu erhöhen, könnten die Acenbausteine zunächst zum α -Diketon oxidiert werden, um die Oxidationsprodukte anschließend durch Diels-Alder-Reaktionen zu größeren Acenen aufzubauen. Da diese α -Diketone lichtempfindlich sind, über Säulenchromatographie über mehrere Fraktionen eluieren und somit schwer von Verunreinigungen zu trennen sind und mit nucleophilen Reagenzien wie *n*-BuLi, welches ein gängiges Reagenz zum Aufbau der Acengerüste darstellt, reagieren würden, müssen die α -Diketone geschützt werden.

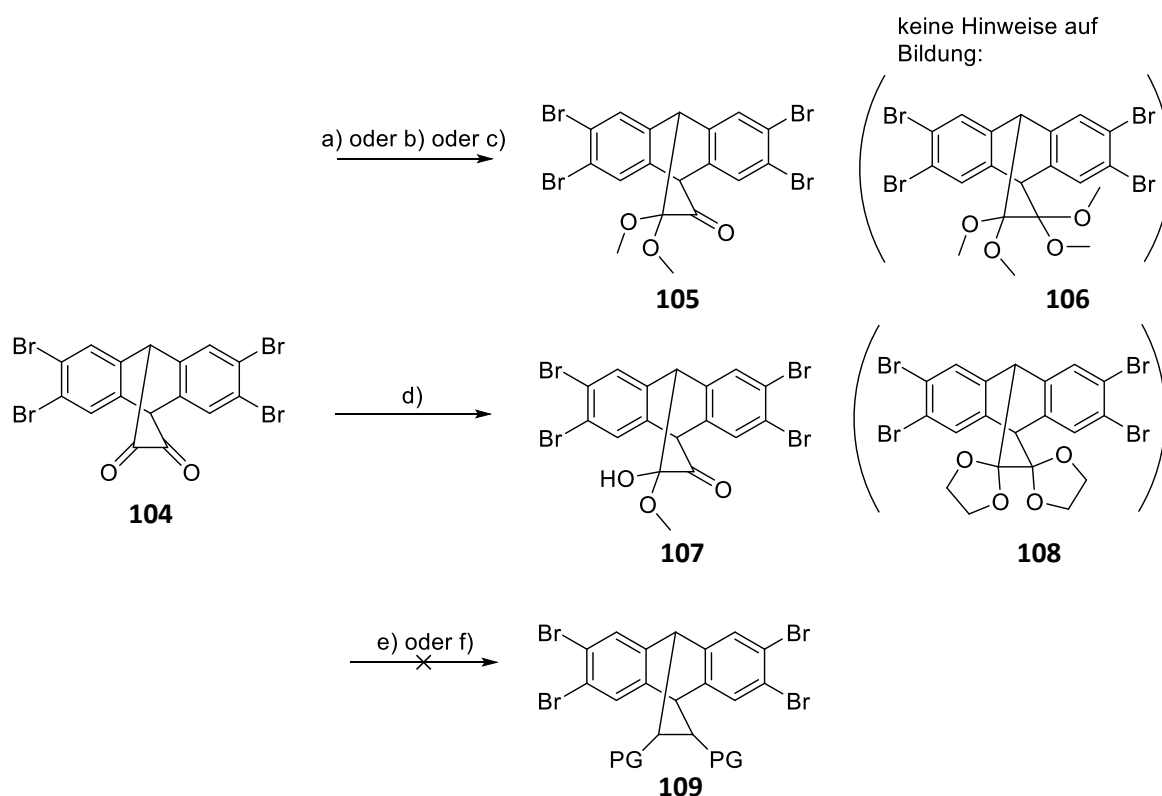
Ausgehend vom Tetrabromanthracen **77** wurde das α -Diketon **104** hergestellt (Schema 22). Dazu wurde **77** über eine Dihydroxylierung mit OsO₄ in einer Ausbeute von 90 % zum Diol **103** umgesetzt. Das Diol **103** wurde durch Swern-Oxidation in einer Ausbeute von 42 % in das α -Diketon **104** umgewandelt.



Schema 22. a) OsO₄, NMO, Aceton, H₂O, RT, 72 h, 90 %; b) TFAA, DMSO, DCM, -70 °C bis RT, über Nacht RT, 42 %.

Für Ketone gibt es eine Reihe von Schutzgruppen, wie beispielsweise acyclische Acetale, cyclische Acetale, Mono- und Dithioacetale, Hydrazone, Oxime und Cyanohydrine.^[130] Häufig werden Acetale verwendet, da diese eine hohe Beständigkeit gegenüber Basen, Reduktions- und Oxidationsmitteln aufweisen.^[130] Als erstes wurde **104** mit Orthoameisensäuretrimethylester und *p*-TsOH in MeOH bei

drei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten umgesetzt (Schema 23a-c). Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C und einer Reaktionsdauer von 5 h wurde **105** in einer Ausbeute von 16 % erhalten (Schema 23a). In Verbindung **105** wurde eine der beiden Carbonylgruppen zum Acetal umgewandelt. Die Ausbeute dieser Reaktion kann vermutlich durch Reaktionsoptimierung erhöht werden, da die Reaktion nur ein Mal im 20 mg Maßstab durchgeführt wurde. Wurde die Reaktion mit der gleichen Stöchiometrie der Reagenzien aber bei einer höheren Temperatur durchgeführt, sanken die Ausbeuten (Schema 23b-c). Bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C betrug die Ausbeute 8 % und bei 150 °C konnten nur Spuren von **105** nachgewiesen werden. Es gab keine Hinweise auf eine Bildung des vollständig geschützten Carbonyls **106**. Wurde **104** mit Camphersulfonsäure, Ethylenglycol in MeOH bei 120 °C für 3 h gerührt, kam es nur zur Bildung des Halbacetals **107** (Schema 23d). Es gab keine Hinweise auf die Bildung von **108**.

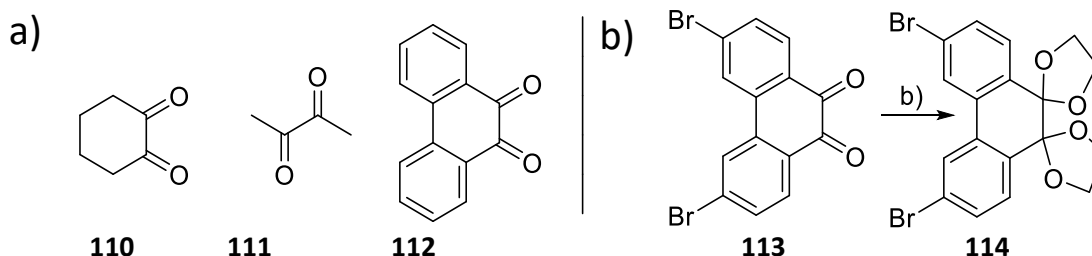


Schema 23. a) $\text{HC}(\text{OH})_3$, *p*-TsOH, MeOH, 80 °C, 5 h, 16 %; b) $\text{HC}(\text{OH})_3$, *p*-TsOH, MeOH, 100 °C, 5 h, 7 %; c) $\text{HC}(\text{OH})_3$, *p*-TsOH, MeOH, 150 °C, 20 h, Spuren; d) Camphersulfonsäure, Ethylenglycol, MeOH, 120 °C, 3 h; e) TMSOMe, TMSOTf, DCM, 1,2-Ethandiol, *trans*-1,2-Cyclohexandiol, 0 °C, 3 h; f) N,N-Dimethylhydrazin, EtOH, AcOH, 60 °C, 24 h.

Wurden NMR-Spektren von **107** vermessen, sind in den ^1H - und ^{13}C -Spektren zusätzlich Signale von **104** und MeOH zu sehen (Spektrenanhang, Abbildung 91 und Abbildung 92). Wurde ein ^1H -NMR-Spektrum derselben NMR-Probe nach einigen Stunden wieder vermessen, kam es zu einem Anstieg der Signalintensität von **104** und MeOH im Vergleich zu der Signalintensität von **107**. Folglich kam es bei Raumtemperatur zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dem Halbacetal und dem Keton.

In der Literatur ließen sich die α -Diketone **110**, **111** und **112** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und Schutzgruppen zu den entsprechenden 1,2-Diacetalen schützen (Schema 24a).^[131,132] Beispielsweise wurde **114** aus der Reaktion von **113** mit Ethylenglycol,

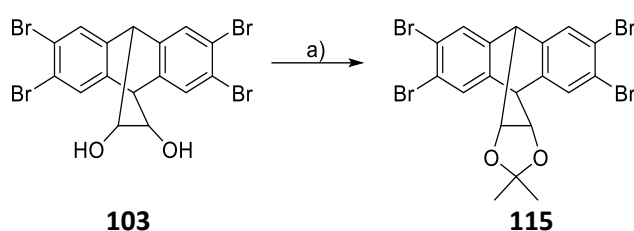
Camphersulfonsäure und MeOH bei 120 °C für 3 h in einer Ausbeute von 91-93 % erhalten (Schema 24b).^[132] Wurden die α -Diketone **110**, **111** und **112** zu den entsprechenden 1,2-Diacetalen umgesetzt, ordneten sich die Sauerstoffatome der Acetalgruppen so an, sodass die sterische Wechselwirkung minimiert wurde.^[131] Bei **106** und **108** ist das System vermutlich nicht flexibel genug, weshalb die Sauerstoffatome der Acetale im Vergleich zu **114** eine höhere sterische Abstoßung erfahren.



Schema 24. a) α -Diketone **110**, **111** und **112** konnten zu den entsprechenden 1,2-Diacetalen umgesetzt werden; b) Camphersulfonsäure, Ethylenglycol, MeOH, 120 °C, 3 h, 91-93 %.^[132]

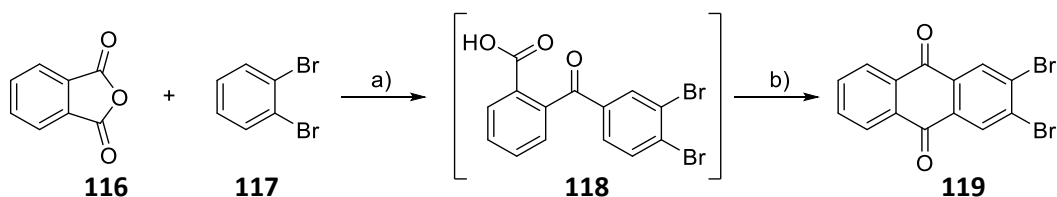
Gonzalez et al. beschrieben weitere Synthesen zur Bildung von 1,2-Diacetalen.^[133] Wurde **104** entsprechend mit TMSOMe, TMSOTf, 1,2-Ethandiol und *trans*-1,2-Cyclohexandiol in DCM für 3 h bei 0 °C gerührt, konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung nur Ausgangsverbindung **104** isoliert werden (Schema 23e). In einem weiteren Versuch, die Carbonylgruppen von **104** in Hydrazone zu überführen^[134], konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung kein Produkt isoliert werden, welches über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie auf eine Schützung hinwies (Schema 23f).

Da das Dicarboxyl **104** nicht vollständig geschützt werden konnte, wurde dessen Vorstufe, das Diol **103**, geschützt (Schema 25). Dazu wurde das Diol **103** mit 2,2-Dimethoxypropan und *p*-TsOH bei RT für 27 h gerührt, um das Acetal **115** in einer Ausbeute von 84 % zu erhalten. Es wurden keine weiteren Synthesen mit dem Baustein **115** unternommen.



Schema 25. a) 2,2-Dimethoxypropan, *p*-TsOH, RT, 27 h, 84 %.

Verbindung **119** könnte sich in 2,3-Position in ein Arin überführen lassen, was es zu einem möglichen Baustein in der Acensynthese macht (Schema 26). Verbindung **119** wurde analog zur Synthesevorschrift von Toyota et al. synthetisiert.^[135] Bei der Synthese entstanden Reaktionsprodukte mit ähnlichen R_f -Werten, welche erst nach drei aufeinanderfolgenden säulenchromatographischen Aufreinigungen von **119** abgetrennt wurden. Daher wurde nach säulenchromatographischen Aufreinigungen Verbindung **119** nur in einer Gesamtausbeute von 3 % isoliert.



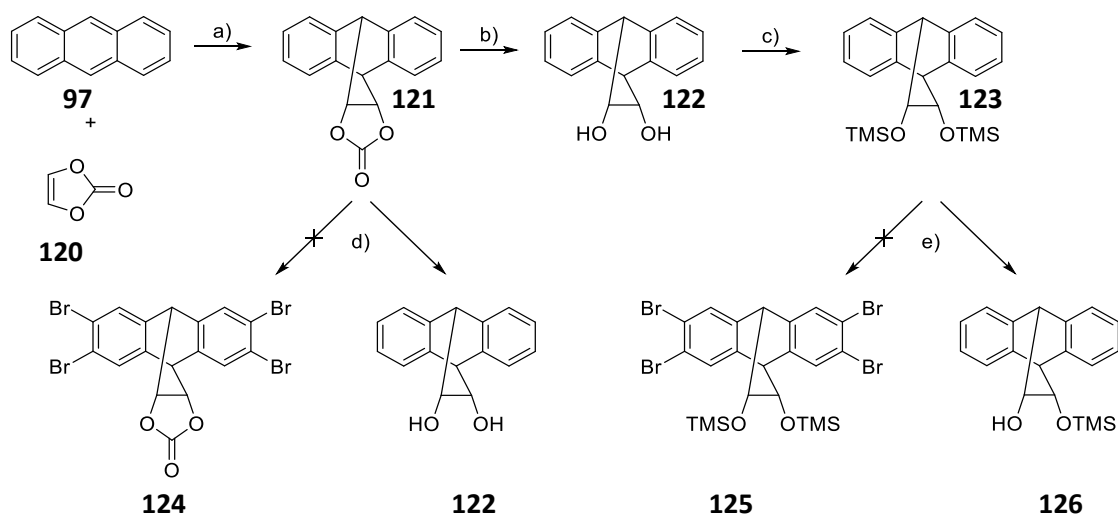
Schema 26. a) AlCl_3 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, dann $150\text{ }^\circ\text{C}$ 1.5 h; b) H_2SO_4 , $130\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h. Gesamtausbeute: 3 %.

Zunächst wurden **116** und **117** mit AlCl_3 in einer Friedel-Crafts-Acylierung zur Zwischenstufe **118** umgesetzt (Schema 26a). Das Produkt **118** wurde analog zur Literatur^[135] für die nächste Friedel-Crafts-Acylierung mit H_2SO_4 ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt, um **119** zu erhalten. Möglicherweise würde die Bildung von Reaktionsprodukten, die einen ähnlichen R_F -Wert wie **119** aufweisen, durch die Aufreinigung von **118** oder durch geringere Reaktionstemperaturen unterdrückt werden. Aufgrund der geringen Ausbeute wurden keine weiteren Reaktionen mit **119** durchgeführt.

Syntheseversuche von Anthracenderivaten **124**, **125** und **135**.

Im folgenden Abschnitt werden weitere Synthesen von Anthracenderivaten beschrieben, welche sich prinzipiell in 2,3- und 6,7-Position in Arine überführen lassen können. Die Synthese der Zielmoleküle **124**, **125** (Schema 27) und **135** (Schema 28). war nicht erfolgreich, wurde aber mit der Darstellung von **77** hinfällig.

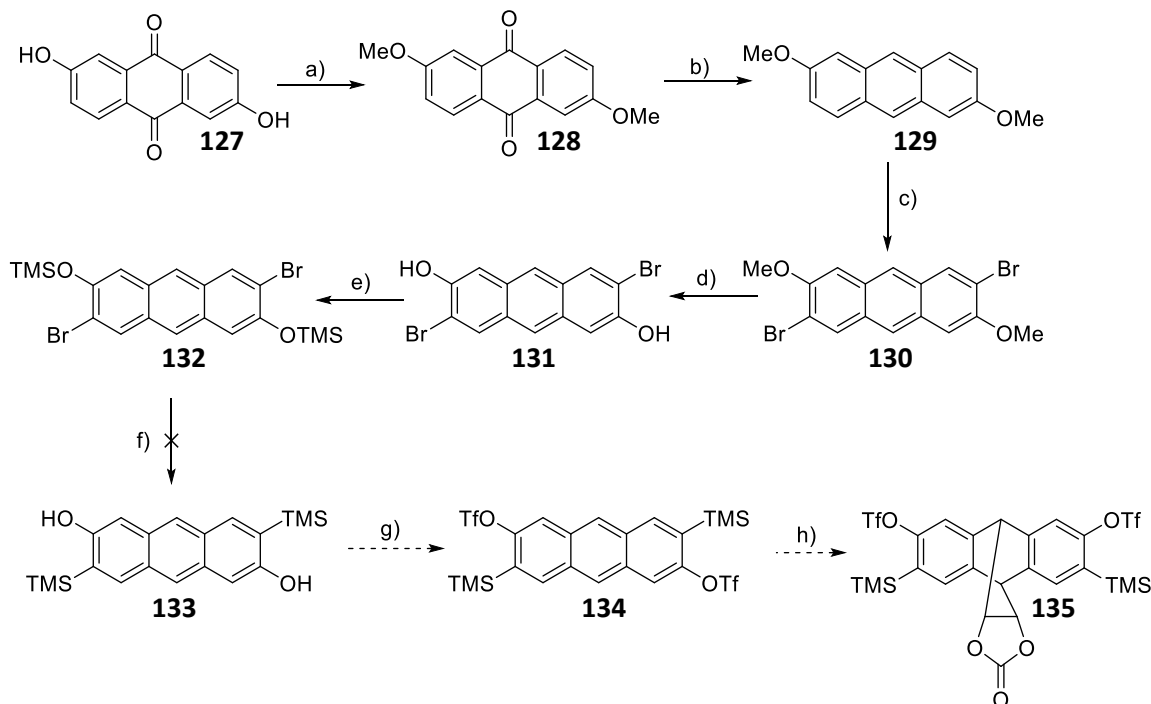
Zunächst wurde Anthracen (**97**) mit Vinylencarbonat (**120**) im Autoklav umgesetzt, um das Diels-Alder-Reaktionsprodukt **121** zu erhalten. Verbindung **121** wurde mit NaOH umgesetzt, um den Alkohol **122** zu erhalten. Mit TMSCl wurde **122** zu Silylether **123** geschützt (Schema 27a-c). Im ersten Bromierungsversuch wurde **121** mit NBS und Br_2 in MeCN umgesetzt. Dabei wurde statt **124** das Produkt **122** gebildet (Schema 27d). Im zweiten Bromierungsversuch wurde der TMS-geschützte Alkohol **123** mit Br_2 und Fe -Pulver umgesetzt. Hierbei kam es statt zur Bildung des Bromierungsproduktes **125** zur Bildung von **126**, wobei es zur Abspaltung einer TMS-Gruppe gekommen ist (Schema 27e). Bei Bromierungen von Aromaten kommt es zur Bildung von HBr , welches die TMS-Gruppe entschützt haben könnte. Die TMS-Gruppe stellt im Gegensatz zu anderen gängigen Silyl-Schutzgruppen die labilste Gruppe dar.^[130] Möglicherweise wäre die Bromierung bei der Verwendung einer stabilen Silyl-Schutzgruppe erfolgreich.



Schema 27. a) Autoklav: Vinylencarbonat, Toluol, $170\text{ }^\circ\text{C}$, 8 d, 60 %; b) NaOH , Dioxan, Reflux, 2 h, 89 %; c) TMSCl , NEt_3 , DCM , RT, 6 d, 63 %; d) NBS , Br_2 , MeCN , RT, 5 d; e) Br_2 , Fe -Pulver, DCM , Reflux, 2 h.

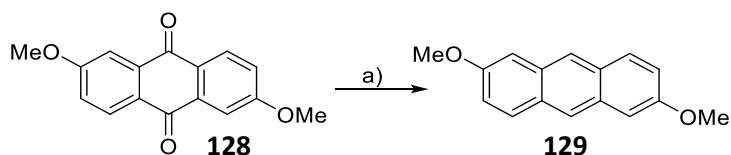
Syntheseversuch von 3,6-Bis(trimethylsilyl)anthracen-2,7-diyl bis(trifluormethansulfonat)

Verbindung **134** würde einen Baustein für die Acensynthese darstellen (Schema 28). Über eine Diels-Alder-Reaktion mit beispielsweise Vinylencarbonat würde man Verbindung **134** in den gewinkelten Baustein **135** überführen, welcher für die Makrocyclus-Synthese von Interesse wäre. In Schema 28 ist die geplante Syntheseroute für **134** und **135** dargestellt, wobei die Synthese nur bis zu Verbindung **132** erfolgen konnte.



Schema 28. a) K_2CO_3 , DMS, Aceton, Reflux, 3 d; b) $NaBH_4$, Isopropanol, Reflux, 24 h, 45 % Gesamtausbeute für a) und b); c) *sec*-BuLi, $(BrCl_2)_2$, THF, $-20\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h 54 %; d) HBr, HOAc, Reflux, 24 h, 24 %; e) HMDS, THF, Reflux, 17 h, quant.; f) *n*-BuLi, Toluol, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h, dann über Nacht RT.

Das Anthrachinon **127** wurde im ersten Schritt mit Dimethylsulfat zu **128** methyliert und im zweiten Schritt mit $NaBH_4$ zum Anthracenderivat **129** reduziert (Schema 28a, b). Die Gesamtausbeute für diese beiden Schritte betrug 45 %. Wurde die Reduktion hingegen mit Zn in HOAc gemäß der Literatur^[136] durchgeführt, betrug hier die Gesamtausbeute von **127** zu **129** nur 24 % (Schema 29). Die Reduktion der Carbonylgruppen mit $NaBH_4$ in Isopropanol lieferte folglich bessere Ausbeuten als die Reduktion mit Zn in HOAc.

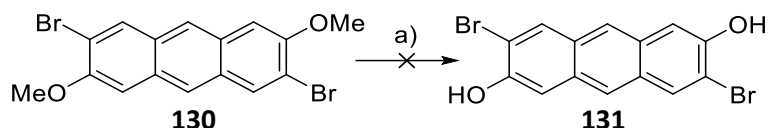


Schema 29. a) Zn, HOAc, Reflux, 24 h, 24 % Gesamtausbeute für die Reaktionen von **127** zu **129**.

Um Verbindung **130** zu erhalten, wurde **129** zunächst mit einem Lithiumorganyl umgesetzt und anschließend mit $(BrCl_2)_2$ bromiert (Schema 28c). Wurde die Synthese gemäß Takimiya et al. durchgeführt^[137], konnte nach der Aufarbeitung ein Gemisch aus dem Edukt **129** und dem Produkt **130** erhalten werden, welches sich nicht durch säulenchromatographische Aufreinigung auftrennen ließ. Nach einigen Optimierungsversuchen wurde Verbindung **130** isoliert. Dabei trugen der Tausch

von *n*-BuLi mit *sec*-BuLi, eine tiefere Reaktionstemperatur und die schrittweise Zugabe des Lithiumorganyls (siehe Versuchsdurchführung, Abschnitt 9.4.1) zum Erfolg der Reaktion bei.

Die Entschützung von Verbindung **130** zum Alkohol **131** wurde analog zur Literatur^[138] mit HBr und HOAc durchgeführt und verlief mit einer Ausbeute von nur 24 % (Schema 28d). Mit Optimierungen der Reaktion und der Aufarbeitung wäre eine höhere Ausbeute zu erwarten. Wurde die Reaktion analog zur Vorschrift von Takimiya et al.^[137] mit BBr₃ zur Entschützung durchgeführt, konnte Verbindung **131** nicht nachgewiesen werden (Schema 30).



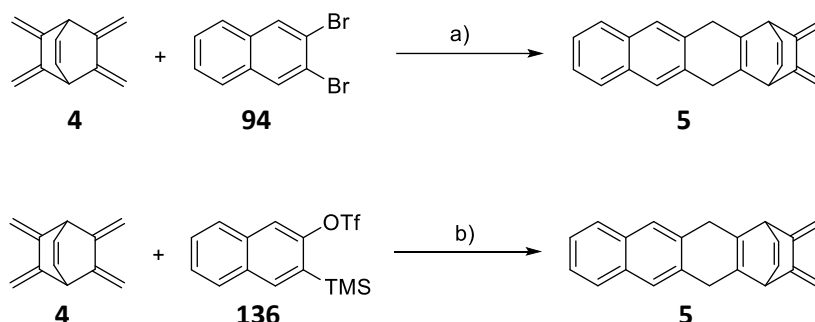
Schema 30. Eine Entschützung von **130** mit BBr₃ lieferte nicht das Produkt **131**. a) DCM, 0 °C, dann BBr₃, danach Reflux 13 h.

Die Schützung des Alkohols **131** mit HMDS zu **132** lief quantitativ ab (Schema 28e). Die Reaktion von **132** zu **133** würde über eine Retro-Brook-Umlagerung ablaufen (Schema 28f). Die Reaktion wurde analog zur Reaktion an Benzol- und Naphthalinderivaten durchgeführt.^[139] Verbindung **132** wurde dabei in Toluol gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Es wurde langsam *n*-BuLi hinzugetropft, die Reaktion für 1 h bei -78 °C gerührt und anschließend Methanol hinzugegeben. Nach der Zugabe von Wasser wurden die Phasen getrennt und das organische Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es blieb ein schwarzer Rückstand übrig, welcher sich nicht in Chloroform löste. Da die Synthese im kleinen Maßstab durchgeführt wurde, stellte die Einhaltung der Stöchiometrie eine Herausforderung dar. Möglicherweise hatte ein Überschuss an *n*-BuLi den Misserfolg der Reaktion zur Folge. Um Verbindung **134** zu erhalten, müsste **133** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt werden (Schema 28g). Im letzten Schritt hätte eine Diels-Alder-Reaktion von **134** und Vinylencarbonat (**120**) Verbindung **135** liefern können (Schema 28h).

4.3 Cycloadditionsprodukte aus Dien 4 und Dienophilen

Cycloadditionsprodukte aus Dien 4 und Naphthalinderivaten 94 und 136

Über zwei verschiedene Syntheserouten wurde der Acenbaustein **5** in ähnlich guten Ausbeuten erhalten (Schema 31). Verbindung **5** ließ sich entweder über 2,3-Dibromnaphthalin (**94**) oder über Triflat **136** herstellen. Da beide Synthesen ähnliche Ausbeuten lieferten, wurde die Synthese über 2,3-Dibromnaphthalin (**94**) bevorzugt, da dessen Synthese über weniger Syntheseschritte abläuft. Bei der Synthese mit 2,3-Dibromnaphthalin (**94**) als Ausgangsverbindung sank die prozentuale Ausbeute, je größer die Ansatzgröße war. Wurde eine Ansatzgröße von 1.5 g der Verbindung **94** verwendet, betrug die Ausbeute 37 %. Wurde die Ansatzgröße auf 2.5 g von Verbindung **94** hochskaliert, sank die Ausbeute auf 23 %.

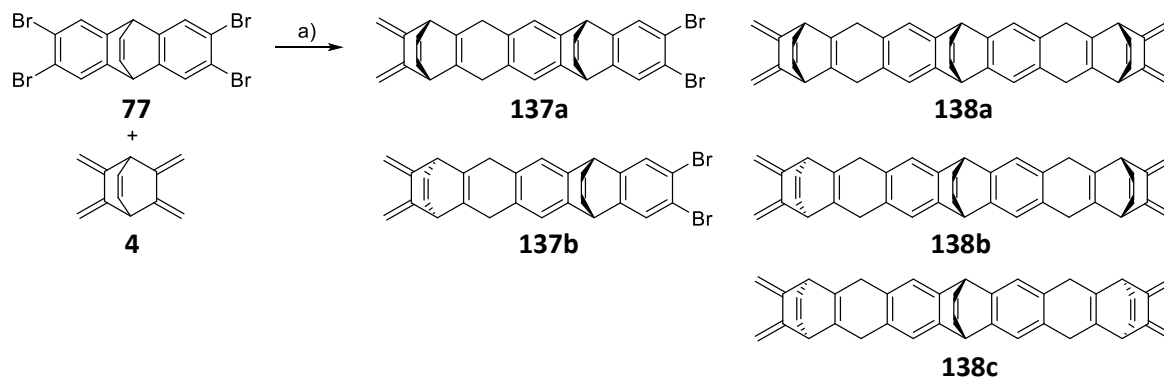


Schema 31. a) *n*-BuLi, Toluol, -60 °C, 3 h, 37 %; b) CsF, DCM, MeCN, 50 °C, 48 h, 40 %.

Cycloadditionsprodukt aus Dien 4 und Anthracenderivat 77

Bei der Umsetzung einer äquimolaren Menge von **4** und **77** mit *n*-BuLi kam es zur Bildung von fünf verschiedenen Cycloadditionsprodukten (Schema 32). Verbindungen **137a** und **137b** resultierten aus einer Diels-Alder-Reaktion aus einem Äquivalent **4** und einem Äquivalent des aus **77** in situ gebildeten Arins, Verbindungen **138a-138c** entstanden aus dem entsprechenden Bissarin. Für die Synthese eines Makrocyclus wären Verbindungen **137a** und **138a** von Interesse.

Verbindungen **137a** und **137b** konnten über präparative Säulenchromatographie von **138a**, **138b** und **138c** getrennt werden. Allerdings konnte keine Trennung von **137a** und **137b** auf Kieselgel erfolgen. Eine Trennung von **137a** und **137b** oder von **138a**, **138b** oder **138c** konnte auch nicht mittels HPLC-MS beobachtet werden (Spektrenanhang, Abbildung 187).



Schema 32. a) *n*-BuLi, Toluol, 0 °C, dann über Nacht RT. Ausbeute für **137a** und **137b**: 13 %.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches aus **137a** und **137b** sind im Tieffeld Signale bei 7.47, 7.48, 7.03 und 7.04 ppm abgebildet, welche aus den aromatischen Wasserstoffatomen der beiden Isomere resultieren (Spektrenanhang, Abbildung 116). Die Integration dieser Signale deutet auf die Bildung eines äquimolaren Verhältnisses der Isomere hin. In Abschnitt 6.1.2 wurde aus dem Isomerengemisch **137a** und **137b** versucht, einen Makrocyclus aufzubauen.

Cycloadditionsprodukt aus Dien **4** und Anthracenderivat **30a**

Die Ergebnisse der Cycloadditionsreaktion aus Dien **4** und Anthracenderivat **30a** und dessen Folgereaktionen wurden bereits in unserer Publikation im Jahr 2021 veröffentlicht.^[140] Im Folgenden Abschnitt und im Abschnitt 6.2 werden die Ergebnisse vorgestellt.

Die Bausteine **4** und **30a** besitzen jeweils zwei diastereotope Seiten, somit wären in einer Diels-Alder-Reaktion für das 1:1-Addukt (bestehend aus jeweils einem Äquivalent **4** und **30a**) vier verschiedene Diastereomere möglich (Abbildung 19). Geht man davon aus, dass die Grenzorbitale des Diens **4** eine ähnliche elektronische Verteilung wie die des Diens **31** von Stoddart und Mitarbeiter aufweisen, kann man von ähnlichen Reaktivitäten ausgehen (Abschnitt 2.1.3.1). Somit wäre die Bildung des *syn/endo*-H-Isomers **139a** bevorzugt.

Die stereochemischen Deskriptoren *syn* und *anti* beziehen sich auf die relative Konfiguration der Sauerstoffbrücken zu der verbrückenden Olefineinheit. Die Deskriptoren *exo* und *endo* beziehen sich auf die relative Konfiguration der H-Atome, welche an den neu gebildeten chiralen Zentren vorliegen.

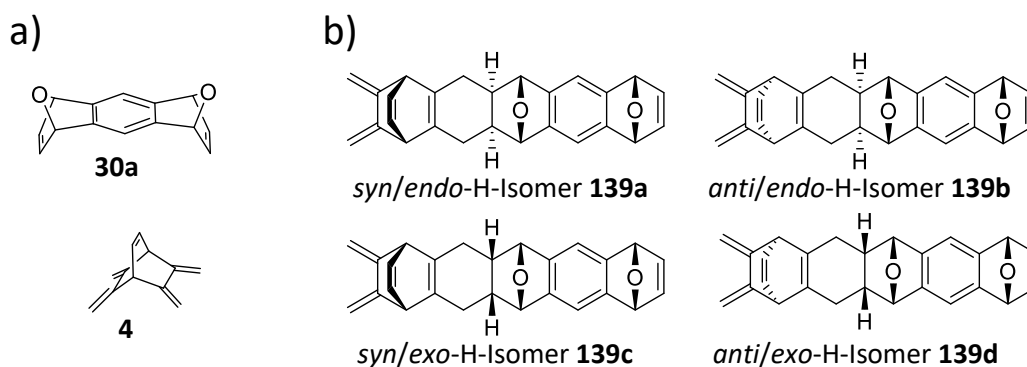
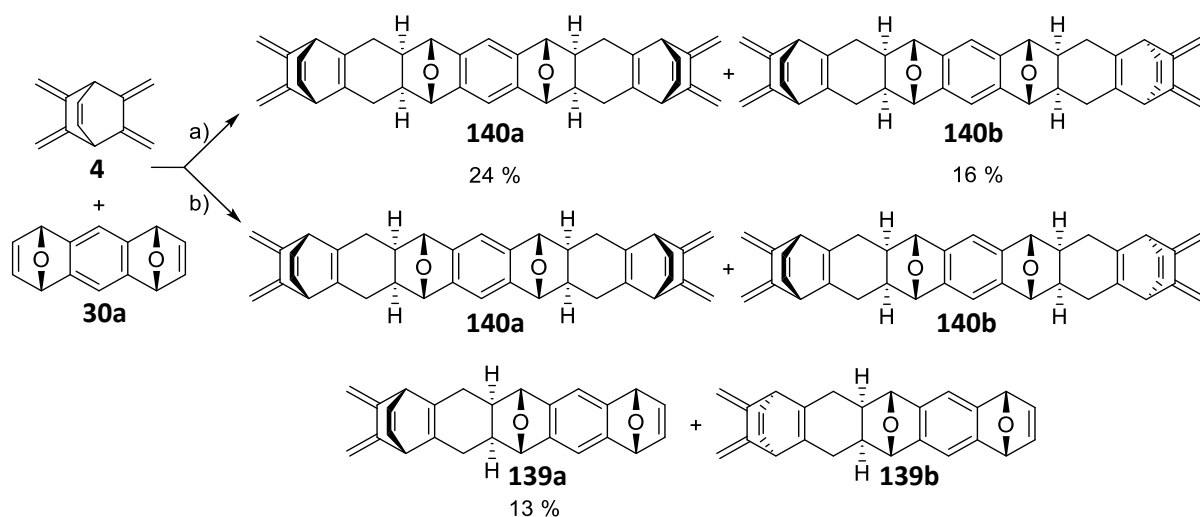


Abbildung 19. a) Räumliche Strukturen von Dienophil **30a** und Dien **4**; b) Vier mögliche 1:1-Addukte durch diastereoselektive Reaktionen von **4** und **30a**.

Die Diels-Alder-Reaktion zwischen Dienophil **30a** und einem etwas mehr als doppelt so großen Überschuss an Dien **4** in refluxierendem Toluol für 18 h, lieferte ein Gemisch aus zwei verschiedenen 2:1-Addukten, den Diastereomeren **140a** und **140b** (Schema 33a).



Schema 33. Diels-Alder-Reaktion von **4** und **30a** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und deren Ausbeuten. a) 2.2 äq. von **4**, 1 äq. von **30a**, Toluol, Reflux, 18 h; b) äquimolare Menge von **4** und **30a**, Toluol, Reflux, 18 h.

Wurde hingegen eine äquimolare Menge von **4** und **30a** in Toluol für 18 h refluxiert, konnten neben den 2:1-Addukten **140a** und **140b** die 1:1-Addukte **139a** und **139b** generiert werden, wobei nur das Isomer **139a** in einer Ausbeute von 13 % isoliert werden konnte. Isomer **139b** konnte nicht isoliert werden.

Die Stereochemie der Isomere **140a** und **140b** wurde über NMR-Spektroskopie, sowie durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. In Abbildung 20 sind die berechneten Diederwinkel für die Wasserstoffatome an den Brückenkopfatomen der Sauerstoffbrücken und am benachbarten chiralen Zentrum für die vier Diastereomere **139a-139d** abgebildet. Die Geometrieoptimierungen der Verbindungen **139a-139d** wurden im Rahmen einer gemeinsamen Publikation^[140] von Prof. Dr. Holger Bettinger durchgeführt.

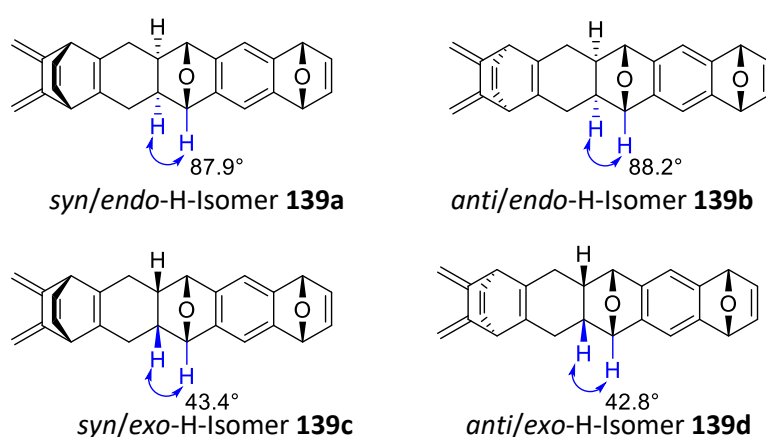


Abbildung 20. Berechnete (M06-2X/6-311+G**/Toluol) Diederwinkel zwischen den blau hervorgehobenen Wasserstoffatomen der vier Diastereomere **139a-139d**.^[140]

Gemäß der Karplus-Beziehung nimmt die Kopplungskonstante für einen Diederwinkel von 90° einen Minimalwert nahe Null an. Somit kann eine starke Kopplung für die *exo*-H-Isomere **139c** und **139d** im Gegensatz zu der Kopplung der *endo*-H-Isomere **139a** und **139b** erwartet werden. In den COSY-NMR-

Spektren von **140a** und **140b** ist keine Kopplung zwischen den entsprechenden Wasserstoffatomen zu sehen, wohingegen in den NOESY-NMR-Spektren eine Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen zu sehen ist (Spektrenanhang, Abbildung 121 und Abbildung 124). Die Strukturen von **140a** und **140b** konnten über eine Kristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle belegt werden (Abbildung 21).

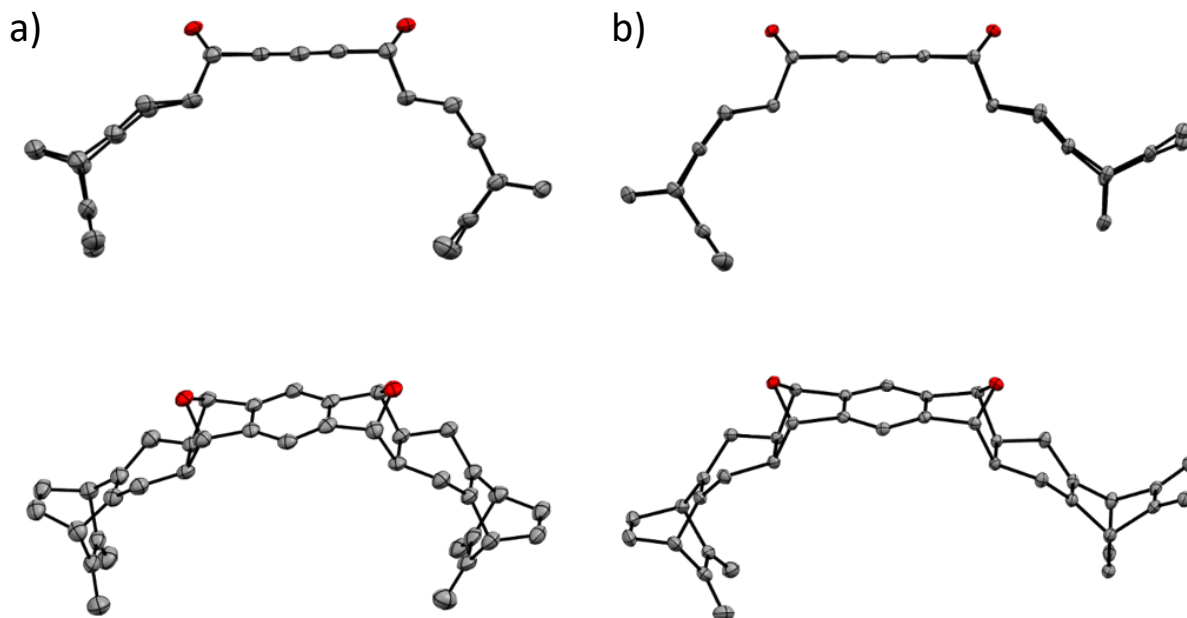
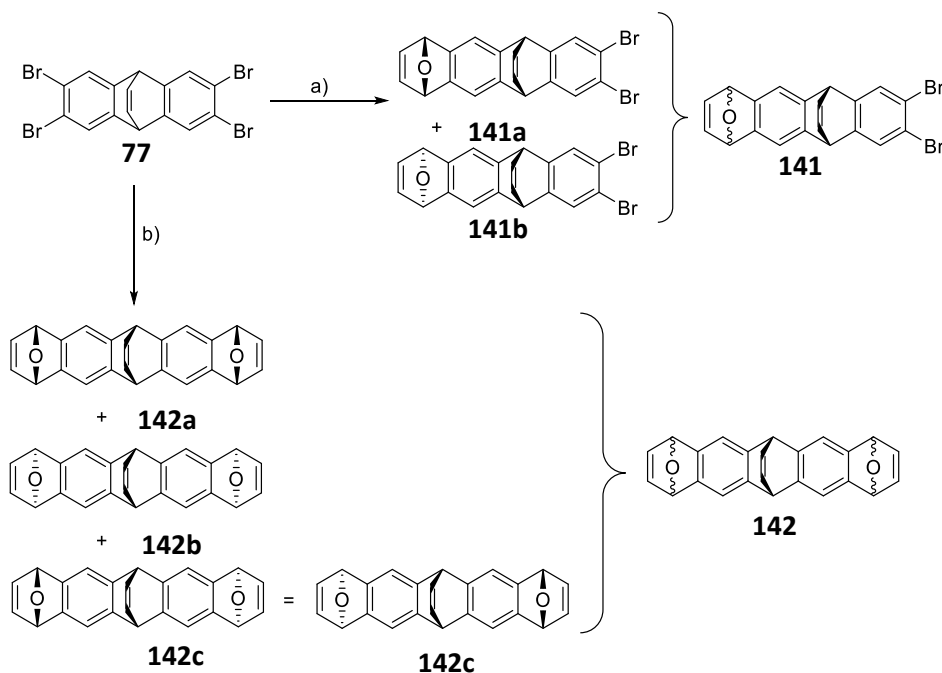


Abbildung 21. a) Kristallstruktur von **140a**, erhalten von Diab^[141]; b) Kristallstruktur von **140b** (50 % thermische Ellipsoide; Seitenansicht (oben) und perspektivische Ansicht (unten); Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet).

Diab konnte im Rahmen ihres Modulpraktikums passende Einkristalle von **140a** erzeugen.^[141] Wurde **140b** in Chloroform gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet, konnten im Rahmen dieser Arbeit passende Einkristalle gezüchtet werden.

4.4 Cycloadditionsprodukte aus Bisarinvorstufe **77** und Furan

Wurde die Bisarinvorstufe **77** mit Furan und *n*-BuLi umgesetzt, konnten die 2:1-Furan-Addukte **142a**, **142b** und **142c** und die 1:1-Furan-Addukte **141a** und **141b** erhalten werden (Schema 34). Wurden bei der Reaktion 1.1 Äquivalente *n*-BuLi eingesetzt, konnten die 1:1-Furan-Addukte **141a** und **141b** in einer Gesamtausbeute von 28 % erhalten werden (Schema 34a). Die beiden Addukte wurden mittels Säulenchromatographie voneinander getrennt. Eine Zuordnung der Isomere zu den entsprechenden NMR-Spektren kann aufgrund der gleichen Anzahl der chemisch äquivalenten Kerne nicht erfolgen. Wurden bei der Reaktion 2.2 Äquivalente *n*-BuLi eingesetzt, konnten die drei 2:1-Furan-Addukte **142a**, **142b** und **142c** mit einer Gesamtausbeute von 39 % erhalten werden (Schema 34b).



Schema 34. a) 1.1 äq. *n*-BuLi, 20 äq. Furan, Toluol, -25 °C, 3 h, 28 %; b) 2.2 äq. *n*-BuLi, 20 äq. Furan, Toluol, -25 °C, 3 h, 39 %.

Verbindungen **142a** und **142b** enthalten die gleiche Anzahl chemisch äquivalenter Kerne, weshalb keine Unterscheidung über NMR-Spektroskopie erfolgen kann. Verbindung **142c** besitzt im Vergleich zu den Isomeren **142a** und **142b** eine geringere Symmetrie, was zu einer im Vergleich zu den Isomeren **142a** und **142b** erhöhten Anzahl an chemisch äquivalenten Kernen führt. Verbindung **142c** sollte somit mehr Signale in den NMR-Spektren aufweisen.

Die R_f -Werte für **142a**, **142b** und **142c** in 1:60 EtOAc:DCM betragen 0.39, 0.35 und 0.18. Eine Kristallstrukturanalyse des Isomers mit dem R_f -Wert von 0.18 (1:60 EtOAc:DCM) konnte die Struktur **142b** belegen (Abbildung 22).

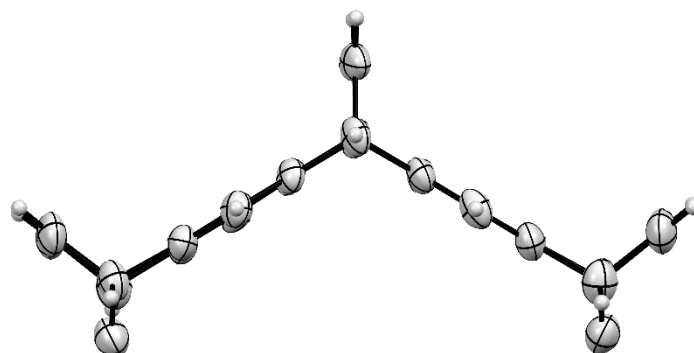


Abbildung 22. Kristallstruktur von **142b** (50 % thermische Ellipsoide).

Aufgrund der ähnlichen R_f -Werte der Isomere **142a** und **142c** konnte **142a** nach säulenchromatographischer Aufreinigung nur in einer geringen Ausbeute von 0.3 % erhalten werden, wohingegen **142c** nicht isoliert werden konnte. Dass es sich bei der isolierten Verbindung um das Isomer **142a** handelt, lässt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isolierten Verbindung (Abbildung 23a) und den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Produktgemisches aus **142a** und **142c** (Abbildung 23b) herleiten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 23a) und das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Spektrenanhang, Abbildung 128) der isolierten Verbindung besitzen die gleiche Anzahl an Signalen mit den gleichen Integralverhältnissen wie diejenigen des strukturell charakterisierten Isomers **142b** (Spektrenanhang, Abbildung 129 und Abbildung 130), was für ein Diastereomer mit der gleichen Anzahl an chemisch äquivalenten Kernen zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches (Abbildung 23b) im Bereich zwischen 5.8 und 5.4 ppm drei Singulets zu erkennen welche aus den Wasserstoffatomen an den Brückenkopfaten der Sauerstoffbrücken resultieren. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der isolierten Verbindung ist in diesem Bereich nur ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.60 ppm zu sehen (Abbildung 23a), weshalb die Signale bei 5.59 und 5.57 ppm (Abbildung 23b) aus den chemisch nicht äquivalenten Wasserstoffatomen an den Brückenkopfaten der Sauerstoffbrücke des Isomers **142c** resultieren.

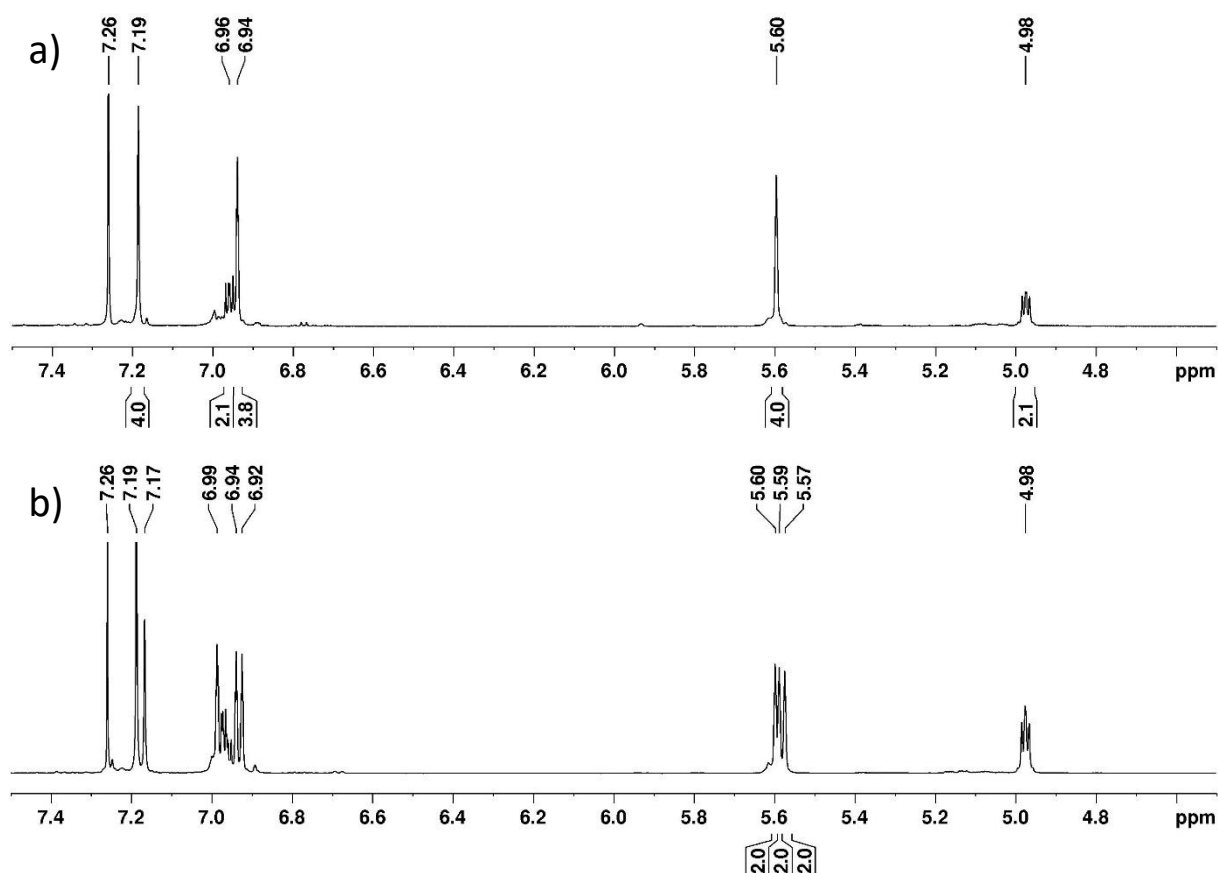
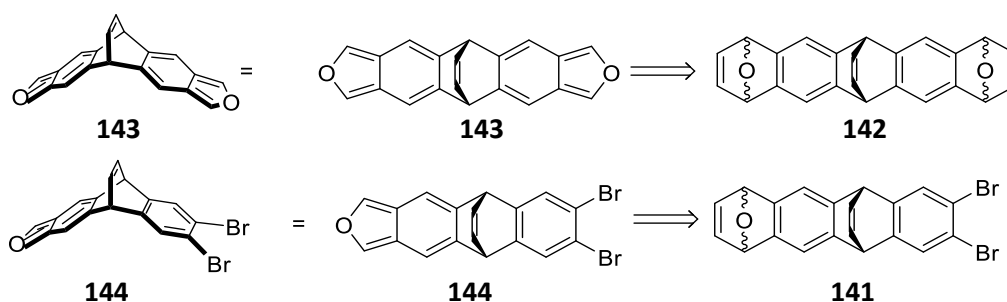


Abbildung 23. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3) von a) Isomer **142a**; b) Gemisch aus **142a** und **142c**.

Die erwartete Produktzusammensetzung für **142a**, **142b** und **142c** wäre 1:1:2. Isomer **142c** kann doppelt so häufig gebildet werden wie die Isomere **142a** bzw. **142b**, da das Furan im entsprechenden Arin *syn/anti* oder *anti/syn* zur Ethenobrücke angegriffen werden kann (Schema 34). Dieses Produktverhältnis zwischen **142a** und **142c** lässt sich anhand der Integralverhältnisse im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches ermitteln (Abbildung 23b). Die Wasserstoffatome an den Brückenkopf-Atomen der Sauerstoffbrücken bei 5.60 ppm von Isomer **142a** zeigen das gleiche Integralverhältnis wie die chemisch nicht äquivalenten Wasserstoffatome an den Brückenkopf-Atomen der Sauerstoffbrücken von **142c**.

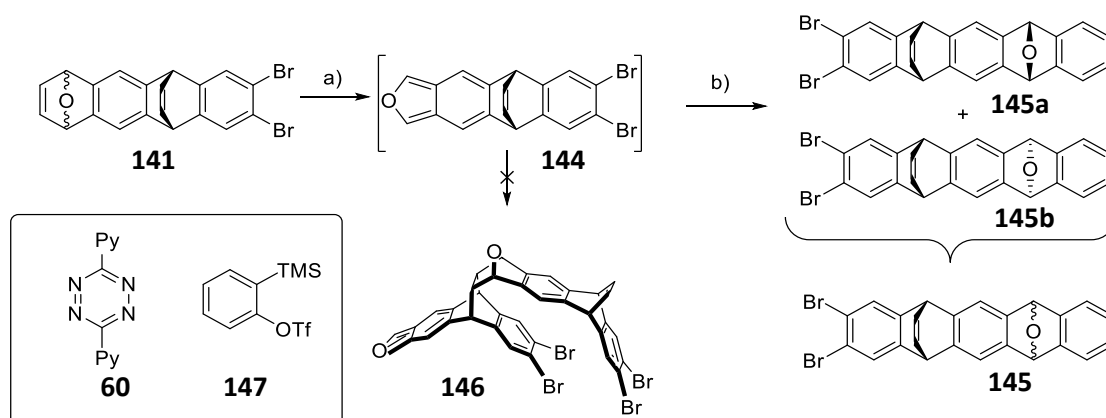
Isomer **142a** stellt aufgrund seiner Krümmung einen möglichen Baustein für die Cyclacensynthese dar. Wegen der geringen Ausbeute von **142a** wurde keine weitere Synthese mit der isolierten Verbindung **142a** unternommen, sondern nur als Gemisch der Isomere **142a**, **142b** und **142c**.

Die Isobenzofuran-Zwischenstufen **143** und **144**, welche aus **142** bzw. **141** generiert wurden, stellen aufgrund ihrer Krümmung mögliche Bausteine für die Cyclacensynthese dar (Schema 35). Außerdem können die Bausteine für die Synthese von Acenen eingesetzt werden.



Schema 35. Über die Furanaddukte **142** und **141** lassen sich die Isobenzofuran-Zwischenstufen **143** und **144** erzeugen.

Die Isobenzofurane **143** und **144** sollen mit Arinen umgesetzt werden, welche aus 1,2-Dibromarylen und einem Organolithiumreagenz erzeugt werden. Im vorliegenden Abschnitt wird gezeigt, dass es zur Bildung der entsprechenden Isobenzofurane kam und unter welchen Reaktionsbedingungen diese mit Arinen reagierten. Dazu wurde ein Gemisch der Isomere **141a** und **141b** mit Tetrazin **60** für 1.5 h bei 45 °C gerührt, dem Reaktionsgemisch Triflat **147** und CsF hinzugegeben und das Gemisch für 20 h bei 45 °C gerührt (Schema 36). Nach der Aufarbeitung wurden die Isomere **145a** und **145b** in einer Gesamtausbeute von 47 % erhalten. Die Isomere **145a** und **145b** konnten säulenchromatographisch voneinander getrennt werden. Somit konnte gezeigt werden, dass es zur Bildung des reaktiven Isobenzofurans **144** kam und dass dieses nicht dimerisierte. Bei der Reaktion gab es keine Hinweise auf die Bildung des Dimers **146**, welches aus einer Diels-Alder-Reaktion der Isobenzofuraneinheit mit der Ethenobrücke resultieren würde.

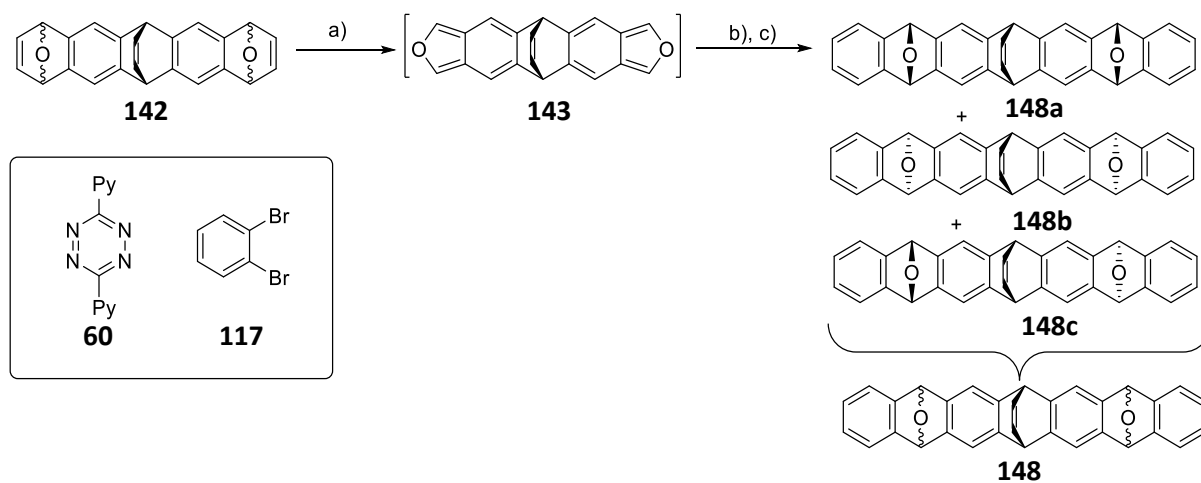


Schema 36. a) 1.1 äq. **60**, DCM, 45 °C, 1.5 h; b) 1.2 äq. **147**, 15 äq. CsF, DCM, CH₃CN, 45 °C, 20 h, 47 %.

Als nächstes wird gezeigt, dass es zur Bildung des Isobenzofurans **143** kam (Schema 37). Isobenzofuran **143** wurde mit 1,2-Dibrombenzol (**117**) und MeLi bei unterschiedlichen Temperaturen umgesetzt, um die Reaktion hinsichtlich der Ausbeute zu optimieren (Schema 37). Die optimierten Reaktionsbedingungen können dann auf die Synthese des [8]Cyclacengerüstes (Abschnitt 6.3.2) angewendet werden.

Dazu wurde das Gemisch der Isomere **142a**, **142b** und **142c** mit Tetrazin **60** für 1.5 h bei 45 °C gerührt, und danach dem Reaktionsgemisch 1,2-Dibrombenzol (**117**) und tropfenweise MeLi

hinzugegeben (Schema 37). Das MeLi wurde dabei einerseits analog zu Rickborn et al.^[142] bei 40 °C (Schema 37b) und andererseits analog zu Bettinger et al.^[6] bei 0 °C hinzutropft (Schema 37c). Unter den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wurde Verbindung **148** jeweils in einer Gesamtausbeute von 28 % erhalten.

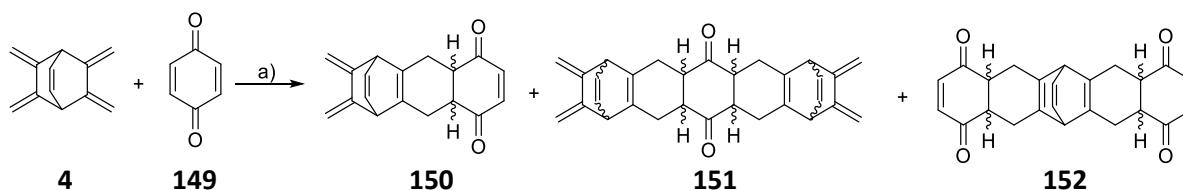


Schema 37. a) 2.2 äq. **60**, DCM, 45 °C, 1.5 h; b) 2.5 äq. **117**, 2.2 äq. MeLi, Toluol, Et₂O, 40 °C bis RT, über Nacht, 28 %; c) 2.5 äq. **117**, 2.2 äq. MeLi, Toluol, 0 °C bis RT, über Nacht, 28 %.

Für weitere Reaktionsoptimierungen können während des Zutropfens von MeLi die Reaktionstemperaturen weiter variiert werden oder andere Lithiumorganyle z.B. *n*-BuLi oder *sec*-BuLi getestet werden, um das Arin zu erzeugen. In Abschnitt 6.3.2 ist ein Syntheserversuch eines [8]Cyclacengerüstes über die Bisisobenzofuran-Zwischenstufe **143** beschrieben.

4.5 Cycloadditionsprodukte aus Dien **4** und 1,4-Benzochinon (**149**)

Bei der Reaktion zwischen einem äquimolaren Verhältnis aus Verbindung **4** und 1,4-Benzochinon (**149**) in refluxierendem Toluol für 24 h bildeten sich gemäß HPLC-HR-ESI (Spektrenanhang, Abbildung 204) die 1:1-Cycloadditionsprodukte **150**, die 2:1-Cycloadditionsprodukte **151** und die 1:2-Cycloadditionsprodukte **152**, welche jeweils als Diastereomergemische vorlagen (Schema 38). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.



Schema 38. Bildung von verschiedenen Cycloadditionsprodukten. a) Toluol, Reflux, 24 h.

Bei den Diels-Alder-Reaktionsprodukten zwischen **4** und **149** können die Wasserstoffatome an der neu gebildeten Bindung *endo* oder *exo* vorliegen (Schema 38). Bei dem 2:1-Cycloadditionsprodukt **151** können die Ethenbrücken außerdem *syn* oder *anti* zueinander ausgerichtet sein. In Abbildung 24 sind mögliche *endo*- und *exo*-H-Diastereomere für die 1:1-Cycloadditionsprodukte **150** und die 1:2-Cycloadditionsprodukte **152** dargestellt.

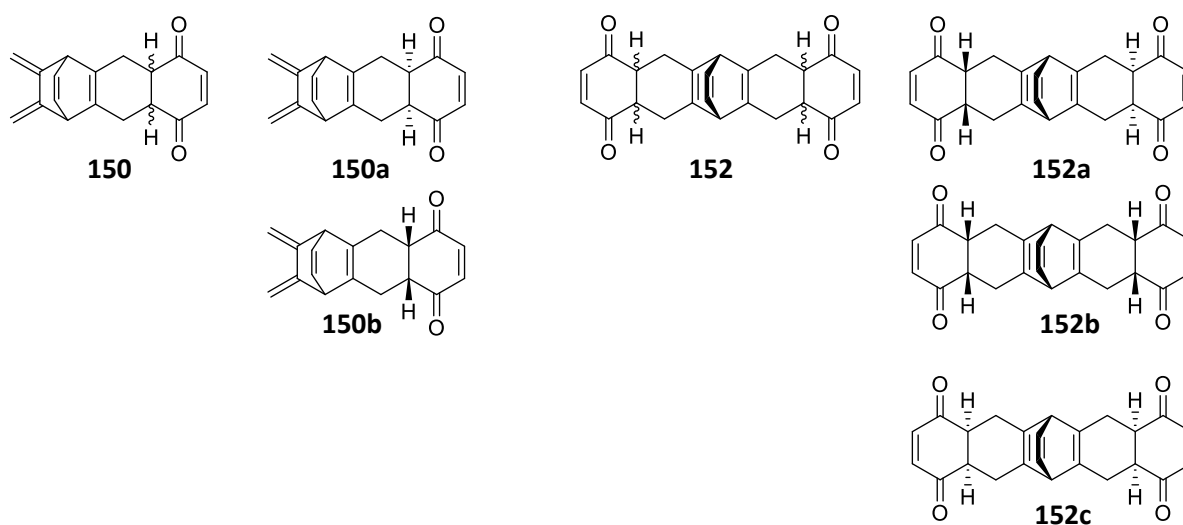
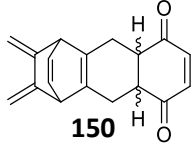
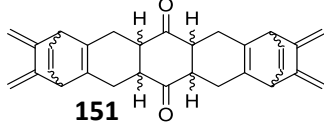
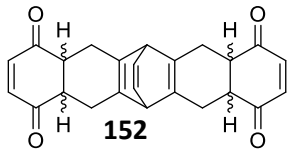


Abbildung 24. Mögliche *endo*- und *exo*-H-Diastereomere aus der Diels-Alder-Reaktion aus **4** und **149** für die 1:1-Cycloadditionsprodukte **150** und die 1:2-Cycloadditionsprodukte **152**.

Im Spektrenanhang in Abbildung 204a ist das BPC (*base peak chromatogram*) abgebildet, welches die Intensität des intensivsten Peaks zu jedem Zeitpunkt der Analyse darstellt. In Abbildung 204b,c sind jeweils die Chromatogramme bei 254 nm und 228 nm dargestellt. In Abbildung 204d,e,f sind jeweils die EICs (*extracted-ion chromatogram*) für die protonierten Cycloadditionsprodukte dargestellt. Im Spektrenanhang in Abbildung 205, Abbildung 206 und Abbildung 207 sind die dazugehörigen HR-ESI-Spektren der Cycloadditionsprodukte **150**, **151** und **152** abgebildet.

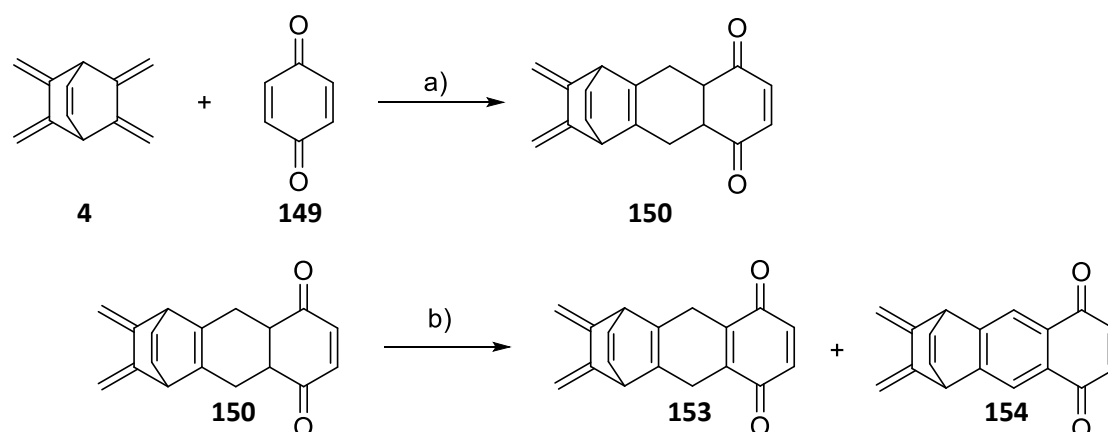
Tabelle 4. Ergebnisse der HPLC-HR-ESI-Messung aus der Reaktion: **4**, **149**, Toluol Reflux, 24 h.

Strukturformel	Detektiertes Ion	Gefundene <i>m/z</i> -Werte	Berechnete <i>m/z</i> -Werte	Err. [ppm]	Anzahl Isomere ^[1]
 150	[M+H] ⁺	265.122310	265.122306	0.0	2
	[M+Na] ⁺	287.104291	287.104250	-0.1	
 151	[M+H] ⁺	421.216247	421.216207	-0.1	Mindestens 2
	[M+Na] ⁺	443.198250	443.198151	-0.2	
 152	[M+H] ⁺	373.143630	373.143436	-0.5	3
	[M+Na] ⁺	395.125600	395.125380	-0.6	

[1]: Basisliniengetrennte Signale im entsprechenden EIC

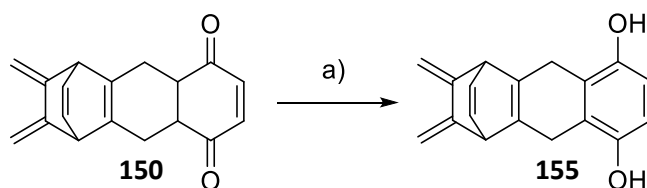
Bei der Reaktion zwischen einer äquimolaren Menge an Dien **4** und Benzochinon **149** sind für die 1:1-Cycloadditionsprodukte **150** zu erwarten, dass es zur Bildung von zwei Isomeren kam, nämlich dem *endo*-H-Isomer **150a** und dem *exo*-H-Isomer **150b** (Abbildung 24). Im Chromatogramm (Spektrenanhang, Abbildung 204f) sind im EIC jedoch drei Signale abgebildet. Möglicherweise kam es zu einer Isomerisierung, wie beispielsweise einer Tautomerisierung, welche bei der Bildung von **155** aus **150** und K₂CO₃ stattgefunden hat (Schema 40). Reagieren zwei Äquivalente Dien **4** mit einem Äquivalent Benzochinon **149** in einer Diels-Alder-Reaktion zu **151**, können mehrere Diastereomere gebildet werden. Einerseits können in den Reaktionsprodukten die Ethenobrücken in unterschiedlichen relativen Positionen zueinander stehen, und andererseits können *endo*-H- und *exo*-H-Reaktionsprodukte gebildet werden. Für die 2:1-Cycloadditionsprodukte **151** sind im EIC (Abbildung 204g) eine Vielzahl an Maxima zu erkennen. Die 1:2-Cycloadditionsprodukte **152** können prinzipiell als drei Diastereomere vorliegen (Abbildung 24). Im EIC (Abbildung 204d,e) sind jeweils drei Signale dargestellt. Eine präparative Trennung der Produkte und die Charakterisierung mittels NMR konnte nicht erfolgen. Bei dem Versuch, das Rohprodukt säulenchromatographisch aufzureinigen, kam es zu einer Oxidation des Produktes (siehe folgender Absatz). Hierbei erfolgte die säulenchromatographische Aufreinigung mit Kieselgel im Dunkeln. Die NMR-Spektren nach säulenchromatographischer Aufarbeitung hatten zusätzliche Signale im Vergleich zum NMR-Spektrum des Rohproduktes. Außerdem konnte mithilfe der Dünnschichtchromatographie gesehen werden, dass es zu einer Reaktion auf der Chromatographiesäule gekommen war, da nach der Aufreinigung zusätzliche Flecken auf den DC-Platten zu erkennen waren.

Wurden Verbindung **4** und Benzochinon **149** für 48 h bei 50 °C in Toluol gerührt, konnte Verbindung **150** erhalten werden (Schema 39a). Eine Trennung des Produktes von den Edukten konnte weder mittels Sublimation noch mittels Säulenchromatographie erfolgen. Im Spektrenanhang in Abbildung 135 ist das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes abgebildet, wobei neben den Produktsignalen noch Signale von Verbindung **4** und Benzochinon **149** zu sehen sind. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung kam Kieselgel als Säulenmaterial zum Einsatz. Hierbei kam es zur Oxidation von **150** zu den Verbindungen **153** und **154** (Schema 39b).



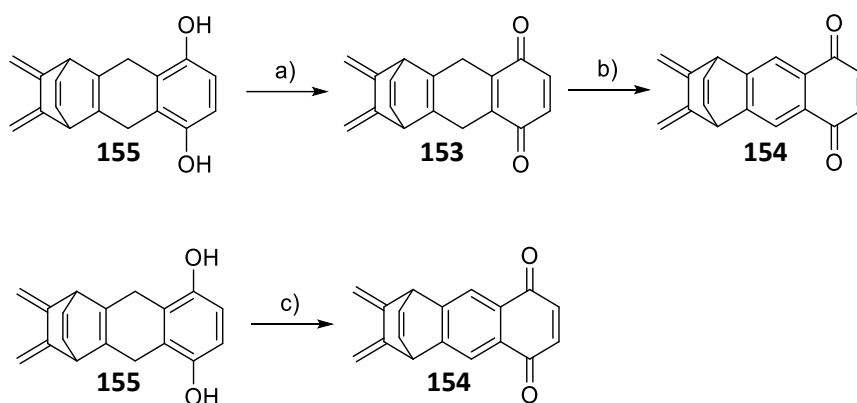
Schema 39. a) Toluol, 4 d, 50 °C; b) Wurde **150** säulenchromatographisch aufgereinigt, kam es zu einer Oxidation auf der Chromatographiesäule und die Verbindungen **153** und **154** wurden gebildet.

Da Verbindung **150** nicht aufgereinigt werden konnte, wurde das Reaktionsprodukt ohne Aufreinigungsschritte für die nächste Reaktion eingesetzt. Hierbei wurde **150** mit K_2CO_3 zu **155** tautomerisiert (Schema 40). Die Ausgangsverbindungen **4** und **149** konnten bei der säulenchromatographischen Aufreinigung von **155** entfernt werden. Die Gesamtausbeute für die Diels-Alder-Reaktion zwischen **4** und **149** und der anschließende Tautomerisierung von **150** zu **155** betrug 54 %.



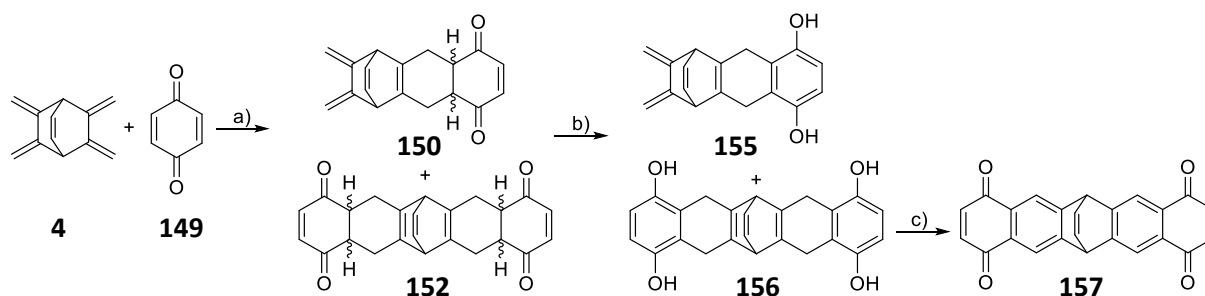
Schema 40. a) K_2CO_3 , RT, 19 h. Gesamtausbeute ausgehend von **4** und **149**: 54 %.

Wurde Alkohol **155** in einem durch beispielsweise Aluminiumfolie abgedunkeltem Gefäß mit Chloranil umgesetzt, konnte das Oxidationsprodukt **153** erhalten werden (Schema 41). Interessanterweise führte die Anwesenheit von Sauerstoff ohne Belichtung des Reaktionsgemisches nicht zu einer weiteren Oxidation zu **154**. Beispielsweise wurde Verbindung **155** bei 30 bar unter Sauerstoffatmosphäre im Autoklaven (Lichtausschluss) mit Chloranil umgesetzt, wobei nur das erste Oxidationsprodukt **153** erhalten werden konnte. Wurde das Oxidationsprodukt **153** hingegen in Toluol im nicht abgedunkelten Abzug gerührt, konnte Verbindung **154** erhalten werden. Dabei bildete sich **154** schneller, wenn O_2 (Druckluft) durch die Lösung geleitet wurde. Verbindung **154** konnte auch direkt aus **155** hergestellt werden, indem **155** mit Chloranil im nicht abgedunkelten Abzug unter Sauerstoffatmosphäre gerührt wurde (Schema 41).



Schema 41. a) Chloranil, Toluol, Lichtausschluss, 26 h, RT, 55 %; b) Toluol, O₂, hv, 14 Tage; c) Chloranil, Toluol, O₂, hv, 14 Tage, 29 %.

Wurden drei Äquivalente 1,4-Benzochinon (**149**) mit einem Äquivalent Bisdien **4** bei 120 °C in Toluol für 24 h gerührt, kam es zur Bildung von den 1:2-Cycloadditionsprodukten **152** und den 1:1-Cycloadditionsprodukten **150** (Schema 42a). Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigungsschritte mit K₂CO₃ tautomerisiert um **155** und **156** zu erhalten, welche dann säulenchromatographisch voneinander getrennt wurden. Der Tetraalkohol **156** wurde ausgehend von **149** und **4** in einer Gesamtausbeute von 45 % erhalten. Der Tetraalkohol **156** wurde anschließend mit Chloranil für 14 Tage in Toluol gerührt, um das Bisdienophil **157** in einer Ausbeute von 23 % zu erhalten.



Schema 42. a) Toluol, RT, 19 h; b) K₂CO₃, Aceton, RT, 19 h, 45 % über 2 Schritte für **156**; c) Chloranil, O₂, Toluol, 14 Tage, 23 %.

Verbindungen **153**, **154** und **157** wurden als Edukte in Syntheseversuchen von Makrocyclen verwendet. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 6.3.1 zusammengefasst.

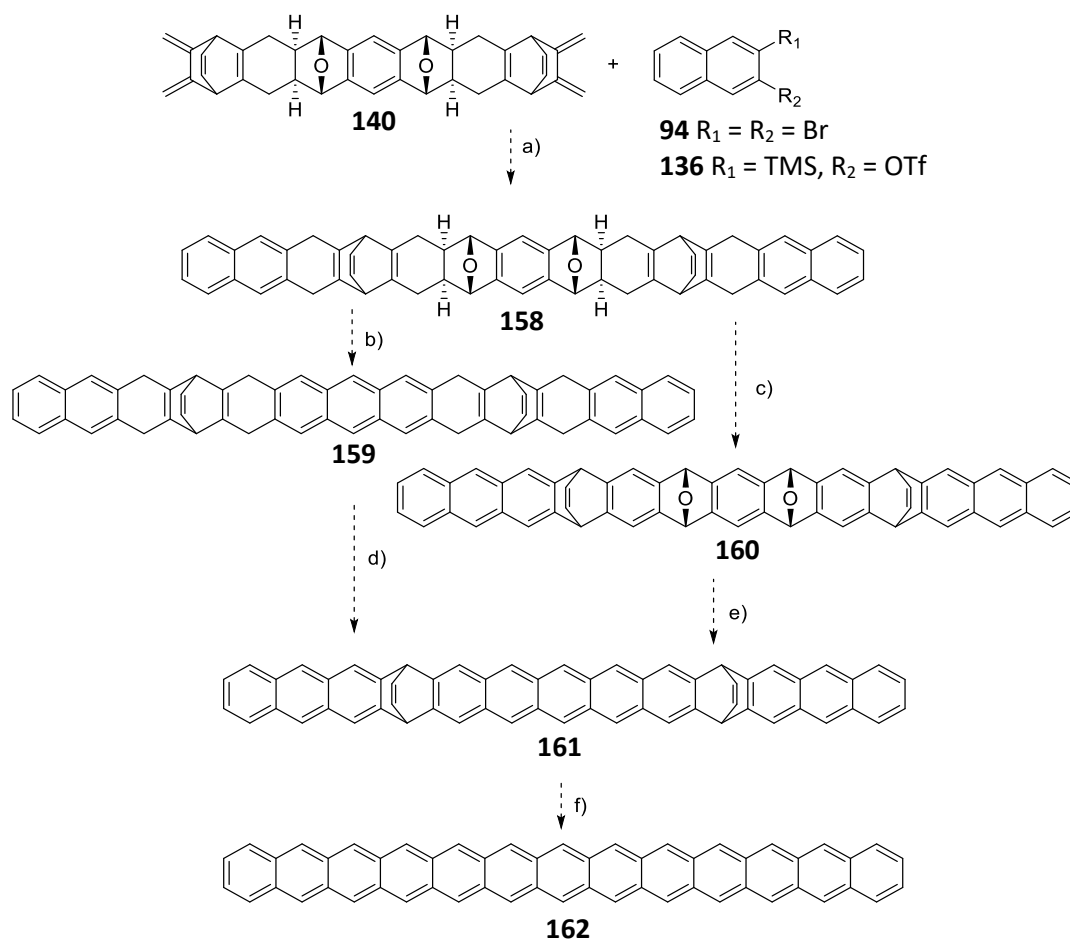
5 Synthese von Acengerüsten

In diesem Abschnitt werden die Synthesen von drei [13]Acengerüsten beschrieben mit den jeweiligen Aromatisierungsversuchen zum [13]Acen. Eine Synthese des [13]Acens konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen.

5.1 [13]Acengerüst 1: Synthese mit dem Baustein 140

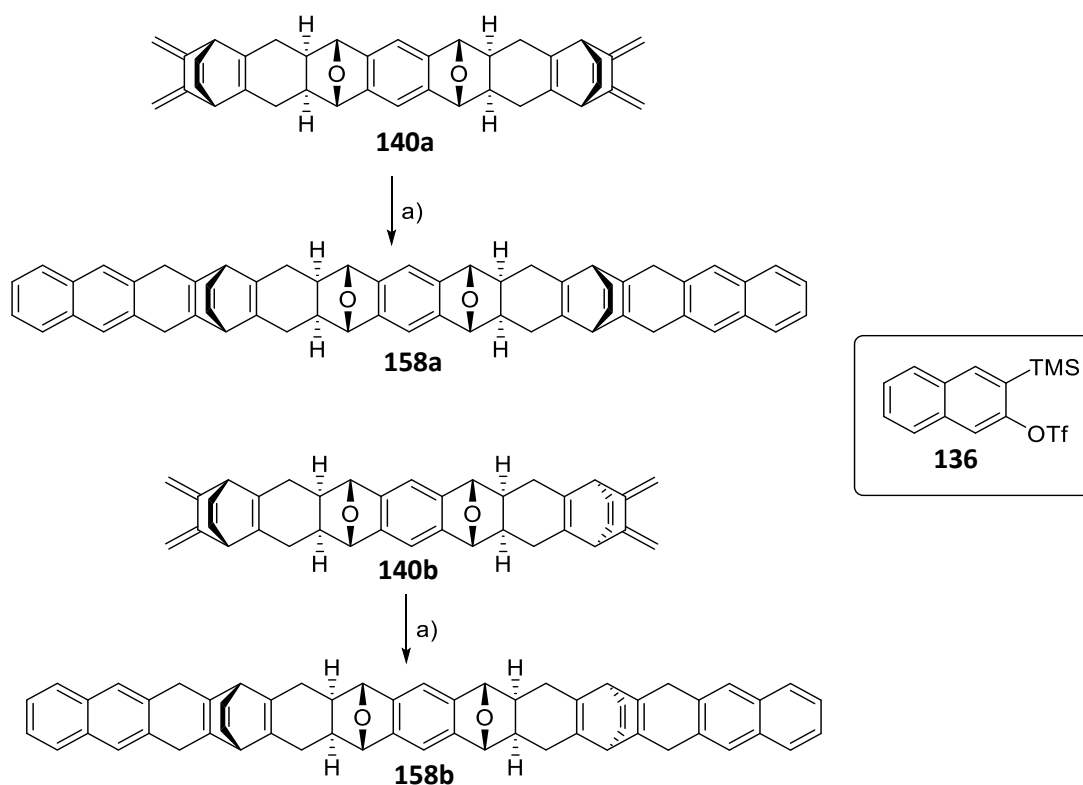
Die Synthese eines [13]Acengerüstes war erfolgreich, jedoch nicht dessen vollständige Aromatisierung. Die Synthese und Aromatisierung von **158** ist aus zwei Gründen interessant (Schema 43). Einerseits ist die Ausbeute des Makrocyclus **175a** (Abschnitt 6.2, Schema 56) gering und die Ausbeute von **158** im Gegensatz dazu höher. So wurden an **158** Aromatisierungsversuche vorgenommen, welche bei Erfolg auf Makrocyclus **175a** angewendet werden können, da **175a** und **158** die gleichen funktionellen Gruppen besitzen. Andererseits würde eine vollständige Aromatisierung von **158** zum [13]Acen **162** führen (Schema 43).

Prinzipiell wäre die Synthese des [13]Acens **162** ausgehend vom Bisdien **140** möglich (Schema 43). Im ersten Schritt (Schema 43a) würde das Bisdien **140** mit der Arinvorstufe 2,3-Dibromnaphthalin (**94**) oder dem Triflat **136** in einer Diels-Alder-Reaktion zu Verbindung **158** umgesetzt werden. Verbindung **158** könnte einerseits nach einer Dehydratisierung **159** liefern (Schema 43b) oder andererseits mit Benzochinonen wie DDQ zu **160** dehydriert werden (Schema 43c). Verbindung **161** könnte einerseits durch Dehydrierung aus **159** hergestellt (Schema 43d) oder andererseits nach einer Desoxygenierung von **160** erhalten werden (Schema 43e). Wie in Abschnitt 3 beschrieben, könnten die Ethenobrücken der Verbindung **161** in photochemische Schutzgruppen überführt werden, um diese anschließend unter Belichtung und CO-Abspaltung zu entfernen, und so das [13]Acen **162** generieren.



Schema 43. Mögliche Zugänge zum [13]Acen **162** ausgehend von **140**. Folgende Reaktionen können dafür verwendet werden: a) Diels-Alder-Reaktion; b) Dehydratisierung; c) Dehydrierung; d) Dehydrierung; e) Desoxygenierung; f) Überführung der Ethenobrücken in photochemische Schutzgruppen und deren Entfernung.

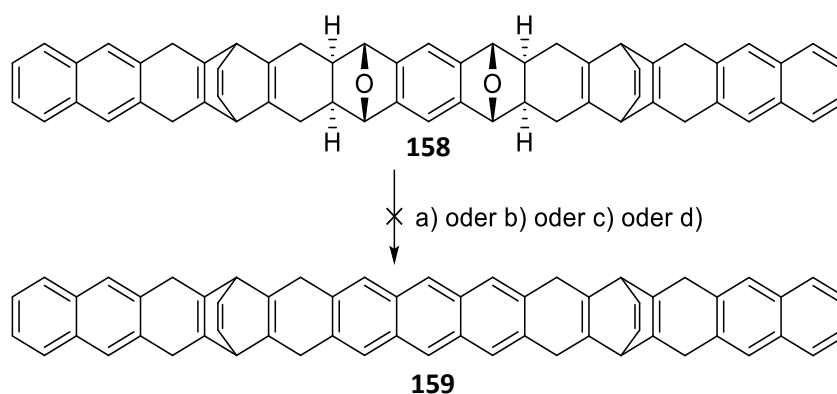
Die [13]Acengerüste **158a** und **158b** konnten ausgehend von **140a** und **140b** und der Arinvorstufe **136** unter Zugabe von CsF hergestellt werden (Schema 44). Verbindung **158a** konnte in einer Ausbeute von 67 % und **158b** in einer Ausbeute von 53 % hergestellt werden. Da jeweils die Edukte **140a** und **140b**, sowie Produkte **158a** und **158b** und die entsprechenden Monocycloadditionsprodukte den gleichen R_f -Wert in den verwendeten Laufmittelgemischen hatten, konnte keine säulenchromatographische Aufreinigung der Verbindungen voneinander erfolgen. Um die Verbindungen **158a** und **158b** isolieren zu können, muss ein vollständiger Umsatz von **140a** und **140b** gewährleistet sein. So wurden **140a** und **140b** jeweils mit 5.3 Äquivalenten **136** und 20 Äquivalenten CsF umgesetzt und nach 19 h bei 45 °C wurden dem Reaktionsgemisch weitere 10 Äquivalente CsF hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 24 h bei 45 °C gerührt (Schema 44).



Schema 44. a) **136**, CsF, DCM, MeCN, 19 h, 45 °C. Ausbeuten für **158a**: 67 %, **158b**: 53 %.

Aromatisierung durch Lewis- und Brønsted-Säuren

Die Verbindungen **158a** und **158b** wurden mit verschiedenen Lewis- und Brønsted-Säuren, darunter *p*-TsOH, HCl, Ac₂O und TMSOTf, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen umgesetzt (Schema 45), wobei das gewünschte Produkt **159** nicht isoliert werden konnte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Stereochemie der Ethenobrücken in Schema 45 weggelassen. In der Literatur konnten Dehydratisierungen von Oxanorbornenen unter den gleichen Reaktionsbedingungen erfolgreich angewendet werden.^[109,143,144] Die Ergebnisse der Aromatisierungsversuche mittels Säuren sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

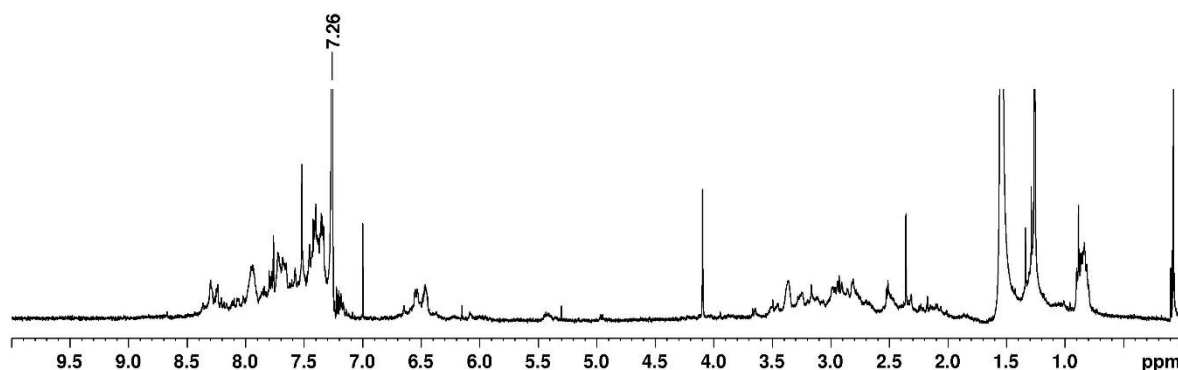


Schema 45. a) *p*-TsOH, Toluol, 110 °C, 16 h; b) HCl (konz.), Ac₂O, Toluol, Methanol, RT, 2 h; c) HCl (konz.), Ac₂O, Toluol, Methanol, 80 °C, 14 h; d) TMSOTf, CHCl₃, RT, 4 h.

Tabelle 5. Aromatisierungsversuche von Verbindung **158** durch verschiedene Lewis-Säuren.

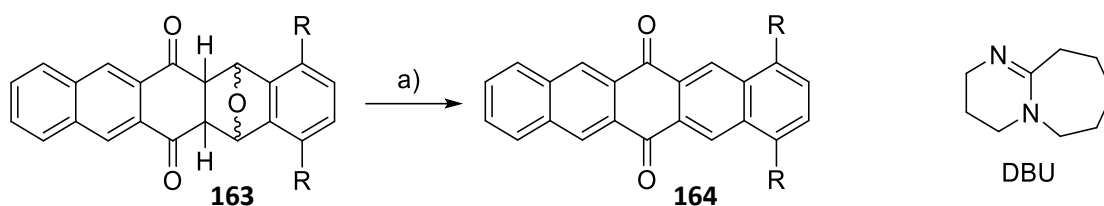
Lewis- und Brønsted-Säuren	Temperatur	Reaktionsdauer	Lösungsmittel	Literatur	Bemerkung
<i>p</i> -TsOH	110 °C	16 h	Toluol	[109]	Keine Isolation von 159
HCl (konz.), Ac ₂ O	RT	2 h	Toluol, Methanol		Keine Isolation von 159
	80 °C	14 h	Toluol, Methanol	[143]	Keine Isolation von 159
TMSOTf	RT	4 h	CHCl ₃	[145]	Keine Isolation von 159

Exemplarisch wird das Ergebnis der Umsetzung von **158a** mit *p*-TsOH in Toluol für 16 h unter Reflux diskutiert. Nach beendeter Reaktion konnte anhand der Dünnschichtchromatographie mit UV-Detektion beobachtet werden, dass es zur Bildung einer im Vergleich zu **158a** unpolaren Verbindung kam, welche bei 366 nm fluoreszierte. Genau diese Eigenschaften würde man für Verbindung **159** erwarten, da Verbindung **159** aufgrund der Wasserabspaltung unpolarer als Verbindung **158a** wäre. Verbindung **159** enthält auch eine Anthraceneinheit, welche wie Anthracen selbst bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm fluoreszieren könnte.^[144] Allerdings ist es anhand des ¹H-NMR-Spektrums des Reaktionsproduktes nach säulenchromatographischer Aufreinigung nicht ersichtlich, ob es zur Bildung von Verbindung **159** gekommen ist (Abbildung 25). Die vielen Signale deuten auf die Bildung zahlreicher Produkte hin.

**Abbildung 25.** ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) des Reaktionsproduktes von **158a** mit *p*-TsOH für 16 h in refluxierendem Toluol nach säulenchromatographischer Aufreinigung.

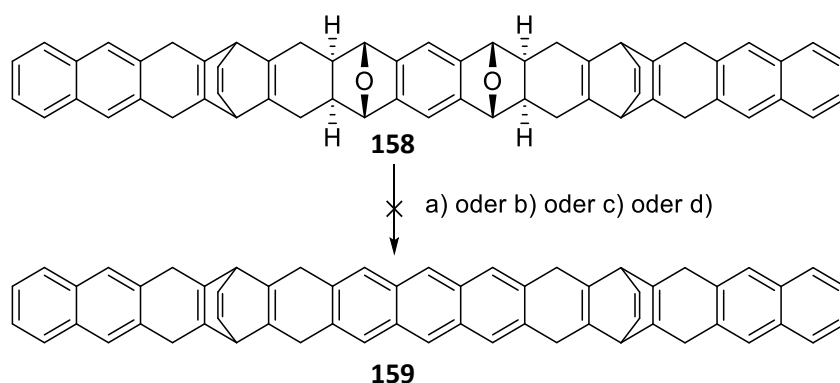
Aromatisierung unter basischen Bedingungen

Auch unter basischen Bedingungen kann eine Dehydratisierung erfolgen. Dabei wird die zu dehydratisierende Verbindung mit der sterisch anspruchsvollen Base DBU ($pK_b = 2$) und LiI umgesetzt und in THF refluxiert.^[146,147] Zum Mechanismus der Reaktion gibt es in der Literatur keine Hinweise. Bettinger et al. konnten Verbindung **163** unter basischen Bedingungen zu **164** dehydratisieren (Schema 46).^[146] In diesem Beispiel befindet sich eine Carbonylgruppe in unmittelbarer Nähe zu den abzuspaltenden Wasserstoffatomen. Bei Wong et al. befindet sich ein Nitril in *ipso*-Position zu dem abzuspaltenden Wasserstoffatomen.^[147] Diese Beispiele legen nahe, dass eine elektronenziehende Gruppe in der Nähe der abzuspaltenden Wasserstoffatome für die Dehydratisierung notwendig ist.



Schema 46. Beispiel einer Dehydratisierung unter basischen Bedingungen von Bettinger et al.^[146] a) DBU, Lil, THF, Reflux, 3 h, 75 %.

Verbindungen **158a** und **158b** konnten unter verschiedenen basischen Bedingungen nicht aromatisiert werden (Schema 47). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.



Schema 47. a) Lil, DBU, THF, Reflux, 18 h; b) Lil, DBU, Amylether, 140 °C, 2 h; c) Lil, LDA, THF, RT, 19 h; d) *t*-BuLi, Lil, Toluol, -40 °C, 4 h.

Verbindung **158a** wurde zunächst analog zu den Literaturvorschriften mit Lil, DBU in THF für 18 h refluxiert.^[146,147] Dabei wurde keine Umsetzung beobachtet und es konnte nur Edukt reisoliert werden. Wurde die Reaktion in Amylether bei 140 °C durchgeführt, kam es zur Zersetzung des Produktes. Wurde die Base durch LDA oder *t*-BuLi ersetzt, kam es ebenfalls zu einer Zersetzung des Eduktes (Tabelle 6).

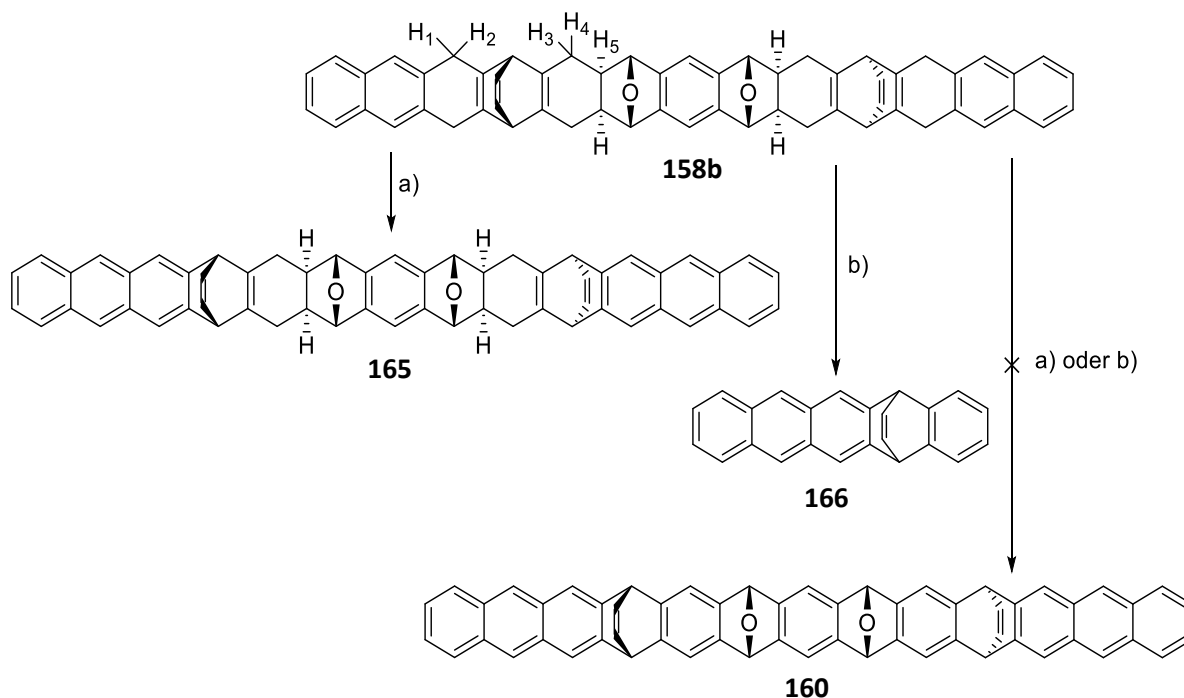
Tabelle 6. Aromatisierungsversuche von Verbindungen **158a** und **158b** unter basischen Bedingungen.

Basen	Temperatur	Reaktionsdauer	Lösungsmittel	Bemerkung
DBU, Lil	66 °C	18 h	THF	Isolation Edukt
DBU, Lil	140 °C	2 h	Amylether	Zersetzung Edukt
LDA (2 M), Lil	RT	19 h	THF	Zersetzung Edukt
<i>t</i> -BuLi, Lil	-40 °C	4 h	Toluol	Zersetzung Edukt

Verbindungen **158a** und **158b** besitzen im Vergleich zu den Systemen, bei denen die Dehydratisierung unter diesen Bedingungen erfolgreich war, keine elektronenziehende Gruppe.

Aromatisierung mit DDQ

DDQ und Chloranil sind gängige Oxidationsmittel, um aliphatische Verbindungen zu dehydrieren, wobei DDQ das effektivere Reagenz darstellt.^[148] Wurde **158b** mit DDQ umgesetzt, konnte wahrscheinlich (siehe nachfolgende Diskussion) ein Teil des Systems aromatisiert und **165** gebildet werden. Wurde die Reaktion bei 110 °C durchgeführt, fand eine Retro-Diels-Alder-Reaktion zu **166** statt (Schema 48).



Schema 48. a) DDQ, Toluol, 77 °C, 22 h; b) DDQ, Toluol, Reflux, 18 h, 58 %.

Wurde Verbindung **158b** mit 5 Äquivalenten DDQ für 22 h bei 77 °C erhitzt, kam es wahrscheinlich zur Bildung von Verbindung **165** (Schema 48). Neben dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden keine weiteren NMR-Spektren gemessen und das Produkt nicht mittels Massenspektrometrie untersucht. Wird das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 26b) mit dem des Eduktes **158b** (Abbildung 26a) verglichen, ist es naheliegend, dass es sich bei dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 26b) um das von Verbindung **165** handelt.

Die Signale bei 6.68 und 6.80 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Eduktes **158b** (Abbildung 26a) werden durch die Wasserstoffatome an den Ethenbrücken hervorgerufen. Bei den restlichen Signalen im Tieffeld im Bereich zwischen 6.97 und 7.70 ppm handelt es sich um 14 aromatische Wasserstoffatome. In Abbildung 26b sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Tieffeld neben den beiden Signalen der Wasserstoffatome an den Ethenbrücken bei 6.66 und 6.83 ppm (zu erkennen am Aufspaltungsmuster) Signale 18 weiterer Wasserstoffatome zu sehen, wobei es sich bei diesen um aromatische Wasserstoffatome handelt. Da das Signal bei 3.70 ppm, welches durch die Wasserstoffatome H_1 und H_2 in Verbindung **158b** hervorgerufen wurde (Schema 48) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes (Abbildung 26b) nicht mehr zu sehen ist, und weil vier neue Wasserstoffatome im Tieffeld hinzugekommen sind, wird es sich bei dem dehydrierten Produkt um Verbindung **165** handeln.

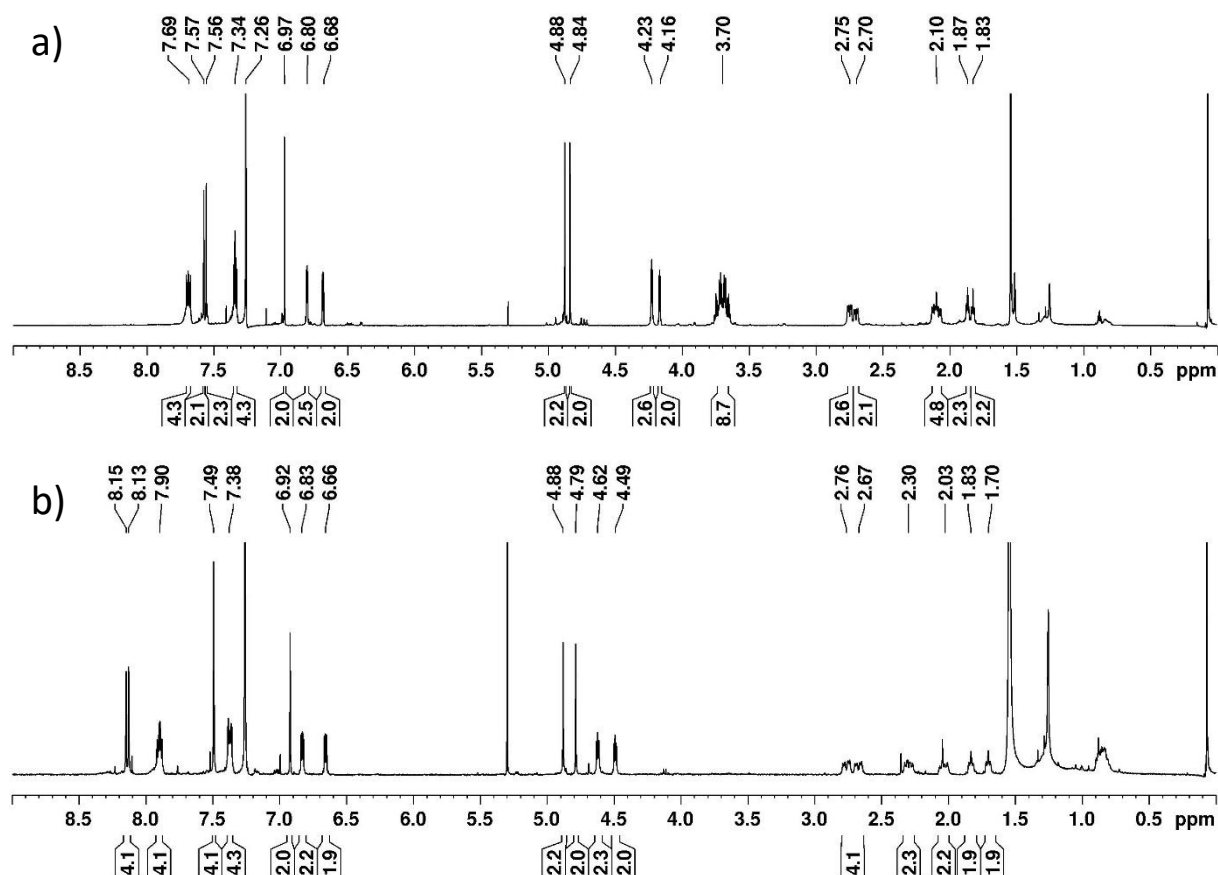


Abbildung 26. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in CDCl_3) von a) Edukt **158b**, b) Verbindung **165**. Das Signal bei 5.3 ppm ist auf Rückstände von DCM zurückzuführen.

Wurde Verbindung **158b** mit DDQ für 24 h bei 110°C erhitzt, kam es zur Bildung des Pentacenderivates **166** (Schema 48), dessen Struktur über Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Die Bildung von Verbindung **166** kann durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion und eine Dehydrierung aus dem Edukt **158b** erklärt werden.

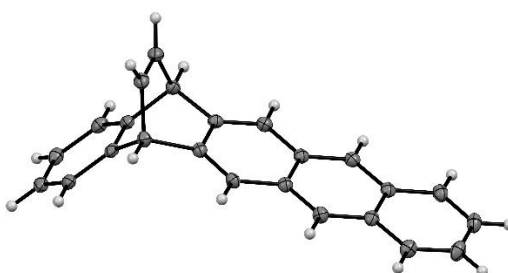


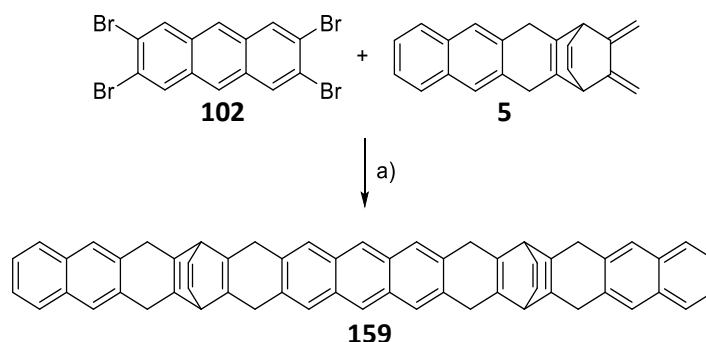
Abbildung 27. Kristallstruktur von **166** (50 % thermische Ellipsoide).

Wurde bei der Reaktion von Verbindung **158b** mit DDQ die Reaktionstemperatur zwischen 77°C und 110°C variiert, konnte keine Bildung des Zielmoleküls **160** beobachtet werden (Schema 48).

Da Aromatisierungsversuche mit Lewis-Säuren unter basischen Bedingungen und mit DDQ als Dehydrierungsreagenzien nicht zu den entsprechenden Produkten geführt haben, wurden weitere Bemühungen, Verbindung **158** zu aromatisieren, unterlassen.

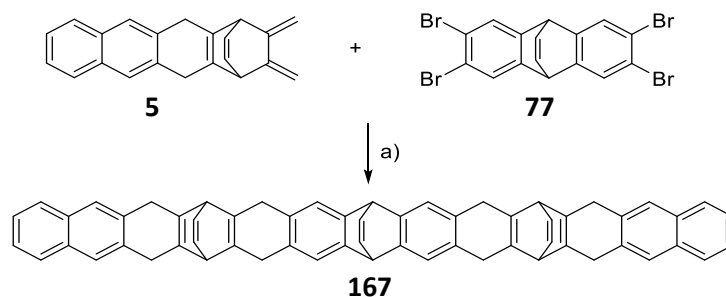
5.2 [13]Acengerüst 2 und 3: Synthese über Anthracenderivate

Das [13]Acengerüst **159** wurde in einer Ausbeute von 4 % aus Arinvorstufe **102**, **5** und MeLi hergestellt (Schema 49). Da eine Ausbeute von 4 % nicht ausreichend Substanz für die darauffolgenden Reaktionsschritte liefert, wurden Aromatisierungsversuche von **159** unterlassen.



Schema 49. a) MeLi, Toluol, 0 °C, 3 h, 4 %.

Bei dem Umsatz der Arinvorstufe **77** und Dien **5** mit MeLi konnte das [13]Acengerüst **167** in einer Ausbeute von 40 % hergestellt werden (Schema 50), wobei es prinzipiell zur Bildung von drei Diastereomeren kommen kann, Verbindungen **167a**, **167b** und **167c** (Abbildung 28).



Schema 50. a) MeLi, Toluol, 0 °C, 3 h, 40 %.

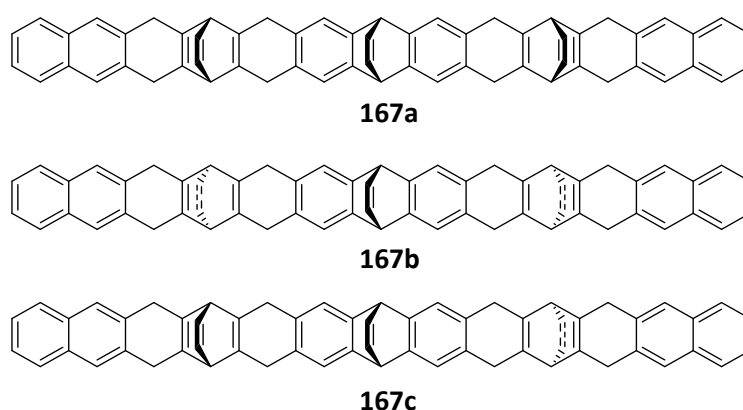


Abbildung 28. Drei mögliche Diastereomere aus der Reaktion des Diens **5** und Arinvorstufe **77** mit MeLi.

In Abbildung 29 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der unterschiedlichen Fraktionen nach der säulenchromatographischen Aufreinigung dargestellt. In Abbildung 29a und Abbildung 29b sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Diastereomere dargestellt, welche von den jeweils anderen Diastereomeren abgetrennt werden konnten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von den Diastereomeren in Abbildung 29a und

Abbildung 29b wurden an einem 400-MHz-NMR-Spektrometer aufgenommen, das ^1H -NMR-Spektrum von dem Reaktionsgemisch in Abbildung 29c an einem 700-MHz-NMR-Spektrometer.

In Abbildung 29a sind im Bereich zwischen 6.75 und 6.90 ppm drei Multipletts dargestellt. Die Signale in diesem Bereich resultieren aus den sechs vinylischen Wasserstoffatomen an den Ethenobrücken. Von den drei möglichen Isomeren besitzt nur Verbindung **167c** jeweils drei vinylische Wasserstoffatome an den Ethenobrücken, die nicht chemisch äquivalent sind und im ^1H -NMR-Spektrum in drei verschiedenen Multipletts resultieren würden. Daher ist davon auszugehen, dass das ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 29a aus Verbindung **167c** resultiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 29b sind für die vinylischen Wasserstoffatome an den Ethenobrücken im Bereich zwischen 6.80 und 6.90 ppm zwei Multipletts mit einem Integralverhältnis von 2:1 abgebildet. Dieses Integralverhältnis würde man aufgrund der Symmetrie für Verbindung **167a** oder **167b** erwarten. Die Charakterisierung der Struktur wäre über die Kristallstrukturanalyse möglich.

In Abbildung 29c sind Signale von Verbindung **167c** vorhanden. Es sind zusätzliche Signale, welche rot markiert wurden, zu sehen. Die rot markierten Signale haben eine ähnliche chemische Verschiebung und auch eine ähnliche Aufspaltung wie die Signale in Abbildung 29a und Abbildung 29b. Diese Signale resultieren möglicherweise aus dem dritten Diastereomer, die fehlenden Signale könnten durch die Signale von **167c** überlagert werden, sodass keine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie möglich ist.

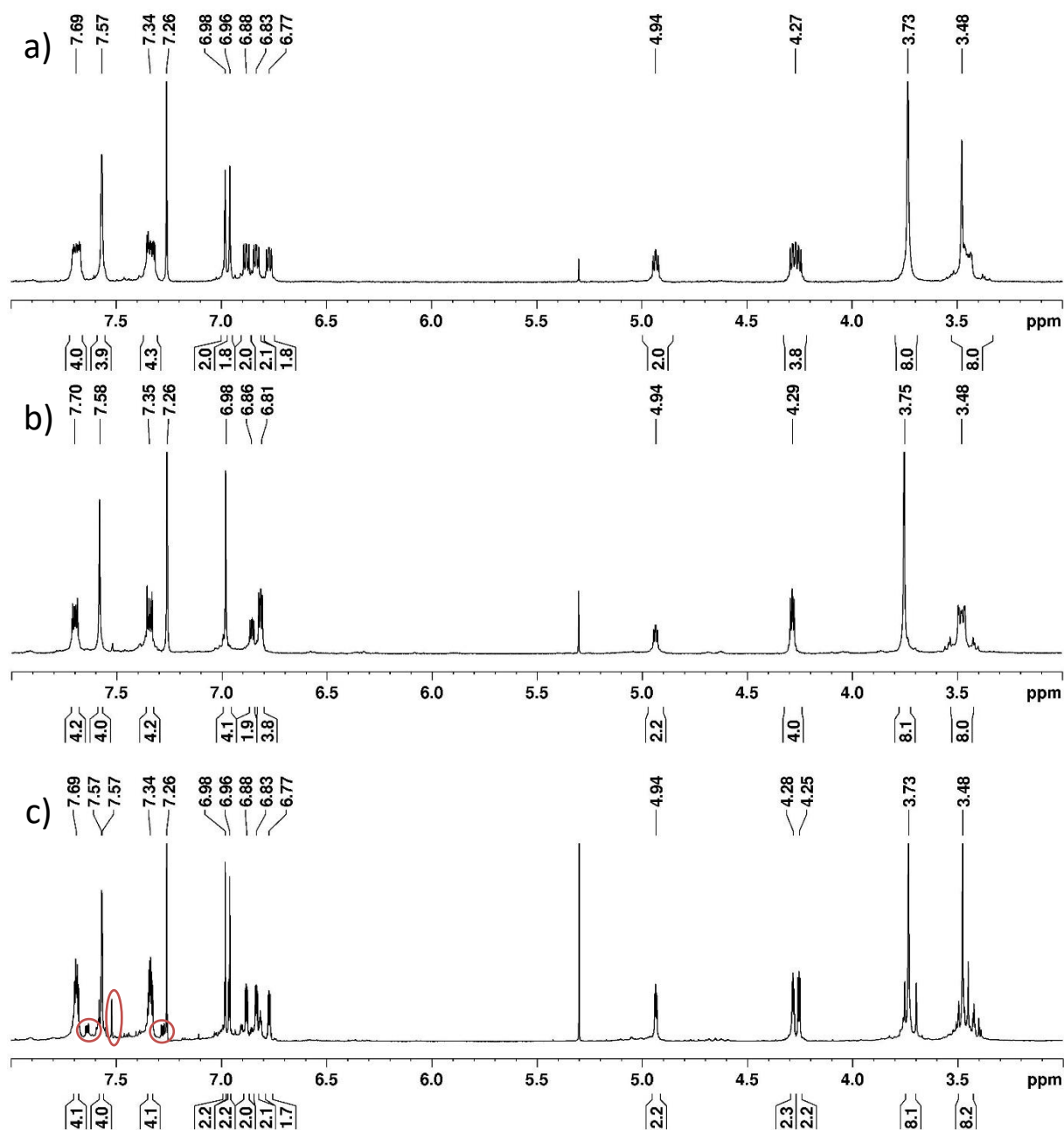


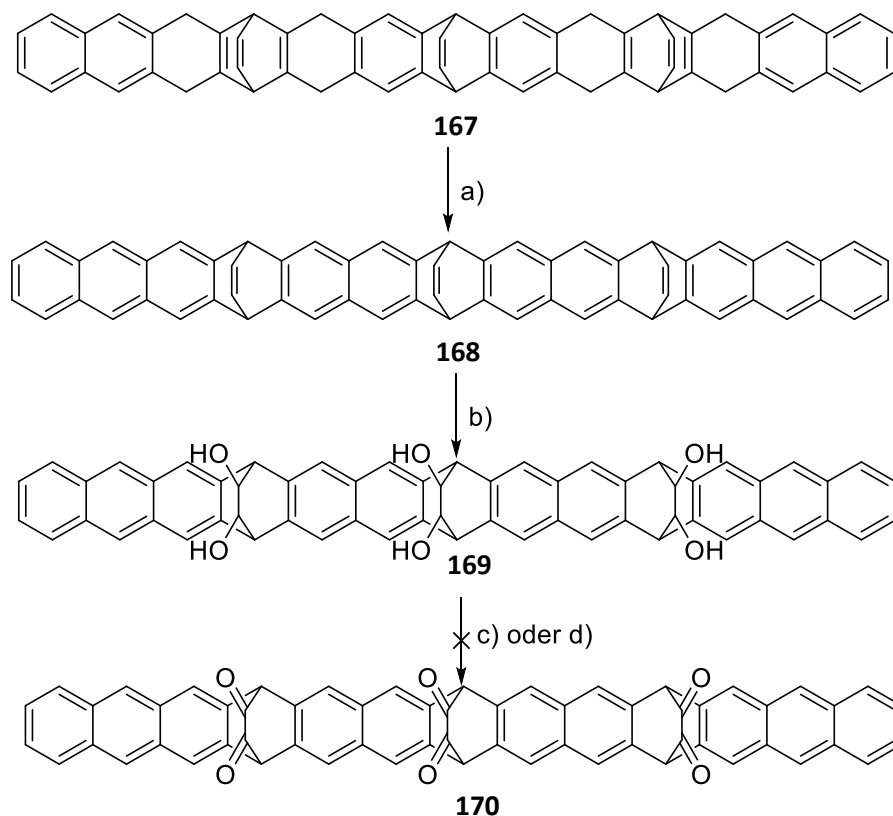
Abbildung 29. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in CDCl_3) der verschiedenen Fraktionen aus der Reaktion des Diens **5** und Arinvorstufe **77** mit MeLi nach säulenchromatographischer Aufreinigung. Das Signal bei 5.3 ppm ist auf Rückstände von DCM zurückzuführen. Die rot markierten Signale könnten von einem der Isomere der Verbindung **167** stammen.

Das Diastereomer, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 29b dargestellt ist, konnte in hoher Reinheit und in einer Ausbeute von 19 % hergestellt werden. Isomer **167c** konnte entweder mit einer hohen Reinheit (Abbildung 29a) und einer niedrigen Ausbeute hergestellt werden oder in einer hohen Ausbeute von 21 % mit Verunreinigungen des vermutlich anderen Isomers (Abbildung 29c). Für die darauffolgende Dehydrierung wurde daher das Reaktionsprodukt, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 29c abgebildet ist, verwendet.

Verbindung **167** wurde mit DDQ zu Verbindung **168** in einer Ausbeute von 36 % dehydriert (Schema 51a). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in Schema 51 die relative Stereochemie der Brücken zueinander nicht dargestellt. Die Dehydrierung fand nicht für alle Diastereomere statt. Das

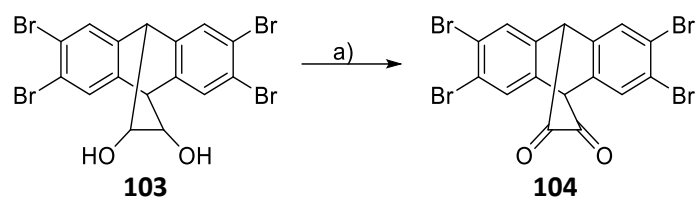
Diastereomer, dessen NMR in Abbildung 29b dargestellt ist, ließ sich nicht mit DDQ unter den Reaktionsbedingungen in Schema 51a dehydrieren. Verbindung **168** ließ sich in einer Ausbeute von 21 % mit OsO₄ zu **169** dihydroxylieren (Schema 51b). Eine Zuordnung der NMR-Signale zu den NMR aktiven Kernen in Verbindung **169** kann nicht erfolgen, da es sich bei dem erhaltenen Produkt um ein Isomergemisch handelt, bei welchem die Ethenobrücken des Moleküls in unterschiedliche Richtungen zeigen. Es ist außerdem davon auszugehen, dass die drei verschiedenen OH-Gruppen unterschiedlich zueinander orientiert sind und wiederum zu einer Vielzahl an Isomeren führen.^[9] Die NMR-Spektren sind im Spektrenanhang in Abbildung 158 und Abbildung 159 dargestellt. Wurde das Hexaol **169** über HR-ESI vermessen, konnte ein *m/z*-Wert von 841.29700 detektiert werden, was mit einer relativen Massenabweichung von 2.55 ppm dem [M-OH]⁺-Ion entspricht. Beim strukturverwandten Diol **103** konnte über HR-APCI-Messungen ebenfalls das [M-OH]⁺-Ion detektiert werden (Schema 52).

Um die Photovorstufe **170** herzustellen, wurde versucht, das Hexaol **169** über eine Anelli-Oxidation und über eine Swern-Oxidation zu oxidieren (Schema 51c, d). In beiden Fällen gab es über die NMR-Spektroskopie keine Hinweise auf die Bildung der Photovorstufe **170**.



Schema 51. a) DDQ, CHCl₃, RT, 2 h, 36 %; b) OsO₄, NMO, Aceton, H₂O, RT, 72 h, 21 %; c) TEMPO, NaOCl, KBr, NaHCO₃, DCM, H₂O, 0 °C, 2.5 Minuten d) DMSO, TFAA, DCM, DIPEA, -65 °C zu RT.

Das strukturverwandte Diol **103** wurde mit angepasster Stöchiometrie unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie beim Syntheserversuch vom Hexaol **169** zum Hexacarbonyl **170** umgesetzt (Schema 52). Dabei konnte das Dicarbonyl **104** in einer Ausbeute von 40 % erhalten werden. Möglicherweise hat die Anzahl der zu oxidierenden Doppelbindungen einen Einfluss auf die Ausbeute und somit auf das Ausbleiben der Reaktion vom Hexaol **169** zum Hexacarbonyl **170**.



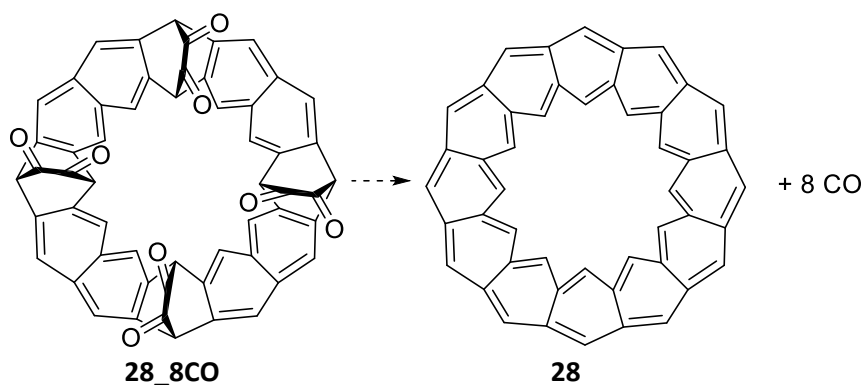
Schema 52. a) DMSO, TFAA, DCM, DIPEA, -65 °C zu RT, 40 %.

In Abschnitt 2.1.2 wird die Synthese von Undecacen (**12**) beschrieben (Schema 1). Ausgehend vom Tetraol **9** konnten Shen et al. die Photovorstufe **10** über eine Anelli-Oxidation herstellen.^[6] Hierbei betrug die Ausbeute lediglich 8 %. Verbindung **169** enthält im Gegensatz zu **9** sechs Alkoholgruppen, welche oxidiert werden müssen. Wenn davon ausgegangen werden kann, dass die Anzahl der zu oxidierenden Alkoholfunktionen einen Einfluss auf die Ausbeute hat, kann bei der Umsetzung von **169** zu **170** über eine Anelli-Oxidation eine sehr geringe Ausbeute erwartet werden.

6 Synthese von Cyclacengerüsten

6.1 Syntheseversuche von [12]Cyclacengerüsten

Wäre es möglich, Octacarbonyl **28_8CO** herzustellen, könnte eine vollständige Abspaltung von CO über eine Belichtung unter Matrixisoliationsbedingungen analog zu den Synthesen der Acene (Abschnitt 2.1.2) [12]Cyclacene (**28**) liefern (Schema 53).



Schema 53. Bildung von [12]Cyclacene (**28**) unter CO-Abspaltung von **28_8CO**.

Da Octacarbonyl **28_8CO** über vier photochemische α -Dicarbonylschutzgruppen verfügt, ist analog zu den Acenen zu erwarten, dass sich schrittweise CO abspalten lässt.^[6,7] Dabei könnten sich die Zwischenstufen **28_6CO**, **28_4COa**, **28_4COb**, **28_2CO** bilden (Abbildung 30). Die Strukturen und die entsprechenden Energien der Verbindungen **28_8CO**, **28_6CO**, **28_4COa** und CO wurden dazu auf dem Theorieniveau M06-2X/6-311+G(d,p) berechnet, wohingegen die Verbindungen **28_4COb**, **28_2CO** und **28** auf dem Theorieniveau UM06-2X/6-311+G(d,p) berechnet wurden. Optimierungs- und Frequenzrechnungen ging eine Stabilitätsrechnung voran, bei welcher die Wellenfunktion optimiert wurde.

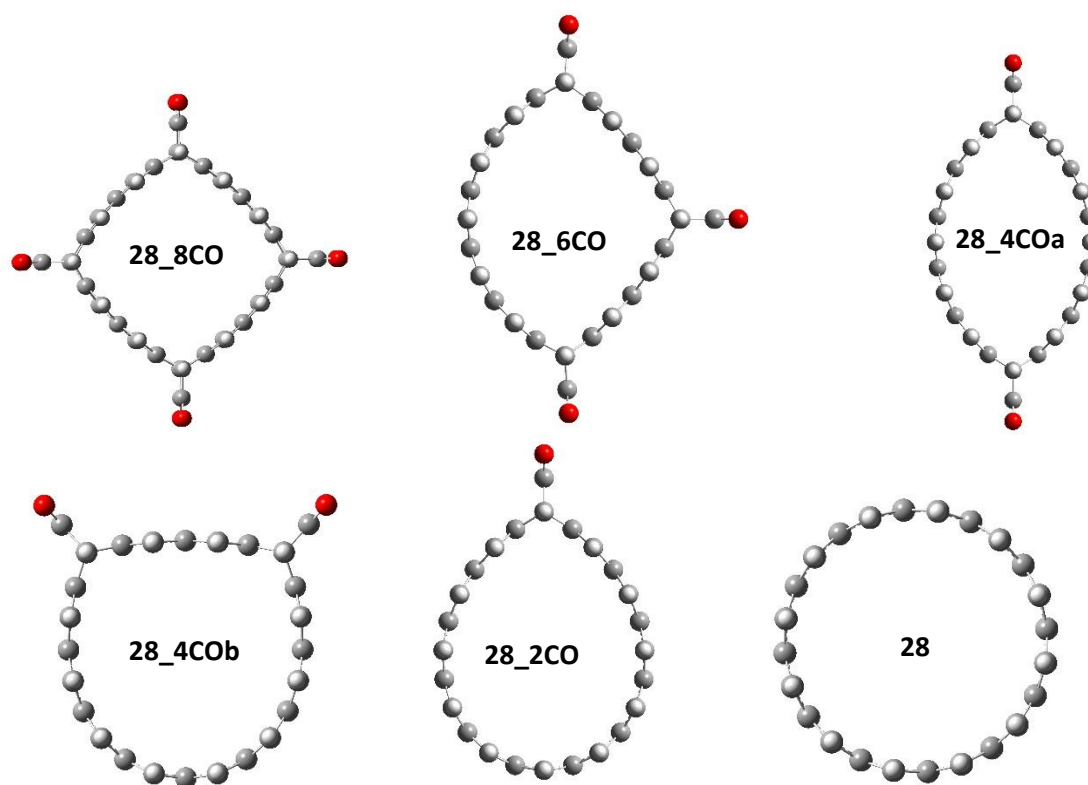


Abbildung 30. Berechnete Strukturen (M06-2X/6-311+G(d,p)) für **28_8CO**, **28_6CO**, **28_4COa** und (UM06-2X/6-311+G(d,p)) für **28_4COb**, **28_2CO**, **28**.

In den Matrixexperimenten werden die zu untersuchenden Moleküle üblicherweise bei einer Temperatur zwischen 8 K und 30 K belichtet.^[6,7] Da bei diesen geringen Temperaturen die Entropie nicht zur Bildung des Cyclacens und dessen Zwischenstufen beitragen kann sind die ZPE-korrigierten Energien für diese Bedingungen relevant.

Eine Zusammenfassung der ZPE-korrigierten Energien von **28_8CO**, **28_6CO**, **28_4COa**, **28_4COb**, **28_2CO** und **28** sind in Abbildung 31 dargestellt. Auf dem berechneten Theorieniveau ist jede CO-Abspaltung von **28_8CO** zum [12]Cyclacen (**28**) in der Gasphase endotherm. Die Energie für die CO-Abspaltung könnte durch die Energie des eingestrahelten Lichts kompensiert werden. Werden ausgehend von **28_8CO** vier CO-Gruppen entfernt, können zwei Zwischenstufen formuliert werden, **28_4COa** und **28_4COb** (Abbildung 30). Aufgrund der höheren Ringspannung und des längeren konjugierten π -Systems besitzt Verbindung **28_4COb** eine höhere Energie (Abbildung 31).

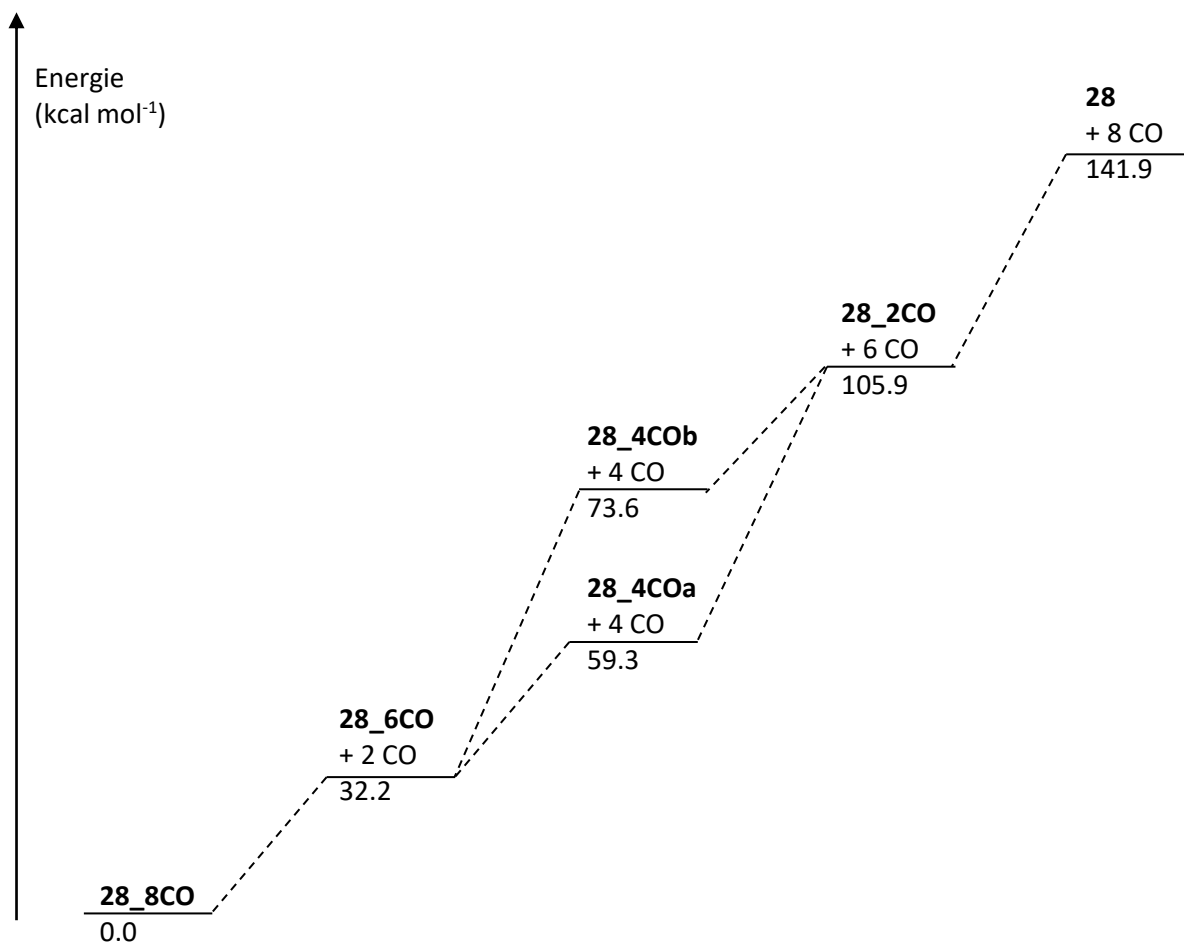
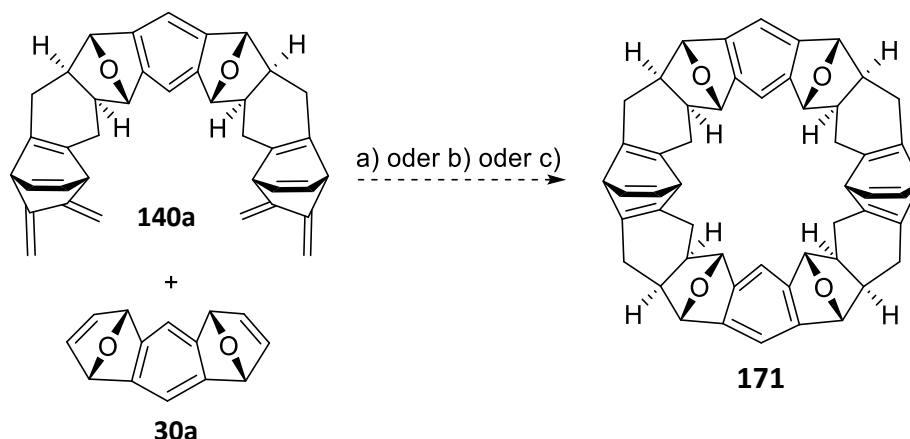


Abbildung 31. Relative ZPE-korrigierte Energien für die Verbindungen **28_8CO-28** in kcal mol⁻¹.

Bei Belichtungen von Beispielsweise $\lambda = 254$ nm (113 kcal mol⁻¹), $\lambda = 305$ nm (94 kcal mol⁻¹) bzw. $\lambda = 350$ nm (82 kcal mol⁻¹) wäre es nicht möglich, das Octacarbonyl **28_8CO** direkt in das [12]Cyclacene (**28**) zu überführen (Abbildung 31). Möglicherweise könnte Octacarbonyl **28_8CO** zu einem der Zwischenprodukte **28_6CO**, **28_4COa**, **28_4COb**, **28_2CO** umgesetzt werden, welches wiederum nach einer weiteren Energieaufnahme zum [12]Cyclacene (**28**) umgesetzt werden könnte.

6.1.1 Synthese über stereoselektive Diels-Alder-Reaktionen

Aus der Diels-Alder-Reaktion zwischen **30a** und **140a** kann prinzipiell der Makrocyclus **171** synthetisiert werden (Schema 54). Die Reaktion einer äquimolaren Menge an **30a** und **140a** wurde dabei unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, unter anderem in der Mikrowelle und unter erhöhtem Druck (Schema 54). Unter allen Reaktionsbedingungen gab es nur über die Massenspektrometrie Hinweise auf die Bildung des Produktes **171**. Es wurde nicht genug Produkt erhalten, um es über NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Unter allen drei Reaktionsbedingungen konnten in den Massenspektren m/z -Werte von 733.1, 715.4, 697.4 und 679.4 detektiert werden, welche den Ionen $[M+H]^+$, $[M-H_2O+H]^+$, $[M-2H_2O+H]^+$, und $[M-3H_2O+H]^+$ entsprechen können. Wurde das Reaktionsgemisch für 168 h bei 120 °C und 85 bar gerührt, sind im Chromatogramm des Rohproduktes zwei Signale bei 35.16 und 36.20 Minuten zu sehen, welche die m/z -Werte von 733.1, 715.4, 697.4 und 679.4 besitzen (Spektrenanhang, Abbildung 227). Dies kann durch eine Umlagerung von Makrocyclus **171** erklärt werden. Es scheint, dass höhere Temperaturen zu unerwünschten Reaktionen führen.

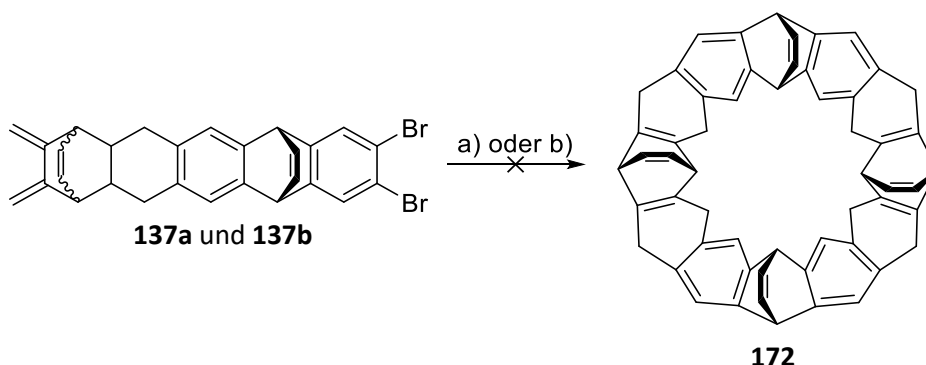


Schema 54. a) Decalin, 150 °C, 18 h; b) Mikrowelle: DCM, BMIM-PF₆, 140 °C, 3 h, 14 bar; c) Autoklav: Toluol, 120 °C, 168 h, 85 bar.

Die hier beschriebene Syntheseroute und die eingesetzten Edukte besitzen Ähnlichkeiten zu denen von Stoddart et al.^[107] Stoddart et al. führten ihre Reaktionen bei Drücken von mindestens 10 kbar durch, um die entsprechenden Makrocyclen zu erhalten. Würde die oben beschriebene Reaktion unter ähnlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, wäre die Synthese und Isolation von **171** zu erwarten. Allerdings würde die Aromatisierung von **171** eine große Herausforderung darstellen, da eine Aromatisierung von ähnlichen Systemen nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte (Abschnitt 5.1 und Abschnitt 6.2).

6.1.2 Synthese über Diels-Alder-Reaktionen unter Beteiligung von Arinen

Da die Synthese von Verbindung **171** über Diels-Alder-Reaktionen unter Beteiligung von Alkenen als Dienophil erfolglos blieb (Schema 54), wurde versucht, ein [12]Cyclacengerüst über Diels-Alder-Reaktionen mit Arinen als Dienophil durchzuführen. Der Makrocyclus **172** konnte nicht durch eine Dimerisierung aus dem Gemisch der Edukte **137a** und **137b** gebildet werden (Schema 55). Verbindungen **137a** und **137b**, welche als Edukte eingesetzt wurden, haben unterschiedliche relative Orientierungen der Ethenobrücken und konnten nicht voneinander getrennt werden (Abschnitt 4.3).



Schema 55. a) *n*-BuLi, Toluol, 0 °C, 3 h; b) *n*-BuLi, Et₂O, -116 °C, 3 h.

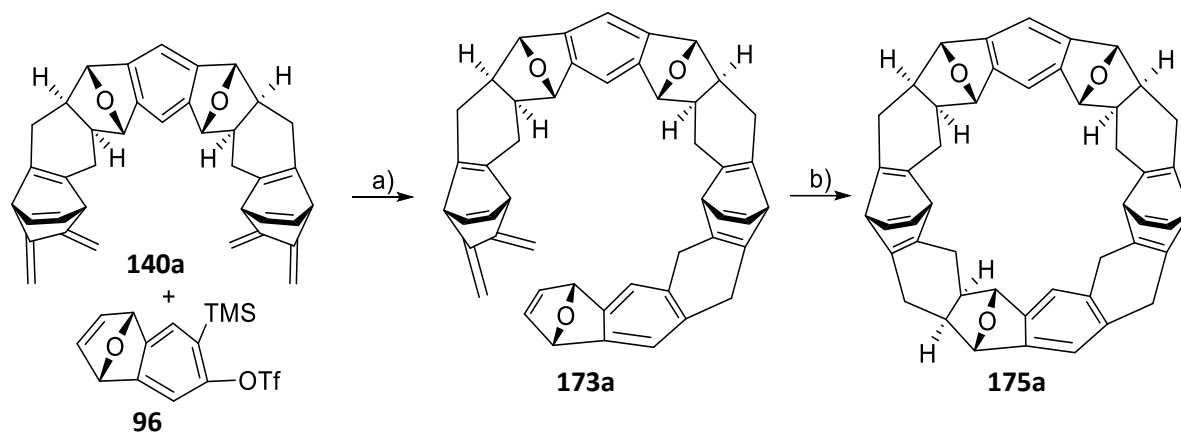
Das Gemisch der Verbindungen **137a** und **137b** wurde in Toluol gelöst, auf 0 °C abgekühlt und ein Äquivalent *n*-BuLi hinzugegossen (Schema 55a). Neben nicht umgesetztem Edukt mit einem *R_f*-Wert von 0.6 im Laufmittelgemisch von 1:1 DCM:*n*-Hexan war auf der DC-Platte nur bei dem *R_f*-Wert von 0 ein weiterer Fleck zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass es zu einer Polymerisation des Eduktes gekommen ist. In einem weiteren Versuch wurde das Gemisch in Et₂O gelöst, auf -116 °C abgekühlt

und ein Äquivalent *n*-BuLi hinzugegeben (Schema 55b). Die Magnetrührung wurde ausgeschaltet, und das Gemisch konnte sich langsam aufwärmen. Durch die fehlende Konvektion und die tiefen Temperaturen sollte die Reaktion zugunsten der Bildung des Makrocyclus beeinflusst werden. Wie bei dem ersten Syntheseversuch (Schema 55a), konnte auf der DC-Platte nur das Edukt und ein Fleck bei dem *R_f*-Wert von 0 (1:1 DCM:*n*-Hexan) beobachtet werden. Von beiden Syntheseversuchen (Schema 55a und b) wurden die jeweiligen Reaktionsprodukte mittels APCI untersucht, wobei es keine Hinweise auf die Bildung von **172** gab. Im Vergleich dazu konnten die Edukte **137a** und **137b** über APCI-MS detektiert werden.

Wäre es möglich, die Isomere **137a** und **137b** voneinander zu trennen, könnte die Reaktion mit dem Isomer, bei welchem die Ethenobrücken auf einer Seite des Moleküls stehen, nochmals durchgeführt werden. Hierbei sollte die Tendenz zu Ringbildung erhöht sein, da das Isomer, bei welchem die Ethenobrücken auf unterschiedlichen Seiten im Molekül stehen, nach der Arinbildung keinen Makrocyclus ergeben kann und nur zur Polymerisation beiträgt.

6.2 Synthese eines [11]Cyclacengerüsts und dessen computerchemische Untersuchung

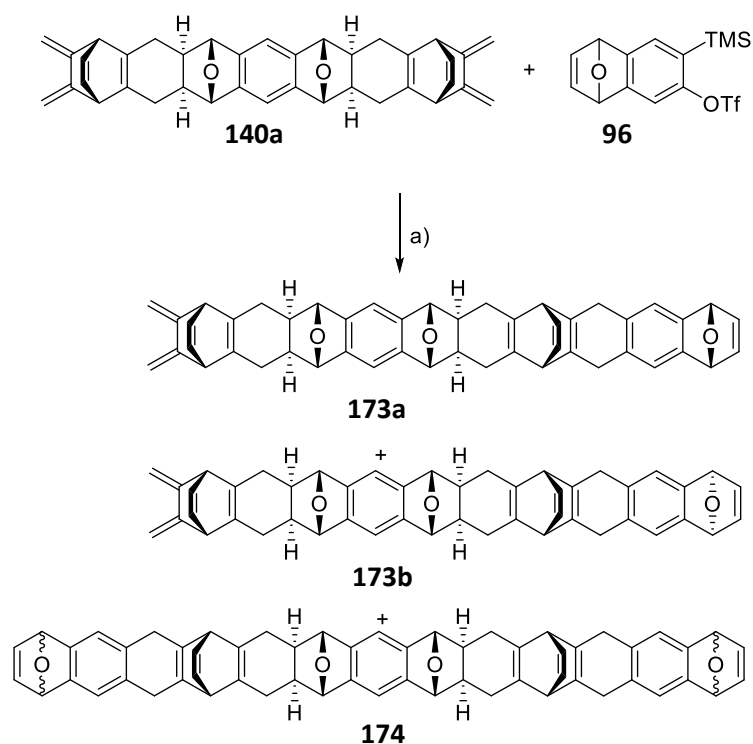
Um Makrocyclus **175a** zu erhalten, wurden zunächst das Bisdien **140a** und die Arinvorstufe **96** mit KF und [18]Krone-6 umgesetzt (Schema 56a). Das Triflat **96** reagierte dabei mit dem Fluorid-Anion zu einem Arin, welches in einer Diels-Alder-Reaktion zu Verbindung **173a** reagierte (Schema 56a). Durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion wurde **173a** zu **175a** umgesetzt (Schema 56b). Die Gesamtausbeute für die Reaktion von **140a** zu **175a** betrug aufgrund der Bildung mehrerer Nebenprodukte 7 %.



Schema 56. Synthese des Makrocyclus **175a**. a) KF, [18]Krone-6, DCM, MeCN, RT, 18 h; b) Toluol, 75 °C, 5 h. Gesamtausbeute ausgehend von **140a**: 7 %.

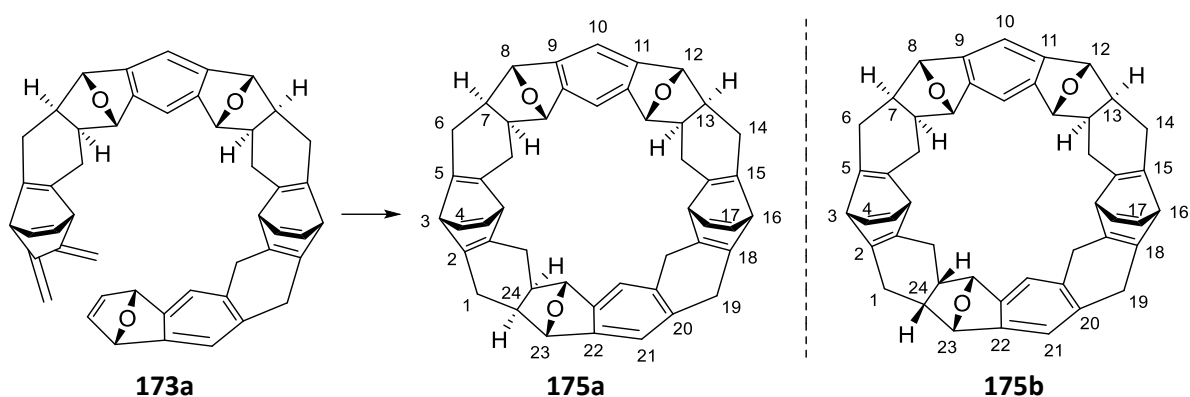
Zur Bildung des Arins aus Verbindung **96** wurden zwei verschiedene Fluoridquellen eingesetzt: KF und CsF. Bei der Verwendung von CsF werden üblicherweise höhere Temperaturen für die Arinbildung benötigt.^[149] Wurde **96** mit **140a** und CsF für 48 h bei 55 °C umgesetzt, konnte aus dem Reaktionsgemisch Makrocyclus **175a** isoliert werden. Bei Verwendung von KF wurde [18]Krone-6 dem Reaktionsgemisch hinzugefügt. Hier findet die Abspaltung von TMSF und Triflat in den entsprechenden Arinvorstufen schon bei Raumtemperatur statt, da der Kronenether das Kaliumion komplexiert und somit ein reaktiveres Fluorid-Anion vorliegt.^[149] Wurde **96** mit **140a**, KF und [18]Krone-6 für 18 h bei RT umgesetzt, konnte Verbindung **173a** isoliert werden und es traten nur Spuren von **175a** auf. Letztere Route bietet den Vorteil, dass **173a** säulenchromatographisch aufgereinigt und der Makrocyclus **175a** in der darauffolgenden intramolekularen Diels-Alder-Reaktion aus **173a** in einer höheren Reinheit hergestellt werden konnte.

Bei der Diels-Alder-Reaktion des 2:1-Adduktes **140a** mit dem aus Verbindung **96** in situ generierten Arin wurden verschiedene Diels-Alder-Reaktionsprodukte gebildet (Schema 57). Neben den Mono-Additionsprodukten **173a** und **173b** konnten auch verschiedene Bis-Additionsprodukte **174**, mit unterschiedlichen Orientierungen der Sauerstoffatome im ersten und im letzten Ring gebildet werden (Schema 57). Im gewünschten Produkt **173a** besitzen alle verbrückenden Ether- und Olefingruppen die *syn*-Konfiguration. Aufgrund der Bildung von Nebenprodukten, betrug die Gesamtausbeute des Makrocyclus **175a**, ausgehend von **140a** 7 % (Schema 56).



Schema 57. a) KF, [18]Krone-6, DCM, MeCN, RT, 18 h. Ausbeute für **173a**: 7 %.

Bei einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion von **173a** können prinzipiell zwei Produkte gebildet werden, das *endo*-H-Produkt **175a** und das *exo*-H-Produkt **175b**, welche sich in der relativen Position der Wasserstoffatome an Position 24 unterscheiden (Schema 58).



Schema 58. Das *endo*-H-Isomer **175a** und das *exo*-H-Isomer **175b** können prinzipiell aus einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion aus **173a** gebildet werden.

Die Übergangszustände für das *endo*-H-Produkt **175a** und das *exo*-H-Produkt **175b** wurden computerchemisch mit dem M06-2X-Funktional und dem 6-311+G**-Basissatz berechnet (Abbildung 32). Mit einer Differenz der freien Enthalpie zwischen den Übergangszuständen TS-**175a** und TS-**175b** von $\Delta\Delta G^\circ(298.15 \text{ K}) = 9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist die Bildung des *endo*-H-Produktes **175a** bevorzugt.

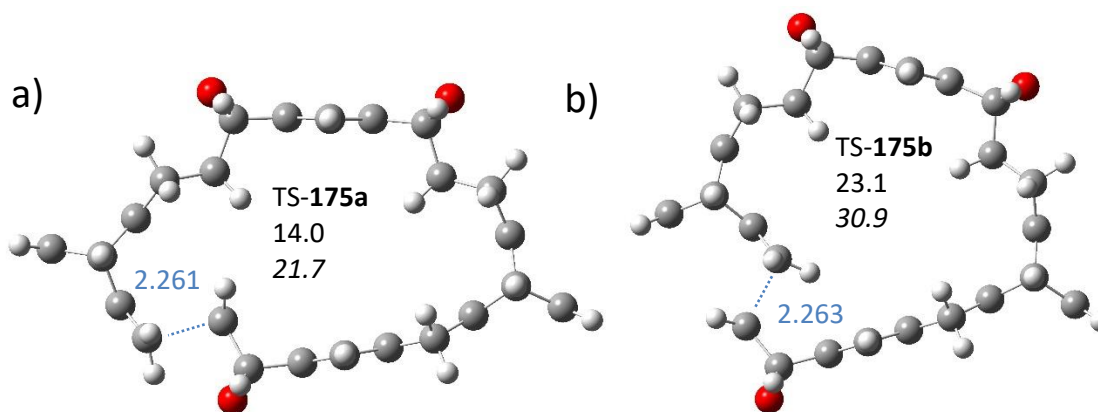


Abbildung 32. Übergangszustände zur intramolekularen Diels-Alder-Reaktion von **173a**, berechnet mit dem M06-2X/6-311+G**-Theorieniveau. Die Abstände zwischen den reagierenden Kohlenstoffatomen (blau) sind in Å angegeben, Enthalpien (Normalschrift) und freie Enthalpien (kursiv) bei 298.15 K sind in kcal mol⁻¹ angegeben. Sauerstoffatome: rot, Kohlenstoffatome: dunkelgrau, Wasserstoffatome: hellgrau.

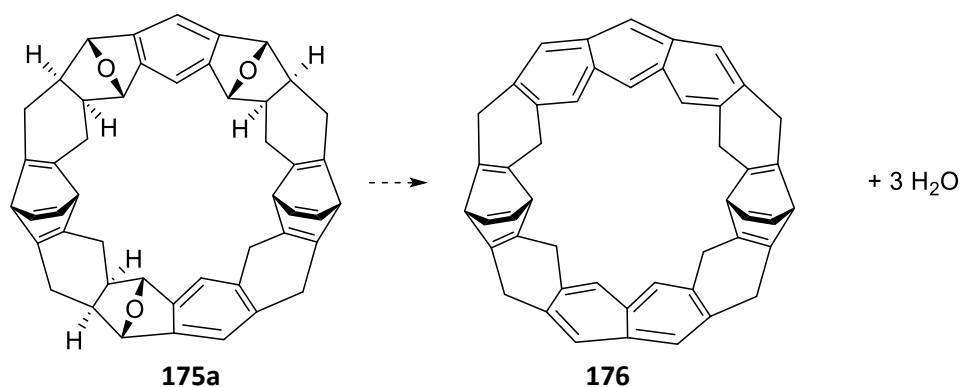
Neben den Berechnungen der Energien der Übergangszustände von **175a** und **175b** bestätigen Berechnungen zu den NMR-Daten die Bildung des *endo*-H-Produktes **175a**. In Tabelle 7 sind neben den gemessenen Verschiebungen der ¹H- und der ¹³C-Kerne des Reaktionsproduktes aus der intramolekularen Reaktion aus **173a** (Spalte 2,3) die berechneten Verschiebungen der ¹H- und ¹³C-Kerne für **175a** und **175b** dargestellt (Spalte 4-7). Dabei wurden die berechneten Signale mit der GIAO-Methode auf dem Theorieniveau B3LYP/6-311+G(d,p) berechnet. Die berechneten ¹³C-NMR-Signale für die Verbindungen **175a** und **175b** stimmen gut mit den gemessenen ¹³C-NMR-Signalen überein. Die größten Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen **175a** und **175b** würde man in der Nähe von Atom 24 erwarten (Schema 58). Für die Wasserstoffatome an Position 1, 23 und 24 stimmen die gemessenen chemischen Verschiebungen besser mit den für Verbindung **175a** berechneten chemischen Verschiebungen überein. Beispielsweise konnte für die Wasserstoffatome an Position 24 eine chemische Verschiebung im Bereich zwischen 1.23 und 1.34 ppm gemessen werden. Für **175a** wurde eine chemische Verschiebung von 1.31 ppm berechnet und für **175b** eine chemische Verschiebung von 3.19 ppm. Aufgrund einer ähnlichen chemischen Verschiebung und Überlappung von diastereotopen H-Atomen konnten nicht alle Signale im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **175a** den entsprechenden Atomen zugewiesen werden.

Tabelle 7. Gemessene ^1H -NMR und ^{13}C -NMR (DEPT 135) Verschiebung des Produktes aus der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion aus **173a**. Berechnete Verschiebungen (GIAO-Methode/ B3LYP/6-311+G(d,p)) von **175a** und **175b**. Die gemessenen Spektren wurden auf CHCl_3 referenziert, die berechneten auf TMS (B3LYP/6-311+G(d,p)).

Atom Nummer	Gemessene Verschiebungen		Berechnete Verschiebungen für 175a		Berechnete Verschiebungen für 175b	
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}
1	31.16 ^a , CH ₂ oder 31.19 ^a , CH ₂	H _a /H _b : 2.53/2.08	33.9	H _a /H _b : 2.49/2.14	31.1	H _a /H _b : 2.98/1.71
2	147.5, C oder 147.4, C	-	158.4	-	154.9	-
3	57.0, CH	4.13	64.2	4.13	63.7	4.64
4	139.8, CH	6.74	149.0	7.09	150.6	7.74
5	147.5, C oder 147.4, C	-	159.1	-	156.2	-
6	31.16 ^a , CH ₂ oder 31.19 ^a , CH ₂	H _a /H _b : 2.53/2.08	34.2	H _a /H _b : 2.49/2.14	33.2	H _a /H _b : 3.05/2.64
7	46.3, CH oder 45.8, CH	1.34 oder 1.28 oder 1.23	52.2	1.31	52.4	1.88
8	84.3, CH oder 84.0, CH	4.79	89.0	4.63	89.2	5.35
9	145.2, C oder 145.1, C	-	153.2	-	153.7	-
10	110.0, CH	6.85	113.6	6.93	114.1	7.64
11	145.2, C oder 145.1, C	-	153.2	-	154.1	-
12	84.3, CH oder 84.0, CH	4.82	89.4	4.63	89.0	5.47
13	47.2, CH	1.34 oder 1.28 oder 1.23	52.7	1.31	54.7	1.88
14	31.7, CH ₂	H _a /H _b : 2.53/2.20	34.2	H _a /H _b : 2.56/2.14	33.6	H _a /H _b : 3.19/2.98
15	147.8, C	-	158.1	-	158.4	-
16	56.3, CH	4.22	63.1	4.26	62.0	4.72
17	139.0, CH	6.81	149.2	7.09	147.7	8.08
18	143.3, C	-	154.6	-	151.4	-
19	34.3, CH ₂	H _a /H _b : 3.50/3.22	38.1	H _a /H _b : 3.66/3.36	36.8	H _a /H _b : 4.32/4.17
20	133.5, C	-	142.1	-	138.7	-
21	118.8, CH	6.77	122.5	7.00	126.1	7.74
22	143.7, C	-	151.5	-	149.6	-
23	84.1, CH	4.81	89.2	4.63	87.9	5.47
24	46.3, CH oder 45.8, CH	1.34 oder 1.28 oder 1.23	52.1	1.31	45.6	3.19

^aChemische Verschiebungen wurden auf zwei Dezimalstellen gerundet, um diese zu unterscheiden.

Im folgenden Abschnitt werden Dehydratisierungsversuche des Makrocyclus **175a** mithilfe von Lewis-Säuren und unter basischen Bedingungen beschrieben. Bei einer vollständigen Dehydratisierung von **175a** würde der Makrocyclus **176** gebildet werden, wobei drei Wassermoleküle freigesetzt werden (Schema 59).



Schema 59. Bei einer vollständigen Dehydratisierung von **175a** würden der Makrocyclus **176** und 3 H₂O-Moleküle entstehen.

Die Strukturen und die entsprechenden freien Enthalpien der Verbindungen **175a**, **176** und H₂O wurden auf dem Theorieniveau M06-2X/6-311+G(d,p) berechnet (Abbildung 33). Für die freie Enthalpie der Dehydratisierung in Schema 59 ergibt sich bei 298.15 K nach der Umwandlung in kcal mol⁻¹ ein Wert von:

$$\Delta G^\circ(\text{Produkte-Edukte}) = G^\circ(\mathbf{176}) + G^\circ(3\text{H}_2\text{O}) - G^\circ(\mathbf{175a}) = -93.6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

In der Gasphase auf dem oben beschriebenen Theorieniveau ist die Dehydratisierung stark exergon.

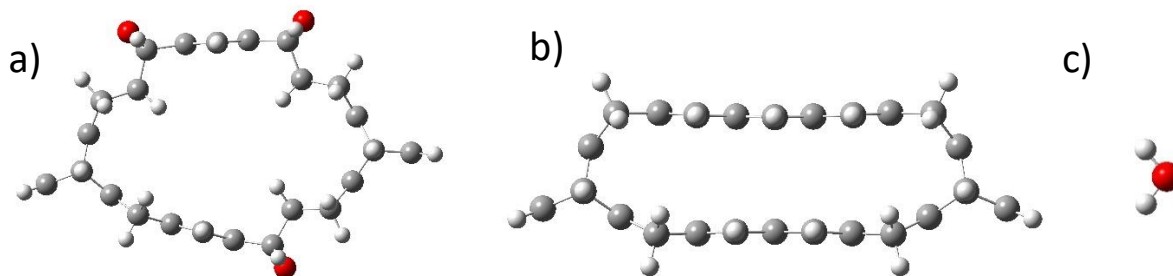


Abbildung 33. Berechnete Strukturen zu der vollständigen Dehydratisierung von **175a** zu den Produkten **176** und H₂O (M06-2X/6-311+G(d,p)).

Da Verbindung **175a** neben Sauerstoffatomen auch Doppelbindungen besitzt, welche ebenfalls mit Lewis-Säuren reagieren können, wurde das ESP (elektrostatisches Potential) berechnet. Anhand des ESPs von **175a** lässt sich erkennen, dass an den Sauerstoffatomen die Ladungsdichte im Molekül am negativsten ist, wohingegen die Doppelbindungen eine im Vergleich dazu geringere Elektronendichte aufweisen (Abbildung 34). Von Atomen mit einer erhöhten Elektronendichte geht eine erhöhte Reaktivität mit Elektrophilen aus, weshalb Elektrophile wie Lewis-Säuren zunächst mit den Sauerstoffatomen interagieren sollten.

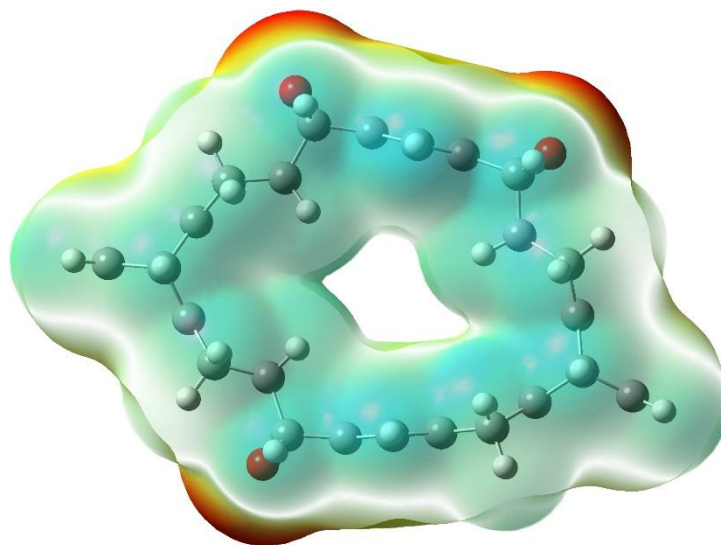


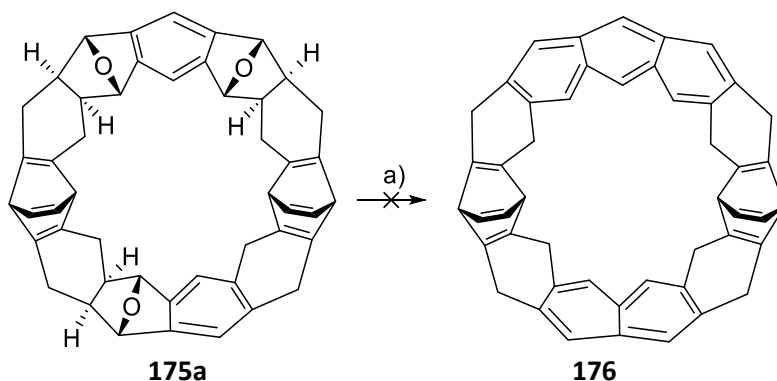
Abbildung 34. Darstellung des elektrostatischen Potentials von **175a**, berechnet mit dem Theorieniveau: M06-2X/6-311+G(d,p). Der Farbverlauf von rot nach blau entspricht einer Abnahme der Elektronendichte (von $-4.7e^{-2}$ auf $+4.7e^{-2}$ Hartree).

Makrocyclus **175a** wurde für alle weiteren Reaktionen direkt umgesetzt, da er sich selbst unter Schutzgas bei -23°C zersetzte. Ein Kristall für die Kristallstrukturanalyse konnte somit nicht erhalten

werden. Eine Untersuchung der Zersetzungsprodukte mittels NMR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie ergab keinen Aufschluss über deren mögliche Strukturen.

6.2.1 Aromatisierungsversuche von **175a** mit *p*-TsOH

In Abschnitt 5.1 wurden Untersuchungen zur Dehydratisierung vom [13]Acengerüst **158** mit Lewis-Säuren, Brønsted-Säuren und unter basischen Bedingungen beschrieben. Hierbei konnte mit verschiedenen Lewis-Säuren und Brønsted-Säuren das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Verbindung **158** beinhaltet wie Verbindung **175a** Oxanorbornen-Einheiten. Makrocyclus **175a** wurde mit *p*-TsOH für 16 h in Toluol refluxiert (Schema 60). Nach beendeter Reaktion konnte anhand der Dünnschichtchromatographie beobachtet werden, dass es zur Bildung einer im Vergleich zu **175a** unpolaren Verbindung gekommen war. Diese Eigenschaften würde man für Verbindung **176** erwarten, da Verbindung **176** aufgrund der Wasserabspaltung unpolarer als Verbindung **175a** wäre. Allerdings ist es anhand des ^1H -NMR-Spektrums des Reaktionsproduktes nach säulenchromatographischer Aufreinigung nicht ersichtlich, ob es zur Bildung von Verbindung **176** gekommen ist (Abbildung 35). Die vielen Signale deuten auf die Bildung zahlreicher Produkte hin. Bei der Säulenchromatographie wurde als stationäre Phase Kieselgel und als mobile Phase ein Gemisch aus den Lösungsmitteln 18:1 DCM:EtOAc verwendet. Aufgrund der vielen Signale muss es zur Bildung vieler Produkte gekommen sein. Möglicherweise kam es zur Isomerisierung der Doppelbindungen im Molekül **175a**.



Schema 60. a) *p*-TsOH, Toluol, Reflux, 16 h.

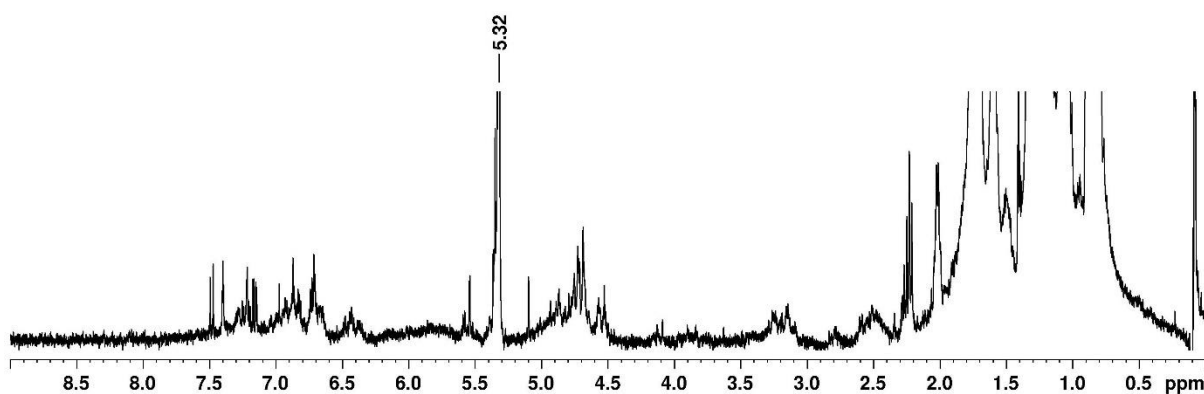
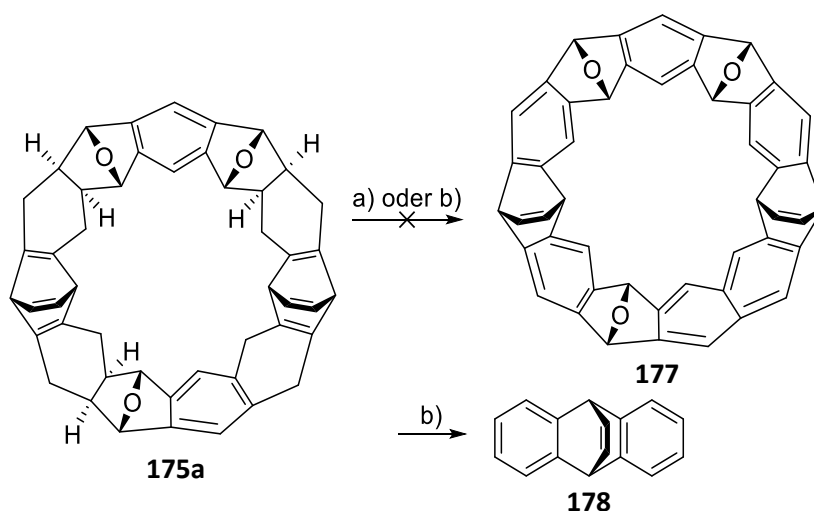


Abbildung 35. ^1H -NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2) nach säulenchromatographischer Aufreinigung der Reaktion von **175a** mit *p*-TsOH.

6.2.2 Aromatisierungsversuche von **175a** mit DDQ

DDQ und Chloranil sind gängige Oxidationsmittel, um aliphatische Verbindungen zu dehydrieren, wobei DDQ das effektivere Reagenz darstellt.^[148] Makrocyclus **175a** wurde mit DDQ in Toluol für 24 h bei RT und in einer weiteren Reaktion bei 77 °C gerührt (Schema 61). Bei keiner der Reaktionen konnte Verbindung **177** oder ein anderes Dehydrierungsprodukt von **175a** isoliert werden. Wurde die Reaktion bei 77 °C durchgeführt, gab es sowohl im ¹H-NMR-Spektrum als auch in im Massenspektrum Hinweise auf die Bildung des Anthracenderivates **178**.



Schema 61. a) DDQ, Toluol, RT, 24 h; b) DDQ, Toluol, 77 °C, 24 h.

Wurde Makrocyclus **175a** mit DDQ bei RT für 24 h gerührt, sind in den ¹H-NMR-Spektren der verschiedenen Fraktionen nach der säulenchromatographischen Aufreinigung keine isolierten Dehydrierungsprodukte zu erkennen (Abbildung 36). Die ¹H-NMR-Spektren der einzelnen Fraktionen zeigen keine Signale des Eduktes **175a**, was auf einen vollständigen Umsatz von **175a** bei RT hindeutet. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte eine Verbindung erhalten werden, deren Integralverhältnis, chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten mit denen des Anthracenderivates **178** übereinstimmt (Abbildung 37a). Neben dem ¹H-NMR-Spektrum, welches Hinweise auf die Bildung von **178** gibt, wurde im EI-MS ein *m/z*-Wert von 204.1 detektiert, welcher dem [M]⁺-Ion von **178** entspricht (Spektrenanhang, Abbildung 234). Verbindung **178** würde aus einer Retro-Diels-Alder-Reaktion aus Makrocyclus **175a** resultieren. Beim [13]Acengerüst **158** fand unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ebenfalls eine Retro-Diels-Alder-Reaktion an einer Oxanorbornen-Einheit statt (Abschnitt 5.1).

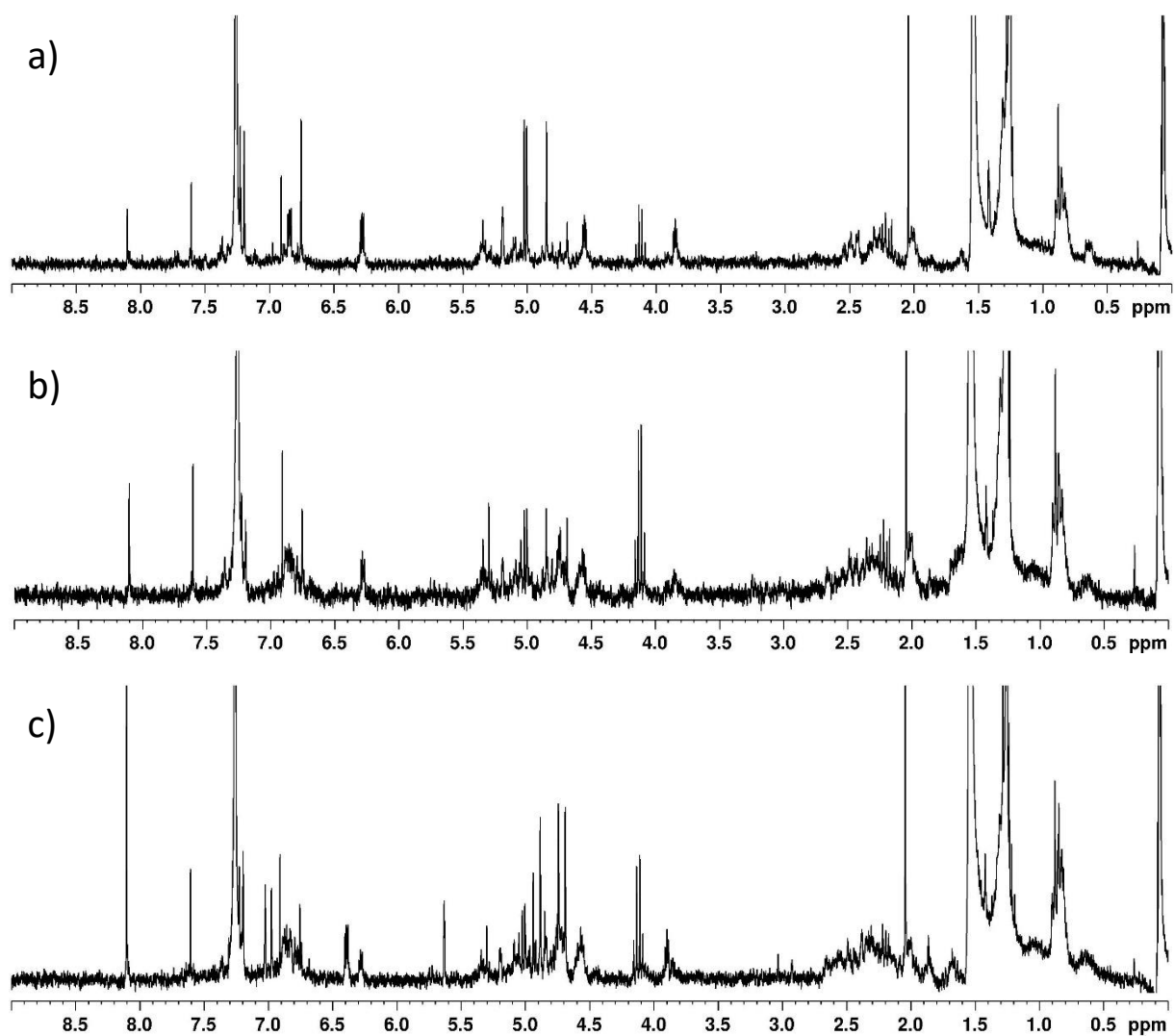


Abbildung 36. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in CDCl_3) der verschiedenen Fraktionen nach säulenchromatographischer Aufreinigung, nach absteigender Polarität der Fraktionen geordnet, bei der Reaktion von **175a** mit DDQ bei RT für 24 h. Die Signale bei 2.1 und 4.1 ppm sind auf Rückstände von EtOAc zurückzuführen.

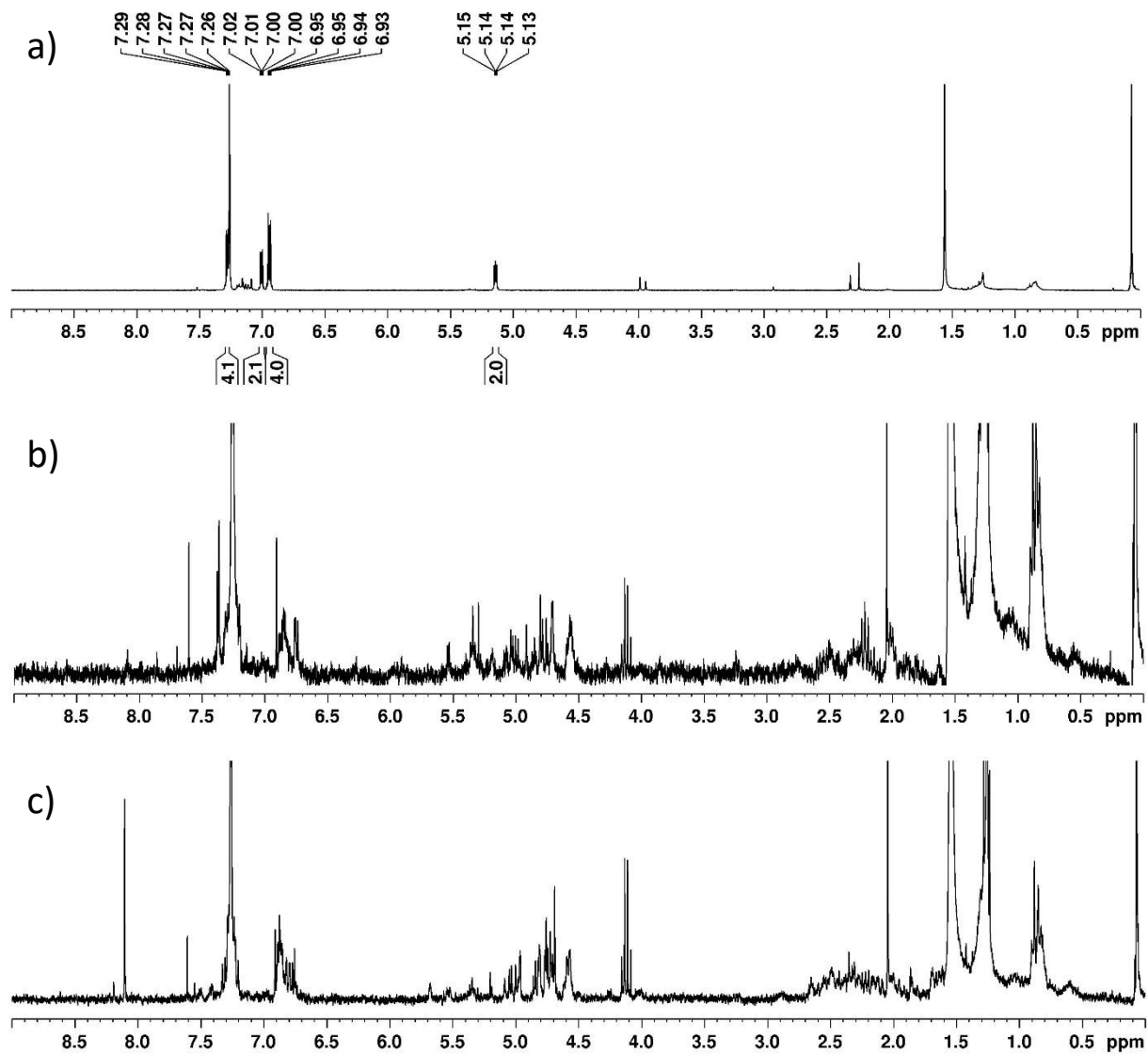
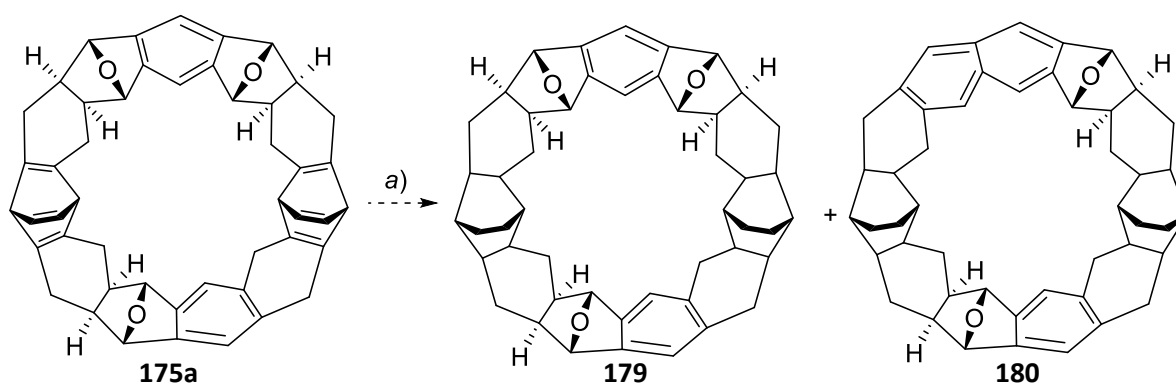


Abbildung 37. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in CDCl_3) der verschiedenen Fraktionen nach säulenchromatographischer Aufreinigung, nach absteigender Polarität der Fraktionen geordnet, bei der Reaktion von **175a** mit DDQ bei 77°C für 24 h. Die Signale bei 2.1 und 4.1 ppm sind auf Rückstände von EtOAc zurückzuführen.

6.2.3 Hydrierung von 175a

Da Makrocyclus **175a** einerseits aufgrund von Zersetzungen nicht über lange Zeiträume lagerbar war und sich andererseits nicht mit Lewis-Säuren dehydrieren ließ, wurde **175a** hydriert, um Reaktionsprodukte zu erhalten, die gegenüber Zersetzung und Lewis-Säuren beständiger als **175a** sein sollen. Dazu wurde Makrocyclus **175a** in einem Autoklav in Toluol mit 70 bar H₂ und Pd/C bei 50 °C für 96 h gerührt. In Schema 62 sind die möglichen Reaktionsprodukte **179** und **180** abgebildet.

Czarnik et al. erhitzen Anthracencycloaddukte und erhielten nach einer Retro-Diels-Alder-Reaktion Anthracen und Ethylenderivate.^[150] Analog dazu könnte das Erhitzen der hydrierten Reaktionsprodukte von **175a** zu einer Aromatisierung unter Ethenabspaltung führen.



Schema 62. Mögliche Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von **175a** mit: a) 70 bar H₂, Pd/C, 50 °C, 96 h.

Makrocyclus **175a** enthält sechs isolierte Doppelbindungen, die prinzipiell zu Verbindung **179** hydriert werden können. Verbindung **180** würde aus einer Dehydratisierung von **179** resultieren. In Abbildung 38 sind die ¹H-NMR-Spektren des Eduktes **175a** und der möglichen Reaktionsprodukte **179** und **180** abgebildet. Die Zuordnung der Wasserstoffatome von Makrocyclus **175a** zu den entsprechenden Signalen in den ¹H-NMR-Spektren lässt sich in Abschnitt 6.2 in Tabelle 7 wiederfinden. Die Signale bei 6.77 und 6.85 ppm sind auf die aromatischen Wasserstoffatome zurückzuführen (Abbildung 38a). Die Signale bei 6.74 und 6.81 ppm sind auf die Wasserstoffatome an den Ethenobrücken zurückzuführen. Die Signale bei 4.79, 4.81 und 4.82 ppm sind auf die Wasserstoffatome an den Brückenkopf-Atomen der Sauerstoffbrücken zurückzuführen. In Abbildung 38b und c fehlen die Signale der Wasserstoffatome an den Ethenobrücken, was auf eine Hydrierung der Ethenobrücken hindeutet. Bei der Reaktion konnten die Reaktionsprodukte weder in hohen Ausbeuten noch in genügender Reinheit hergestellt werden, um eine komplette Zuordnung aller Signale zu ermöglichen. In Abbildung 38c enthält das ¹H-NMR-Spektrum drei Signale im Bereich zwischen 6.75 und 6.91 ppm, und nur zwei Signale bei 4.51 und 4.72 ppm, was ein Hinweis für eine Dehydratisierung ist. Verbindung **180** ist im Vergleich zu **175a** aufgrund einer fehlenden Oxanorboreneinheit unpolarer, und sollte somit einen höheren R_f-Wert haben. Die Verbindung, deren ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 38c dargestellt ist, hatte einen höheren R_f-Wert als die Verbindung, deren ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 38b dargestellt war, was ein Hinweis für eine Dehydratisierung ist. Sollte es zu einer Dehydratisierung und zur Bildung von **180** gekommen sein, kann ohne eine Strukturaufklärung mittels NMR- oder Kristallstrukturanalyse keine sichere Aussage getroffen werden, welche Oxanorboreneinheit dehydratisiert wurde. Es wäre allerdings zu erwarten, dass eine der beiden benachbarten Oxanorboreneinheiten dehydratisiert wurde, da

hierbei die Ringspannung geringer wäre, als wenn die alleinstehende Oxanorbornen-Einheit dehydratisiert worden wäre.

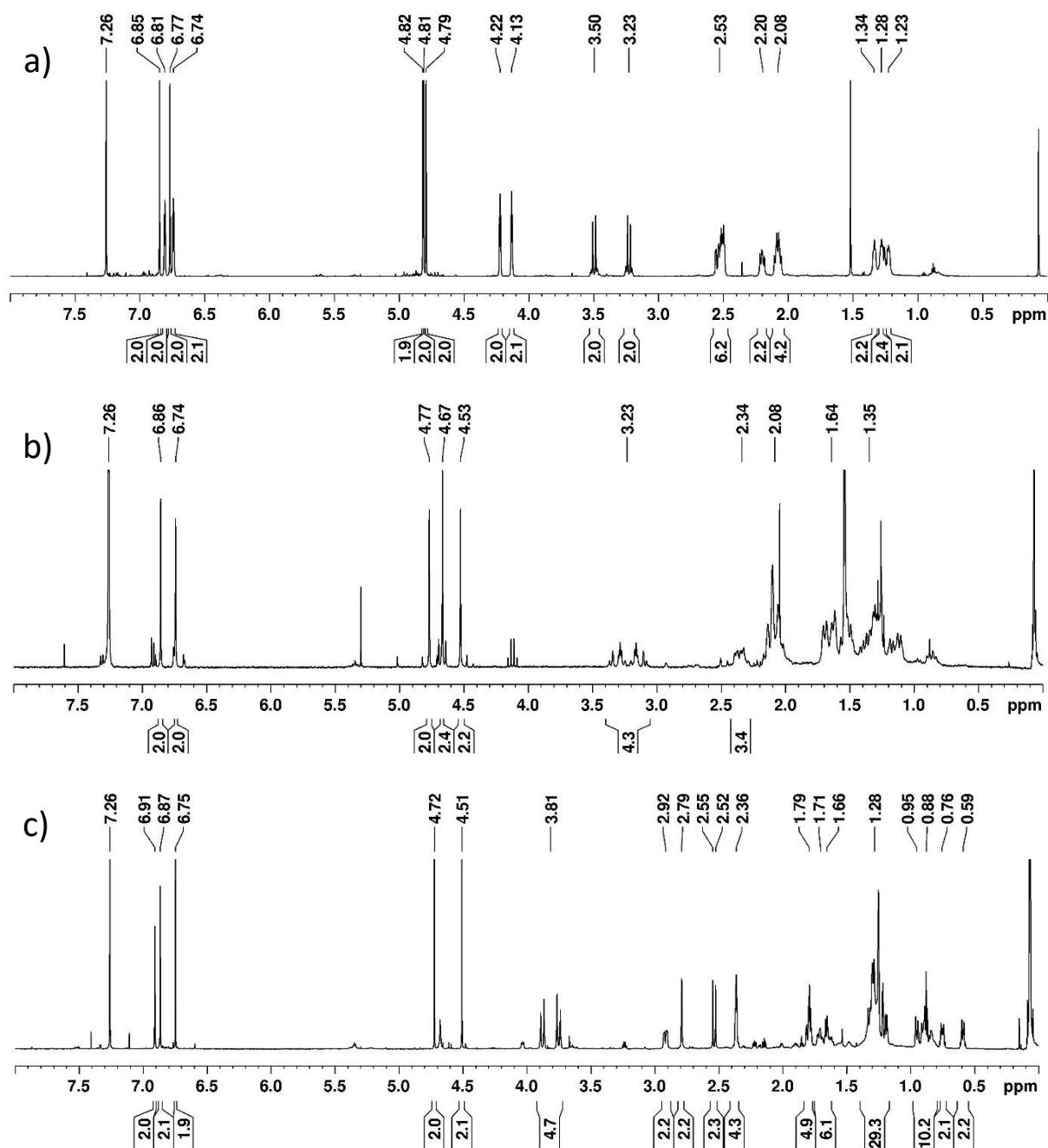


Abbildung 38. ¹H-NMR-Spektren (in CDCl₃) von dem a) Makrocyclus **175a**; b) dem möglichen Reaktionsprodukt **179**; c) dem möglichen Reaktionsprodukt **180**.

Für die Verbindung, deren ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 38b dargestellt ist, wurde im APCI-Spektrum ein *m/z*-Wert von 673.3 gemessen (Spektrenanhang, Abbildung 235). Für die Verbindung, deren ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 38c dargestellt ist, wurde im HR-APCI-Spektrum ein *m/z*-Wert von 657.37235 gemessen (Spektrenanhang, Abbildung 236). Im Vergleich dazu wurde für Makrocyclus **175a** im HR-APCI-MS das Ion [M+H]⁺ mit einem *m/z*-Wert von 665.30521 detektiert.

In Tabelle 8 sind Einträge zu verschiedenen Hydrierungsgraden der Verbindungen **175a** und **181** (Abbildung 39) dargestellt. Der Hydrierungsgrad bezieht sich auf die Anzahl der isolierten

Doppelbindungen, welche hydriert werden können. Bei einem Hydrierungsgrad von 6 (Tabelle 8, Eintrag g) wären alle 6 isolierten Doppelbindungen hydriert, die resultierenden Moleküle **179** und **180** sind in Schema 62 dargestellt. Bei der Hydrierung von **175a** wurden die Reaktionsprodukte mittels APCI-MS untersucht, wobei neben protonierten Analytmolekülen auch Na⁺-Addukte detektiert werden können.^[151] Das Isotopenmuster zu den Verbindungen **175a** und **181** ist in der Beschriftung von Abbildung 39 angegeben. Hierbei ist die monoisotope Masse, bestehend aus nur ¹H-, ¹²C- und ¹⁶O-Atomen mit einer Intensität von 100 % die Dominante. Die darauffolgende Masse mit beispielsweise einem ¹³C-Atom im entsprechenden Molekül hat eine Intensität von 52 %. Daher wurden nur die *m/z*-Werte mit einer Intensität von 100 % in Tabelle 8 berücksichtigt.

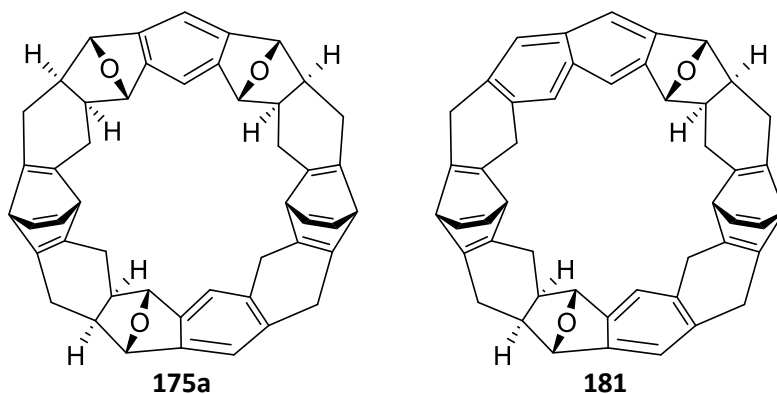


Abbildung 39. Für die Verbindungen **175a** und **181** würden sich aufgrund der Zusammensetzung der verschiedenen Isotope folgende *m/z*-Werte ergeben: Für **175a**: 664.3 (100 %), 665.3 (52 %), 666.3 (13 %); für **181**: 646.3 (100 %), 647.3 (52 %), 648.3 (13 %).

Tabelle 8. Die *m/z*-Werte der zu erwarteten Protonen- und Natriumaddukte für Verbindungen **175a** und **181** bei unterschiedlichen Hydrierungsgraden, wobei nur die 100 %-Isotopenpeaks angegeben wurden. Die grau markierten Werte werden im untenstehenden Text diskutiert.

Eintrag	Hydrierungsgrad	[175a +H] ⁺	[175a +Na] ⁺	[181 +H] ⁺	[181 +Na] ⁺
a	0	665.3	687.3	647.3	669.3
b	1	667.3	689.3	649.3	671.3
c	2	669.3	691.3	651.3	673.3
d	3	671.3	693.3	653.3	675.3
e	4	673.3	695.3	655.3	677.3
f	5	675.3	697.3	657.3	679.3
g	6	677.4	699.4	659.4	681.3

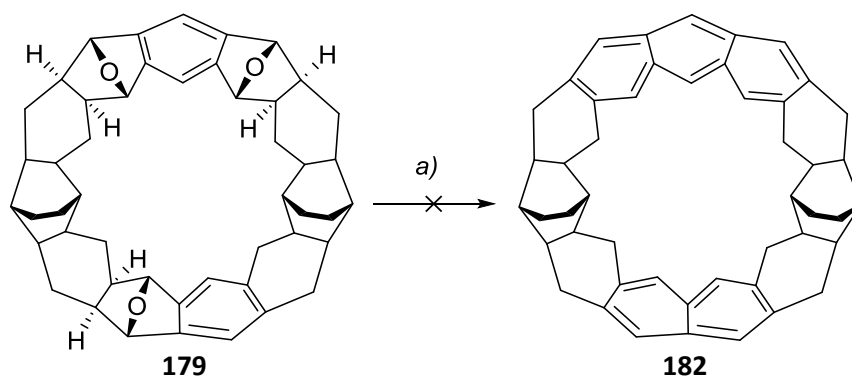
Da für Makrocyclus **175a** über APCI-MS das Ion [M+H]⁺ detektiert wurde, würde man für **180** mit Massenspektrometriemessungen ebenfalls ein protoniertes Ion [M+H]⁺ mit einem *m/z*-Wert von 659.4 erwarten (Tabelle 8, Eintrag g, Zeile: [**181**+H]⁺). Über HR-APCI Messungen konnte ein *m/z*-Wert von 657.37235 detektiert werden, was mit einer relativen Massenabweichung von 0.55 ppm dem Ion [M-H₂+H]⁺ (M ist hier Verbindung **180**) entsprechen würde (Tabelle 8, Eintrag f, Zeile: [**181**+H]⁺).

Analog dazu würde man für **179** über APCI-MS das [M+H]⁺-Ion mit einem *m/z*-Wert von 677.4 erwarten, gemessen wurde ein *m/z*-Wert von 673.3, was dem [M-2H₂+H]⁺-Ion (M ist hier Verbindung **179**) entsprechen würde (Tabelle 8, Eintrag e und g, Zeile: [**175a**+H]⁺). Mit APCI-

Messungen können auch Fragmentierungen stattfinden, wobei eine Wasserstoffabspaltung während der Ionisierung möglich ist.^[152] Die Ergebnisse der Massenspektrometrie können aber auch auf eine unvollständige Hydrierung hinweisen.

Durch die fehlende Zuordnung der Signale im NMR-Spektrum und die Abweichung von den zu erwarteten m/z -Werten der Massenspektrometriemessungen stellen die in Schema 62 abgebildeten Strukturen nur mögliche Reaktionsprodukte dar. Da sich die Ansatzgrößen der Hydrierung aufgrund der schlechten Ausbeute von **175a** im Bereich weniger mg befanden, und die Ausbeute der Hydrierung nicht groß war, konnten die Reaktionsprodukte nicht in großen Mengen erhalten werden. Dies erschwerte die Aufreinigung und die entsprechenden NMR-Spektren enthalten dementsprechend Verunreinigungen.

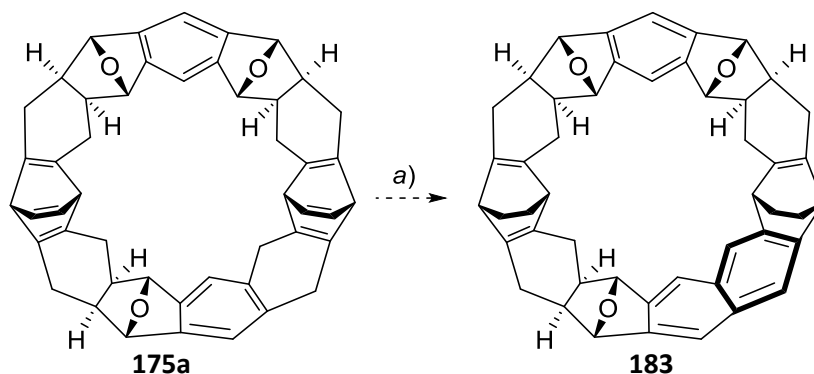
Das vermutete Reaktionsprodukt **179** wurde mit *p*-TsOH in Toluol für 17 h refluxiert, um eine Dehydratisierung herbeizuführen. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsprodukt mittels Dünnschichtchromatographie untersucht und ein R_f -Wert von 0 in DCM:EtOAc 20:1 gemessen. Im Vergleich dazu hat **175a** im gleichen Laufmittelgemisch einen R_f -Wert von 0.35. Das zu erwartende dehydratisierte Produkt **182** sollte unpolarer als **179** sein und somit einen höheren R_f -Wert aufweisen.



Schema 63. Eine Umsetzung von vermutetem Reaktionsprodukt **179** lieferte nach Umsetzung mit einer Lewis-Säure nicht das dehydratisierte Produkt **182**. a) *p*-TsOH, Toluol, 110 °C, 17 h.

Aromatisierung durch Dehydrierung mit Pd/C

Neben der Dehydrierung mit DDQ bietet die Umsetzung mit Pd/C und einem Transferhydrierungsreagenz wie Cyclohexen eine Möglichkeit, Verbindungen zu dehydrieren.^[153] Verbindung **175a** wurde mit Pd/C und Cyclohexen in Toluol bei 82 °C für 24 h gerührt. Ein mögliches Produkt könnte Verbindung **183** darstellen (Schema 64).



Schema 64. Hypothetisches Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von **175a** mit a) Pd/C, Cyclohexen, Toluol, 82 °C, 24 h.

In Abbildung 40a ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Eduktes **175a** und in Abbildung 40b des Reaktionsproduktes nach säulenchromatographischer Aufreinigung dargestellt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsproduktes (Abbildung 40b) sind drei Signale im aromatischen Bereich bei 6.73, 7.25 und 7.28 ppm abgebildet, was auf eine Aromatisierung von **175a** hindeutet. Im zu erwartenden Bereich der Wasserstoffatome an den Brückenkopf-Atomen der Sauerstoffbrücken sind drei Signale bei 4.71, 4.73 und 4.97 ppm zu erkennen. Mit einem R_f -Wert von 0.32 in DCM:EtOAc 20:1 besitzt das Reaktionsprodukt einen sehr ähnlichen R_f -Wert wie das Edukt **175a**. Des Weiteren fehlen die spezifischen Signale der Wasserstoffatome der Ethenbrücken im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsproduktes. Dies könnte durch eine Hydrierung der Ethenbrücken erklärt werden, was unter diesen Reaktionsbedingungen als unwahrscheinlich erscheint. Bei einer Dehydrierung wird je umgesetztes **175a** nur ein Wasserstoffmolekül frei, für eine Hydrierung der Ethenbrücken würden zwei Wasserstoffatome benötigt werden. Außerdem wurde mit einem großen Überschuss Cyclohexen gearbeitet, welches den Wasserstoff aufnehmen sollte.

Nach Untersuchung des Reaktionsproduktes durch APCI-MS, konnte ein m/z -Wert von 667.2 detektiert werden (Spektrenanhang, Abbildung 237). Der m/z -Wert könnte durch die Bildung eines $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Ions aus dem vorgeschlagenen Produkt **183** erklärt werden. Da es unter diesen Reaktionsbedingungen aber nicht zu einer Hydrierung der Ethenbrücken kommen kann, stellt die Strukturformel von **183** nur eine hypothetische Struktur dar. Da die Ausbeute der Reaktion gering war, konnte das Produkt nicht in großen Mengen erzeugt werden, was wiederum Aufreinigungen erschwerte. Somit war es nicht möglich, das Reaktionsprodukt mittels NMR-Spektroskopie zu charakterisieren.

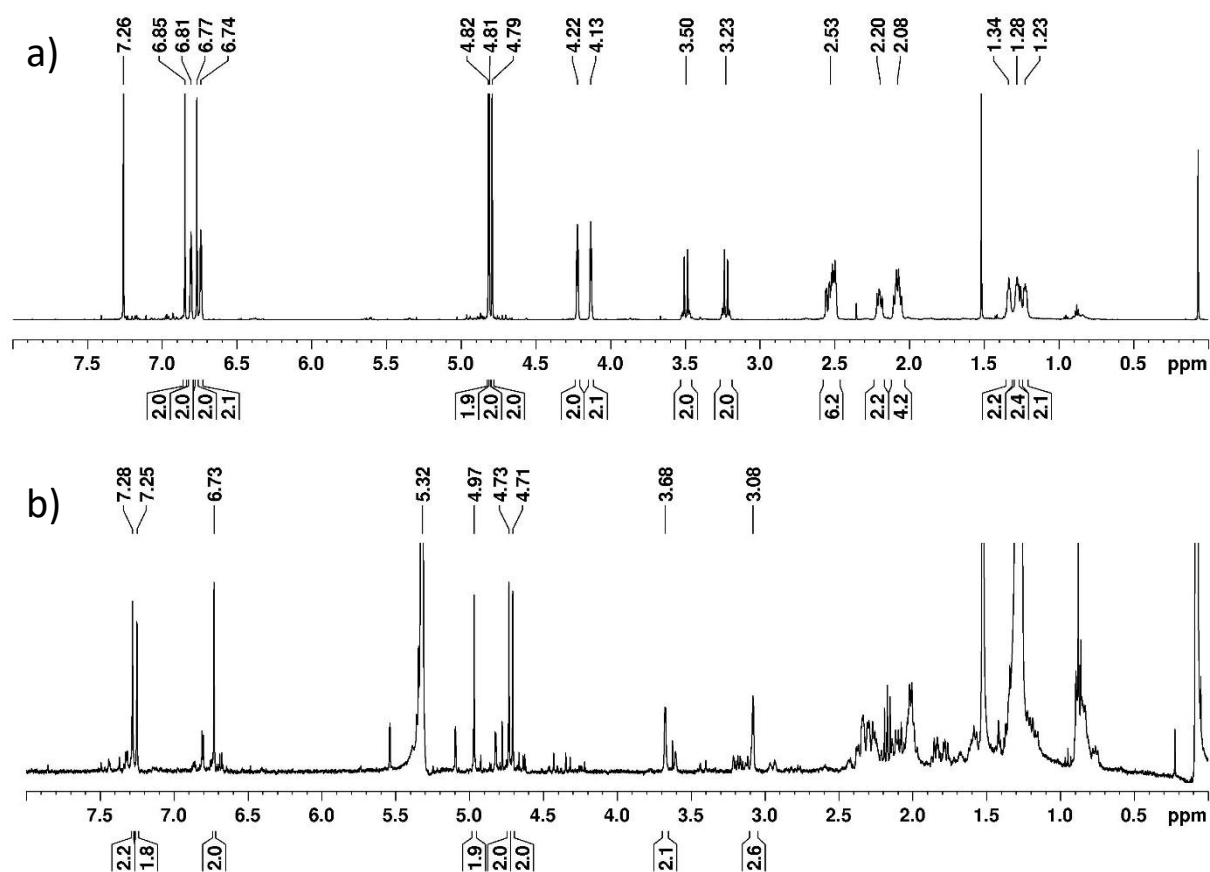


Abbildung 40. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) Edukt **175a**, aufgenommen in CDCl_3 und b) Reaktion aus **175a** mit Pd/C, Cyclohexen, Toluol, $82\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, aufgenommen in CD_2Cl_2 .

6.3 Syntheseversuche von [8]Cyclacengerüsten

6.3.1 Syntheseversuch über Diene und Olefine

Im Abschnitt 4.1 und 4.5 wurden die Synthesen der Verbindungen **4**, **153**, **154** und **157** beschrieben (Abbildung 41). Diese gewinkelten Bausteine könnten über Diels-Alder-Reaktionen zur Synthese eines [8]Cyclacengerüstes eingesetzt werden.

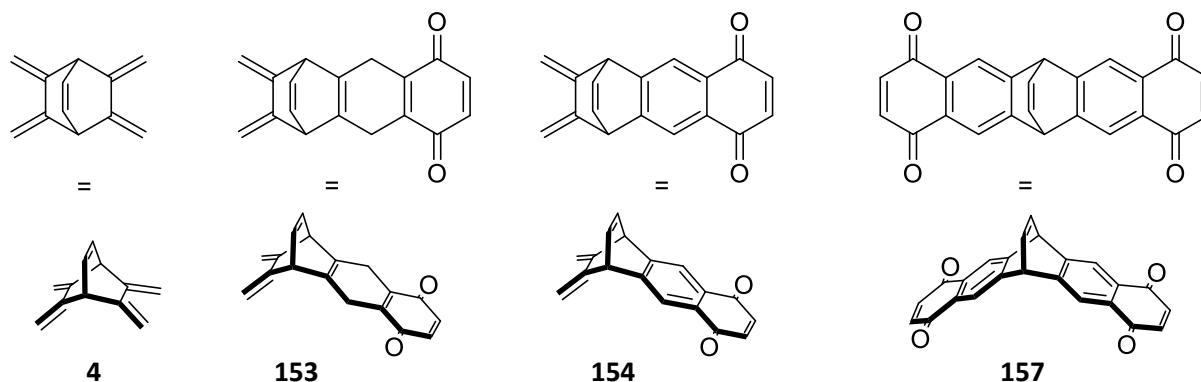
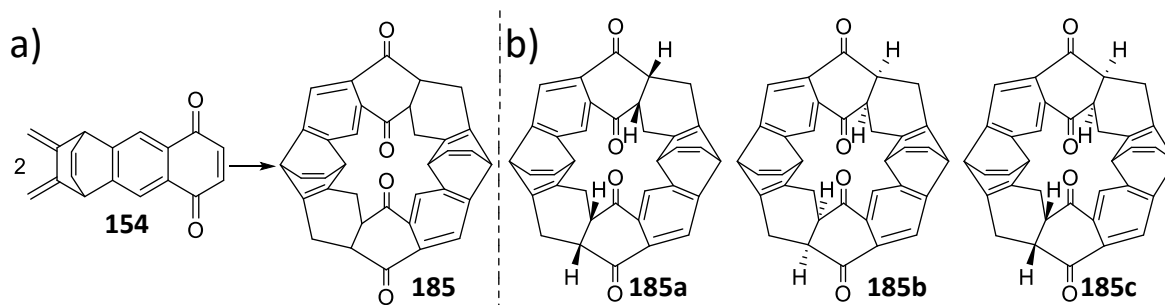


Abbildung 41. Gewinkelte Bausteine **4**, **153**, **154** und **157**, welche zur Synthese eines [8]Cyclacengerüstes eingesetzt werden könnten.

Beispielsweise könnte eine Dimerisierung von **154** zum [8]Cyclacengerüst **185** führen (Schema 65), wobei prinzipiell die Bildung der Diastereomere **185a**, **185b** und **185c** vorstellbar wäre.



Schema 65. a) Eine Dimerisierung von **154** könnte den Makrocyclus **185** bilden; b) durch unterschiedliche Diastereoselektivität ist die Bildung der [8]Cyclacengerüste **185a**, **185b** und **185c** vorstellbar.

Wie bei der Diels-Alder-Reaktion zwischen Bisdienophil **30a** und Bisdien **4** (Abschnitt 4.3, Abbildung 19) können bei der ersten Diels-Alder-Reaktion von **154** prinzipiell vier verschiedene Diastereomere **184a-184d** gebildet werden (Abbildung 42). Die stereochemischen Deskriptoren *syn* und *anti* beziehen sich auf die relative Konfiguration der Ethenbrücken. Die Deskriptoren *exo* und *endo* beziehen sich auf die relative Konfiguration der H-Atome, welche an den neu gebildeten chiralen Zentren vorliegen.

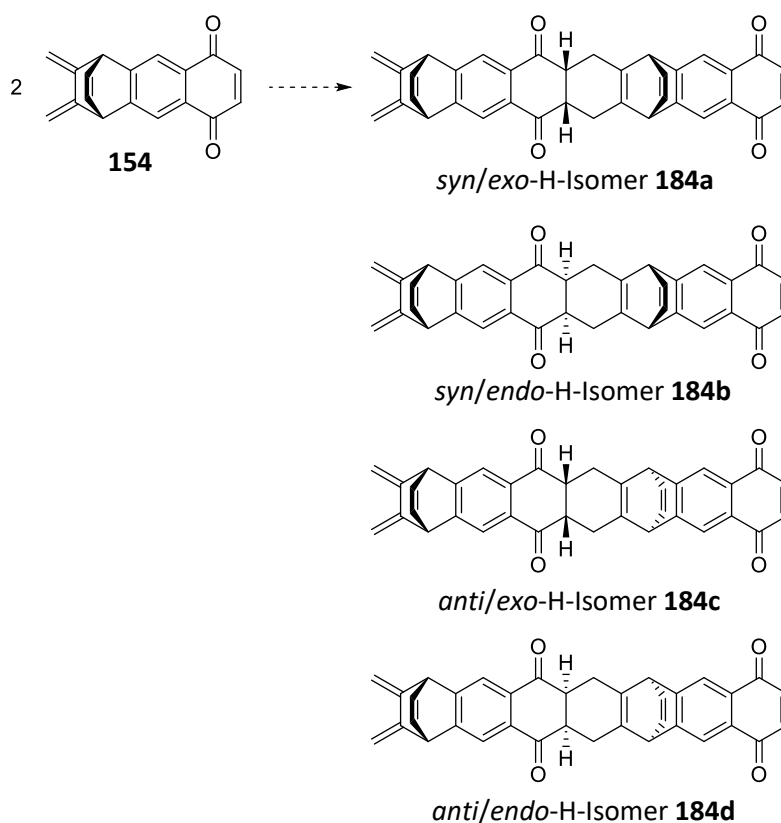


Abbildung 42. Bei der Dimerisierung von **154** könnten sich die vier verschiedenen Isomere **184a-184d** bilden.

Die Übergangszustände für die Bildung der Isomere **184a-184d** wurden computerchemisch mit dem M06-2X-Funktional und dem 6-311+G**⁻-Basissatz berechnet (Abbildung 43). Mit einer freien Enthalpie für den Übergangszustand TS-**184c** mit $\Delta G^\circ(298.15 \text{ K}) = 26.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist die Bildung des *anti/exo*-H-Isomeres **184c** bevorzugt.

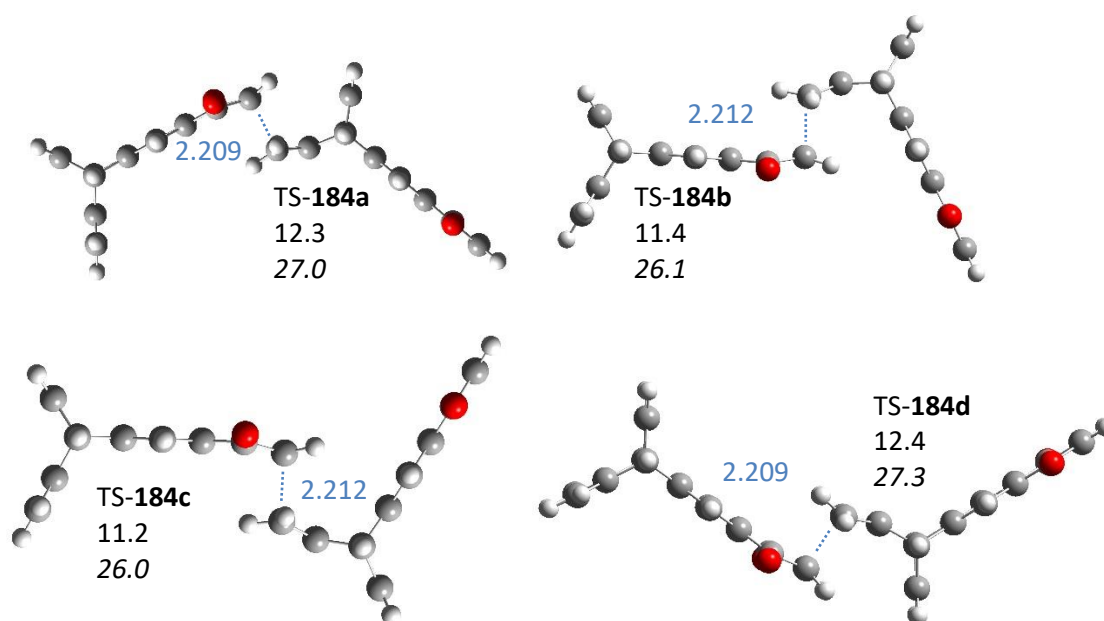


Abbildung 43. Übergangszustände zur Diels-Alder-Reaktion von **154**, berechnet mit dem M06-2X/6-311+G**⁻-Theorieniveau. Die Abstände zwischen den reagierenden Kohlenstoffatomen (blau) sind in Å angegeben, Enthalpien (Normalschrift) und freie Enthalpien (kursiv) bei 298.15 K sind in kcal mol⁻¹ angegeben. Sauerstoffatome: rot, Kohlenstoffatome: dunkelgrau, Wasserstoffatome: hellgrau.

Die *syn*-Isomere **184a** und **184b** (Abbildung 42), können durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen das [8]Cyclacengerüst **185** bilden. Dabei kann das Isomer **184a** in der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion über TS-**185a** zu Makrocyclus **185a** oder über TS-**185b** zu Makrocyclus **185b** reagieren (Abbildung 44). Über TS-**185b'** kann Isomer **184b** auch zum Makrocyclus **185b** reagieren, und der Makrocyclus **185c** kann durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von Isomer **184b** über TS-**185c** gebildet werden (Abbildung 44).

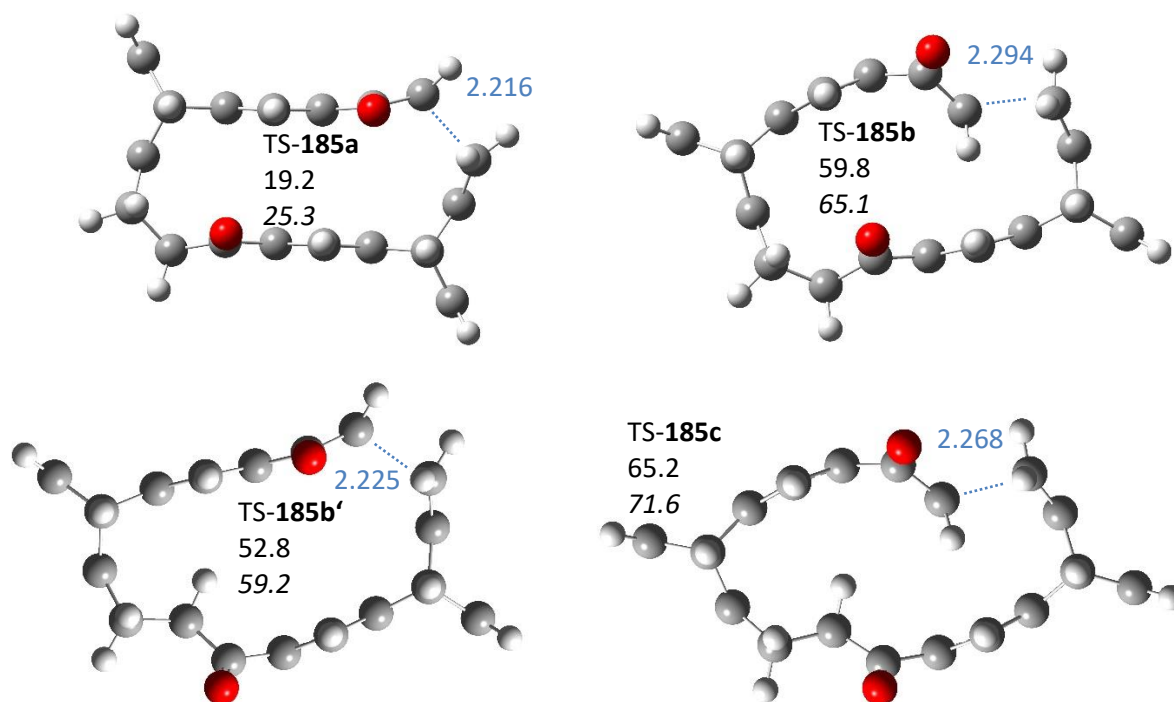
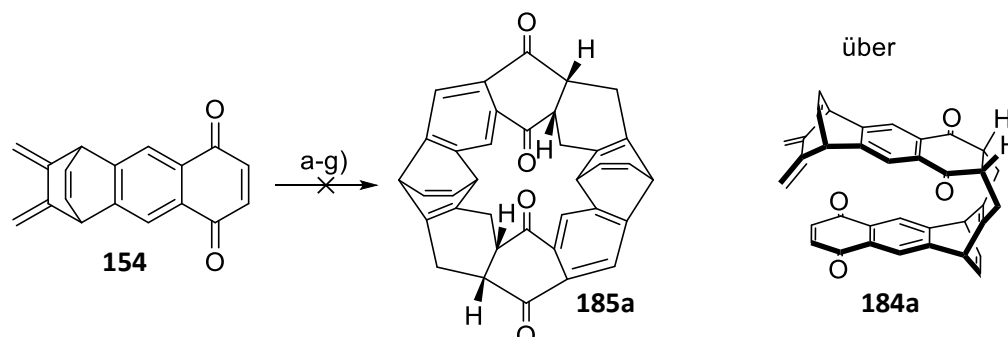


Abbildung 44. Übergangszustände zur intramolekularen Diels-Alder-Reaktion von **184a** bzw. **184b** zu den [8]Cyclacengerüsten **185a-185c**, berechnet mit dem M06-2X/6-311+G**⁺⁺-Theorieniveau. Die Abstände zwischen den reagierenden Kohlenstoffatomen (blau) sind in Å angegeben, Enthalpien (Normalschrift) und freie Enthalpien (kursiv) bei 298.15 K sind in kcal mol⁻¹ angegeben. Sauerstoffatome: rot, Kohlenstoffatome: dunkelgrau, Wasserstoffatome: hellgrau.

Von den Übergangszuständen zur Bildung des Makrocyclus **185** ist die Aktivierungsenergie von TS-**185a** mit $\Delta G^\circ(298.15 \text{ K}) = 25.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ im Gegensatz zu TS-**185b**, TS-**185b'** und TS-**185c** deutlich geringer. Sollte es zur Bildung des Makrocyclus **185** durch Dimerisierung von **154** kommen, wäre dies durch die erste Diels-Alder-Reaktion über TS-**184a** zur Zwischenstufe **184a** und darauffolgender intramolekularer Diels-Alder-Reaktion über TS-**185a** zu **185a** möglich.

Gemäß den oben beschriebenen Rechnungen sollte die Reaktion zum Makrocyclus **185** nicht funktionieren, da TS-**184a** eine höhere Energie besitzt, als TS-**184b** und TS-**184c**. Aus **184b** kann der Makrocyclus nur über TS-**185b'** (59 kcal mol^{-1}) oder TS-**185c** (72 kcal mol^{-1}) gebildet werden. Diese Reaktionen besitzen eine sehr hohe Barriere.

Durch eine Dimerisierung von **154** über die Zwischenstufe **184a** wurde versucht, das [8]Cyclacengerüstes **185a** zu synthetisieren (Schema 66). Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Tabelle 9) gab es keine Hinweise auf die Bildung der Zwischenstufe **184a** oder des [8]Cyclacengerüstes **185a**.



Schema 66. Bei der Dimerisierung von **154** konnte der Makrocyclus **185a** nicht erhalten werden.

Tabelle 9. Dimerisierungsversuche von **154** bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Eintrag	Temperatur	Reaktionsdauer	Edukte	Druck	Lösungsmittel	¹ H-NMR-Spektren
a	190 °C	18 h	-	atm	1,2-Dichlorbenzol	Nur Eduktsignale
b	180 °C	24 h	-	65 bar	Toluol	Nur Eduktsignale
c	180 °C	96 h	-	65 bar	Toluol	Eduktsignal + Verunreinigungen
d	180 °C	14 Tage	-	75 bar	Toluol	Breite Signale
e	50 °C	19 h	Sc(OTf) ₃	atm	1,2-Dichlorbenzol	Eduktsignal + Verunreinigungen
f	190 °C	19 h	Sc(OTf) ₃	atm	1,2-Dichlorbenzol	Keine Signale
g	RT	19 h	AlCl ₃	atm	1,2-Dichlorbenzol	Eduktsignal + Verunreinigungen

Wurde Verbindung **154** in trockenem und entgastem 1,2-Dichlorbenzol für 24 Stunden bei 180 °C erhitzt, gab es keinen Umsatz des Eduktes (Tabelle 9, Eintrag a). In weiteren Dimerisierungsversuchen von Verbindung **154** wurden die Reaktionen in einem Autoklav bei Drücken zwischen 65 bar und 75 bar durchgeführt (Tabelle 9, Eintrag b-d). Wurde Verbindung **154** in einem Autoklav bei 180 °C und einem Druck von 75 bar in entgastem Toluol für 14 Tage erhitzt (Tabelle 9, Eintrag d), kam es zur Bildung eines gelben Feststoffes, welcher sich schwer in Toluol, DCM oder Aceton lösen ließ. Das Lösungsmittel wurde entfernt, dem Reaktionsgemisch wurde CHCl₃ hinzugefügt und die resultierende gelbe Suspension filtriert. Das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung ist in Abbildung 45a dargestellt. Zum Vergleich ist das ¹H-NMR-Spektrum des Eduktes **154** abgebildet (Abbildung 45b). Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt breite Signale. Außerdem sind keine Signale im Bereich zwischen 5.05 und 5.30 ppm zu sehen, welche im Bereich der terminalen Doppelbindungen der Verbindung **154** wären (Abbildung 45b). Wurde das Rohprodukt dünnschichtchromatographisch untersucht, konnte bei dem Laufmittel DCM ein Fleck beim R_F-Wert von 0 beobachtet werden. Weitere Flecken wurden nicht beobachtet. Verbindung **154** besitzt im Gegensatz dazu einen R_F-Wert von 0.52. Zwar würde man für einen entsprechenden Makrocyclus wie z.B. **185a** einen geringeren R_F-Wert als den des Eduktes erwarten, ein R_F-Wert von 0 erscheint aber zu

gering. Die Bildung des schwerlöslichen Feststoffes, das breite ^1H -NMR-Spektrum sowie der R_f -Wert von 0 legen nahe, dass es zu einer Polymerisation von **154** gekommen ist.

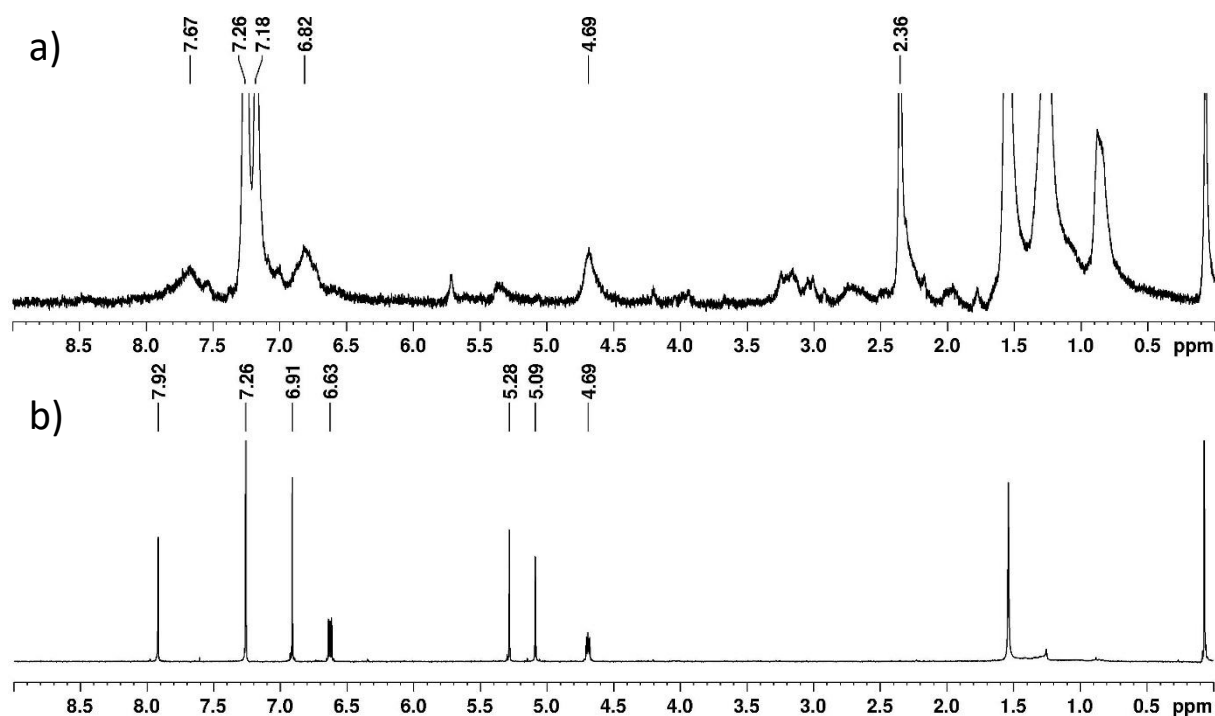


Abbildung 45. ^1H -NMR-Spektren (in CDCl_3) von: a) Rohprodukt nach der Reaktion von Verbindung **154** für 14 Tage in einem Autoklav bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ bei einem Druck von 75 bar in entgastem Toluol; b) Edukt **154**.

Des Weiteren wurden Dimerisierungsversuche von **154** unter Zuhilfenahme von Lewis-Säuren durchgeführt (Tabelle 9, Eintrag e-g). Die Zugabe von Lewis-Säuren ermöglicht es, Cycloadditionen unter milderen Reaktionsbedingungen mit weniger reaktiven Dienen und Dienophilen durchzuführen.^[154] Außerdem kann die Stereo- und Regioselektivität von Cycloadditionen verändert werden.^[154]

Wurde Verbindung **154** für 19 h mit $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ in trockenem und entgastem 1,2-Dichlorbenzol erhitzt (Tabelle 9, Eintrag e), kam es zur Bildung eines braunen Feststoffes, welcher sich schwer in CDCl_3 lösen ließ. Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung ist in Abbildung 46a dargestellt. Zum Vergleich ist das ^1H -NMR-Spektrum des Eduktes **154** in Abbildung 46b abgebildet. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes sind noch Eduktsignale von Verbindung **154** zu erkennen. Wurde das Rohprodukt dünnschichtchromatographisch untersucht, ist bei dem Laufmittel DCM neben dem Eduktsignal bei $R_f = 0.52$ ein Fleck beim R_f -Wert von 0 beobachtet worden. Weitere Flecken wurden nicht beobachtet. Wie bei der Reaktion im Autoklav (Tabelle 9, Eintrag d) legen diese Beobachtungen nahe, dass es wieder zu einer Polymerisation von Verbindung **154** gekommen ist.

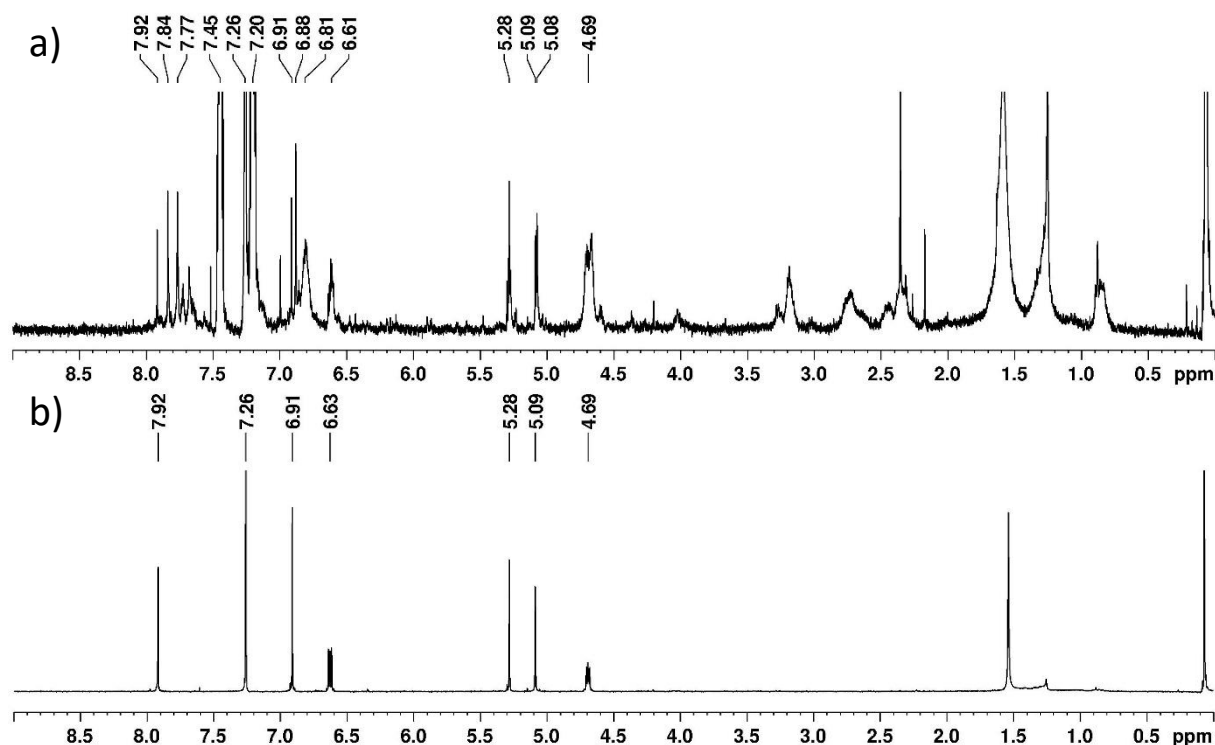
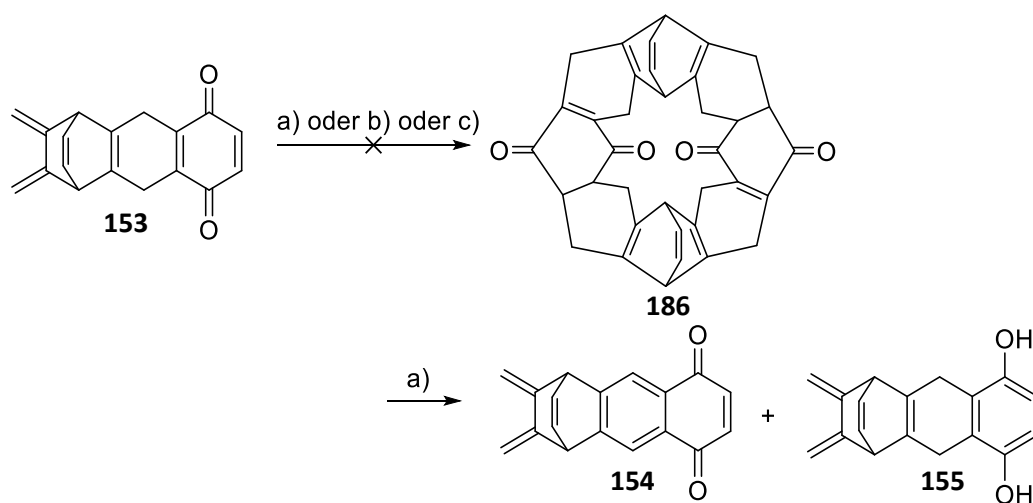


Abbildung 46. ¹H-NMR-Spektren (in CDCl₃) von: a) Rohprodukt nach der Reaktion von Verbindung **154** für 19 h mit Sc(OTf)₃ bei 50 °C in 1,2-Dichlorbenzol; b) Edukt **154**.

Bei der Dimerisierung von **153** gab es unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ebenfalls keine Hinweise auf die Bildung des [8]Cyclacengerüsts **186** (Schema 67). Wurde **153** im abgedunkeltem Reaktionsgefäß bei 150 °C in 1,2-Dichlorbenzol für 20 h gerührt, kam es zur Bildung von **154** und **155** (Schema 67a). Verbindung **154** würde aus einer Oxidation von **153** resultieren, **155** aus einer Reduktion. Eine Disproportionierung von **153** würde die Bildung von **154** und **155** erklären. Wurden die Reaktionen in einem nicht abgedunkelten Kolben durchgeführt, kam es bei 140 °C (Schema 67b) zu keinem Umsatz von **153** und bei 180 °C (Schema 67c) zu einer Bildung eines in CDCl₃ schwerlöslichen Feststoffes, wobei der *R_f*-Wert in DCM 0 betrug.



Schema 67. Bei der Dimerisierung von **153** konnte der entsprechende Makrocyclus **186** nicht erhalten werden. a) abgedunkeltes Reaktionsgefäß: 1,2-Dichlorbenzol, 150 °C, 20 h; b) 1,2-Dichlorbenzol, 140 °C, 14 h; c), 1,2-Dichlorbenzol, 180 °C, 42 h.

Computerchemische Untersuchung der Dimerisierung von **188** und **189**

Stoddart und Mitarbeiter verwendeten das Bisdien **31** um ein [12]Cyclacengerüst, das Kohnken **29** darzustellen (Abschnitt 2.1.3.1, Abbildung 47). Gourdon et al. berichteten von einer Synthese von Nonacen im präparativen Maßstab mit Bisdien **187** als Schlüsselbaustein (Abbildung 47).^[155]

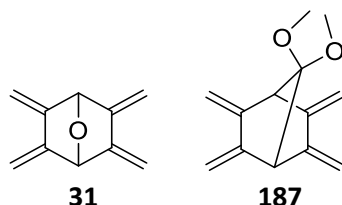
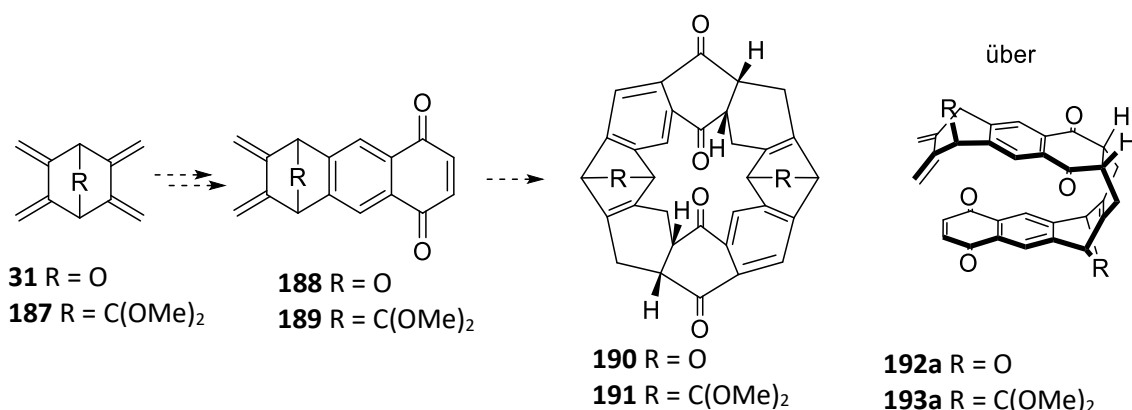


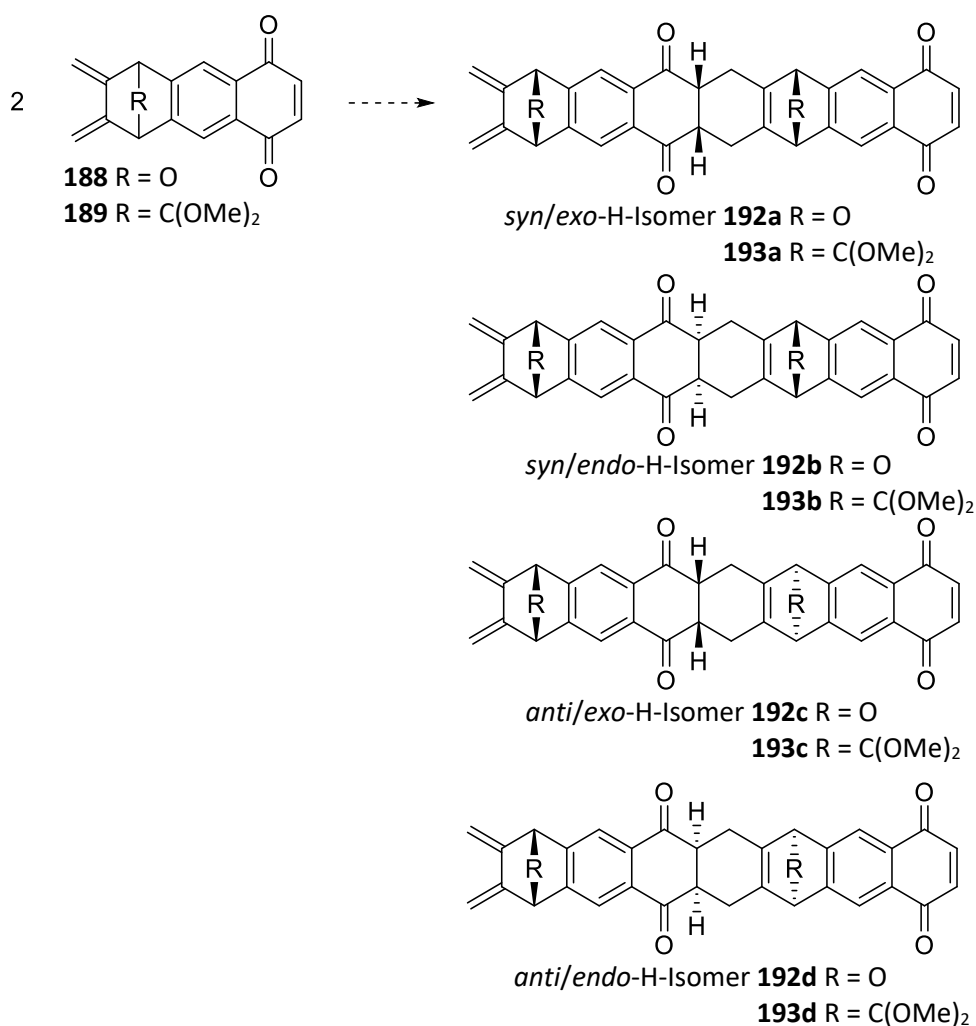
Abbildung 47. Verbindungen **31** und **187** stellen Bausteine in der Acen- und Cyclacensynthese dar.

Aus den Bisdienen **31** und **187** könnte man analog zu der Synthese von **154** (Abschnitt 4.5, Schema 39) die Bausteine **188** und **189** generieren, aus welchen prinzipiell die Synthese der [8]Cyclacengerüste **190** und **191** möglich wäre (Schema 68).



Schema 68. Aus den Bisdienen **31** oder **187** ist die Synthese von **188** bzw. **189** denkbar, welche in einer Dimerisierung das [8]Cyclacengerüst **190** bzw. **191** liefern könnte.

Bei der Dimerisierung von **188** bzw. **189** ist die Bildung von vier verschiedenen Produkten möglich (Schema 69). Die Produkte **192a-192d** könnten über die vier Übergangszustände TS-**192a**-TS-**192d** gebildet werden (Abschnitt 9.3, Abbildung 62), wohingegen die Produkte **193a-193d** über die vier Übergangszustände TS-**193a**-TS-**193d** gebildet werden (Abschnitt 9.3, Abbildung 63) können. Die stereochemischen Deskriptoren *syn* und *anti* beziehen sich auf die relative Konfiguration der Ethenbrücken. Die Deskriptoren *exo* und *endo* beziehen sich auf die relative Konfiguration der H-Atome, welche an den neu gebildeten chiralen Zentren vorliegen.



Schema 69. Bei der Dimerisierung von **188** bzw. **189** könnten sich die vier verschiedenen Isomere **192a-d** bzw. **193a-d** bilden.

Die Enthalpien und freie Enthalpien der Übergangszustände in der Diels-Alder-Reaktion von **154**, **188** und **189** zu den entsprechenden Isomeren **184**, **192** und **193** sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Bei der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion der Bausteine **184a** bzw. **184b** zu den entsprechenden [8]Cyclacengerüsten ist nur die freie Enthalpie des *syn/exo*-H-Isomers TS-**185a** niedrig genug für einen Ringschluss (Abbildung 44). Somit würde man erwarten, dass die *syn/exo*-H-Isomere **192a** und **193a** die geringsten freien Enthalpien zur Bildung des entsprechenden [8]Cyclacengerüsts haben sollten. Die freien Enthalpien der Übergangszustände zu den *syn/exo*-H-Isomeren **192a** und **193b** sind mit 30.7 bzw. 28.0 kcal mol⁻¹ im Vergleich zu den freien Enthalpien der Übergangszustände der anderen Isomere am größten. Gemäß den Rechnungen sollte es also vorwiegend zur Bildung der Isomere kommen, welche nicht zu einem Makrocyclus führen.

Verbindung **188** besitzt bei der Dimerisierung eine höhere Selektivität als **154**. Die freien Enthalpien der Übergangszustände TS-**192a**-TS-**192d** haben eine größere relative Differenz als die freien Enthalpien der Übergangszustände TS-**184a**-TS-**184d** (Tabelle 10). So beträgt die Differenz zwischen dem Übergangszustand mit der niedrigsten freien Enthalpie TS-**192b** und dem Übergangszustand mit der höchsten freien Enthalpie TS-**192a** 3.1 kcal mol⁻¹, wohingegen die entsprechenden Energiedifferenzen zwischen dem Übergangszustand mit der niedrigsten freien Enthalpie TS-**184c** und dem Übergangszustand mit der höchsten freien Enthalpie TS-**184d** 1.3 kcal mol⁻¹ beträgt.

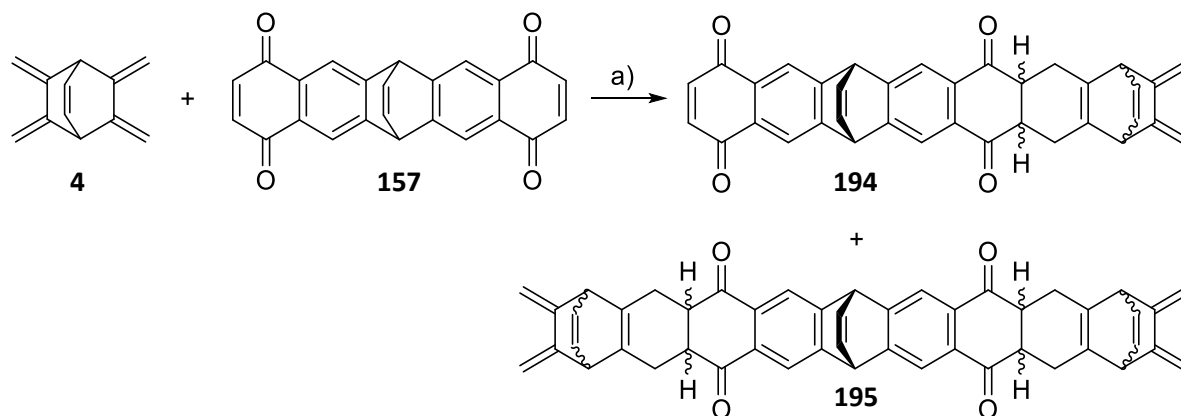
Tabelle 10. Übergangszustände zur Diels-Alder-Reaktion von **154**, **188** und **189** zu den Produkten **184a-d**, **192a-d** bzw. **193a-d**, berechnet mit dem M06-2X/6-311+G**^{*}-Theorieniveau. Enthalpien (Normalschrift) und freie Enthalpien (kursiv) bei 298.15 K sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

Isomer	TS- 184 (R = -CH=CH-)	TS- 192 (R = O)	TS- 193 (R = C(OMe) ₂)
<i>syn/exo</i> -H-Isomer	12.3	16.3	12.6
	<i>27.0</i>	<i>30.7</i>	<i>28.0</i>
<i>syn/endo</i> -H-Isomer	11.4	12.7	12.8
	<i>26.1</i>	<i>27.6</i>	<i>27.5</i>
<i>anti/exo</i> -H-Isomer	11.2	12.8	12.8
	<i>26.0</i>	<i>27.7</i>	<i>27.7</i>
<i>anti/endo</i> -H-Isomer	12.4	16.2	12.7
	<i>27.3</i>	<i>30.6</i>	<i>28.0</i>

Aus dem Baustein **154** konnte unter verschiedenen Reaktionsbedingungen kein [8]Cyclacengerüst erzeugt werden (Schema 66). Bei den Bausteinen **154**, **188** und **189** gibt es Übergangszustände, die eine geringere Aktivierungsenergie besitzen, als die Aktivierungsenergie zum entsprechenden *syn/exo*-H-Isomer (Tabelle 10). Gemäß der computerchemischen Untersuchung sollte es nicht funktionieren, die Bausteine **188** und **189** zu einem [8]Cyclacengerüst umzusetzen.

Syntheseversuch eines [8]Cyclacengerüstes über Bisdien **4** und Bisdienophil **157**

Wurden das Bisdien **4** und das Bisdienophil **157** für 16 h in Toluol refluxiert, konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Isomerengemisch **194** erhalten werden (Schema 70). Gemäß HR-APCI-MS kam es auch zur Bildung von Verbindung **195**, welche aus der Diels-Alder-Reaktion von zwei Bisdienen **4** und einem Bisdienophil **157** hervorging



Schema 70. a) Toluol, 120 °C, 16 h.

Das Isomerengemisch **194** kann sich prinzipiell aus vier verschiedenen Isomeren zusammensetzen, den Isomeren **194a-194d** (Abbildung 48).

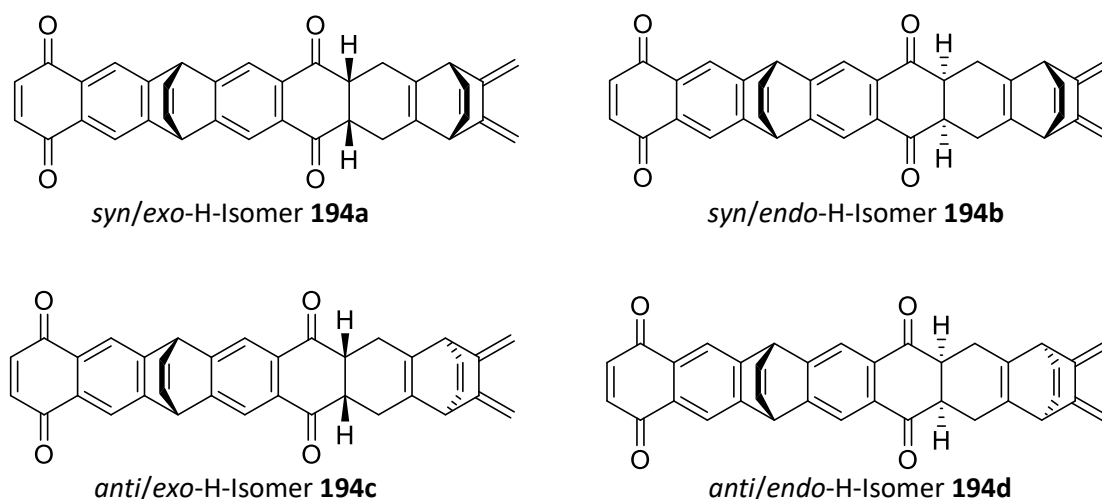


Abbildung 48. Die vier Diastereomere **194a-194d** können prinzipiell aus der Reaktion des Bisdiens **4** mit dem Bisdienophil **157** hervorgehen.

Über säulenchromatographische Aufreinigung konnte das Isomerengemisch **194a-d** nicht vom Bisdienophil **157** abgetrennt werden. Lediglich Bisdien **4** konnte entfernt werden. Somit kann für die Reaktion keine Ausbeute angegeben werden. Dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein Isomerengemisch aus **194a-d** handelt, kann anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Reaktionsproduktes und dessen massenspektrometrische Untersuchung gezeigt werden. In dem HR-APCI-Spektrum des Reaktionsproduktes wurden die Ionen $[\text{M}]^{2+}$ und $[\text{M}+\text{H}]^+$ von **194** detektiert (Spektrenanhang, Abbildung 238). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsproduktes sind noch Signale des Bisdienophils **157** zu erkennen, welche rot markiert sind (Abbildung 49). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomerengemisches **194** enthält Signale mit ähnlichen chemischen Verschiebungen zu den Signalen

des Eduktes **157** im Bereich von 7.9-8.0, 7.02, 6.9 und 5.46-5.55 ppm (Abbildung 49). Im Bereich zwischen 6.32 und 6.37 ppm sind Signale abgebildet, die durch die Wasserstoffatome der Ethenobrücke H_i hervorgerufen werden. Im Bereich von 4.79 und 5.05 ppm sind die Signale H_j und H_k abgebildet. Im Bereich von 3.75-3.80 ppm sind die Signale von H_h abgebildet. Das Signal bei 3.26 ppm wird durch H_f hervorgerufen. Die Signale bei 2.33 und 2.55 ppm werden durch die diastereotopen Wasserstoffatome H_g hervorgerufen. Die Signale H_f - H_k besitzen ähnliche chemische Verschiebung wie diejenigen von Verbindung **150** (Abschnitt 4.5, Schema 39). Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums kann keine Aussage getroffen werden, welche Isomere entstanden sind.

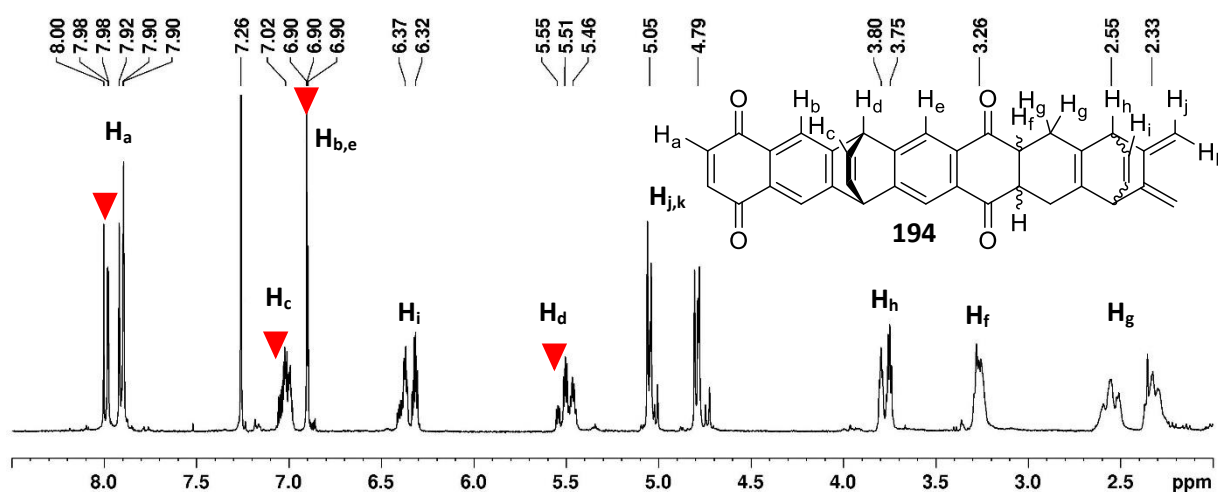
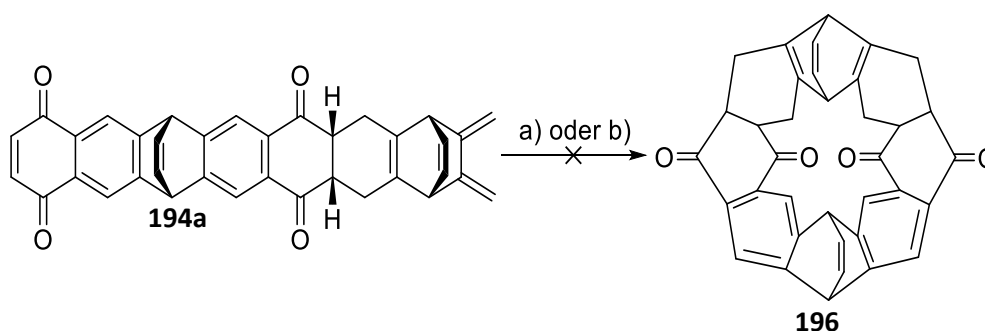


Abbildung 49. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3) des Bisdienophils **157** (rot markierte Signale) und dem Isomerengemisch **194**.

Eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von **194a** könnte das [8]Cyclacengerüst **196** liefern (Schema 71). Das Isomerengemisch **194** mit der Verunreinigung des Eduktes **157** wurde bei verschiedenen Temperaturen erhitzt (Schema 71a, b).



Schema 71. a) 1,2-Dichlorbenzol, 180 °C, 16 h; b) 1,2,4-Trichlorbenzol, 190 °C, 48 h.

Wurde das Reaktionsgemisch für 16 h bei 180 °C in 1,2-Dichlorbenzol erhitzt, konnte über NMR-Spektroskopie kein Reaktionsumsatz beobachtet werden. Bei der Reaktion in 1,2,4-Trichlorbenzol für 48 h bei 190 °C kam es zu einer Zersetzung der Edukte. Das Reaktionsgemisch enthielt einen braunen Feststoff, welcher sich weder in 1,2,4-Trichlorbenzol, noch in CDCl_3 lösen ließ. Nach einer Filtration des Reaktionsgemisches waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Filtrates nur breite Signale zu erkennen. Wurde das Rohprodukt dünnschichtchromatographisch untersucht, war bei dem Laufmittelgemisch

DCM:EtOAc 25:1 lediglich ein einziger Fleck bei einem R_f -Wert von 0 zu erkennen. Im Vergleich dazu, hat das Eduktgemisch **194** im gleichen Laufmittelgemisch R_f -Werte zwischen 0.5 und 0.55. Die Bildung des schwerlöslichen Feststoffes, das breite ^1H -NMR-Spektrum sowie der R_f -Wert von 0 legen nahe, dass es zu einer Polymerisation von **194** gekommen ist.

6.3.2 Syntheseversuch über Diene und Arine

Ausgehend von den Bausteinen **77**, **141** und **142** wäre die Synthese des [8]Cyclacengerüstes **197** über zwei verschiedene Syntheserouten denkbar (Abbildung 50a, b). Für die Synthese von **197** ist die Bildung der reaktiven Zwischenstufen **143** und **198** oder **199** notwendig. Im Abschnitt 4.4 konnte gezeigt werden, dass es zur Bildung dieser Zwischenstufen kommt.

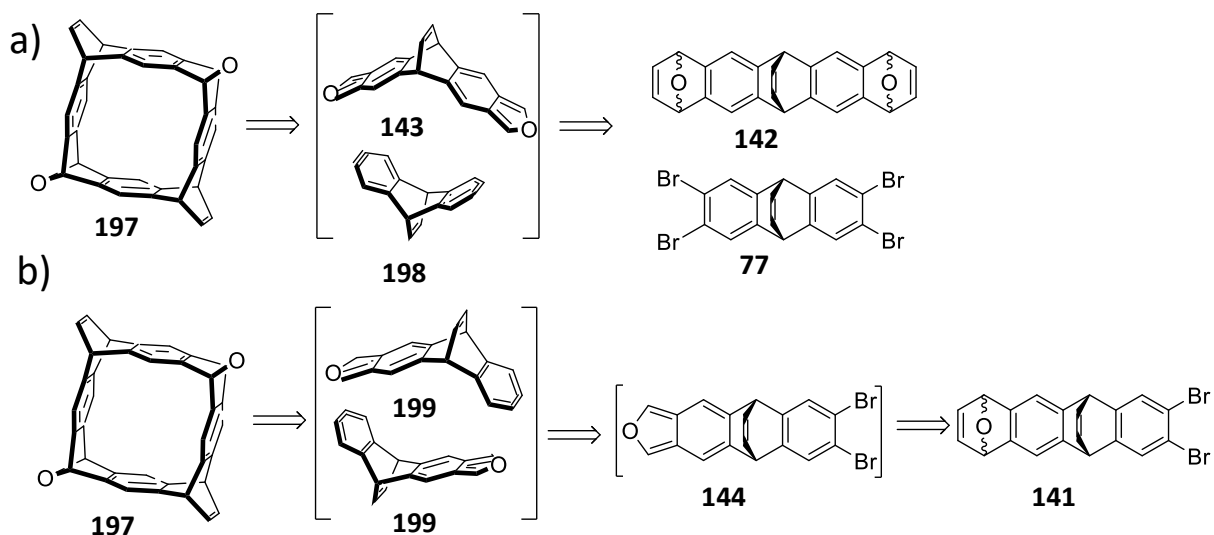
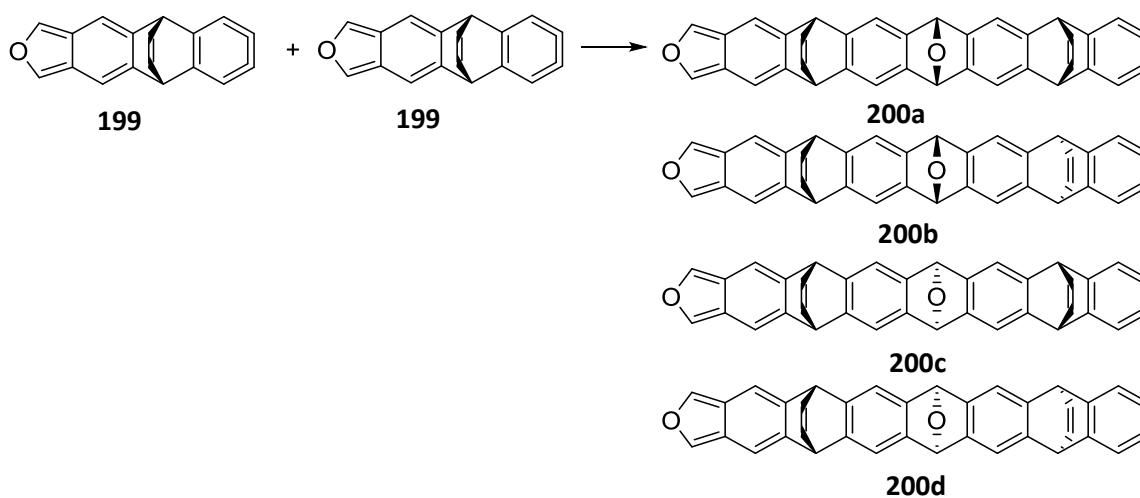


Abbildung 50. Retrosynthetische Analyse für das [8]Cyclacengerüst **197**. a) Synthese von **197** über die reaktiven Zwischenstufen **143** und **198**; b) Synthese von **197** über die reaktive Zwischenstufe **199**.

Bei der Dimerisierung von **199** könnten vier verschiedene reaktive Zwischenstufen gebildet werden, Verbindungen **200a-d** (Schema 72).



Schema 72. Die Diels-Alder-Reaktionsprodukte **200a-d** könnten aus der Dimerisierung von **199** hervorgehen.

Verbindungen **200a-d** können in einer Diels-Alder-Reaktion über die vier verschiedenen Übergangszustände **TS-200a-d** generiert werden (Abbildung 51).

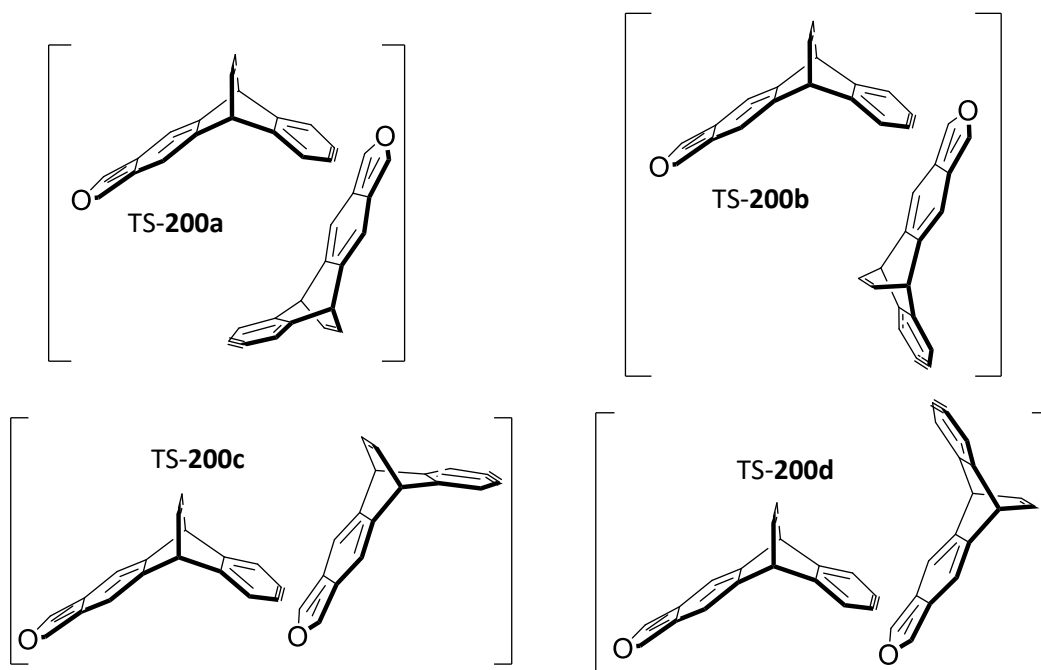
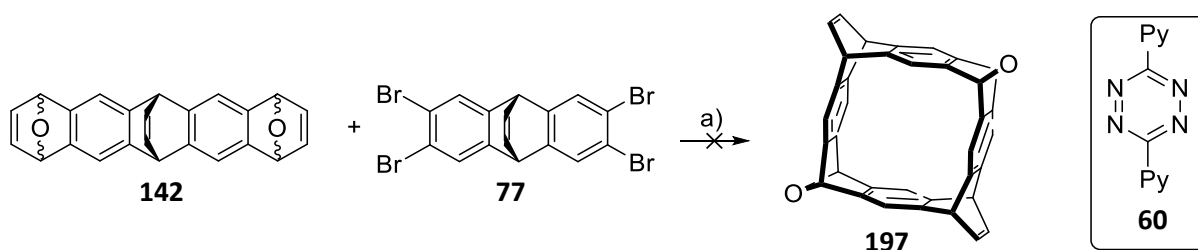


Abbildung 51. Schematische Übergangszustände, welche zur Bildung von **200** führen.

Zur Bildung des [8]Cyclacengerüsts **197**, ausgehend von Verbindung **141**, müsste zunächst das Zwischenprodukt **200a** gebildet werden, welches in einer nachfolgenden intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zu **197** reagiert. Die gebildeten reaktiven Zwischenstufen **200b-200d** reagieren vermutlich mit Edukt **199** zu unerwünschten Reaktionsprodukten, was zur Folge hätte, dass es sich bei den Produkten größtenteils um Oligomere oder Polymere handeln würde. Würde verdünnt gearbeitet werden, sollte mehr Makrocyclus **197** gebildet werden, da das Edukt **199** nicht so häufig von reaktiven Oligomeren abgefangen werden sollte und somit zur Bildung von Makrocyclus **197** zur Verfügung steht.

Bei dem Versuch, das [8]Cyclacengerüst **197** über **77** und **142** herzustellen, gab es keine Hinweise auf die Bildung von **197** (Schema 73).



Schema 73. a) **60**, Toluol, 45 °C, 1.5 h, dann 0 °C, MeLi, über Nacht auf RT.

Edukt **77** besitzt in DCM einen R_f -Wert von 0.97, die Pentacenderivate **142** besitzen R_f -Werte von 0.39, 0.35, 0.18. Die Heptacenderivate **148**, besitzen R_f -Werte von, 0.49, 0.37, 0.17 (Abbildung 52). Da die Verbindungen **148** und **142** wie das [8]Cyclacengerüst **197** zwei verbrückende Sauerstoffatome besitzen, kann die Polarität von **197** abgeschätzt werden. Für das [8]Cyclacengerüst **197** wäre somit ein R_f -Wert in DCM zwischen 0.05 und 0.8 zu erwarten.

Nachdem die Reaktion beendet wurde, ist das Reaktionsgemisch dünnenschichtchromatographisch mit DCM als Laufmittel untersucht worden. Deutlich zu erkennen waren Substanzflecken mit R_f -Werten von 0 und 0.97. Des Weiteren waren im Bereich zwischen 0.1 und 0.6 weitere Substanzflecken sehr schwach zu erkennen. Polare Verbindungen wurden über eine kurze Chromatographiesäule mit Kieselgel vom Rohproduktgemisch abgetrennt. Anschließend wurde das Gemisch nochmals säulenchromatographisch aufgereinigt, um das Edukt **77** ($R_f = 0.97$) aus dem Gemisch zu entfernen. Dazu wurde zunächst das Laufmittelgemisch DCM:*n*-Hexan 1:1 gewählt und sobald Edukt **77** eluierte, wurde das restliche Reaktionsprodukt mit DCM:EA 1:1 eluiert. Es verblieben 150 mg eines gelben Öls, welches über NMR-Spektroskopie und HPLC-ESI untersucht wurde. Das Chromatogramm ist im Spektrenanhang in Abbildung 240 dargestellt. Die vielen Signale im TICC (*total ion current chromatogram*) und im UV-Chromatogramm deuten auf die Bildung vieler Reaktionsprodukte hin. Für das Produkt **197** erwartet man bei folgenden Ionen die m/z -Werte: $[M+H]^+$: 485, $[M+Na]^+$: 507, $[M+K]^+$: 523. Keines dieser Signale kann im Chromatogramm gefunden werden.

Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome H^a und H^b an den Brückenkopfaten der Cyclacengerüste **63** und **68**, die von Peña et al. synthetisiert wurden, betragen 5.83 und 6.15 ppm (Abbildung 52).^[121] Die Wasserstoffatome H^c an den Brückenkopfaten der Sauerstoffbrücken des Isomerengemisches **148** haben eine chemische Verschiebung zwischen 5.86 und 5.94 ppm. Für die Wasserstoffatome H^e an den Brückenkopfaten der Sauerstoffbrücken in Verbindung **197** sind somit chemische Verschiebungen im Bereich zwischen 5.5 und 6.3 ppm zu erwarten (Abbildung 52). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomerengemisches **148** sind für die Wasserstoffatome H^d an den Brückenkopfaten der Ethenobrücke im Bereich um 4.96 ppm charakteristische Multipletts zu sehen. Einer ähnlichen chemischen Verschiebung kann für die Wasserstoffatome H^f in Verbindung **197** erwartet werden (Abbildung 52).

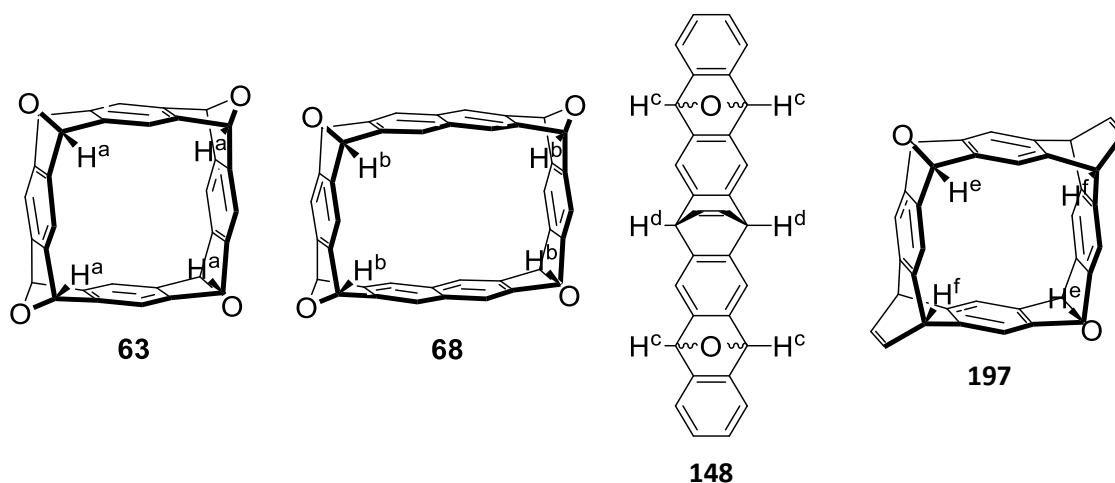


Abbildung 52. Vergleich der chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome an den Brückenkopfaten H^a - H^d der Verbindungen **63**, **68** von Peña et al.^[121] und **148**. $\delta(H^a) = 5.83$ ppm, $\delta(H^b) = 6.15$ ppm, $\delta(H^c) = 5.94$ - 5.86 ppm, $\delta(H^d) = 4.96$ ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus dem Versuch, Makrocyclus **197** herzustellen, ist in Abbildung 53 dargestellt. Beispielsweise sind im Bereich zwischen 5.6 und 5.9 ppm mindestens 13 verschiedene Signale abgebildet, von welchen eines zu den Wasserstoffatomen an den Brückenkopfaten der Sauerstoffbrücken in Verbindung **197** gehören könnte.

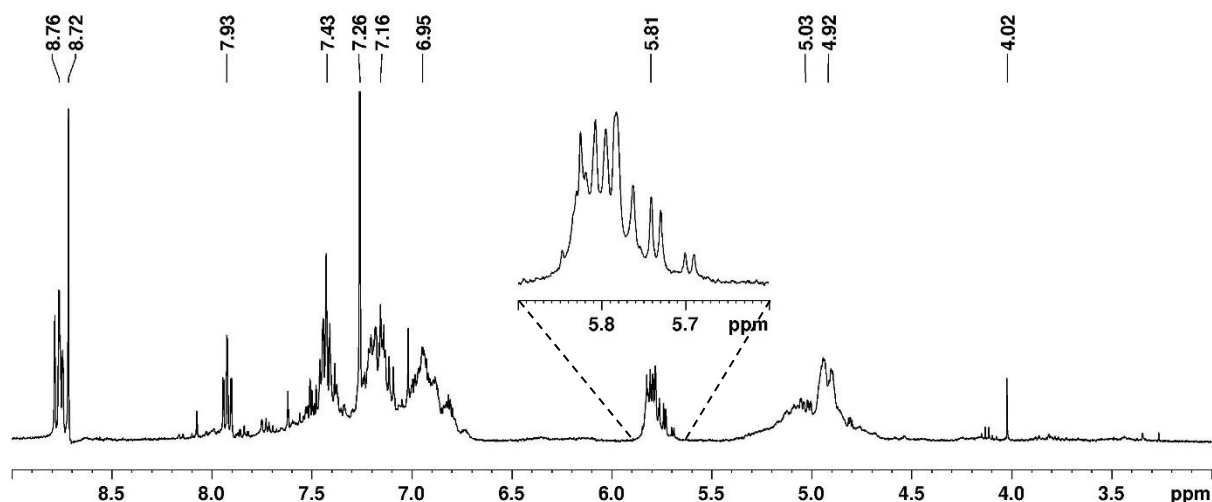
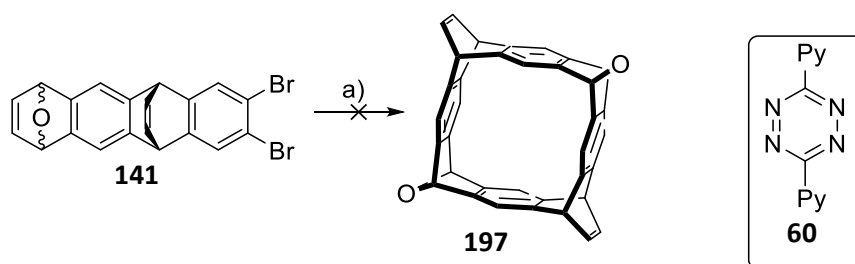


Abbildung 53. ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) des Reaktionsproduktes aus der Reaktion: **77**, **142**, **60**, Toluol, $45\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 h, MeLi, $0\text{ }^\circ\text{C}$, über Nacht auf RT (Schema 73).

Die Untersuchung des Reaktionsproduktes über Dünnschichtchromatographie, über HPLC-MS und über NMR-Spektroskopie zeigten, dass es zur Bildung einer Reihe von Produkten gekommen ist. Es gab keine Hinweise auf die Bildung von Verbindung **197**.

Bei dem Versuch, [8]Cyclacengerüst **197** über **141** herzustellen, gab es keine Hinweise auf die Bildung von **197** (Schema 74).



Schema 74. a) **60**, Toluol, $45\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 h, dann $40\text{ }^\circ\text{C}$, MeLi, 0.5 h, über Nacht auf RT.

Bei der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion mit Wasser gewaschen, die wässrige Phase entfernt und das organische Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Reaktionsprodukt konnte nicht über HPLC-MS untersucht werden, da es sich in den verwendeten Lösungsmitteln nur schwer löste. Auf der Dünnschichtchromatographieplatte des Reaktionsproduktes im Laufmittel DCM ist beim R_f -Wert von 0 ein deutlich sichtbarer Fleck zu sehen und zwischen 0.1 und 0.8 viele wenig sichtbare Flecken. Das Reaktionsprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt. Nur in einer Fraktion ist im Bereich zwischen 5.5 und 6.3 ppm ein Signal zu beobachten. Das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 54 dargestellt. Das Singulett mit der chemischen Verschiebung von 5.82 ppm könnte aus Verbindung **197** resultieren. Des Weiteren sind im ^1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl an weiteren Signalen zu erkennen. Da bei der Reaktion viele Produkte entstehen können, die beispielsweise nicht durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden können, müsste noch eine passende Aufreinigungsmethode gefunden werden. Selbst wenn es sich bei dem Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 5.82 ppm um das Produkt **197** handeln würde, wäre mit einer sehr geringen Ausbeute zu rechnen.

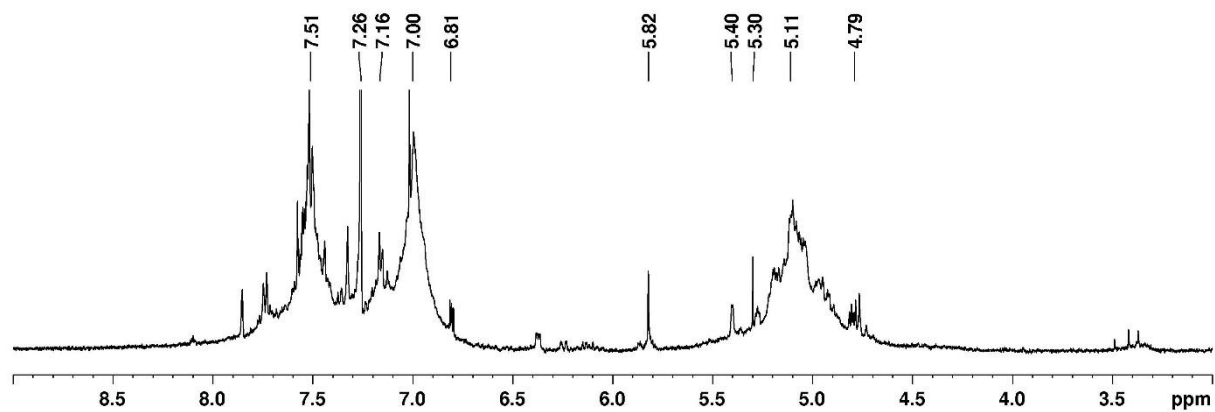
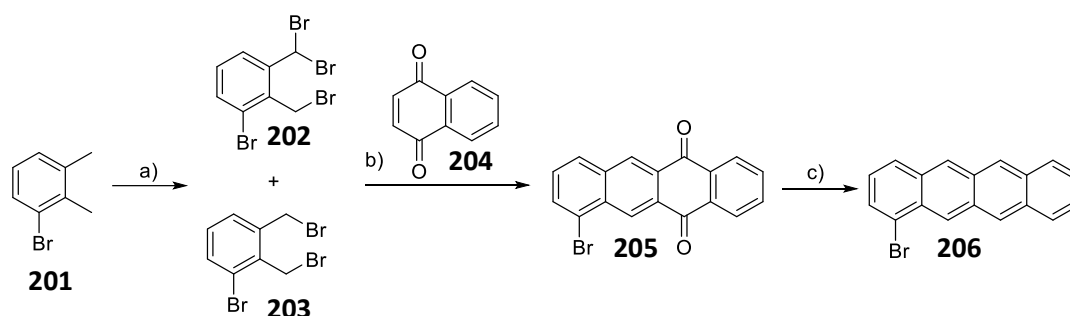


Abbildung 54. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3) des säulenchromatographisch aufgearbeiteten Reaktionsproduktes aus der Reaktion: **141**, **60**, Toluol, $45\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 h, MeLi, 0.5 h $40\text{ }^\circ\text{C}$, über Nacht auf RT.

7 Synthese einer möglichen Periacenvorstufe

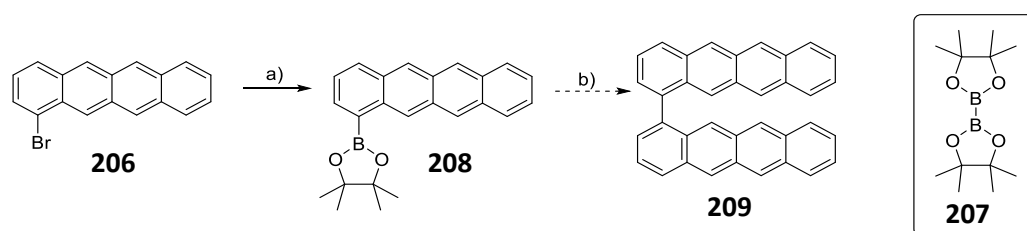
Synthese von 1,1'-Bitetracen

1-Bromtetracen (**206**) wurde in Analogie zur Synthese von 2-Bromtetracen von Mebel et al. synthetisiert (Schema 75).^[156] Mit einer Wohl-Ziegler-Bromierung von 1-Brom-2,3-dimethylbenzol (**201**) konnte Tetrabromxylyl **202** zusammen mit Tribromxylyl **203** erhalten werden. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum (Spektrenanhang, Abbildung 166) ergibt sich zwischen **202** und **203** ein Verhältnis von 8 zu 1. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung konnte **202** zusammen mit **203** in der darauffolgenden Diels-Alder-Reaktion mit 1,4-Naphthochinon (**204**) eingesetzt werden. Das Dien wurde in situ durch eine 1,4-Eliminierung in **202** bzw. **203** gebildet. Verbindung **206** wurde durch eine Reduktion von **205** mit NaBH₄ erhalten.



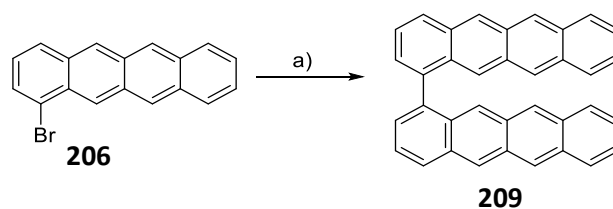
Schema 75. a) NBS, AIBN, DCM, Reflux, 72 h, 60 %; b) NaI, **204**, DMF, 110 °C, 48 h, 47 %; c) NaBH₄, *i*-PrOH, 75 °C, 40 h, 82 %.

Bei dem Versuch 1,1'-Bitetracen (**209**) über eine Suzuki-Kupplung aus dem Bromid **206** und dem Borolan **208** herzustellen, konnten über NMR-Spektroskopie nur Spuren von **209** detektiert werden (Schema 76b). Das Borolan **208** wurde über eine Palladiumkatalysierte Reaktion ausgehend vom Bromid **206** und Bis(pinacolato)diboran **207** hergestellt (Schema 76a).



Schema 76. a) Pd(dppf)₂Cl₂, **207**, KOAc, Dioxan, 100 °C, 15 h, 54 %; b) **206**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Dioxan, H₂O, 95 °C, 15 h, Spuren.

1,1'-Bitetracen (**209**) konnte in einer Ausbeute von 90 % über eine Yamamoto-Kupplung ausgehend von **206** hergestellt werden (Schema 77).



Schema 77. a) Glovebox: Ni(COD)₂, 2,2'-Bipyridin, COD, THF, RT, 20 h, 90 %.

Acendimere, die über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind, wurden häufig synthetisiert und untersucht, da sie interessante photophysikalische Eigenschaften haben, die durch die Wechselwirkung zwischen den Acen-Untereinheiten hervorgerufen werden.^[157–162] Beispielsweise tritt in Anthracendimeren nach Anregung der TICT (*twisted intramolecular charge transfer*) Prozess ein. Hierbei führt die Anregung zu einem intramolekularen Charge-Transfer gefolgt von einer Rotation um die Einfachbindung.^[163,164] In verknüpften Pentacenen kann intramolekulare Singulettexzitonenspaltung (*singlet fission*) beobachtet werden.^[159] Acendimere können entweder über Abstandshalter (*spacer*) wie zum Beispiel Phenyleinheiten oder direkt miteinander verknüpft werden. In der Literatur wurden einige direkt miteinander verknüpfte Acendimere bezüglich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Darunter die substituierten 5,5'-Bitetracene **210**^[161] und **212**^[165], das 2,2'-Bitetracene **211**^[162] und das Pentacene-Dimer **213**^[160] (Abbildung 55).

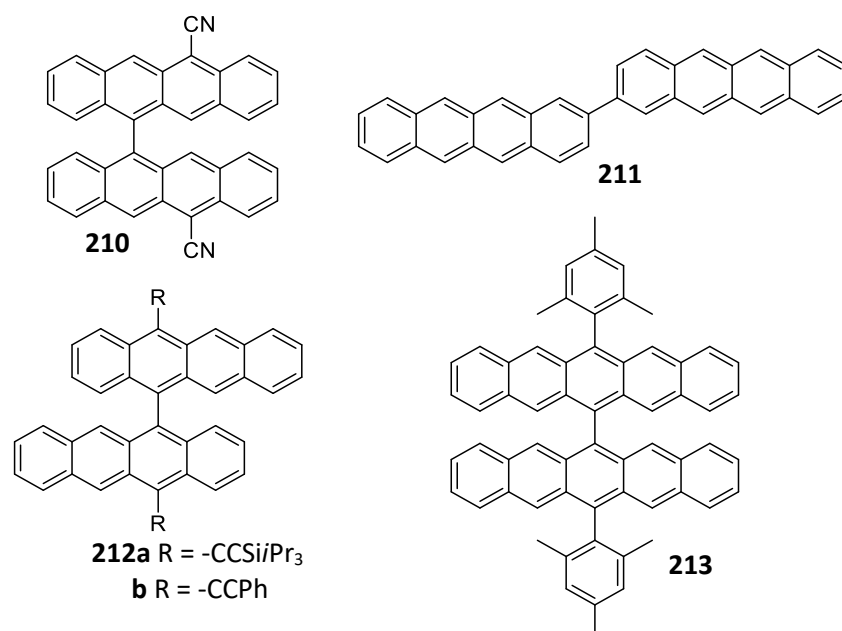


Abbildung 55. Die Acendimere **210**, **211**, **212** und **213** wurden hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht.^[160–162,165]

Bei dem Bitetracene **209** handelt es sich wie beim Tetracene um einen orangefarbenen Feststoff. UV/Vis-Spektren kleinerer Acene zeigen gemäß Platt drei Bandensysteme, die ¹B_b, ¹L_b und die ¹L_a-Bande.^[166] Bei Tetracene ist die ¹L_a-Bande die Langwelligste^[166]. Bei ihr kann eine Schwingungsprogression mit Abständen von ca. 1400 cm⁻¹ beobachtet werden.^[167] In Abbildung 56 ist ein Ausschnitt des UV/Vis-Spektrums mit den langwelligsten Banden von **209** und Tetracene dargestellt. Bei Bitetracene **209** liegen die langwelligste Absorptionsbande und die Maxima der Schwingungsprogression bei λ_{max} = 482, 451, 424 und 400 nm. Dies entspricht Abständen der Progressionsbanden von 1426, 1412 und 1415 cm⁻¹, welche vergleichbar zu denjenigen von Tetracene sind. Das UV/Vis-Spektrum von **209** ist im Vergleich zu dem von Tetracene bathochrom verschoben. Die Banden im Wellenlängenbereich von 350 bis 500 nm sind zwischen 3 und 7 nm verschoben.

Pflaum et al. untersuchten die optischen Eigenschaften von 2,2'-Bitetracene (**211**) und Tetracene in Anthraceneinkristallen.^[162] Die Autoren merken an, dass das Fehlen der Verschiebung der Banden zwischen 2,2'-Bitetracene (**211**) und Tetracene zeigt, dass die Tetracene-Chromophore ihre spektralen Eigenschaften im Dimer beibehalten.^[162] Für das substituiertes 5,5'-Bitetracene **210** und das substituiertes Bipentacene **213** sind die in Lösung gemessenen Banden im Vergleich zu ihren

Monomeren zwischen 10 und 15 nm verschoben. Die Autoren begründen die Verschiebung mit einer schwachen Kopplung der Chromophore.^[160,162]

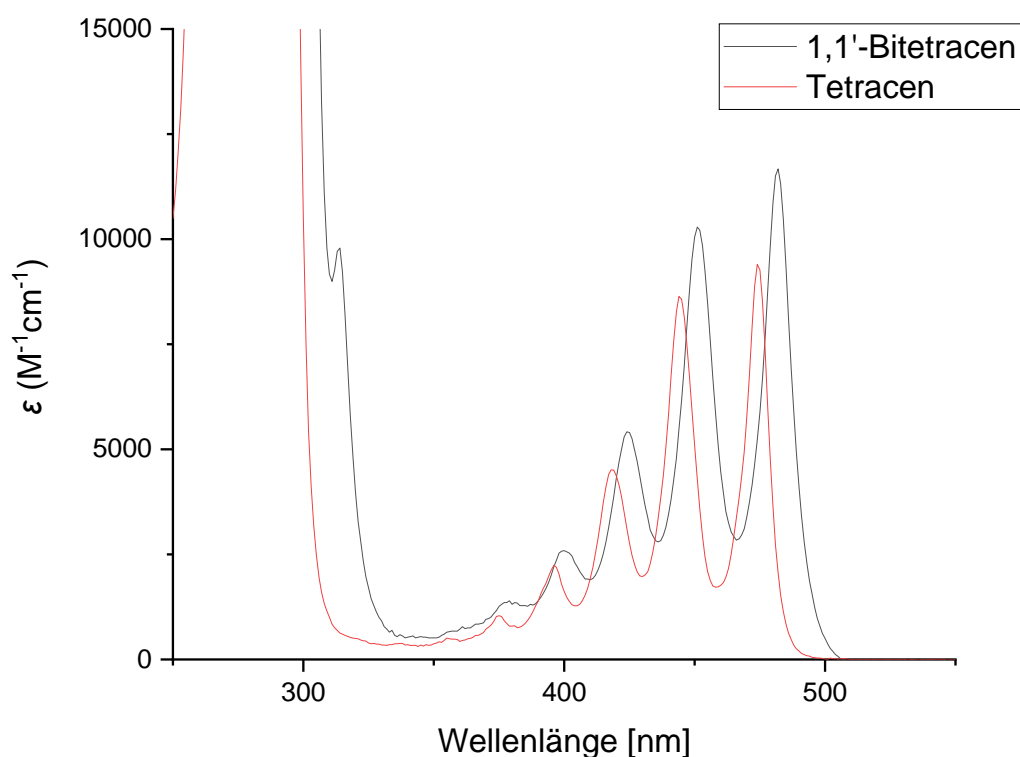


Abbildung 56. Absorptionsspektren von Bitetracen **209** und Tetracen, gemessen in DCM bei 298 K.

Die Extinktionskoeffizienten des Bitetracens **209** und Tetracen für die Maxima der Banden sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die molaren Extinktionskoeffizienten des Dimers **209** ($\epsilon_{482\text{nm}} = 12000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und Tetracen ($\epsilon_{474\text{nm}} = 9300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) haben vergleichbare Werte. Für Dimere bestehend aus elektronisch nicht interagierenden Tetracenen würde für **209** ein ungefähr doppelt so hoher Extinktionskoeffizient wie für Tetracen erwartet werden. Die ähnlichen Extinktionskoeffizienten von **209** und Tetracen sind also ein deutlicher Hinweis auf eine starke elektronische Kopplung der Chromophore in **209**. Das Bitetracen **210** und das Bipentacen **213** haben im Vergleich zu ihren entsprechenden Monomeren ähnliche Extinktionskoeffizienten, was durch eine elektronische Kopplung der Chromophore erklärt wurde.^[160,162]

Tabelle 11. Maxima der Banden und die entsprechenden Extinktionskoeffizienten, gemessen in DCM bei 298 K.

	UV/Vis λ_{max} [nm] (ϵ [$10^4\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])
1,1'-Bitetracen	482 (1.18), 451 (1.04), 424 (0.53), 400 (0.24), 300 (4.20), 289 (11.80), 274 (16.81)
Tetracen	474 (0.93), 444 (0.86), 418 (0.46), 396 (0.15), 296 (2.59), 278 (27.56) 268 (8.26)

Es wurden Emissionsspektren von Tetracen und Bitetracen **209** aufgenommen. Die Emissionsbande von Tetracen erscheint annähernd spiegelbildlich zu der langwelligen Absorptionsbande und zeigt entsprechend eine deutliche Schwingungsprogression mit Maxima bei $\lambda_{\max} = 476, 510, 548$ und 589 nm (Abbildung 57). Die Stokes-Verschiebung von Tetracen in DCM beträgt 2 nm (89 cm^{-1}). Yamada et al. ermittelten in Toluol eine vergleichbare Stokes-Verschiebung von 6 nm.^[168]

Von Tetracen wurden auch Emissions- und Anregungsspektren bei unterschiedlichen Konzentrationen und variierenden Anregungs- bzw. Emissionswellenlängen gemessen (Spektrenanhang, Abbildung 248 und Abbildung 249). Dabei sind die normierten Spektren weitestgehend deckungsgleich. Zudem ist das normierte Absorptionsspektrum in sehr guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Anregungsspektren. Für den abgedeckten Konzentrationsbereich zwischen $1.1 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} und $1.2 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} wird dabei keine Änderung des Aggregationsverhaltens beobachtet.

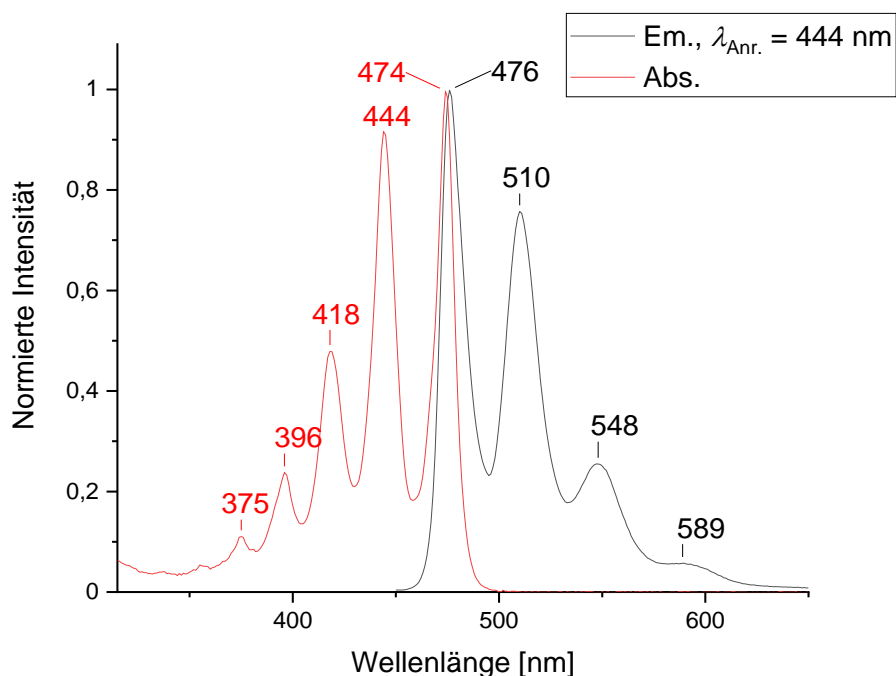


Abbildung 57. Absorptions- und Emissionsspektrum von Tetracen (DCM, 298 K, $c = 1.1 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1}). Das Emissionsspektrum wurde bei der Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{Anr.}} = 444$ nm erhalten.

Im Vergleich zum Tetracen verhält sich das Absorptions- und Emissionsspektrum von Bitetracen **209** nicht wie Bild und Spiegelbild (Abbildung 58). Das Emissionsspektrum von Bitetracen **209** besitzt breitere Banden als das Absorptionsspektrum mit Emissionsmaxima bei $\lambda_{\max} = 490, 522$ und 554 nm. Das Maximum bei 522 nm stellt außerdem das intensivste Signal im Emissionsspektrum dar. Die Stokes-Verschiebung beträgt 40 nm (1590 cm^{-1}), und ist damit um ein Vielfaches höher als die Stokes-Verschiebung in Tetracen.

Emissions- und Anregungsspektren bei unterschiedlichen Konzentrationen und variierenden Anregungs- bzw. Emissionswellenlängen von Bitetracen **209** sind im Spektrenanhang in Abbildung 250 und Abbildung 251 dargestellt. Dabei sind die normierten Spektren weitestgehend deckungsgleich. Auch ist das normierte Absorptionsspektrum in sehr guter Übereinstimmung mit den

entsprechenden Anregungsspektren. Für den abgedeckten Konzentrationsbereich zwischen $6.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ und $7.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ wird dabei keine Änderung des Aggregationsverhaltens beobachtet.

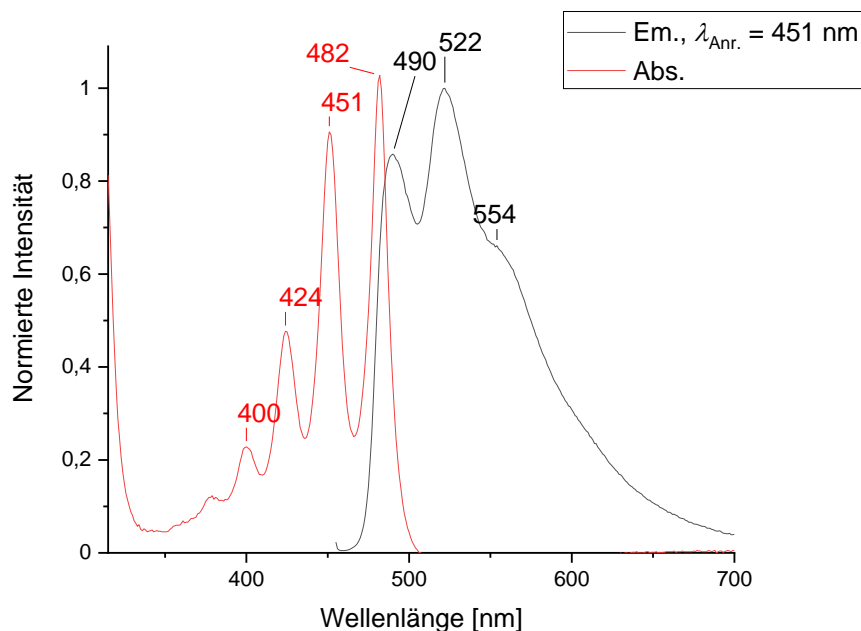


Abbildung 58. Absorptions- und Emissionsspektrum von Bitetracen **209** (DCM, 298 K, $c = 6.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$). Das Emissionsspektrum wurde bei der Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{Anr.}} = 451 \text{ nm}$ erhalten.

Die Bandenformen im Absorptions- und im Emissionsspektrum von Bitetracen **209** unterscheiden sich deutlich voneinander und damit erscheinen die Banden nicht mehr spiegelbildlich, wie es bei Tetracen der Fall ist. Für **209** ist die Verschiebung des Maximums im Emissionsspektrum auf die zweite Progressionsbande und die deutlich größeren Linienbreiten im Vergleich zum Absorptionsspektrum, ein deutlicher Hinweis auf eine signifikante Änderung der Molekülstruktur im elektronisch angeregten Zustand. Dabei bietet die Änderung des Torsionswinkels zwischen den beiden Tetraceneinheiten im angeregten Zustand eine plausible Erklärung.

Im Gegensatz dazu sind die Absorptions- und Emissionsspektren der substituierten 5,5'-Bitetracene **212a** und **212b** annähernd spiegelbildlich zueinander (Abbildung 55).^[165] Eine Stokes-Verschiebung nahe Null für **212a** und **212b** erklären die Autoren damit, dass eine sehr kleine strukturelle Veränderung beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand stattfindet.^[165]

Das Emissionsspektrum von Bitetracen **209** könnte durch das Auftreten eines TICT erklärt werden. Das strukturverwandte 9,9'-Bianthryl kann aus zwei verschiedenen angeregten Zuständen emittieren. Die kurzwellige Emission entsteht durch einen lokal angeregten elektronischen Zustand, während eine langwellig verschobene Emissionsbande von geringerer Intensität durch einen TICT auftritt.^[169,170] Um die Veränderung des Emissionsspektrums von **209** besser zu verstehen, sind weitere Messungen nötig. Weitere Untersuchungen im Festkörper (z.B. Polymermatrix, im Lösungsmittelglas) oder temperaturabhängige Emissionsspektren können zum Verständnis beitragen. Auch sollten Lebenszeiten und Quantenausbeuten ermittelt werden.

EI-Massenspektrum von 1,1'-Bitetracen (209)

Bitetracen **209** wurde mittels EI-MS vermessen und ein Ausschnitt des Spektrums ist in Abbildung 59 dargestellt. Neben dem $[M]^{*+}$ -Ion von **209** bei einem m/z -Wert von 454.3 sind außerdem Signale im Bereich von 453.2-448.2 mit einer im Vergleich zum Molekülpeak hohen Intensität zu sehen

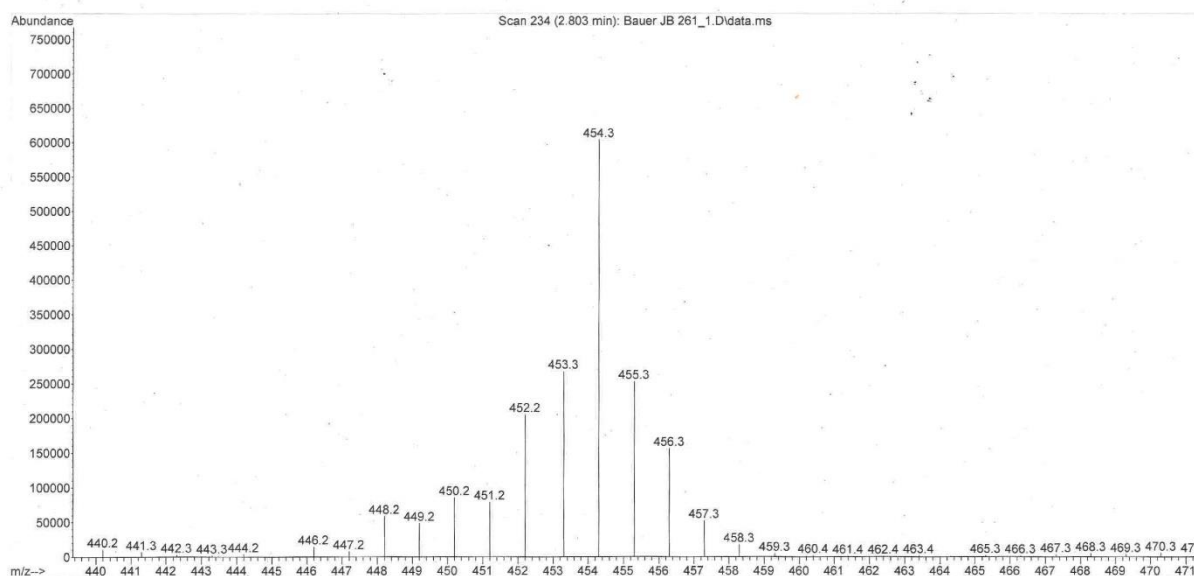


Abbildung 59. Ausschnitt des EI-Massenspektrums von Bitetracen **209**.

Unter EI-Bedingungen können $[M-H]^+$ -Fragmente auftreten^[171], welche die Signale im Bereich von 448.2-453.2 durch aufeinanderfolgende Abspaltungen von H^+ -Teilchen erklären könnten. Zum Vergleich wurde unter den gleichen Messbedingungen Tetracen über EI-Massenspektrometrie untersucht (Abbildung 60). Im EI-Spektrum von Tetracen fallen die Signale links vom m/z -Wert 228.1 ($[M]^{*+}$ -Ion von Tetracen) schneller ab und haben im Vergleich zum Molekülpeak eine geringere Intensität (Abbildung 60).

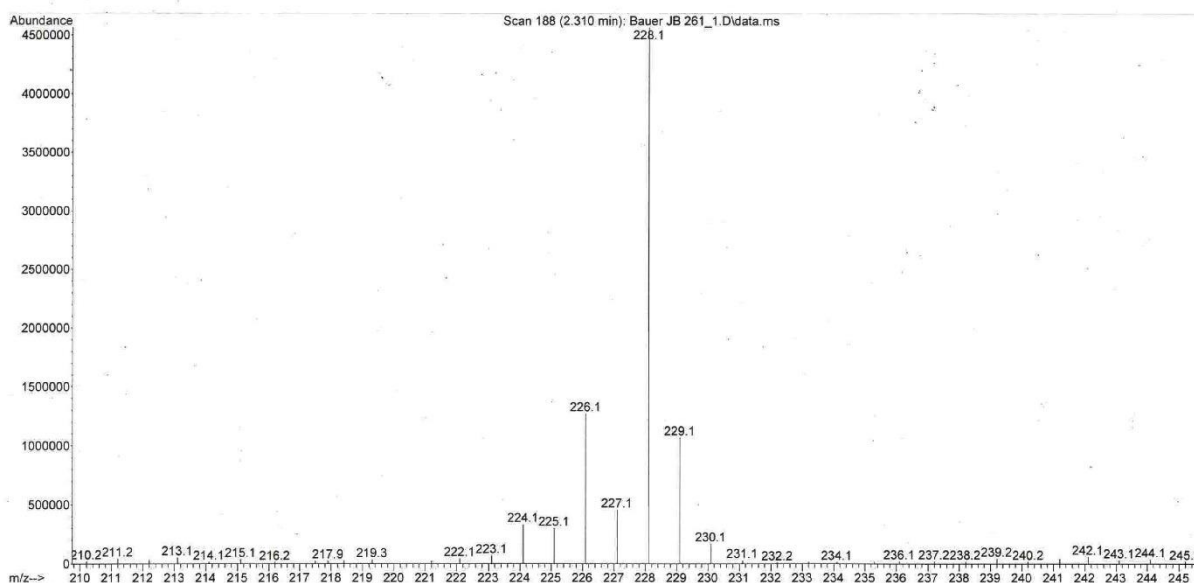
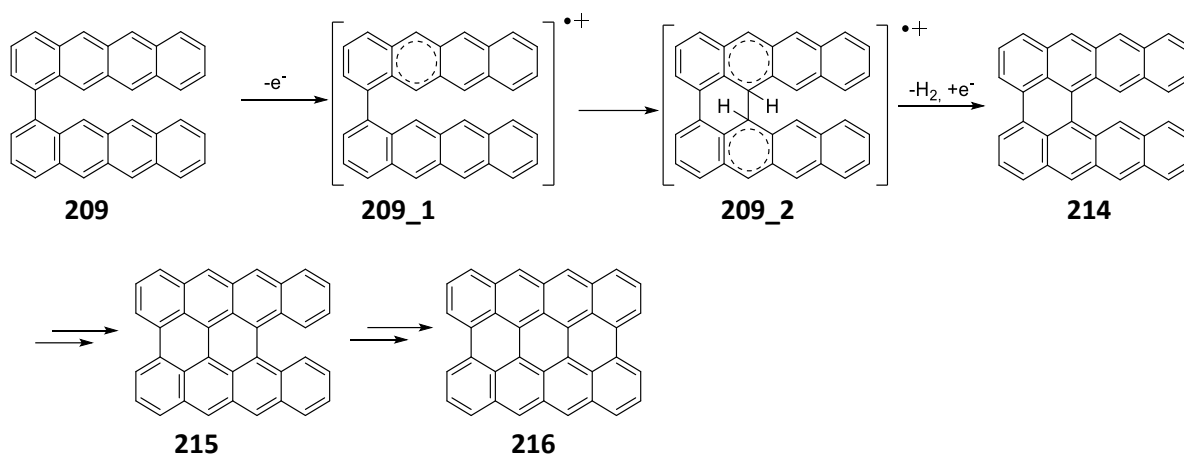


Abbildung 60. Ausschnitt des EI-Massenspektrums von Tetracen.

Unter EI-Messbedingungen entstehen reaktive Radikalkationen. Das Auftreten der Signale zwischen den m/z -Werten 448.2 und 453.2 könnte von Reaktionsprodukten aus einer oxidativen Dehydrierung resultieren. Über eine oxidative Dehydrierung können formal drei H_2 -Moleküle aus 1,1'-Bitetracen (**209**) abgespalten werden, um Periacen **216** zu erzeugen (Schema 78).



Schema 78. Durch eine oxidative Kupplung von Bitetracen **209** wäre die Bildung von Periacen **216** denkbar.

Die Synthese von Periacen **216** erfolgte bereits mithilfe einer on-surface-Synthese von Fasel et al.^[172] Eine oxidative Dehydrierung kann über zwei verschiedene Mechanismen ablaufen.^[173] Der erste Mechanismus involviert ein radikalisches Kation als Zwischenstufe. Bei dem anderen Mechanismus wird ein Sigmakomplex zwischen der Lewis-Säure und dem Substrat gebildet.^[173] In Schema 78 ist die Bildung von Bitetracen **209** über den Radikalkation-Mechanismus dargestellt. Dabei findet im ersten Reaktionsschritt, ausgehend von Bitetracen **209**, eine Oxidation zum Radikalkation **209_1** statt, welches durch einem nucleophilen intramolekularen Angriff der unteren Tetraceneinheit zu **209_2** umgesetzt wird. Nach der ersten Wasserstoffabspaltung zu **214** kann die Reaktion wiederholt werden, um die Verbindung **215** und das Periacen **216** zu generieren. In Tabelle 12 sind m/z -Werte der Radikalkationen von Bitetracen **209** und dessen dehydrierten Reaktionsprodukten **214-216** dargestellt.

Tabelle 12. Die m/z -Werte der Radikalkationen von **209**, **214**, **215** und **216**, wobei nur die 100 %-Isotopenpeaks angegeben sind.

Spezies	209	214	215	216
$[M]^{+\bullet}$	454.2	452.2	450.1	448.1

8. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, Makrocyclen und Acene über Diels-Alder-Reaktionen aufzubauen. Dazu wurden die gewinkelten Bausteine **4** und **77** (Abbildung 61) in die entsprechenden Zielverbindungen eingebaut.

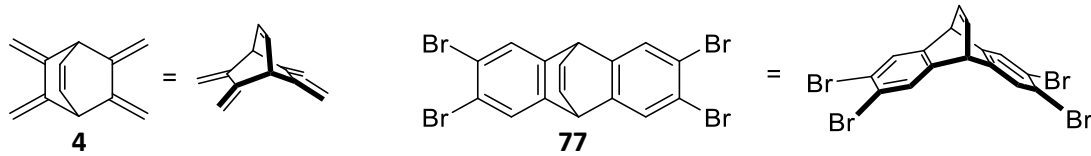
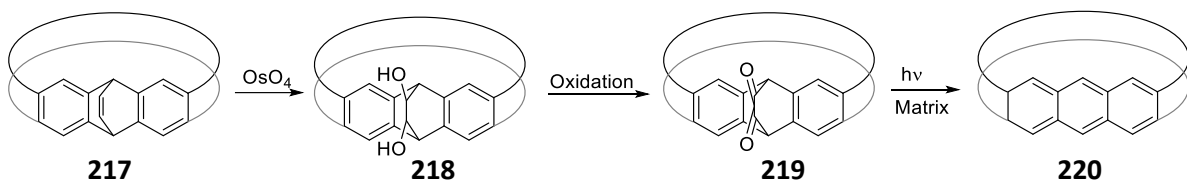


Abbildung 61. Strukturformeln von **4** und **77** welche in der Acen- und Cyclacensynthese zum Einsatz kamen.

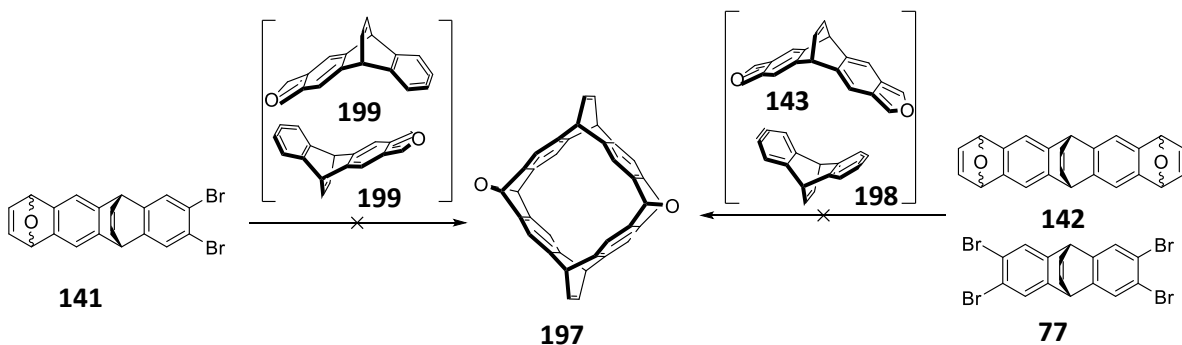
Die im Makrocyclus **217** eingebaute Ethenobrücke sollte dann zum Diol **218** oxidiert werden (Schema 79). Nach einer Oxidation zum Dicarbonyl **219** sollte eine Decarbonylierung bei tiefen Temperaturen in einer Matrix zum vollständig aromatisierten Zielmolekül **220** erfolgen (Schema 79).



Schema 79. Allgemeines Schema, um die Ethenobrücke in **217** in die photochemische Schutzgruppe in **219** zu überführen, um diese anschließend unter Belichtung und CO-Abspaltung zu entfernen.

Um Makrocyclen und Acene über Diels-Alder-Reaktionen aufzubauen, kamen als Dienophile entweder Arine oder Olefine zum Einsatz, welche mit Dienen umgesetzt wurden. Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten, Arine zu generieren.^[174] Beispielsweise können Arine über einen Lithium-Halogen-Austausch an einem 1,2-Dihalogenaryl mit anschließender Eliminierung des Lithium-Halogens gebildet werden.^[174] Des Weiteren können Arine über die Zugabe einer Fluoridquelle zu *o*-Silylaryltriflaten erzeugt werden.^[174]

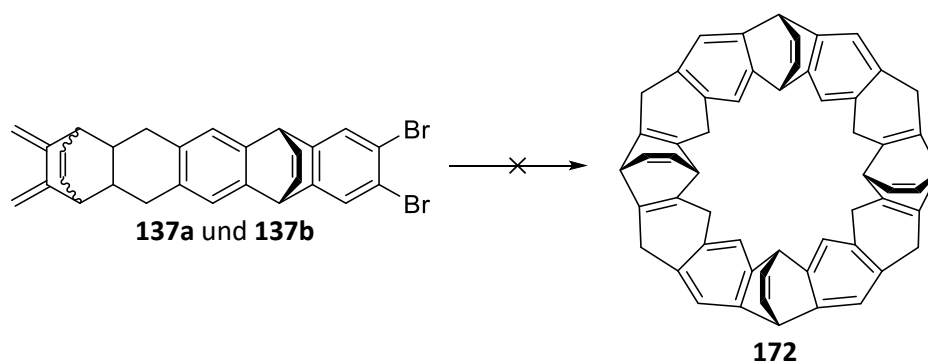
Mit Arinen als reaktive Zwischenstufen wurde versucht, das [8]Cyclacengerüst **197** darzustellen (Schema 80). Hierbei kam es zur Bildung vieler Produkte, wobei der entsprechende Makrocyclus nicht über ¹H-NMR-Spektroskopie oder APCI-MS nachgewiesen werden konnte.



Schema 80. Erfolgreiche Reaktionen zum [8]Cyclacengerüst **197**.

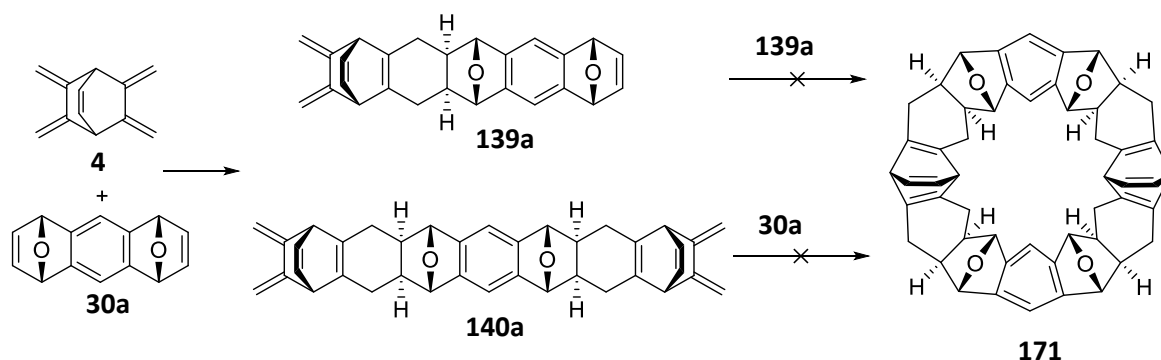
Bei dem Syntheseversuch, das [12]Cyclacengerüst **172** aus einem Gemisch der Isomere **137a** und **137b** herzustellen (Schema 81), kam es zur Bildung vieler Produkte, wobei der entsprechende

Makrocyclus nicht über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie oder APCI-MS nachgewiesen werden konnte. Bei den Syntheseversuchen der Cyclacengerüste **172** und **197** wurde das Arin über das entsprechende Dibromaryl hergestellt. Wäre es möglich, die Arine über die entsprechenden *o*-Silylaryltriflate zu generieren, können Reaktionen unter milderen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden^[174], was die Bildung von Makrocyklen ermöglichen könnte.



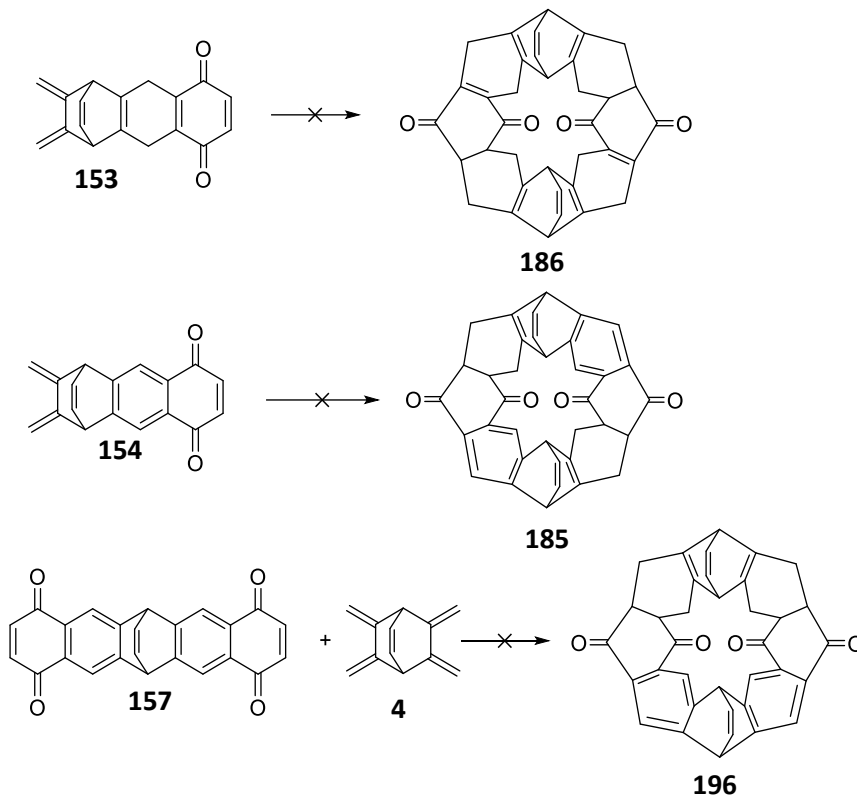
Schema 81. Erfolgreiche Reaktion zum [12]Cyclacengerüst **172**.

Über diastereoselektive Diels-Alder-Reaktionen mit Dienen und Olefinen wurde versucht, das [12]Cyclacengerüst **171** herzustellen (Schema 82). Aus dem Dien **4** und dem Dienophil **30a** konnten das 1:1-Addukt **139a** und das 2:1-Addukt **140a** hergestellt werden. Aus beiden Addukten konnte der Makrocyclus **171** nicht erhalten werden (Schema 82). Stoddart et al. konnten mit ähnlichen Edukten unter erhöhtem Druck entsprechende Cyclacengerüste synthetisieren (Abschnitt 2.1.3.1). Würde die Reaktion zu Makrocyclus **171** unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, bestünde somit die Möglichkeit, **171** zu erhalten. Sollte Makrocyclus **171** hergestellt werden, müsste dessen Aromatisierung eine Hürde darstellen, da im Rahmen dieser Arbeit die Aromatisierung von Molekülen mit denselben funktionellen Gruppen gescheitert ist (Schema 84).



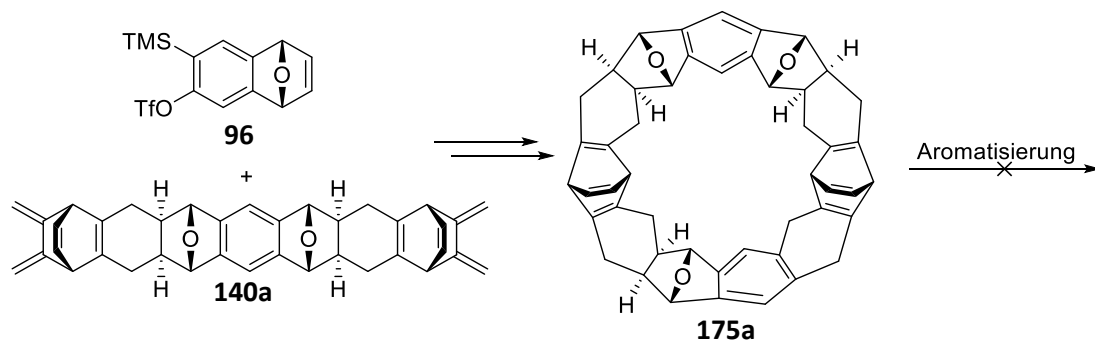
Schema 82. Erfolgreiche Reaktionen zum [12]Cyclacengerüst **171**.

Über Diels-Alder-Reaktionen konnten die [8]Cyclacengerüste **185**, **186** und **196** nicht aus den Bausteinen **153**, **154**, **4** und **157** hergestellt werden (Schema 83). Bei der Dimerisierung von **154** ist gemäß computerchemischen Rechnungen die Bildung von Reaktionsprodukten, welche nicht zu [8]Cyclacengerüst **185** führen, energetisch begünstigt (Abschnitt 6.3.1). Außerdem wurden über computerchemische Rechnungen Derivate von **154** hinsichtlich der Stereoselektivität zur Bildung eines [8]Cyclacengerüsts untersucht (Abschnitt 6.3.1).



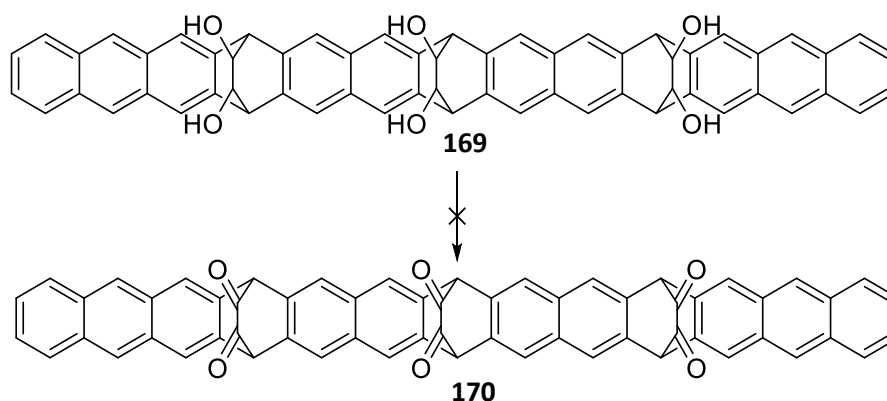
Schema 83. Über Diels-Alder-Reaktionen konnten die [8]Cyclacengerüste **185**, **186** und **196** nicht aus den entsprechenden Edukten hergestellt werden.

Die Bildung des [11]Cyclacengerüsts **175a** konnte im Rahmen dieser Arbeit erfolgen (Schema 84). Das [11]Cyclacengerüst **175a** konnte nicht weiter aromatisiert werden (Abschnitt 6.2). Mit DDQ als Dehydrierungsreagenz wurde eine Retro-Diels-Alder-Reaktion beobachtet. Mit unterschiedlichen Lewis- und Brønsted-Säuren kam es zur Bildung vieler Produkte, jedoch konnte über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie oder APCI-MS kein aromatisierter Makrocyclus nachgewiesen werden (Abschnitt 6.2).



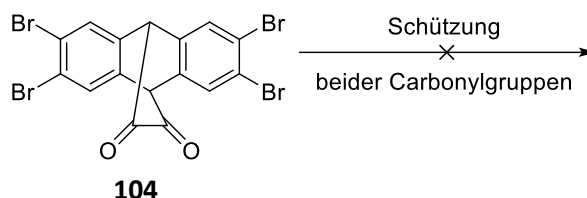
Schema 84. Bildung des [11]Cyclacengerüsts **175a** aus **96** und **140a**. Verbindung **175a** konnte nicht weiter aromatisiert werden.

In dieser Arbeit wurde das Hexaol **169** synthetisiert und versucht es zum Hexacarboxyl **170** zu oxidieren (Schema 85). Bei einer Swern- oder einer Anelli-Oxidation gab es keine Hinweise auf die Bildung des Hexacarboxyls **170**. Es ist auch denkbar, dass das Hexaol **169** über eine on-surface-Synthese zum [13]Acen umgesetzt werden kann. Das Acen kann dann über AFM und STM untersucht werden.



Schema 85. Über eine Swern- oder eine Anelli-Oxidation konnte das Hexaol **169** nicht zum Hexacarbonyl **170** umgesetzt werden.

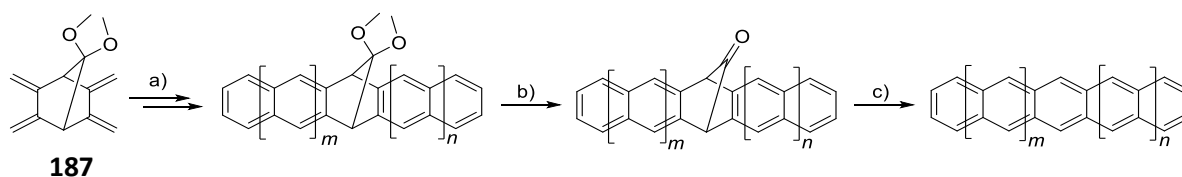
Ein geschütztes Dicarbonyl könnte in frühen Synthesestufen zum Aufbau von Makrocyclen oder Acenen eingesetzt werden. Versuche, beide Carbonylgruppen im Dicarbonyl **104** über acyclische oder cyclische Acetale zu schützen, blieben erfolglos (Schema 86).



Schema 86. Beide Carbonylgruppen in Verbindung **104** konnten nicht mit acyclischen oder cyclischen Acetalen geschützt werden.

Wie in Schema 79 abgebildet, sah die Synthesestrategie vor, aus dem Alkohol **218** das Carbonyl **219** herzustellen. Sollte ein Makrocyclus mit mehr als zwei zu oxidierenden Diolen zum entsprechenden Carbonyl umgesetzt werden, ist davon auszugehen, dass die Oxidation unter den hier verwendeten Bedingungen nicht funktioniert (Abschnitt 5.2). Entweder müssen die Oxidationsbedingungen optimiert werden, oder es sollte statt dem Dicarbonyl eine andere funktionelle Gruppe verwendet werden, um diese in späteren Reaktionsschritten photochemisch abzuspalten.

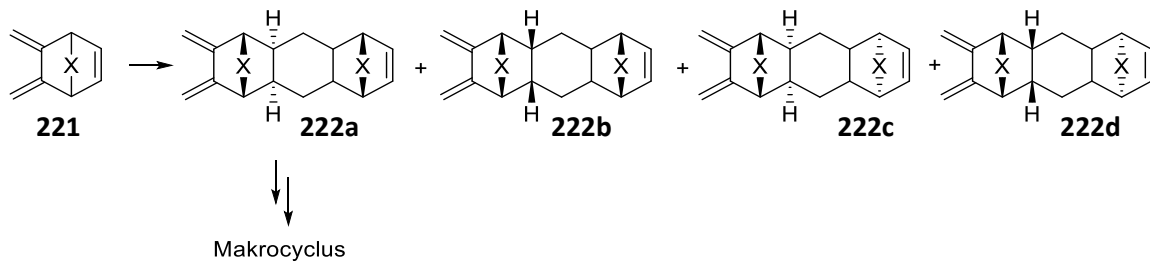
Gourdon et al. berichteten von einer Synthese von Nonacen im präparativen Maßstab.^[155] Der Schlüsselbaustein für die Acensynthese ist das Bisdien **187** (Schema 87), welches im Multigramm-Maßstab hergestellt werden konnte.^[175] Das Bisdien **187** wurde im ersten Schritt in einer Diels-Alder-Reaktion mit einem Arin umgesetzt und wurde nach einer anschließenden Aromatisierung (Schema 87a) zum Carbonyl entschützt (Schema 87b). Im letzten Schritt (Schema 87c) wurde das Carbonyl thermisch oder photochemisch zum entsprechenden Acen entschützt.^[155]



Schema 87. Aufbau von Acenen mit unterschiedlicher Anzahl von anellierten Ringen über das Bisdien **187**.^[155]

Mit dem Einbau von Bisdien **187** in Acen- oder Cyclacengerüste könnte die Bildung des entsprechenden Carbonyls in guten Ausbeuten ablaufen. Bei der Synthese des Nonacens über das Bisdien **187** berichteten Gourdon et al. von sehr guten Ausbeuten beim Aufbau der Nonacengerüste, sowie bei der entsprechenden Acetalentschützung und der Decarbonylierung.^[155]

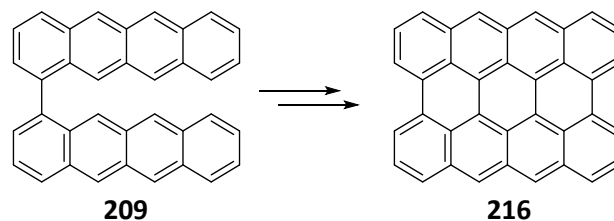
Bei Diels-Alder-Reaktionen zwischen einem Dien und einem Olefin, die Brücken beinhalten, können neben der Bildung von *endo*- und *exo*-H-Reaktionsprodukten außerdem Reaktionsprodukte entstehen, bei welchen die Brücken *syn* oder *anti* zueinander stehen. In Schema 88 ist dies für die Dimerisierung des gewinkelten Bausteins **221** zu den vier Reaktionsprodukten **222a-222d** dargestellt. Oft kann nur eines dieser Reaktionsprodukte für die Bildung von Makrocyclen eingesetzt werden (vgl. Abschnitt 6.3.1). Somit muss die Bildung des gewünschten Isomers (hier **222a** in Schema 88) schneller als die Bildung der anderen Isomere ablaufen.



Schema 88. Die Diels-Alder-Reaktion vom gewinkelten Baustein **221** führt prinzipiell zu den vier verschiedenen Diastereomeren **222a-222d**. Hierbei entspricht X einer verbrückenden Einheit.

In dieser Arbeit konnte durch computerchemische Rechnungen gezeigt werden, dass bei der Dimerisierung des gewinkelten Bausteins **154** die Bildungen von Reaktionsprodukten, welche nicht zum [8]Cyclacengerüst **185** führen, energetisch begünstigt sind. Darüber hinaus konnten die [8]Cyclacengerüste **185**, **186** und **196** nicht aus den gewinkelten Bausteinen **153**, **154**, **4** und **157** hergestellt werden (Schema 83). Im Gegensatz dazu konnten Cory et al. und Pena et al. zeigen, dass die Bildung von Cyclacengerüsten auch ohne gewinkelte Bausteine möglich ist (Abschnitt 2.1.3.2 und 2.1.3.4). Beispielsweise synthetisierten Cory et al. ein [8]Cyclacengerüst mithilfe von linearen bifunktionellen Monomeren. Bei der Suche nach Bausteinen zur Synthese von [8]Cyclacenen könnte der Einsatz von linearen Bausteinen zum Aufbau entsprechender Makrocyclen zum Erfolg führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde 1,1'-Bitetracen (**209**) synthetisiert (Schema 89). Wurde Bitetracen **209** im EI-MS vermessen, gab es Hinweise auf die Bildung des Periacens **216** (Abschnitt 7). Über Nasschemie oder über on-surface-Synthese können Versuche unternommen werden, aus Bitetracen **209** Periacen **216** zu synthetisieren.



Schema 89. 1,1'-Bitetracen (**209**) wurde synthetisiert, im EI-MS gab es Hinweise auf die Bildung des Periacens **216**.

Das Absorptions- und Emissionsspektrum von Bitetracen **209** verhält sich nicht wie Bild und Spiegelbild (Abschnitt 7, Abbildung 58). Um die Veränderung des Emissionsspektrums von **209** besser zu verstehen, sind weitere Messungen nötig. Weitere Untersuchungen im Festkörper (z.B. Polymermatrix, im Lösungsmittelglas) oder temperaturabhängige Emissionsspektren können zum Verständnis beitragen.

9 Experimenteller Teil

9.1 Arbeitstechniken

Alle Arbeitsschritte wurden, sofern nicht anders vermerkt, unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt. Schlenk-Glasgeräte wurden vor Gebrauch durch Ausheizen im Vakuum und Fluten mit Stickstoff oder Argon inertisiert. DCM, *n*-Hexan, THF, Et₂O und Toluol wurden mithilfe einer SPS-800 Lösungsmittelrocknungsanlage der Firma Braun getrocknet. Trockenes MeCN, CHCl₃ und Decalin wurden von Acros bezogen und wie erhalten verwendet. Furan wurde über ausgeheiztem Molsieb getrocknet. CsF wurde im Vakuum für 2 h bei 120 °C ausgeheizt. K₂CO₃ wurde im Vakuum für 10 Minuten bei 630 °C ausgeheizt. Xylol wurde über P₂O₅ getrocknet und anschließend destilliert. Für die Zugabe von Flüssigkeiten wurden Spritzen, Kanülen und Septen verwendet. Alle Mikrowellenreaktionen wurden mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Allerdings konnte nicht unter einer Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden und die Reaktionsgefäße konnten nicht ausgeheizt werden.

9.2 Analytik

NMR-Spektroskopie: Die meisten Spektren wurden mit einem BRUKER Avance 400 III HD-Spektrometer aufgenommen (¹H-NMR bei 400.16 MHz; ¹³C-NMR bei 100.62 MHz). Einige der Spektren wurden mit einem BRUKER Avance 700 Spektrometer (¹H-NMR bei 700.29 MHz, ¹³C-NMR bei 176.09 MHz) oder mit einem BRUKER AMX 600 Spektrometer (¹H-NMR bei 600.13 MHz, ¹³C-NMR bei 150.90 MHz). Das deuterierte Lösungsmittel CDCl₃ wurde von Sigma-Aldrich bezogen und wie erhalten verwendet. Chemische Verschiebungen der Lösungsmittel: CDCl₃: ¹H-NMR: 7.26 ppm, ¹³C-NMR: 77.16 ppm; CD₂Cl₂: ¹H-NMR: 5.32 ppm, ¹³C-NMR: 53.84 ppm; (CD₃)₂SO: ¹H-NMR: 2.50 ppm, ¹³C-NMR: 39.52 ppm. Für die Bearbeitung und Auswertung der Spektren wurde das Programm TopSpin von Bruker verwendet. Die Abkürzungen der Multiplizitäten der Signale wurden wie folgt festgelegt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett).

Massenspektrometrie: Niedrigaufgelöste EI-Spektren wurden an einem MSD 5977 (Agilent) mit DIP (*Direct Inlet Probe*) mit einem Quadrupol-Analysator erhalten. Hochaufgelöste EI-Spektren wurden an einem Sektorfeldgerät (MAT 95, Finnigan) mit einem doppelt-fokussierenden Sektorfeld-Analysator erhalten. Hochaufgelöste ESI- oder APCI-Spektren wurden an einem maxis 4G der Firma Bruker mit einem TOF-Massenanalysator erhalten. HPLC-MS-Chromatogramme wurden an einem Esquire 3000 plus der Firma Bruker mit Ionenfallen-Massenanalysator erhalten. Als Chromatographiesäule wurde die EC 125/4 NUCLEODUR 100-5C18 EC der Firma Macherey-Nagel verwendet. Ebenso wurden HPLC-MS-Chromatogramme an einem amaZon SL der Firma Bruker mit Ionenfallen-Massenanalysator erhalten. Als Chromatographiesäule wurde die Infinity Lab Poroshell 120 EC-C18 4.6 × 100 mm 2.7 Micron verwendet. GC-MS-Spektren wurden an einem 5977B MSD; 8890 GC System (Agilent) mit einem Quadrupol-Analysator erhalten.

Analytische Dünnschichtchromatographie: Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelplatten einer Schichtdicke von 0.2 mm mit Fluoreszenzmarker, sowie Aluminiumoxidplatten einer Schichtdicke von 0.2 mm mit Fluoreszenzmarker der Firma Macherey-Nagel verwendet. Angegeben wurden R_F-Werte (Laufhöhe der Substanz bezogen auf die Laufmittelfront). Als Anfärbereagenz wurde Molybdätosphorsäure, 20 Gew.% in Ethanol von Acros verwendet. Die Lösung wurde mit Ethanol auf 10% verdünnt und nach dem Auftragen auf die DC-Platten erwärmt.

Präparative Säulenchromatographie: Zur säulenchromatographischen Trennung wurden mit Kieselgel gepackte Chromatographiesäulen verschiedener Dicke und Länge verwendet. Dazu wurde das Kieselgel Silica M, 0.04–0.63 mm, von Macherey-Nagel GmbH & Co. KG Germany verwendet.

Mikrowelle: Für die Mikrowellenreaktionen wurde das MARS 6 240/50 der Firma CEM verwendet.

UV/Vis/IR Spektroskopie: Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 35 Spektrophotometer unter Verwendung einer geeigneten Lösungsmittelküvette im Referenzstrahl erhalten. Wenn nicht anders angegeben, wurde eine quadratische 1-cm-Suprasil[®]-Quarzküvette für die Messung von Probenlösungen in den Standard-Küvettenhaltern. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Spektren bei Raumtemperatur (20 - 25°C) aufgenommen.

Fluoreszenz- und Anregungsspektroskopie: Die Fluoreszenz- und Anregungsspektren wurden mit einem PTI Quantamaster QM4 Spektrofluorimeter, ausgestattet mit einer 75 W Steady-state-Xenon-Kurzbogenlampe als Anregungsquelle erhalten. Die Emission wurde mit einem PTI P1.7R Detektormodul überwacht, das den UV/Vis/NIR-Wellenlängenbereich ($200 \text{ nm} < \lambda_{\text{Em.}} < 1000 \text{ nm}$) abdeckt. Um Anregungslicht höherer Ordnung zu vermeiden, wurden Langpassfilter-Glasplatten (Schott, 3 mm Dicke) bei Bedarf im Emissionspfad verwendet. Die spektrale Selektion erfolgte durch einzelne Einzelgitter-Monochromatoren (Anregung: 1200 Linien/mm, 300 nm Blaze und UV/Vis-Emission: 1200 Linien/mm, 500 nm Blaze).

Kristallstrukturanalyse: Geeignete Kristalle für **139b**, **142b** und **166** wurden aus einer Lösung von Chloroform, welche mit entweder *n*-Hexan oder Toluol überschichtet wurde bei 5 °C gezüchtet.

Die Daten für die Kristallstruktur von **139b** und **166** wurden mit einem Bruker SMART APEX II Instrument, aufgenommen. Die Datenerfassungsstrategie wurde mit COSMO^[176] unter Verwendung von ω - und ϕ -Scans festgelegt. Die Rohdaten wurden mit APEX^[177] und SAINT^[178] verarbeitet, und Korrekturen für Absorptionseffekte wurden mit SADABS^[179] vorgenommen.

Die Daten für die Kristallstruktur von **142b** wurden mit einem Rigaku XtaLAB Synergy-S aufgenommen. Die Struktur wurde mit dem Lösungsprogramm ShelXT^[180] unter Verwendung dualer Methoden und unter Verwendung von Olex2 1.5- ac5-023^[181] als grafische Schnittstelle gelöst. Das Modell wurde mit olex2.refine 1.5- ac5-023^[182] durch Minimierung der kleinsten Quadrate der Vollmatrix auf F^2 verfeinert.

9.3 Computerchemie

Koordinaten, Energien und berechnete NMR-Verschiebungen der Verbindungen **175a** und **175b** wurden auf dem Theorieniveau B3LYP^[183,184]/6-311+G** ermittelt. Alle übrigen Koordinaten und Energien wurden auf dem Theorieniveau M06-2X^[185]/6-311+G** ermittelt. Für alle berechneten Verbindungen erfolgte eine vollständige Geometrieoptimierung und die Koordinaten sind in Å angegeben. Alle Berechnungen wurden, sofern nicht anders vermerkt, in der Gasphase bei 298.15 K durchgeführt. Die Berechnungen wurden mit Gaussian 16 durchgeführt.^[186]

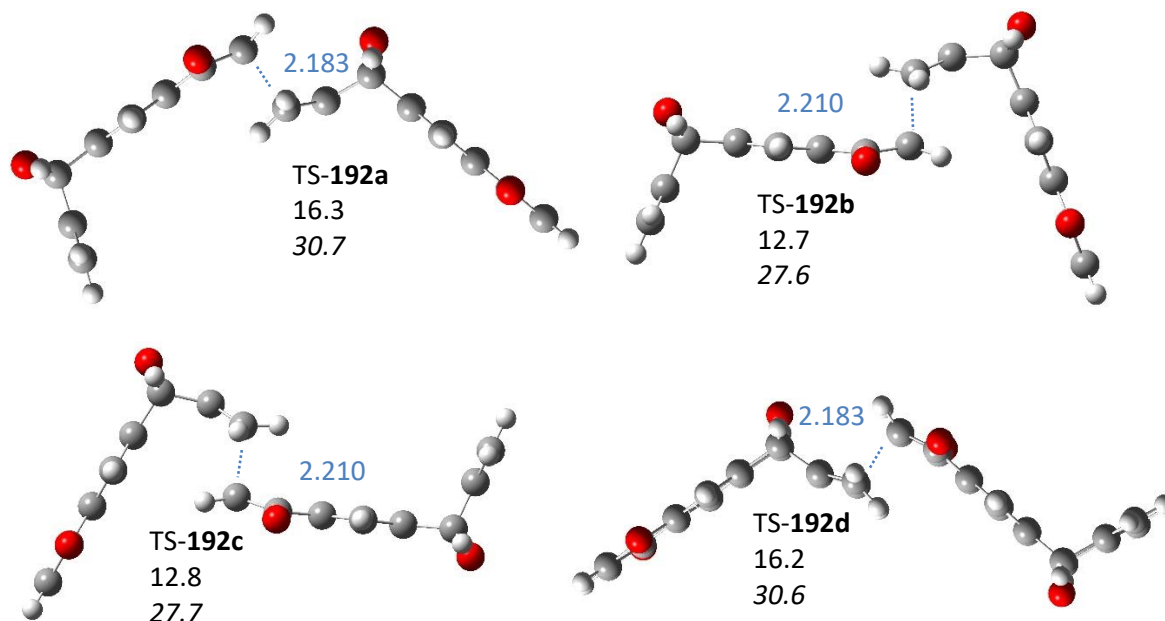


Abbildung 62. Übergangszustände zur Diels-Alder-Reaktion von **188**, berechnet mit dem M06-2X/6-311+G**-Theorieniveau. Die Abstände zwischen den reagierenden Kohlenstoffatomen (blau) sind in Å angegeben, Enthalpien (Normalschrift) und freie Enthalpien (kursiv) bei 298.15 K sind in kcal mol⁻¹ angegeben. Sauerstoffatome: rot, Kohlenstoffatome: dunkelgrau, Wasserstoffatome: hellgrau.

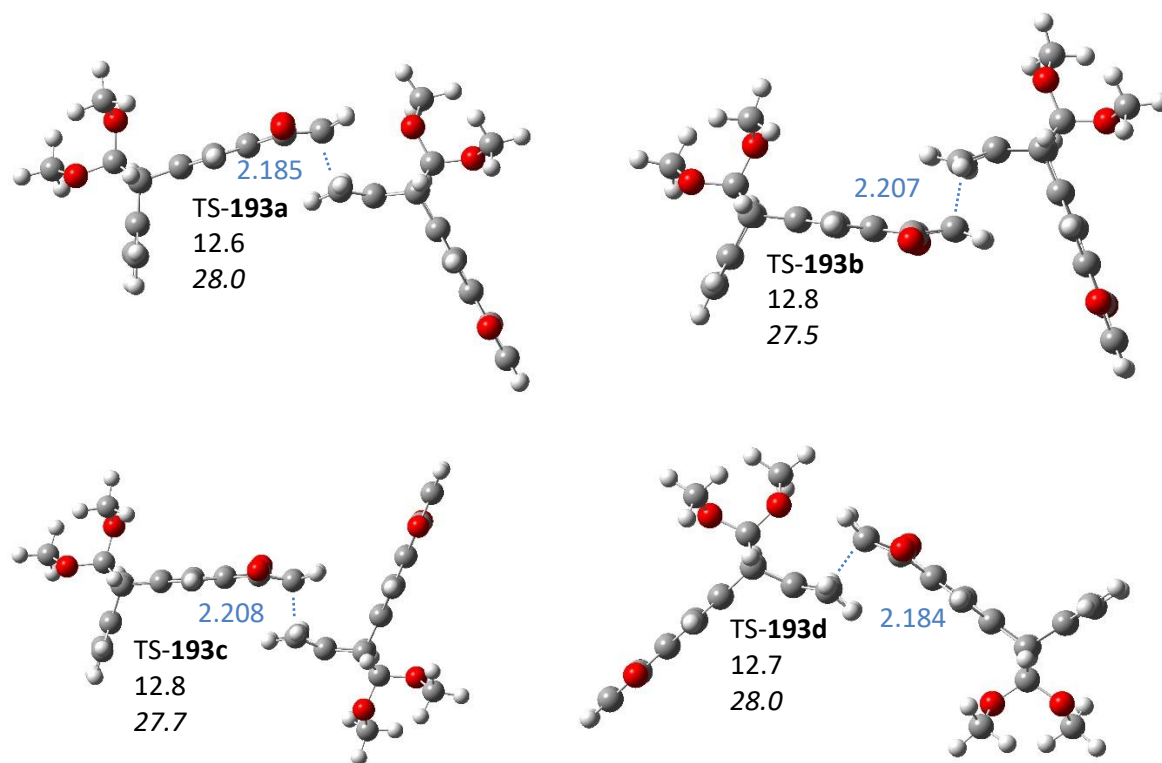


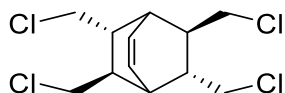
Abbildung 63. Übergangszustände zur Diels-Alder-Reaktion von **189**, berechnet mit dem M06-2X/6-311+G**⁻-Theorieniveau. Die Abstände zwischen den reagierenden Kohlenstoffatomen (blau) sind in Å angegeben, Enthalpien (Normalschrift) und freie Enthalpien (kursiv) bei 298.15 K sind in kcal mol⁻¹ angegeben. Sauerstoffatome: rot, Kohlenstoffatome: dunkelgrau, Wasserstoffatome: hellgrau.

9.4 Synthesen

9.4.1 Synthese der Bausteine von Acengerüsten und Makrocyclen

9.4.1.1 Synthese von Dien 4

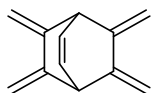
Synthese von 2,3,5,6-Tetrakis(chlormethyl)bicyclo[2.2.2]oct-7-en (**92**)



Zu einer Mischung aus 6.7 ml trockenem Pyridin und 7.1 ml SOCl_2 (216 mmol) werden portionsweise 8.9 g **91** (40.3 mmol) hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 1 h bei 80 °C erhitzt, weitere 7.7 ml SOCl_2 werden zugegeben und für 1 h bei 80 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Mischung aus CHCl_3 und Eis gegossen und weitere 15 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und ein Mal mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, dann ein Mal mit 3 N HCl-Lösung, drei Mal mit Wasser und anschließend gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden ist, wird der Rückstand in 50 ml MeOH aufgenommen und für 30 Minuten im kalten Ultraschallbad behandelt. Der Feststoff wird filtriert. Nach dem Trocknen verbleiben 3.1 g (10.2 mmol, 25 %) an **92** als ein farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 6.35 (2H, m), 3.77 (2H, m), 3.49 (2H, m), 3.37 (2H, m), 3.28 (2H, m), 2.98 (2H, m), 1.71 (2H, m), 1.52 (2H, m).

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[187,188]

Synthese von 2,3,5,6-Tetramethylenbicyclo[2.2.2]oct-7-en (4)

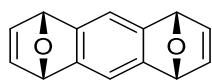
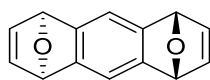
Zu einer Lösung aus 5 g **92** (16.6 mmol) in 75 ml trockenem THF werden 15 g *t*-BuOK (133.5 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 72 h refluxiert. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen in 150 ml auf 0 °C gekühltes Wasser gegeben und das THF im Vakuum entfernt. Die wässrige Phase wird zwei Mal mit je 70 ml Pentan extrahiert und die organischen Phasen mit 70 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (neutrales, desaktiviertes Aluminiumoxid, Pentan). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 1.2 g (7.7 mmol, 46 %) an **4** als ein farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 6.36 (2H, m), 5.24 (2H, s), 4.93 (2H, s), 3.85 (2H, m).

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[187,188]

9.4.1.2 Synthese von Dienophilen und möglichen Dienophilvorstufen

Synthese von *syn*-1,4:5,8-Diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen (**30a**) und *anti*-1,4:5,8-Diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen (**30b**)

**30a****30b**

Es werden 33.3 ml (53.3 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-BuLi über einen Zeitraum von 2.5 h zu einer auf -25 °C abgekühlten Lösung aus 10 g (25.4 mmol) 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**6**), 36.6 ml (500 mmol) trockenem Furan und 400 ml trockenem Toluol zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wird das Reaktionsgemisch bei RT über Nacht gerührt. Das Gemisch wird daraufhin mit 12.5 ml kaltem Methanol versetzt, dann drei Mal mit je 50 ml Wasser, drei Mal mit je 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird über desaktiviertem, neutralem Aluminiumoxid mit *n*-Hexan:DCM:Et₂O (1:2:1) chromatographisch aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 1.15 g (5.47 mmol, 21 %) **30a** und 1.28 g (6.09 mmol 24 %) **30b** als gelbe Feststoffe.

syn-Isomer **30a**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.19 (2H, s), 7.03 (4H, t, *J*=0.96 Hz), 5.63 (4H, s).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 148.0, 143.7, 114.2, 82.5.

R_f-Wert (Aluminiumoxid, *n*-Hexan:DCM:Et₂O 1:2:1): 0.35.

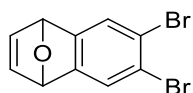
anti-Isomer **30b**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.20 (2H, s), 7.02 (4H, t, *J* = 1.01 Hz), 5.63 (4H, s).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 148.0, 143.6, 114.0, 82.5.

R_f-Wert (Aluminiumoxid, *n*-Hexan:DCM:Et₂O 1:2:1): 0.56.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[127]

Synthese von 6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (93)

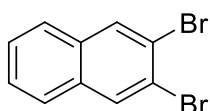
Es werden 12.5 g (31.8 mmol) 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**6**) und 15 ml trockenes Furan in 300 ml trockenem Toluol gelöst und auf -25 °C abgekühlt. Über einen Zeitraum von 1 h werden 13 ml (32.5 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-BuLi, welche im Tropftrichter mit 80 ml trockenem *n*-Hexan verdünnt werden, dem Reaktionsgemisch zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h bei -25 °C gerührt und das Gemisch danach langsam, über Nacht auf RT erwärmt. Nach Zugabe von 5 ml MeOH wird das Reaktionsgemisch drei Mal mit Wasser und ein Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das gelb-weiße Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 5.6 g (18.5 mmol, 58 %) an **93** als ein farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.48 (2H, s), 7.00 (2H, s), 5.67 (2H, s).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 150.4, 142.8, 125.6, 120.8, 82.0.

R_f-Wert (KG, DCM:*n*-Hexan 1:1): 0.43.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[153]

Synthese von 2,3-Dibromnaphthalin (94)

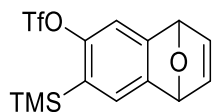
Zu 160 ml trockenem THF werden bei 0 °C langsam 7.5 ml TiCl_4 hinzuge tropft. Die Lösung verfärbt sich während der Zugabe gelb. Es werden 7.5 g (115 mmol) Zn hinzugegeben und die Lösung verfärbt sich grün. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 10 Minuten unter Rückfluss erhitzt und die Lösung verfärbt sich schwarz. Es wird erneut auf 0 °C abgekühlt und 5.6 g (18.5 mmol) 6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (**93**) in 90 ml trockenem THF über einen Zeitraum von 1 h zugetropft und anschließend 20 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C abgekühlt und 225 ml eisgekühlte 10 %ige HCl-Lösung hinzuge tropft (H_2 -Entwicklung). Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch von schwarz über dunkelblau zu lila. Das Reaktionsgemisch wird für 20 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 150 ml CHCl_3 extrahiert und das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen im Vakuum entfernt. Das graue Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, Toluol). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 4.72 g (16.5 mmol, 89 %) an **94** als ein farbloser Feststoff.

Zusatzbemerkung in Bezug auf die Darstellung von **94**: Bei der Reaktion bietet es sich an, einen großen Rührfisch zu verwenden. In dieser Vorschrift wird das Produkt säulenchromatographisch aufgereinigt. Das NMR des Produktes weist hier einige unbekannte Signale auf, welche auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Diese Verunreinigungen lassen sich durch die Aufreinigung im darauffolgenden Syntheseschritt entfernen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 8.15 (2H, s), 7.74 (2H, m), 7.51 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 133.2, 132.4, 127.3, 127.0, 122.1.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[153]

Synthese von 7-(Trimethylsilyl)-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin-6-yl-trifluormethansulfonat (96)

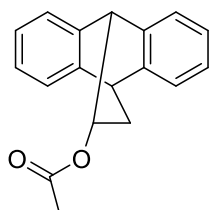
Es werden 52 mg (342 μmol) CsF, 6 ml trockenes MeCN, 33 μl (0.46 mmol) trockenes Furan und 120 mg (232 μmol) Bistriflat **95** für 1 h bei 45 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, *n*-Hexan:EtOAc 7:3). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 56 mg (154 μmol , 66 %) an **96** als ein farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.33 (1H, s), 7.25 (1H, s), 7.05 (2H, m), 5.72 (2H, s), 0.34 (9H, s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 153.9, 152.5, 148.2, 143.4, 142.7, 128.6, 126.2, 121.3, 119.5, 117.7, 115.9, 113.2, 82.4, 82.1, -0.6.

R_f-Wert (KG, *n*-Hexan:EtOAc 7:3): 0.72.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[17]

Synthese von 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-yl acetat (98)

In einen Autoklav werden 5 g (28.1 mmol) Anthracen (**97**), 5 ml (54.2 mmol) Vinylacetat und 20 ml trockenes Toluol gegeben und das Reaktionsgemisch für 17 h in einem Sandbad bei 230 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, erst Toluol dann DCM). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 7.25 g (27.4 mmol, 98 %) an **98** als ein gelber Feststoff.

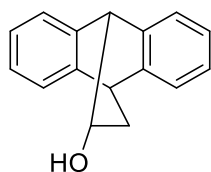
Zusatzbemerkung in Bezug auf die Darstellung von **98**: Für die Synthese wird als Sandbad ein runder Aluminiumzylinder verwendet, in welchem in der Mitte ein zylinderförmiges Loch mit einem Durchmesser von ca. 7 cm gefräst wurde. In das Loch wird der Autoklav eingesetzt und der restliche Hohlraum mit Sand aufgefüllt. Durch diese Konstruktion kann man die gewünschte Temperatur schnell erreichen und man hat einen kleineren Temperaturgradienten innerhalb der Sandschicht im Vergleich zu herkömmlichen Sandbädern, welche sich aus einem Topf, der mit Sand aufgefüllt ist, zusammensetzen.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.31 (4H, m), 7.15 (4H, m), 5.11 (1H, ddd, J=8.9 Hz, J=3.1 Hz, J=3.1 Hz), 4.56 (1H, d; J=3.3 Hz), 4.30 (1H, dd; J=2.6 Hz, J=2.6 Hz), 2.37 (1H, ddd; J=13.3 Hz, J=8.9 Hz, J=2.8 Hz), 1.92 (3H, s), 1.55 (1H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 171.1, 143.9, 143.5, 139.8, 139.4, 126.7, 126.4, 126.1, 126.0, 125.8, 125.2, 123.5, 123.3, 72.6, 48.7, 43.8, 35.9, 21.3.

R_F-Wert (KG, Toluol): 0.21.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[123]

Synthese von 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-ol (99)

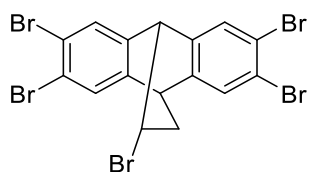
Es werden 7.25 g (27.4 mmol) **98** in 10 ml THF und 50 ml Methanol gelöst und langsam 10 ml einer 8 M NaOH-Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und das Produkt durch die langsame Hinzugabe von 150 ml Wasser ausgefällt. Nach einer Filtration wird das Produkt in DCM gelöst, mit Wasser gewaschen und die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 5.36 g (24.1 mmol, 88 %) an **99** als ein farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.37 (1H, m), 7.32 (2H, m), 7.24 (1H, m), 7.18 (2H, m), 7.10 (2H, m), 4.39 (1H, d, J = 3.3 Hz), 4.28 (1H, dd, J = 2.8 Hz, J = 2.8 Hz), 4.23 (1H, m), 2.34 (1H, m), 1.39 (1H, m), 1.14 (1H, d, J = 9.2 Hz).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 143.8, 143.5, 140.6, 138.6, 126.8, 126.7, 126.4, 126.1, 126.0, 124.9, 123.6, 123.5, 70.2, 52.7, 44.1, 39.5.

R_f-Wert (KG, DCM): 0.29.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[123]

Synthese von 2,3,6,7,11-Pentabrom-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen (100)

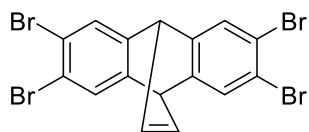
In einem 50 ml Einhalskolben werden 5 g (22.5 mmol) **99** vorgelegt, unter Lichtausschluss langsam 13.8 ml (0.27 mol) Br₂ unter Wasserbadkühlung hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Es werden 50 ml DCM hinzugegeben und bei 0 °C eine eisgekühlte gesättigte Natriumsulfit-Lösung hinzugegeben. Die wässrige Phase wird zwei Mal mit je 50 ml DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumsulfit-Lösung gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, *n*-Hexan, sobald Produkt eluiert: DCM). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 6.24 g (10.4 mmol, 46 %) an **100** als ein farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.62 (1H, s), 7.56 (1H, s), 7.54 (1H, s), 7.52 (1H, s), 4.44 (1H, d, J = 2.7 Hz), 4.19 (2H, m), 2.51 (1H, m), 2.00 (1H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 142.4, 142.0, 141.0, 139.5, 131.5, 129.7, 129.2, 128.7, 123.3, 123.0, 122.5, 122.4, 50.9, 44.8, 42.5, 38.4.

R_f-Wert (KG, Hexan): 0.13.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[123]

Synthese von 2,3,6,7-Tetrabrom-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (77)

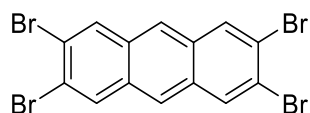
Es werden 5.0 g (8.3 mmol) **100** in 110 ml trockenem THF gelöst, 2.8 g (25.0 mmol) *t*-BuOK langsam hinzugefügt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Feststoff in Wasser suspendiert, abfiltriert und mit Wasser und Et₂O gewaschen (siehe Zusatzbemerkungen unten). Nach dem Trocknen verbleiben 3.9 g (7.5 mmol, 90 %) an **77** als ein weiß-gelblicher Feststoff.

Zusatzbemerkung in Bezug auf die Darstellung von **77**: In manchen Fällen löst sich das Rohprodukt in Et₂O, in anderen Fällen nicht. Sollte sich das Rohprodukt in Et₂O lösen, wird das Rohprodukt in Wasser gegeben und mit drei Mal mit je 80 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 80 ml Wasser, 80 ml einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.51, (4H, m), 6.97 (2H, dd, J = 3.2 Hz, J = 4.4 Hz), 5.01 (2H, dd, J = 3.2 Hz, J = 4.4 Hz).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 146.1, 138.9, 128.4, 120.7, 49.4.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[123]

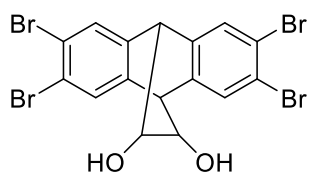
Synthese von 2,3,6,7-Tetrabromanthracen (102)

Es werden 100 mg (192 μmol) **77** in 12 ml trockenem Dipentylether refluxiert und 38 mg (192 μmol) Dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat (**60**) hinzugefügt. Das rote Reaktionsgemisch wird für 1.5 Minuten refluxiert. Die Reaktion wird danach gestoppt, indem der Reaktionskolben in ein Eisbad getaucht wird. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und mit DCM, EtOAc und *n*-Hexan gewaschen. Das Rohprodukt wird in Toluol umkristallisiert. Nach dem Trocknen verbleiben 47 mg (95 μmol , 50 %) an **102** als ein farbloser Feststoff.

Zusatzbemerkung in Bezug auf die Darstellung von **102**: Für die Reaktion wird ein Dreihalskolben verwendet, bei welchem der Rückflusskühler an einem der seitlichen Schliffe befestigt ist. Für den mittlere Schliff wird ein Schliff mit der Größe des Kerns NS 29 gewählt. Das Tetrazin wird in einem Schnappdeckelglas mithilfe einer Holzklammer in das Reaktionsgemisch über den mittleren Schliff hinzugefügt. Das Produkt sollte zeitnah umgesetzt werden, da selbst unter Schutzgas bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Zersetzung des Feststoffes eintritt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 8.32 (4H, s), 8.22 (2H, s).

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[129]

Synthese von 2,3,6,7-Tetrabrom-9,10-dihydro-9,10-ethanthracen-11,12-diol (103)

Eine Lösung aus 0.5 g **77** (0.96 mmol) in 100 ml Aceton wird zu einer Lösung aus 650 mg (5.53 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid, 50 ml Aceton, 1.4 ml OsO₄ (2.5 Gew.% OsO₄ in *t*-BuOH) und 3 ml Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 72 h bei RT gerührt. Eine Lösung aus 1.5 g Natriumdithionit in 15 ml Wasser wird der gelben Lösung hinzugegeben und für 10 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und die Rückstände gründlich mit Aceton gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der braune Rückstand wird in 200 ml EtOAc und 100 ml Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird getrennt und ein Mal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, erst DCM, dann 1:1 DCM:EtOAc). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 477 mg (0.86 mmol, 90 %) an **103** als ein farbloser Feststoff.

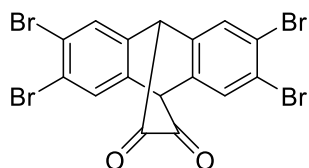
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm]: 7.75 (2H, s), 7.65 (2H, s), 4.85 (2H, m), 4.45 (2H, s), 3.86 (2H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm]: 141.4, 140.9, 131.1, 129.9, 121.4, 120.8, 66.1, 49.2.

HRMS (APCI) *m/z*: [M-OH]⁺ berechnet für C₁₆H₉Br₄O⁺ 532.73814; gemessen 532.73704.

LRMS (EI) *m/z*: [M-C₂H₄O₂]⁺⁺ berechnet für C₁₄H₆Br₄⁺⁺ 493.7; gemessen 493.6.

R_f-Wert (KG, DCM): 0.13.

Synthese von 2,3,6,7-Tetrabrom-9,10-dihydro-9,10-ethanthracen-11,12-dion (104)

Zu einer Mischung aus 20 ml trockenem DCM und 5 ml trockenem DMSO wird 1 ml TFAA (5.0 mmol) bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam hinzuge tropft. Nachdem das Gemisch für 45 Minuten bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt worden ist, wird eine auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung aus 166 mg **103** (300 μmol) in 50 ml DCM und 15 ml DMSO langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann werden 5 ml (29.2 mmol) trockenes DIPEA hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 2 h bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Anschließend werden 15 ml 3 M HCl dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase ein Mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden ein Mal mit 100 ml Wasser, zwei Mal mit je 100 ml einer gesättigten NaCl-Lösung und ein Mal mit 100 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mittels Mitteldruckflüssigkeitschromatographie gereinigt (KG, DCM). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 70 mg (127 μmol , 42 %) an **104** als ein gelber Feststoff.

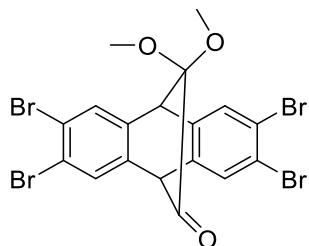
Zusatzbemerkung in Bezug auf die Darstellung von **104**: Die Reaktion wird im Reaktionskolben durchgeführt, welche mit Aluminiumfolie abgedeckt war. Die Aufarbeitung erfolgt im Dunkeln.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.74 (4H, s), 4.90 (2H, s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 181.4, 134.8, 131.5, 126.4, 58.4.

HRMS (EI) m/z : $[\text{M}-2\text{CO}]^{*+}$ berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_4^{*+}$ 493.715658; gemessen 493.71279.

R_f -Wert (KG, DCM): 0.25.

Synthese von 2,3,6,7-Tetrabrom-12,12-dimethoxy-9,10-dihydro-9,10-ethananthracen-11-on (105)

Es werden 20 mg (36 μmol) **104**, 1.5 mg *p*-TsOH·H₂O, 2 ml Methanol und 2 ml Orthoameisensäuretrimethylester für 5 h bei 80 °C gerührt. Dem Reaktionsgemisch werden 0.5 ml einer gesättigten NaHCO₃-Lösung hinzugegeben und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Wasser und 10 ml DCM gelöst, die Phasen getrennt und die wässrige Phase ein Mal mit 10 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden ein Mal mit 10 ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 4 mg (7 μmol , 19 %) an **105** als ein farbloser Feststoff.

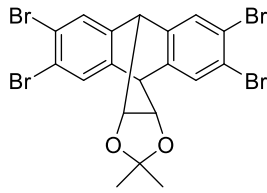
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.66 (2H, s), 7.59 (2H, s), 4.62 (1H, s), 4.57 (1H, s), 3.31 (6H, s).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 194.3, 138.9, 136.3, 131.0, 130.3, 124.5, 123.8, 92.0, 59.2, 50.5, 50.4.

HRMS (APCI) *m/z*: [M-C₂H₃O₂]⁺ berechnet für C₁₆H₉Br₄O⁺ 532.73814; gemessen 532.73814.

HRMS (EI) *m/z*: [M-C₄H₆O₃]⁺⁺ berechnet für C₁₄H₆Br₄⁺⁺ 493.715658; gemessen 493.71251.

R_f-Wert (KG, DCM): 0.43.

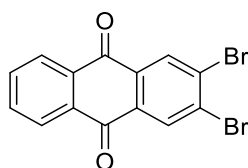
Synthese von 2,3,6,7-Tetrabrom-13,13-dimethyl-9,10-dihydro-9,10-[4,5]epidioxoanthracen (115)

Eine Suspension aus 86 mg (155 μmol) Diol **103**, 5 ml 2,2-Dimethoxypropan und 5 mg *p*-TsOH \cdot H₂O wird für 27 h bei RT gerührt. Dem Reaktionsgemisch werden 20 ml DCM hinzugegeben und das Gemisch mit 10 ml 5 %iger K₂CO₃-Lösung und danach mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 77 mg (130 μmol , 84 %) an **115** als ein farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.57 (4H, s), 4.46 (2H, m), 4.38 (2H, m), 1.22 (3H, s), 0.78 (3H, s).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 140.0, 139.4, 131.4, 130.6, 123.1, 122.3, 113.0, 77.4, 48.0, 26.0, 25.3.

R_f-Wert (KG, 1:1 DCM:*n*-Hexan): 0.46.

Synthese von 2,3-Dibromanthracen-9,10-dion (119)

Eine Mischung aus 1 g (6.75 mmol) Phthalsäureanhydrid und 17 ml (36.3 mmol) 1,2-Dibrombenzol wird auf 0 °C abgekühlt und 2 g (15.00 mmol) AlCl₃ werden über einen Zeitraum von 30 Minuten dem Reaktionsgemisch hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 30 Minuten bei RT und dann bei 150 °C für 1.5 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch auf 50 g Eis und 150 ml 2 M HCl gegeben. Das Gemisch wird drei Mal mit je 100 ml Toluol extrahiert und die organische Phase drei Mal mit je 100 ml 2 M NaOH-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird mit 6 M HCl auf den pH-Wert 1 angesäuert und drei Mal mit je 100 ml Et₂O extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird für die nächste Reaktion ohne weitere Aufreinigungen eingesetzt.

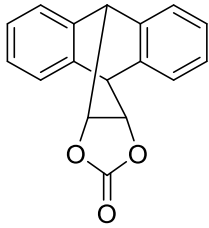
Eine Mischung aus 1 g des Rohproduktes und 5.25 ml konz. H₂SO₄ werden für 2 h bei 130 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf RT abkühlen konnte, wird das Reaktionsgemisch auf 50 g Eis gegeben. Nachdem der Niederschlag abfiltriert worden ist, wird der verbleibende Feststoff mit 100 ml Wasser und 150 ml MeOH gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, *n*-Hexan:CHCl₃ 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 65 mg (178 μmol, 3 %) an **119** als ein gelber Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 8.53 (2H, s), 8.31 (2H, m), 7.84 (2H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 181.7, 134.8, 133.3, 132.9, 132.7, 132.3, 127.6.

R_f-Wert (KG, *n*-Hexan:CHCl₃ 2:1): 0.17.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[135]

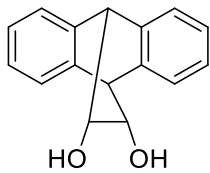
Synthese von 9,10-Dihydro-9,10-[4,5]epidioxoloanthracen-13-on (121)

In einem Autoklav werden 1 g (5.61 mmol) Anthracen, 0.97 g (11.27 mmol) Vinylencarbonat und 15 ml Toluol gegeben und für 8 Tage bei 170 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit MeOH und Toluol gewaschen. Nach dem Trocknen verbleiben 0.9 g (3.41 mmol, 61 %) an **121** als ein farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.40 (4H, m), 7.26 (4H, m), 4.91 (2H, m), 4.72 (2H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 154.2, 137.8, 136.4, 128.0, 127.8, 126.7, 125.8, 76.4, 47.9.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[10,189]

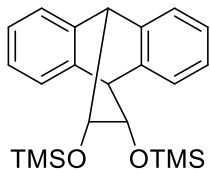
Synthese von 9,10-Dihydro-9,10-ethananthracen-11,12-diol (122**)**

Zu 500 mg (1.89 mmol) **121** werden 25 ml Dioxan und 7.5 ml einer 4 N NaOH-Lösung gegeben und für 2 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch drei Mal mit je 50 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 400 mg (1.68 mmol, 89 %) an **122** als ein farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.37 (2H, m), 7.32 (2H, m), 7.21 (2H, m), 7.16 (2H, m), 4.41 (2H, m), 4.04 (2H, m), 2.30 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 140.0, 138.7, 126.9, 126.8, 126.6, 124.9, 68.2, 51.4.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[10,189]

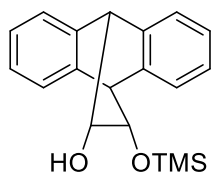
Synthese von 11,12-Bis(trimethylsilyloxy)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen (123)

Zu 40 mg (0.17 mmol) **122** werden 135 μl (1.07 mmol) TMSCl, 170 μl (1.23 mmol) trockenes NEt_3 und 10 ml trockenes DCM hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 6 Tage bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wird eine gesättigte NH_4Cl -Lösung hinzugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, *n*-Hexan:DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 42 mg (107 μmol , 63 %) an **123** als ein farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.26 (4H, m), 7.12 (4H, m), 4.16 (2H, m), 4.06 (2H, m), 0.12 (18 H, s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 141.2, 139.6, 126.5, 126.1, 126.0, 124.5, 70.0, 53.1.

R_f-Wert (KG, DCM): 0.73.

Synthese von 12-((Trimethylsilyl)oxy)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-ol (126)

Zu einem Gemisch aus 40 mg (105 μmol) **123**, 4 mg Fe-Pulver und 5 ml CHCl_3 werden 25 μl (0.48 mmol) Br_2 hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2.5 h bei 66 °C erwärmt. Anschließend werden dem Reaktionsgemisch 10 ml einer gesättigten Na_2SO_3 -Lösung hinzugegeben, die wässrige Phase drei Mal mit DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, *n*-Hexan:DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 12 mg (38 μmol , 36 %) an **126** als ein farbloser Feststoff.

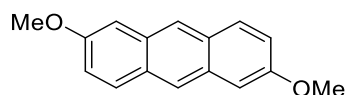
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.36 (1H, m), 7.28 (3H, m), 7.15 (4H, m), 4.43 (1H, d, $J = 3.2$ Hz), 4.22 (1H, d, $J = 3.1$ Hz), 4.12 (1H, dd, $J = 3.2$ Hz, $J = 8$ Hz), 3.96 (1H, m), 2.94 (1H, d, $J = 5.0$ Hz), 0.18 (9H, s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 140.6, 140.0, 139.5, 138.9, 126.9, 126.6, 126.5, 126.2, 126.1, 126.1, 125.0, 124.7, 69.3, 67.5, 52.1, 51.9, 0.2.

LRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NaO}_2\text{Si}^+$ 333.13; gemessen 333.08; m/z : $[\text{M}+\text{K}]^+$ berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{KO}_2\text{Si}^+$ 349.10; gemessen 349.04.

R_f -Wert (KG, DCM): 0.5.

Synthese von 2,6-Dimethoxyanthracen (129)



Zu 11.6 g (83.9 mmol) K_2CO_3 , 5 g (20.8 mmol) 2,6-Dihydroxyanthracen-9,10-dion (**127**) und 200 ml trockenem Aceton werden 5 ml (52.7 mmol) Dimethylsulfat hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 Tage refluxiert. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben, der gelbe Niederschlag filtriert und nacheinander mit Wasser, gesättigter NaCl-Lösung und Ethanol gewaschen. Es werden 5 g eines gelb-braunen Feststoffes erhalten, der ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt wird.

Zu 3 g des Reaktionsgemisches und 240 ml trockenem und entgastem Isopropanol werden 8.5 g (224.6 mmol) $NaBH_4$ hinzugegeben und für 24 h refluxiert. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Reaktion langsam mit 4 %iger HCl-Lösung neutralisiert, um anschließend das Isopropanol im Vakuum zu entfernen. Die verbleibende wässrige Suspension wird vier Mal mit je 200 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit je 200 ml Wasser und ein Mal mit 200 ml gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, *n*-Hexan:DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 1.35 g (5.6 mmol, 45 % (über zwei Schritte)) an **129** als ein gelber Feststoff.

2,6-Dimethoxyanthracen-9,10-dion (128)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 8.24 (2H, d, $J = 8.7$ Hz), 7.73 (2H, d, $J = 2.7$ Hz), 7.24 (2H, dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 2.7$ Hz), 3.98 (6H, s).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 182.4, 164.6, 136.0, 129.9, 127.3, 120.8, 110.2, 56.1.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[190]

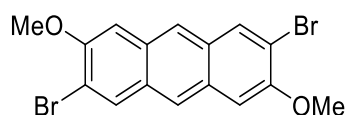
2,6-Dimethoxyanthracen (129)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 8.20 (2H, s), 7.84 (2H, d, $J = 9.0$ Hz), 7.18 (2H, d, $J = 2.4$ Hz), 7.15 (2H, dd, $J = 9.0$ Hz, $J = 2.4$ Hz), 3.96 (6H, s).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 156.7, 131.4, 129.4, 128.9, 124.5, 124.4, 120.6, 104.0, 55.4.

R_f -Wert (KG, *n*-Hexan:DCM 1:1): 0.45.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[191]

Synthese von 2,6-Dibrom-3,7-dimethoxyanthracen (130)

Es werden 50 mg (209 μmol) **129** in 15 ml trockenem, entgastem THF gelöst, auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und langsam 1 ml (1.4 mmol, 1.4 M in Cyclohexan) *sec*-BuLi hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dem Reaktionsgemisch wird wieder 1 ml (1.4 mmol, 1.4 M in Cyclohexan) *sec*-BuLi hinzuge tropft und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Es werden 1.23 g (3.8 mmol) $(\text{BrCl}_2\text{C})_2$ hinzugegeben und das Reaktionsgemisch erst für 30 Minuten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und dann über Nacht bei RT gerührt. Dem Reaktionsgemisch wird 10 ml einer gesättigten NH_4Cl -Lösung hinzugegeben und das Gemisch im Anschluss filtriert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, erst *n*-Hexan, dann DCM). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 45 mg (114 μmol , 54 %) an **130** als ein grüner Feststoff.

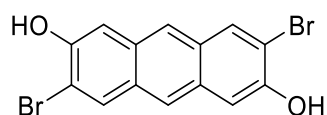
Zusatzbemerkung in Bezug auf die Darstellung von **130**: Vor allem bei größeren Ansätzen kam es nach der säulenchromatographischen Aufreinigung zur Zersetzung des Produktes. Wird die Chromatographiesäule im Dunkeln mit entgasten Lösungsmitteln durchgeführt, wird die Zersetzung minimiert. Das Verwenden von *n*-Hexan als erstes Elutionsmittel dient dazu, das $(\text{BrCl}_2\text{C})_2$ zu entfernen. Das Produkt wird nur durch DCM eluiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 8.17 (2H, s), 8.12 (2H, s), 7.21 (2H, s), 4.04 (6H, s).

***R_f*-Wert** (KG, *n*-Hexan:DCM 1:1): 0.45.

LRMS (EI) *m/z*: [M]⁺⁺ berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ ⁺⁺ 395.9; gemessen 396.1.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[192]

Synthese von 3,7-Dibromanthracen-2,6-diol (131)

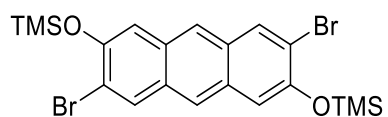
Zu 300 mg (757 μmol) **130** werden 20 ml einer 40 %igen HCl-Lösung und 50 ml HOAc gegeben und das Reaktionsgemisch für 19 h refluxiert. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen mit einer NaOH-Lösung neutralisiert und die Suspension filtriert. Nach dem Trocknen verbleiben 57 mg (155 μmol , 13 %) an **131** als ein grüner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ [ppm]: 10.60 (2H, s), 8.27 (2H, s), 8.19 (2H, s), 7.31 (2H, s).

LRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^{*+}$ berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2^{*+}$ 367.9; gefunden 368.0.

R_f -Wert (KG, DCM): 0.38.

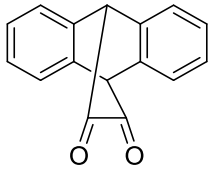
Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[137]

Synthese von ((3,7-Dibromanthracen-2,6-diyl)bis(oxy))bis(trimethylsilan) (132**)**

Es werden 10 mg (27 μmol) **131** in 10 ml trockenem THF gelöst, 100 μl (0.49 mmol) HMDS hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 17 h refluxiert. Das Lösungsmittel und überschüssiges HMDS werden im Vakuum entfernt. Es verbleiben 9 mg (18 μmol , 65 %) an **132** als ein grüner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 8.17 (2H, s), 8.07 (2H, s), 7.30 (2H, s), 0.39 (18H, s).

Synthese von 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-dion



Zu einer Mischung aus 15 ml trockenem DCM und 5 ml trockenem DMSO wird 1 ml TFAA (5.0 mmol) bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam hinzuge tropft. Nachdem das Gemisch für 45 Minuten bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt worden ist, wird eine auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung aus 36 mg (151 μmol) **122** in 50 ml trockenem DCM und 15 ml trockenem DMSO langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann werden 5 ml (29.2 mmol) DIPEA hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 2 h bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Es werden 15 ml 3 M HCl dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase ein Mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden ein Mal mit 100 ml Wasser, zwei Mal mit je 100 ml einer gesättigten NaCl-Lösung und ein Mal mit 100 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 18 mg (75 μmol , 50 %) an 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-dion als ein gelber Feststoff.

Zusatzbemerkung in Bezug auf die Darstellung: Die Reaktion wird im Reaktionskolben durchgeführt, der mit Aluminiumfolie abgedeckt worden war. Die Aufarbeitung erfolgt im Dunkeln.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.48 (4H, m), 7.38 (4H, m), 5.00 (2H, s).

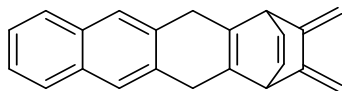
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 183.9, 135.0, 129.6, 126.5, 60.1.

R_f -Wert (KG, DCM): 0.3.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[10]

9.4.1.3 Cycloadditionsprodukte aus Dien 4 und Dienophilen

Synthese von 13,14-Dimethylen-1,4,5,12-tetrahydro-1,4-ethanotetracen (5)



Syntheseroute A:

Zu einer Lösung aus 656 mg (4.20 mmol) **4** und 1.5 g (5.25 mmol) 2,3-Dibromnaphthalin (**94**) in 180 ml trockenem Toluol werden bei -60 °C langsam 2.35 ml (5.88 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-BuLi über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe werden 3 Stunden bei -60 °C gerührt und anschließend über Nacht langsam auf RT erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser gewaschen und die organische Phase abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan 1:10). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 435 mg (1.54 mmol, 37 %) an **5** als ein farbloser Feststoff.

Zusatzbemerkung in Bezug auf die Darstellung von 5: Wird die Reaktion im größeren Maßstab durchgeführt, sinkt die Ausbeute.

Syntheseroute B:

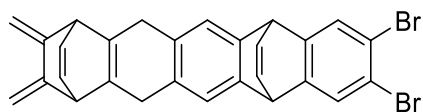
Zu 322 mg CsF (2.12 mmol) und 67 mg (429 µmol) **4** wird eine Lösung aus 224 mg (0.64 mmol) **136** in 20 ml trockenem DCM und 20 ml trockenem MeCN hinzugetropft. Nachdem das Gemisch für 20 h bei 50 °C gerührt worden ist, werden 280 mg CsF (1.84 mmol) hinzugegeben und das Gemisch für weitere 24 h bei 50 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan 1:10). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 43 mg (152 µmol, 40 %) an **5** als ein farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.72 (2H, m), 7.62 (2H, s), 7.37 (2H, m), 6.52 (2H, m), 5.10 (2H, s), 4.89 (2H, s), 4.02 (2H, m), 3.74 (4H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 144.2, 134.2, 133.9, 133.0, 132.3, 127.2, 126.9, 125.3, 101.8, 52.6, 31.8.

R_f-Wert (KG, DCM:*n*-Hexan 1:10): 0.16.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[10]

Synthese von 9,10-Dibrom-17,18-dimethylen-1,4,5,7,12,14-hexahydro-1,4-ethano-7,12-ethenopentacen (137a,b)

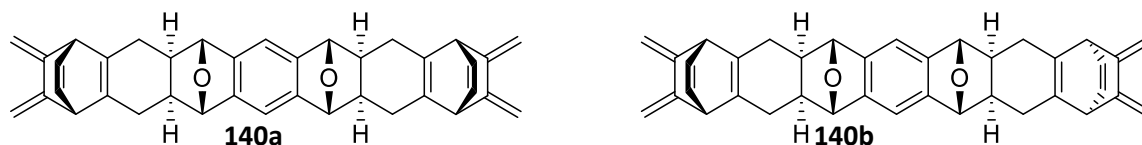
Es werden 100 mg (192 μmol) **77**, 30 mg (192 μmol) **4** in 15 ml trockenem Toluol gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dem Reaktionsgemisch werden 85 μl (0.21 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-BuLi hinzuge tropft und über Nacht gerührt. Anschließend wird dem Reaktionsgemisch Wasser hinzugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, *n*-Hexan:DCM 6:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 13 mg (25 μmol , 13 %) des Diastereomeren gemisches **137a,b** als ein farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.48 (1H, s), 7.47 (1H, s), 7.04 (1H, s), 7.03 (1H, s), 6.94 (2H, m), 6.44 (2H, m), 4.99 (2H, m), 4.91 (4H, m), 3.90 (2H, m), 3.42 (4H, s).

R_f-Wert (KG, *n*-Hexan:DCM 1:1): 0.37.

LRMS (APCI) *m/z*: $[\text{M}+\text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{Br}_2^+$ für 517.0; gemessen 517.0.

Synthese von (1*R*,4*S*,5*aS*,6*S*,8*R*,8*aR*,10*R*,13*S*,14*aS*,15*S*,17*R*,17*aR*)-2,3,11,12-Tetramethylen-1,4,5,5*a*,6,8,8*a*,9,10,13,14,14*a*,15,17,17*a*,18-hexadecahydro-6,17:8,15-diepoxy-1,4:10,13-diethenoheptacen (140a) und (1*R*,4*S*,5*aR*,6*R*,8*S*,8*aS*,10*S*,13*R*,14*aR*,15*R*,17*S*,17*aS*)-2,3,11,12-Tetramethylen-1,4,5,5*a*,6,8,8*a*,9,10,13,14,14*a*,15,17,17*a*,18-hexadecahydro-6,17:8,15-diepoxy-1,4:10,13-diethenoheptacen (140b)



Es werden 150 mg (714 μmol) *syn*-Dienophil **30a** und 265 mg (1.70 mmol) Dien **4** in 70 ml trockenem Toluol unter Rückfluss für 18 h erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM:EtOAc 18:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 90 mg (172 μmol , 24 %) an **140a** und 60 mg (115 μmol , 16 %) an **140b** als farblose Feststoffe.

***syn/endo-H*-Isomer 140a**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 6.98 (2H, s), 6.39 (4H, m), 4.94 (4H, s), 4.88 (4H, s), 4.75 (4H, s), 3.90 (4H, m), 2.60 (4H, m), 2.18 (4H, m), 1.86 (4H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 144.8, 144.4, 137.7, 133.7, 110.2, 101.3, 85.2, 53.6, 43.4, 30.7.

HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{NaO}_2^+$ 545.24510; gemessen 545.24537.

R_f -Wert (KG, DCM:EtOAc 18:1): 0.45.

***syn/endo-H;anti/endo-H*-Isomer 140b**

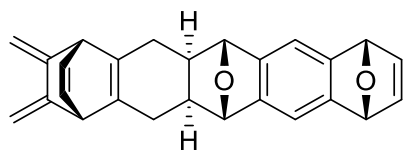
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.01 (2H, s), 6.39 (4H, m), 5.05 (2H, s), 4.95 (2H, s), 4.90 (2H, s), 4.89 (2H, s), 4.80 (2H, s), 4.76 (2H, s), 3.89 (4H, m), 2.61 (4H, m), 2.18 (4H, m), 1.91 (4H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 144.8, 144.6, 144.4, 144.3, 137.6, 136.8, 133.9, 133.8, 129.2, 128.4, 125.4, 110.3, 101.5, 101.3, 85.2, 85.2 53.6, 53.5, 43.3, 41.4, 30.7, 30.1.

HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{NaO}_2^+$ 545.24510; gemessen 545.24542.

R_f -Wert (KG, DCM:EtOAc 18:1): 0.53.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[141]

Synthese von (1R,4S,6R,6aR,8R,11S,12aS,13S)-16,17-Dimethylen-1,4,6,6a,7,8,11,12,12a,13-decahydro-1,4:6,13-diepoxy-8,11-ethanopentacen (139a)

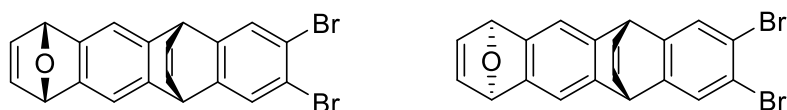
Es werden 100 mg (476 μmol) *syn*-Dienophil **30a** und 74 mg (476 μmol) Dien **4** in 60 ml trockenem Toluol unter Rückfluss für 20 h erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM:EtOAc 25:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 22 mg (60 μmol , 13 %) an **139a** als ein farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.07 (2H, s), 7.00 (2H, scheinbares t, $J = 1.0$ Hz), 6.40 (2H, m), 5.63 (2H, breites s), 4.94 (2H, s), 4.88 (2H, s), 4.75 (2H, s), 3.91 (2H, m), 2.61 (2H, m), 2.18 (2H, m), 1.90 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 148.7, 144.4, 143.5, 143.4, 137.7, 133.7, 112.1, 101.3, 85.0, 82.5, 53.6, 43.4, 30.7.

R_f -Wert (KG, DCM:EtOAc 18:1): 0.38.

HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NaO}_2^+$ 389.15120; gemessen 389.15130.

9.4.1.4 Cycloadditionsprodukte aus der Bisarinvorstufe **77** und FuranSynthese von (6R,11S)-8,9-Dibrom-1,4,6,11-tetrahydro-1,4-epoxy-6,11-ethenotetracen (**141**)

Es werden 200 mg (384 μmol) Tetrabromanthracen **77** und 560 μl (7.7 mmol) trockenes Furan in 10 ml trockenem Toluol gelöst und auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Unter Rühren werden 170 μl (0.42 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-BuLi über einen Zeitraum von 20 min hinzugegossen. Danach wird das Reaktionsgemisch zunächst für 3 h bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend bei RT über Nacht gerührt. Nach Beendigung der Reaktion werden einige Tropfen MeOH hinzugegossen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (erst DCM:*n*-Hexan, 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 46 mg (108 μmol , 28 %) des Diastereomergemisches **141** als ein farbloser Feststoff.

Diastereomer 1

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.47 (2H, s), 7.21 (2H, s), 7.00 (2H, s), 6.97 (2H, m), 5.61 (2H, breites s), 4.99 (2H, scheinbares t, $J = 3.6\text{ Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 147.5, 146.9, 143.3, 143.0, 139.3, 127.7, 119.6, 116.6, 82.2, 50.4.

HRMS (APCI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{O}^+$ 426.93277; gemessen 426.93355.

R_f -Wert (KG, DCM): 0.59.

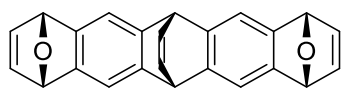
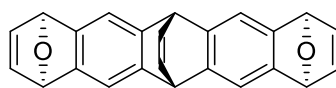
Diastereomer 2:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.47 (2H, s), 7.20 (2H, s), 6.96 (2H, m), 6.95 (2H, scheinbares t, $J = 0.9\text{ Hz}$), 5.62 (2H, breites s), 4.99 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 147.6, 146.8, 143.2, 143.0, 139.3, 127.7, 119.7, 116.6, 82.2, 50.4.

R_f -Wert (KG, DCM): 0.65.

Synthese von (1R,4S,6s,8R,11S,13s)-1,4,6,8,11,13-Hexahydro-1,4:8,11-diepoxy-6,13-ethenopentacen (142a) und (1R,4S,6R,8R,11S,13R)-1,4,6,8,11,13-Hexahydro-1,4:8,11-diepoxy-6,13-ethenopentacen (142b)

**142a****142b**

Es werden 1 g (1.92 mmol) Tetrabromanthracen **77** und 2.8 ml (38.5 mmol) trockenes Furan in 50 ml trockenem Toluol gelöst und auf -25 °C abgekühlt. Unter Rühren werden 1.7 ml (4.2 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-BuLi über einen Zeitraum von 20 min hinzuge tropft. Danach wird das Reaktionsgemisch zunächst für 3 h bei -25 °C gerührt und anschließend bei RT über Nacht gerührt. Nach Beendigung der Reaktion werden einige Tropfen MeOH hinzuge tropft und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (erst DCM:EA, 60:1; dann DCM:EA, 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 252 mg (688 µmol, 39 %) des Diastereomergemisches **142** als ein farbloser Feststoff. Von Diastereomer **142a** konnten 2 mg (6 µmol, 0.3 %) und von Diastereomer **142b** 90 mg (267 µmol, 14 %) erhalten werden.

Isomer 142a

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.19 (4H, s), 6.96 (2H, m), 6.94 (4H, scheinbares t, J = 1.0 Hz), 5.60 (4H, breites s), 4.98 (2H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 146.2, 144.6, 143.5, 140.3, 116.5, 82.4, 51.8.

R_f-Wert (KG, DCM:EtOAc 60:1): 0.39.

Isomer 142b

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.18 (4H, s), 6.98 (4H, scheinbares t, J = 1.0 Hz), 6.98 (2H, m), 5.58 (4H, breites s), 4.98 (2H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 146.3, 144.6, 143.5, 140.1, 116.4, 82.4, 51.8.

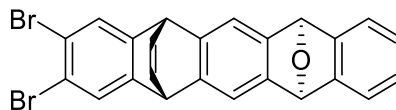
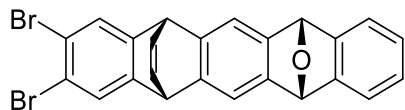
HRMS (APCI) *m/z*: [M+H]⁺ berechnet für C₂₄H₁₇O₂⁺ 337.12298; gemessen 337.12231.

R_f-Wert (KG, DCM:EtOAc 60:1): 0.18.

Isomer 142c

R_f-Wert (KG, DCM:EtOAc 60:1): 0.35.

Synthese von (7R,12S)-9,10-Dibrom-5,7,12,14-tetrahydro-5,14-epoxy-7,12-ethenopentacen (145)



Es werden 90 mg (210 μmol) der Verbindung **141** und 50 mg (233 μmol) 3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazin (**60**) in 10 ml trockenem DCM gelöst. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 1.5 h bei 45 °C gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt. Danach werden 510 mg (3.36 mmol) CsF, 65 μl (0.27 mmol) Triflat **147** und 10 ml trockenes Acetonitril hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 21 h bei 45 °C gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohproduktgemisch wird zuerst über eine kurze Chromatographiesäule mit Kieselgel (DCM) aufgereinigt und danach nochmals über Säulenchromatographie (DCM:n-Hexan, 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 50 mg (104 μmol , 47 %) des Diastereomerengemisches **145** als ein farbloser Feststoff.

Diastereomer 1

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.48 (2H, s), 7.28 (2H, m), 7.27 (2H, s), 6.98 (2H, m), 6.90 (2H, m), 5.94 (2H, s), 4.98 (2H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 148.5, 147.4, 146.0, 143.8, 139.2, 127.9, 125.9, 120.4, 119.9, 116.7, 82.6, 50.6.

HRMS (APCI) m/z : [M+H]⁺ berechnet für C₂₄H₁₅Br₂O⁺ 476.94842; gemessen 476.94935.

R_f-Wert (KG, DCM): 0.95.

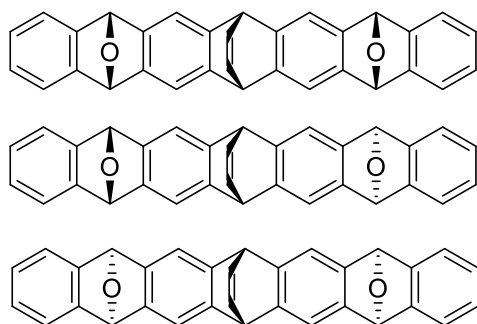
Diastereomer 2:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.42 (2H, s), 7.25 (2H, s), 7.23 (2H, m), 6.95 (4H, m), 5.95 (2H, s), 4.98 (2H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 148.3, 147.4, 145.9, 143.8, 139.4, 127.9, 126.0, 120.4, 120.0, 116.7, 82.6, 50.5, 22.8.

R_f-Wert (KG, DCM): 0.87.

Synthese von 5,7,9,14,16,18-Hexahydro-5,18:9,14-diepoxy-7,16-ethenoheptacen (**148**)



Es werden 100 mg (297 μmol) Verbindung **142** und 155 mg (654 μmol) 3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazin (**60**) in 25 ml trockenem Toluol gelöst und für 1.5 h bei 45 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 40 °C abgekühlt, anschließend werden 90 μl (0.74 mmol) 1,2-Dibrombenzol und 15 ml trockener Diethylether hinzugegeben. Danach werden über einen Zeitraum von 30 min 410 μl (0.65 mmol, 1.6 M in Et_2O) MeLi hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird bei RT über Nacht gerührt. Anschließend werden einige Tropfen MeOH hinzugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohproduktgemisch wird über Säulenchromatographie (DCM; dann DCM:EA 1:1) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 36 mg (83 μmol , 28 %) des Diastereomergemisches **148** als ein farbloser Feststoff.

Diastereomer 1:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.23 (6H, m), 7.20 (2H, s), 6.94 (6H, m), 5.94 (2H, s), 5.86 (2H, s), 4.97 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 148.6, 148.4, 145.3, 145.2, 145.1, 145.1, 139.7, 125.9, 125.8, 120.3, 120.3, 116.4, 116.3, 82.7, 82.5, 51.7.

HRMS (APCI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_2^+$ 437.15361; gemessen 437.15435.

R_f -Wert (KG, DCM): 0.49.

Diastereomer 2:

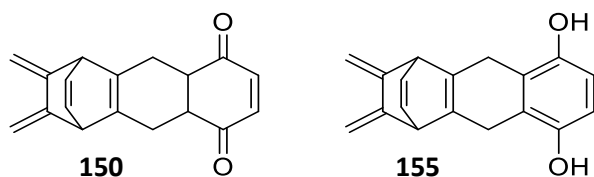
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.19 (2H, s), 7.17 (4H, s), 6.95 (2H, m), 6.89 (4H, m), 5.89 (4H, s), 4.96 (2H, m).

R_f -Wert (KG, DCM): 0.37.

Diastereomer 3:

$^1\text{H-NMR}$ (400 Hz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.27 (4H, m), 7.24 (4H, s), 6.97 (4H, m), 6.85 (2H, m), 5.91 (4H, s), 4.96 (2H, m).

R_f -Wert (KG, DCM): 0.17.

9.4.1.5 Cycloadditionsprodukte aus Bisdien **4 und 1,4-Benzochinon (**149**)****Synthese von 11,12-Dimethylen-1,4,9,10-tetrahydro-1,4-ethanoanthracen-5,8-diol (**155**)**

Es werden 250 mg (1.60 mmol) Verbindung **4** und 150 mg (1.39 mmol) 1,4-Benzochinon (**149**) in 100 ml trockenem Toluol für 80 h bei 50 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt, bestehend aus **150** und Verunreinigungen wird ohne weitere Aufreinigungsschritte in der nächsten Reaktion eingesetzt.

Das Rohprodukt aus der vorherigen Diels-Alder-Reaktion wird mit 327 mg (2.37 mmol) getrocknetem K_2CO_3 und 40 ml entgastem, trockenem Aceton für 19 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM:Aceton 100:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 200 mg (756 μ mol, 54 % über zwei Schritte) an **155** als ein farbloser Feststoff.

Zusatzbemerkung in Bezug auf die Darstellung von **150**: Bei Aufreinigungsversuchen wie beispielsweise Säulenchromatographie auf Kieselgel oder Sublimation kann **150** nicht isoliert werden.

Zwischenstufe 150:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 6.64 (2H, s), 6.39 (2H, m), 5.06 (2H, s), 4.81 (2H, s), 3.81 (2H, m), 3.19 (2H, m), 2.58 (2H, m), 2.32 (2H, m).

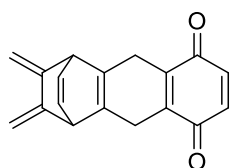
Verbindung 155:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 6.50 (2H, s), 6.49 (2H, m), 5.08 (2H, s), 4.87 (2H, s), 4.49 (2H, s), 3.99 (2H, m), 3.41 (2H, s).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 147.2, 144.1, 133.8, 132.9, 122.7, 112.5, 101.8, 52.4, 26.6.

R_f -Wert (KG, DCM): 0.09.

HRMS (EI) m/z : $[M]^{*+}$ berechnet für $C_{18}H_{16}O_2^{*+}$ 264.114481; gemessen 264.11488.

Synthese von 11,12-Dimethylen-1,4,9,10-tetrahydro-1,4-ethanoanthracen-5,8-dion (153)

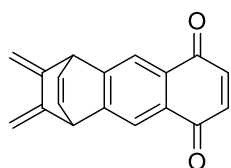
Es werden 20 mg (76 μmol) Diol **155**, 100 mg (407 μmol) Chloranil und 50 ml trockenes Toluol für 26 h bei RT im Dunkeln gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 11 mg (42 μmol , 55 %) an **153** als ein gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 6.71 (2H, s), 6.46 (2H, m), 5.09 (2H, s), 4.87 (2H, s), 3.98 (2H, m), 3.24 (4H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 187.1, 143.4, 140.1, 136.5, 133.6, 132.5, 102.4, 51.9, 26.5.

R_f-Wert (KG, DCM): 0.55.

HRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^{*+}$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2^{*+}$ 262.098831; gemessen 262.09765.

Synthese von 11,12-Dimethylen-1,4-dihydro-1,4-ethanoanthracen-5,8-dion (154)

Es werden 200 mg **155** (760 μmol) und 370 mg Chloranil (1.50 mmol) in 100 ml trockenem Toluol für 14 Tage bei RT gerührt während Druckluft durch das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 58 mg (223 μmol , 29 %) an **154** als ein gelber Feststoff.

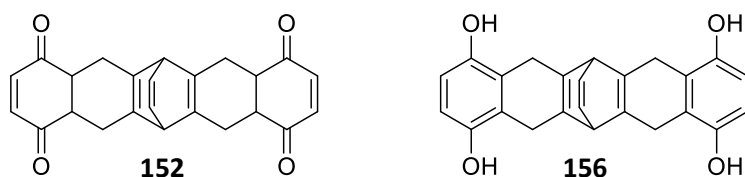
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.92 (2H, s), 6.91 (2H, s), 6.63 (2H, m), 5.28 (2H, s), 5.09 (2H, s), 4.69 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 185.4, 148.4, 142.0, 138.7, 134.0, 130.7, 120.8, 106.0, 52.1.

R_f -Wert (KG, DCM): 0.52.

HRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^{*+}$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2^{*+}$ 260.083181; gemessen 260.08192.

Synthese von 5,6,7,12,13,14-Hexahydro-6,13-ethenopentacen-1,4,8,11-tetraol (**156**)



Es werden 50 mg (320 μmol) **4** und 104 mg (962 μmol) 1,4-Benzochinon (**149**) in 25 ml trockenem Toluol für 22 h bei 120 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt, bestehend aus **152** und Verunreinigungen wird ohne weitere Aufreinigungsschritte in der nächsten Reaktion eingesetzt.

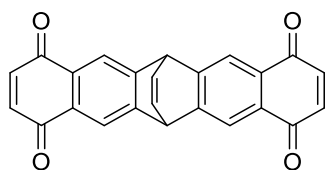
Das Rohprodukt aus der vorherigen Diels-Alder-Reaktion wird mit 300 mg (2.17 mmol) getrocknetem K_2CO_3 und 40 ml entgastem, trockenem Aceton für 19 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM:EtOAc 3:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 53 mg (142 μmol , 45 % über zwei Schritte) an **156** als ein hellbrauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 8.49 (4H, s), 6.80 (2H, m), 6.42 (4H, s), 4.30 (2H, m), 3.30 (12H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 147.2, 139.1, 139.0, 122.0, 111.7, 53.8, 28.2.

R_f-Wert (KG, DCM:EtOAc 3:1): 0.17.

HRMS (APCI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NaO}_4^+$ 395.12538; gemessen 395.12565.

Synthese von 6,13-Dihydro-6,13-ethenopentacen-1,4,8,11-tetraon (157)

Es werden 17.5 mg (47 μmol) Tetraalkohol **156** und 93 mg (378 μmol) Chloranil in 30 ml trockenem Toluol für 14 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM). Zu dem Reaktionsprodukt werden 50 ml Toluol hinzugegeben und Druckluft für 14 Tage durch das Reaktionsgemisch eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (KG, DCM). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 4 mg (11 μmol , 23 %) an **157** als ein gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 8.00 (4H, s), 7.05 (2H, m), 6.91 (4H, m), 5.54 (2H, m).

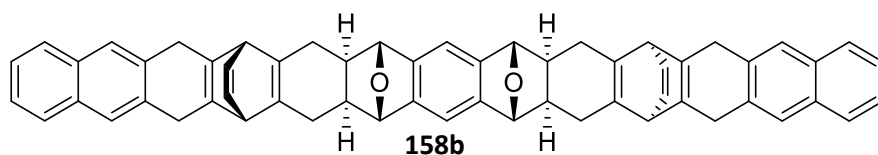
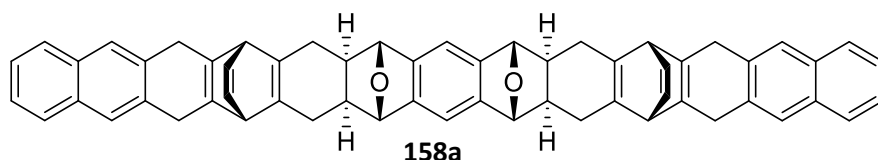
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 185.1, 150.3, 138.6, 138.0, 130.1, 121.2, 51.5.

R_f -Wert (KG, DCM): 0.2.

HRMS (APCI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{O}_4^+$ 365.08084; gemessen 365.08150.

9.4.2 Synthese von [13]Acengerüsten

Synthese von (7R,8aS,9S,11R,11aR,13S,22R,23aS,24S,26R,26aR,28S)-6,7,8,8a,9,11,11a,12,13,14,21,22,23,23a,24,26,26a,27,28,29-Icosahydro-9,26:11,24-diepoxy-7,28:13,22-diethenobenzo[b]naphtho[2,3-w]decacen (158a) und (7R,8aR,9R,11S,11aS,13R,22S,23aR,24R,26S,26aS,28S)-6,7,8,8a,9,11,11a,12,13,14,21,22,23,23a,24,26,26a,27,28,29-Icosahydro-9,26:11,24-diepoxy-7,28:13,22-diethenobenzo[b]naphtho[2,3-w]decacen (158b)



Zu 30 mg (57 μmol) **140a** bzw. **140b**, 52 mg (344 μmol) CsF und 10 ml trockenem MeCN wird eine Lösung aus 46 mg (132 μmol) **136** gelöst in 10 ml trockenem DCM hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 45 °C gerührt. Dem Reaktionsgemisch werden weitere 20 mg (57 μmol) **136** hinzugegeben und über Nacht bei 45 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, DCM:EtOAc 18:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 30 mg (39 μmol , 67 %) an **158a** bzw. 23 mg (30 μmol , 53 %) an **158b** als farblose Feststoffe.

Zusatzbemerkung in Bezug auf die Darstellung von **140a** bzw. **140b**: Da die R_f -Werte der Edukte und Produkte identisch sind, wird der Reaktionsfortschritt mittels NMR Spektroskopie überprüft. Erst bei einem vollständigen Umsatz von **140a** bzw. **140b** zu **158a** bzw. **158b** wird die Reaktion aufgearbeitet.

Diastereomer 158a:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.59 (4H, m), 7.47 (4H, s), 7.10 (4H, m), 6.94 (2H, s), 6.77 (4H, m), 4.84 (4H, s), 4.17 (4H, m), 3.60 (8H, m), 2.69 (4H, m), 2.08 (4H, m), 1.80 (4H; m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 144.7, 143.6, 140.8, 139.6, 133.5, 132.2, 127.0, 126.7, 125.2, 110.1, 85.3, 55.5, 42.4, 33.3, 31.4.

R_f -Wert (KG, DCM:EtOAc 18:1): 0.42.

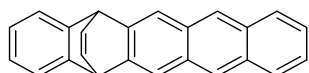
HRMS (APCI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{47}\text{O}_2^+$ 775.35706; gemessen 775.35572.

Diastereomer 158b:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.69 (4H, m), 7.57 (2H, s), 7.56 (2H, s), 7.34 (4H, m), 6.97 (2H, s), 6.80 (2H, m), 6.68 (2H, m), 4.88 (2H, s), 4.84 (2H, s), 4.22 (2H, m), 4.16 (2H, m), 3.70 (8H, m), 2.75 (2H, m), 2.70 (2H, m), 2.10 (4H, m), 1.87 (2H, m), 1.83 (2H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 144.7, 144.7, 143.6, 143.5, 140.8, 140.6, 139.9, 139.6, 133.6, 133.5, 132.3, 132.3, 127.2, 127.1, 126.9, 126.8, 125.2, 125.2, 110.1, 96.3, 85.3, 55.5, 55.5, 42.5, 42.2, 33.3, 33.2, 31.4, 31.2.

R_f-Wert (KG, DCM:EtOAc 18:1): 0.42.

Synthese von 5,14-Dihydro-5,14-ethenopentacen (166)

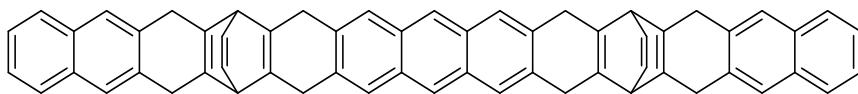
Es werden 77 mg (100 μmol) **158b** und 640 mg (2.82 mmol) DDQ in 40 ml trockenem Toluol für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan 1:7). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 18 mg (58 μmol , 58 %) an **166** als ein farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 8.23 (2H, s), 7.93 (2H, m), 7.76 (2H, s), 7.38 (4H, m), 7.02 (4H, m), 5.23 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 144.9, 141.9, 138.4, 131.8, 130.5, 128.1, 125.6, 125.3, 125.0, 123.5, 120.7, 50.5.

R_f -Wert (KG, DCM:*n*-Hexan 1:7): 0.22.

LRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^{*+}$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}^{*+}$ 304.1; gemessen 304.1.

Synthese von 6,7,8,12,13,14,21,22,23,27,28,29-Dodecahydro-7,28:13,22-diethenobenzo[b]naphtho[2,3-w]decacen (159)

Zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung aus 32 mg (66 µmol) Tetrabromid **102**, 51 mg (180 µmol) **5** und 6 ml trockenem Toluol werden langsam 0.2 ml (0.32 mmol, 1.6 M in Et₂O) MeLi hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe wird 2 Stunden bei 0 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Dem Reaktionsgemisch wird 1 ml EtOH hinzugegeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan 2:5). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 2 mg (3 µmol, 4 %) an **159** als ein gelber Feststoff.

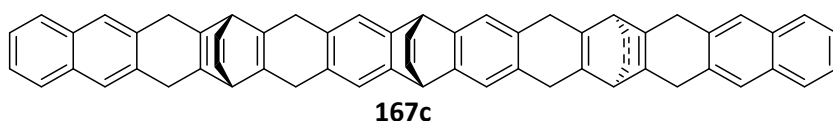
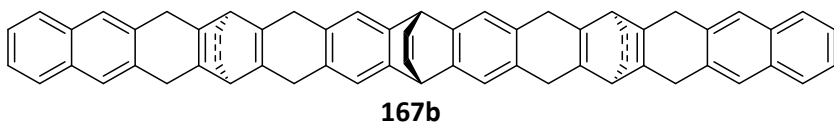
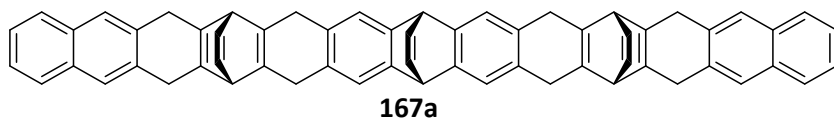
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 8.16 (2H, s), 7.73 (4H, s), 7.70 (4H, m), 7.60 (4H, s), 7.34 (4H, m), 6.92 (4H, m), 4.41 (4H, m), 3.83 (16H, m).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 140.6, 139.6, 133.4, 133.0, 132.4, 130.8, 127.2, 126.9, 126.5, 125.2, 124.0, 54.7, 33.4, 33.3.

R_f-Wert (KG, DCM:*n*-Hexan 2:5): 0.3.

HRMS (APCI) *m/z*: [M+H]⁺ berechnet für C₅₈H₄₃⁺ 739.33593; gemessen 739.33348.

Synthese von 6,7,8,10,12,13,14,21,22,23,25,27,28,29-Tetradecahydro-7,28:10,25:13,22-triethenobenzo[*b*]naphtho[2,3-*w*]decacen (167)



Es werden 323 mg (1.14 mmol) **5** und 237 mg (456 μ mol) Tetrabromid **77** in 80 ml trockenem Toluol gelöst, auf 0 °C abgekühlt und über einen Zeitraum von 20 Minuten 1.6 ml (2.56 mmol, 1.6 M in Et₂O) MeLi hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird 2 h bei 0 °C gerührt und anschließend über Nacht langsam auf RT erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser gewaschen und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan zuerst 1:5, später 1:3, dann DCM). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 73 mg (96 μ mol, 21 %) eines Gemisches aus **167c** und einem weiteren Reaktionsprodukt und 66 mg (87 μ mol, 19 %) des Isomers **167a** oder **167b** als farblose Feststoffe.

Isomer 167c

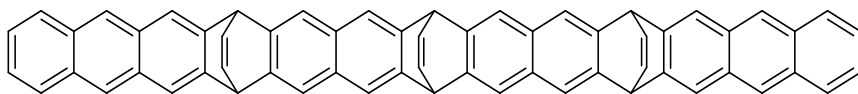
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm]: 7.69 (4H, m), 7.57 (4H, s), 7.34 (4H, m), 6.98 (2H, s), 6.96 (2H, s), 6.88 (2H, m), 6.83 (2H, m), 6.77 (2H, m), 4.94 (2H, m), 4.27 (4H, m), 3.73 (8H, s), 3.48 (8H, s).

R_f-Wert (KG, DCM:*n*-Hexan 1:3): 0.15.

Isomer 167a oder 167b

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm]: 7.70 (4H, m), 7.58 (4H, s), 7.35 (4H, m), 6.98 (4H, s), 6.86 (2H, m), 6.81 (4H, m), 4.94 (2H, m), 4.29 (4H, m), 3.75 (8H, s), 3.48 (8H, m).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 144.1, 140.6, 140.4, 139.5, 139.3, 133.5, 132.3, 130.2, 127.2, 126.9, 125.2, 123.3, 54.5, 50.3, 33.4, 33.3.

7,10,13,22,25,28-Hexahydro-7,28:10,25:13,22-triethenobenzo[b]naphtho[2,3-w]decacen (168)

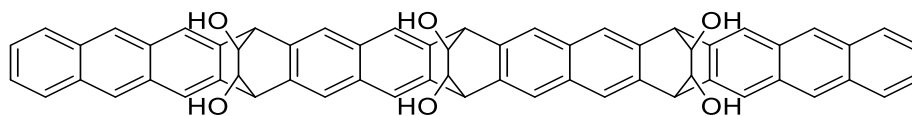
Es werden 140 mg (180 μmol) **167** und 540 mg (2.38 mmol) DDQ in 80 ml trockenem CHCl_3 für 2 h bei RT gerührt. Dem Reaktionsgemisch werden 20 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung hinzugegeben und das Gemisch für 10 Minuten bei RT gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit je 30 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan zuerst 1:3, später 1:2). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 50 mg (66 μmol , 36 %) des Isomerengemisches **168** als ein farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm]: 8.21 (2H, s), 8.21 (2H, s), 7.91 (4H, m), 7.76 (2H, s), 7.75 (2H, s), 7.59 (2H, s), 7.55 (2H, s), 7.55 (2H, s), 7.51 (2H, s), 7.37 (4H, m), 6.99 (2H, m), 6.91 (4H, m), 5.24 (2H, m), 5.19 (2H, m), 5.17 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 141.5, 141.4, 140.7, 140.6, 140.6, 140.6, 140.5, 137.6, 137.5, 137.1, 136.9, 130.7, 130.7, 129.6, 129.5, 128.9, 128.9, 127.1, 127.0, 124.6, 124.6, 124.0, 123.9, 120.2, 120.2, 120.0, 120.0, 119.7, 119.7, 49.3, 49.1, 49.1.

R_f -Wert (KG, DCM:*n*-Hexan 1:1): 0.45.

HRMS (APCI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{60}\text{H}_{37}^+$ 757.28898; gemessen 757.28959.

Synthese von 7,10,13,22,25,28-Hexahydro-7,28:10,25:13,22-triethanobenzo[*b*]naphtho[2,3-*w*]decacen-31,32,33,34,35,36-hexaol (169)

Eine Lösung aus 50 mg (66 μmol) **168** in 50 ml Aceton wird zu einer Lösung aus 155 mg (1.32 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid, 25 ml Aceton, 0.3 ml OsO_4 (2.5 Gew.% OsO_4 in *t*-BuOH) und 0.75 ml Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 87 h bei RT gerührt. Eine Lösung aus 0.25 g Natriumdithionit in 2.5 ml Wasser wird der gelben Lösung hinzugegeben und für 10 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und die Rückstände gründlich mit Aceton gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der braune Rückstand wird in 100 ml EtOAc und 50 ml Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird getrennt und zwei Mal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 12 mg (14 μmol , 21 %) an **169** als ein gelber Feststoff.

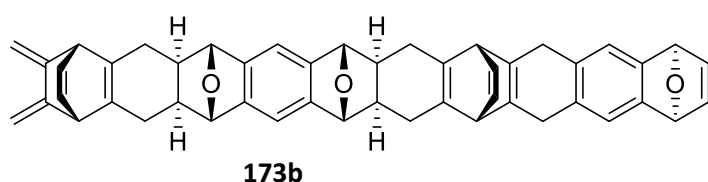
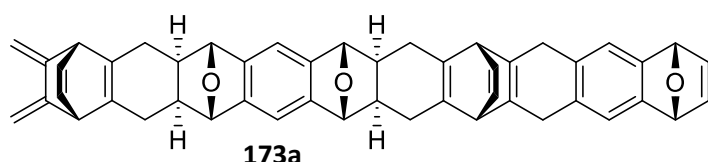
Eine Zuordnung der NMR-Signale zu den NMR aktiven Kernen kann nicht erfolgen, da es sich bei dem erhaltenen Produkt um ein Isomergemisch handelt, bei welchem die Brücken des Moleküls in unterschiedliche Richtungen zeigen (Abschnitt 5.2). Es ist außerdem davon auszugehen, dass die OH-Gruppen unterschiedlich orientiert sind und wiederum zu einer Vielzahl an Isomeren führt.^[9]

Die NMR-Spektren des Produktes sind im Spektrenanhang in Abbildung 158 und Abbildung 159 abgebildet.

HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}-\text{OH}]^+$ berechnet für $\text{C}_{60}\text{H}_{41}\text{O}_5^+$ 841.29485; gemessen 841.29700.

9.4.3 Synthese eines [11]Cyclacengerüsts

Synthese von (1R,4S,7R,8aS,9S,11R,11aR,13R,16S,17aS,18S,20S,20aR,22S)-14,15-Dimethylen-1,4,6,7,8,8a,9,11,11a,12,13,16,17,17a,18,20,20a,21,22,23-icosahydro-1,4:9:20,11:18-triepoxy-7,22:13,16-diethenodecacen (173a) und (1R,4S,7S,8aR,9R,11S,11aS,13S,16R,17aR,18R,20R,20aS,22R)-14,15-Dimethylen-1,4,6,7,8,8a,9,11,11a,12,13,16,17,17a,18,20,20a,21,22,23-icosahydro-1,4:9:20,11:18-triepoxy-7,22:13,16-diethenodecacen (173b)



Eine Suspension bestehend aus 15 mg (260 μmol) KF und 63 mg (240 μmol) [18]Krone-6 in trockenem MeCN wird auf 0 °C gekühlt und eine Lösung aus 83 mg (160 μmol) Dien **140a** und 58 mg (160 μmol) Triflat **96** in 10 ml trockenem DCM wird über einen Zeitraum von 10 Minuten hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 1 h bei 0 °C und dann für 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, DCM:EtOAc 25:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 7 mg (11 μmol , 7 %) an **173a** und 8 mg (12 μmol , 8 %) an **173b** als farblose Feststoffe.

Isomer 173a

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 6.95 (2H, s), 6.93 (2H, s), 6.91 (2H, s), 6.77–6.75 (2H, m), 6.39–6.37 (2H, m), 5.61 (2H, s), 4.87 (2H, s), 4.86 (2H, s), 4.85 (2H, s), 4.70 (2H, s), 4.15–4.13 (2H, m), 3.88–3.86 (2H, m), 3.49–3.33 (4H, m), 2.70–2.65 (2H, m), 2.60–2.55 (2H, m), 2.18–2.12 (2H, m), 2.12–2.06 (2H, m), 1.92–1.87 (2H, m), 1.77–1.71 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 146.6, 144.8, 144.7, 144.4, 143.8, 143.0, 140.8, 139.5, 137.5, 133.8, 130.7, 120.9, 110.2, 101.2, 85.2, 85.2, 82.2, 55.3, 53.6, 43.1, 42.9, 33.7, 31.4, 30.7.

HRMS (APCI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{O}_3^+$ 665.30502; gemessen 665.30606.

R_f -Wert (KG, DCM:EtOAc 18:1): 0.36.

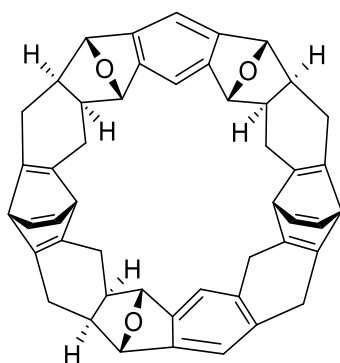
Isomer 173b

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 6.97 (2H, s), 6.93 (2H, s), 6.93 (2H, s), 6.74–6.72 (2H, m), 6.39–6.36 (2H, m), 5.60 (2H, s), 4.89 (2H, s), 4.87 (2H, s), 4.86 (2H, s), 4.70 (2H, s), 4.14–4.12 (2H, m), 3.88–3.86 (2H, m), 3.43–3.37 (4H, m), 2.73–2.68 (2H, m), 2.60–2.56 (2H, m), 2.19–2.12 (2H, m), 2.12–2.05 (2H, m), 1.90–1.83 (4H, m).

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 146.6, 144.7 (2 isochrome Kerne), 144.3, 143.5, 142.9, 140.7, 139.6, 137.6, 133.8, 130.7, 120.9, 110.2, 101.4, 85.3, 85.2, 82.2, 55.3, 53.6, 43.3, 42.5, 33.7, 31.4, 30.8.

HRMS (APCI) *m/z*: [M+H]⁺ berechnet für C₄₈H₄₁O₃⁺ 665.30502; gemessen 665.30625.

R_f-Wert (KG, DCM:EtOAc 18:1): 0.39.

Synthese von Makrocyclus 175a

Eine Lösung aus 7 mg (11 μmol) **173a** in 5 ml trockenem Toluol wird für 5 h bei 75 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, DCM:EtOAc 25:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **175a** als farbloser Feststoff erhalten. Die Ausbeute kann nicht exakt bestimmt werden, aber wird zwischen 80 und 90 % eingeschätzt.

Zusatzbemerkung in Bezug auf **175a**: Das Produkt zersetzt sich nach einer gewissen Zeit, selbst unter Schutzgas bei -30 °C. Daher sollte das Produkt zügig umgesetzt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 6.85 (2H, s), 6.82–6.80 (2H, m), 6.77 (2H, s), 6.75–6.73 (2H, m), 4.82 (2H, s), 4.81 (2H, s), 4.79 (2H, s), 4.23–4.21 (2H, m), 4.14–4.12 (2H, m), 3.53–3.46 (2H, m), 3.26–3.19 (2H, m), 2.57–2.48 (6H, m), 2.23–2.17 (2H, m), 2.20–2.04 (4H, m), 1.36–1.31 (2H, m), 1.31–1.25 (2H, m), 1.25–1.20 (2H, m).

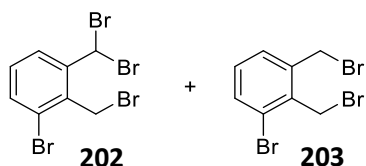
$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 147.8, 147.5, 147.4, 145.2, 145.1, 143.7, 143.3, 139.8, 139.0, 133.5, 118.8, 110.0, 84.3, 84.1, 84.0, 57.0, 56.3, 47.2, 46.3, 45.8, 34.3, 31.7, 31.2, 31.2.

R_f -Wert (KG, DCM:EtOAc 18:1): 0.37.

HRMS (APCI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{O}_3^+$ 665.30502; gemessen 665.30521.

9.4.4 Weitere Synthesen

Synthese von 1-Brom-2-(brommethyl)-3-(dibrommethyl)benzol (**202**) und 1-Brom-2,3-bis(brommethyl)benzol (**203**)

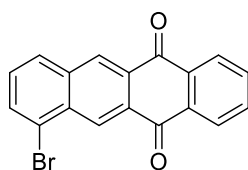


Zu einer Suspension aus 14.45 g (80.3 mmol) NBS, 0.22 g (1.34 mmol) AIBN und 50 ml trockenem DCM werden 3.6 ml (26.8 mmol) 1-Brom-2,3-dimethylbenzol (**201**) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei 50 °C gerührt. Nach 2.5 h werden dem Reaktionsgemisch weitere 14.45 g (80.3 mmol) NBS und 0.22 g (1.34 mmol) AIBN hinzugegeben und für weitere 72 h bei 50 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der Feststoff mit DCM gewaschen. Das Filtrat wird drei Mal mit Wasser, ein Mal mit gesättigter Na₂S₂O₃-Lösung und ein Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die Lösung wird mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 11.4 g als Gemisch aus **202** und **203** als ein honigfarbenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.96, 7.94, 7.59, 7.59, 7.57, 7.57, 7.30, 7.28, 7.05, 4.84, 4.76, 4.64.

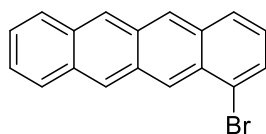
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 142.5, 139.0, 136.1, 134.6, 134.1, 131.7, 130.8, 130.4, 130.4, 30.0, 126.5, 125.2, 36.6, 30.3, 29.3, 28.3, 25.3.

LRMS (EI) *m/z*: [M]⁺⁺ berechnet für C₈H₆Br₄⁺⁺ 421.7; gemessen 421.6; [M]⁺⁺ berechnet für C₈H₇Br₃⁺⁺ 343.8; gemessen 343.7.

Synthese von 7-Bromtetracen-5,12-dion (205)

Es werden 2 g an Bromxylogemisch **202** und **203**, 2.39 g (16.0 mmol) NaI und 0.61 g (3.86 mmol) 1,4-Naphthochinon (**204**) in 18 ml trockenem DMF für 48 h bei 110 °C gerührt. Der Feststoff wird mit Wasser, MeOH und Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen verbleiben 587 mg (1.74 mmol, 45 %) an **205** als ein gelber Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 9.26 (1H, s), 8.86 (1H, s), 8.42 (2H, m), 8.08 (1H, d, J = 8.3 Hz), 7.99 (1H, dd, J = 7.5 Hz, J = 1 Hz), 7.86 (2H, m), 7.54 (1H, m).

Synthese von 1-Bromtetracen (206)

Es werden 100 mg (297 μmol) Chinon **205** und 157 mg (4.15 mmol) NaBH_4 in 15 ml trockenem *i*-PrOH für 42 h bei 65 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches werden 10 ml einer 2 M HCl-Lösung tropfenweise hinzugefügt und für 3 h bei 65 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und mit Wasser und MeOH gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, DCM:*n*-Hexan 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 60 mg (195 μmol , 67 %) an **206** als ein orangefarbener Feststoff.

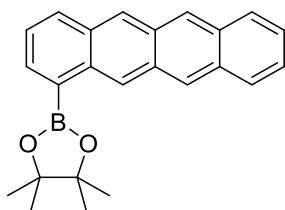
Zusatzbemerkung in Bezug auf **206**: Sowohl die Reaktion als auch die Aufarbeitung werden im Dunkeln durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 9.06 (1H, s), 8.77 (1H, s), 8.68 (2H, d, $J = 3.9$ Hz), 8.03 (2H, m), 7.98 (2H, dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 0.6$ Hz), 7.74 (1H, d, $J = 7.0$ Hz), 7.44 (2H, m), 7.22 (1H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 131.2, 131.1, 131.1, 129.7, 129.5, 129.0, 128.2, 127.7, 127.6, 127.4, 126.4, 126.3, 126.0, 125.3, 124.8, 124.7, 124.1, 122.2.

HRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^{*+}$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Br}^{*+}$ 306.003864; gemessen 306.00240.

R_f -Wert (KG, DCM:*n*-Hex 1:1): 0.82

Synthese von 3,3,4,4-tetramethyl-1-(tetracen-1-yl)-1λ³,2,5-bromadioxolan (208)

Es werden 45 mg (146 μmol) Bromtetracen **206**, 56 mg (221 μmol) Bis(pinakolato)diboran (**207**), 11 mg (15 μmol) $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$, 57 mg (581 μmol) KOAc vorgelegt und 7 ml trockenes, entgastes Dioxan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 15 h bei 100 °C gerührt und nach dem Abkühlen über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (KG, $\text{CHCl}_3:n\text{-Hexan}$ 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 28 mg (79 μmol , 54 %) an **208** als ein orangefarbener Feststoff.

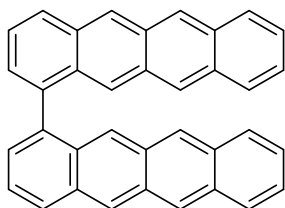
Zusatzbemerkung in Bezug auf **208**: Sowohl die Reaktion als auch die Aufarbeitung werden im Dunkeln durchgeführt.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 9.58 (1H, s), 8.76 (1H, s), 8.65 (2H, s), 8.09 (1H, d, $J = 8.6$ Hz), 8.05 (1H, d, $J = 6.4$ Hz), 8.02 (2H, m), 7.40 (3H, m), 1.51 (12H, s).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 136.3, 133.9, 132.3, 131.7, 131.6, 130.8, 130.0, 128.5, 128.4, 127.7, 127.3, 126.9, 126.1, 125.2, 125.1, 124.5, 84.0, 25.2.

HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{BNaO}_2^+$ 377.16833.; gemessen 377.16912.

R_f-Wert (KG, $\text{DCM}:n\text{-Hex}$ 1:1): 0.64.

Synthese von 1,1'-Bitetracen (209)

In einer Glovebox werden 45 mg (288 μmol) 2,2'-Bispyridin, 6 ml trockenes THF, 57 μl (0.47 mmol) COD und 78 mg (286 μmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ vorgelegt und über einen Zeitraum von 20-30 Minuten eine Lösung aus 20 mg (65 μmol) Bromid **206**, gelöst in 4 ml trockenem THF hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h bei RT gerührt und anschließend über Kieselgur filtriert. Dabei wird mit ca. 100 ml einer 1:1 Lösung aus DCM und EtOAc nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 13 mg (29 μmol , 60 %) an **209** als ein orangefarbener Feststoff.

Zusatzbemerkung in Bezug auf **209**: Sowohl die Reaktion als auch die Aufarbeitung werden im Dunkeln durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 , CS_2) δ [ppm]: 8.80 (1H, s), 8.67 (1H, s), 8.30 (1H, s), 8.23 (1H, s), 8.20 (1H, d, $J = 8.6$ Hz), 7.97 (1H, d, $J = 8.6$ Hz), 7.76 (1H, d, $J = 8.6$ Hz), 7.62 (1H, m), 7.53 (1H, m), 7.35 (1H, m), 7.28 (1H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2 , CS_2) δ [ppm]: 139.1, 132.3, 132.2, 132.0, 131.9, 130.7, 130.6, 129.1, 128.9, 128.7, 127.6, 127.4, 127.4, 126.6, 125.8, 125.6, 125.6.

HRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^{++}$ berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{22}^{++}$ 454.171602; gemessen 454.17288.

Literatur

- [1] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 14–24.
- [2] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5028–5048.
- [3] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452–483.
- [4] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Chem. – A Eur. J.* **2021**, 27, 3193–3212.
- [5] B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7013–7017.
- [6] B. Shen, J. Tatchen, E. Sanchez-Garcia, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10506–10509.
- [7] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4125–4128.
- [8] W.-H. Soe, C. Manzano, A. De Sarkar, N. Chandrasekhar, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 176102.
- [9] J. I. Urgel, S. Mishra, H. Hayashi, J. Wilhelm, C. A. Pignedoli, M. Di Giovannantonio, R. Widmer, M. Yamashita, N. Hieda, P. Ruffieux, H. Yamada, R. Fasel, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 861.
- [10] R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9612–9613.
- [11] H. F. Bettinger, R. Mondal, D. C. Neckers, *Chem. Commun.* **2007**, 5209.
- [12] R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14281–14289.
- [13] F. Eisenhut, T. Kühne, F. García, S. Fernández, E. Guitián, D. Pérez, G. Trinquier, G. Cuniberti, C. Joachim, D. Peña, F. Moresco, *ACS Nano* **2020**, 14, 1011–1017.
- [14] R. Zuzak, R. Dorel, M. Kolmer, M. Szymonski, S. Godlewski, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10500–10505.
- [15] R. Zuzak, R. Dorel, M. Krawiec, B. Such, M. Kolmer, M. Szymonski, A. M. Echavarren, S. Godlewski, *ACS Nano* **2017**, 11, 9321–9329.
- [16] J. Krüger, F. Eisenhut, D. Skidin, T. Lehmann, D. A. Ryndyk, G. Cuniberti, F. García, J. M. Alonso, E. Guitián, D. Pérez, D. Peña, G. Trinquier, J.-P. Malrieu, F. Moresco, C. Joachim, *ACS Nano* **2018**, 12, 8506–8511.
- [17] J. Krüger, F. Eisenhut, J. M. Alonso, T. Lehmann, E. Guitián, D. Pérez, D. Skidin, F. Gamaleja, D. A. Ryndyk, C. Joachim, D. Peña, F. Moresco, G. Cuniberti, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 1583–1586.
- [18] K. Tahara, Y. Tobe, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5274–5290.
- [19] D. Eisenberg, R. Shenhar, M. Rabinovitz, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2879.
- [20] Y. Segawa, A. Yagi, K. Matsui, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5136–5158.
- [21] T. Yao, H. Yu, R. J. Vermeij, G. J. Bodwell, *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 533–546.
- [22] R. Gleiter, B. Esser, S. C. Kornmayer, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1108–1116.

- [23] T.-H. Shi, M.-X. Wang, *CCS Chem.* **2021**, *3*, 916–931.
- [24] K. Y. Cheung, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. – A Eur. J.* **2020**, *26*, 14791–14801.
- [25] H. Chen, Q. Miao, *J. Phys. Org. Chem.* **2020**, *33*, 1–20.
- [26] M. Hermann, D. Wassy, B. Esser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15743–15766.
- [27] Q.-H. Guo, Y. Qiu, M.-X. Wang, J. Fraser Stoddart, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 402–419.
- [28] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [29] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229–1232.
- [30] W. Xu, T.-W. Lee, *Mater. Horizons* **2016**, *3*, 186–207.
- [31] M. R. Ajayakumar, J. Ma, X. Feng, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**.
- [32] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307–1375.
- [33] E. Clar, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2673–2680.
- [34] M. Solà, *Front. Chem.* **2013**, *1*, 1–8.
- [35] R. Korytár, D. Xenioti, P. Schmitteckert, M. Alouani, F. Evers, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–7.
- [36] C. Hetzer, D. M. Guldi, R. R. Tykwinski, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8245–8257.
- [37] Z. Li, Y.-F. Lim, J. B. Kim, S. R. Parkin, Y.-L. Loo, G. G. Malliaras, J. E. Anthony, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7617.
- [38] J. Shee, E. J. Arthur, S. Zhang, D. R. Reichman, R. A. Friesner, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 4924–4932.
- [39] H. S. Kwak, D. J. Giesen, T. F. Hughes, A. Goldberg, Y. Cao, J. Gavartin, S. Dixon, M. D. Halls, *Proc. SPIE* **2016**, *9941*, 994119.
- [40] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891–6936.
- [41] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416–7417.
- [42] J. Hachmann, J. J. Dorando, M. Avilés, G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 134309.
- [43] M. Mostafanejad, A. E. DePrince, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 290–302.
- [44] B. Hajgató, D. Szieberth, P. Geerlings, F. De Proft, M. S. Deleuze, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224321.
- [45] B. Hajgató, M. Huzak, M. S. Deleuze, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9282–9293.
- [46] H. Chakraborty, A. Shukla, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 14220–14229.
- [47] J.-D. Chai, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154104.
- [48] J.-D. Chai, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 18A521.
- [49] C. U. Ibeji, D. Ghosh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9849–9856.
- [50] N. Dupuy, M. Casula, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 134112.

- [51] J. W. Mullinax, E. Epifanovsky, G. Gidofalvi, A. E. DePrince, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 276–289.
- [52] H. Angliker, E. Rommel, J. Wirz, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *87*, 208–212.
- [53] D. H. Ess, E. R. Johnson, X. Hu, W. Yang, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 76–83.
- [54] E. Clar, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* **1939**, *72*, 1817–1821.
- [55] E. Clar, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* **1942**, *75*, 1330–1338.
- [56] J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar, A. C. Udding, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 125–128.
- [57] H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6212–6220.
- [58] M. Suzuki, T. Aotake, Y. Yamaguchi, N. Noguchi, H. Nakano, K. Nakayama, H. Yamada, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2014**, *18*, 50–70.
- [59] I. R. Dunkin, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 1.
- [60] R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr, *Reactive Intermediate Chemistry*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [61] N. Nijegorodov, V. Ramachandran, D. P. Winkoun, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1997**, *53*, 1813–1824.
- [62] L. Gross, B. Schuler, N. Pavliček, S. Fatayer, Z. Majzik, N. Moll, D. Peña, G. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3888–3908.
- [63] I. Swart, L. Gross, P. Liljeroth, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9011.
- [64] J. Krüger, F. García, F. Eisenhut, D. Skidin, J. M. Alonso, E. Guitián, D. Pérez, G. Cuniberti, F. Moresco, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11945–11948.
- [65] P. Schmitteckert, R. Thomale, R. Korytár, F. Evers, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 092320.
- [66] M. J. van Setten, D. Xenioti, M. Alouani, F. Evers, R. Korytár, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 8902–8907.
- [67] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, in *Polyarenes I*, Springer, **2014**.
- [68] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482–9483.
- [69] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028–8029.
- [70] D. Chun, Y. Cheng, F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8380–8385.
- [71] H. Qu, C. Chi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3360–3363.
- [72] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15–18.
- [73] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274–16286.
- [74] I. Kaur, N. N. Stein, R. P. Kopreski, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3424–3425.
- [75] M. Müller, L. Ahrens, V. Brosius, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 14011–14034.

- [76] Q. Ai, T. Smith, A. D. T. Liyanage, S. M. Mazza, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C. Risko, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 16929–16934.
- [77] Q. Ye, C. Chi, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4046–4056.
- [78] D. Jiang, B. G. Sumpter, S. Dai, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 124703.
- [79] D. Jiang, S. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *466*, 72–75.
- [80] F. Moscardó, E. San-Fabián, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *480*, 26–30.
- [81] F. Plasser, H. Pašalić, M. H. Gerzabek, F. Libisch, R. Reiter, J. Burgdörfer, T. Müller, R. Shepard, H. Lischka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2581–2584.
- [82] A. Shimizu, Y. Hirao, T. Kubo, M. Nakano, E. Botek, B. Champagne, *AIP Conf. Proc.* **2012**, *1504*, 399–405.
- [83] S. Yamanaka, M. Okumura, M. Nakano, K. Yamaguchi, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1994**, *310*, 205–218.
- [84] T. Wassmann, A. P. Seitsonen, A. M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3440–3451.
- [85] R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenböck, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* **1910**, *43*, 2202–2209.
- [86] E. Clar, *Chem. Ber.* **1948**, *81*, 52–63.
- [87] E. Clar, *Chem. Ber.* **1949**, *82*, 46–60.
- [88] A. Konishi, Y. Hirao, M. Nakano, A. Shimizu, E. Botek, B. Champagne, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021–11023.
- [89] A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, R. Kishi, Y. Shigeta, M. Nakano, K. Tokunaga, K. Kamada, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1430–1437.
- [90] Y. Segawa, A. Yagi, H. Ito, K. Itami, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1430–1433.
- [91] L. Türker, *Polycycl. Aromat. Compd.* **1994**, *4*, 191–197.
- [92] E. San-Fabián, A. Pérez-Guardiola, M. Moral, A. J. Pérez-Jiménez, J. C. Sancho-García, in *Adv. Magn. Opt. Mater.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2016**.
- [93] K. N. Houk, P. S. Lee, M. Nendel, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5517–5521.
- [94] L. Türker, S. Gümüş, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, *685*, 1–33.
- [95] Z. Chen, D. Jiang, X. Lu, H. F. Bettinger, S. Dai, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5449–5452.
- [96] C.-S. Wu, P.-Y. Lee, J.-D. Chai, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 37249.
- [97] S. Battaglia, N. Faginas-Lago, D. Andrae, S. Evangelisti, T. Leininger, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 3746–3756.
- [98] D. Gupta, A. Omont, H. F. Bettinger, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4605–4616.
- [99] H. S. Choi, K. S. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2256–2258.
- [100] D. Sadowsky, K. McNeill, C. J. Cramer, *Faraday Discuss.* **2010**, *145*, 507–521.

- [101] D. Quiñonero, A. Frontera, C. Garau, A. Costa, P. Ballester, P. M. Deyà, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 256–261.
- [102] S. Irle, A. Mews, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11973–11980.
- [103] R. Jasti, C. R. Bertozzi, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *494*, 1–7.
- [104] S. Hitosugi, T. Yamasaki, H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12442–12445.
- [105] H. Omachi, T. Nakayama, E. Takahashi, Y. Segawa, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 572–576.
- [106] E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1954**, *37*, 921–935.
- [107] P. R. Ashton, G. R. Brown, N. S. Isaacs, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, A. M. Z. Slawin, D. R. Smith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6330–6353.
- [108] R. M. Cory, C. L. McPhail, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1987–1990.
- [109] W. D. Neudorff, D. Lentz, M. Anibarro, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2745–2757.
- [110] R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646–17647.
- [111] G. Povie, Y. Segawa, T. Nishihara, Y. Miyauchi, K. Itami, *Science* **2017**, *356*, 172–175.
- [112] K. Y. Cheung, S. Gui, C. Deng, H. Liang, Z. Xia, Z. Liu, L. Chi, Q. Miao, *Chem* **2019**, *5*, 838–847.
- [113] T.-H. Shi, Q.-H. Guo, S. Tong, M.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4576–4580.
- [114] Y. Han, S. Dong, J. Shao, W. Fan, C. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2658–2662.
- [115] K. Y. Cheung, K. Watanabe, Y. Segawa, K. Itami, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 255–259.
- [116] A. A. Fokin, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9364–9365.
- [117] H. Christoph, J. Grunenberg, H. Hopf, I. Dix, P. G. Jones, M. Scholtissek, G. Maier, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5604–5616.
- [118] U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, D. Philp, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 119–125.
- [119] R. M. Cory, C. L. McPhail, A. J. Dikmans, J. J. Vittal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1983–1986.
- [120] C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250–6284.
- [121] F. Schulz, F. García, K. Kaiser, D. Pérez, E. Guitián, L. Gross, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9038–9042.
- [122] B. Esser, M. Hermann, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 209–211.
- [123] T. A. Neal, W. Wang, L. Zhiquan, R. Peng, P. Soni, H. Xie, J. D. Badjić, *Chem. – A Eur. J.* **2019**, *25*, 1242–1248.
- [124] M. Stuparu, D. Lentz, H. Rügger, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 88–100.
- [125] R. Gabioud, P. Vogel, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 149–154.
- [126] R. Gabioud, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1134–1147.

- [127] K. Shahlai, S. O. Acquah, H. Hart, *Org. Synth.* **1998**, *75*, 201.
- [128] H. Hoffmann, D. Mukanov, M. Ganschow, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9826–9834.
- [129] C. Schäfer, F. Herrmann, J. Mattay, *Beilstein J. Org. Chem.* **2008**, *4*, 2–5.
- [130] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**.
- [131] N. L. Douglas, S. V. Ley, H. M. I. Osborn, D. R. Owen, H. W. M. Priepeke, S. L. Warriner, *Synlett* **1996**, *1996*, 793–795.
- [132] L. A. Estrada, D. C. Neckers, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3304–3307.
- [133] E. Lence, L. Castedo, C. González, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7917–7918.
- [134] G. R. Newkome, D. L. Fishel, *Org. Synth.* **1970**, *50*, 102.
- [135] T. Iwanaga, N. Asano, H. Yamada, S. Toyota, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 1113–1116.
- [136] L. Lu, Q. Chen, X. Zhu, C. Chen, *Synthesis* **2003**, *16*, 2464–2466.
- [137] M. Nakano, K. Niimi, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8099–8111.
- [138] J. Pataki, P. Di Raddo, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 840–844.
- [139] Y. Ueta, K. Mikami, S. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7525–7529.
- [140] J. B. Bauer, F. Diab, C. Maichle-Mössmer, H. Schubert, H. F. Bettinger, *Molecules* **2021**, *26*, 3047.
- [141] F. Diab, *Modulpraktikum Arbeitsgruppe Holger F. Bettinger, Tübingen*, **2014**.
- [142] S. L. Crump, J. Netka, B. Rickborn, **1985**, 2746–2750.
- [143] J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4833–4836.
- [144] D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107–1114.
- [145] S. R. Bheemireddy, P. C. Ubaldo, P. W. Rose, A. D. Finke, J. Zhuang, L. Wang, K. N. Plunkett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15762–15766.
- [146] R. Bula, M. Fingerle, A. Ruff, B. Speiser, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11647–11650.
- [147] C.-Y. Yick, S.-H. Chan, H. N. C. Wong, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5957–5961.
- [148] D. Walker, J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 153–195.
- [149] T. Roy, A. Guin, A. T. Biju, *Introduction to the Chemistry of Arynes*, Wiley, **2021**.
- [150] P. Nanjappan, A. W. Czarnik, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2851–2853.
- [151] O. Schmitz, *Stand Der Technik in Der LC-MS-Kopplung*, **2017**.
- [152] H. Budzikiewicz, M. Schäfer, in *Massenspektrometrie Eine Einführung*, John Wiley & Sons, **2012**.

- [153] H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M. A. Meador, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641–1654.
- [154] F. Fringuelli, A. Taticchi, *The Diels-Alder Reaction: Selected Practical Methods*, John Wiley & Sons, Ltd, **2002**.
- [155] A. Jančařík, J. Holec, Y. Nagata, M. Šámal, A. Gourdon, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 223.
- [156] L. Zhao, R. I. Kaiser, W. Lu, M. Ahmed, M. M. Evseev, E. K. Bashkirov, V. N. Azyazov, C. Tönshoff, F. Reicherter, H. F. Bettinger, A. M. Mebel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11334–11338.
- [157] J. J. Piet, W. Schuddeboom, B. R. Wegewijs, F. C. Grozema, J. M. Warman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5337–5347.
- [158] T. Okamoto, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10308–10309.
- [159] J. Zirzmeier, D. Lehnerr, P. B. Coto, E. T. Chernick, R. Casillas, B. S. Basel, M. Thoss, R. R. Tykwinski, D. M. Guldi, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112*, 5325–5330.
- [160] S. Lukman, A. J. Musser, K. Chen, S. Athanasopoulos, C. K. Yong, Z. Zeng, Q. Ye, C. Chi, J. M. Hodgkiss, J. Wu, R. H. Friend, N. C. Greenham, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5452–5461.
- [161] T. Sun, L. Shen, H. Liu, X. Sun, X. Li, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1116*, 200–206.
- [162] U. Müller, L. Roos, M. Frank, M. Deutsch, S. Hammer, M. Krumrein, A. Friedrich, T. B. Marder, B. Engels, A. Krueger, J. Pflaum, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 19435–19446.
- [163] G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9288–9296.
- [164] T. Takaya, S. Saha, H. Hamaguchi, M. Sarkar, A. Samanta, K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4291–4295.
- [165] S. Toyota, R. Miyaji, Y. Yamamoto, M. Inoue, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 7648–7651.
- [166] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484–495.
- [167] J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 86–102.
- [168] T. Aotake, Y. Yamashita, T. Okujima, N. Shirasawa, Y. Jo, S. Fujimori, H. Uno, N. Ono, H. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1790–1793.
- [169] W. Rettig, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1986**, *25*, 971–988.
- [170] S. Müller, J. Heinze, *Chem. Phys.* **1991**, *157*, 231–242.
- [171] J. H. Gross, *Massenspektrometrie-Ein Lehrbuch*, Springer Berlin Heidelberg, **2012**.
- [172] S. Mishra, T. G. Lohr, C. A. Pignedoli, J. Liu, R. Berger, J. I. Urgel, K. Müllen, X. Feng, P. Ruffieux, R. Fasel, *ACS Nano* **2018**, *12*, 11917–11927.
- [173] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900–9930.
- [174] J. Shi, L. Li, Y. Li, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3892–4044.
- [175] G. Levet, N. K. Hung, M. Šámal, J. Rybáček, I. Cisařová, A. Jancarik, A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1658–1664.

- [176] Bruker AXS Inc. COSMO v. 1.61; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, **2012**.
- [177] Bruker AXS Inc. APEX 2 v. 2012.10_0; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, **2012**.
- [178] Bruker AXS Inc. SAINT v. 8.34A; Bruker AXS Inc.: Madison: WI, USA, **2013**.
- [179] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3–10.
- [180] L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 59–75.
- [181] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [182] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [183] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [184] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [185] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [186] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2016**.
- [187] W. J. Bailey, E. J. Fetter, J. Economy, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3479–3482.
- [188] D. T. Longone, C. L. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1507–1509.
- [189] P. Stoy, J. Rush, W. H. Pearson, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 3481–3489.
- [190] R. Huang, H. Phan, T. S. Heng, P. Hu, W. Zeng, S. Dong, S. Das, Y. Shen, J. Ding, D. Casanova, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10323–10330.
- [191] S. Méry, D. Haristoy, J.-F. Nicoud, D. Guillon, H. Monobe, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1622–1630.
- [192] S. Ishihara, J. M. Azzarelli, M. Krikorian, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8221–8227.

A Spektrenanhang

A.1 NMR-Spektren

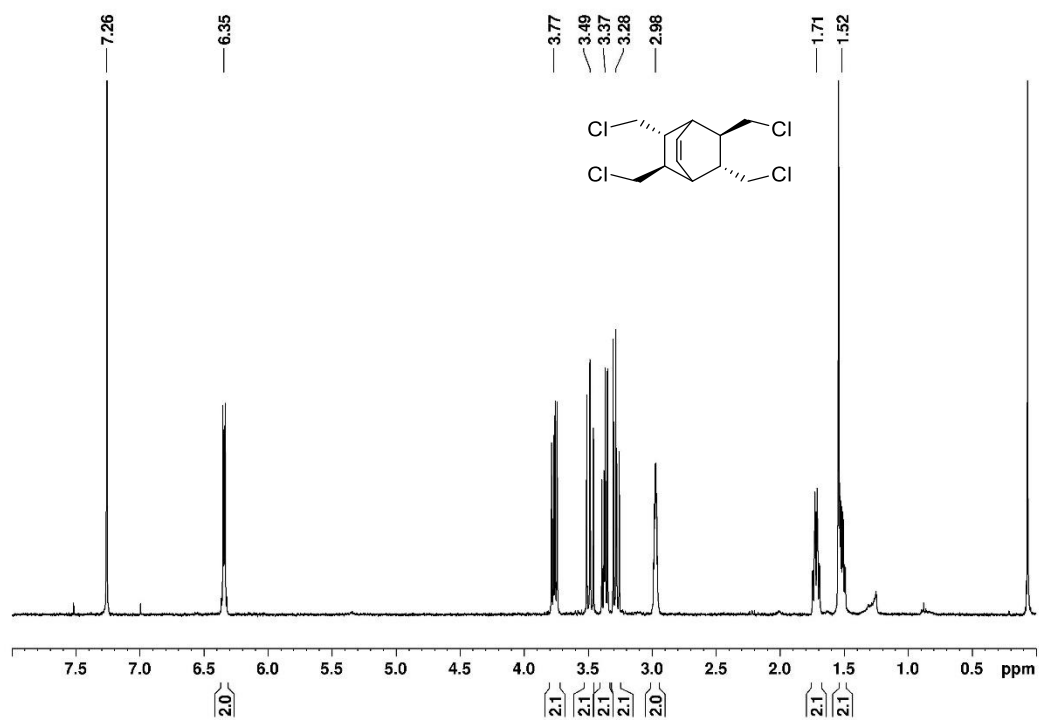


Abbildung 64. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **92** in CDCl_3 .

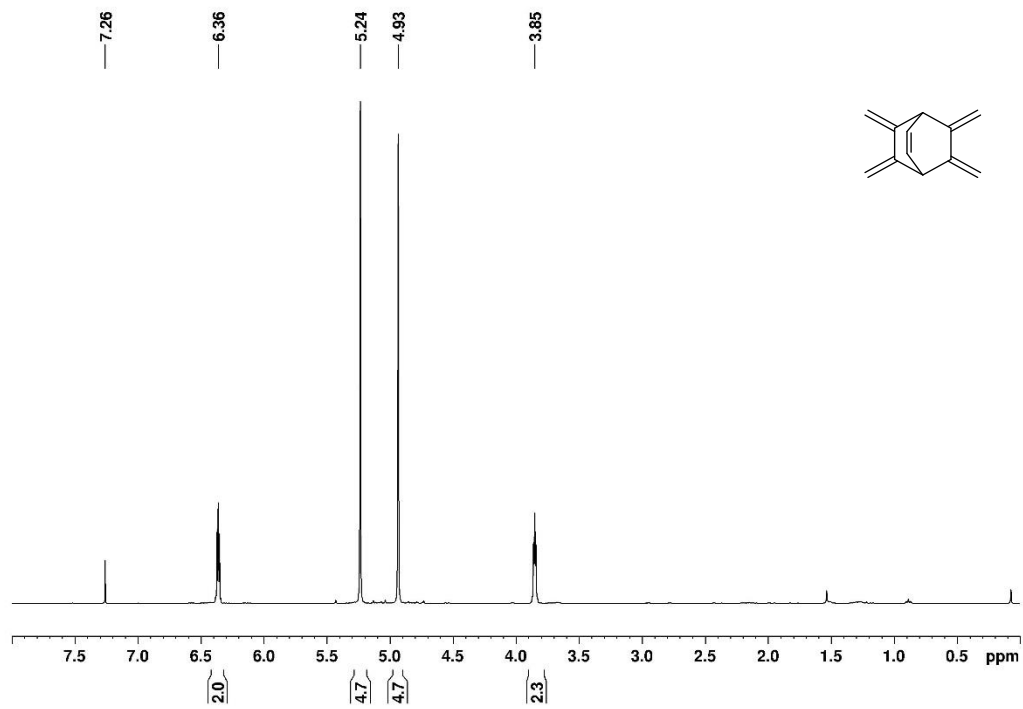


Abbildung 65. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **4** in CDCl_3 .

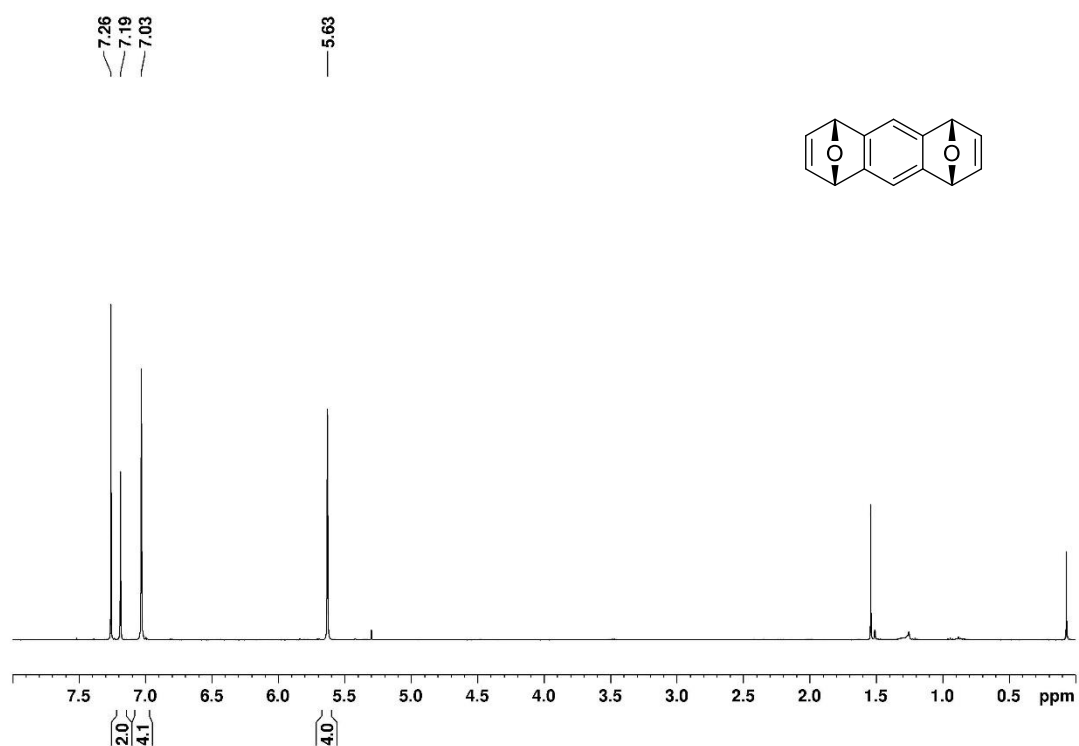


Abbildung 66. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von 30a in CDCl_3 .

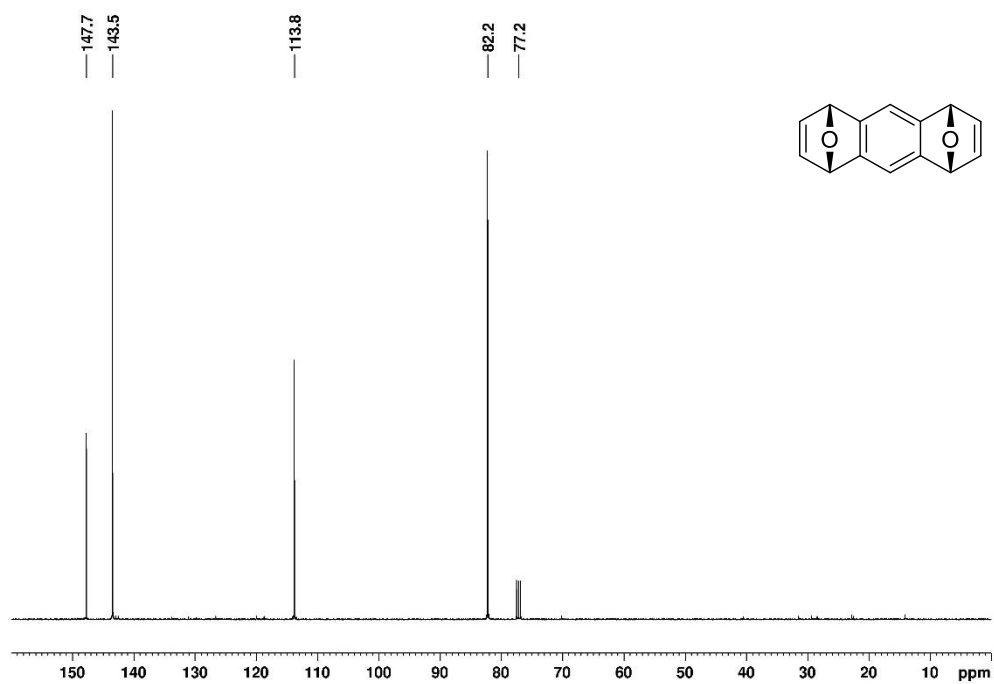


Abbildung 67. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von 30a in CDCl_3 .

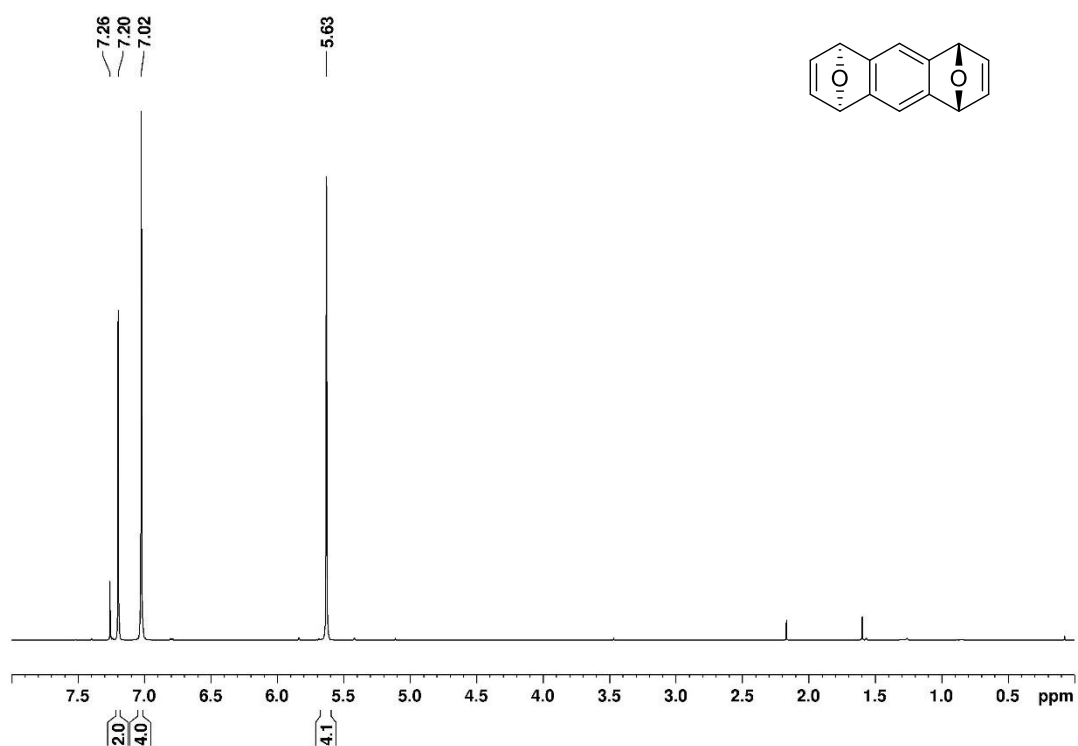


Abbildung 68. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **30b** in CDCl_3 .

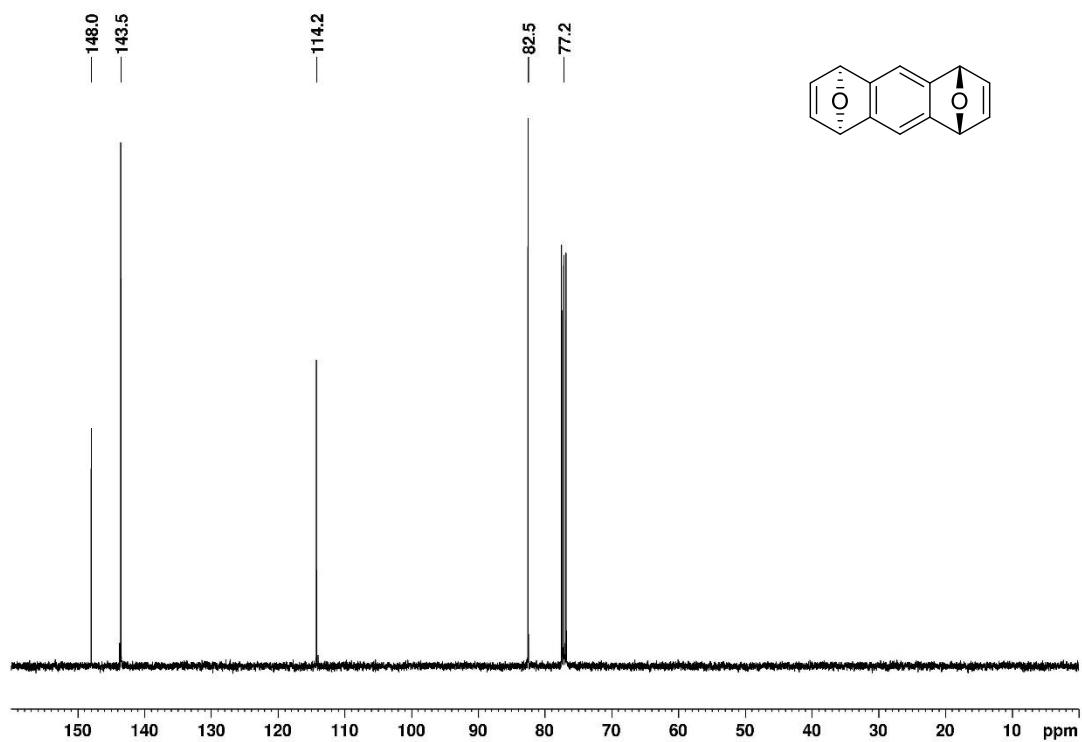


Abbildung 69. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **30b** in CDCl_3 .

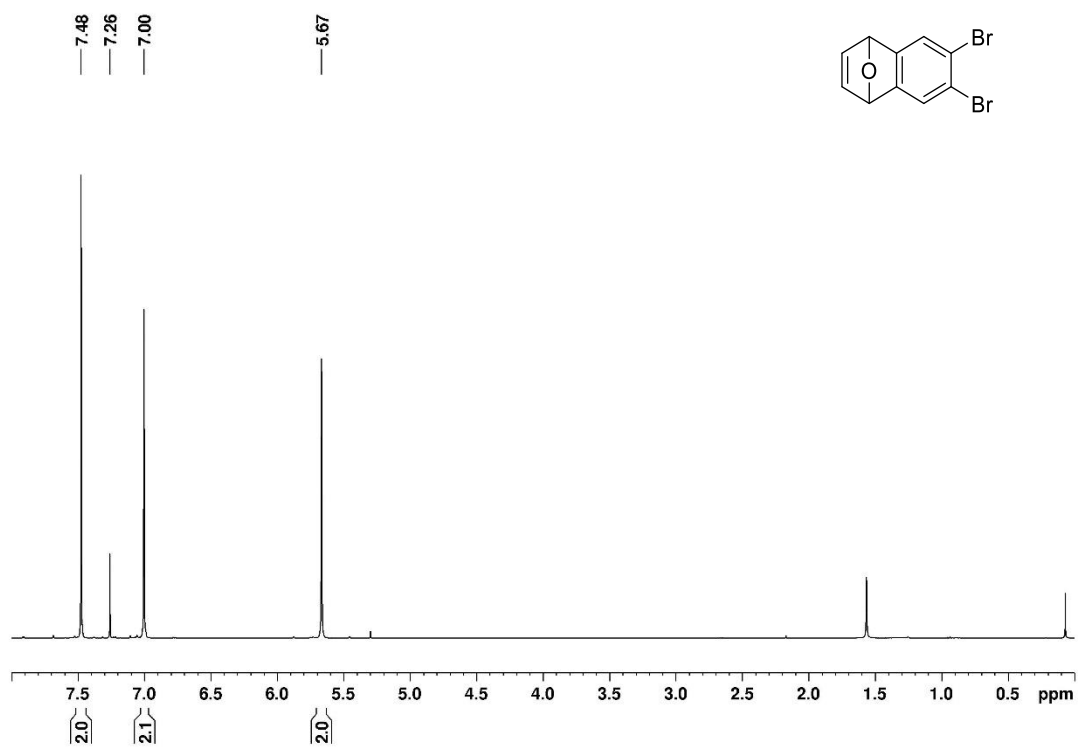


Abbildung 70. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **93** in CDCl_3 .

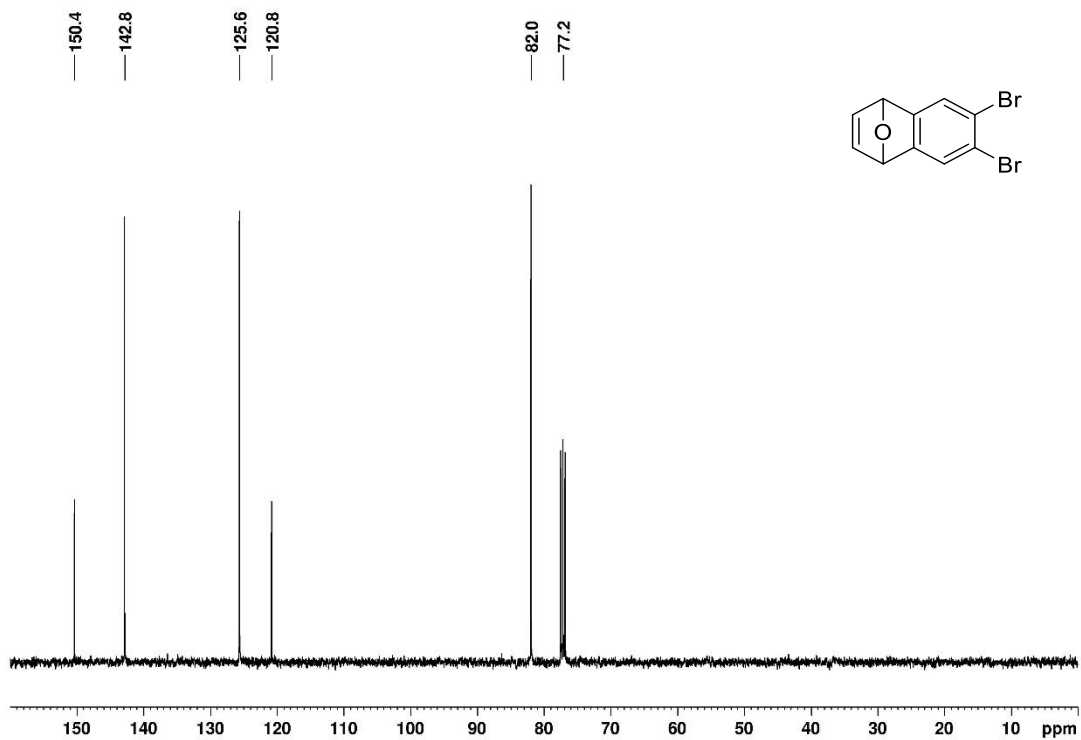


Abbildung 71. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **93** in CDCl_3 .

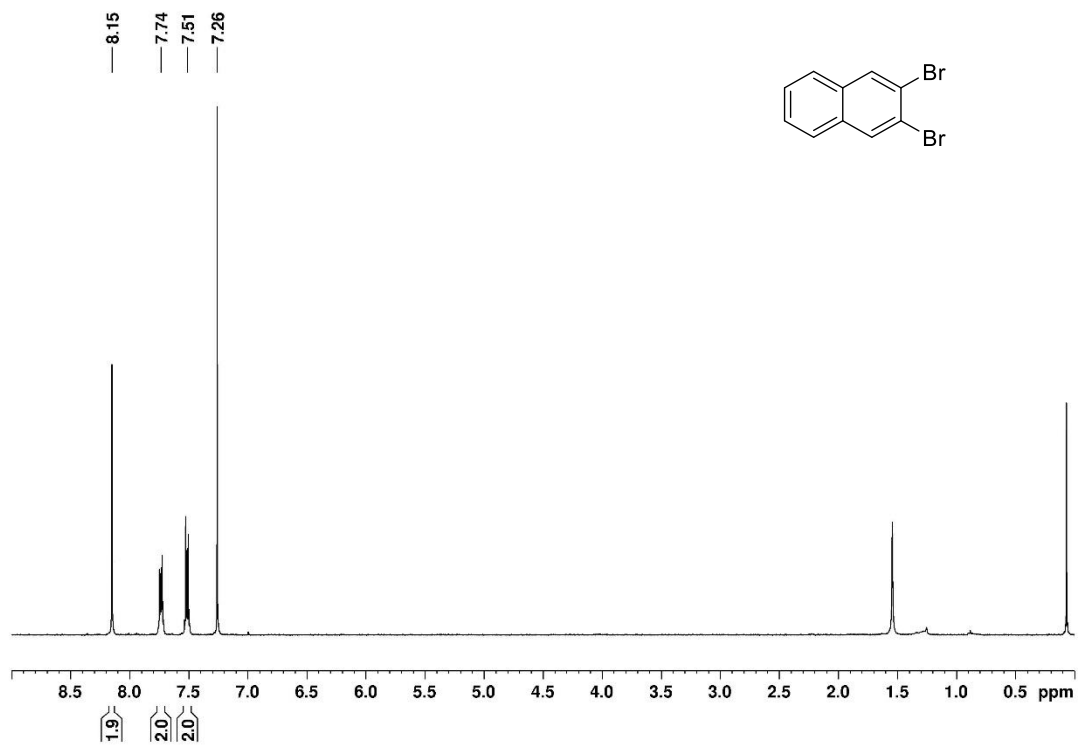


Abbildung 72. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **94** in CDCl_3 .

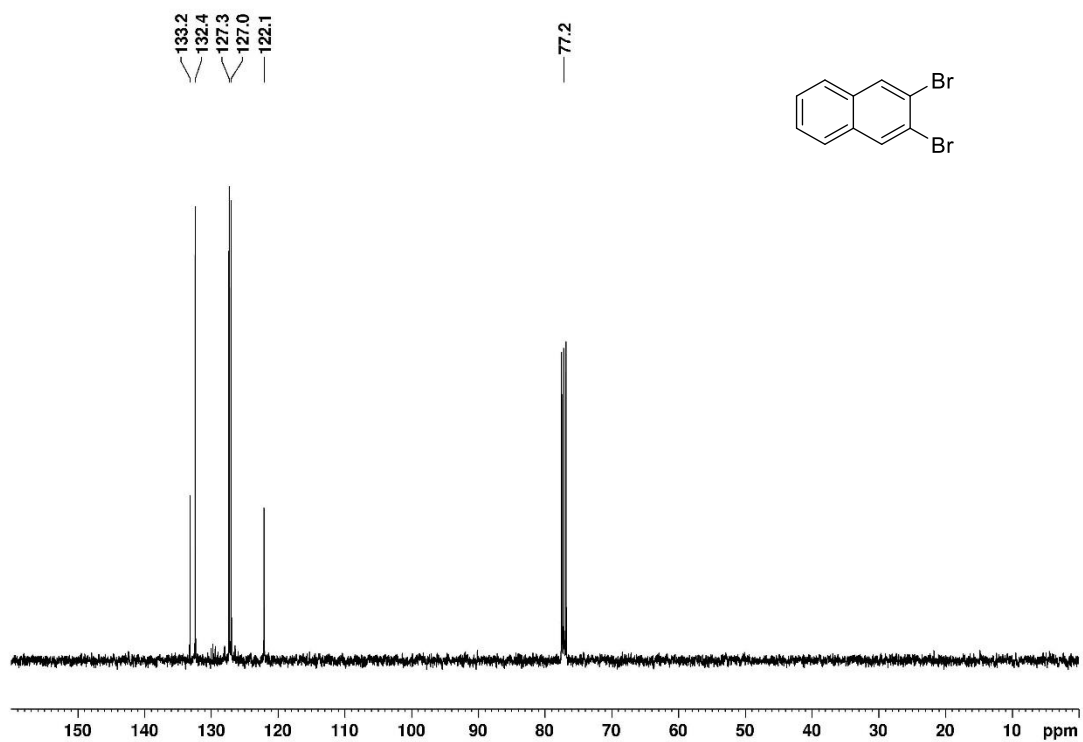


Abbildung 73. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **94** in CDCl_3 .

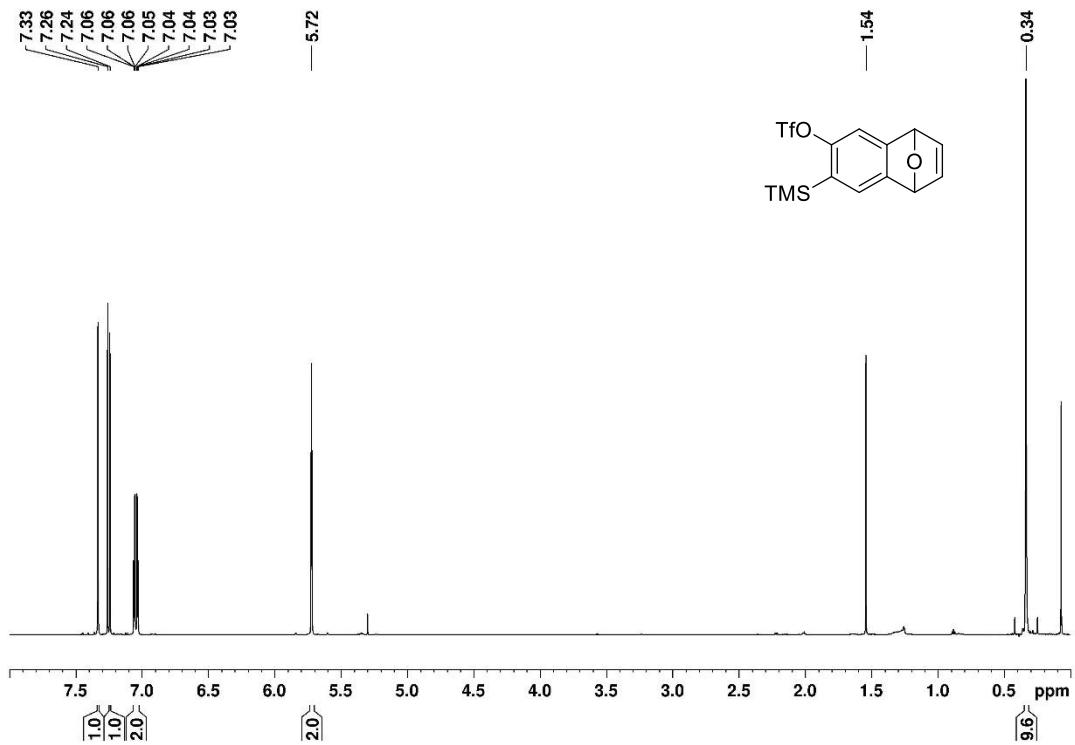


Abbildung 74. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **96** in CDCl_3 .

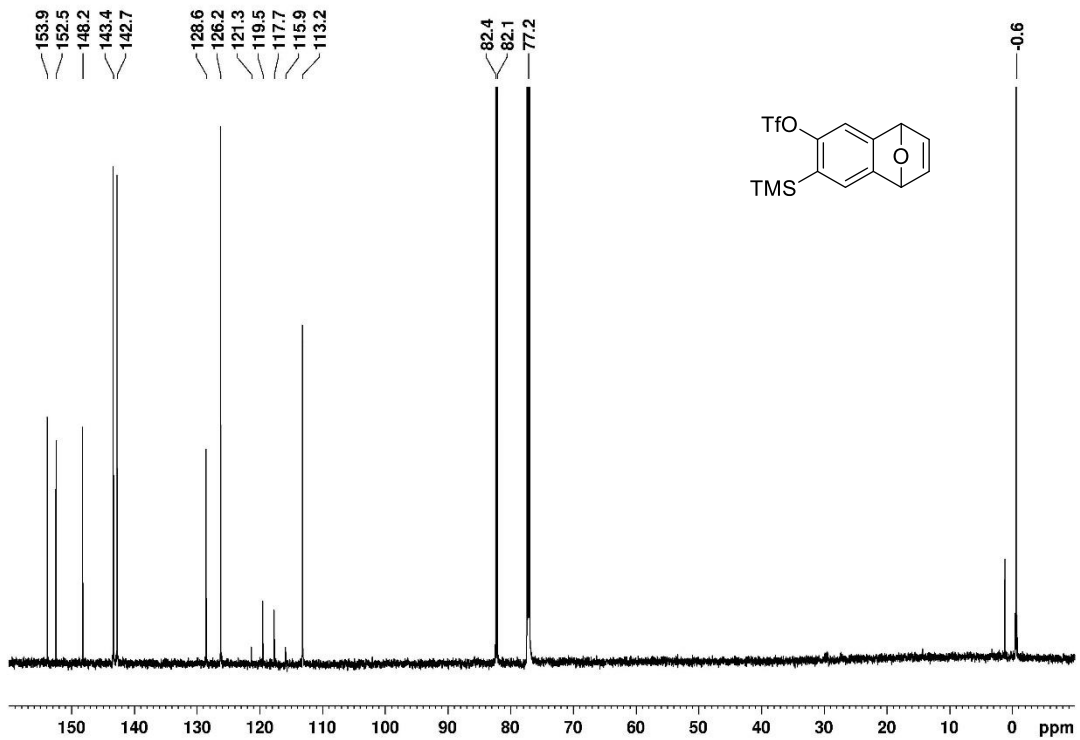


Abbildung 75. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **96** in CDCl_3 .

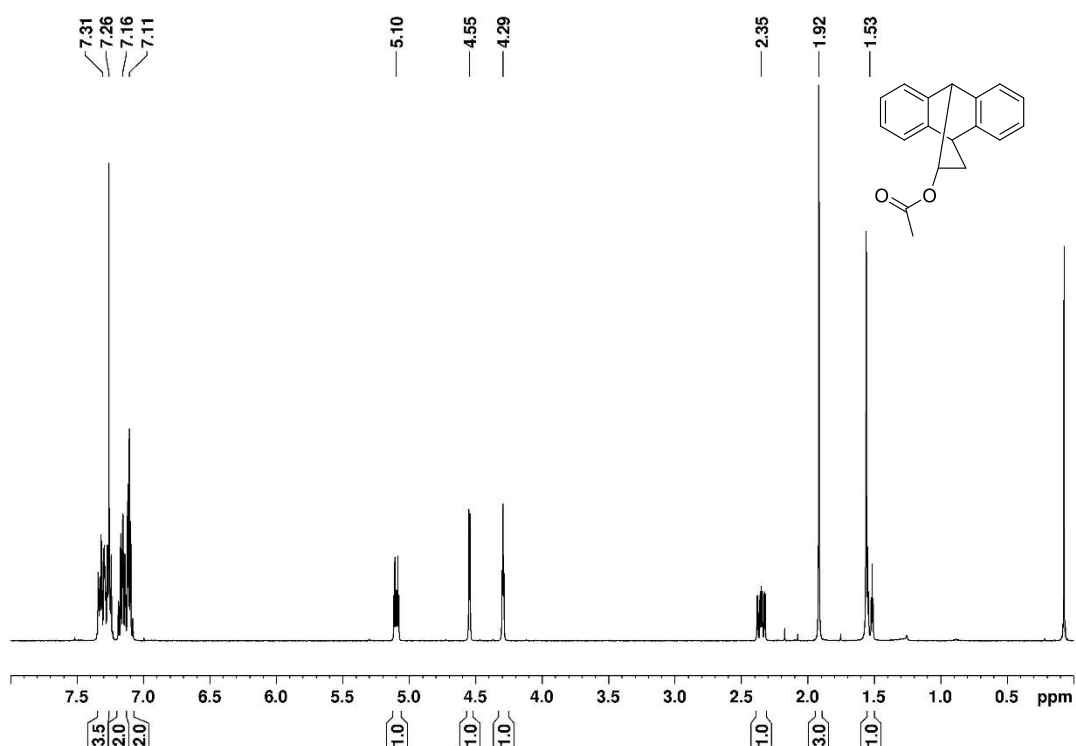


Abbildung 76. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **98** in CDCl_3 .

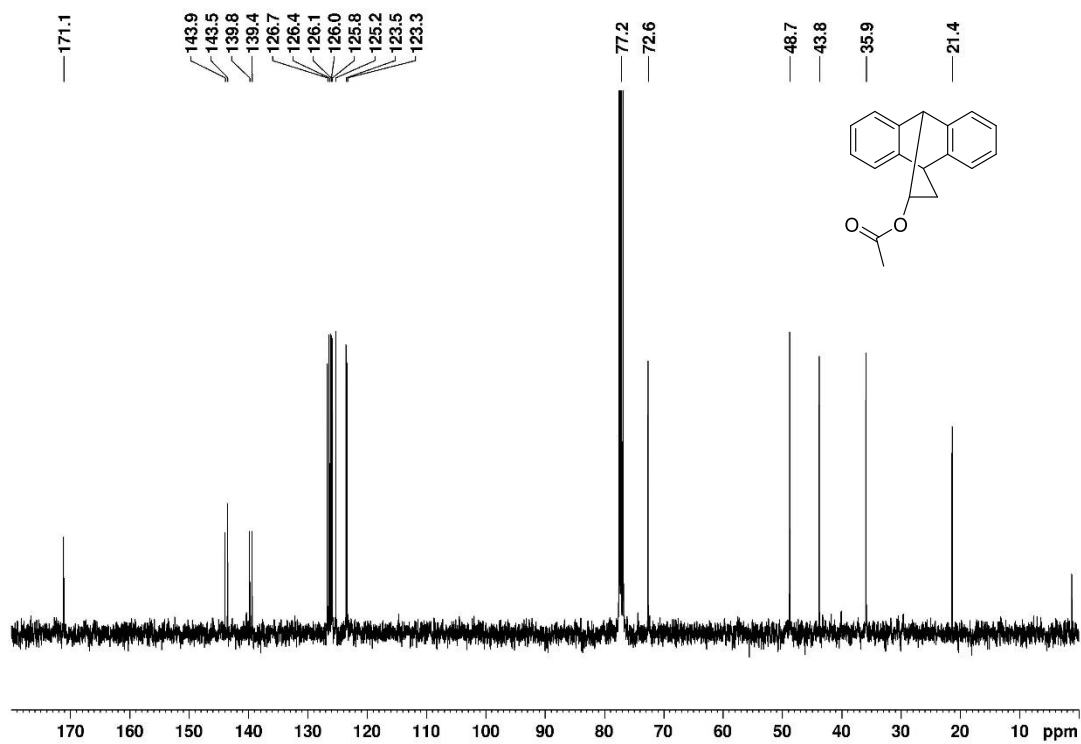


Abbildung 77. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **98** in CDCl_3 .

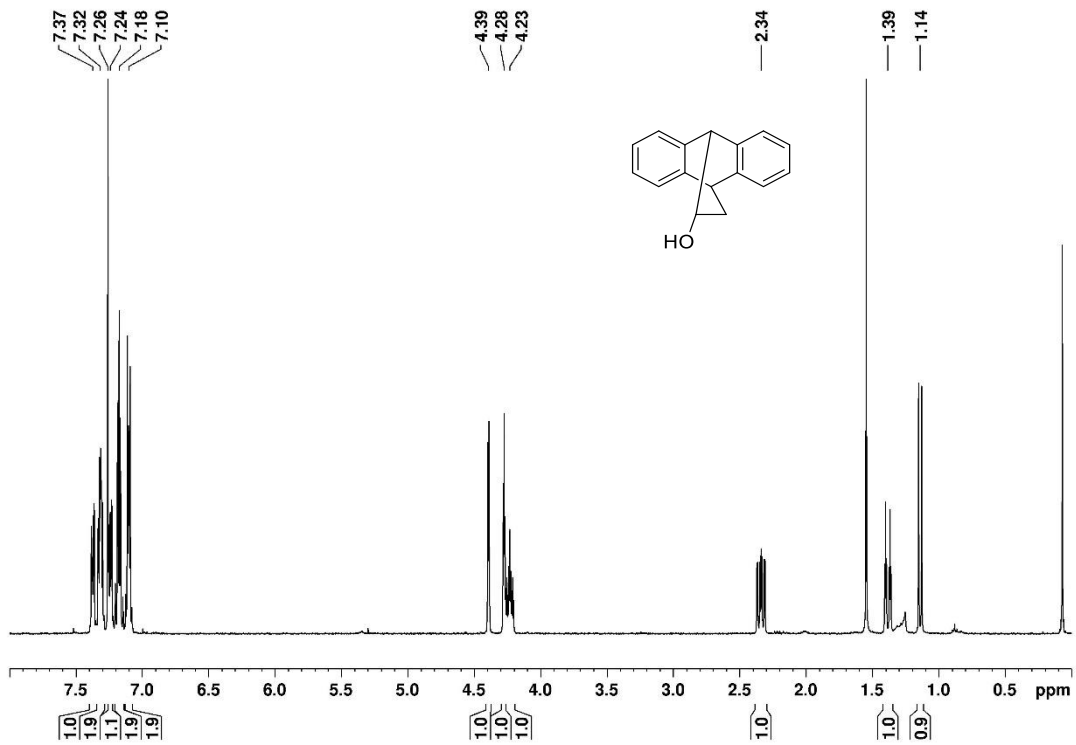


Abbildung 78. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **99** in CDCl₃.

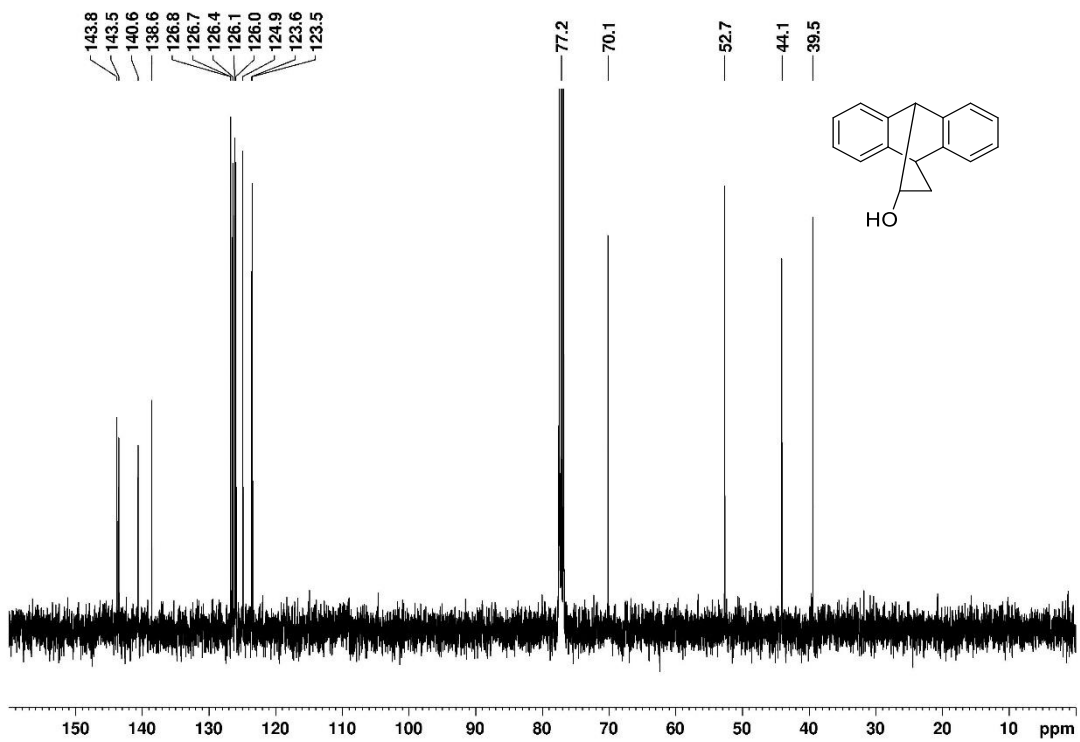


Abbildung 79. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **99** in CDCl₃.

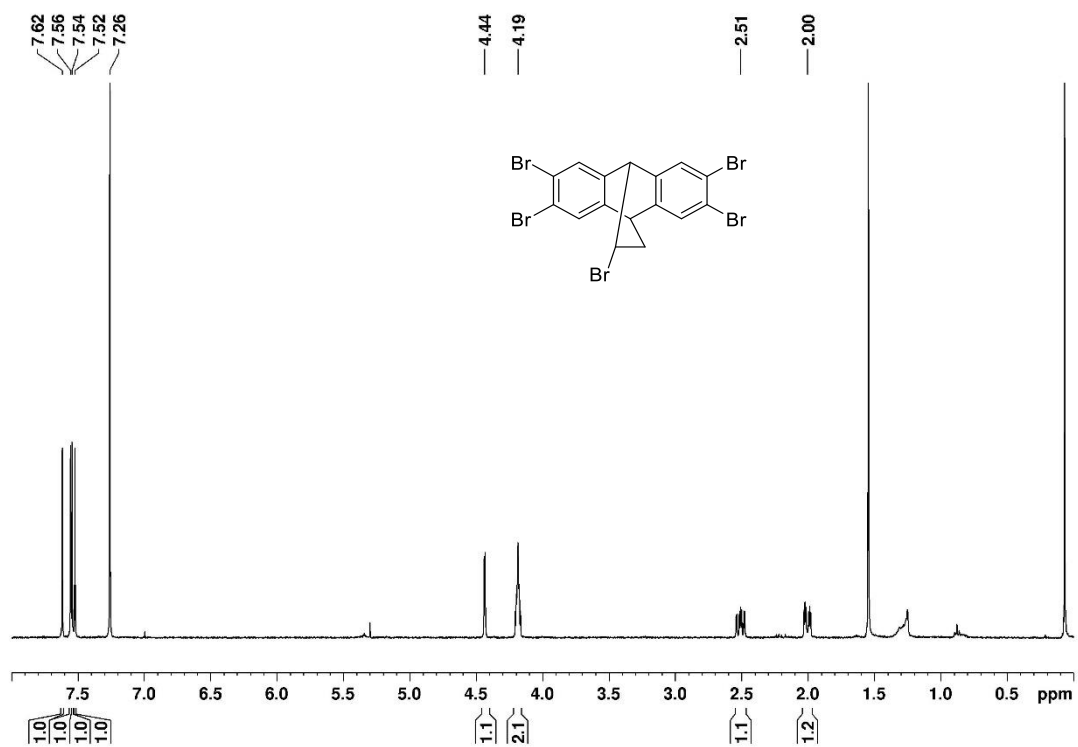


Abbildung 80. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **100** in CDCl_3 .

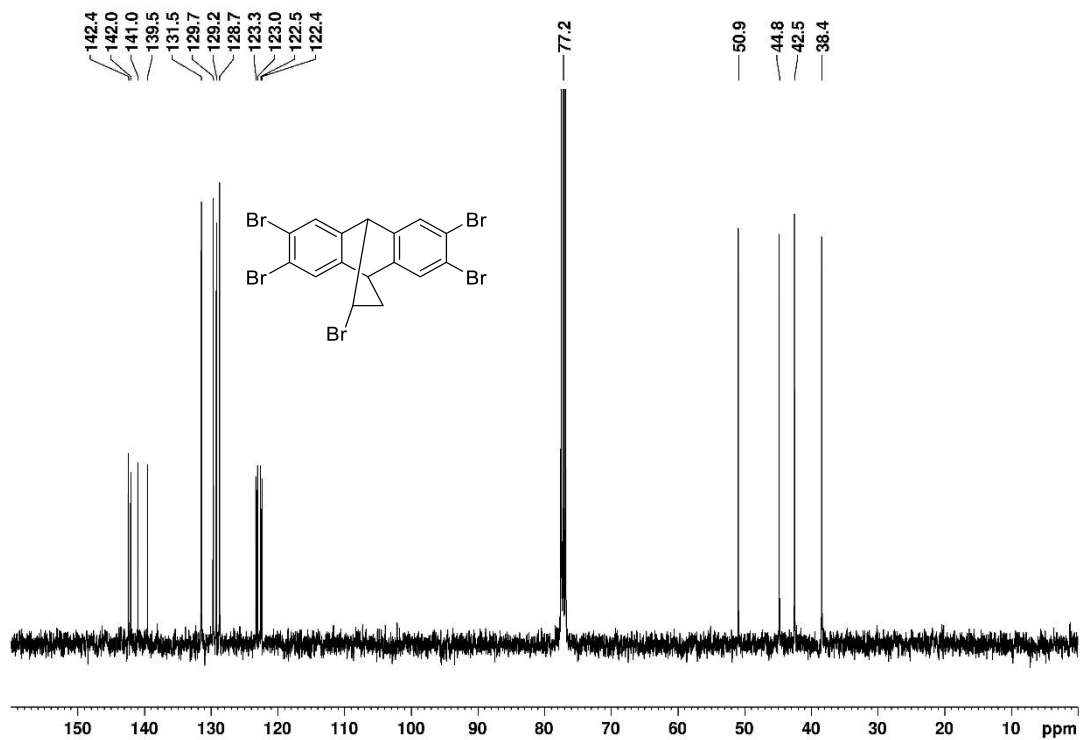


Abbildung 81. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **100** in CDCl_3 .

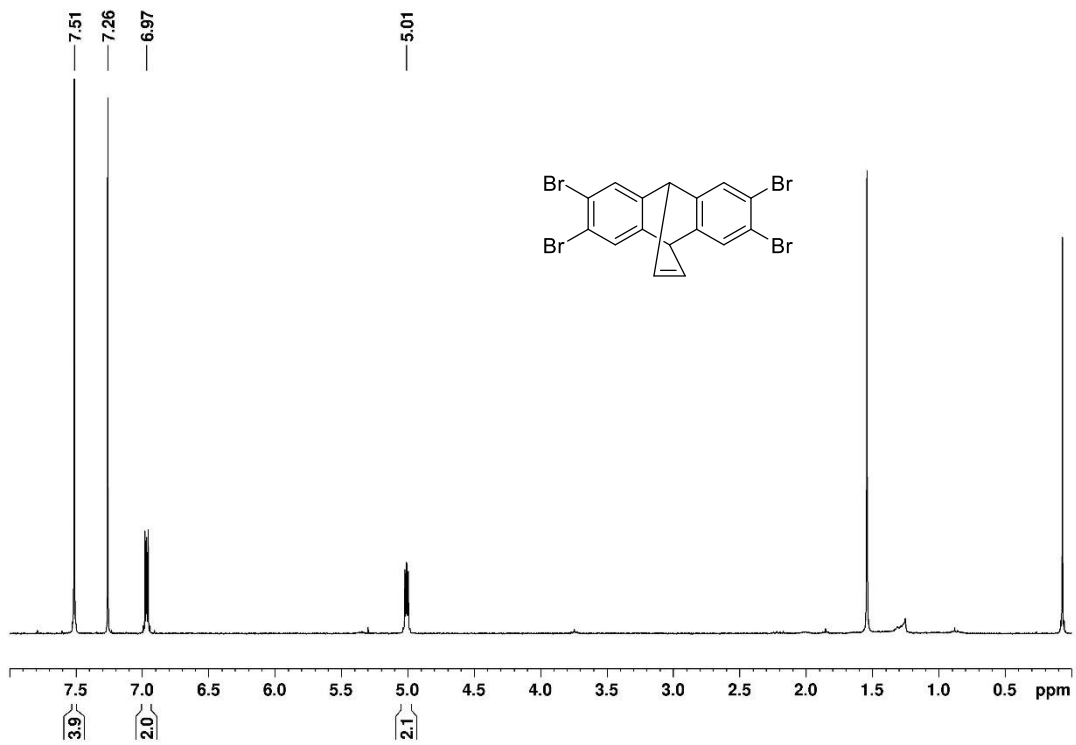


Abbildung 82. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **77** in CDCl_3 .

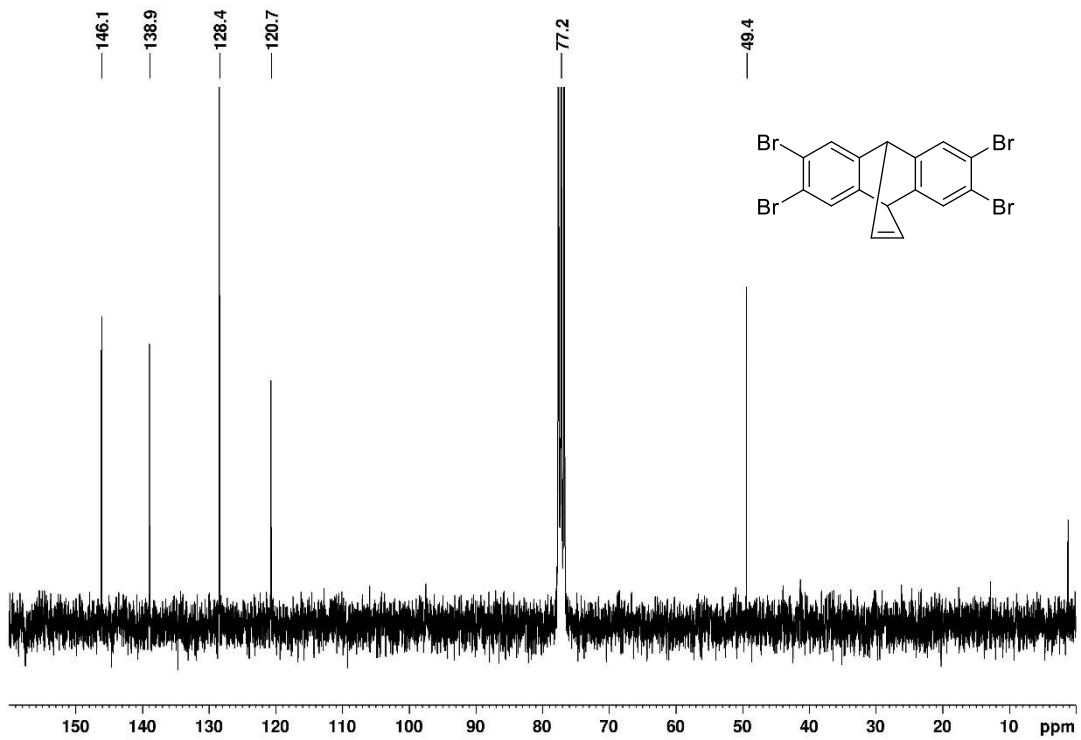


Abbildung 83. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **77** in CDCl_3 .

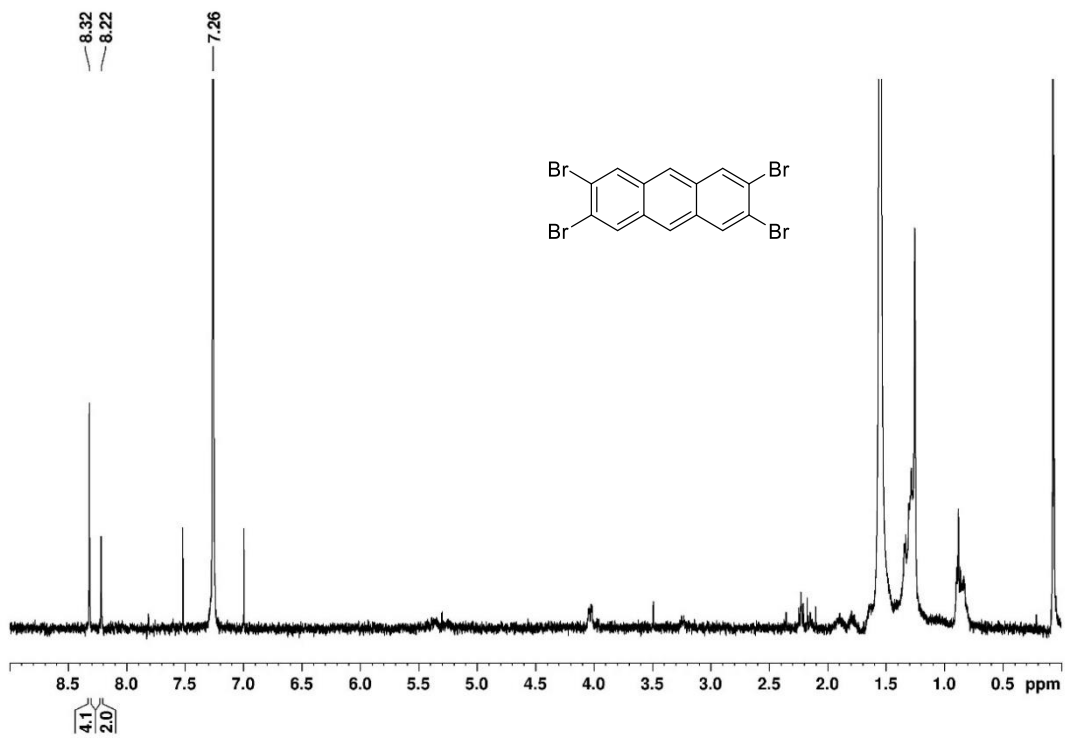


Abbildung 84. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **102** in CDCl₃.

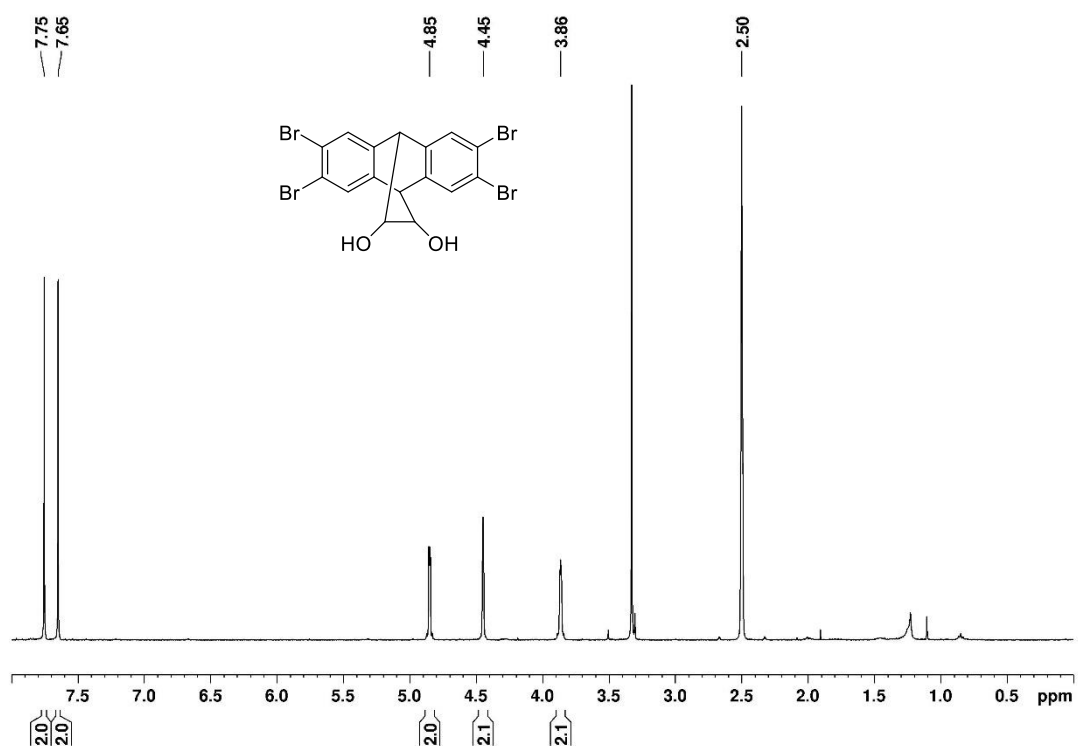


Abbildung 85. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **103** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

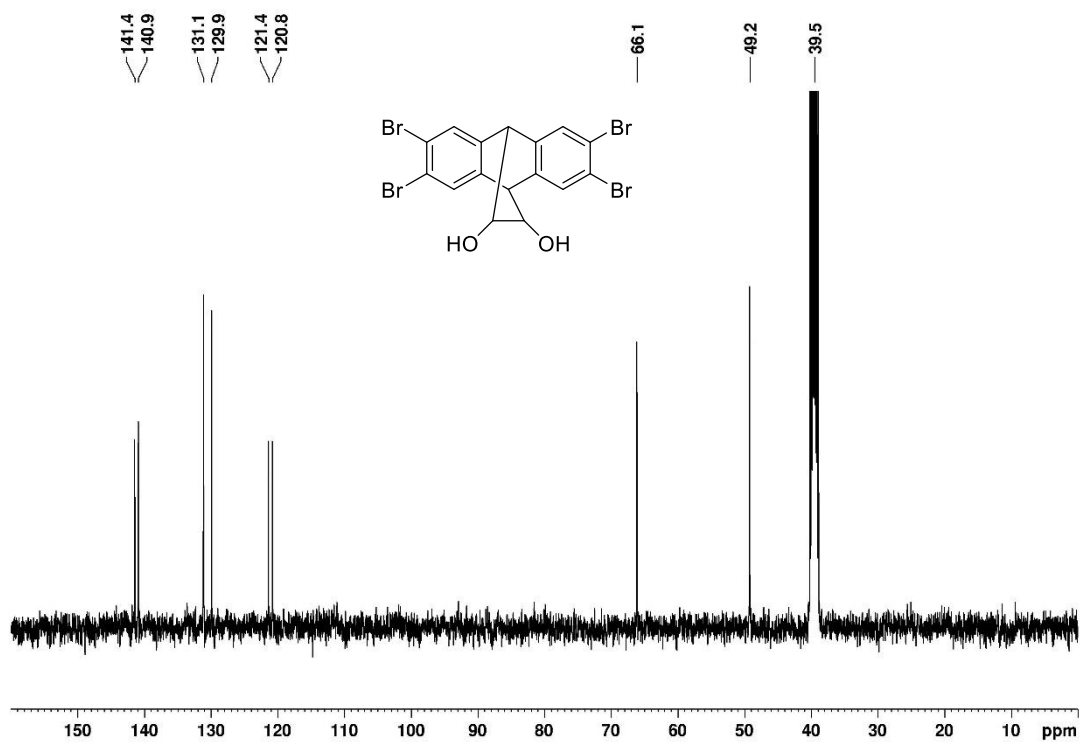


Abbildung 86. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **103** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

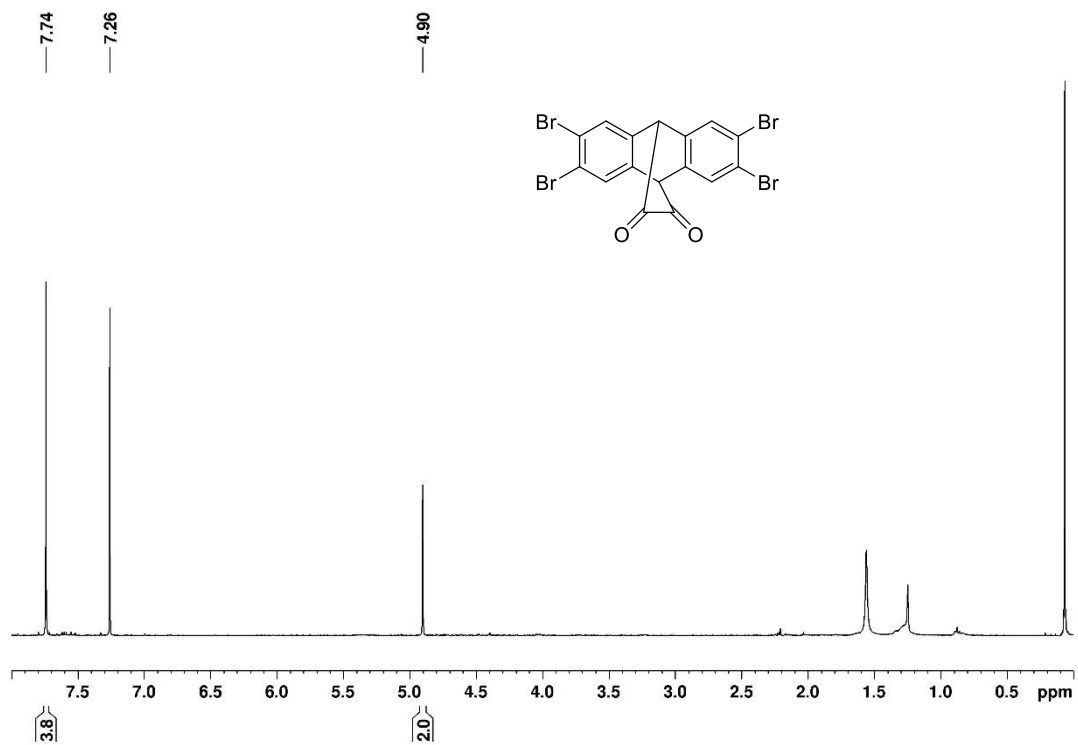


Abbildung 87. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **104** in CDCl_3 .

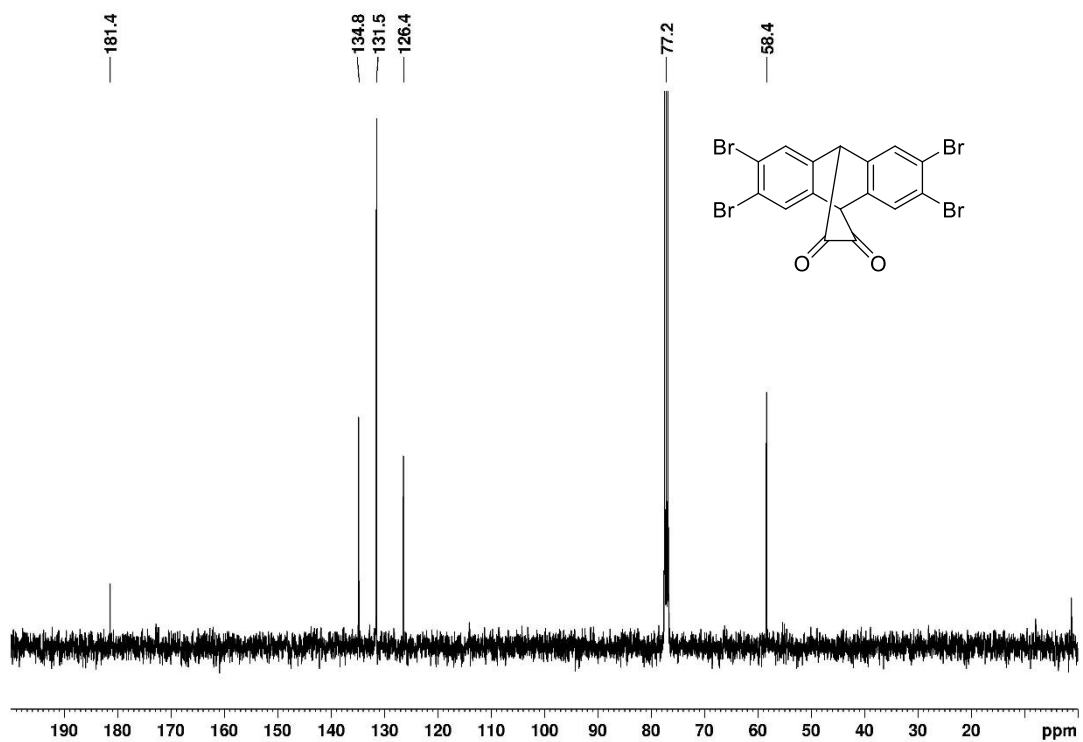


Abbildung 88. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **104** in CDCl_3 .

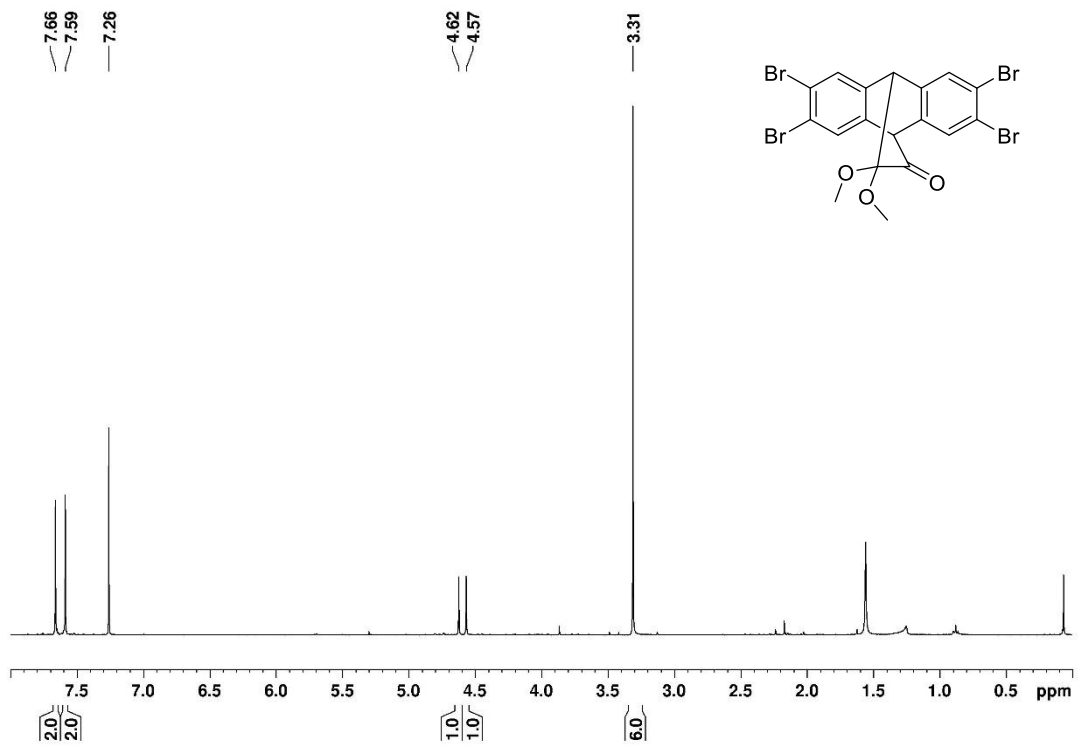


Abbildung 89. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **105** in CDCl_3 .

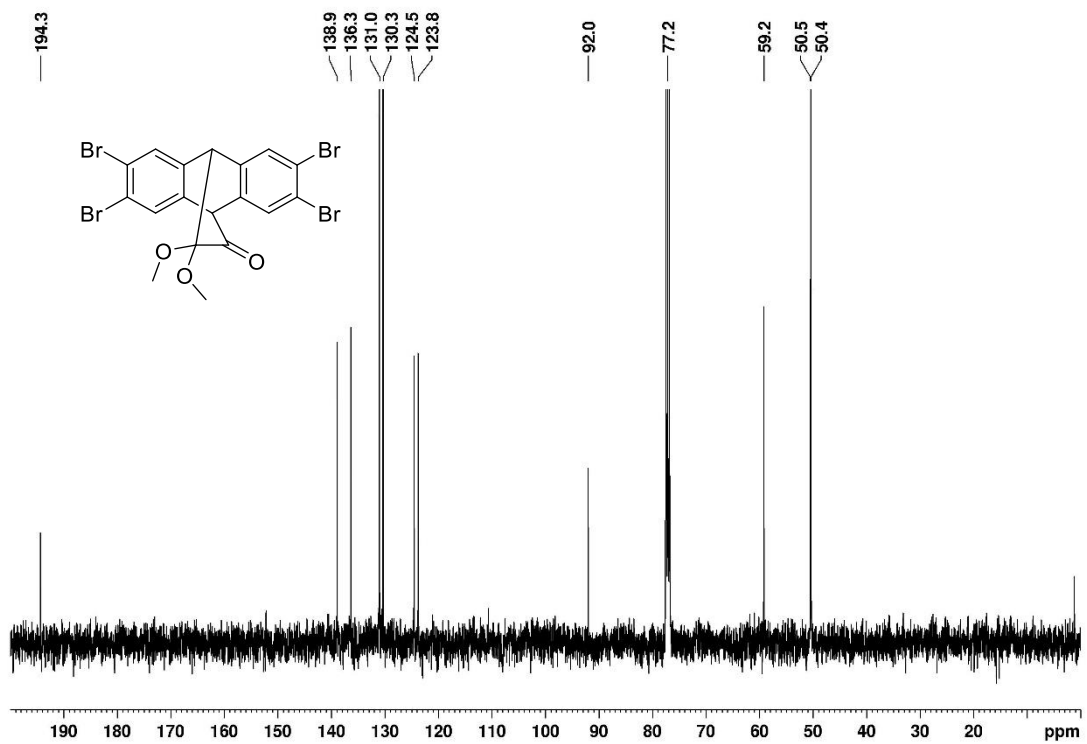


Abbildung 90. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **105** in CDCl_3 .

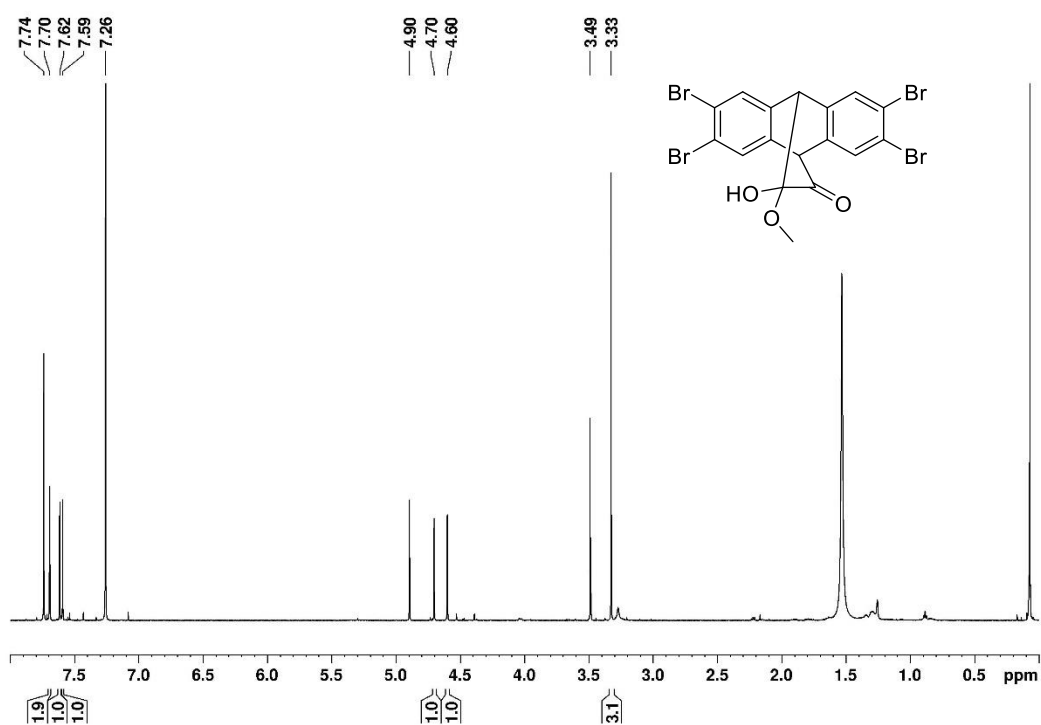


Abbildung 91. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **107** in CDCl_3 . Die Signale bei 4.90 und 7.74 ppm sind auf Rückstände von **104** zurückzuführen. Das Signal bei 3.49 ppm ist auf Rückstände von MeOH zurückzuführen.

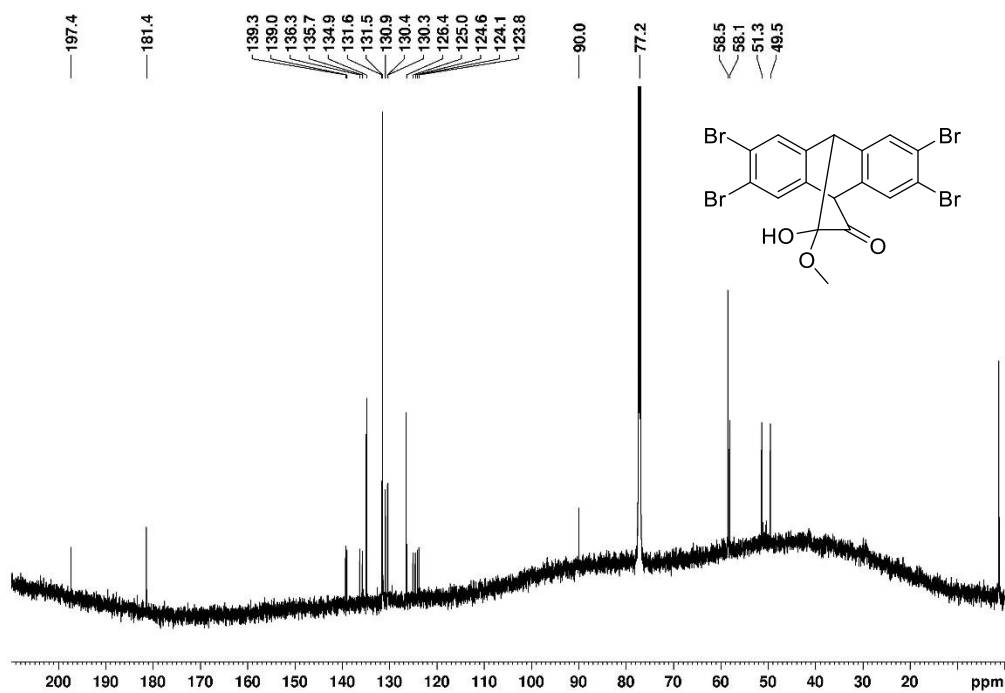


Abbildung 92. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **107** in CDCl_3 . Die Signale bei 58.5, 126.4, 131.5, 134.9 und 181.4 ppm sind auf Rückstände von **104** zurückzuführen.

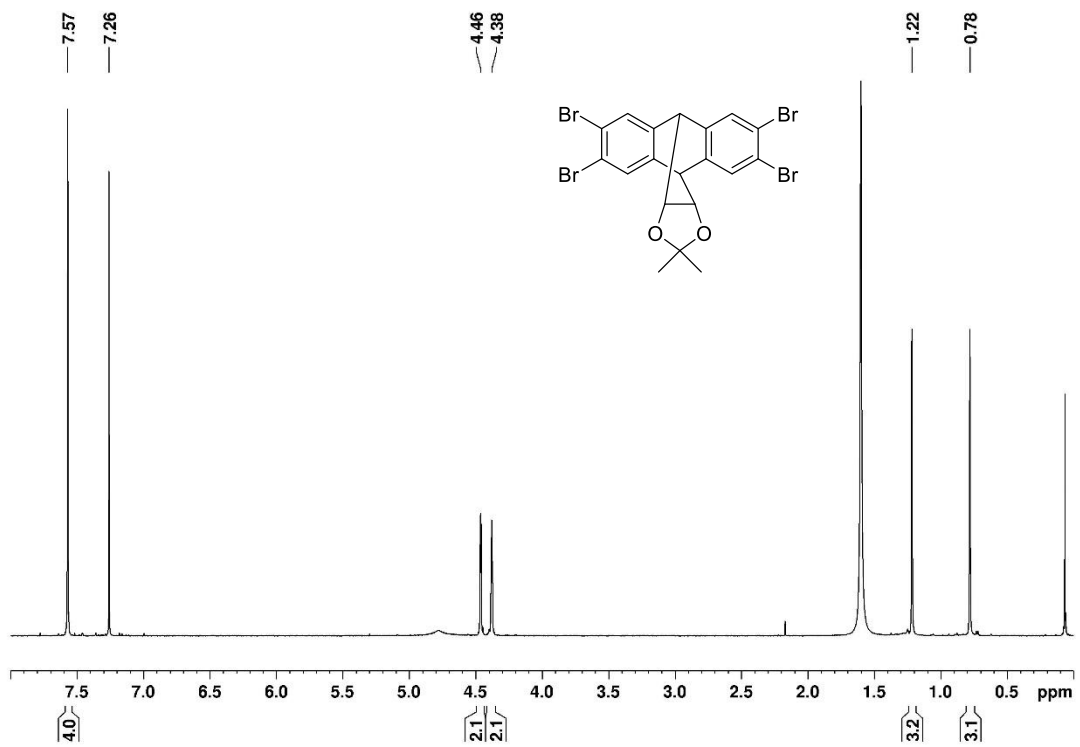


Abbildung 93. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **115** in CDCl₃.

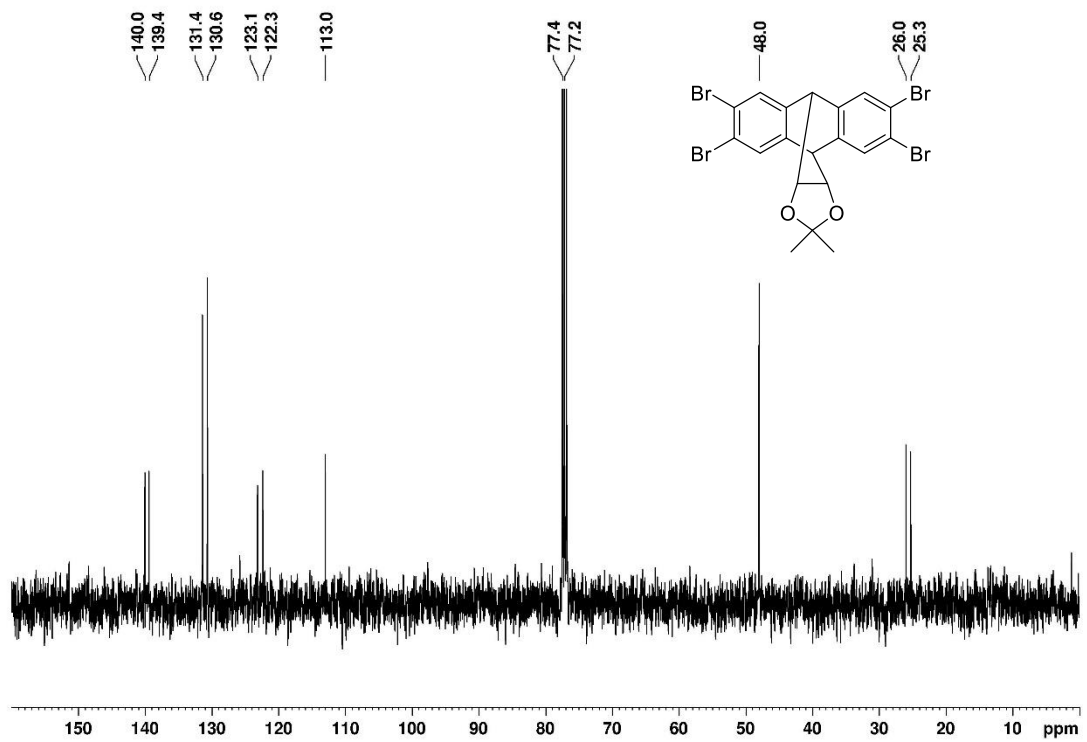


Abbildung 94. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **115** in CDCl₃.

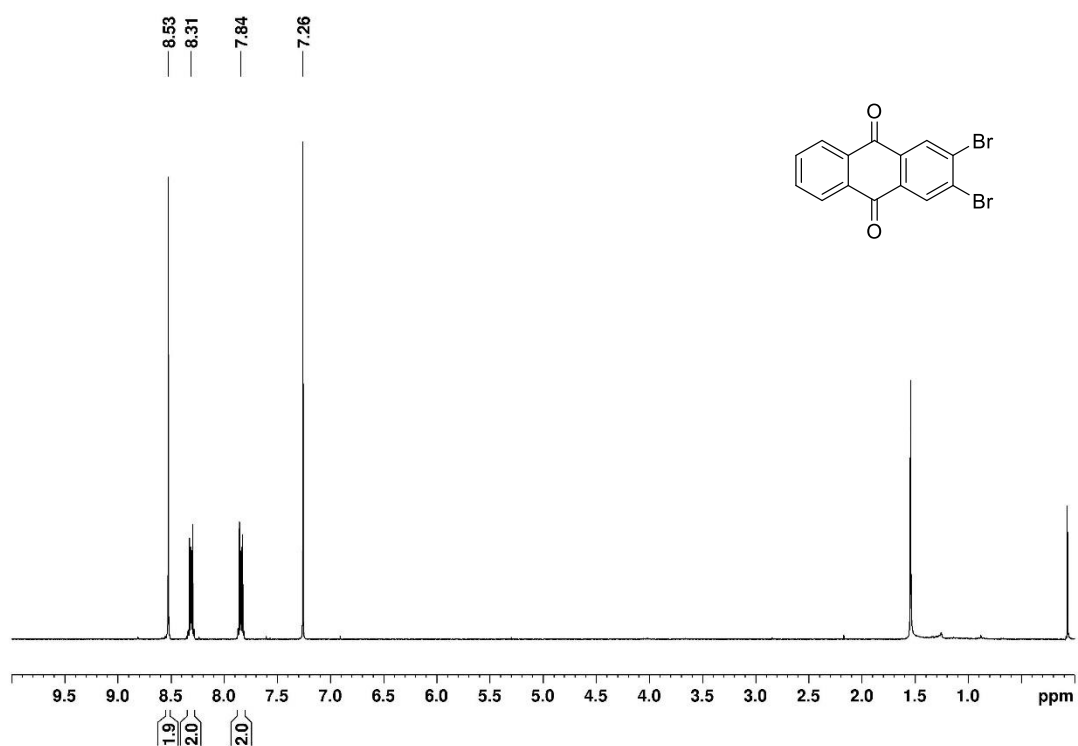


Abbildung 95. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **119** in CDCl_3 .

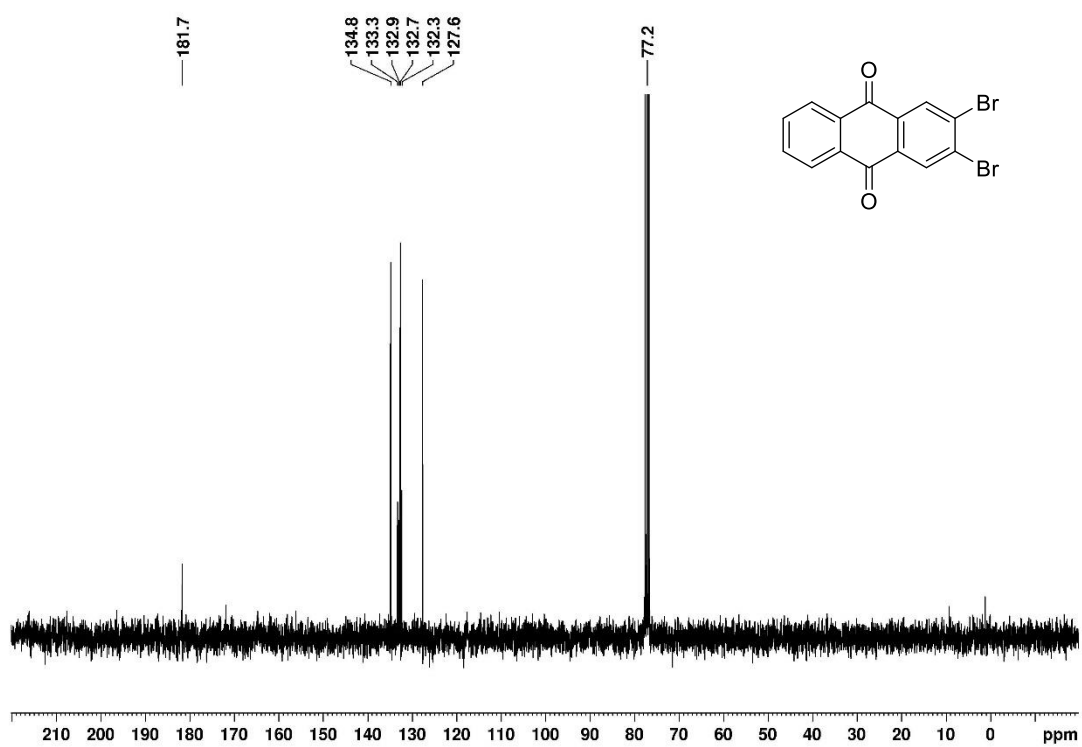
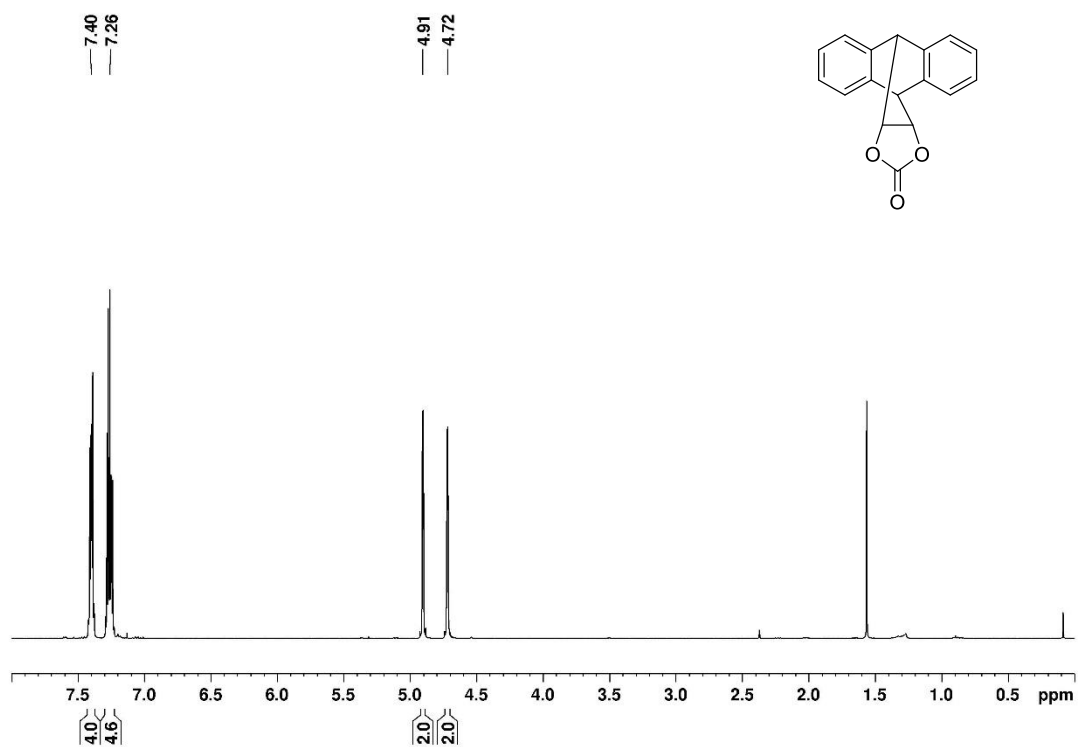
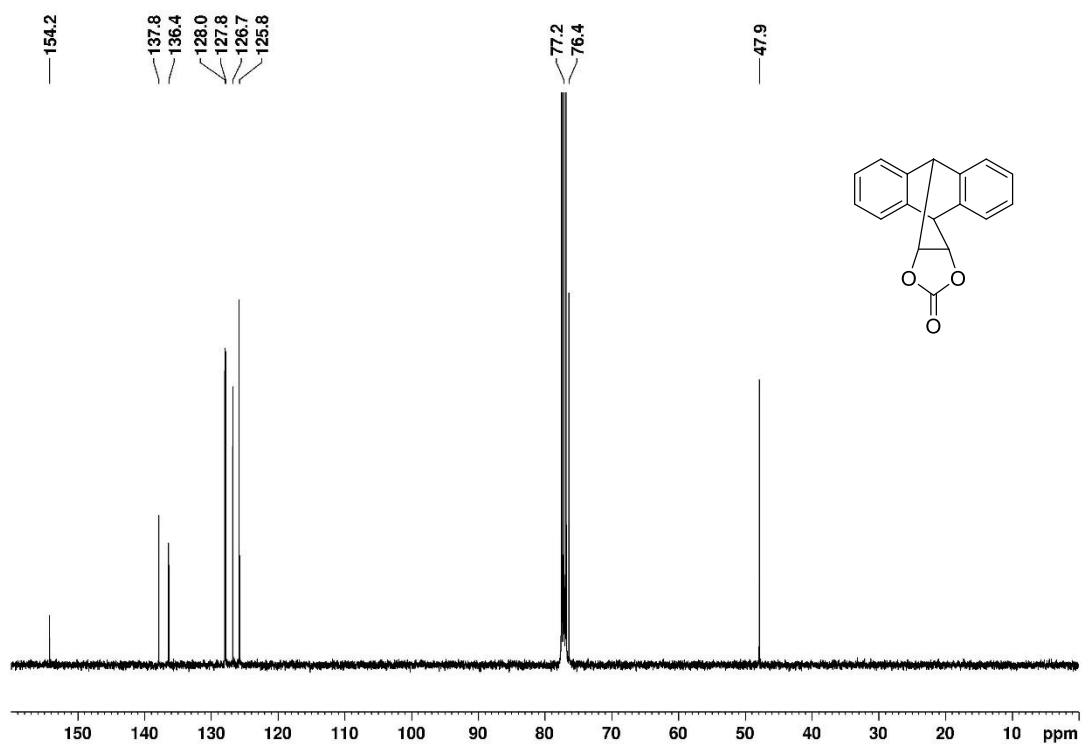


Abbildung 96. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **119** in CDCl_3 .

Abbildung 97. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **121** in CDCl₃.Abbildung 98. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **121** in CDCl₃.

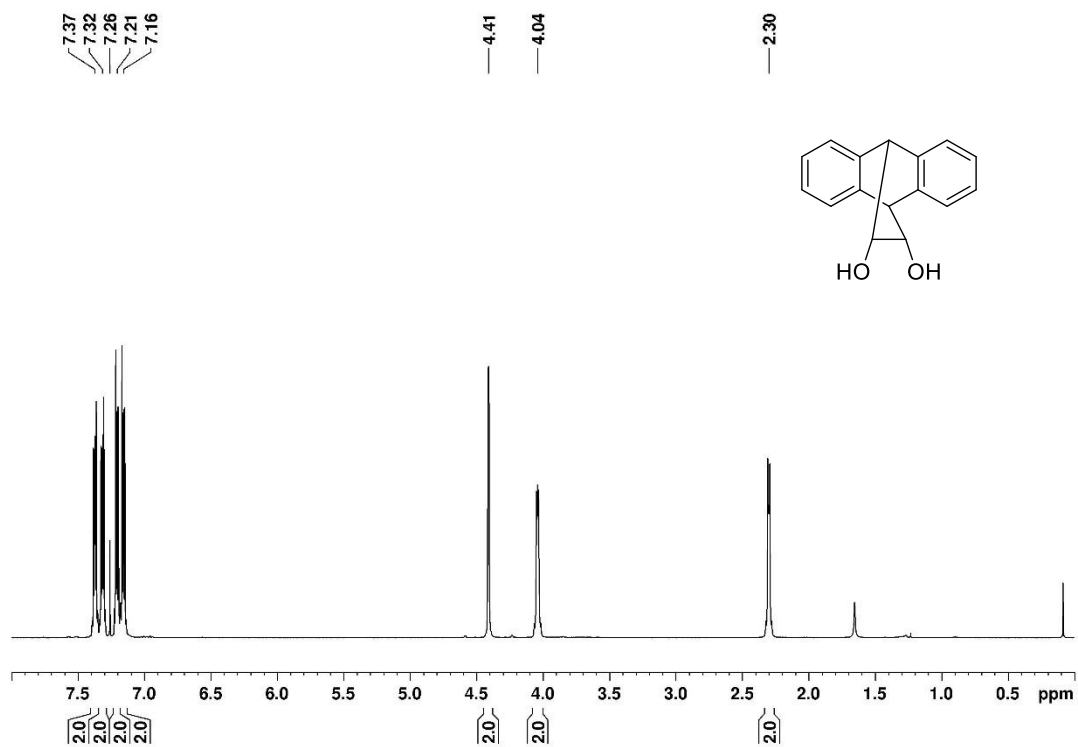


Abbildung 99. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **122** in CDCl₃.

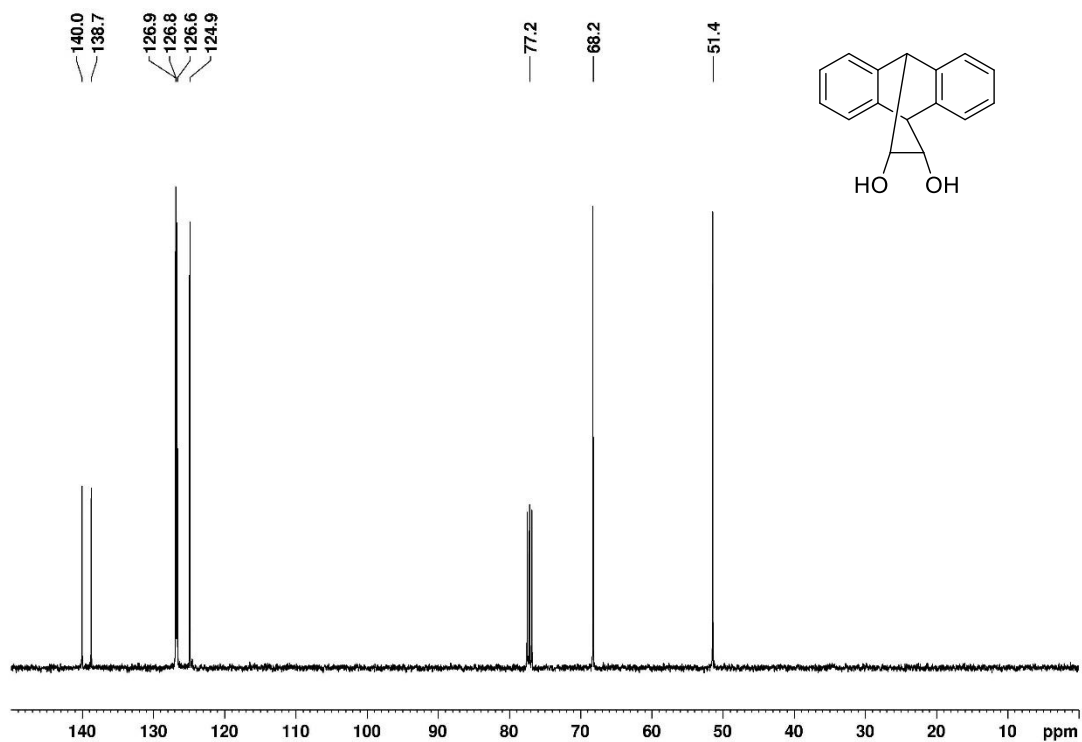


Abbildung 100. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **122** in CDCl₃.

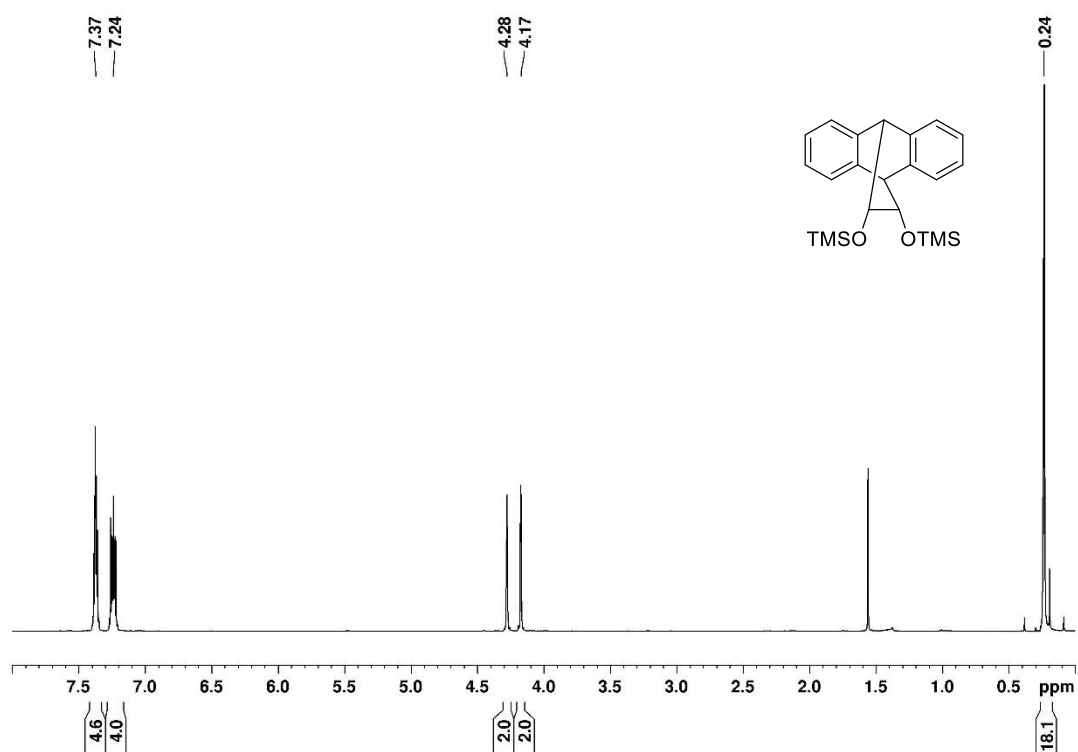


Abbildung 101. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **123** in CDCl₃.

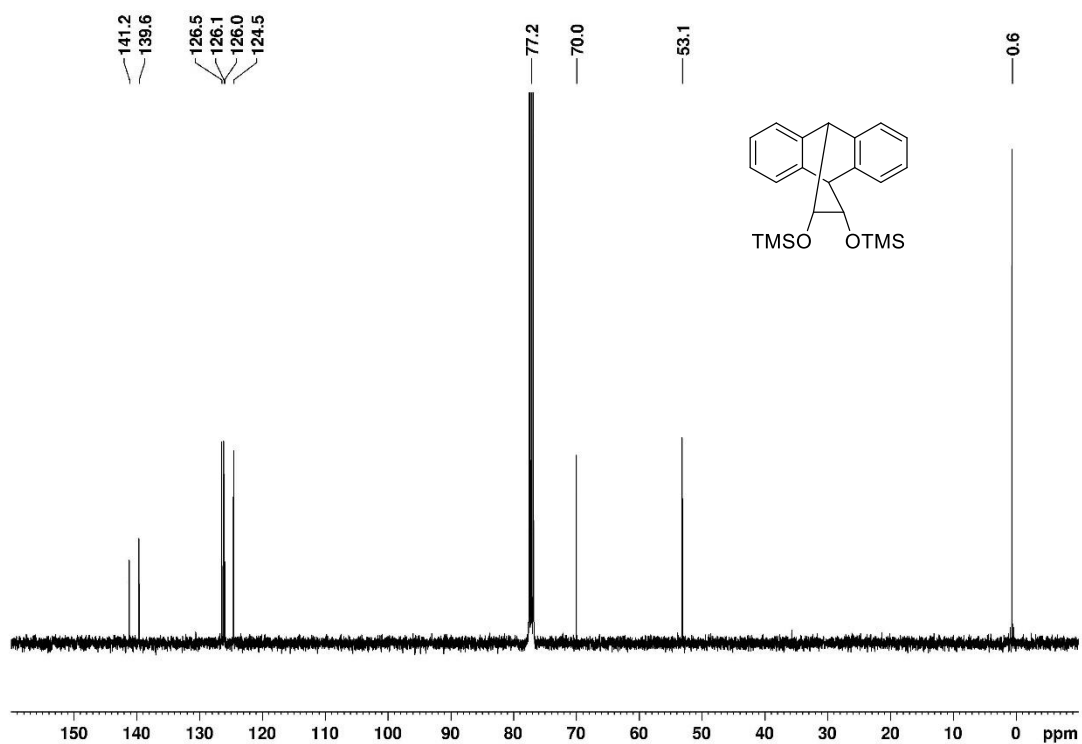


Abbildung 102. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **123** in CDCl₃.

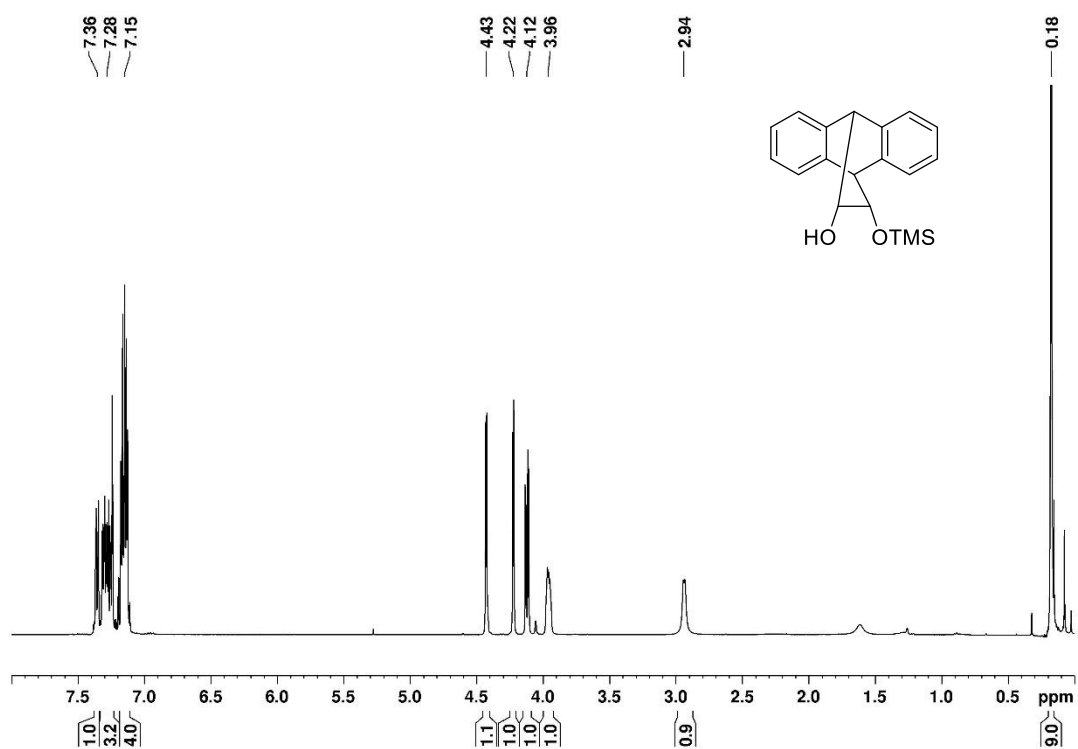


Abbildung 103. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **126** in CDCl_3 .

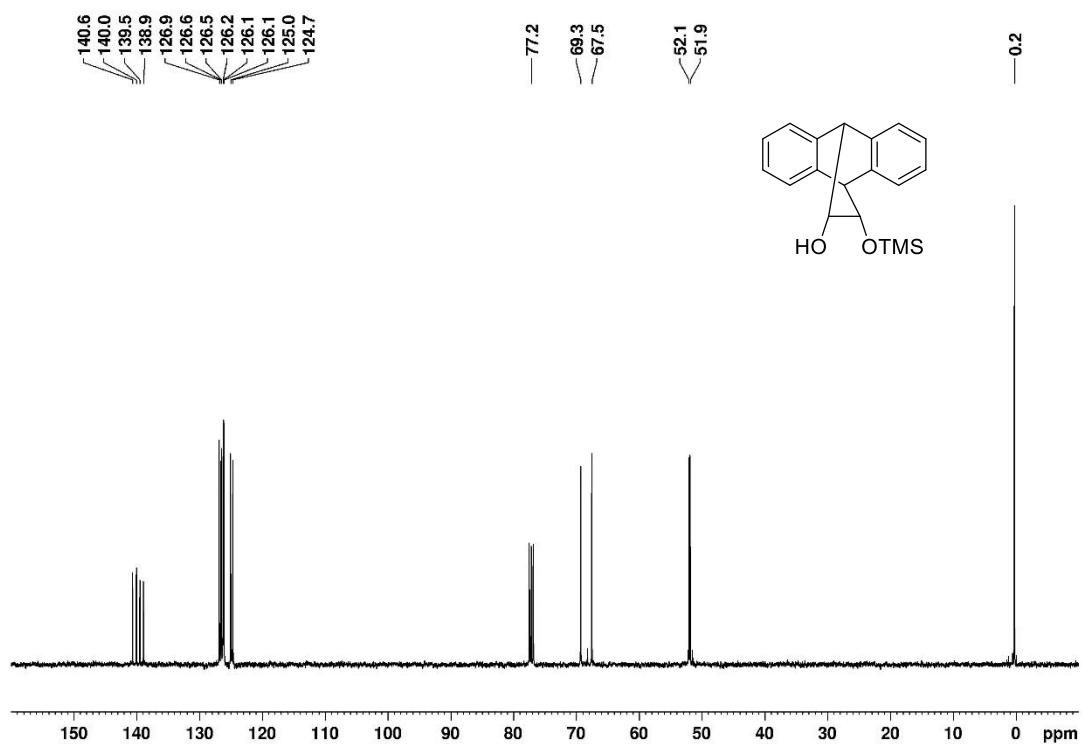


Abbildung 104. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **126** in CDCl_3 .

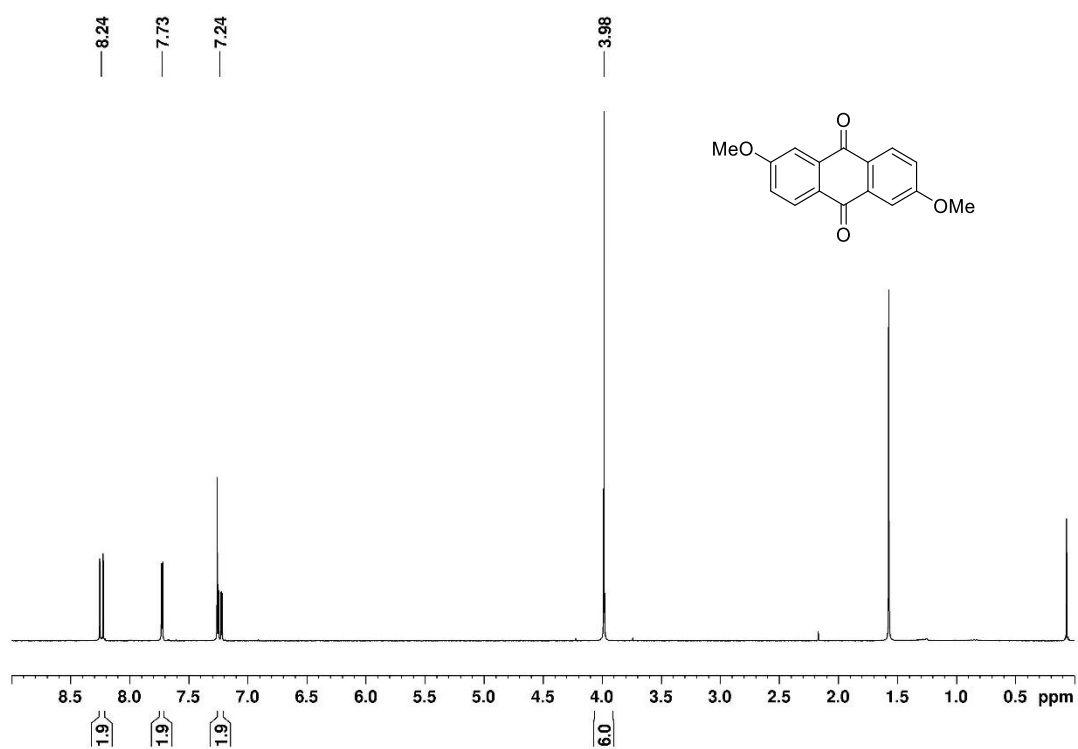


Abbildung 105. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **128** in CDCl_3 .

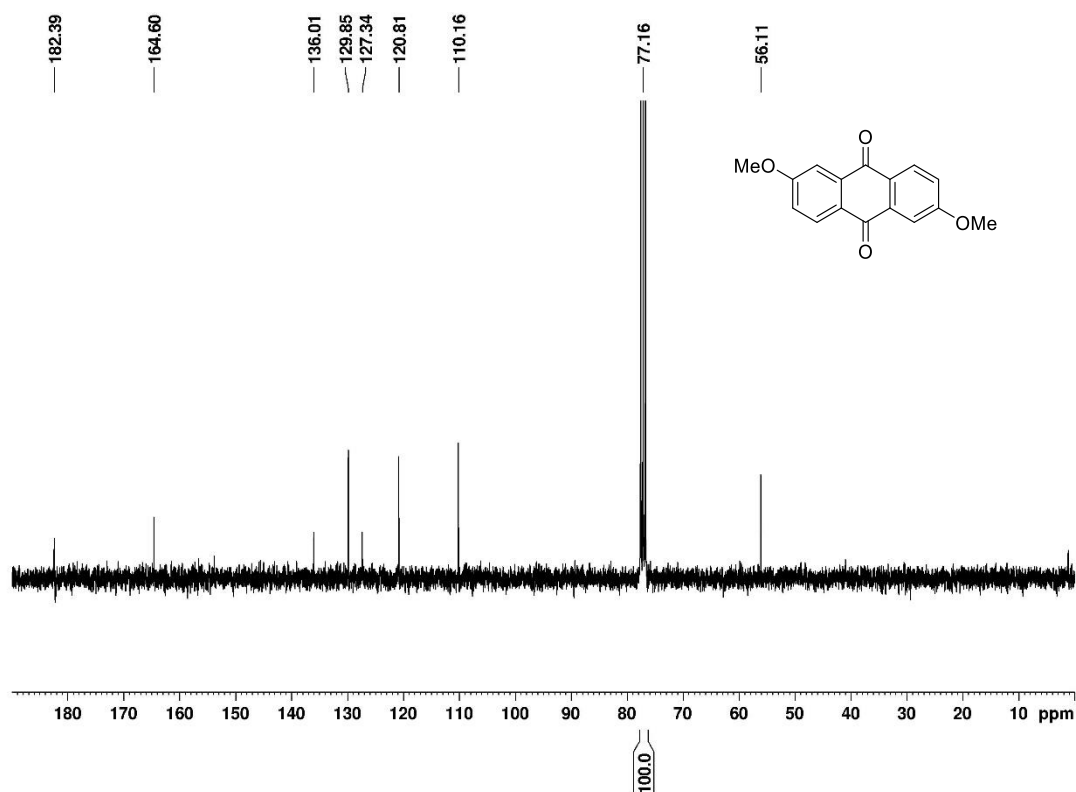


Abbildung 106. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **128** in CDCl_3 .

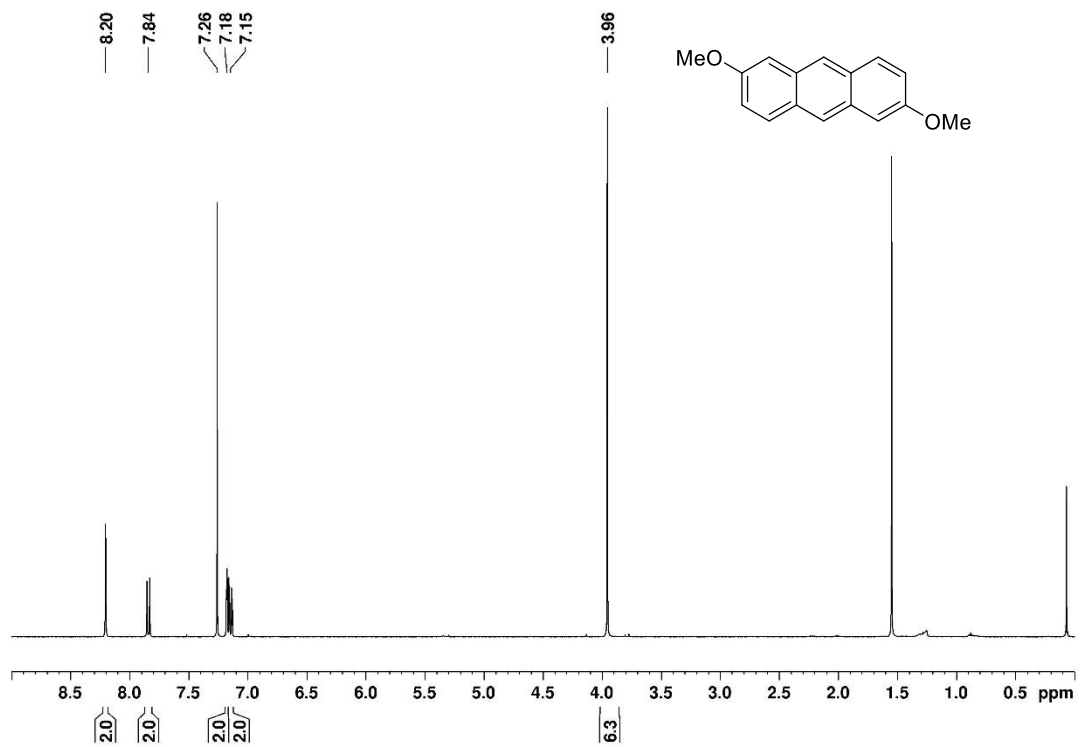


Abbildung 107. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **129** in CDCl_3 .

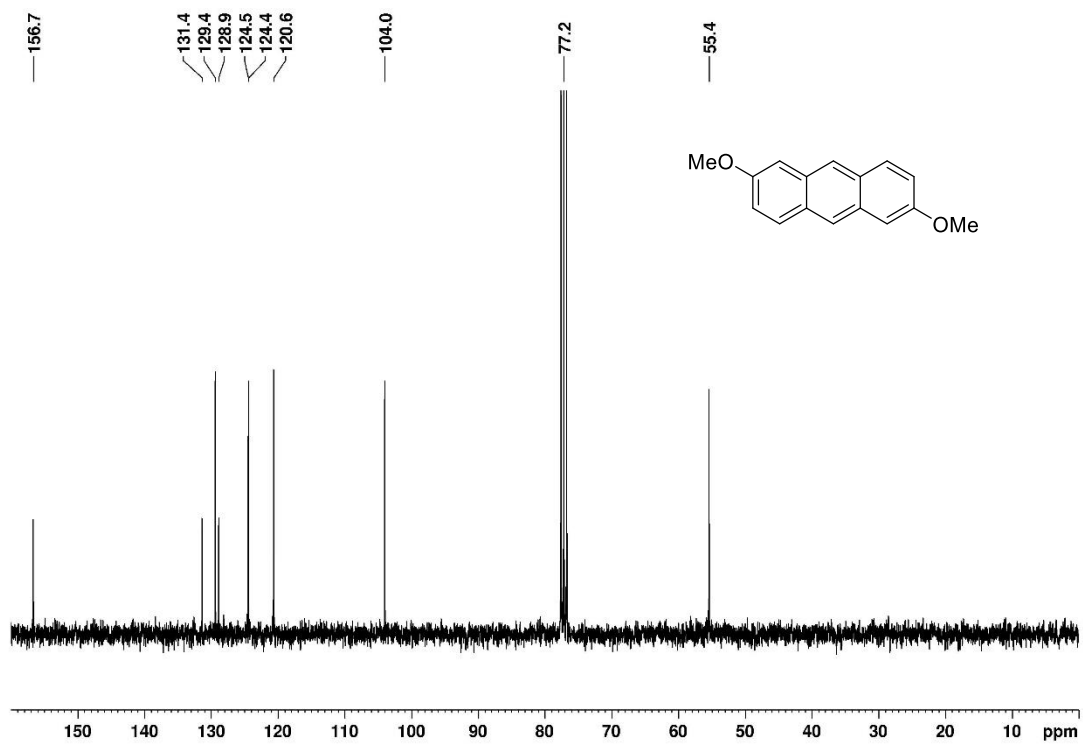


Abbildung 108. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **129** in CDCl_3 .

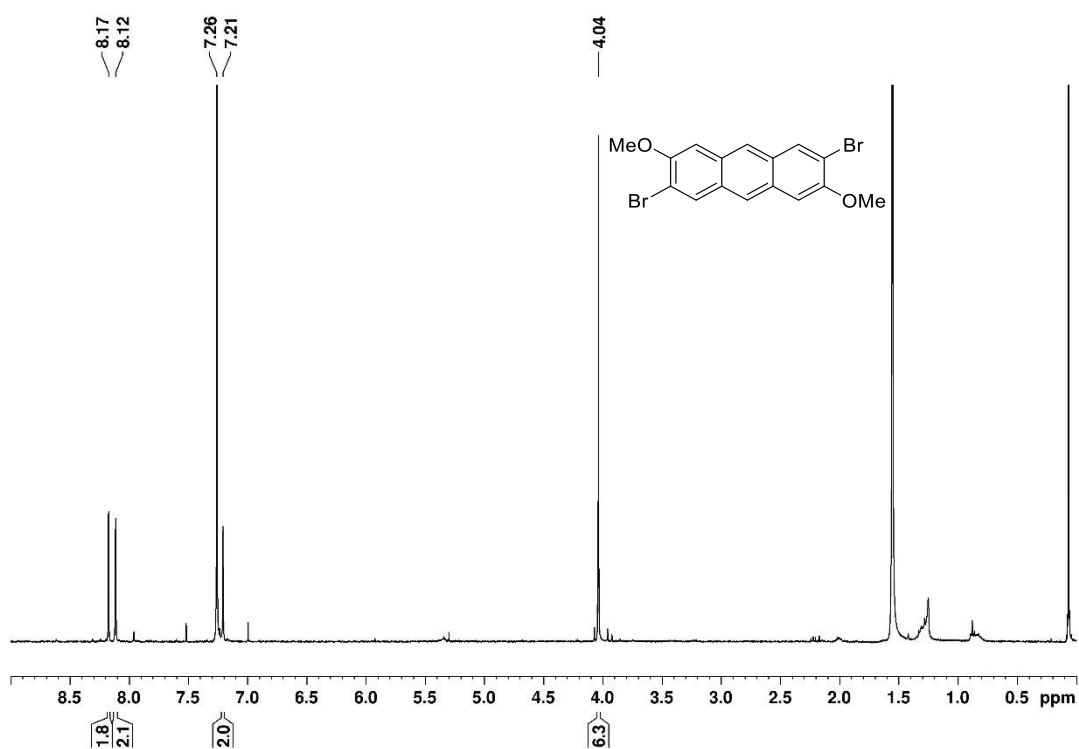


Abbildung 109. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von 130 in CDCl₃.

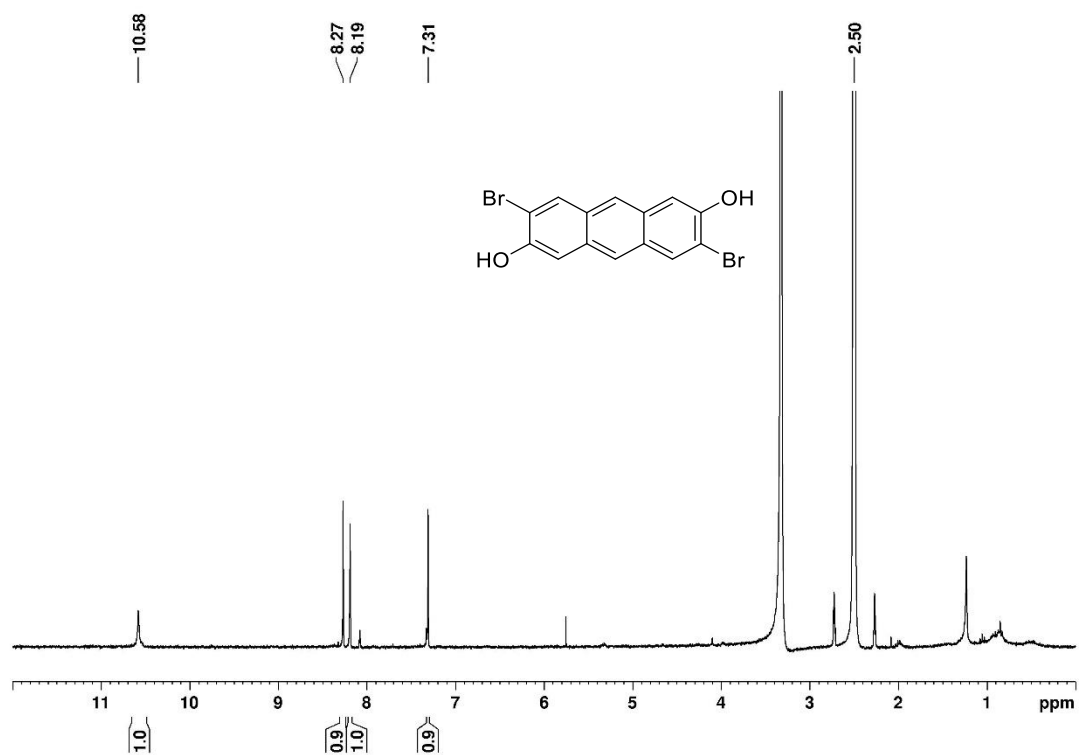


Abbildung 110. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von 131 in CDCl₃.

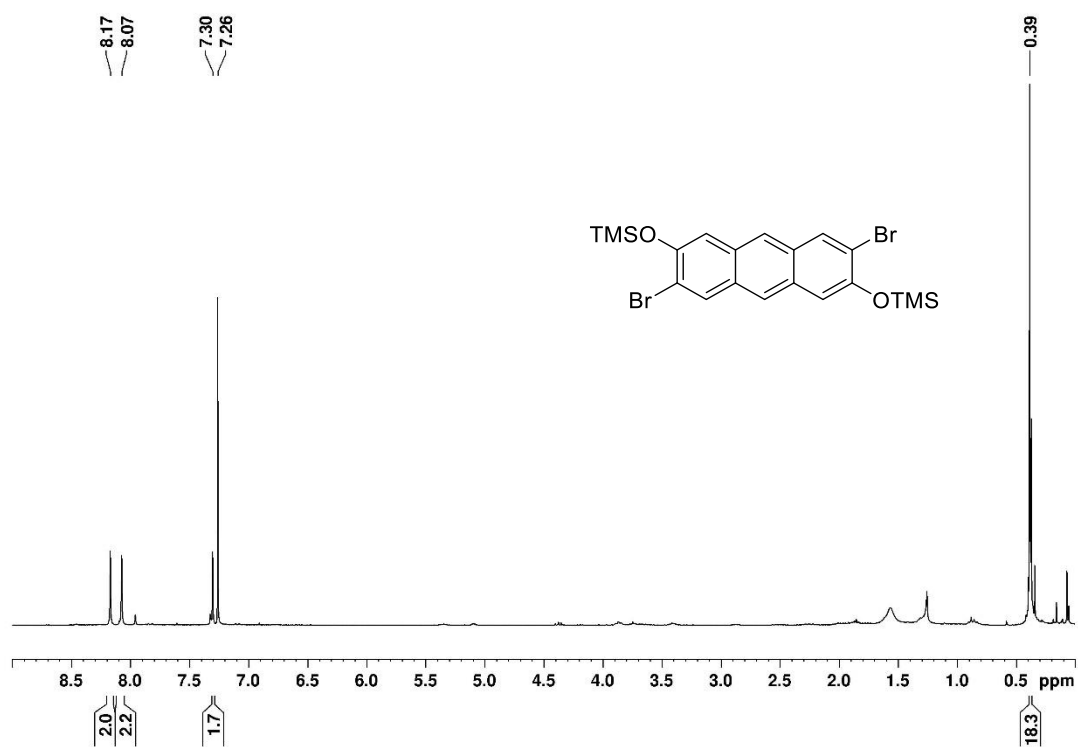


Abbildung 111. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **132** in CDCl_3 .

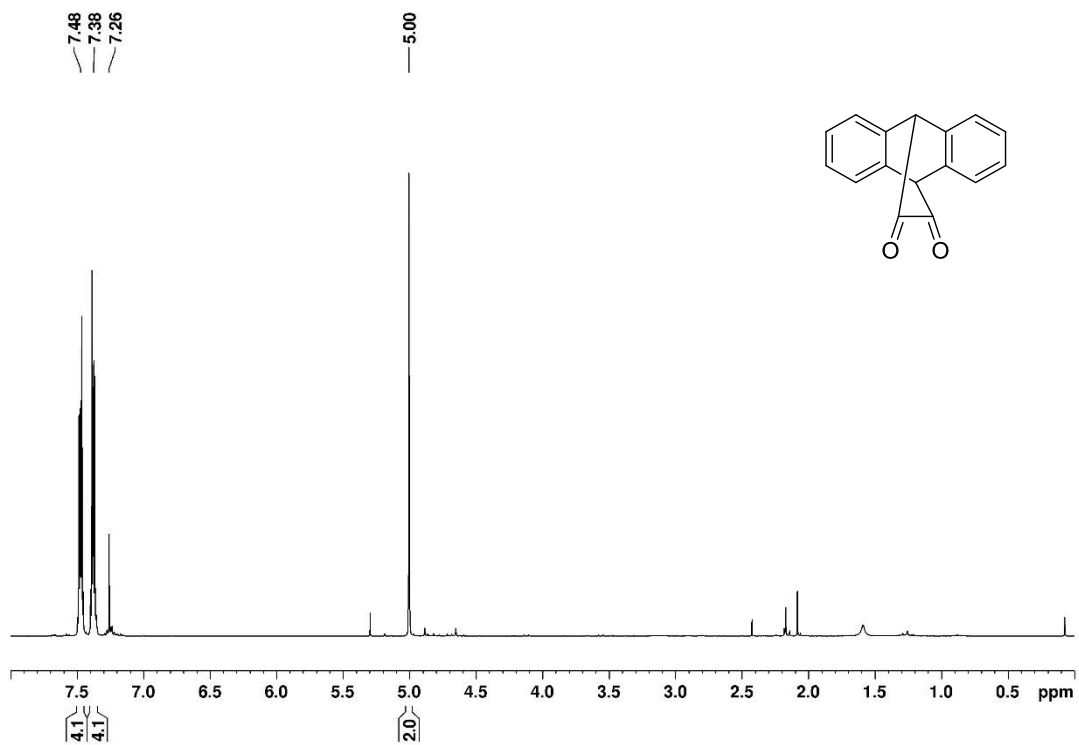


Abbildung 112. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-dion in CDCl₃.

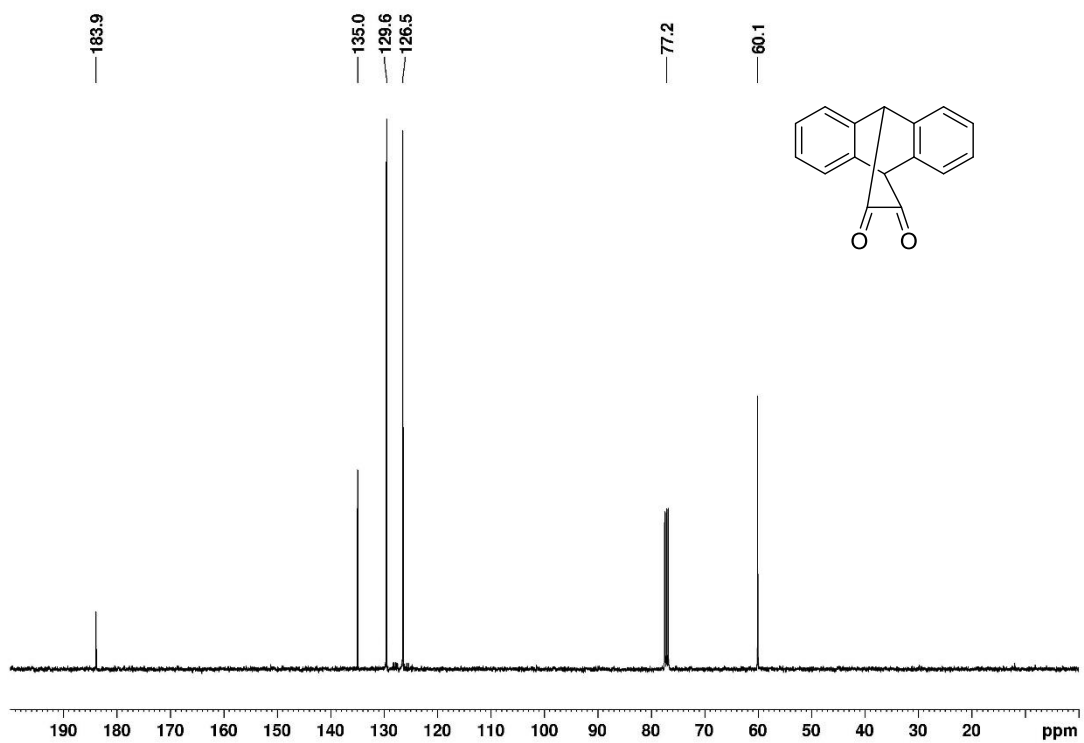


Abbildung 113. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-dion in CDCl₃.

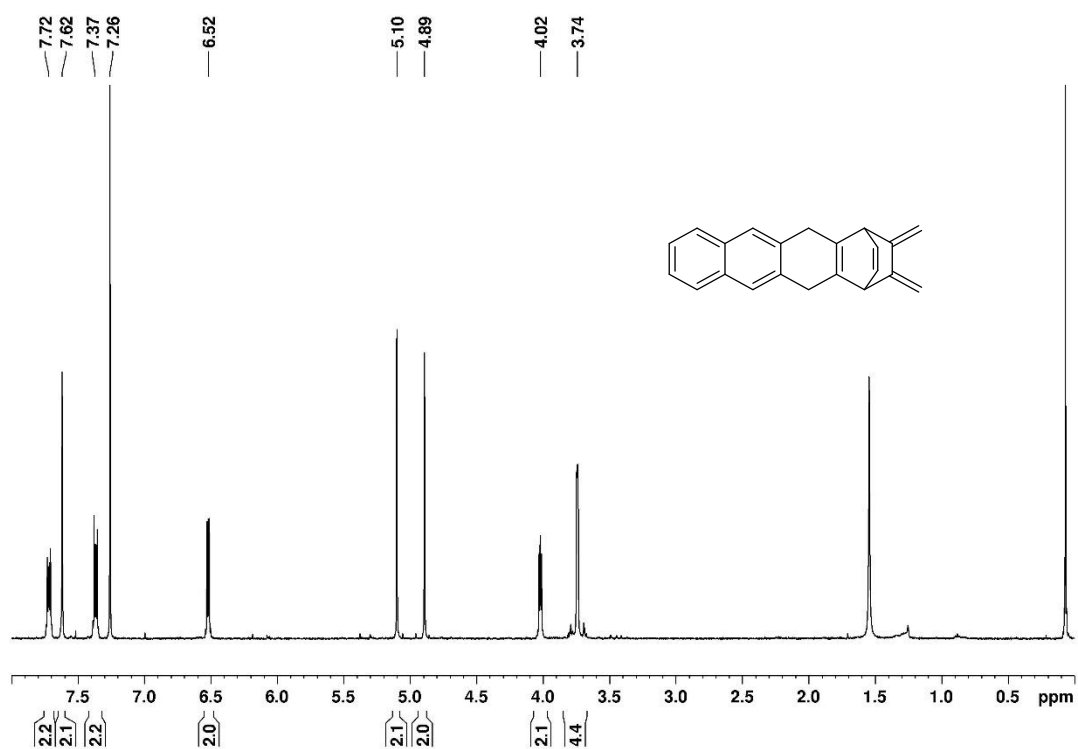


Abbildung 114. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von 5 in CDCl_3 .

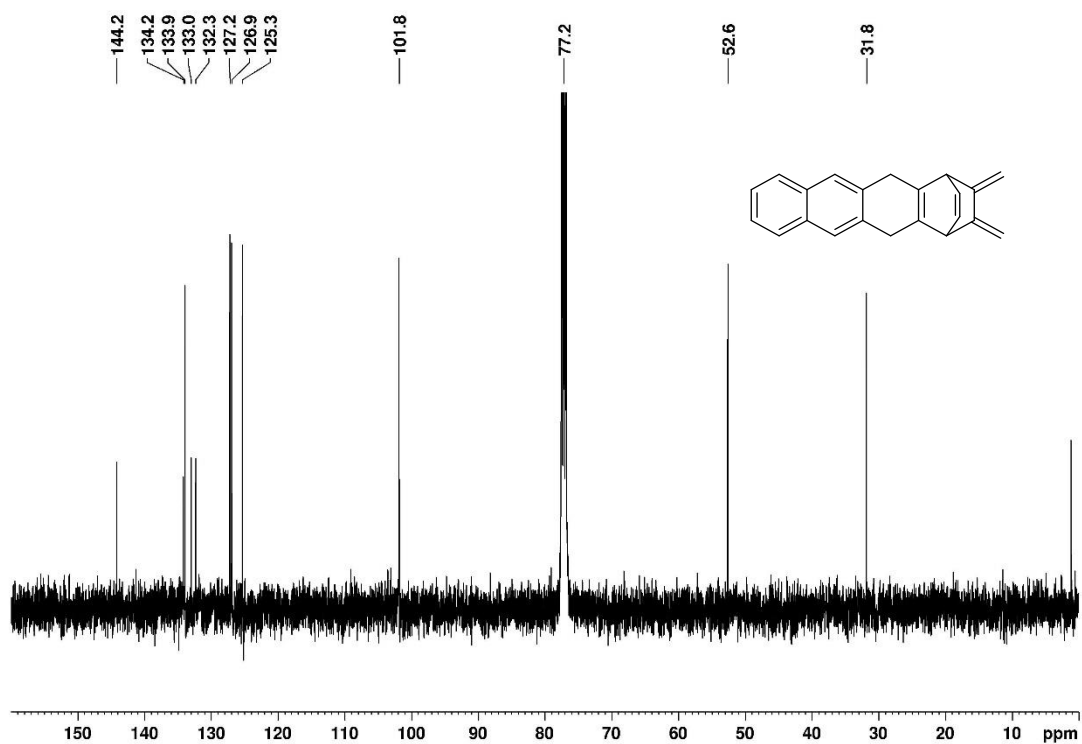


Abbildung 115. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von 5 in CDCl_3 .

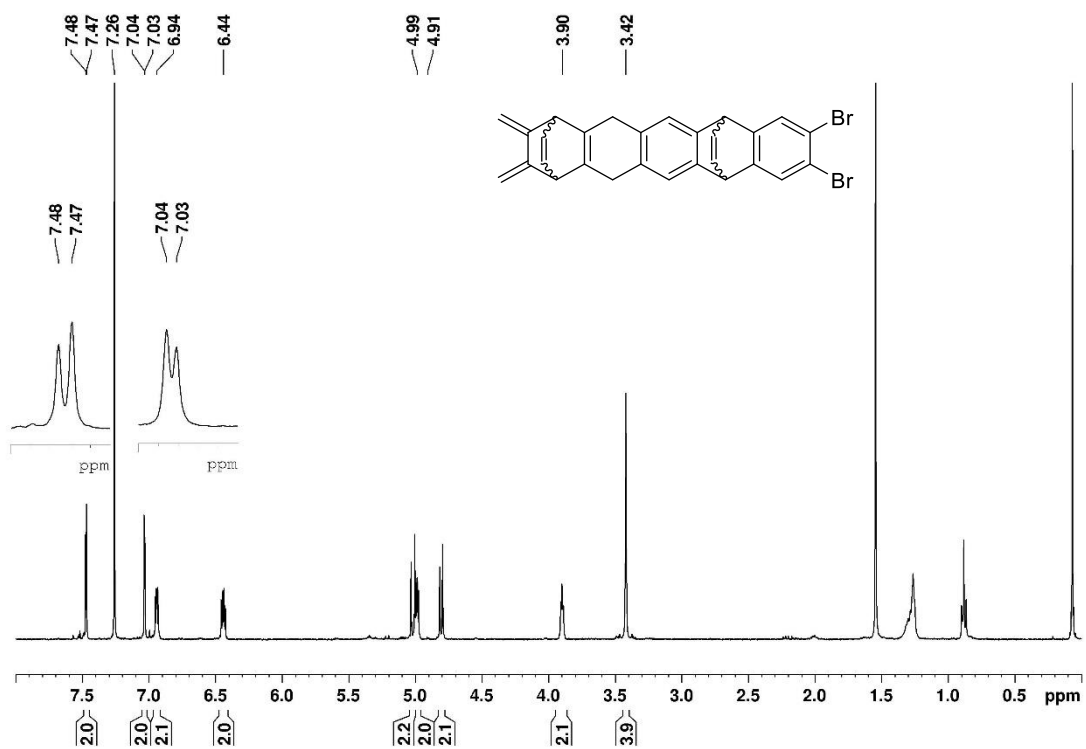


Abbildung 116. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **137a** und **137b** in CDCl_3 .

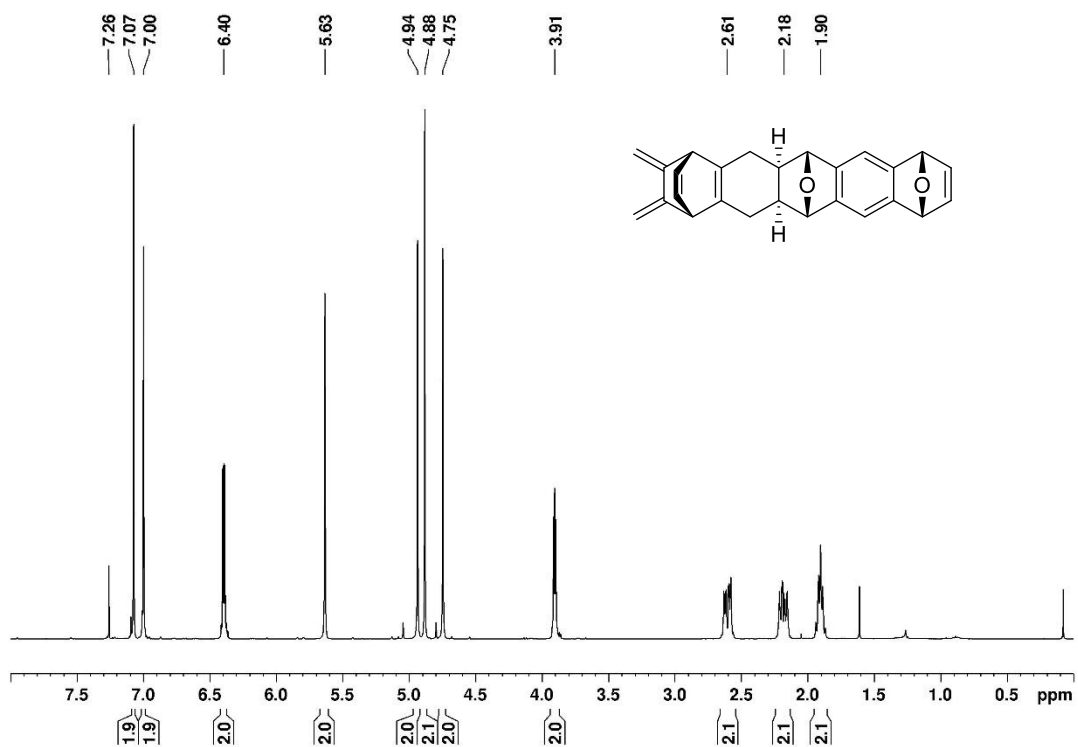


Abbildung 117. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **139a** in CDCl_3 .

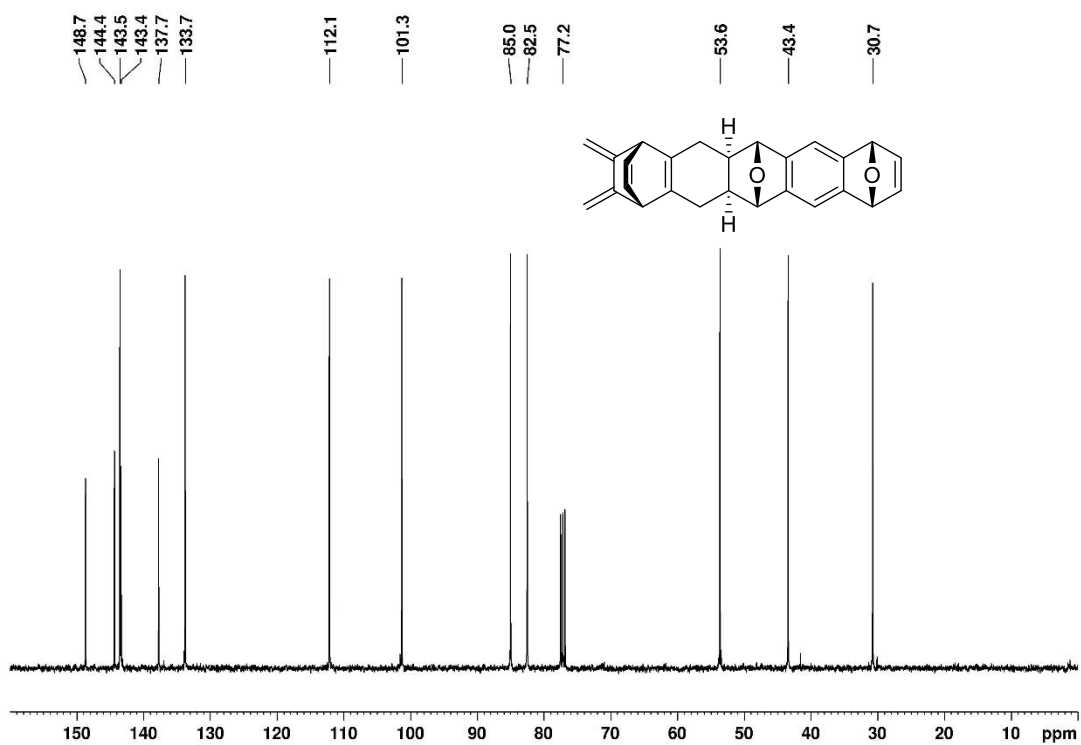


Abbildung 118. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **139a** in CDCl_3 .

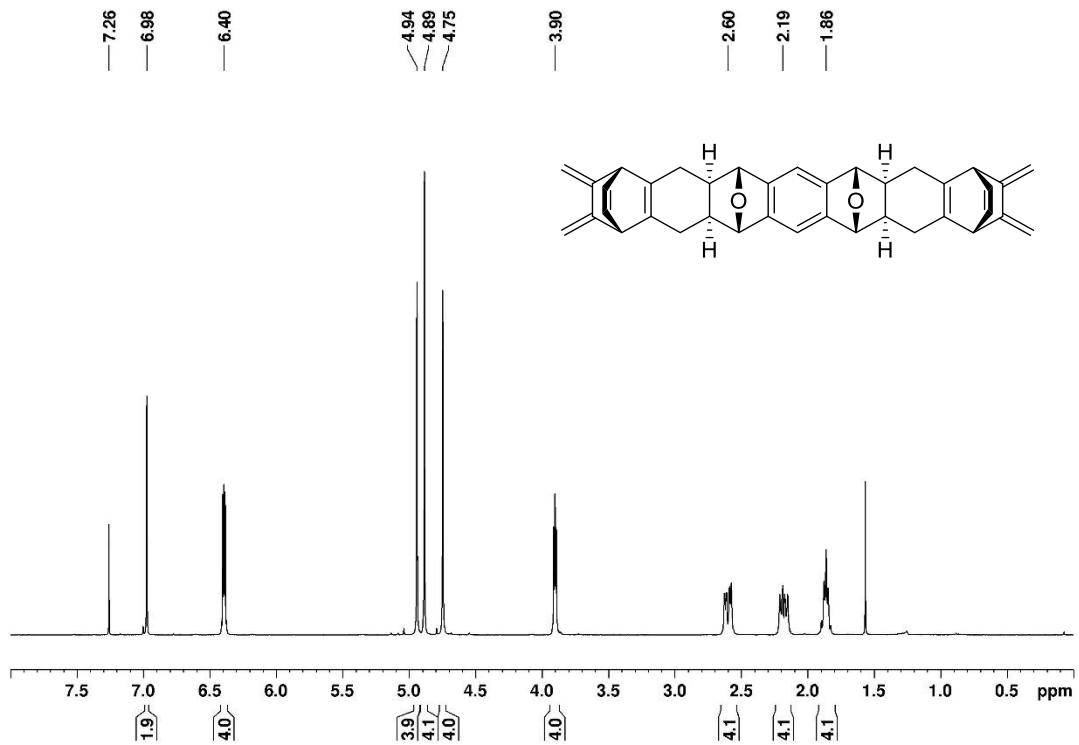


Abbildung 119. ¹H-NMR-Spektrum (700 MHz) von **140a** in CDCl₃.

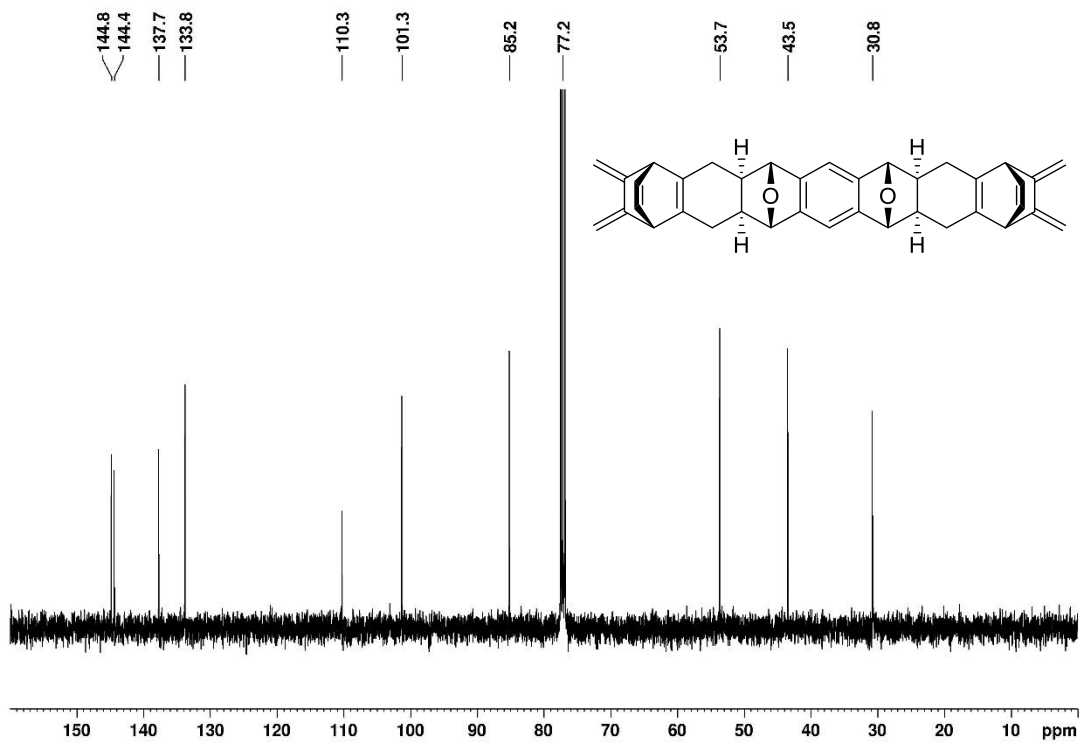


Abbildung 120. ¹³C-NMR-Spektrum (176 MHz) von **140a** in CDCl₃.

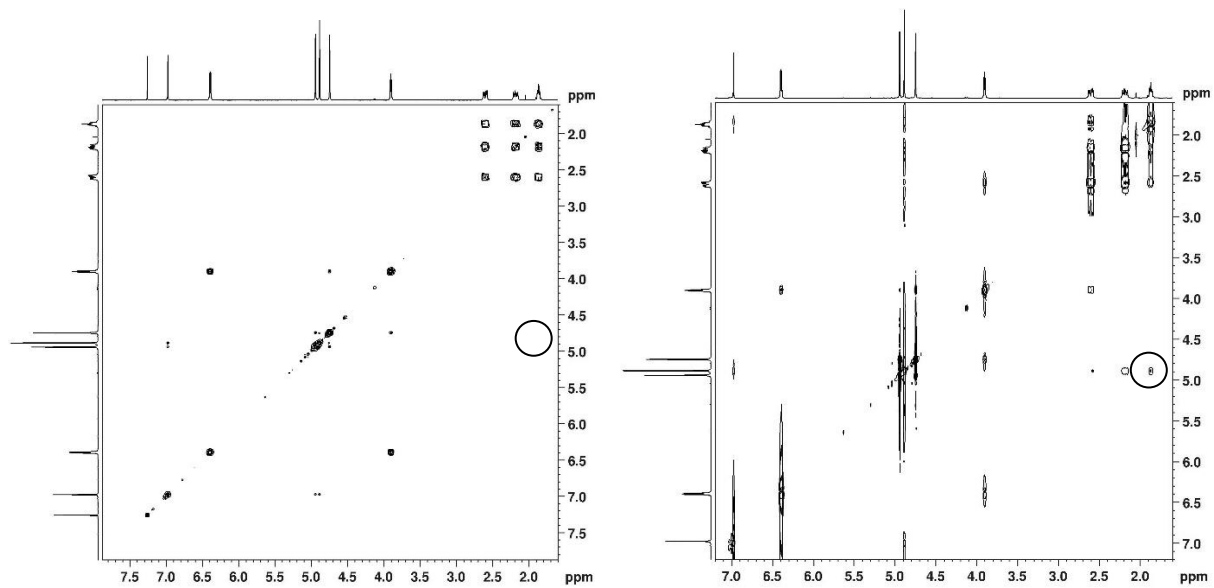
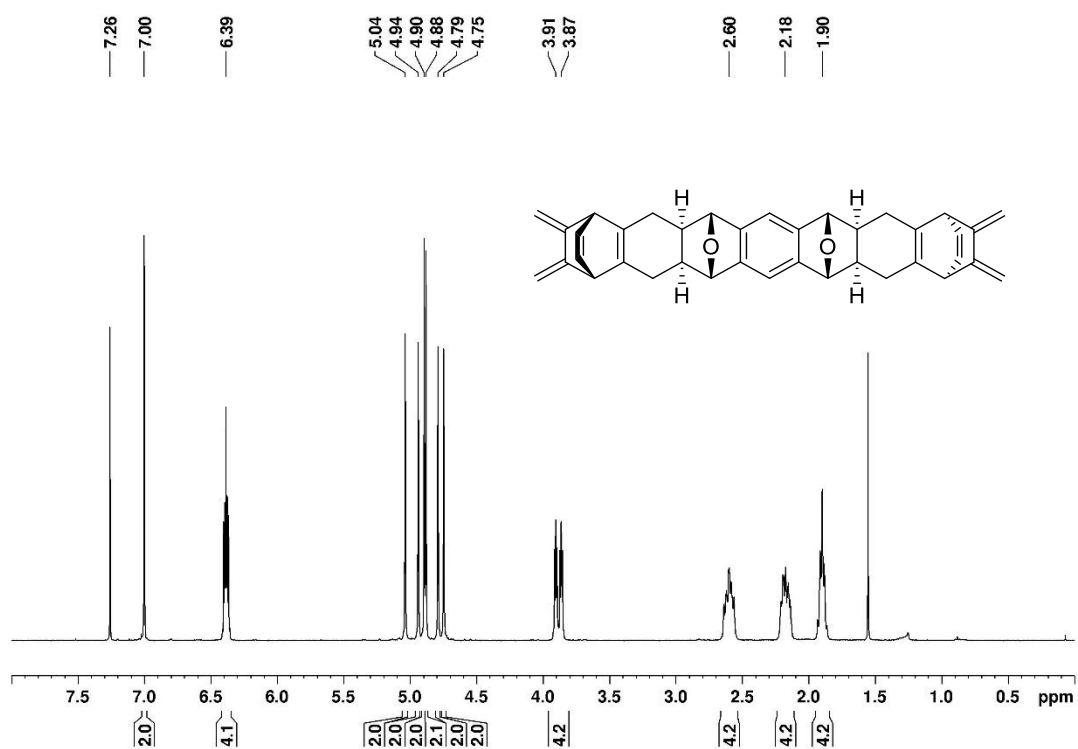
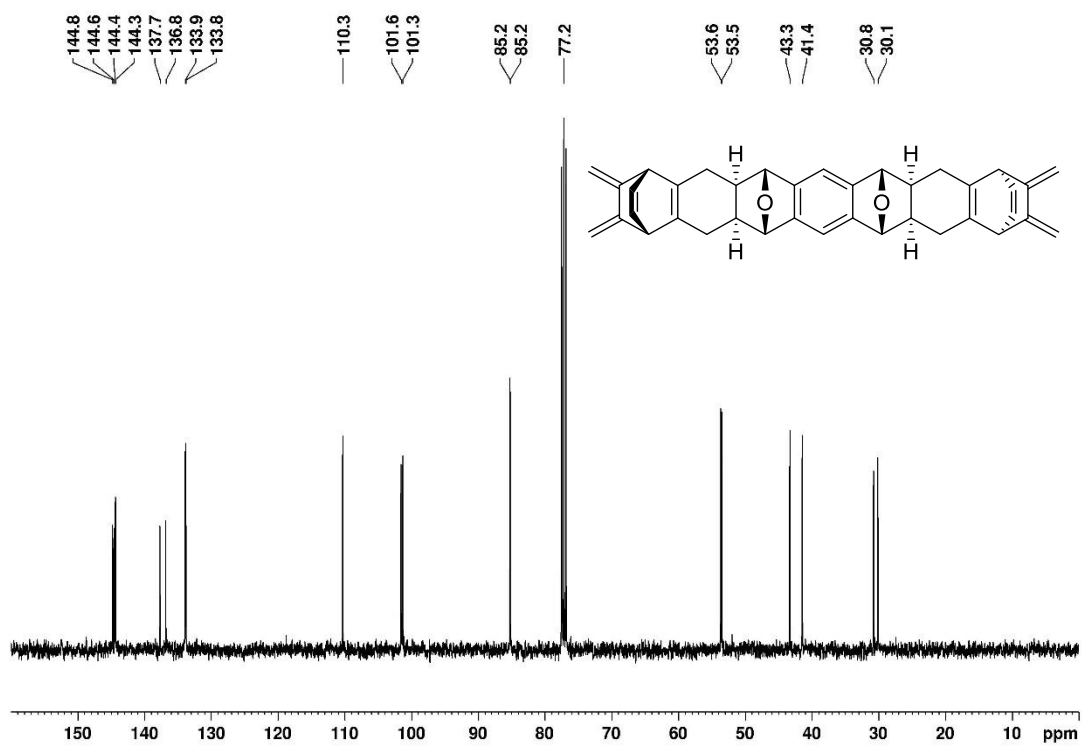


Abbildung 121. COSY-NMR-Spektrum (links) und NOESY-NMR-Spektrum von **140a**. Sollte ein *exo*-H-Isomer vorliegen, würde die mit dem Kreis markierte Position im COSY-Spektrum einem Kreuzpeak zwischen den Wasserstoffatomen an den Brückenkopfaten der Sauerstoffbrücken und am den Wasserstoffatomen am benachbarten chiralen Zentrum zeigen.

Abbildung 122. ^1H -NMR-Spektrum (700 MHz) von **140b** in CDCl_3 .Abbildung 123. ^{13}C -NMR-Spektrum (176 MHz) von **140b** in CDCl_3 .

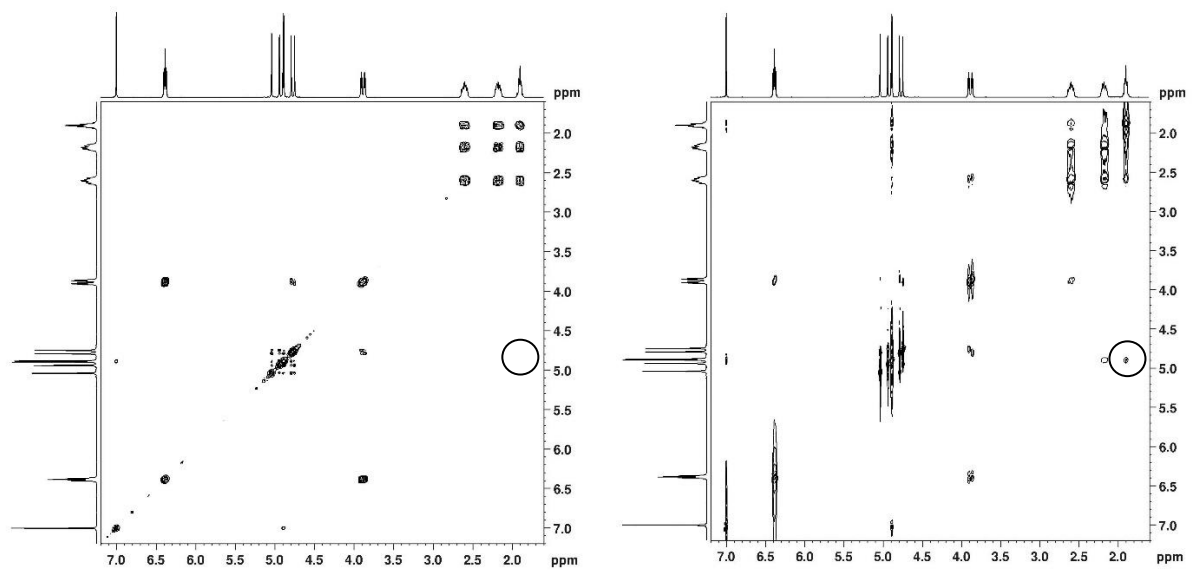


Abbildung 124. COSY-NMR-Spektrum (links) und NOESY-NMR-Spektrum von **140b**. Sollte ein *exo*-H-Isomer vorliegen, würde die mit dem Kreis markierte Position im COSY-Spektrum einem Kreuzpeak zwischen den Wasserstoffatomen an den Brückenkopfaten der Sauerstoffbrücken und am den Wasserstoffatomen am benachbarten chiralen Zentrum zeigen.

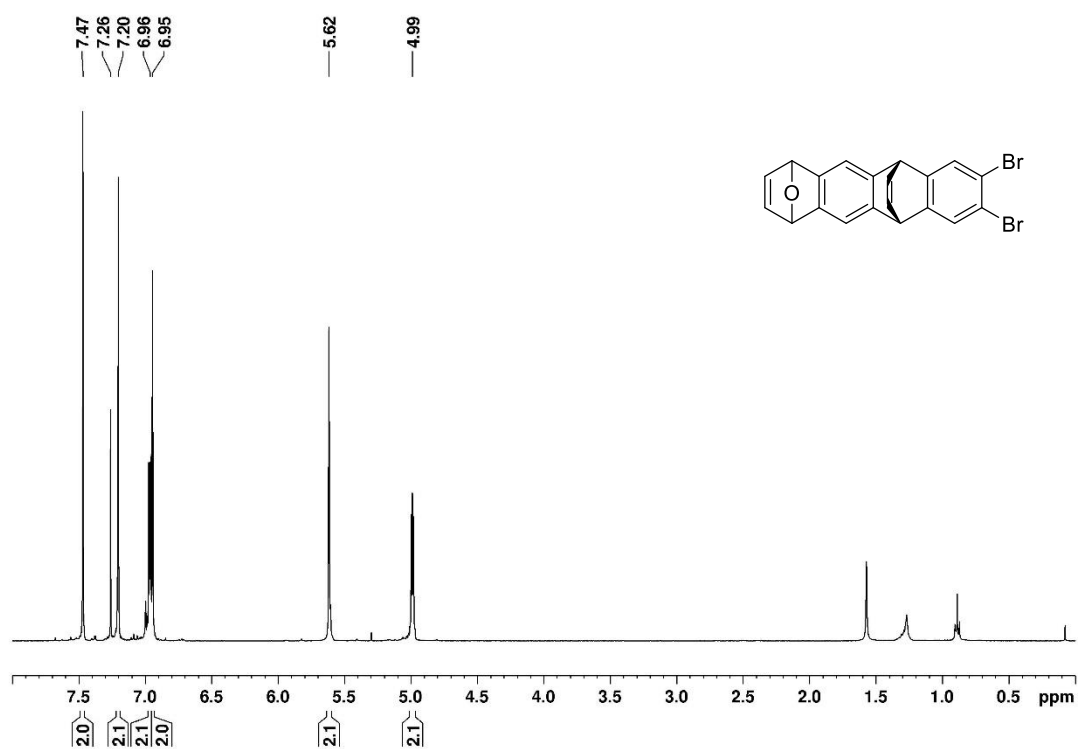


Abbildung 125. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **141a** bzw. **141b** in CDCl₃.

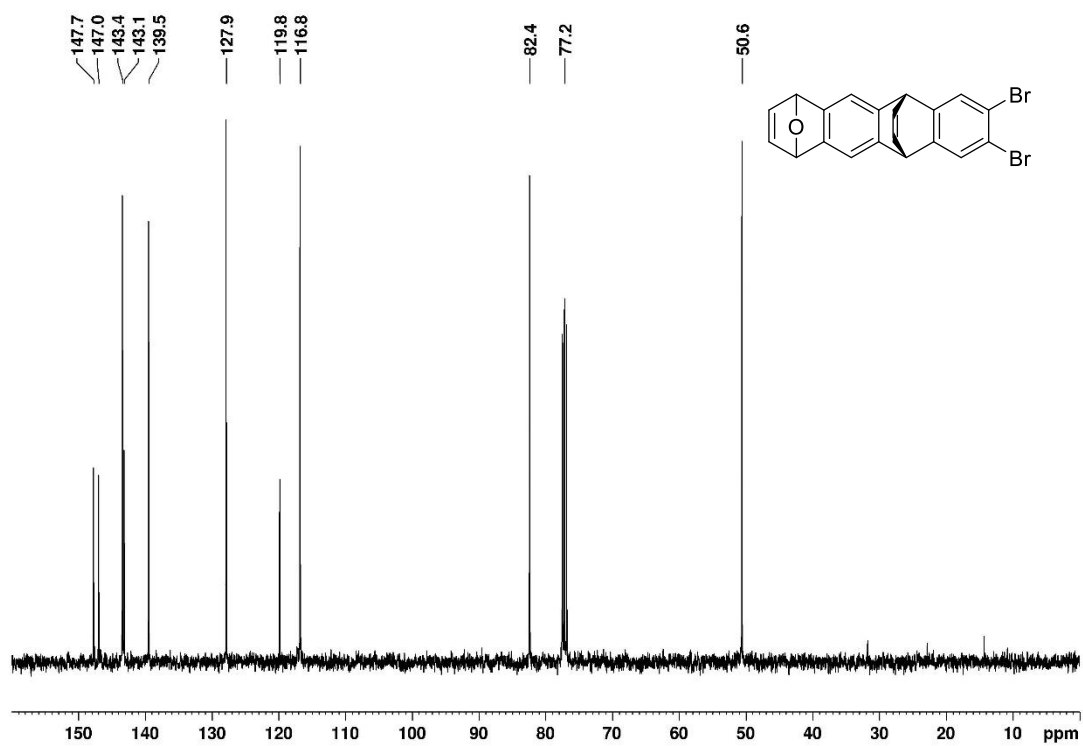


Abbildung 126. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **141a** bzw. **141b** in CDCl₃.

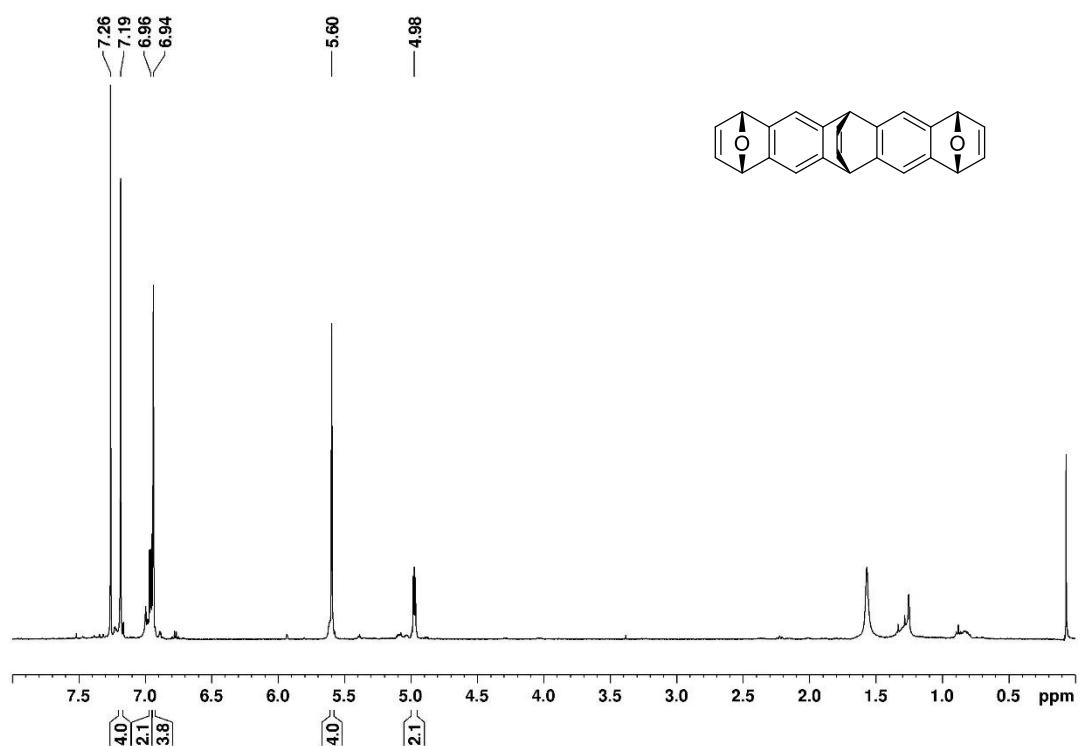


Abbildung 127. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **142a** in CDCl_3 .

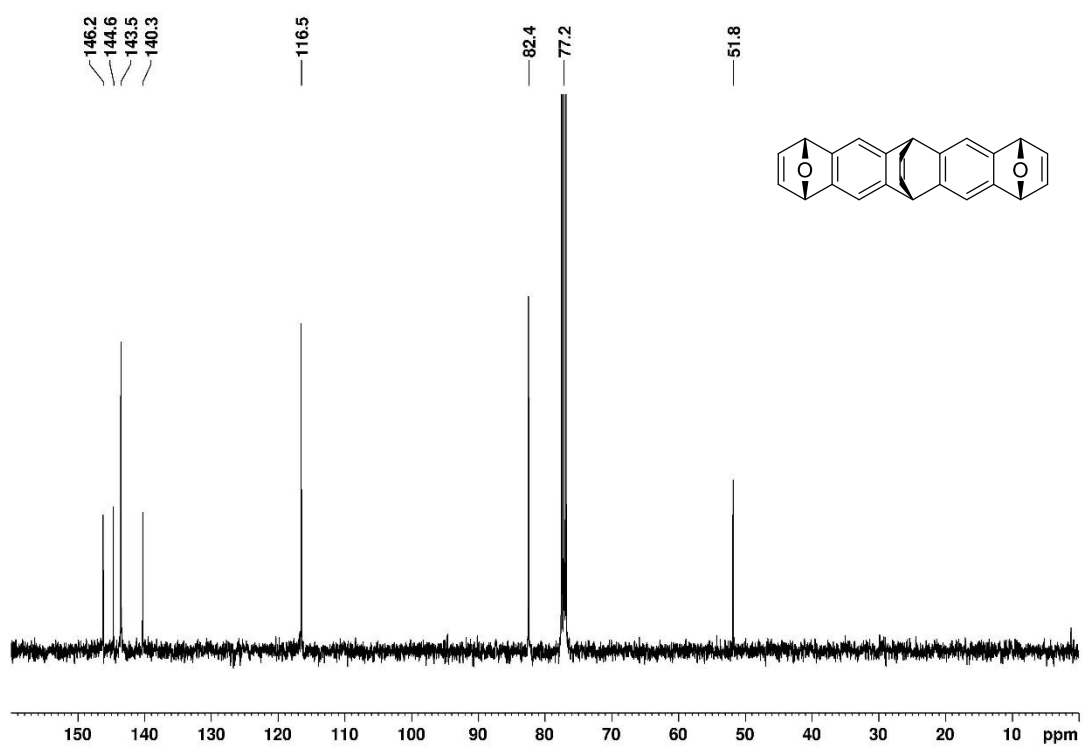


Abbildung 128. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **142a** in CDCl_3 .

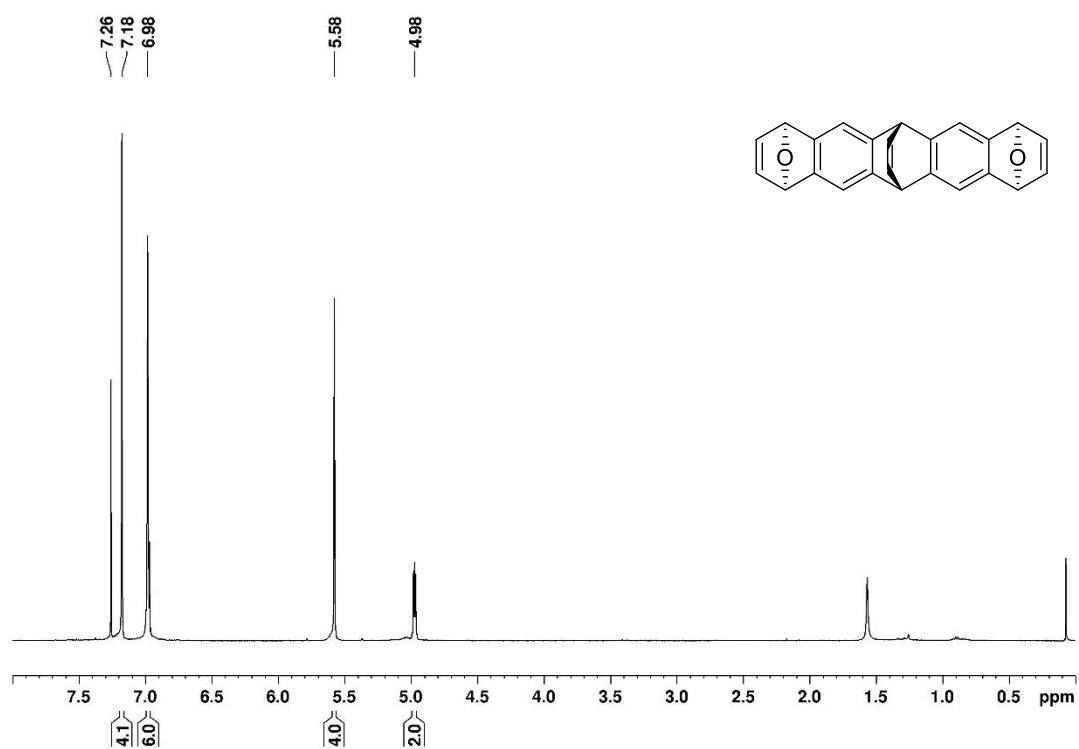


Abbildung 129. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **142b** in CDCl₃.

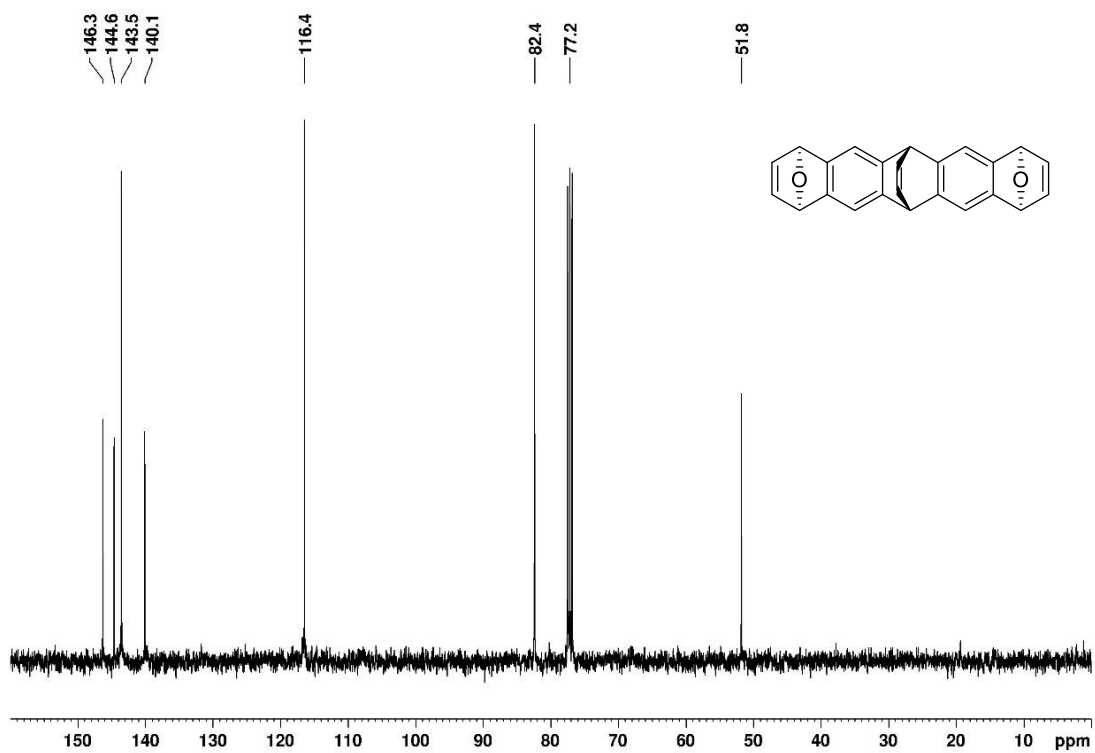


Abbildung 130. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **142b** in CDCl₃.

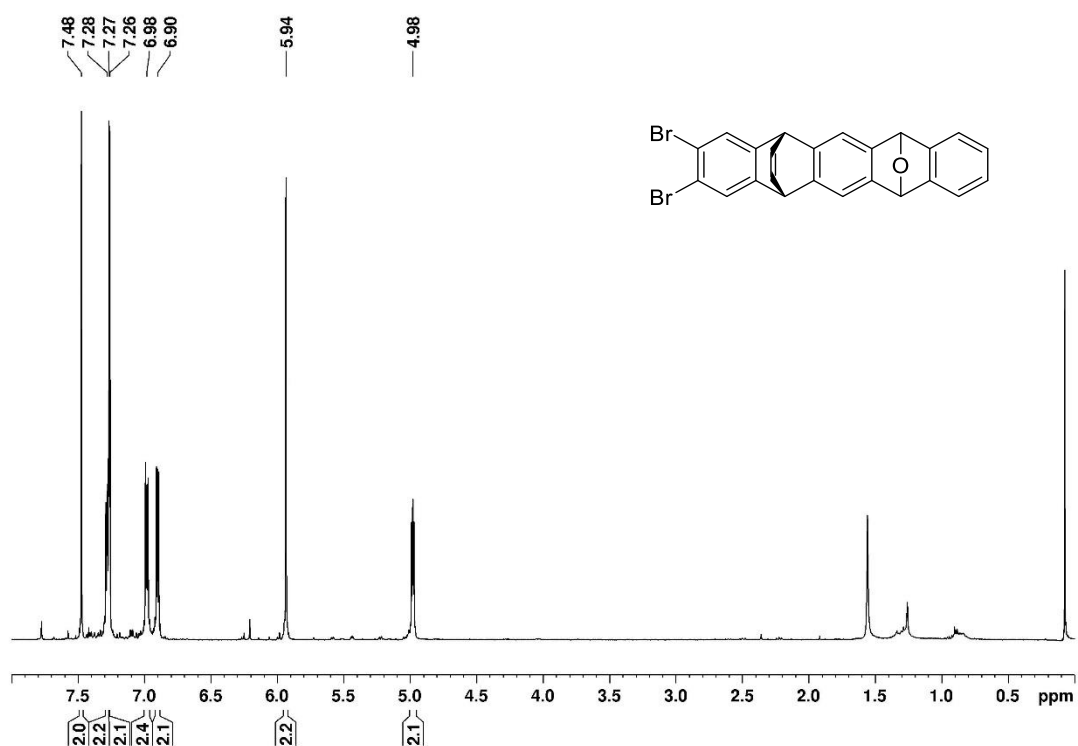


Abbildung 131. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **145a** oder **145b** in CDCl_3 .

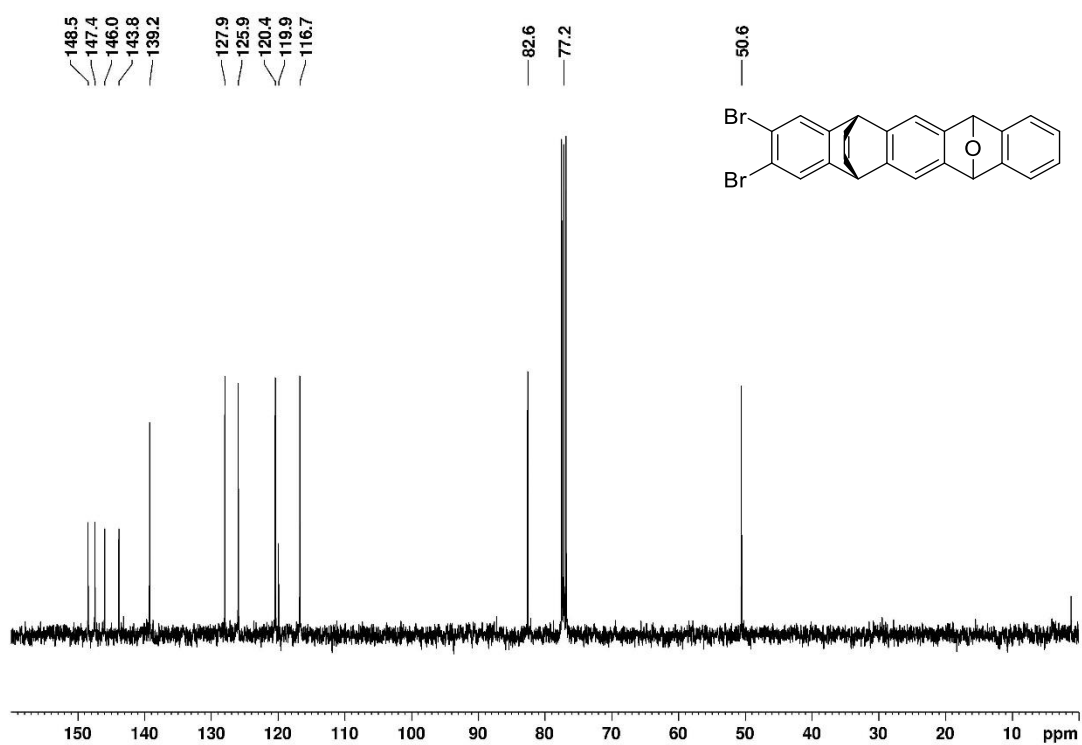


Abbildung 132. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **145a** oder **145b** in CDCl_3 .

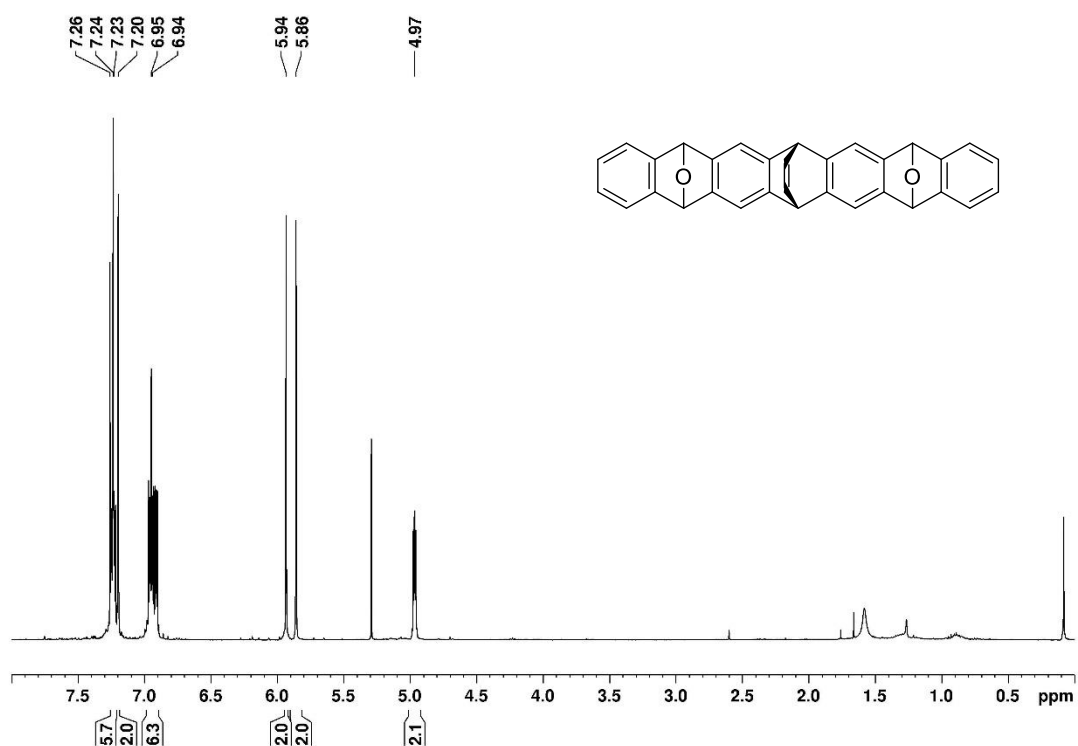


Abbildung 133. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **148a** oder **148b** oder **148c** in CDCl₃.

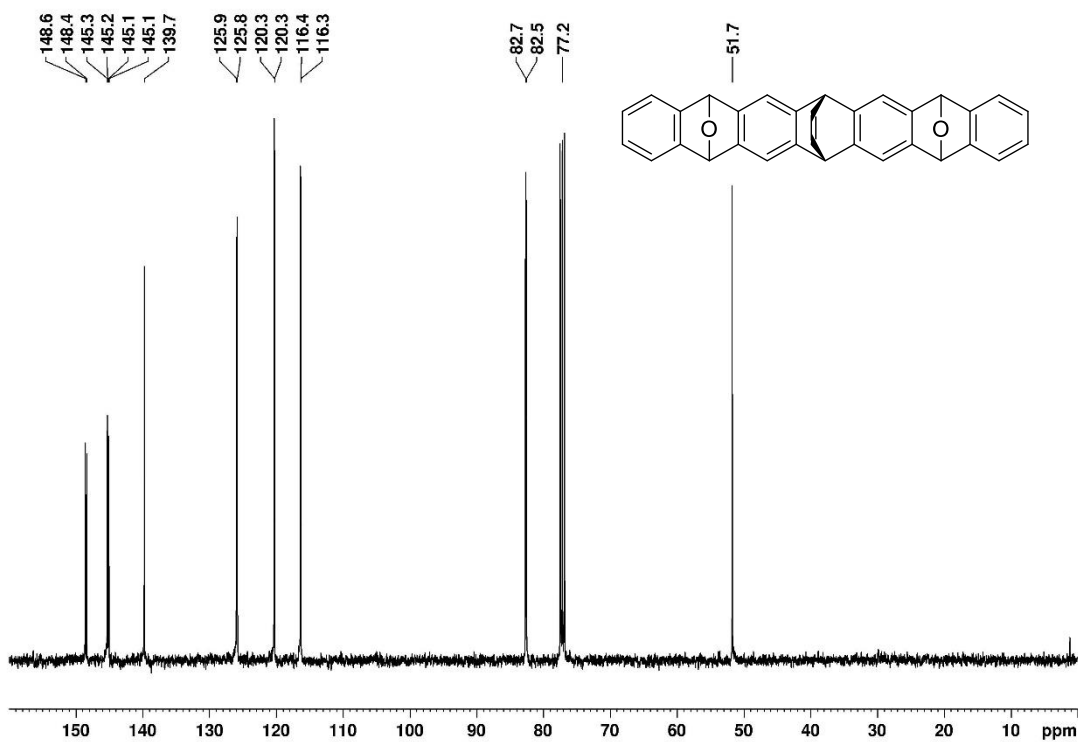


Abbildung 134. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **148a** oder **148b** oder **148c** in CDCl₃.

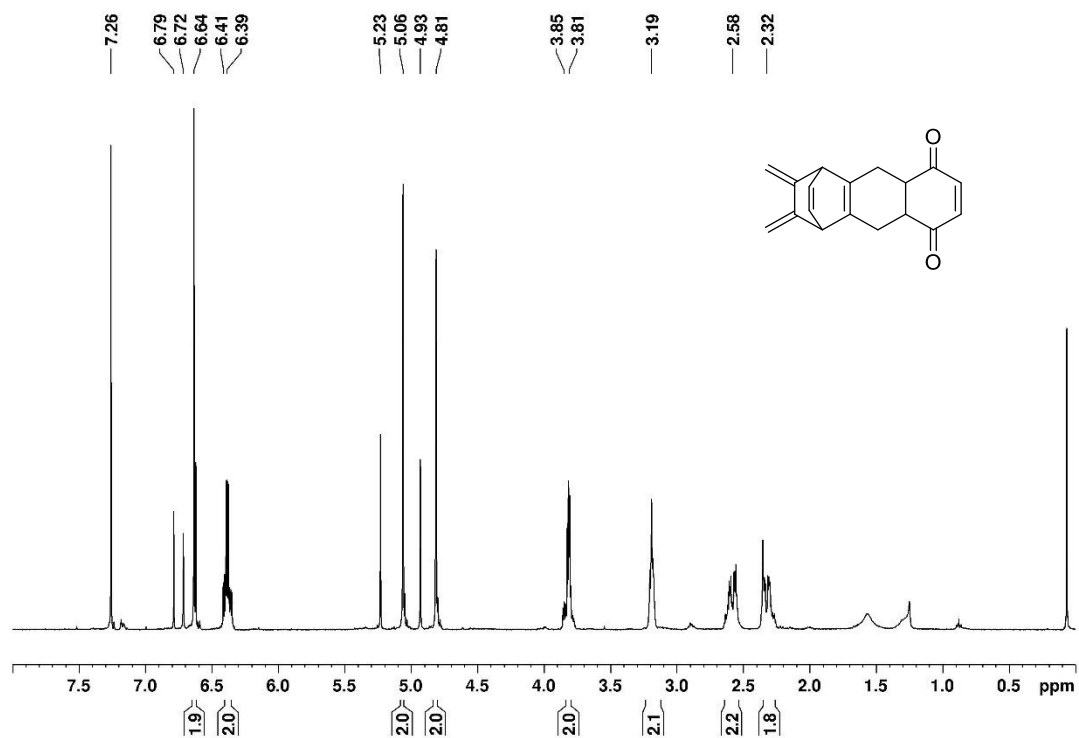


Abbildung 135. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **150** in CDCl₃. Die Signale bei 3.85, 4.93, 5.23 und 6.41 ppm sind auf Rückstände von **4** zurückzuführen. Das Signal bei 6.79 ppm ist auf Rückstände von Benzochinon **149** zurückzuführen.

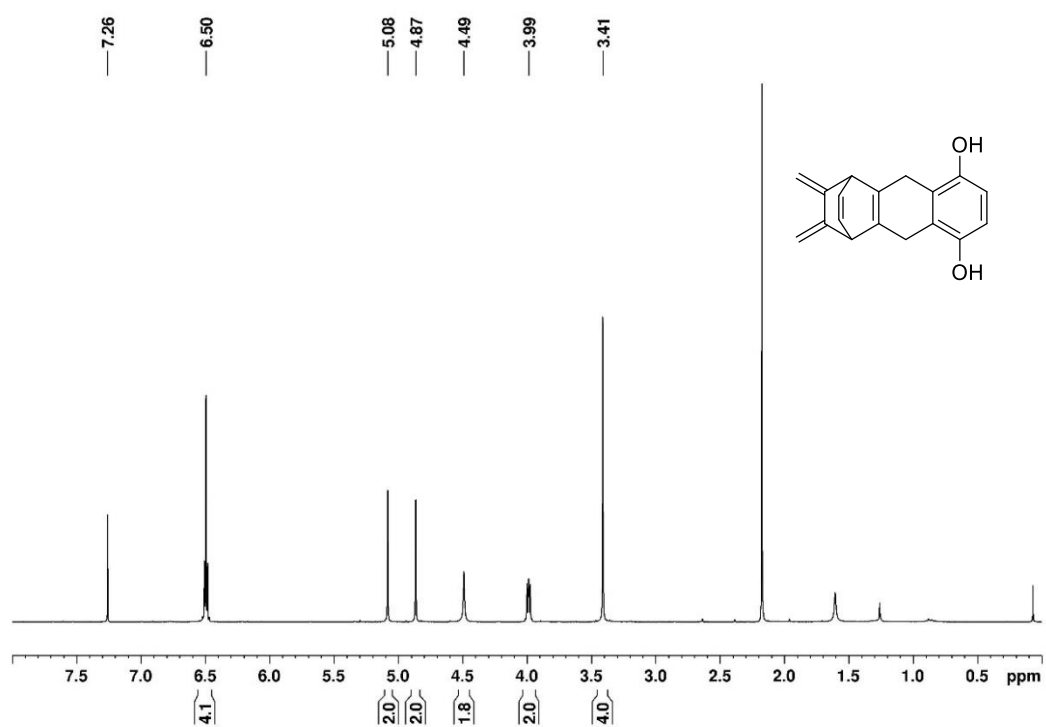


Abbildung 136. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **155** in CDCl_3 . Das Signal bei 2.17 ppm resultiert aus Aceton Rückständen.

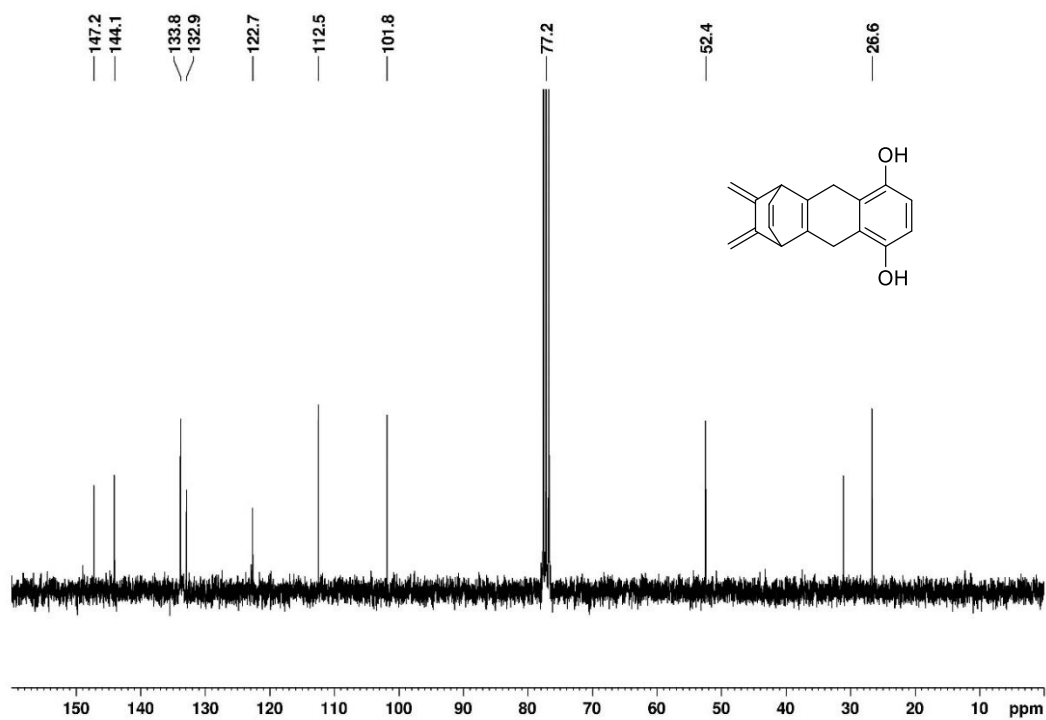


Abbildung 137. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **155** und Acetonrückständen in CDCl_3 . Das Signal bei 30 ppm resultiert aus Aceton Rückständen.

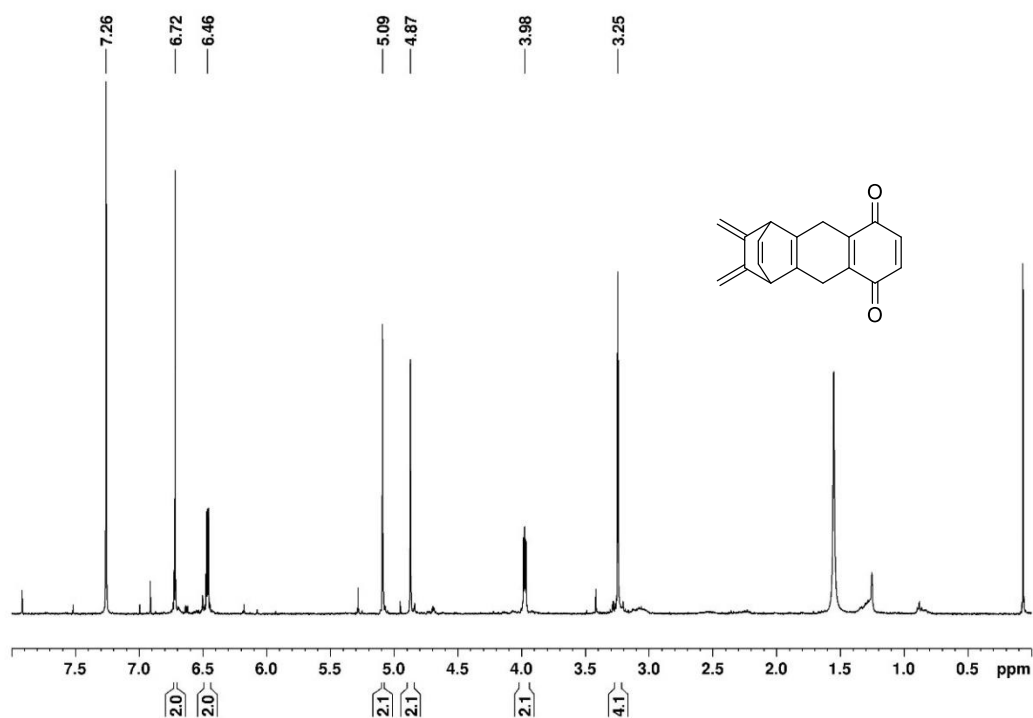


Abbildung 138. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **153** in CDCl_3 .

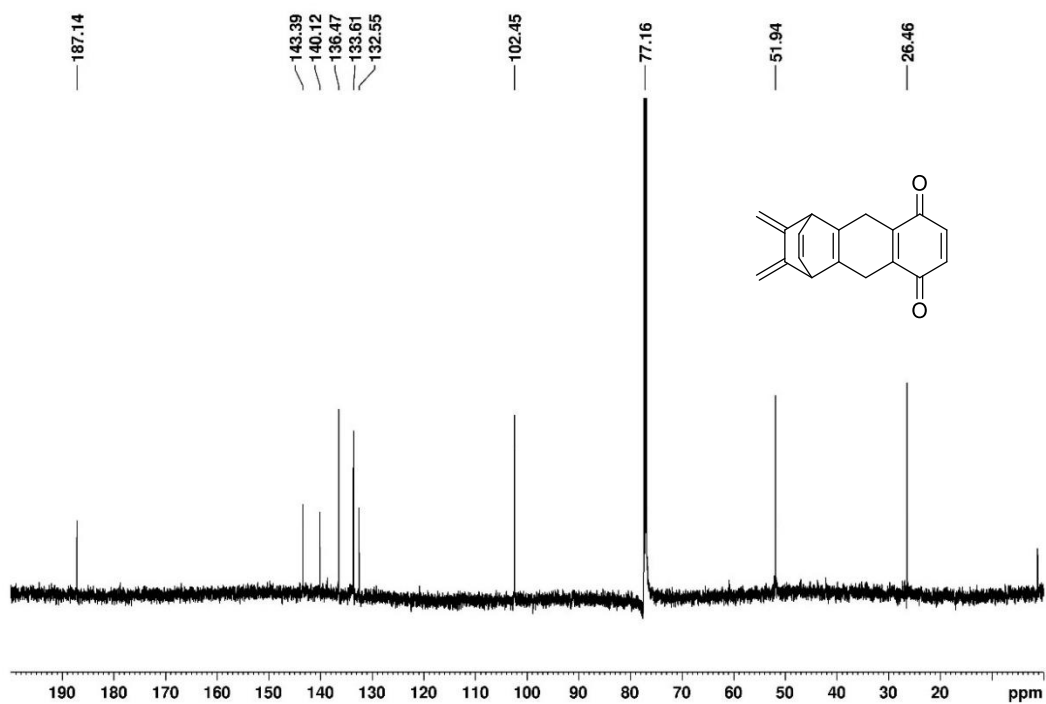


Abbildung 139. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **153** in CDCl_3 .

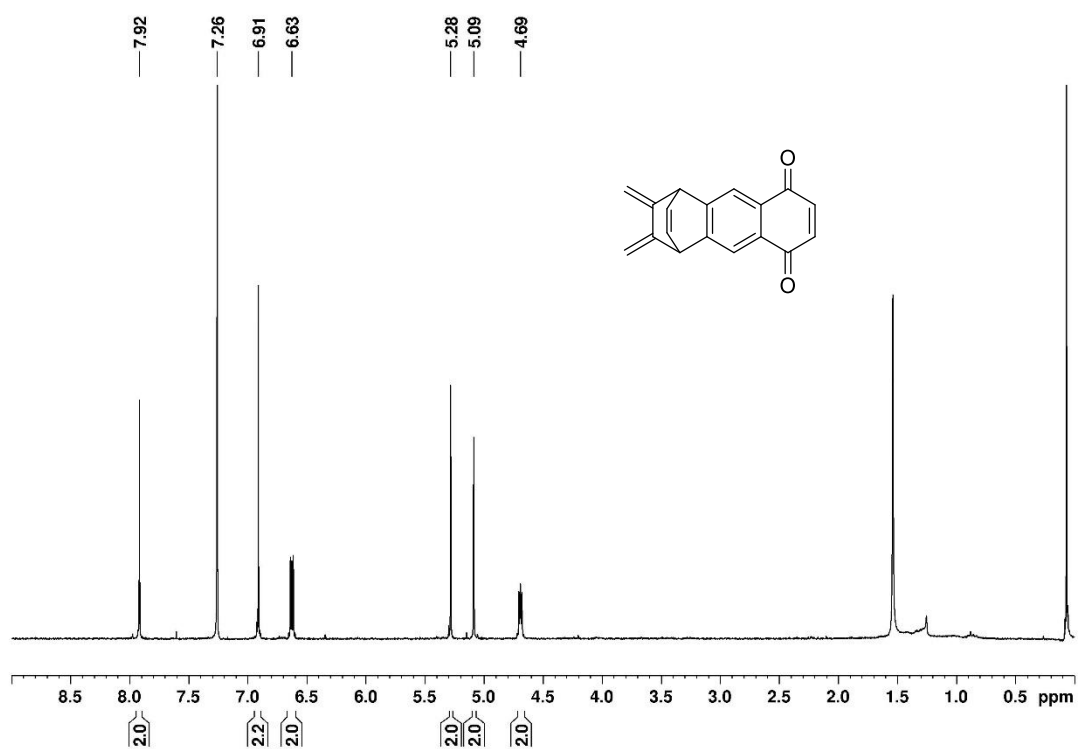


Abbildung 140. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **154** in CDCl₃.

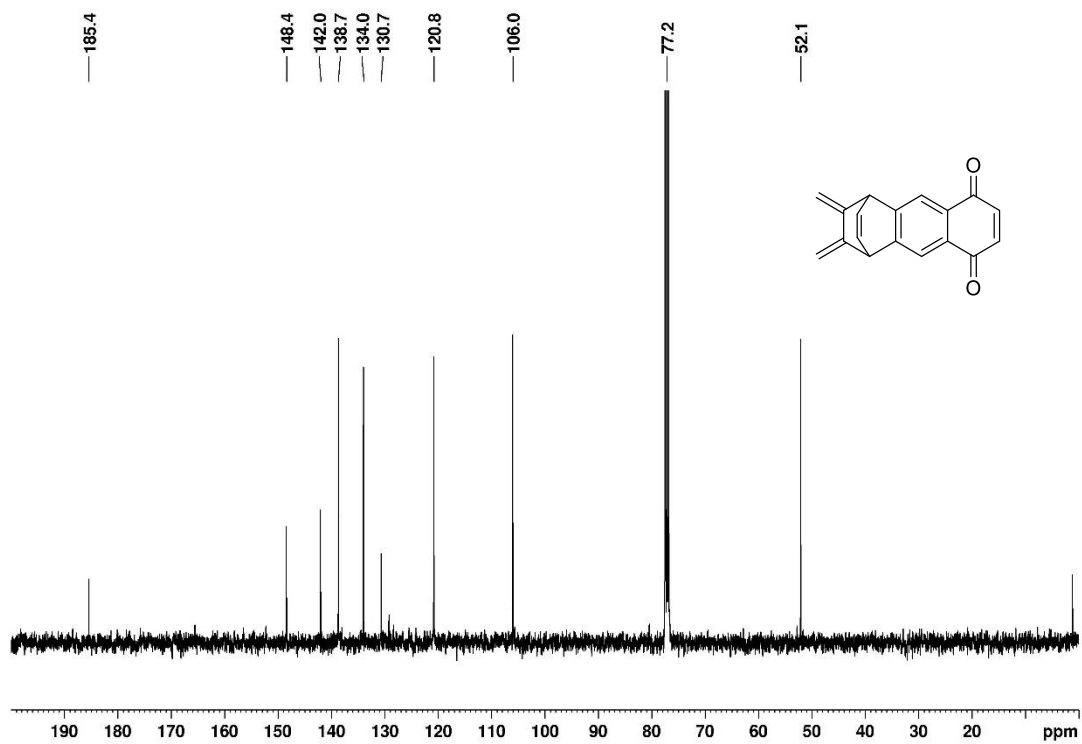


Abbildung 141. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **154** in CDCl₃.

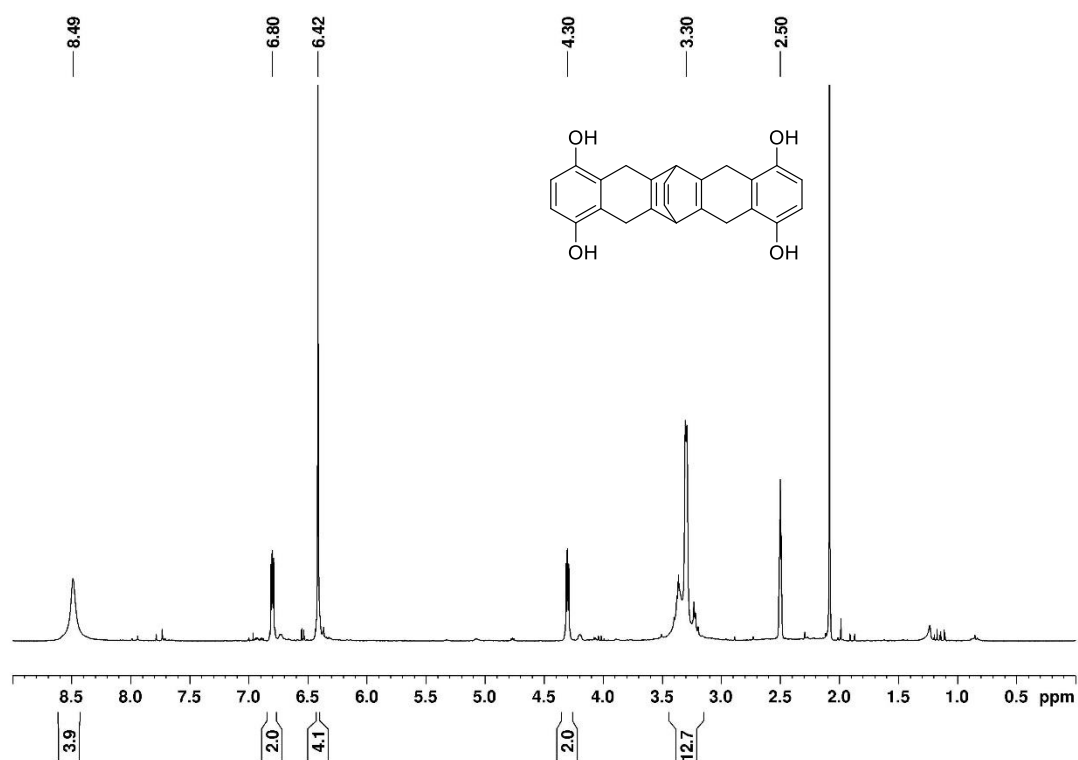


Abbildung 142. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **156** in d_6 -DMSO. Das Signal bei 2.08 ppm resultiert aus Aceton Rückständen.

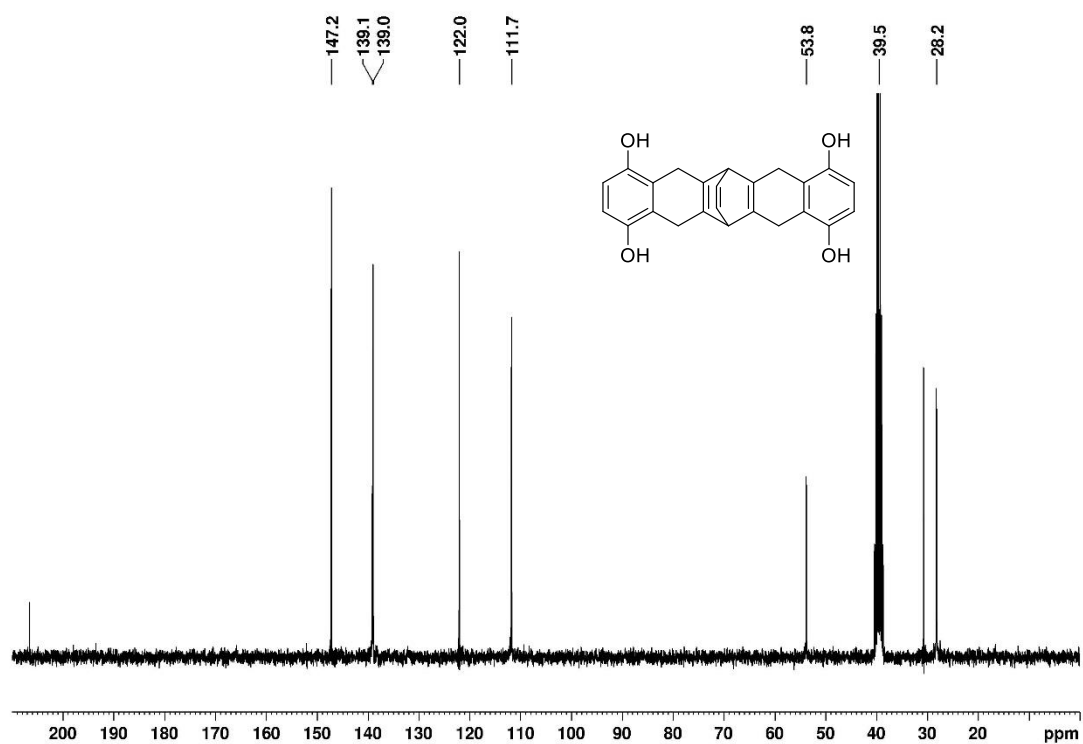


Abbildung 143. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **156** in d_6 -DMSO. Die Signale bei 206.5 und 30.7 ppm resultierten aus Aceton Rückständen.

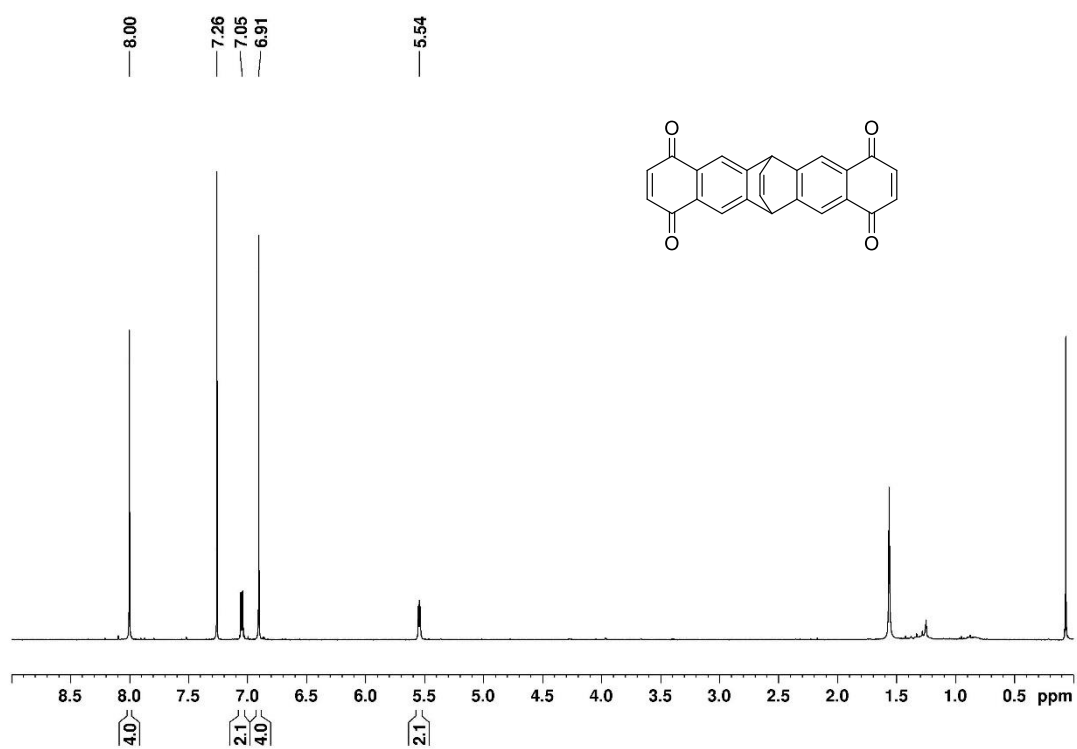


Abbildung 144. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **157** in CDCl_3 .

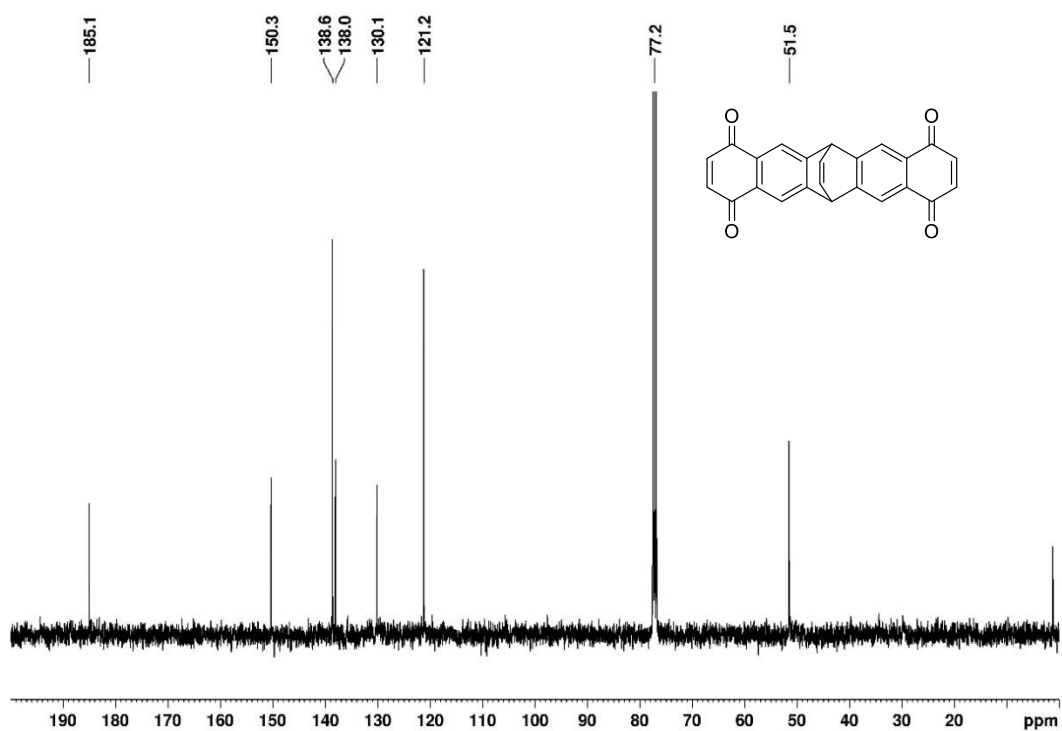


Abbildung 145. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **157** in CDCl_3 .

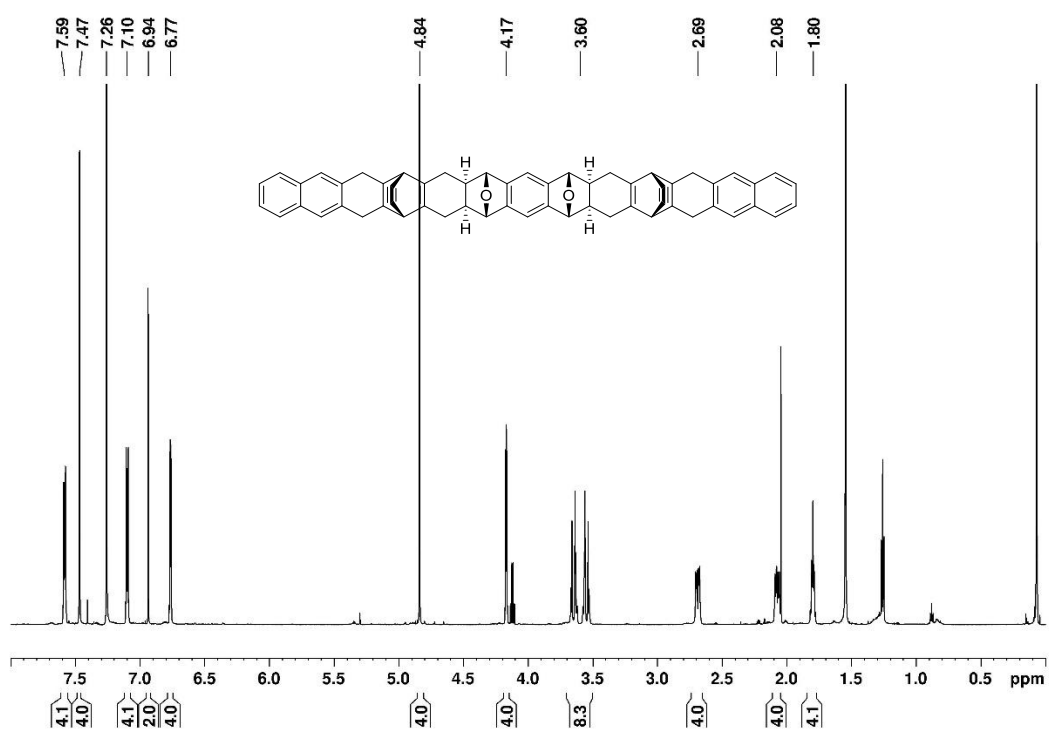


Abbildung 146. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **158a** in CDCl_3 . Die Signale bei 4.10 ppm und 2.04 ppm resultieren aus EtOAc Rückständen.

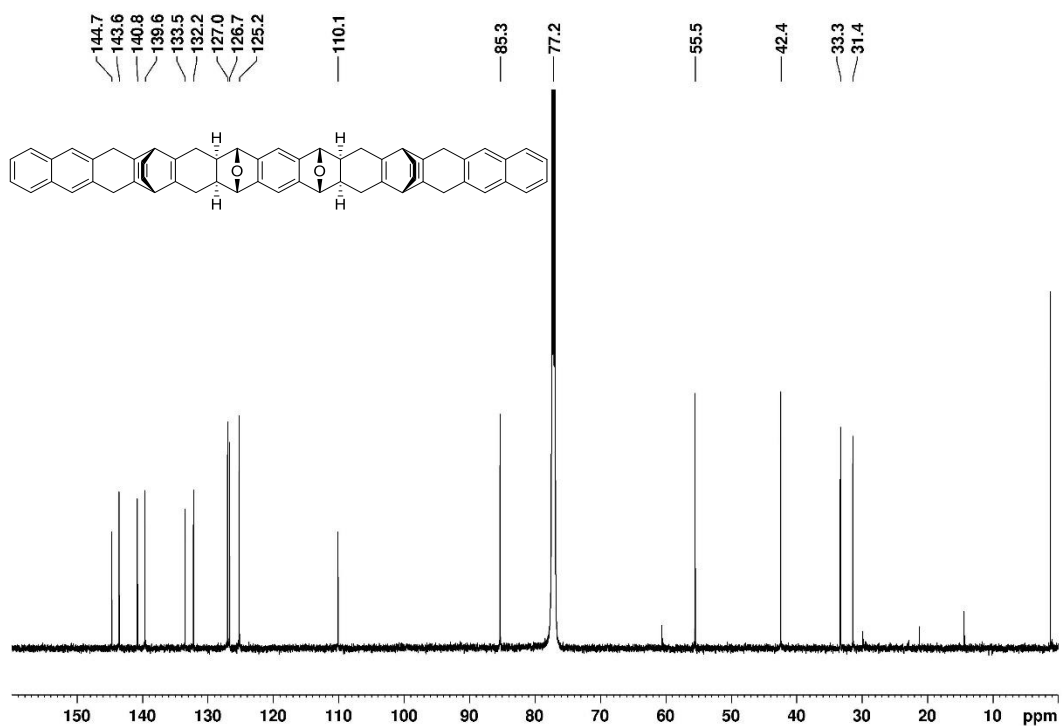


Abbildung 147. ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) von **158a** in CDCl_3 .

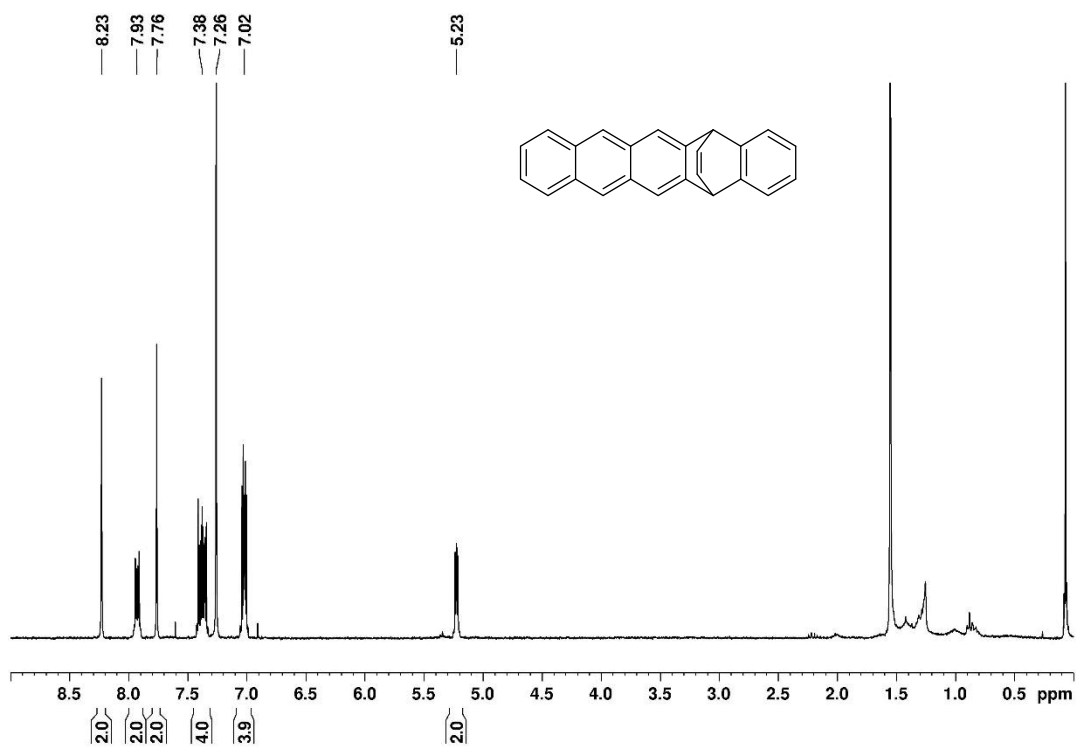


Abbildung 150. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **166** in CDCl₃.

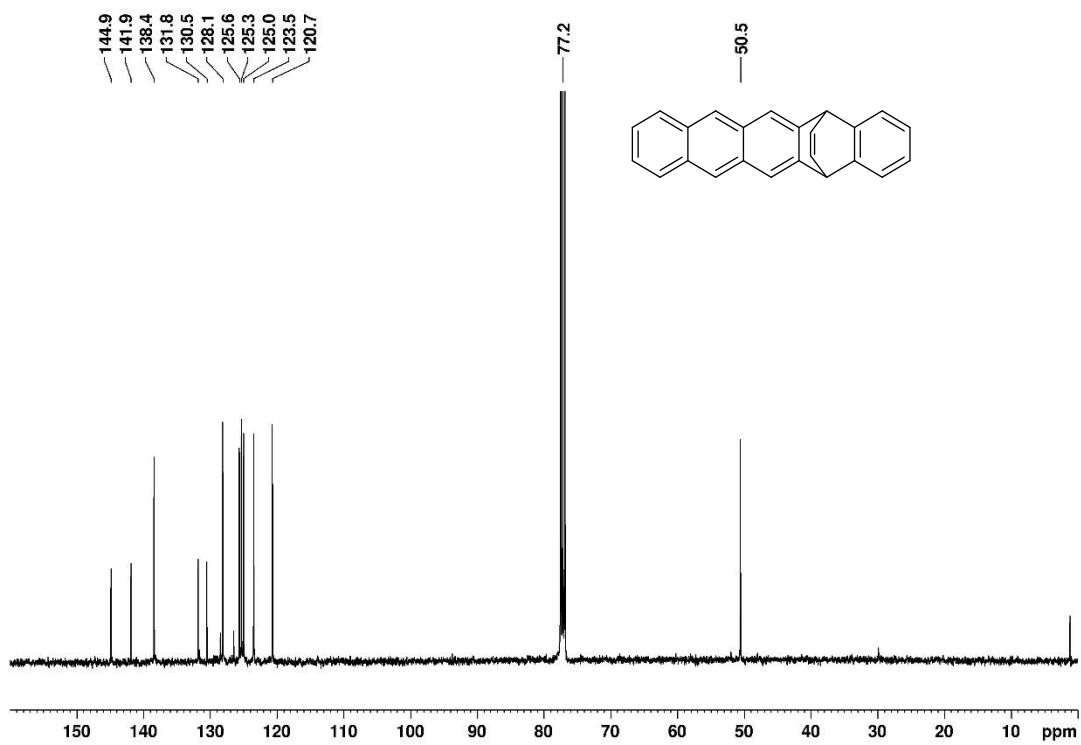


Abbildung 151. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **166** in CDCl₃.

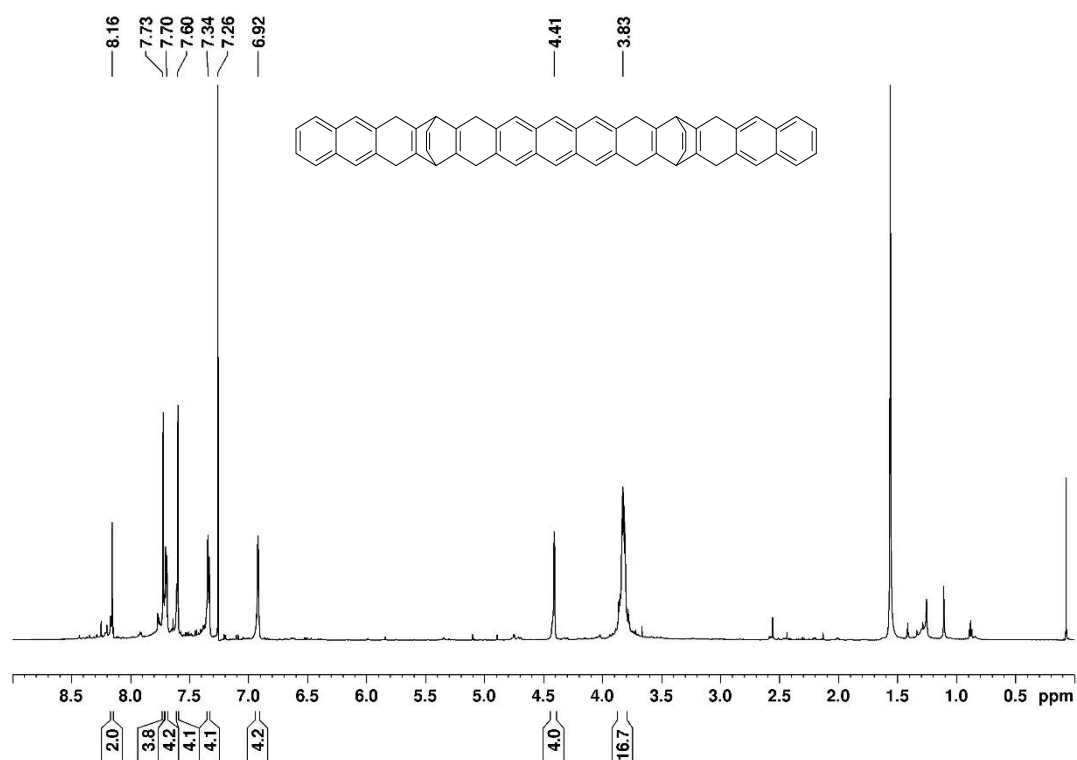


Abbildung 152. ^1H -NMR-Spektrum (700 MHz) von **159** in CDCl_3 .

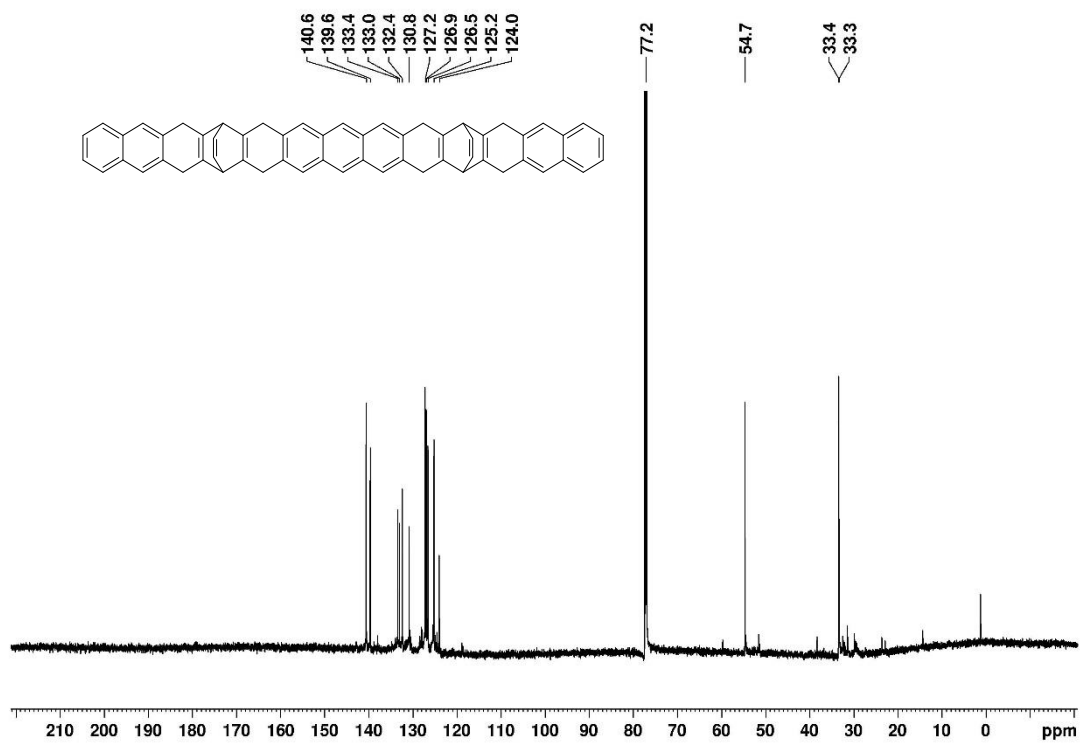


Abbildung 153. ^{13}C -NMR-Spektrum (176 MHz) von **159** in CDCl_3 .

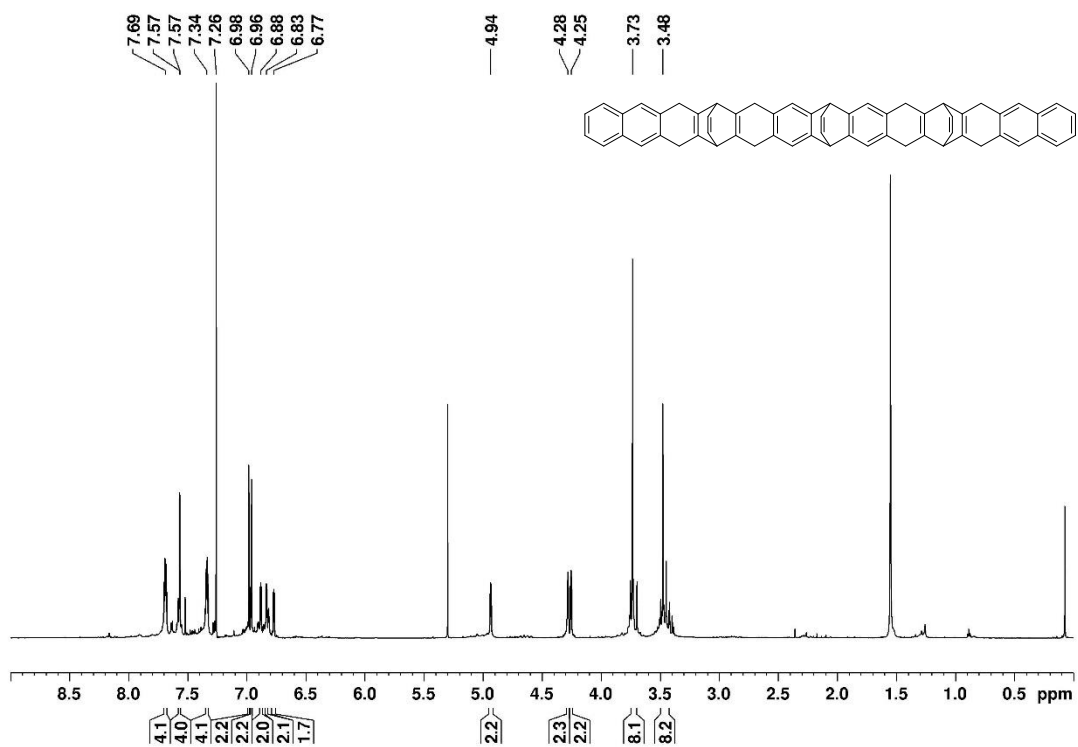


Abbildung 154. ¹H-NMR-Spektrum (700 MHz) von **167** in CDCl₃. Das Signal bei 5.30 ppm ist auf Rückstände von DCM zurückzuführen.

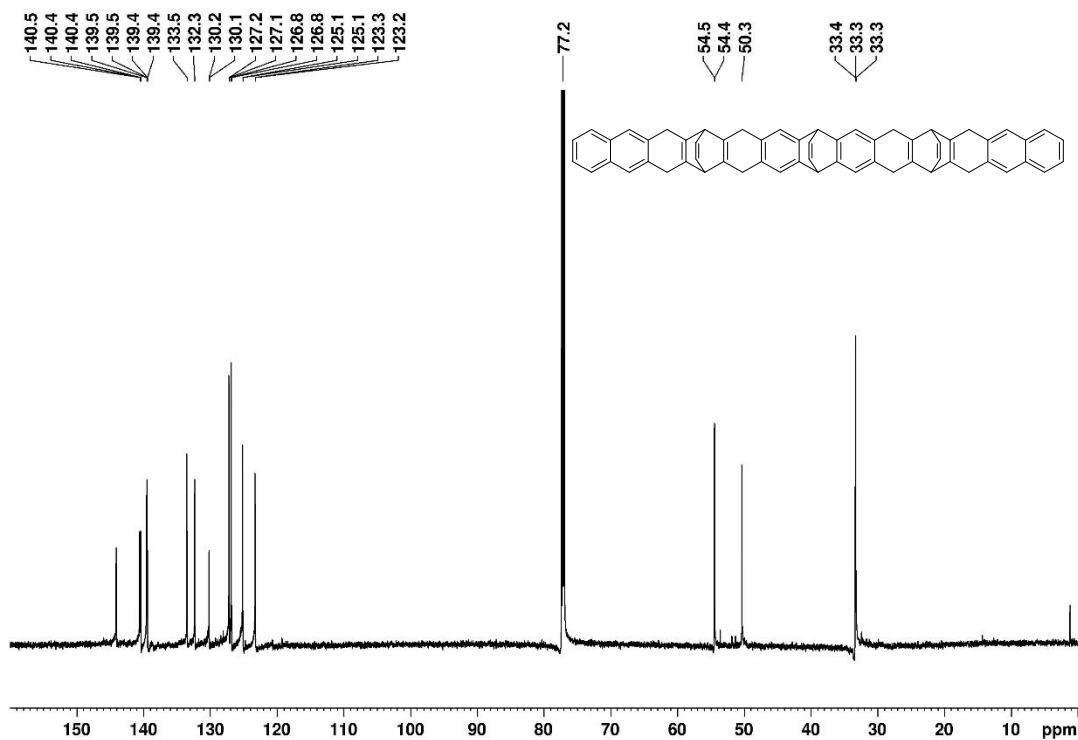


Abbildung 155. ¹³C-NMR-Spektrum (176 MHz) von **167** in CDCl₃.

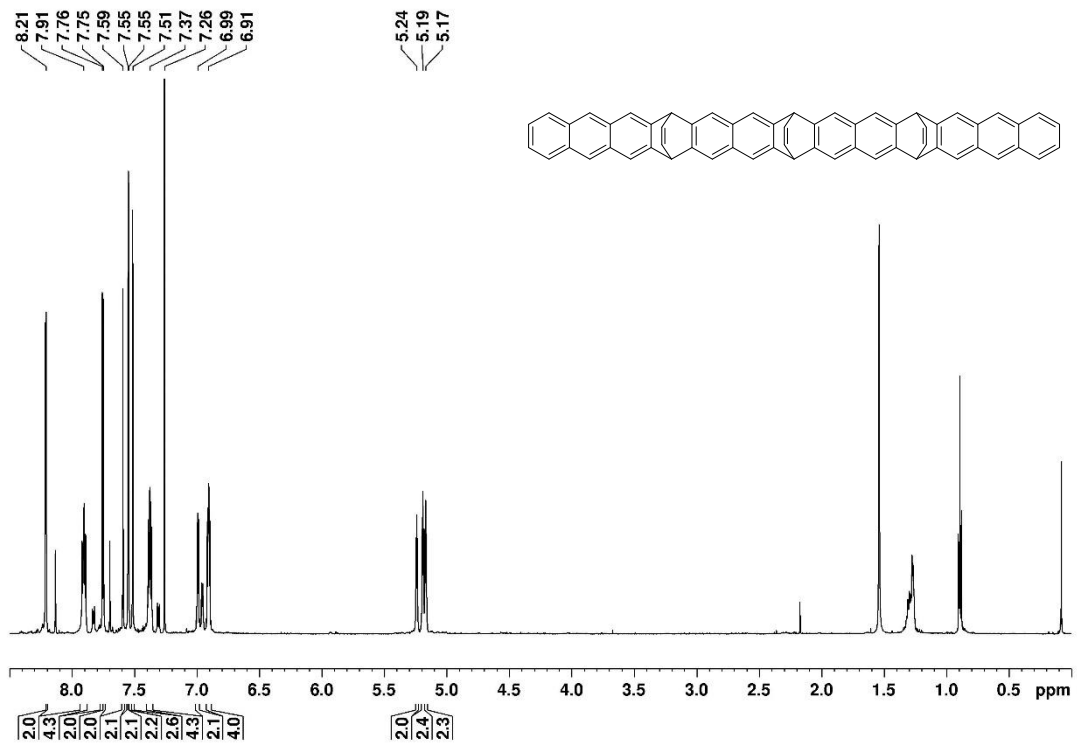


Abbildung 156. ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz) von **168** in CDCl₃.

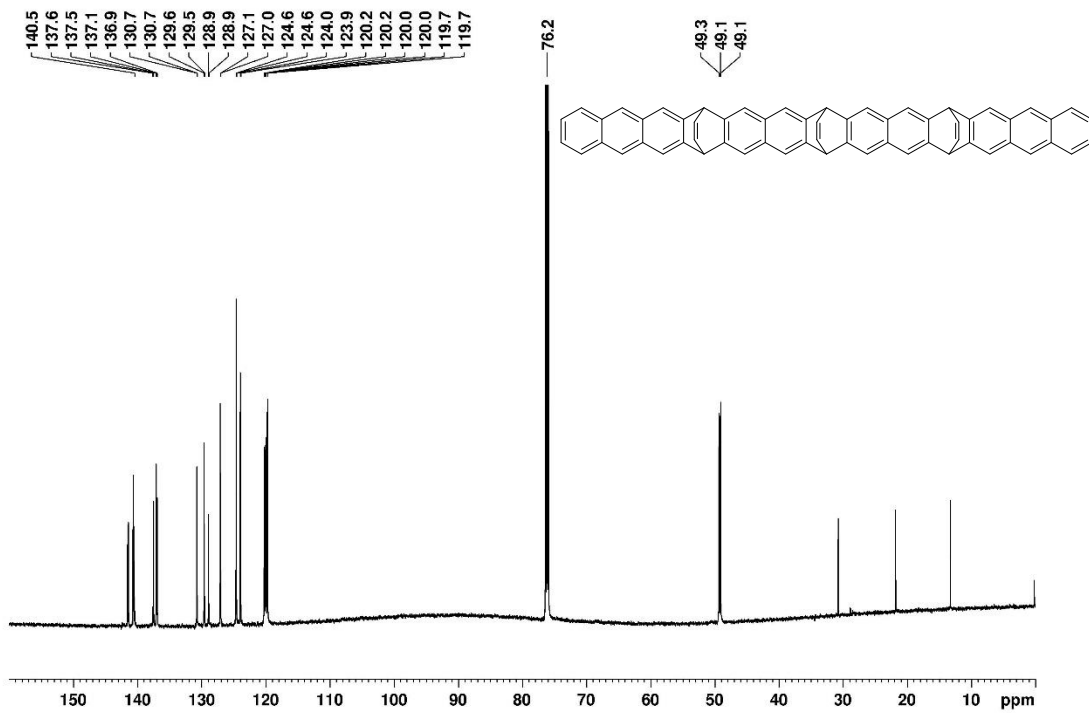


Abbildung 157. ¹³C-NMR-Spektrum (150 MHz) von **168** in CDCl₃. Die Signale zwischen 10 und 30 ppm sind auf Rückstände von *n*-Hexan zurückzuführen.

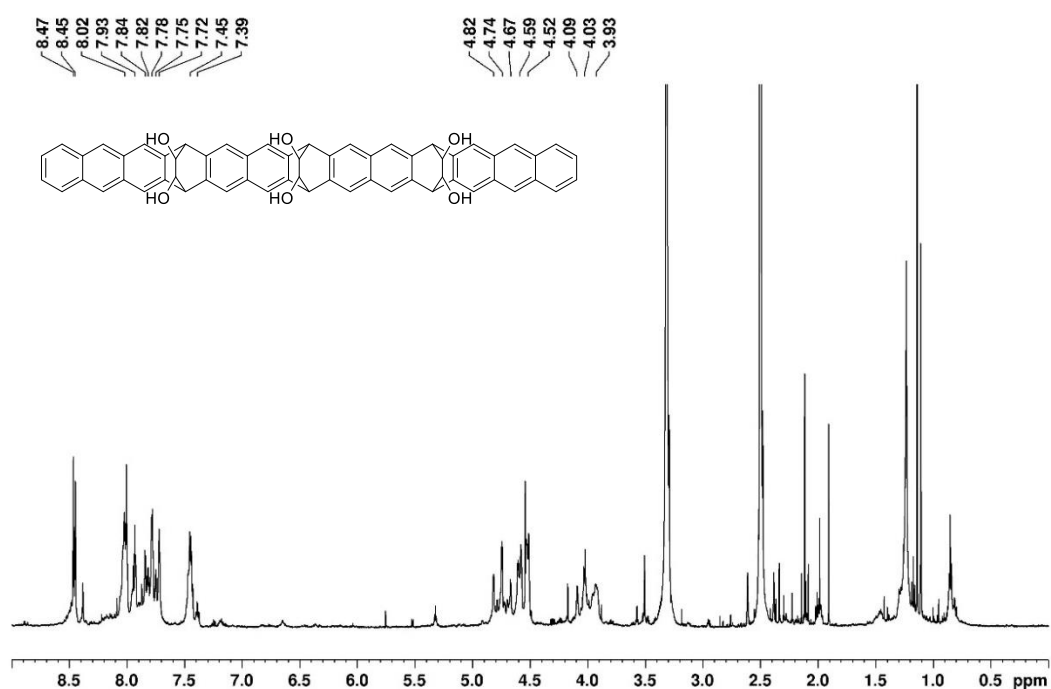


Abbildung 158. ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von **169** in DMSO-d_6 .

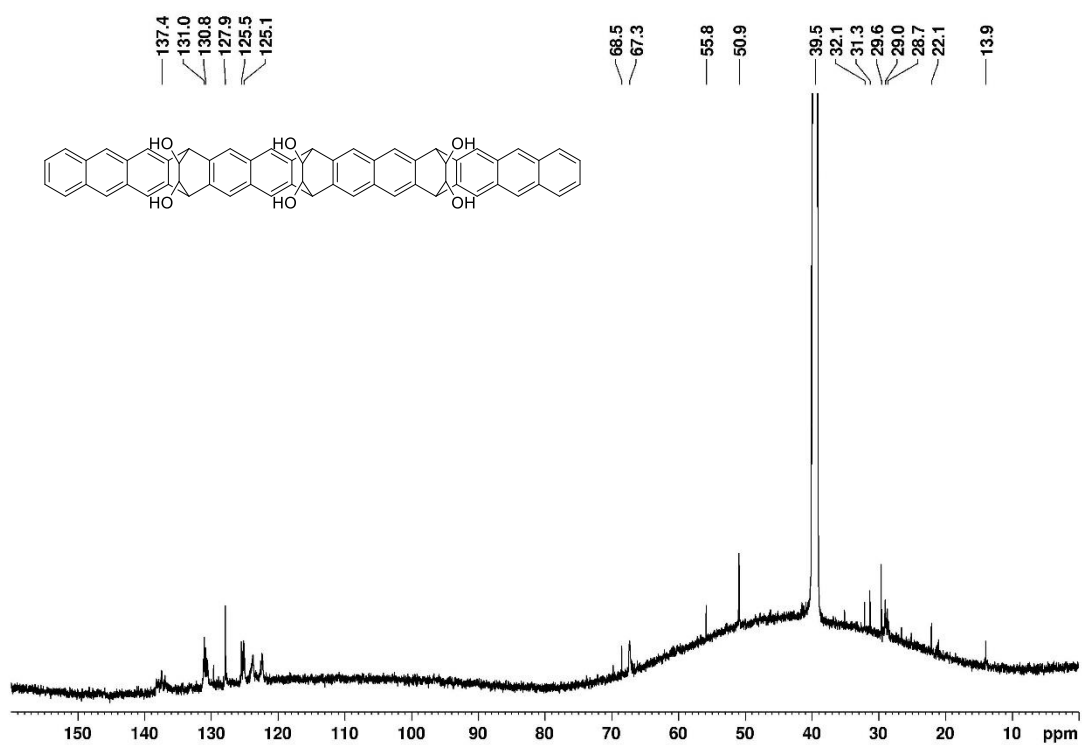


Abbildung 159. ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz) von **169** in DMSO-d_6 .

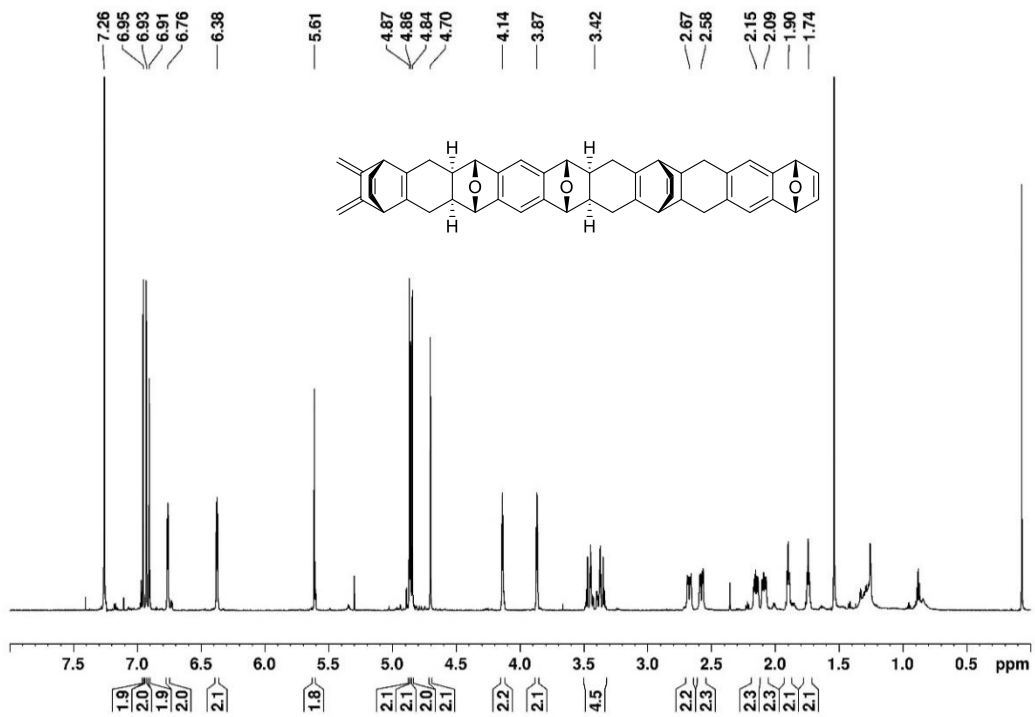


Abbildung 160. ¹H-NMR-Spektrum (700 MHz) von **173a** in CDCl₃.

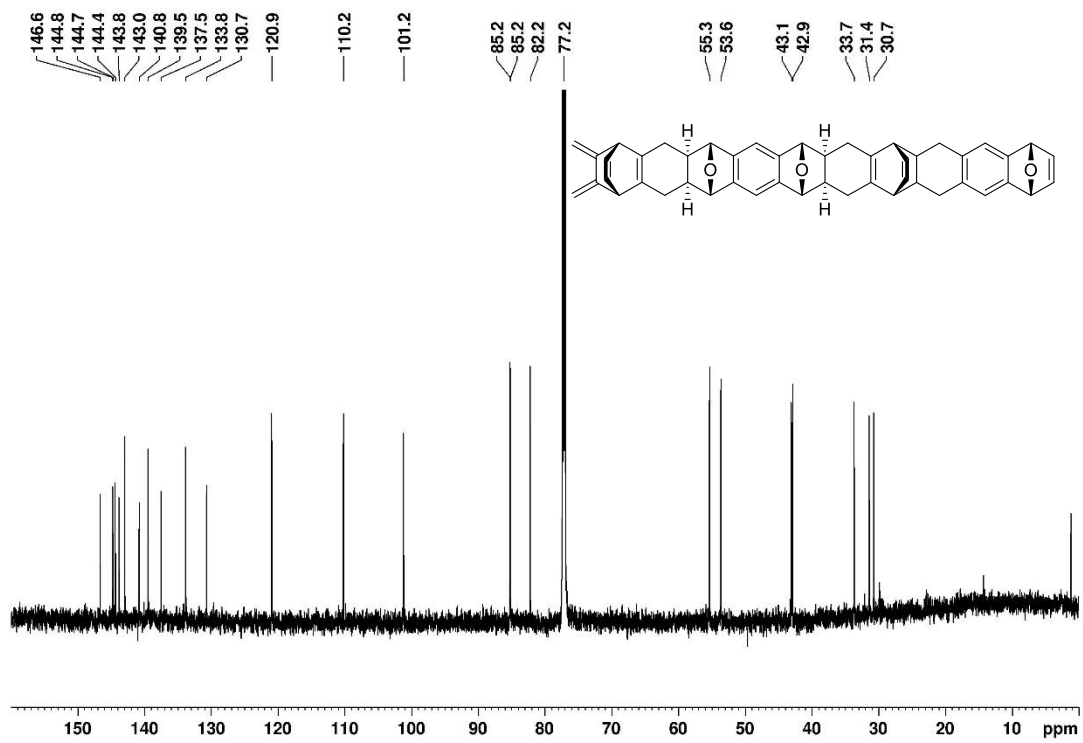


Abbildung 161. ¹³C-NMR-Spektrum (176 MHz) von **173a** in CDCl₃.

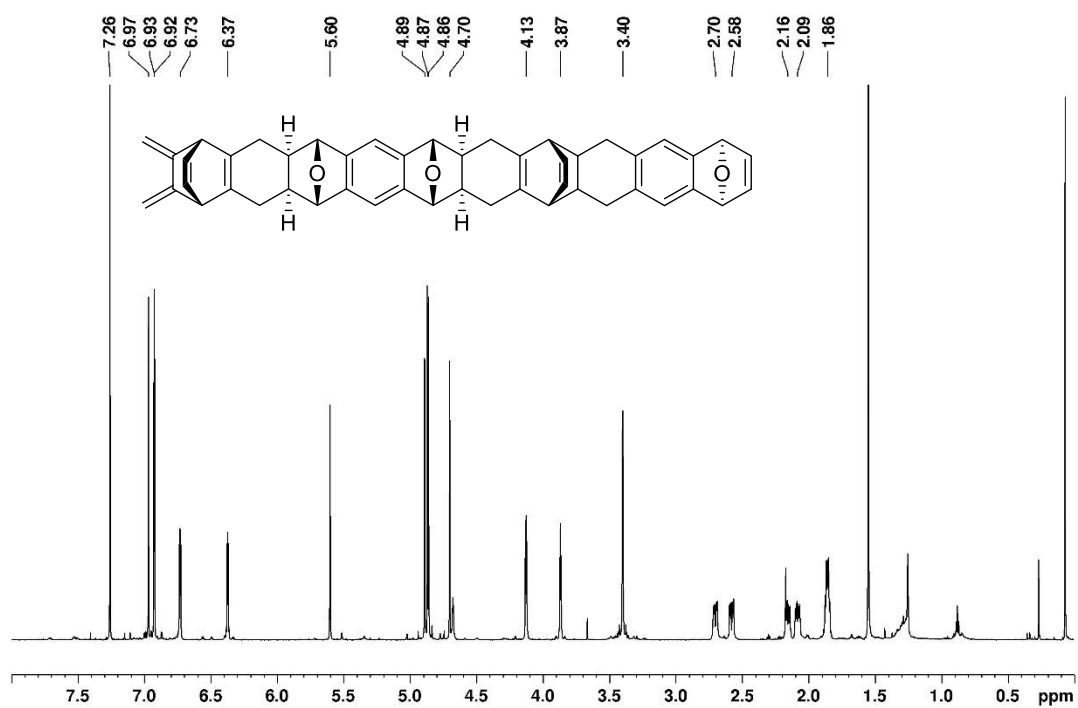


Abbildung 162. ¹H-NMR-Spektrum (700 MHz) von **173b** in CDCl₃.

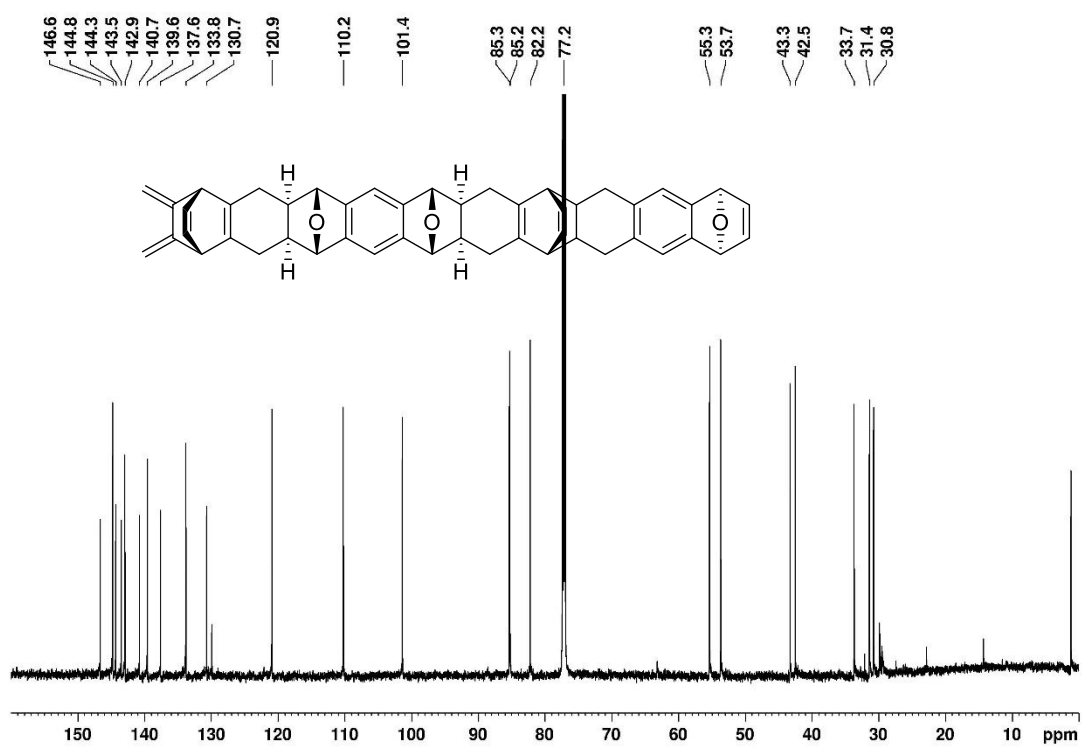
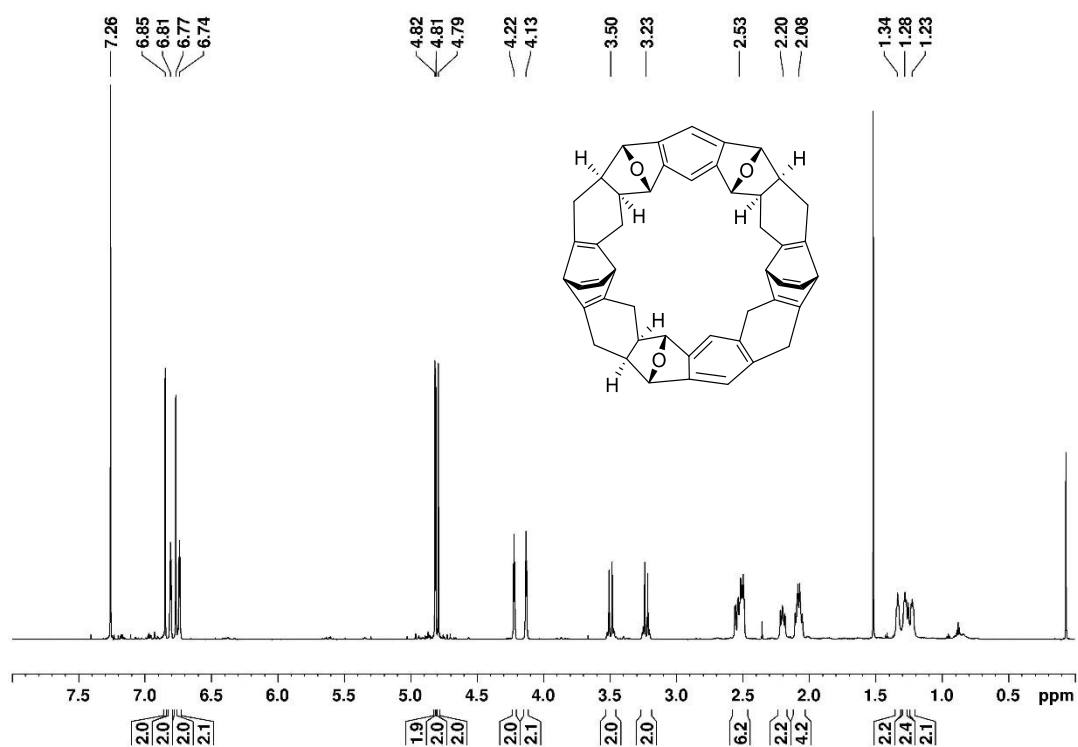
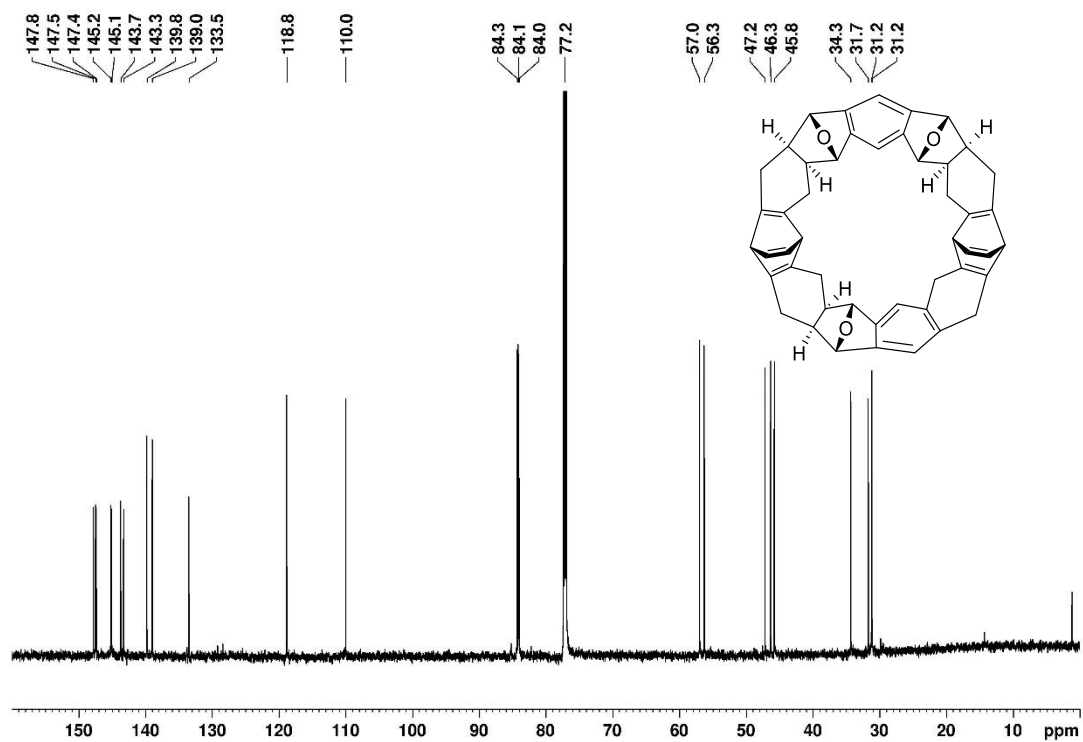


Abbildung 163. ¹³C-NMR-Spektrum (176 MHz) von **173b** in CDCl₃.

Abbildung 164. ¹H-NMR-Spektrum (700 MHz) von **175a** in CDCl₃.Abbildung 165. ¹³C-NMR-Spektrum (176 MHz) von **175a** in CDCl₃.

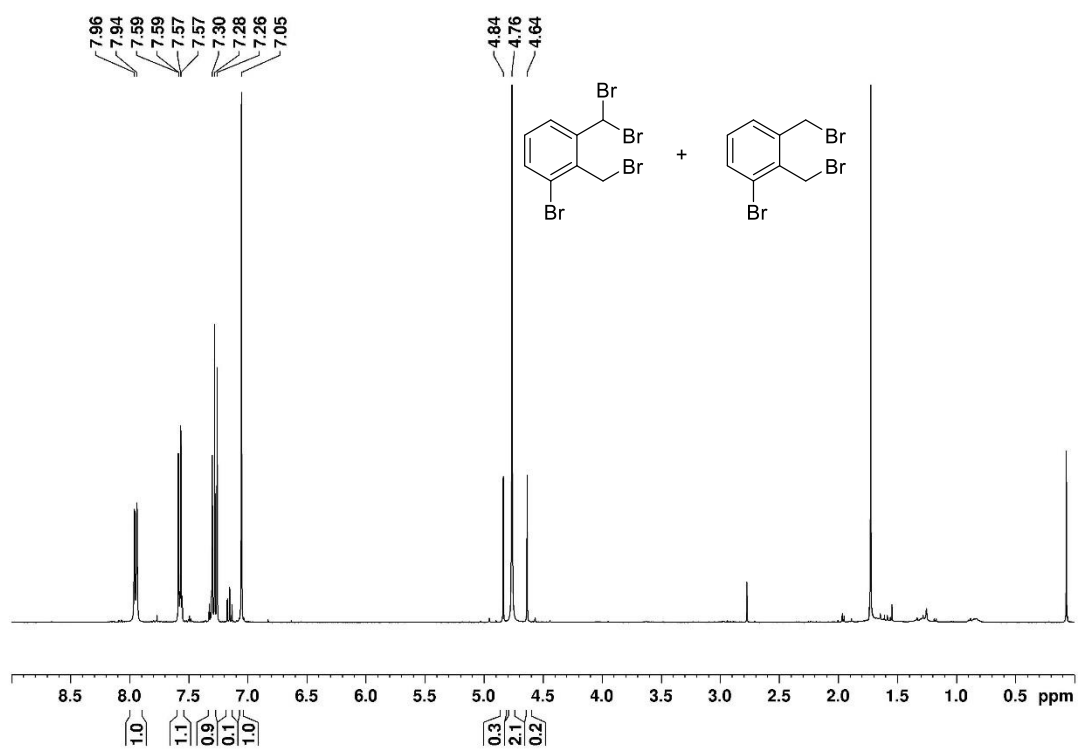


Abbildung 166. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **202** und **203** in CDCl₃.

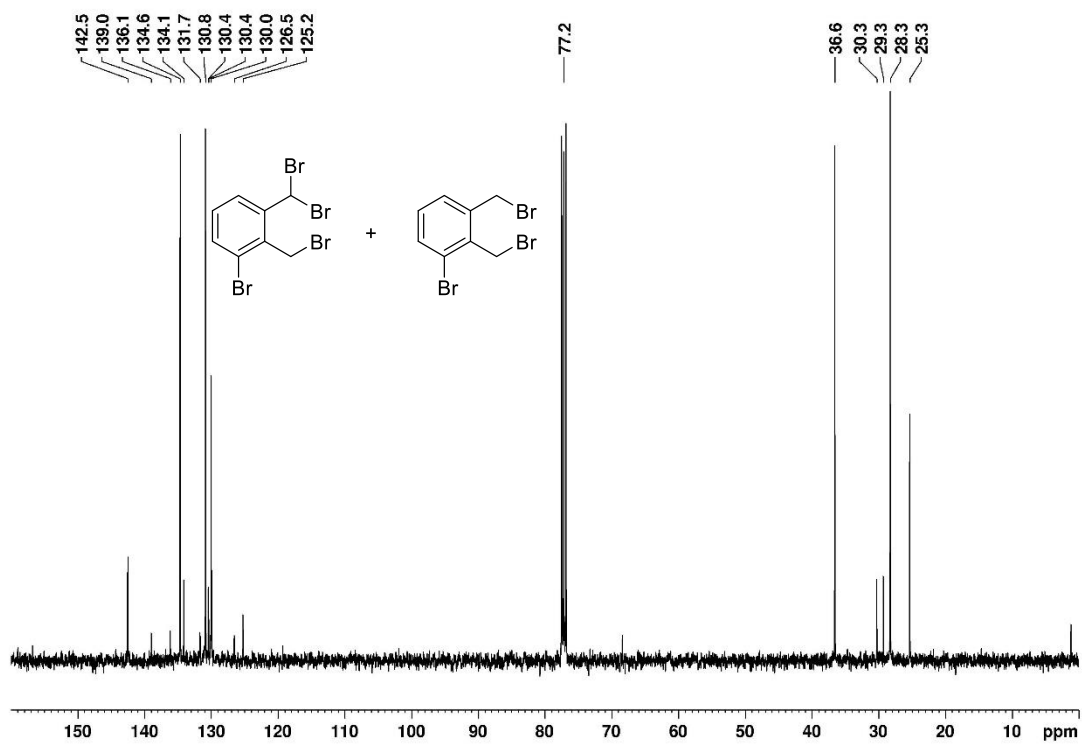


Abbildung 167. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **202** und **203** in CDCl₃.

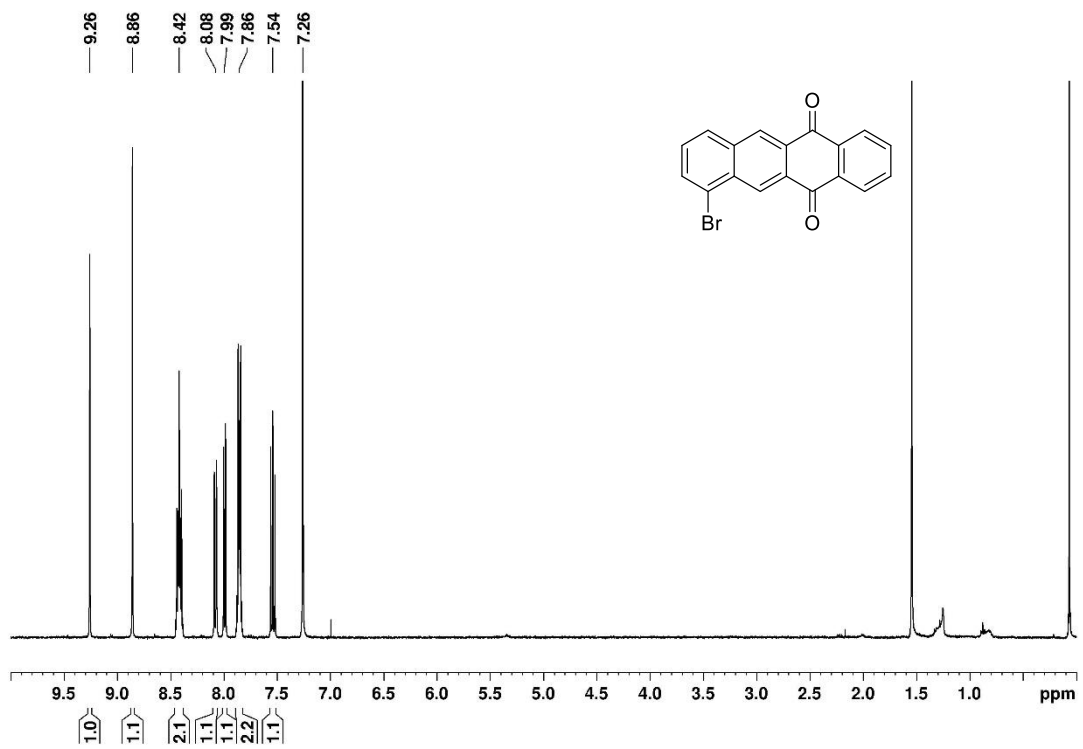


Abbildung 168. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **205** in CDCl_3 .

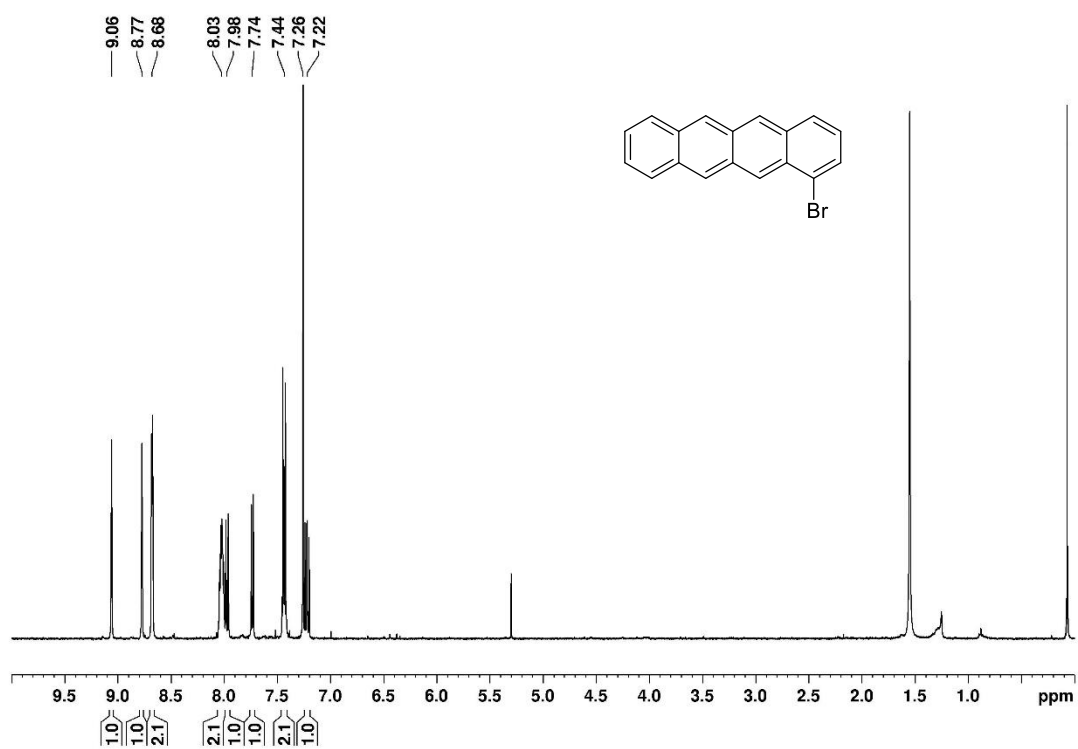


Abbildung 169. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von **206** in CDCl_3 .

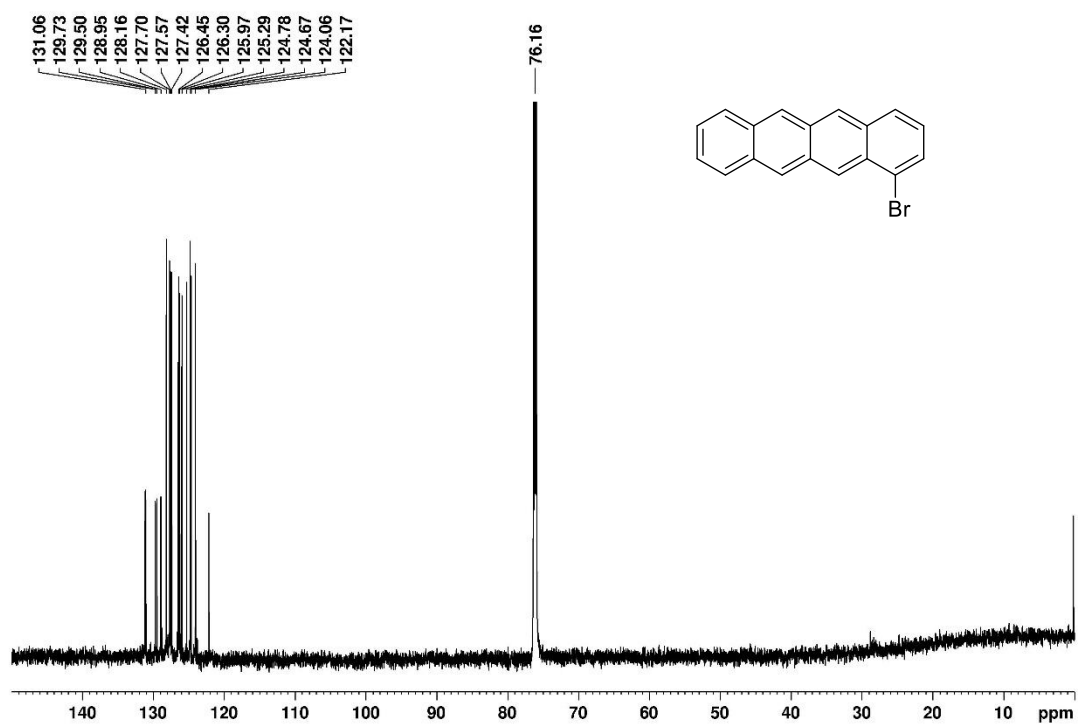


Abbildung 170. ^{13}C -NMR-Spektrum (176 MHz) von **206** in CDCl_3 .

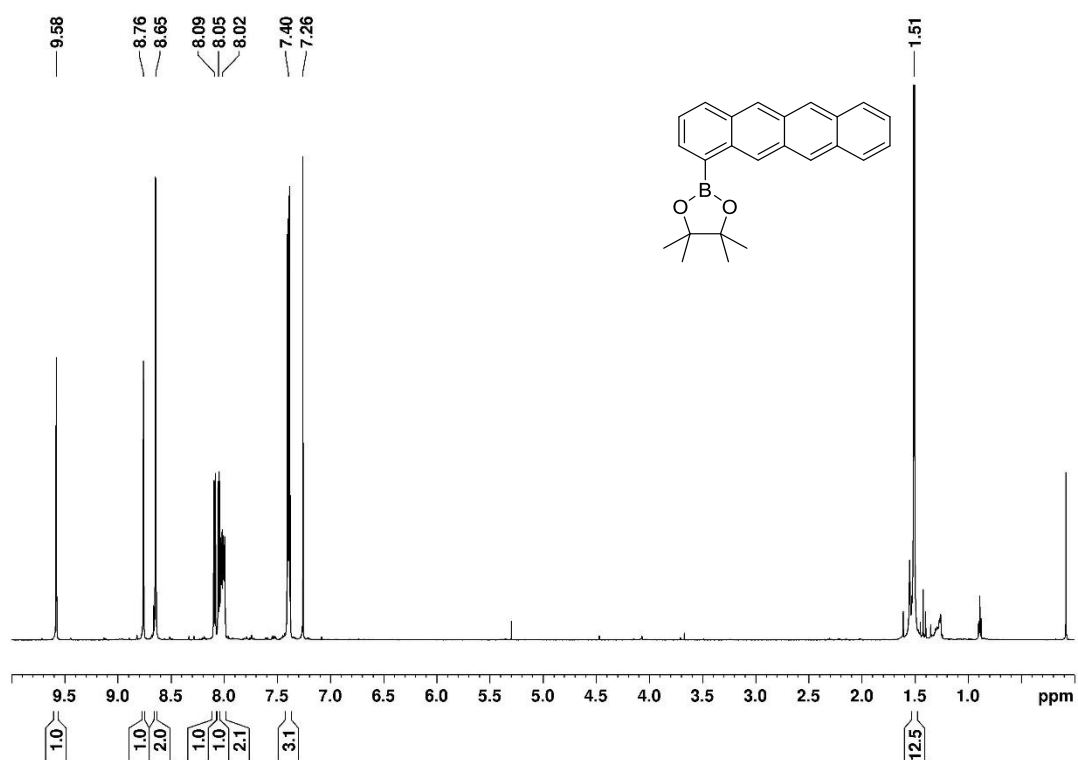


Abbildung 171. ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz) von **208** in CDCl₃.

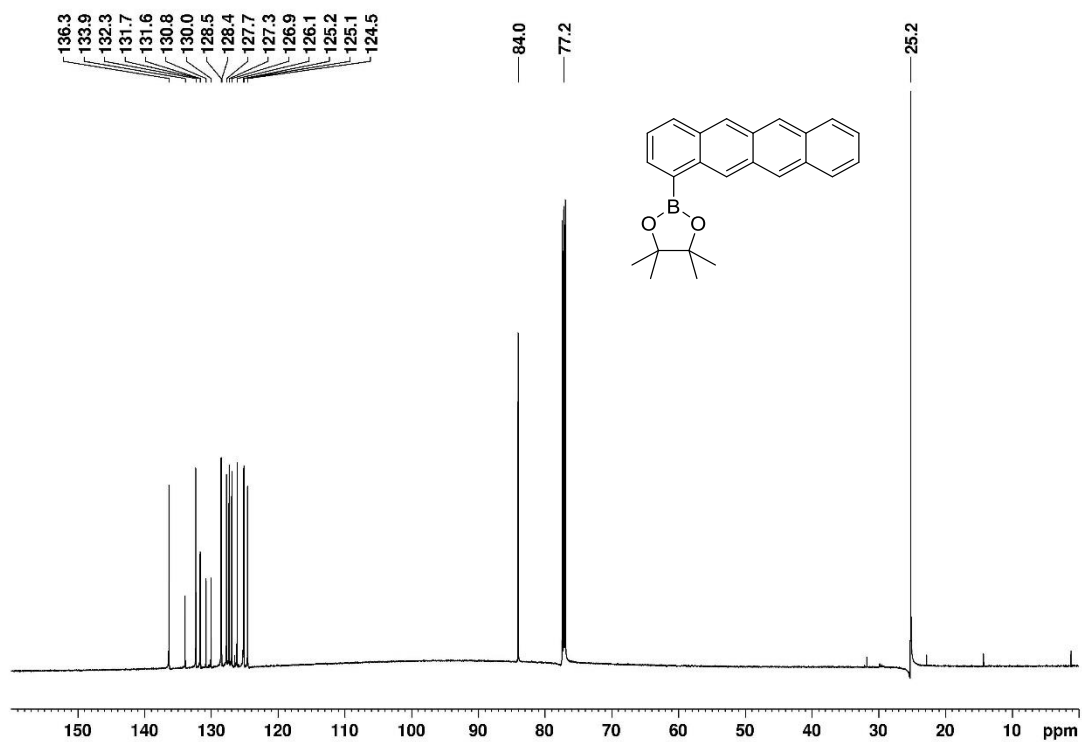


Abbildung 172. ¹³C-NMR-Spektrum (151 MHz) von **208** in CDCl₃.

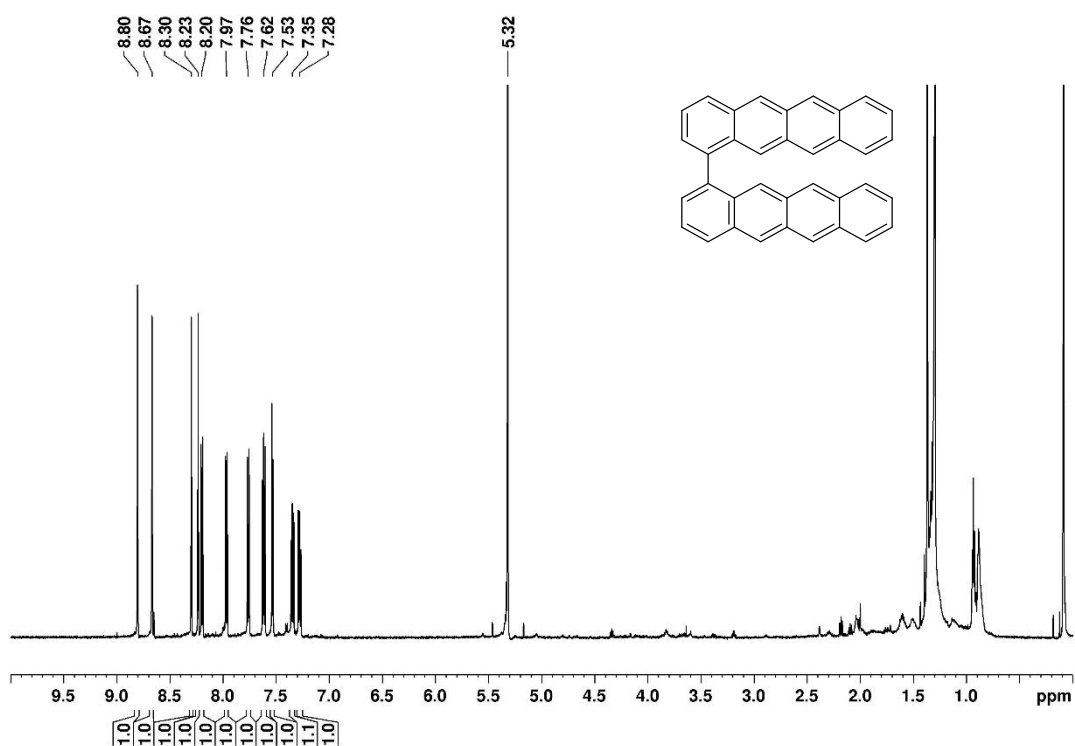


Abbildung 173. ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz) von **209** in CDCl₃.

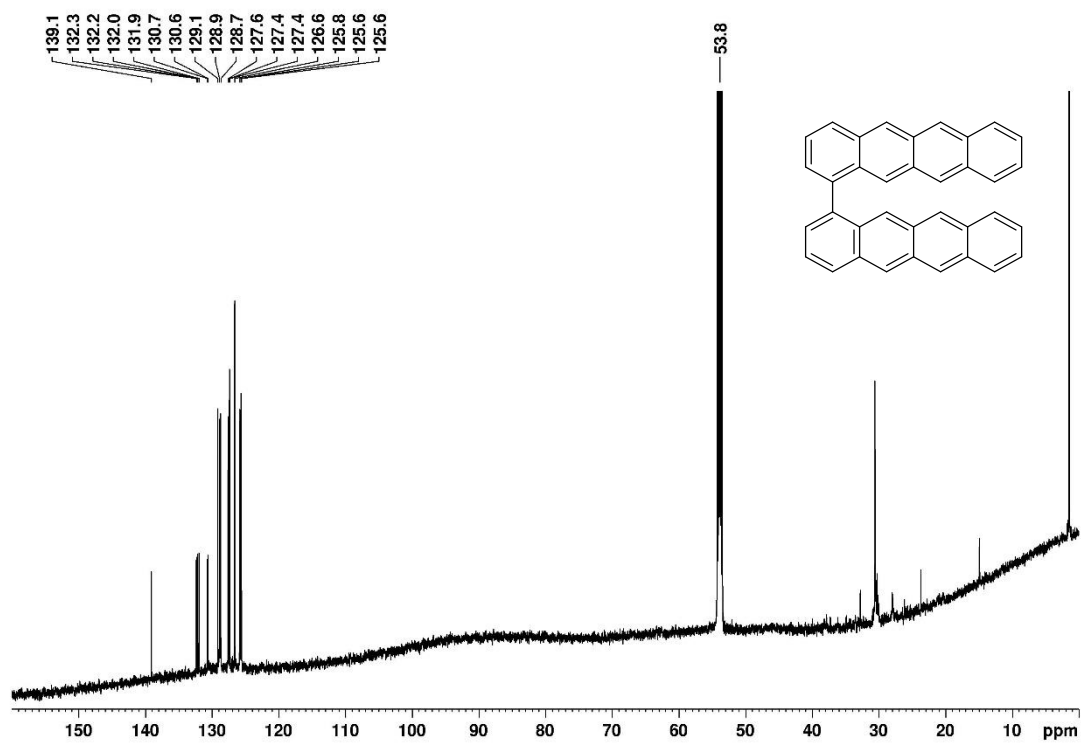


Abbildung 174. ¹³C-NMR-Spektrum (151 MHz) von **209** in CDCl₃.

A.2 Massenspektren

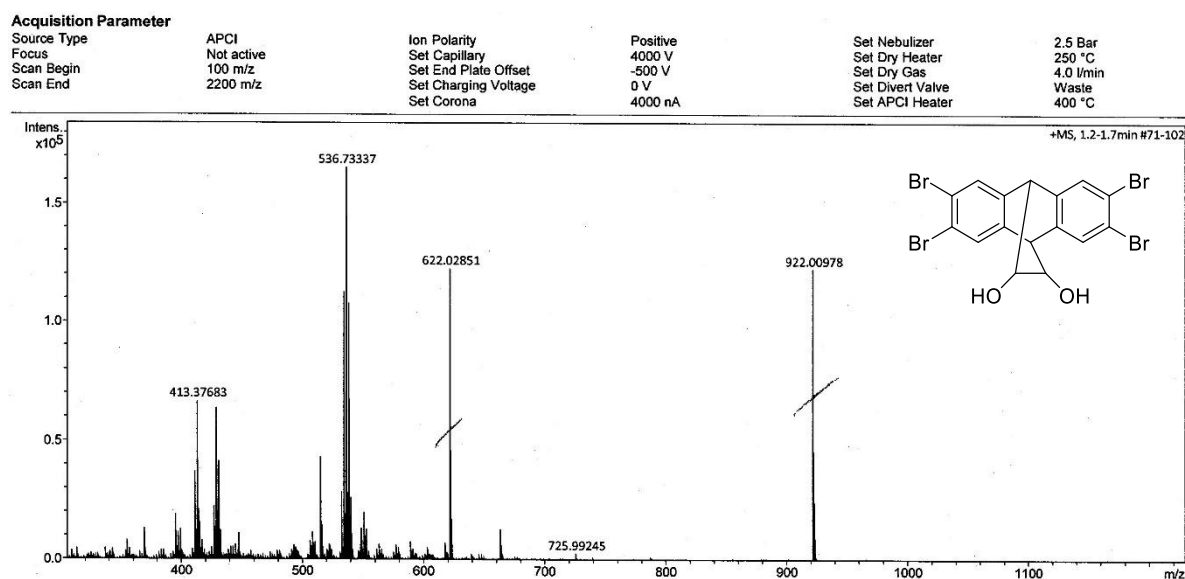


Abbildung 175. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 103.

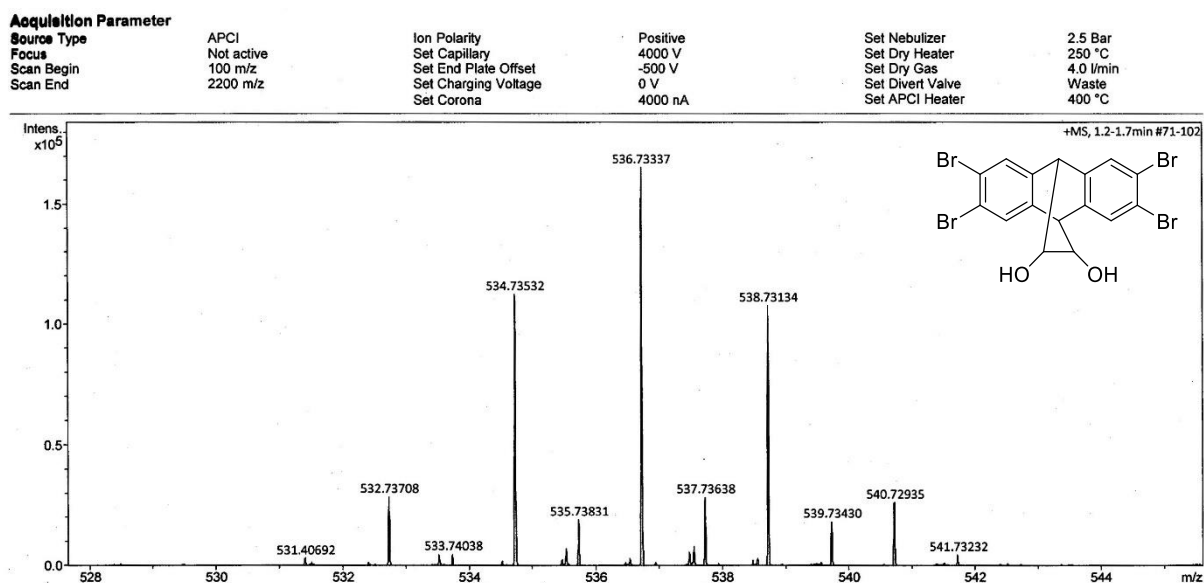


Abbildung 176. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 103.

A Spektrenanhang

SPEC: bauer_jb_171
 Samp: 06-Nov-20 Elapse: 08:01.5 91
 Comm: Bauer JB 171 Start : 09:51:46 99
 Mode: EI +VE +HMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper:
 Base: 493.6 Inten : 9007246 Inlet :
 Norm: 493.6 RIC : 56077463 Masses: 30 > 1000
 Peak: 3000.00 mmu #peaks: 927

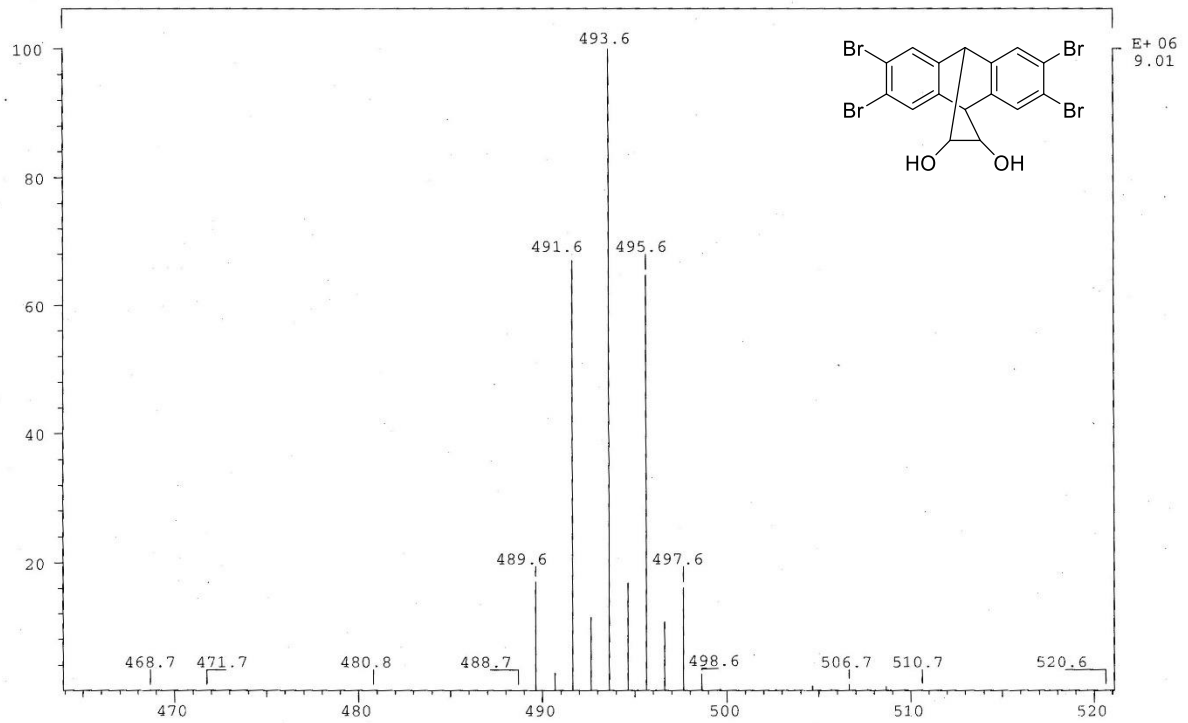


Abbildung 177. EI-Massenspektrum (Ausschnitt) von **103**.

Acquired : 19 Jan 2022 13:07 using AcqMethod EI_30-1000_B_M
 Instrument : MSD 5977
 Sample Name : Bauer JB 308
 Misc Info : 230°C EI-Quelle; 70 eV
 Vial Number : 1

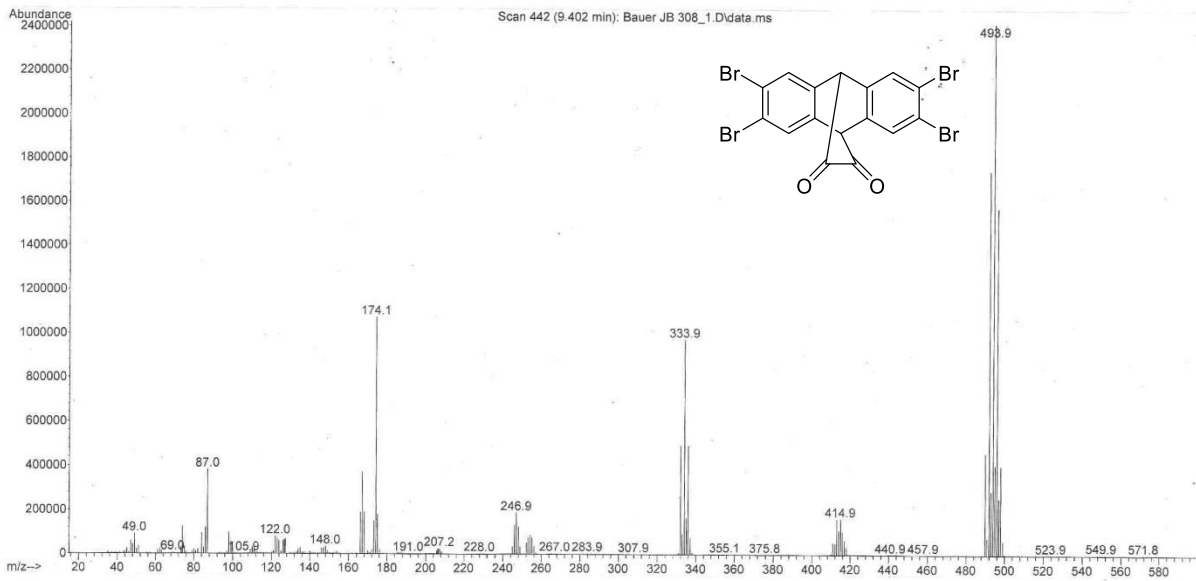


Abbildung 178. EI-Massenspektrum (Ausschnitt) von 104.

Ionisierungsmethode: EI ..X...

Massenspektrometer: MAT 95

Referenz Heptacosä: C₉F₂₆N 501,97113

Die gefundene exakte Masse erhält man zu : 493,71279

damit ergibt/ergeben sich folgende Elementkombination(en) :

Elemental Composition Calculator

Measured Mass	Tolerance (mmu)	Charge on Molecule	Min	Max
493.71279	10	1	C	0 20
Formula:			[13]C	0 0
C14H6[81]Br2Br2	10.0	493.715658	H	0 40
		-2.868	D	0 0
			N	0 0
			[15]N	0 0
			O	0 0
			F	0 0
			Na	0 0
			Si	0 0
			P	0 0
			S	0 0
			[81]Br	2 4
			Br	2 4
Searched			2863	
Hits			1	

OK Cancel Calculate Print Print setup SaveAs Copy

Abbildung 179. Gefundene exakte Masse von 104.

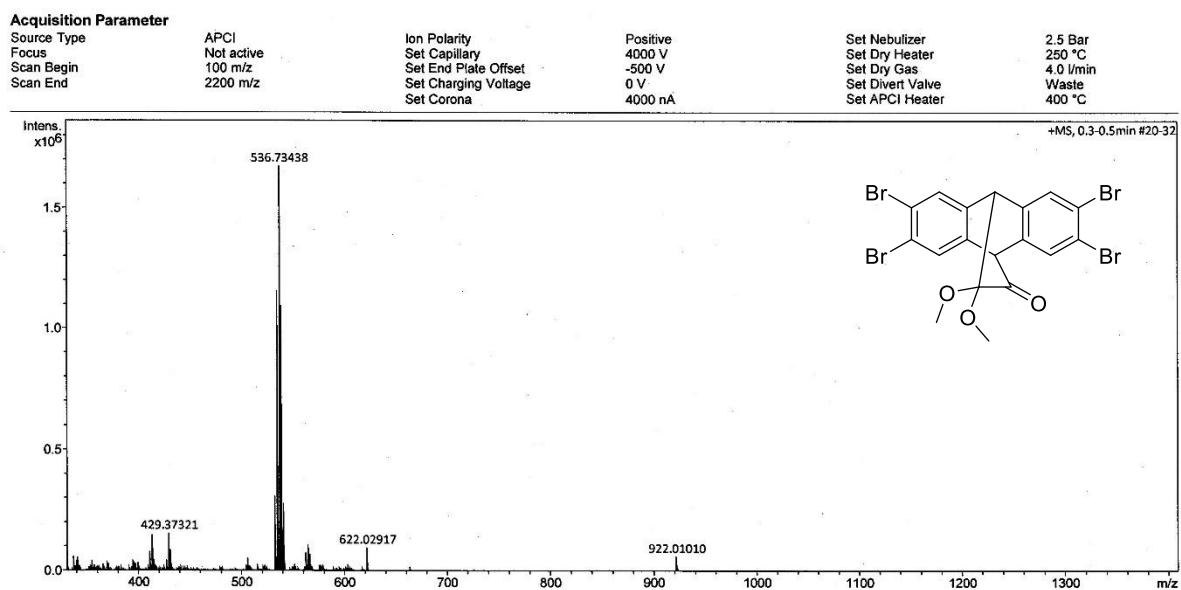


Abbildung 180. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 105.

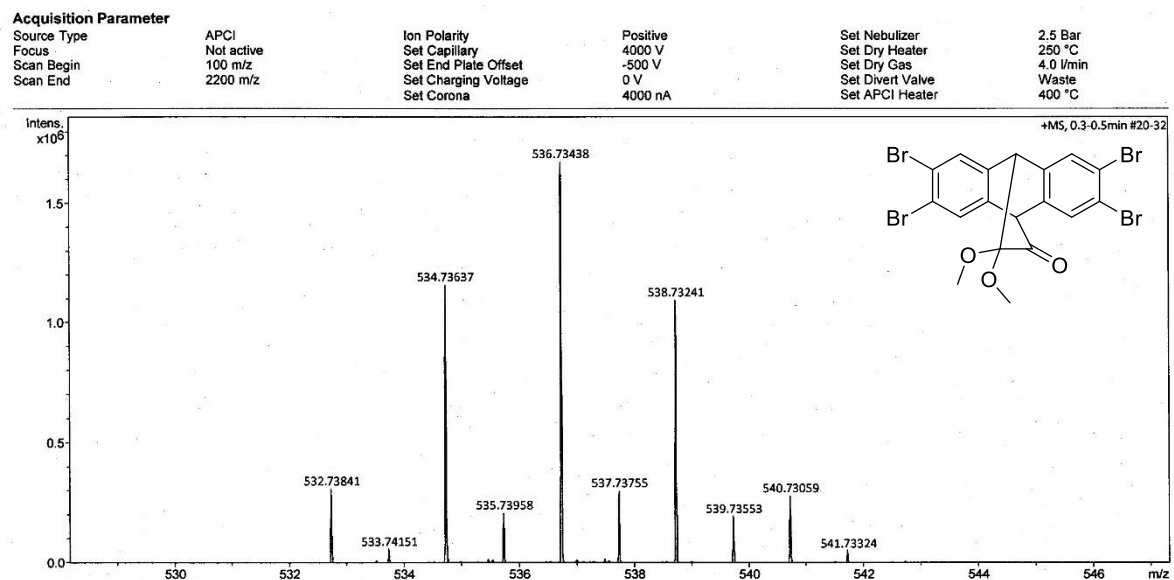


Abbildung 181. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 105.

SPEC: bauer_jb_246 09-Nov-20 Elapse: 07:51.9 97
 Samp: Start : 10:53:14 105
 Comm: Bauer JB 246
 Mode: EI +VE +HMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper:
 Base: 493.7 Inten : 9035775 Inlet :
 Norm: 493.7 RIC : 71407343 Masses: 30 > 1000
 Peak: 3000.00 mmu #peaks: 962

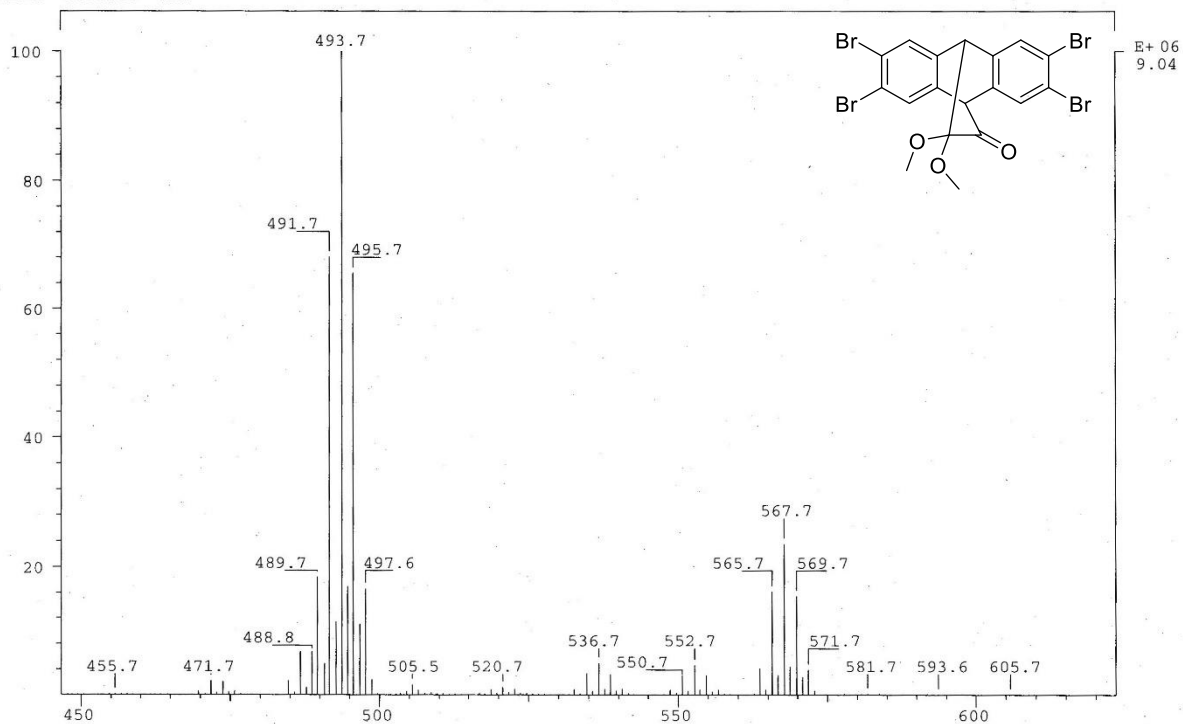


Abbildung 182. EI-Massenspektrum (Ausschnitt) von 105.

Ionisierungsmethode: EI ..X...

Massenspektrometer: MAT 95

Referenz - Ion und seine exakte Masse:

$C_9F_{20}N^+$ 502 501.97057

Die **gefundene exakte Masse** erhält man zu : **493,71251**

damit ergibt/ergeben sich folgende **Elementkombination(en)** :

Elemental Composition Calculator

Measured Mass	Tolerance (mmu)	Charge on Molecule	Min	Max
493.71251	10	1	C	0 20
Formula: RDB Calc Mass Deviation mmu				
C14H6[8-1]Br2Br2	10.0	493.715658	-3.148	[13]C 0 0
				H 0 40
				D 0 0
				N 0 0
				[15]N 0 0
				O 0 0
				F 0 0
				Na 0 0
				Si 0 0
				P 0 0
				S 0 0
				[8-1]Br 0 4
				Br 0 4

Searched: 11720
Hits: 1

OK Cancel Calculate Print Print setup SaveAs Copy

Abbildung 183. Gefundene exakte Masse von 105.

A Spektrenanhang

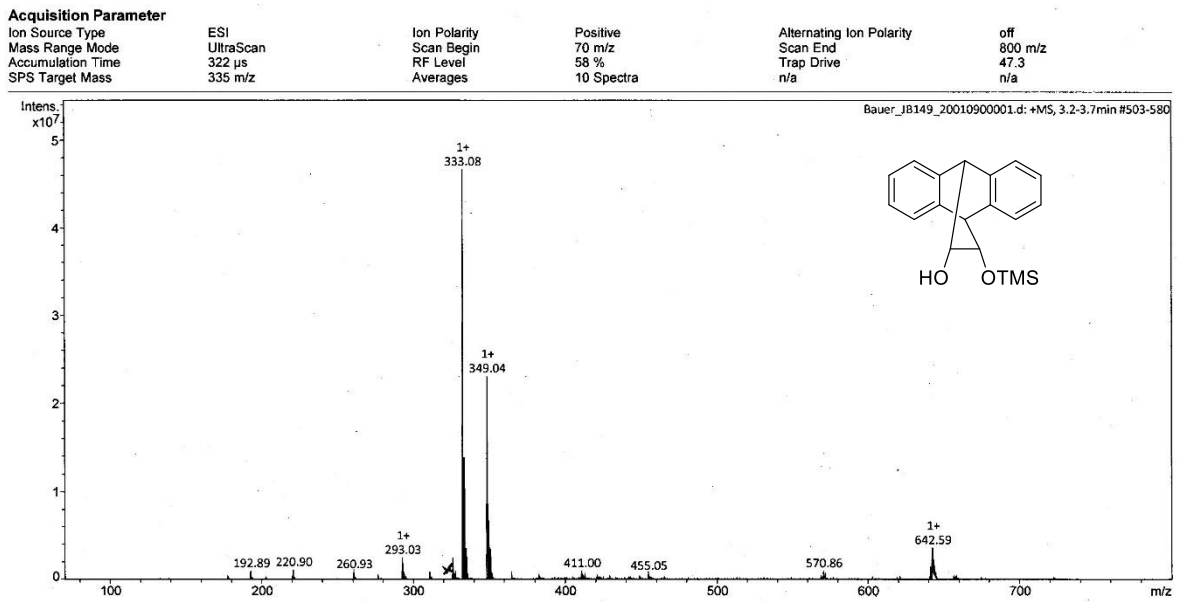


Abbildung 184. ESI-Massenspektrum (ganzes Spektrum) von 126.

File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Bauer JB 117_1.D
 Operator :
 Acquired : 16 Oct 2019 13:27 using AcqMethod EI_30-1000_B_M
 Instrument : MSD 5977
 Sample Name: Bauer JB 117
 Misc Info : EI-Quelle; 230°C; 70 eV
 Vial Number: 1

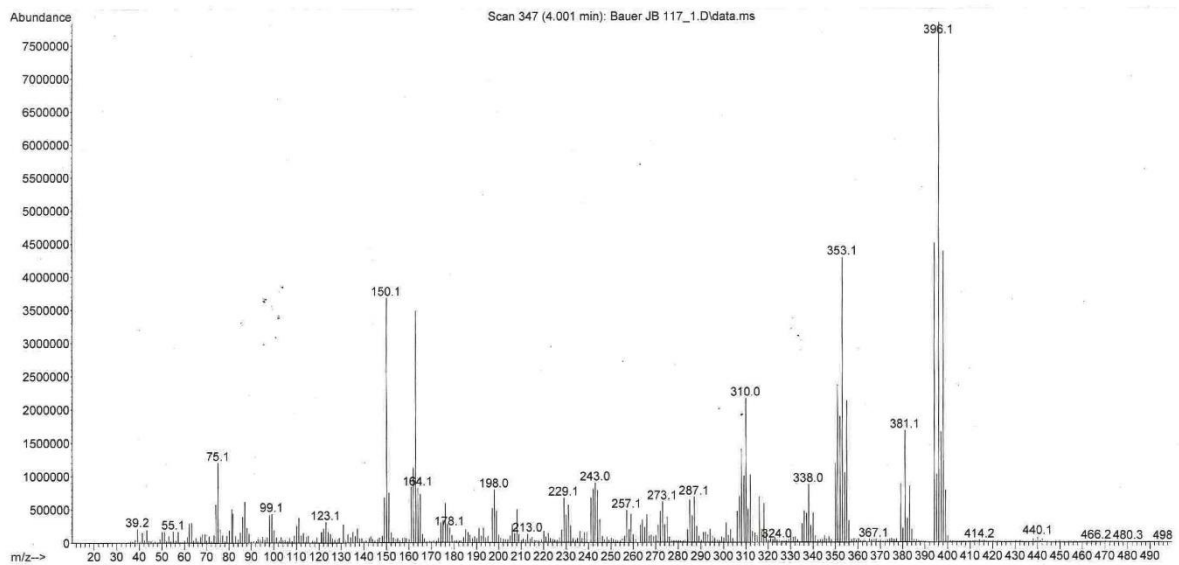
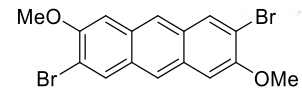


Abbildung 185. EI-Massenspektrum (Ausschnitt) von 130.

File : D:\MassHunter\GCMS\1\data\Bauer JB 142_1.D
 Operator :
 Acquired : 28 May 2020 12:54 using AcqMethod EI_30-1000_B_M
 Instrument : MSD 5977
 Sample Name:
 Misc Info : 230°C EI-Quelle, 70 eV
 Vial Number: 1

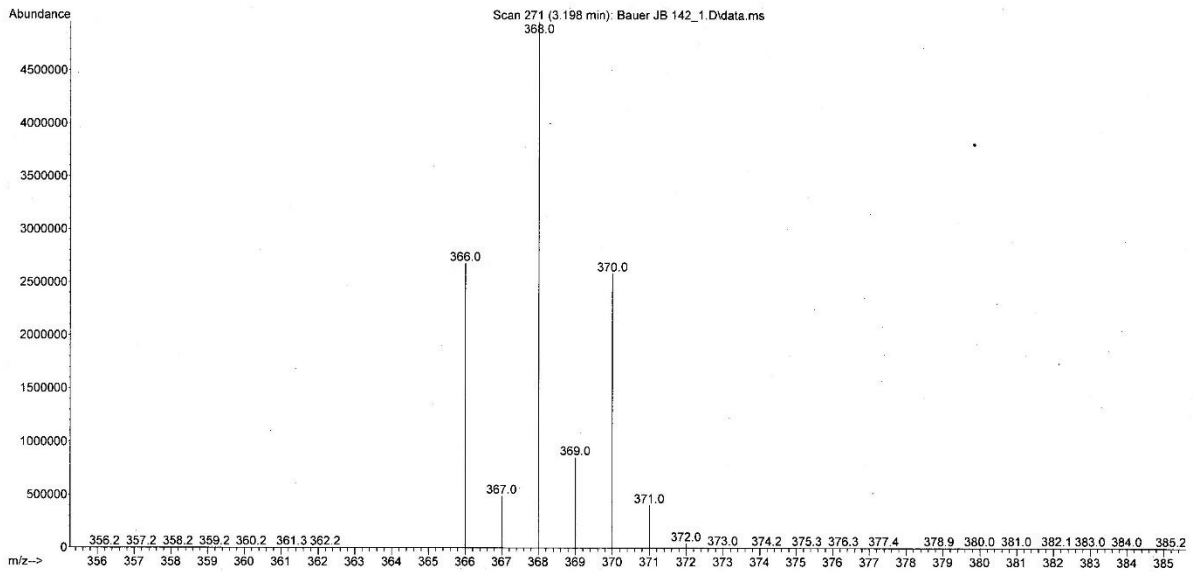
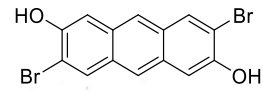
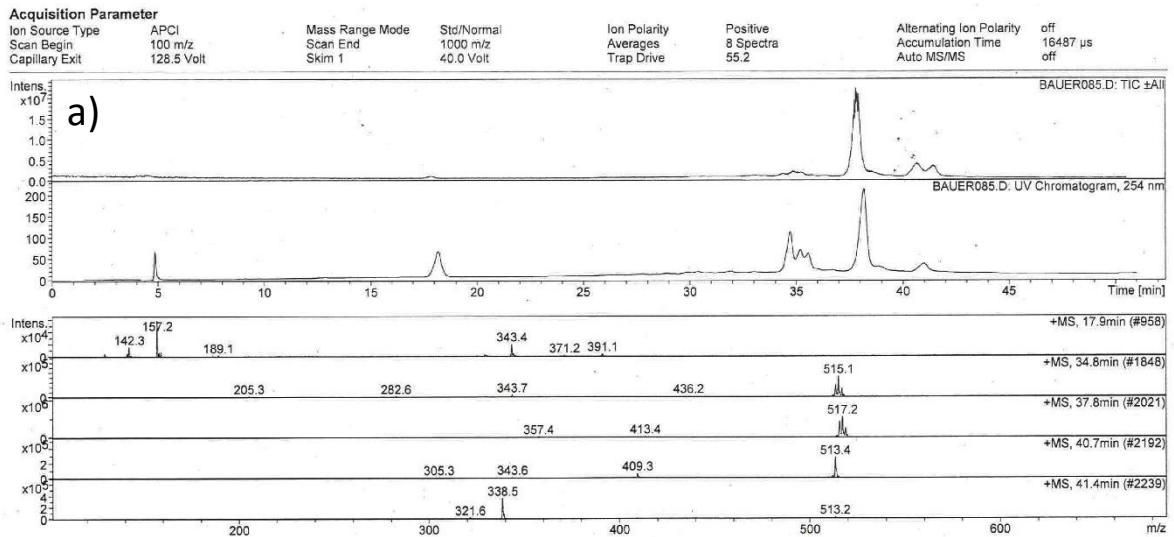


Abbildung 186. EI-Massenspektrum (Ausschnitt) von 131.



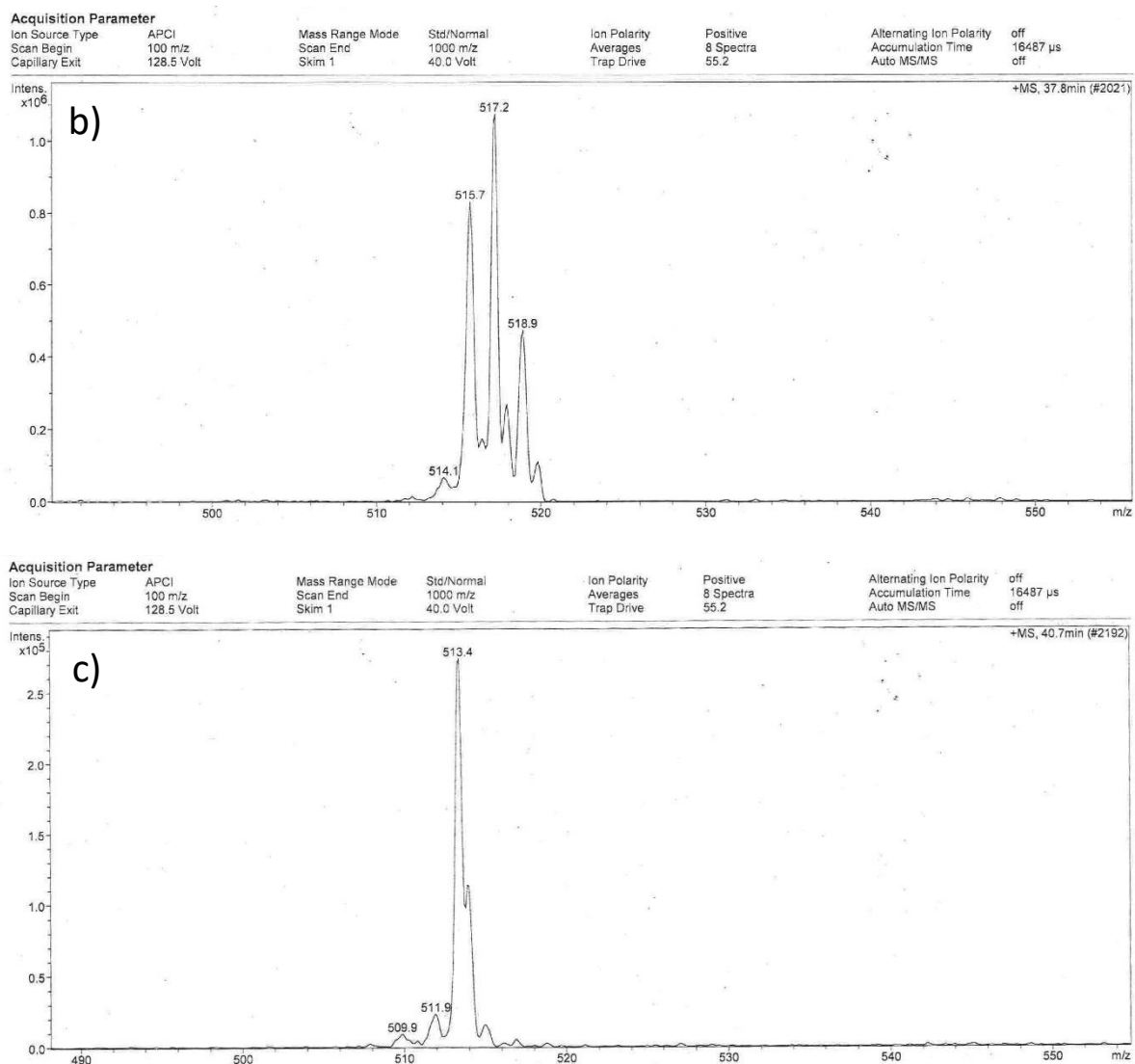
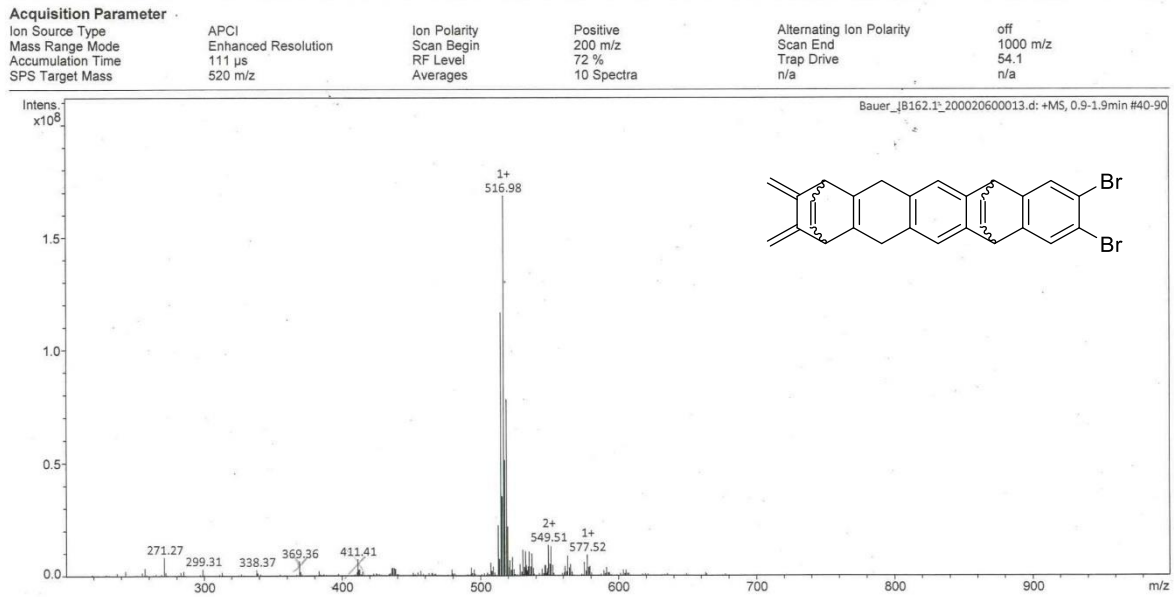
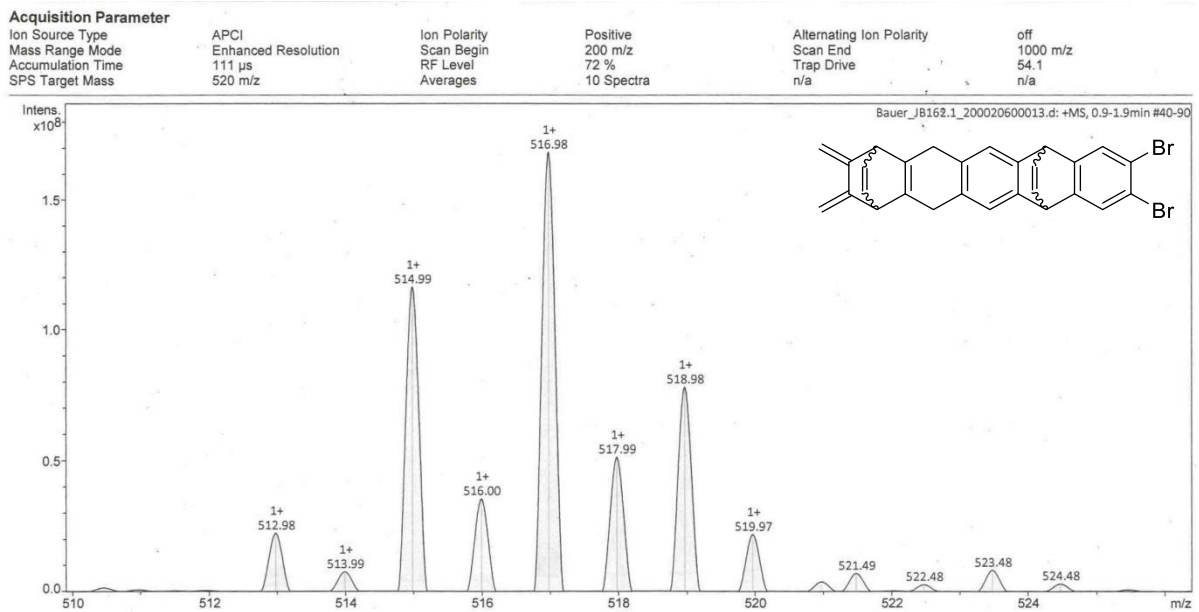


Abbildung 187. HPLC-APCI-Chromatogramm aus der Reaktion von **4** und **77** mit *n*-BuLi; a) Chromatogramm; b) Ausschnitt des Chromatogramms bei 37.8 Min., welches das $[M+H]^+$ -Ion von Verbindung **137a** bzw. **137b** zeigt; c) Ausschnitt des Chromatogramms bei 40.7 Min., welches das $[M+H]^+$ -Ion von Verbindung **138a**, **138b** bzw. **138c** zeigt.

Abbildung 188. APCI-Massenspektrum (ganzes Spektrum) von **137a** und **137b**.Abbildung 189. APCI-Massenspektrum (Ausschnitt) von **137a** und **137b**.

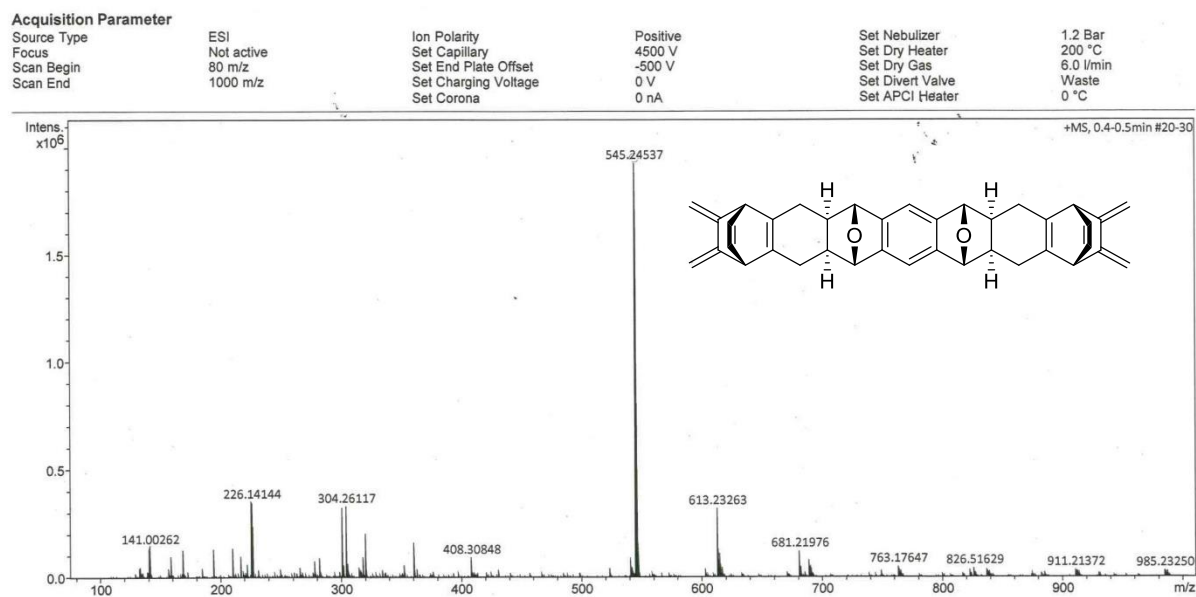


Abbildung 190. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 140a.

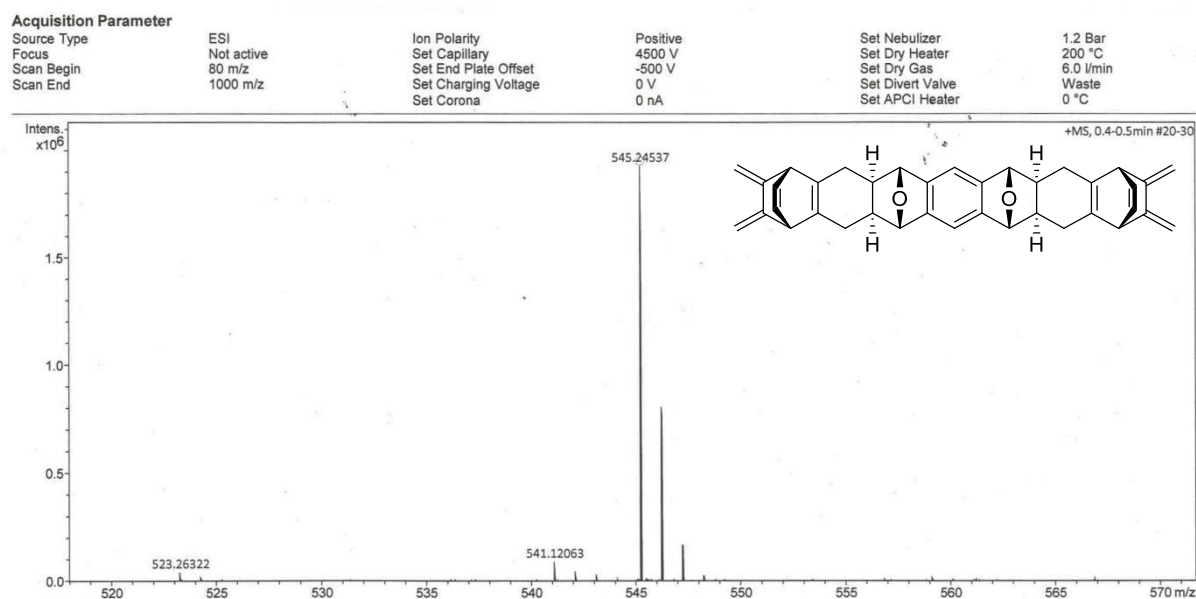


Abbildung 191. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 140a.

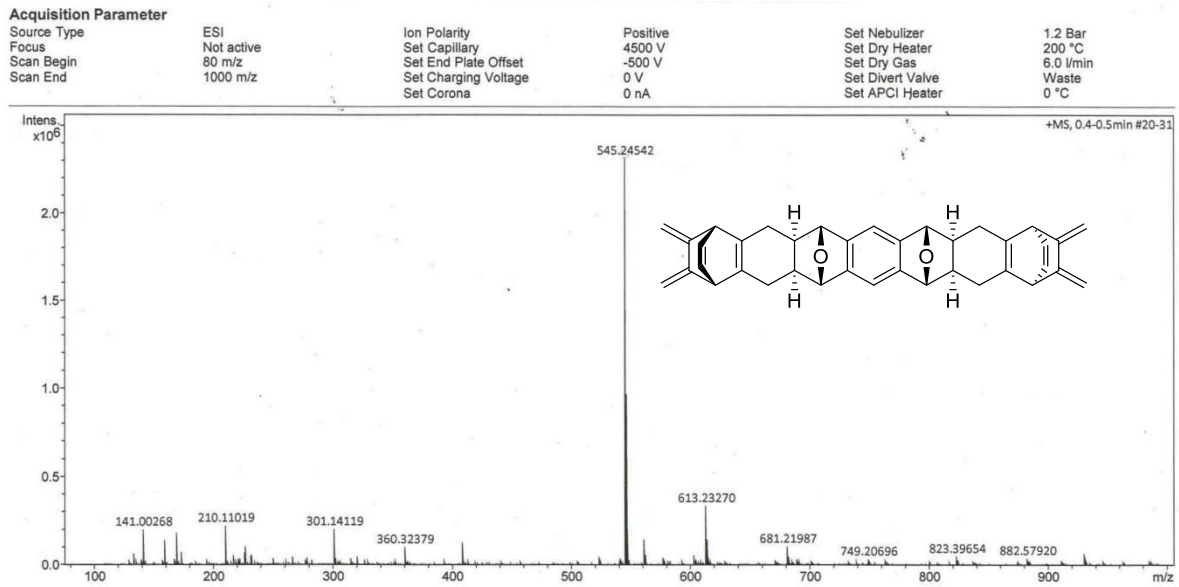


Abbildung 192. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von **140b**.

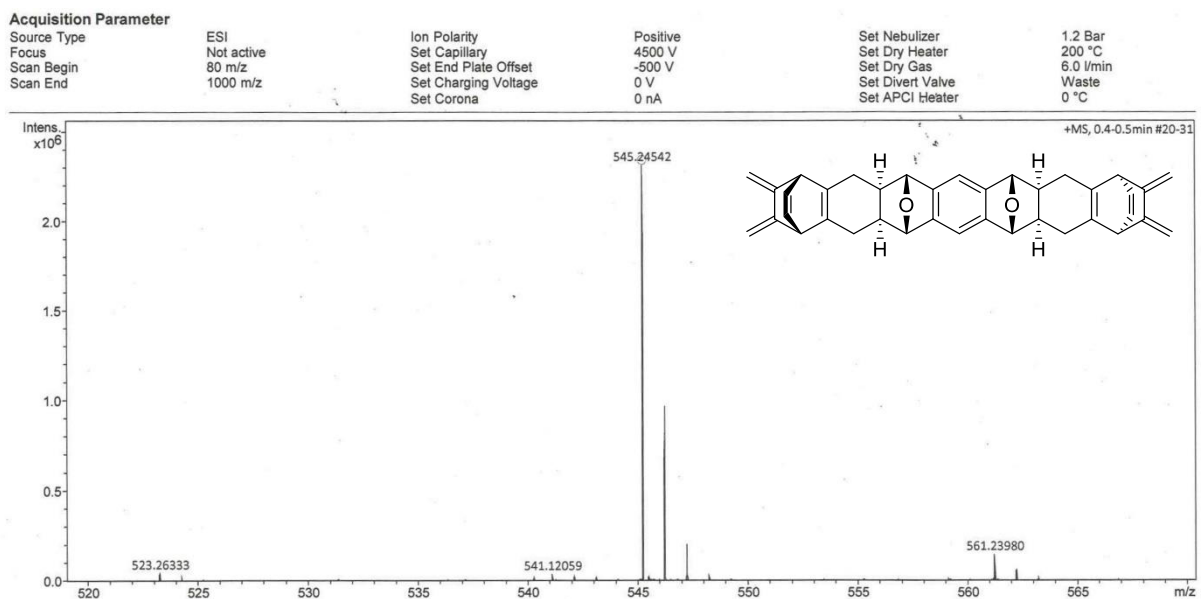


Abbildung 193. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von **140b**.

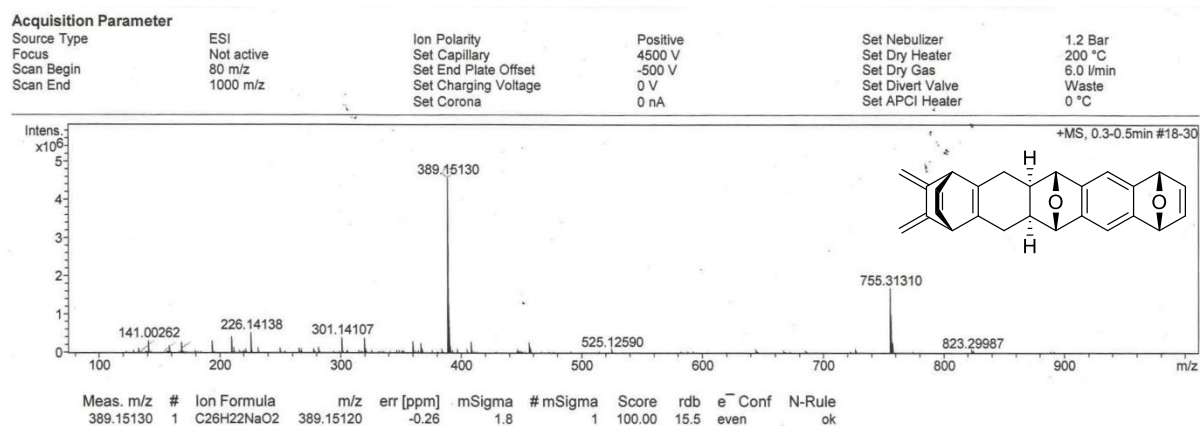


Abbildung 194. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 139a.

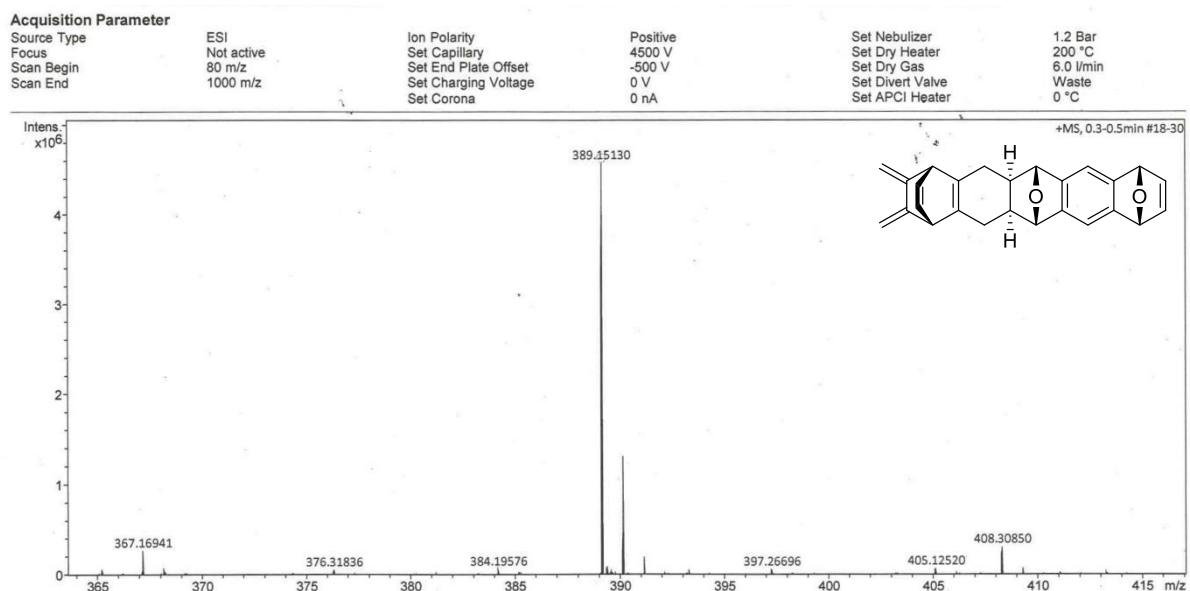


Abbildung 195. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 139a.

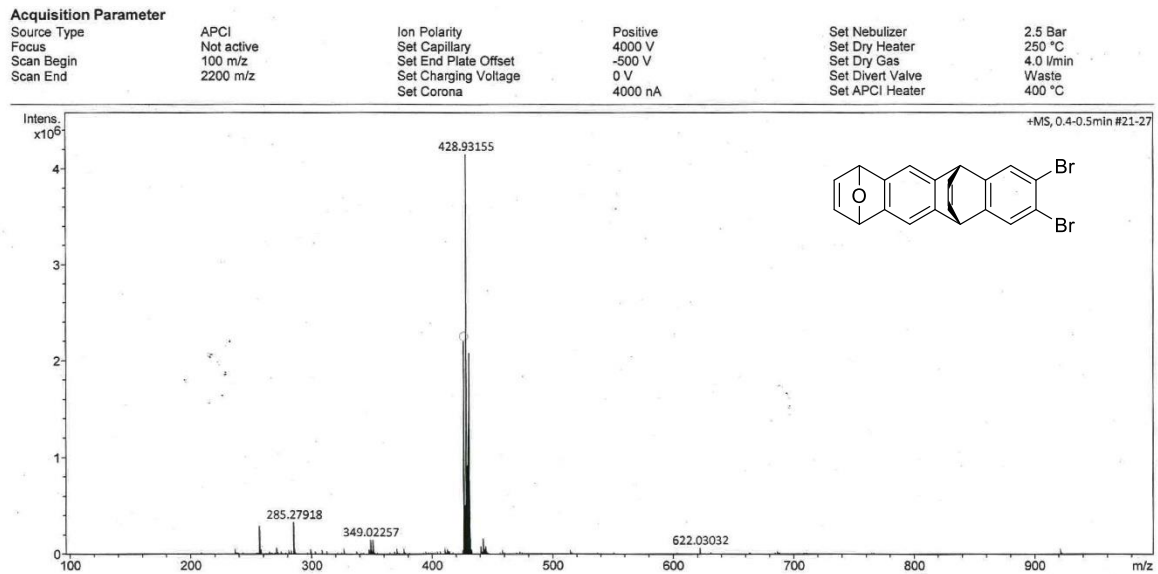


Abbildung 196. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von **141**.

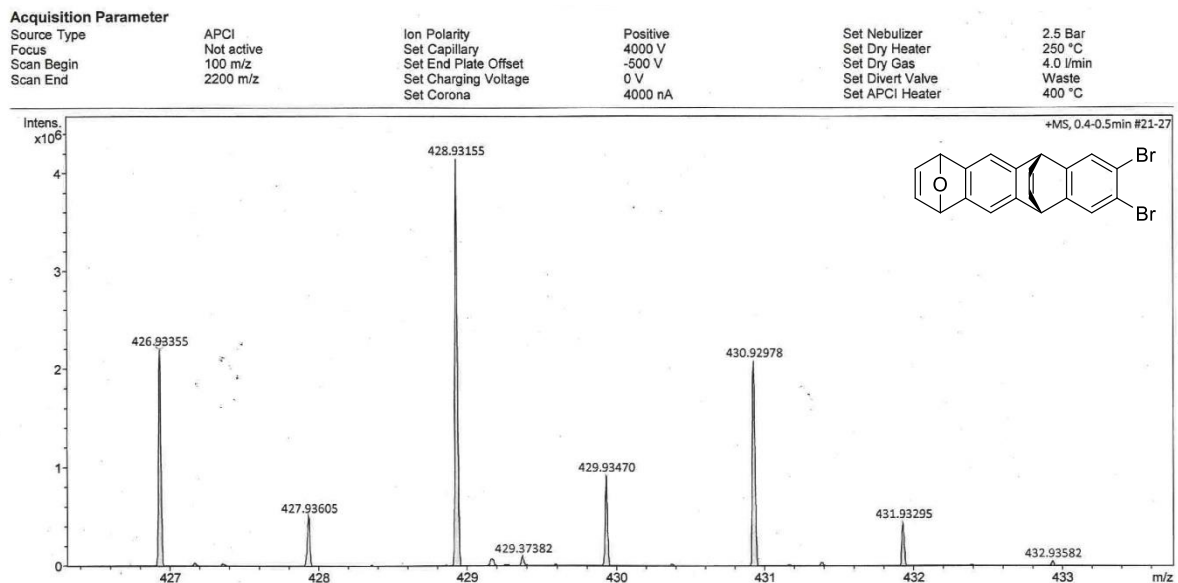


Abbildung 197. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von **141**.

A Spektrenanhang

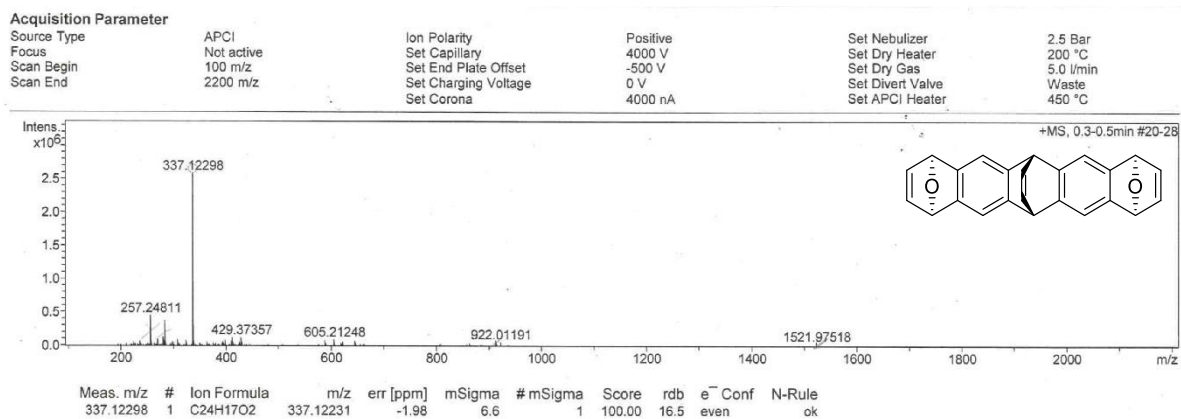


Abbildung 198. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von **142b**.

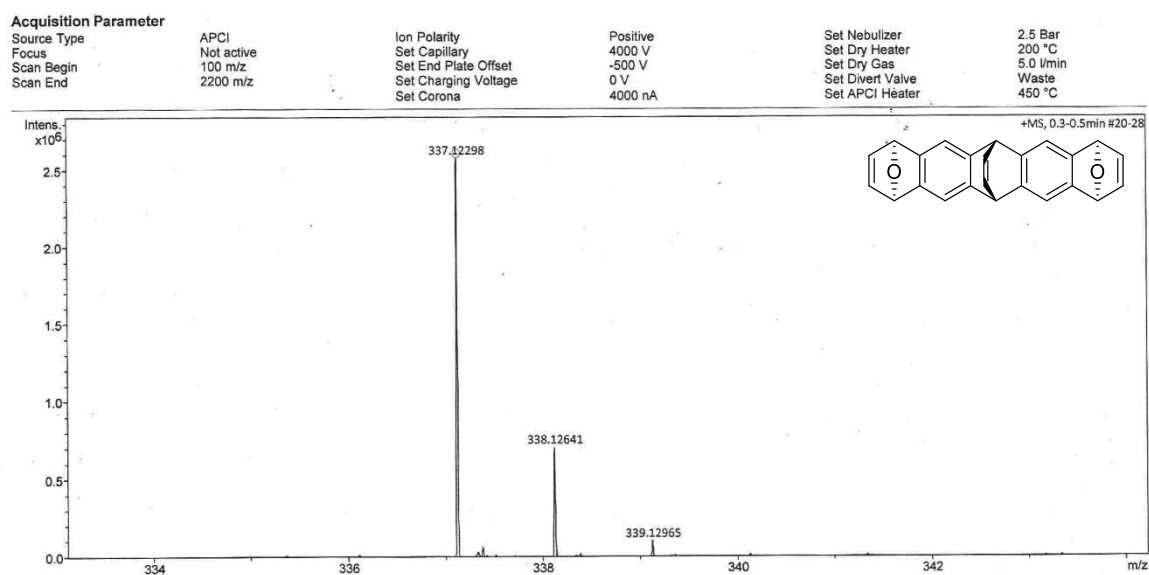


Abbildung 199. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von **142b**.

Acquisition Parameter

Source Type	APCI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	2.5 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4000 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	100 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	5.0 l/min
Scan End	2200 m/z	Set Charging Voltage	0 V	Set Divert Valve	Waste
		Set Corona	4000 nA	Set APCI Heater	450 °C

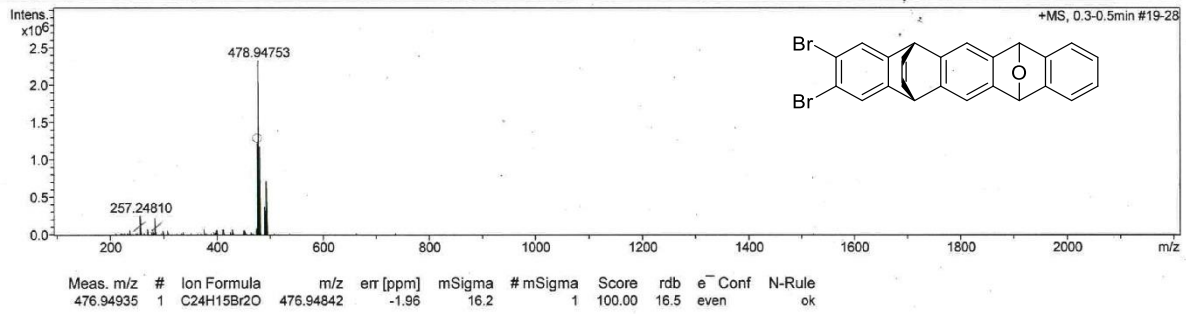


Abbildung 200. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 145.

Acquisition Parameter

Source Type	APCI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	2.5 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4000 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	100 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	5.0 l/min
Scan End	2200 m/z	Set Charging Voltage	0 V	Set Divert Valve	Waste
		Set Corona	4000 nA	Set APCI Heater	450 °C

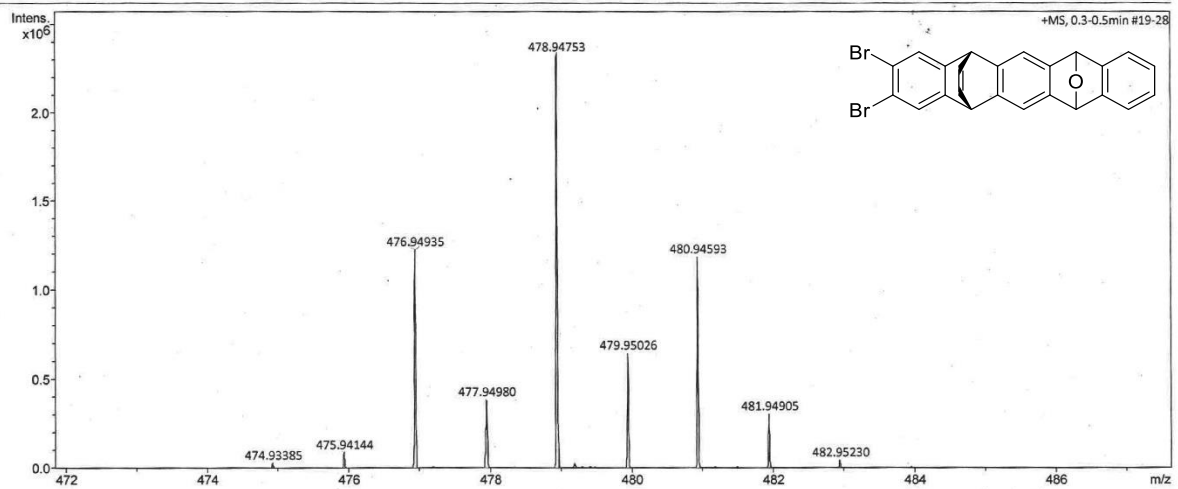


Abbildung 201. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 145.

A Spektrenanhang

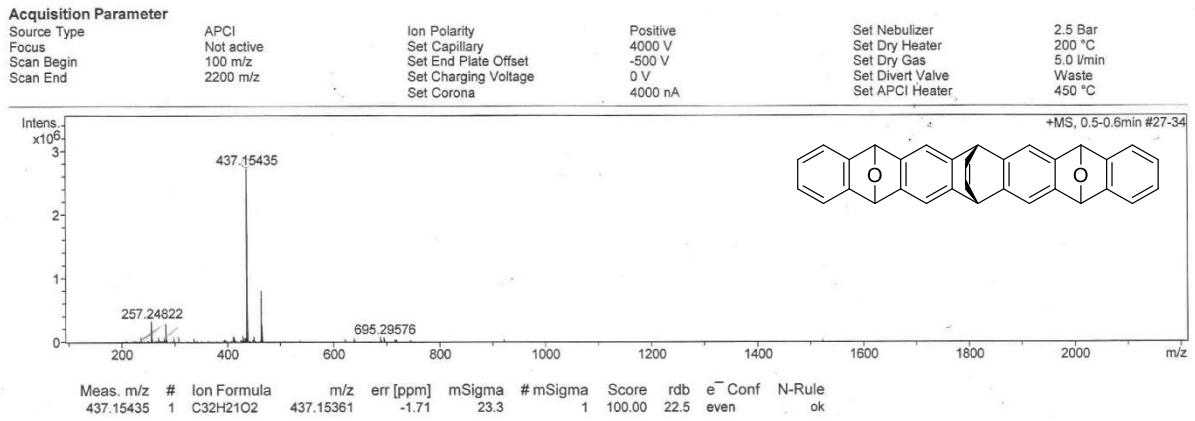


Abbildung 202. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von **148**.

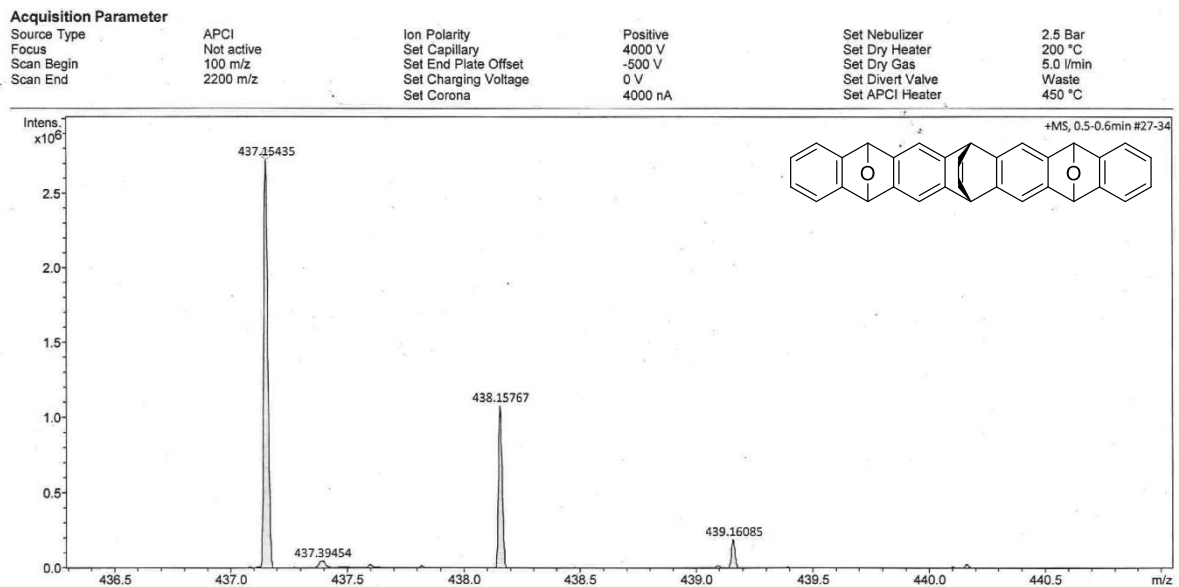


Abbildung 203. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von **148**.

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	2.0 Bar
Focus	Active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	100 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	8.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set Charging Voltage	0 V	Set Divert Valve	Waste
		Set Corona	0 nA	Set APCI Heater	0 °C

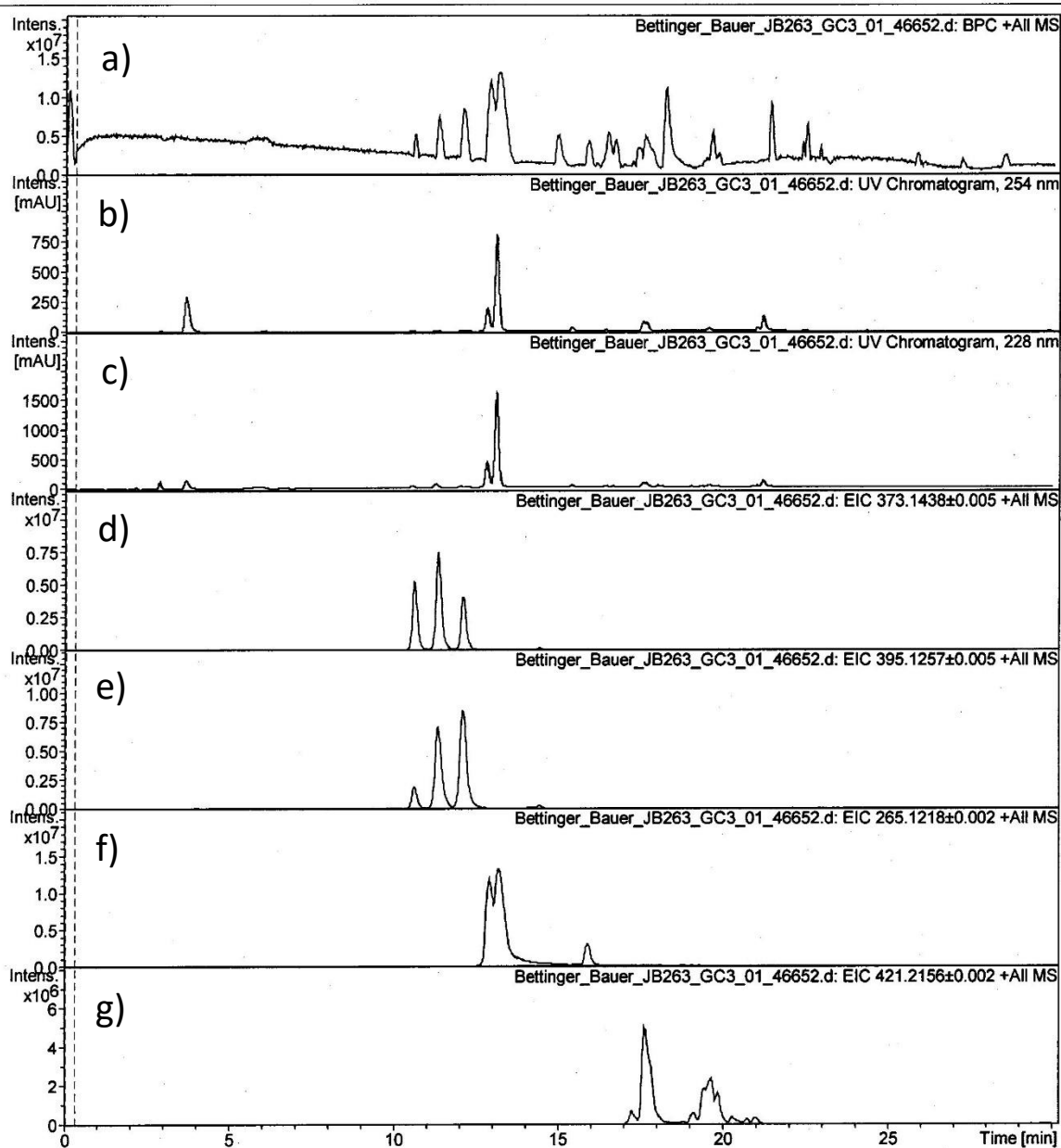


Abbildung 204. Chromatogramm (HR-ESI) des Rohproduktes aus der Reaktion von **4** und Benzochinon **149** in Toluol Reflux für 24 h; a) Base Peak Chromatogram; b) UV-Chromatogramm bei 254 nm; c) UV-Chromatogramm bei 228 nm; d) extracted ion chromatogram (EIC) des Wertes 373, welcher den m/z -Wert der protonierten Verbindung **152** entspricht; e) EIC des Wertes 395, welcher den m/z -Wert eines Natriumadduktes mit Verbindung **152** entspricht; f) EIC des Wertes 265, welcher den m/z -Wert der protonierten Verbindung **150** entspricht; g) EIC des Wertes 421, welcher den m/z -Wert der protonierten Verbindung **151** entspricht.

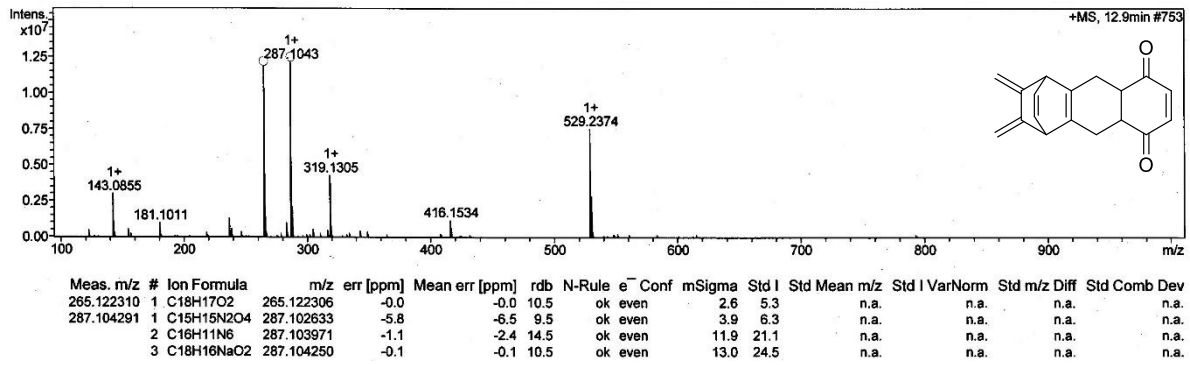


Abbildung 205. HR-ESI von 150.

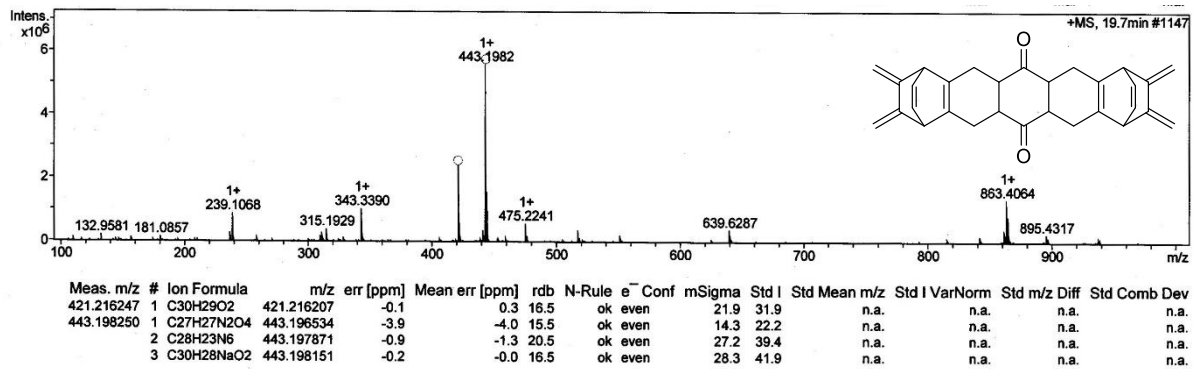


Abbildung 206. HR-ESI von 151.

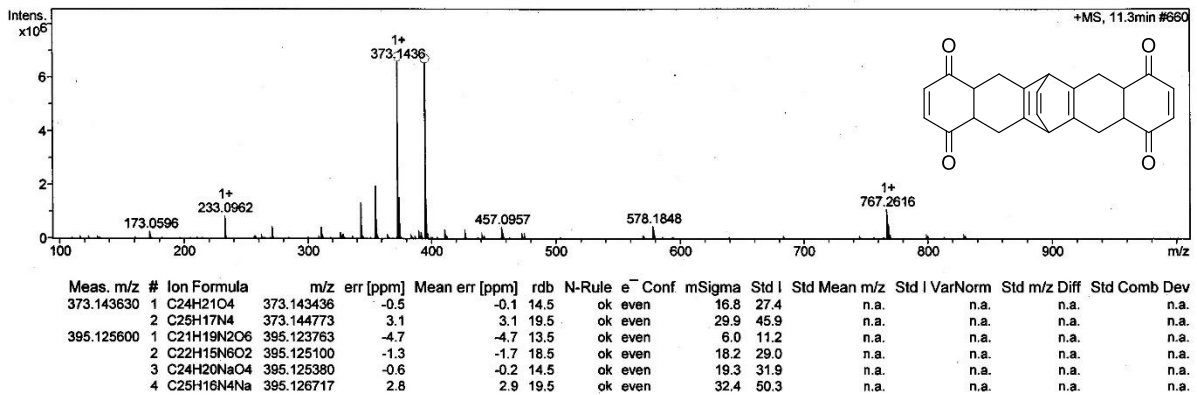


Abbildung 207. HR-ESI von 152.

Acquired : 26 May 2020 10:54 using AcqMethod EI_30-1000_B_M
 Instrument : MSD 5977
 Sample Name: Bauer JB 179_2
 Misc Info : EI-Quelle, 230°C, 70 eV
 Vial Number: 1

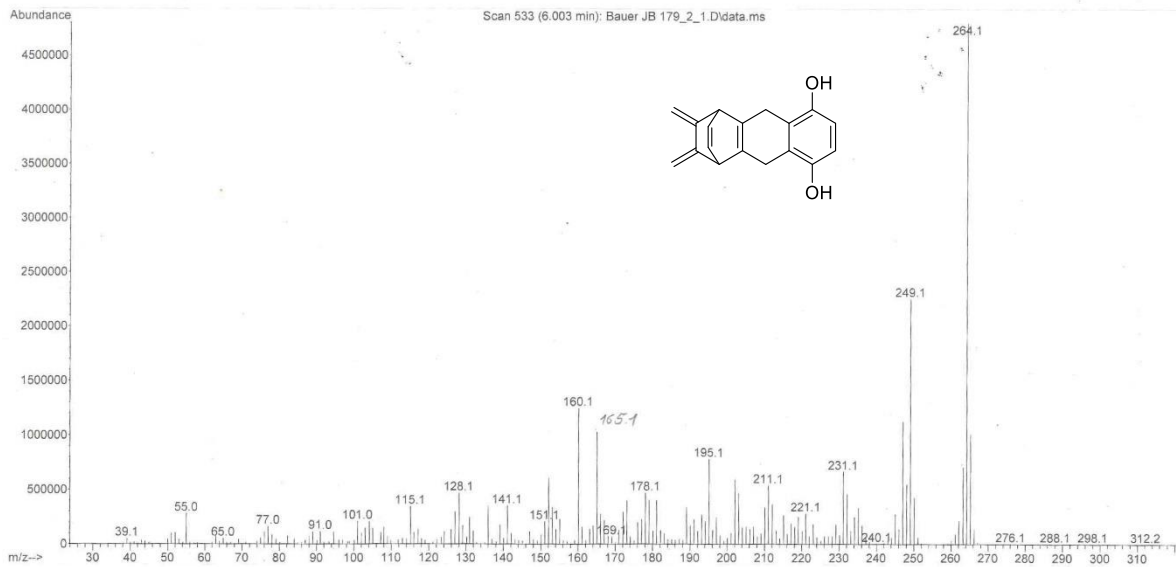


Abbildung 208. EI-Massenspektrum (Ausschnitt) von 155.

Ionisierungsmethode: EI ..X...

Massenspektrometer: MAT 95

Referenz - Ion und seine exakte Masse:

$C_5 F_{10} N^+$ 264 263,98655

Die gefundene exakte Masse erhält man zu : 264,11488

damit ergibt/ergeben sich folgende Elementkombination(en) :

Elemental Composition Calculator

Measured Mass	Tolerance (mmu)	Charge on Molecule	Min	Max
264.11488	10	1	0	25

Formula:	RDB	Calc Mass	Deviation mmu
C18H16O2	11.0	264.114881	0.399

C	0	25
[13]C	0	0
H	0	50
D	0	0
N	0	0
[15]N	0	0
O	0	3
F	0	0
Na	0	0
Si	0	0
P	0	0
S	0	0
Cl	0	0
Br	0	0

Searched 3739
Hits 1

OK Cancel Calculate Print Print setup SaveAs Copy

Abbildung 209. Gefundene exakte Masse von 155.

File :D:\MassHunter\GCMS1\data\Bauer JB 193_2_1.D
 Operator :
 Acquired : 11 May 2020 10:07 using AcqMethod EI_30-1000_B_M
 Instrument : MSD 5977
 Sample Name: Bauer JB 193_2
 Misc Info : EI-Quelle, 230°C, 70 eV
 Vial Number: 1

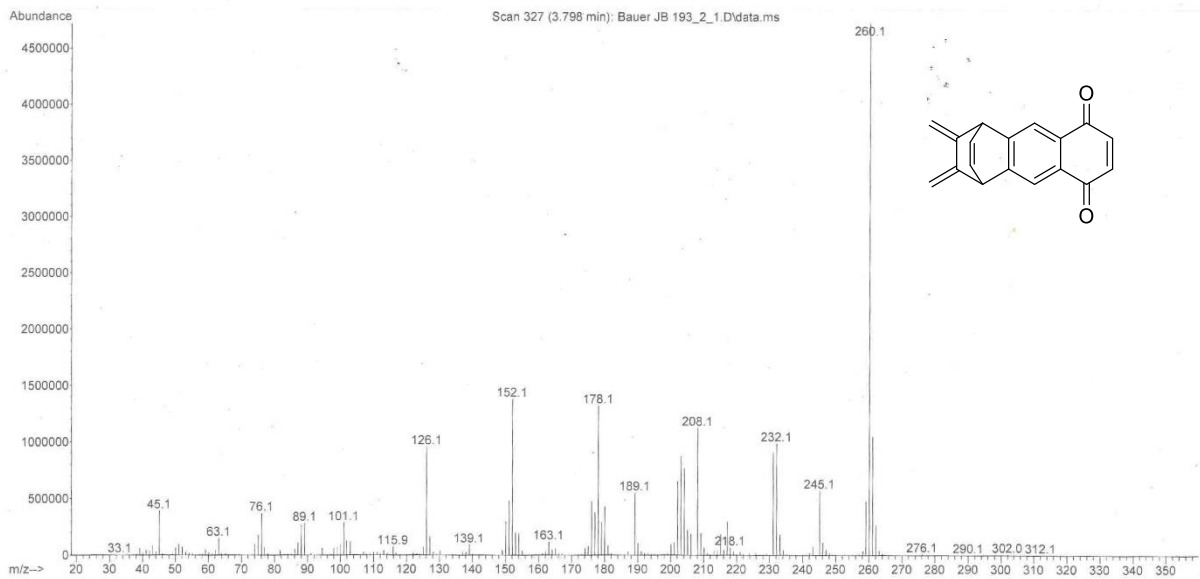


Abbildung 212. EI-Massenspektrum (Ausschnitt) von 154.

Ionisierungsmethode: **EI** ..X...

Massenspektrometer: **MAT 95**

Referenz - Ion und seine exakte Masse:

$C_5 F_{10} N^+$ 264 263,98655

Die **gefunden** exakte Masse erhält man zu : **260,08192**

damit ergibt/ergeben sich folgende **Elementkombination(en)** :

Elemental Composition Calculator

Measured Mass	Tolerance (mmu)	Charge on Molecule	Min	Max
260.08192	10	1	C	0 25
Formula:			[13]C	0 0
C18H12O2	RDB	Caic Mass	H	0 50
13.0	260.083181	-1.261	D	0 0
			N	0 0
			[15]N	0 0
			O	0 2
			F	0 0
			He	0 0
			Si	0 0
			P	0 0
			S	0 0
			Cl	0 0
			Br	0 0
Searched: 2793			Hits: 1	

OK Cancel Calculate Print Print setup SaveAs Copy

Abbildung 213. Gefundene exakte Masse von 154.

A Spektrenanhang

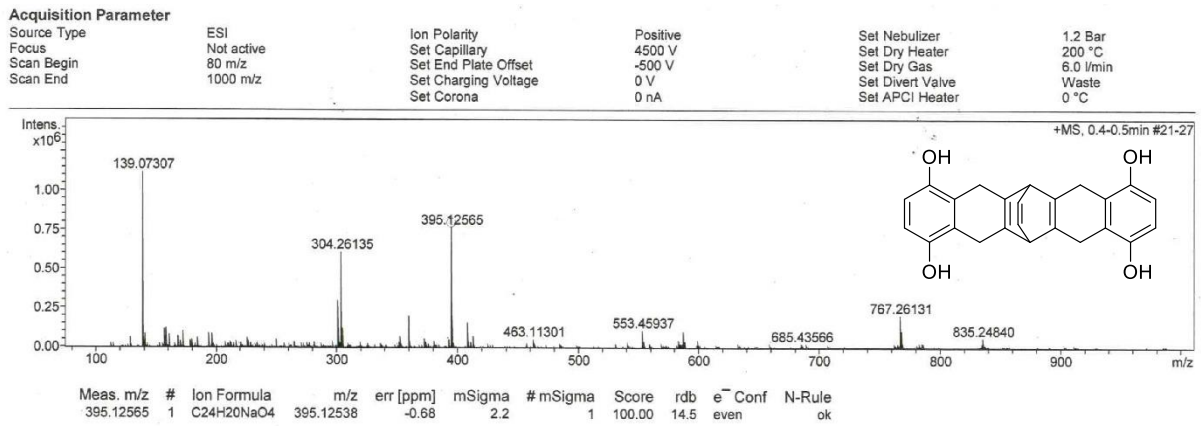


Abbildung 214. ESI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 156.

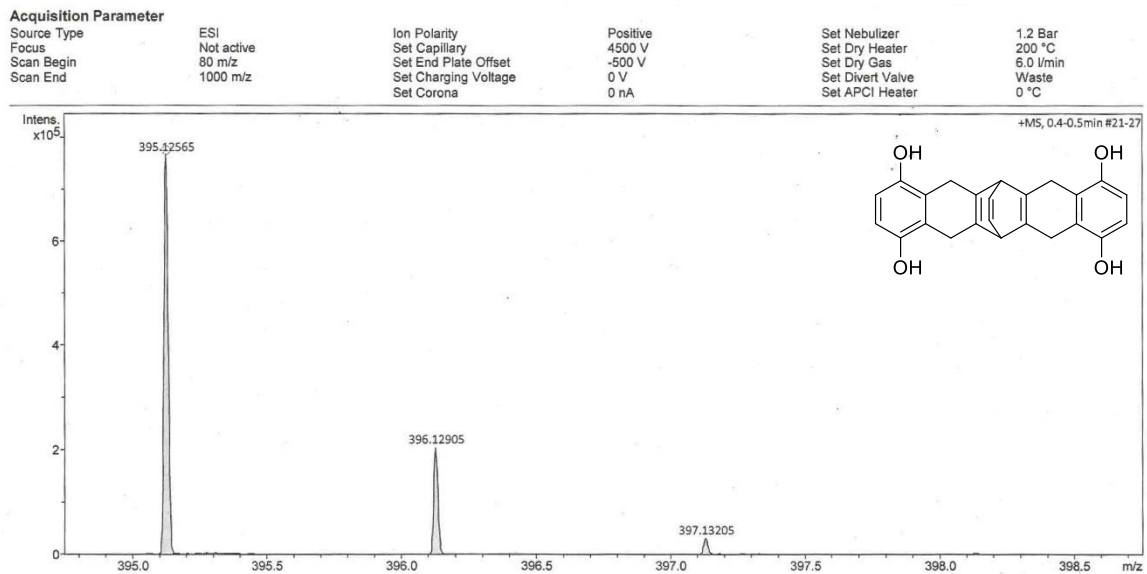


Abbildung 215. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 156.

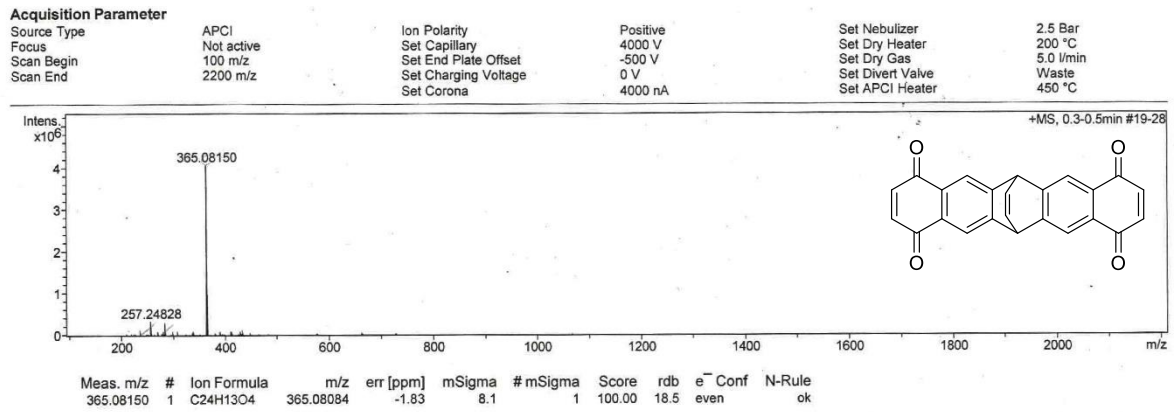


Abbildung 216. ESI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 157.

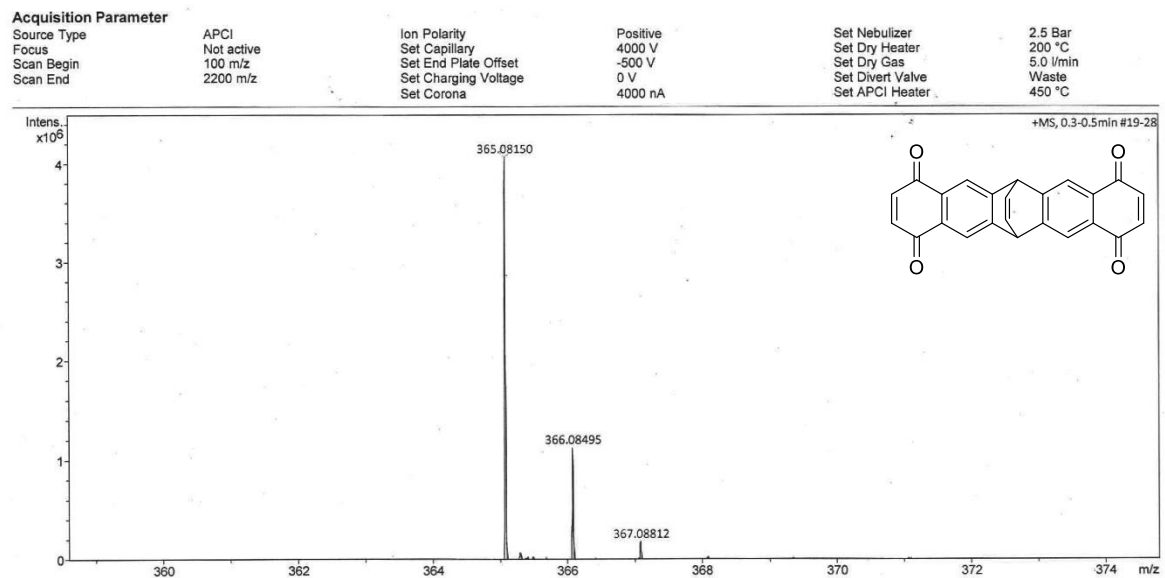


Abbildung 217. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 157.

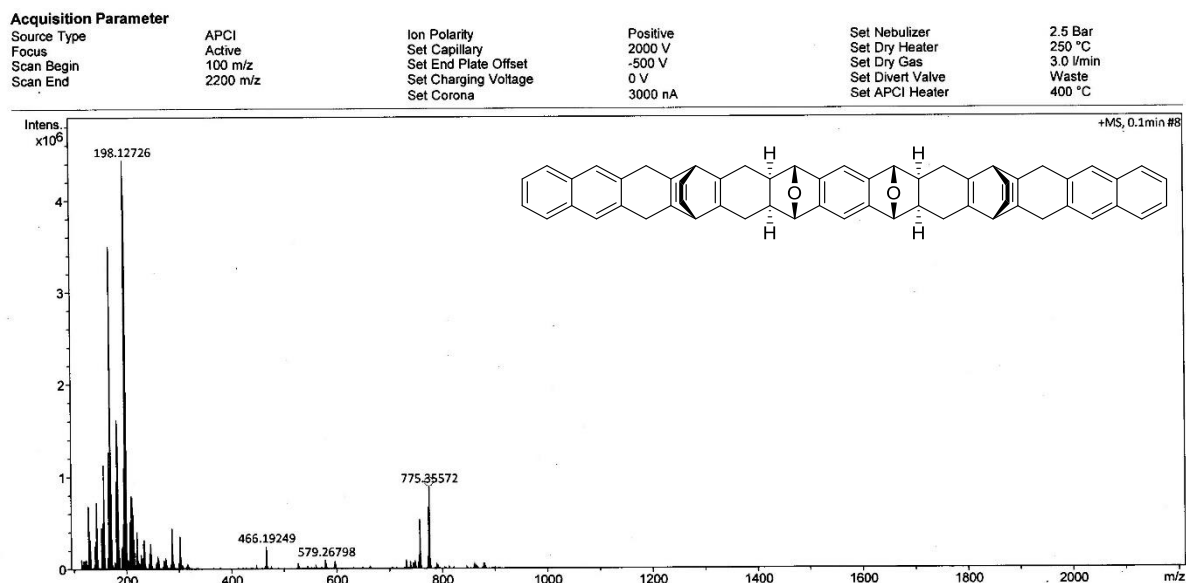


Abbildung 218. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 158a.

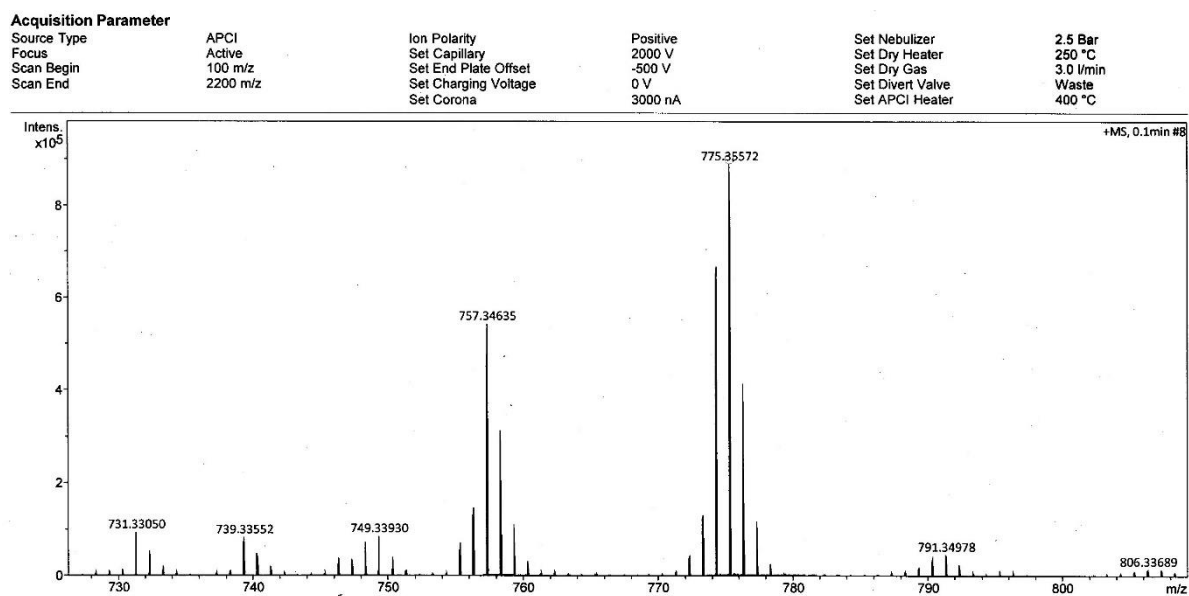


Abbildung 219. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 158a.

File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Bauer JB 71_1.D
Operator :
Acquired : 10 Apr 2019 12:05 using AcqMethod EI_30-1000_B_M
Instrument : MSD 5977
Sample Name: Bauer JB 71
Misc Info : EI-Source; 230°C; 70 eV
Vial Number: 1

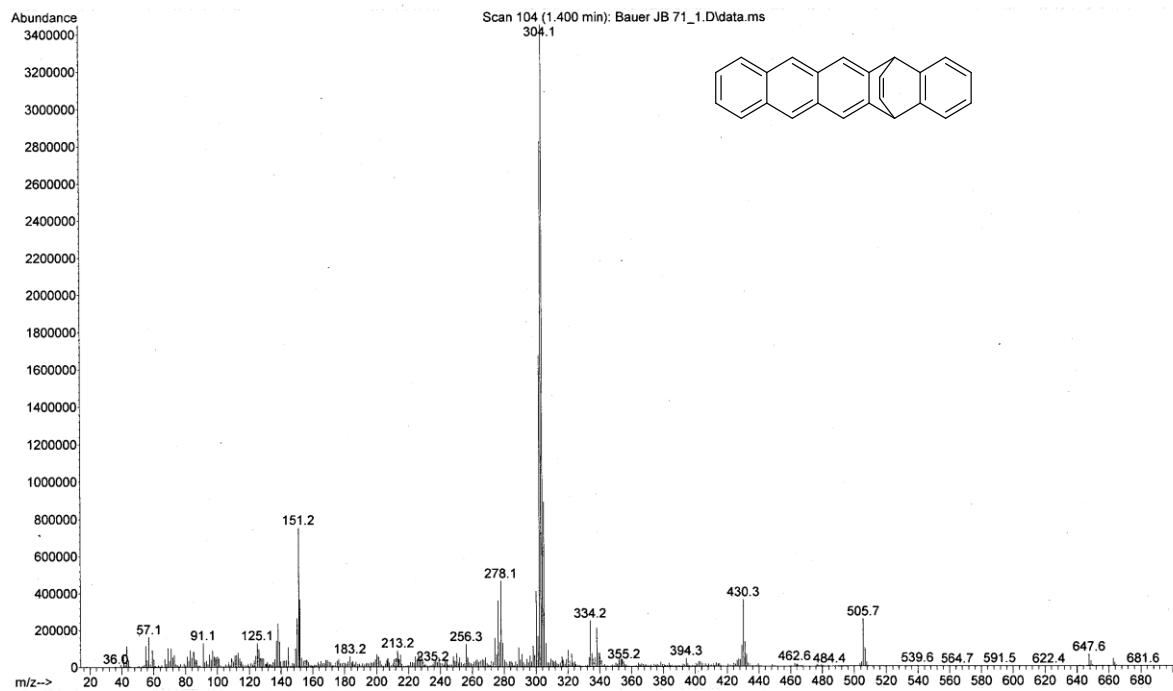


Abbildung 220. EI-Massenspektrum (Ausschnitt) von 166.

A Spektrenanhang

Acquisition Parameter

Source Type	APCI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	2.5 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	2000 V	Set Dry Heater	250 °C
Scan Begin	100 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	5.0 l/min
Scan End	1550 m/z	Set Charging Voltage	0 V	Set Divert Valve	Waste
		Set Corona	3000 nA	Set APCI Heater	450 °C

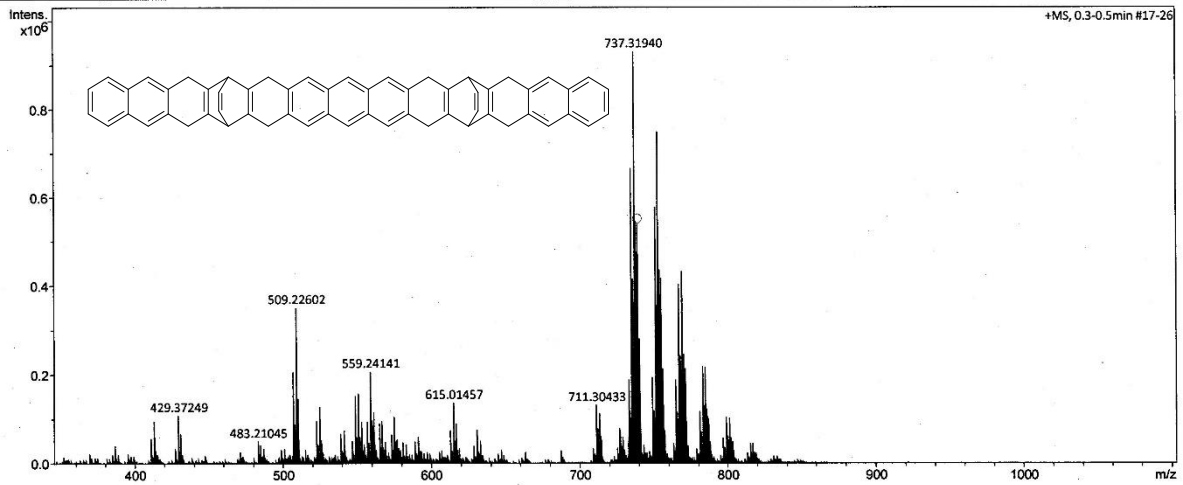


Abbildung 221. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 159.

Acquisition Parameter

Source Type	APCI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	2.5 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	2000 V	Set Dry Heater	250 °C
Scan Begin	100 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	5.0 l/min
Scan End	1550 m/z	Set Charging Voltage	0 V	Set Divert Valve	Waste
		Set Corona	3000 nA	Set APCI Heater	450 °C

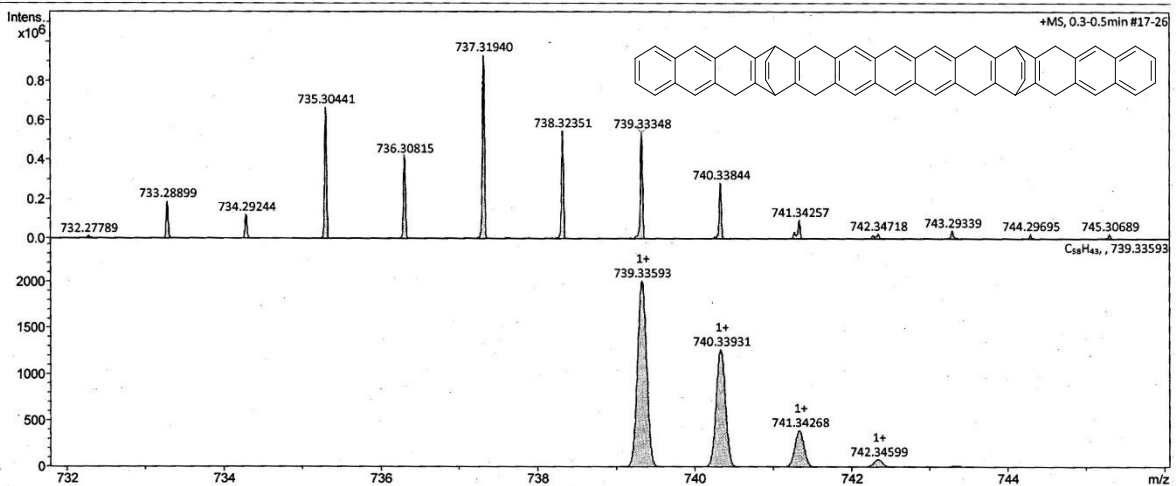


Abbildung 222. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 159.

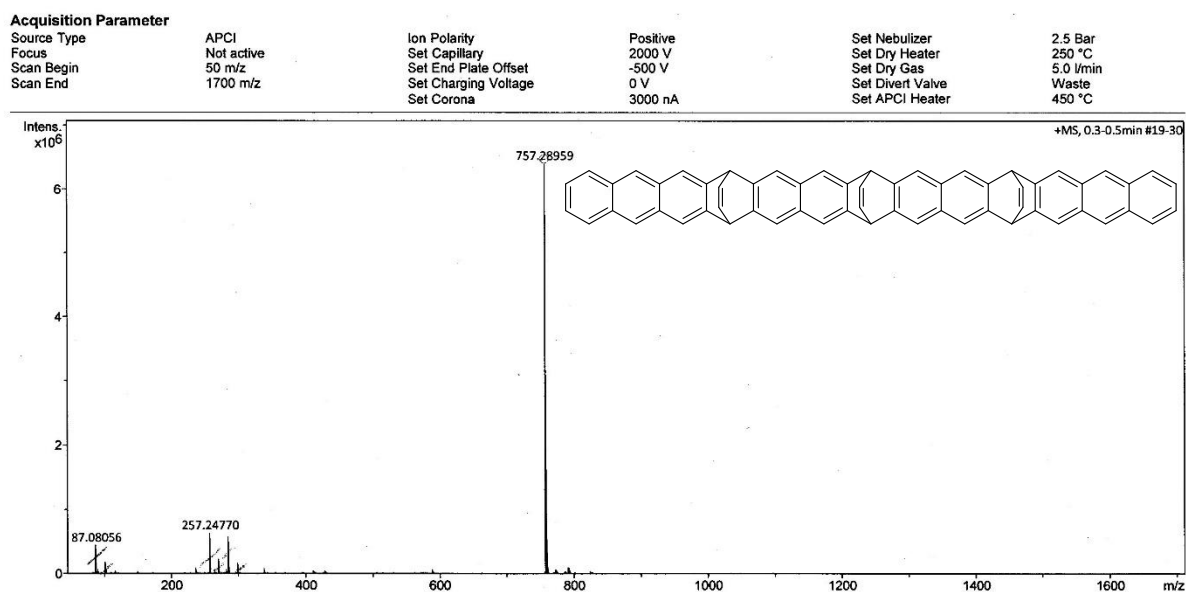


Abbildung 223. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 168.

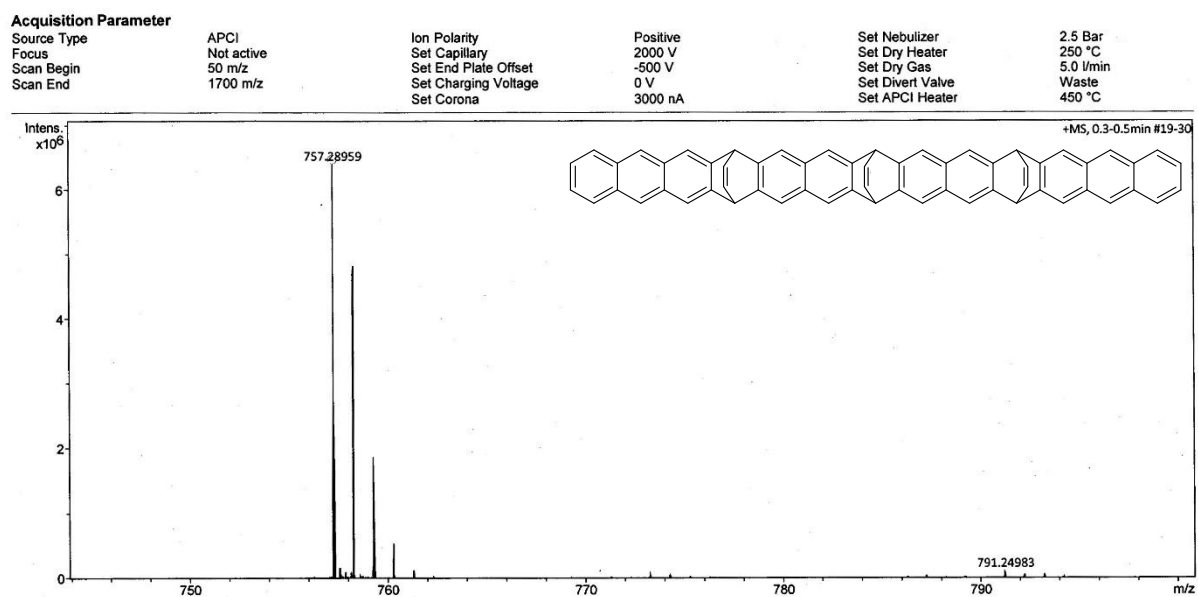


Abbildung 224. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 168.

Acquisition Parameter

Source Type	APCI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	2.5 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4000 V	Set Dry Heater	250 °C
Scan Begin	100 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	2200 m/z	Set Charging Voltage	0 V	Set Divert Valve	Waste
		Set Corona	4000 nA	Set APCI Heater	400 °C

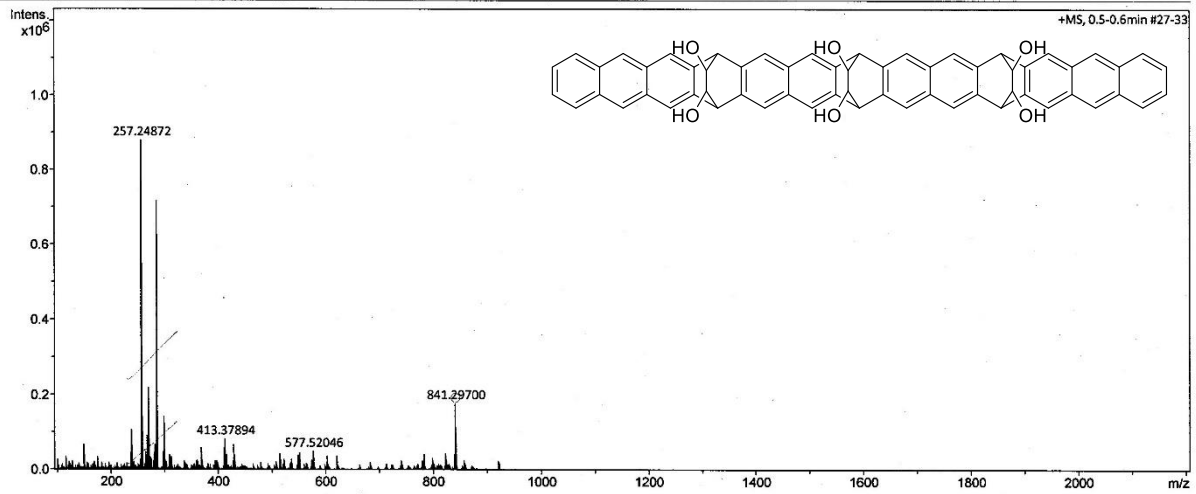


Abbildung 225. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 169.

Acquisition Parameter

Source Type	APCI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	2.5 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4000 V	Set Dry Heater	250 °C
Scan Begin	100 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	2200 m/z	Set Charging Voltage	0 V	Set Divert Valve	Waste
		Set Corona	4000 nA	Set APCI Heater	400 °C

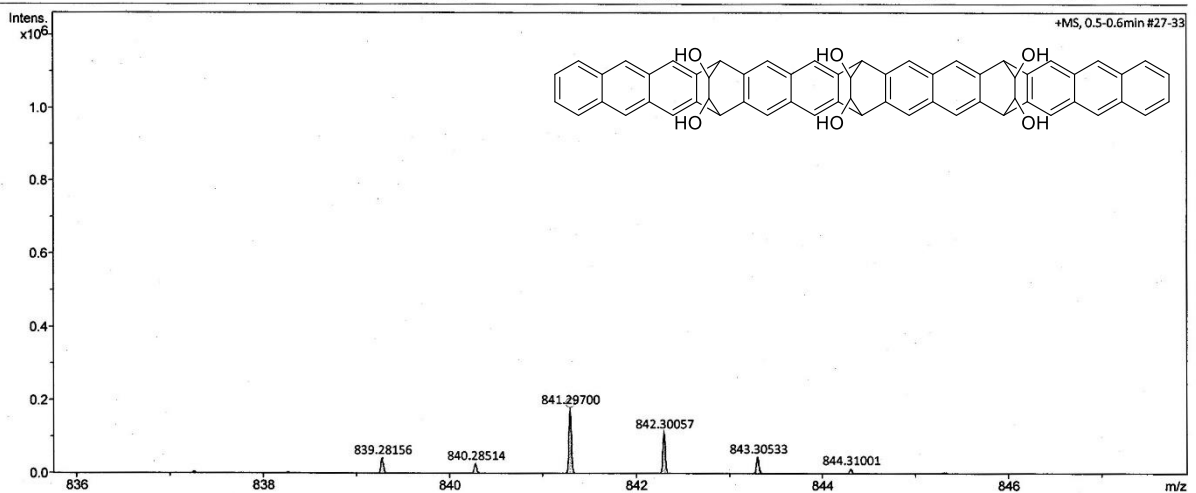


Abbildung 226. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 169.

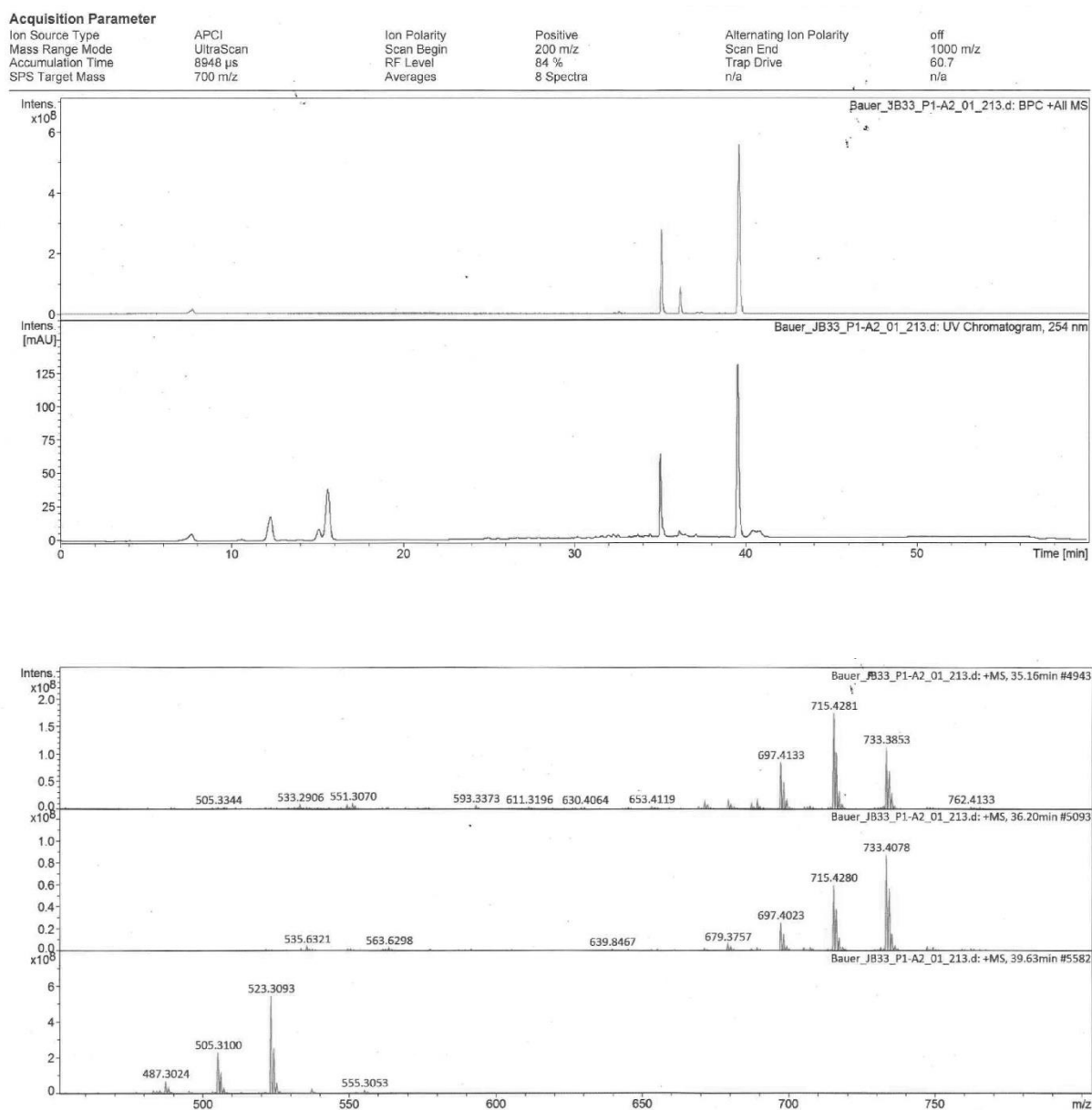


Abbildung 227. HPLC-MS (APCI) des Rohproduktes aus folgender Reaktion: **30a**, **140a**, Toluol, 120 °C, 168 h, 85 bar.

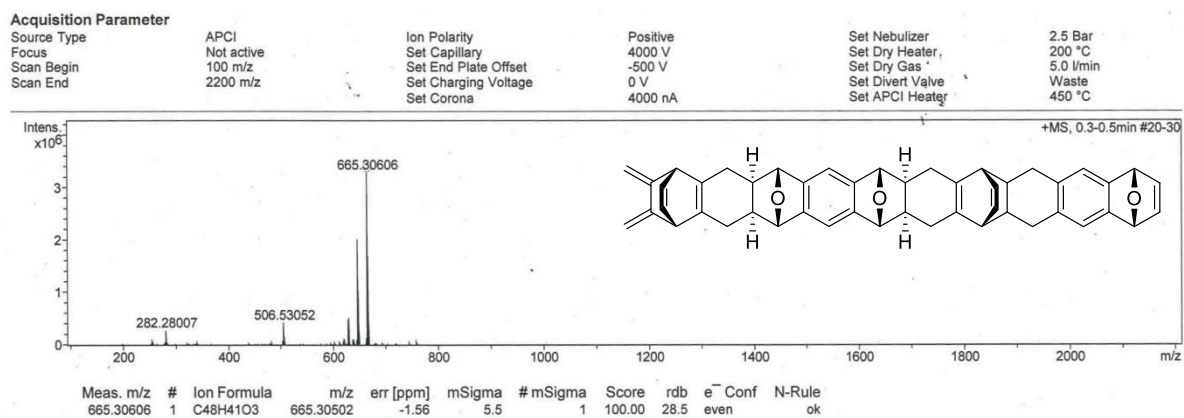


Abbildung 228. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von **173a**.

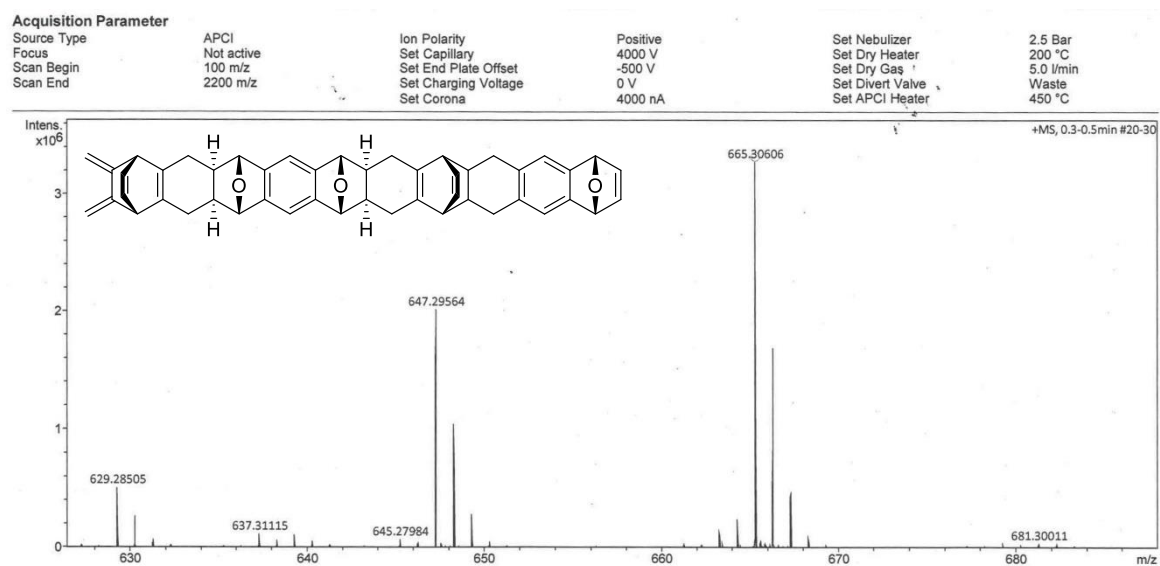
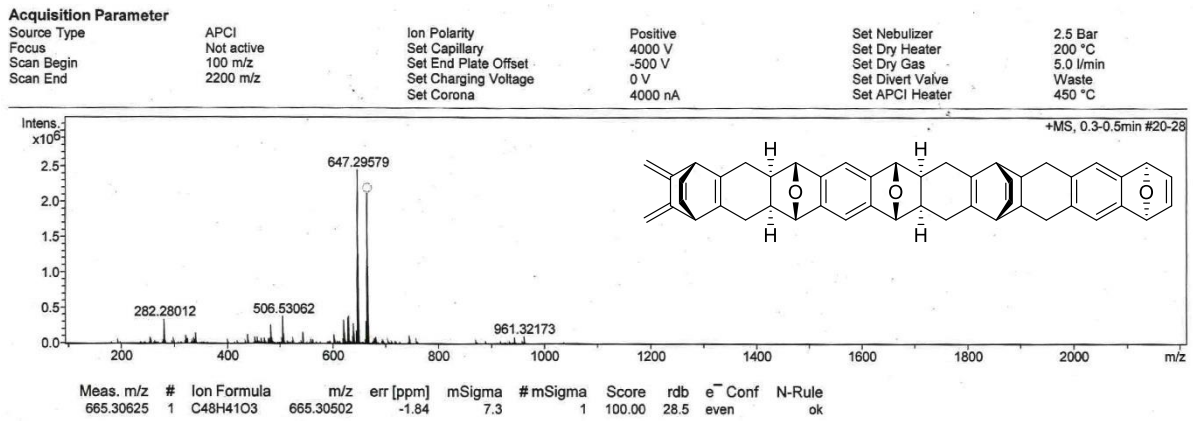
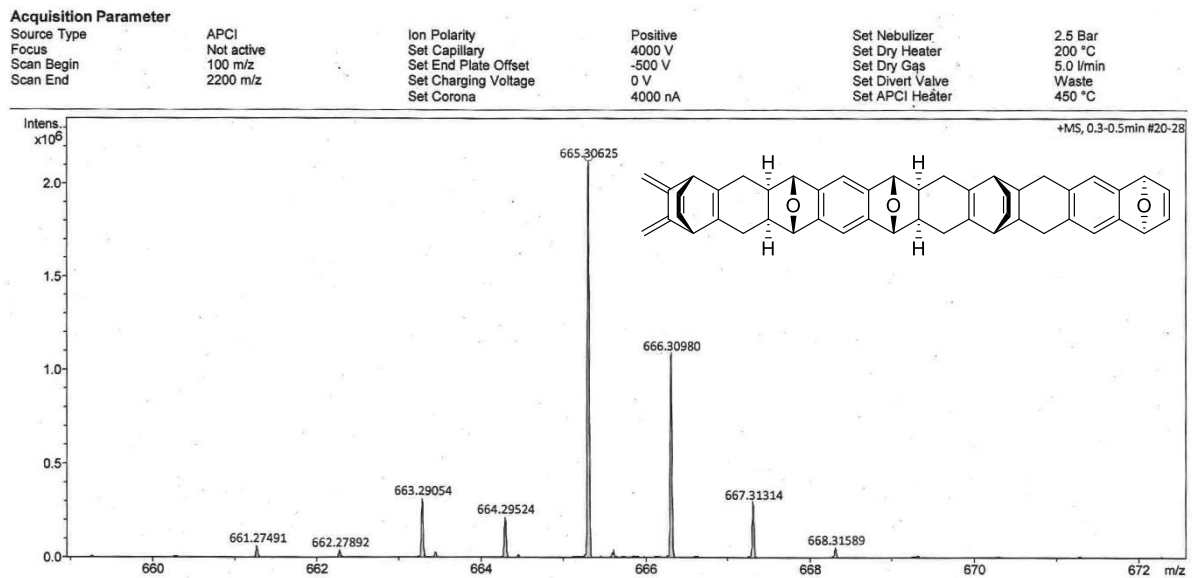


Abbildung 229. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von **173a**.

Abbildung 230. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von **173b**.Abbildung 231. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von **173b**.

A Spektrenanhang

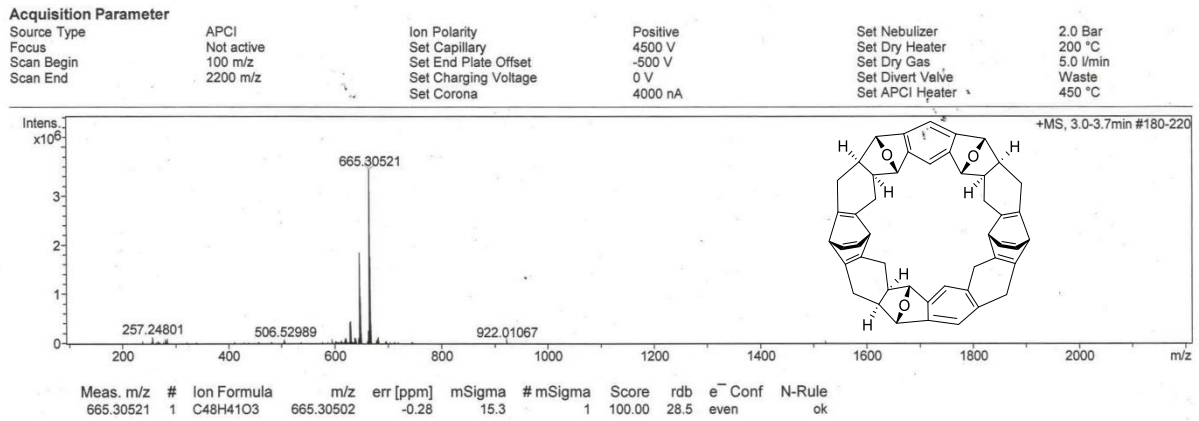


Abbildung 232. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von **175a**.

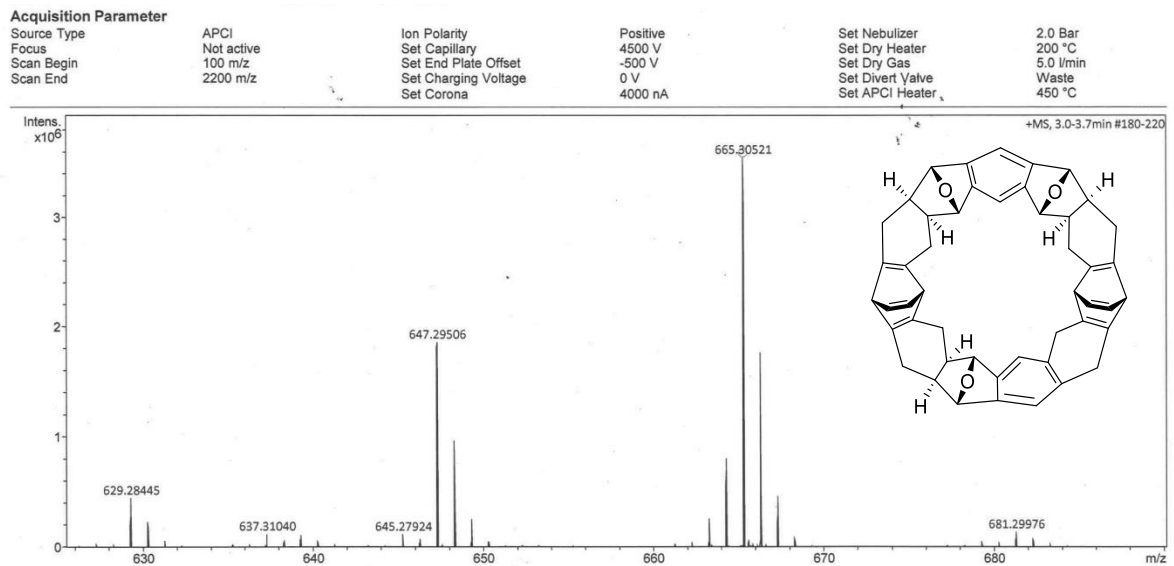


Abbildung 233. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von **175a**.

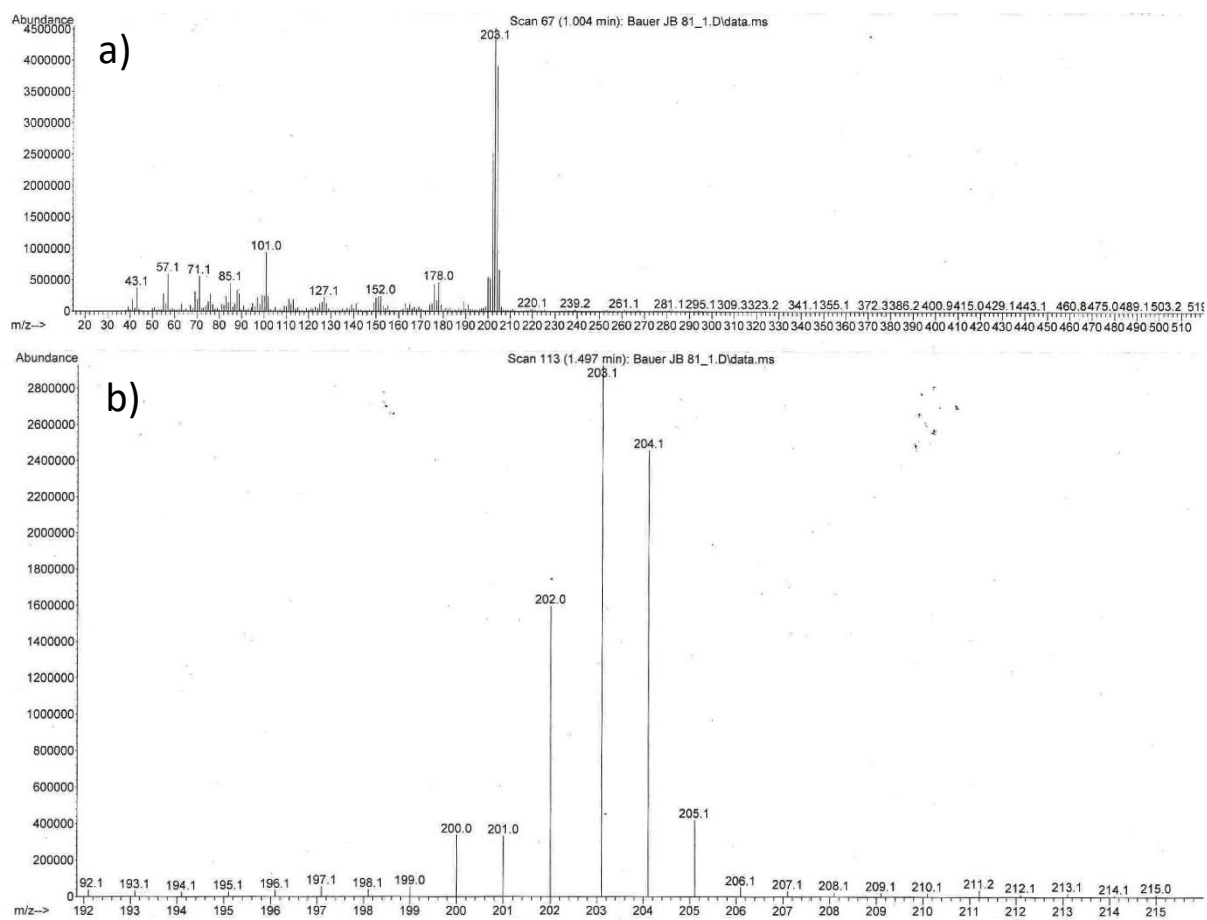
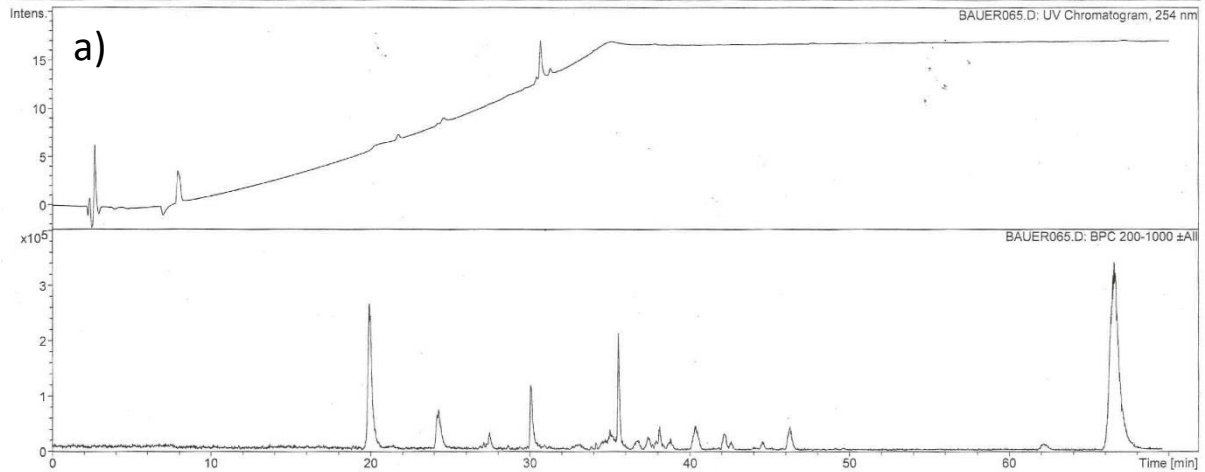


Abbildung 234. EI-Massenspektrum des säulenchromatographisch aufgearbeiteten Produktes aus der Reaktion: **175a**, DDQ, Toluol, 77 °C, 24 h. a) ganzes Spektrum, b) Ausschnitt des Spektrums. Das entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und das MS-Spektrum deuten auf die Bildung des Anthracenderivates **178** hin.

A Spektrenanhang

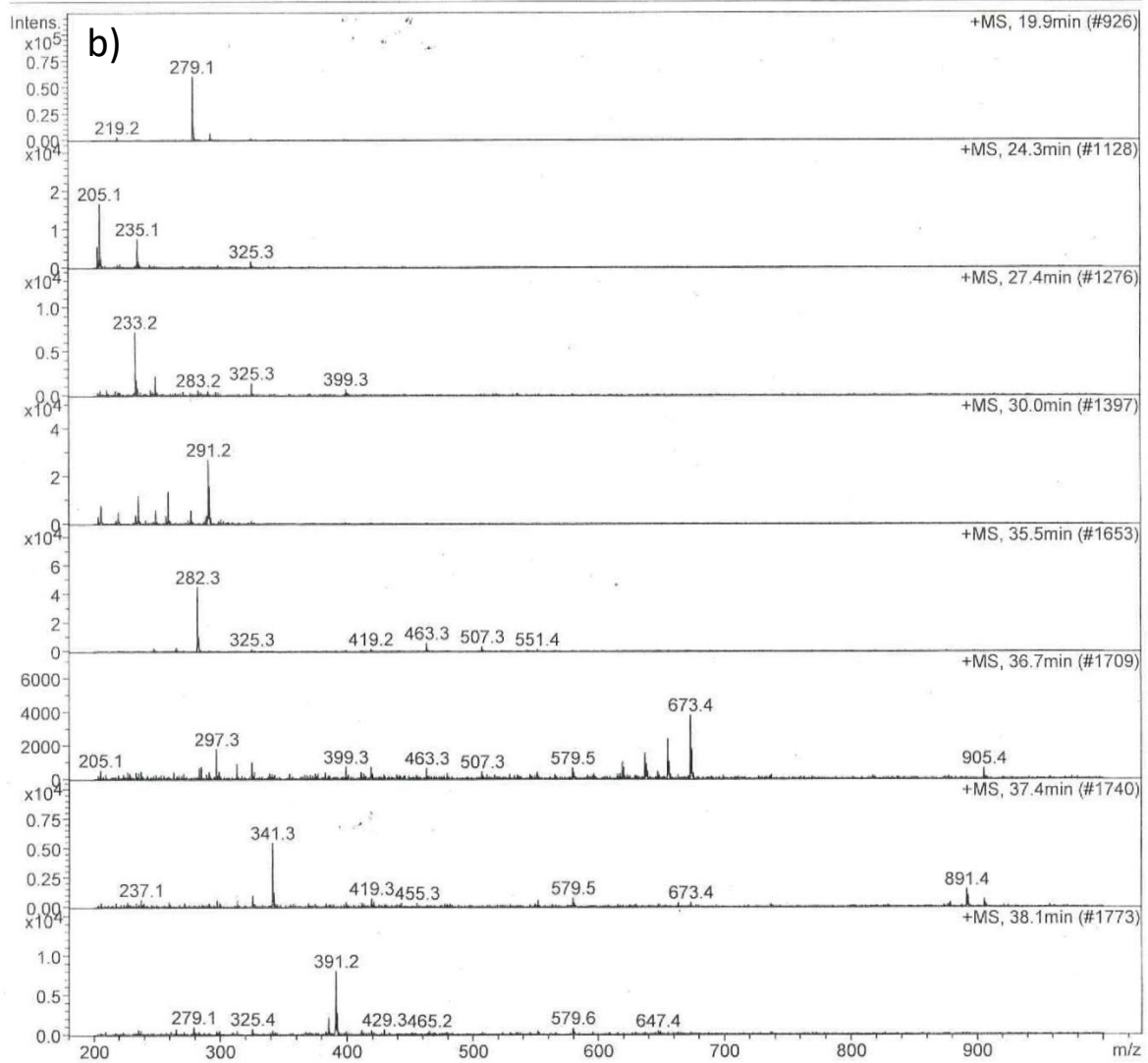
Acquisition Parameter

Ion Source Type	APCI	Mass Range Mode	Std/Normal	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Scan Begin	200 m/z	Scan End	1000 m/z	Averages	8 Spectra	Accumulation Time	50000 µs
Capillary Exit	148.0 Volt	Skim 1	40.0 Volt	Trap Drive	75.3	Auto MS/MS	off



Acquisition Parameter

Ion Source Type	APCI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Scan Begin	200 m/z	Scan End	1000 m/z
Capillary Exit	148.0 Volt	Skim 1	40.0 Volt	Trap Drive	75.3
Accumulation Time	50000 µs	Averages	8 Spectra	Auto MS/MS	off



Acquisition Parameter

Ion Source Type	APCI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Scan Begin	200 m/z	Scan End	1000 m/z
Capillary Exit	148.0 Volt	Skim 1	40.0 Volt	Trap Drive	75.3
Accumulation Time	50000 μ s	Averages	8 Spectra	Auto MS/MS	off

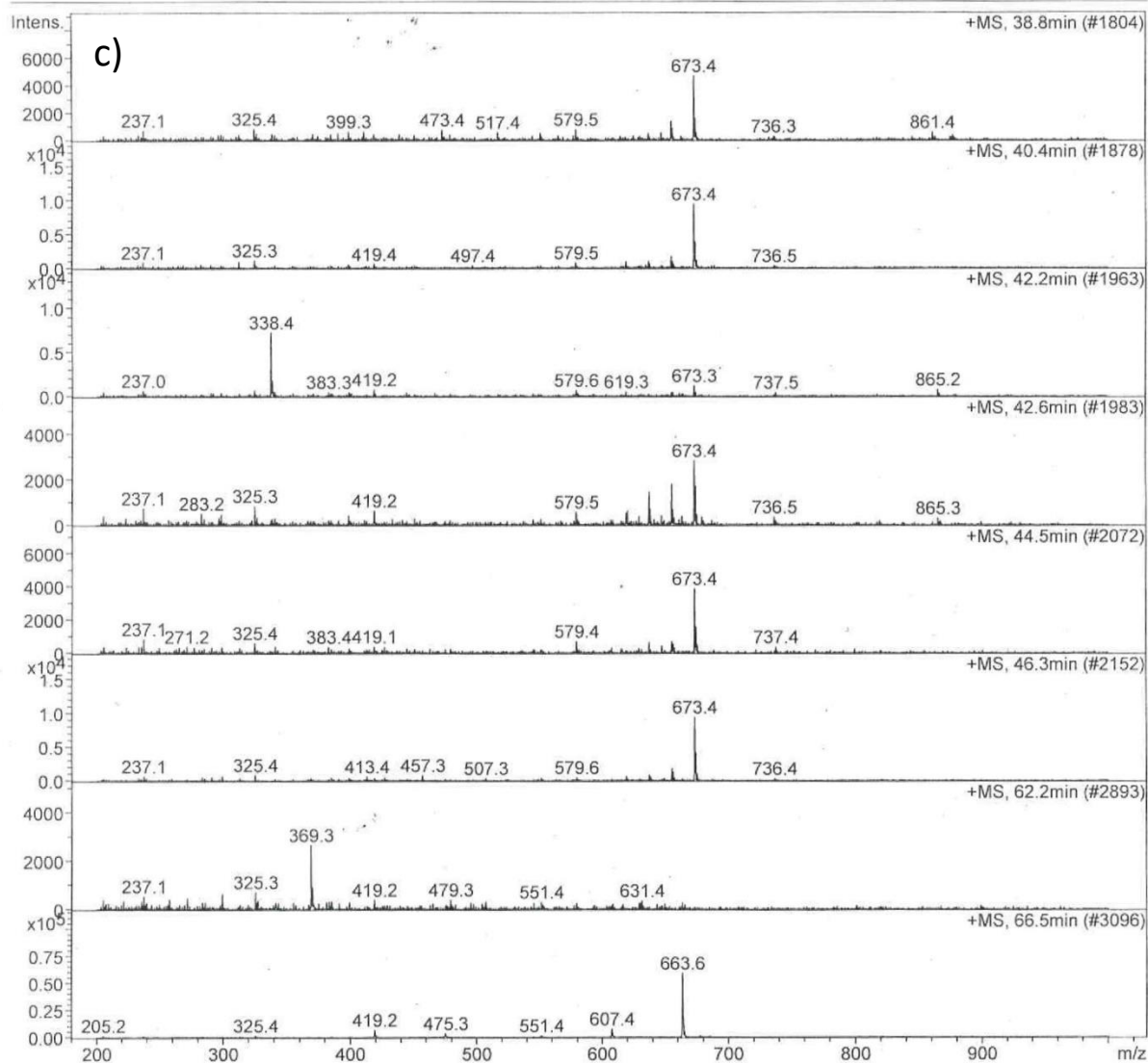


Abbildung 235. Chromatogramm des säulenchromatographisch aufgearbeiteten Produktes aus der Reaktion: **175a**, 70 bar H₂, Pd/C, 50 °C, 4 Tage. a) UV-Chromatogramm und BPC; b) 19.9-38.1 Minuten; c) 38.8-66.5 Minuten. Das Signal 673.3 könnte möglicherweise vom [M-2H₂+H]⁺-Ion des Produktes **179** resultieren.

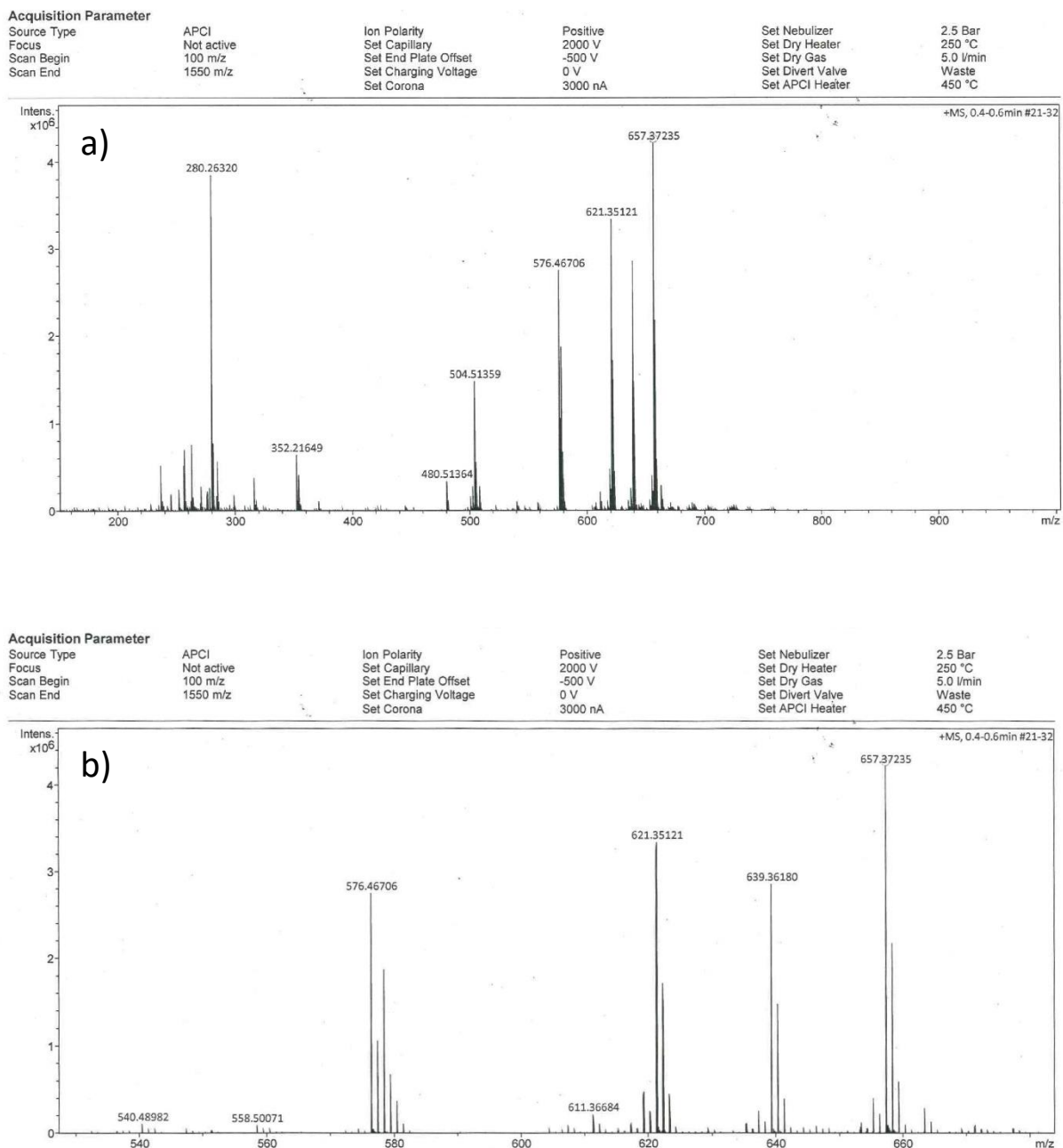
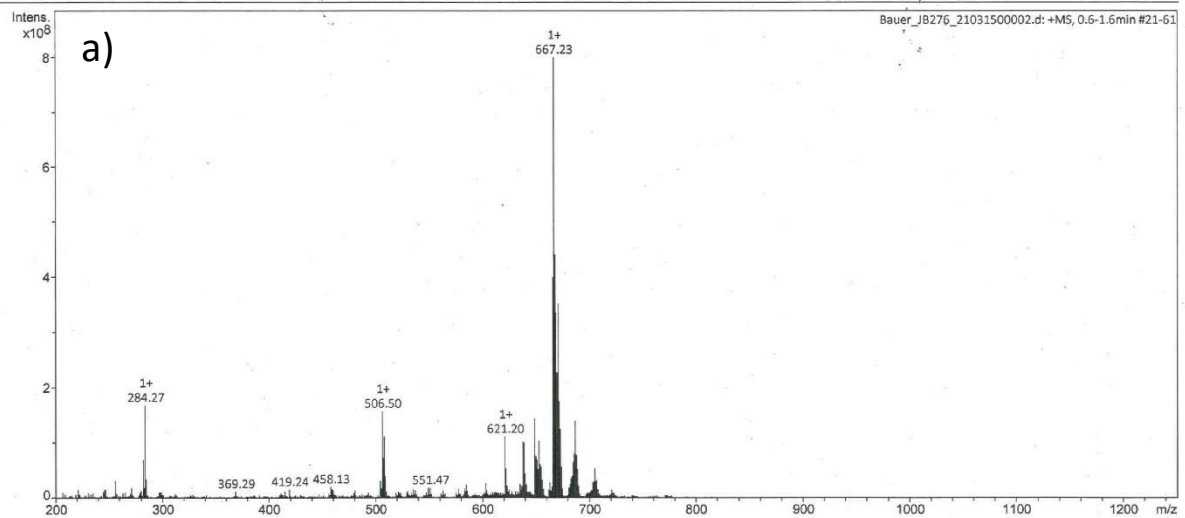


Abbildung 236. HR-APCI-Massenspektrum des säulenchromatographisch aufgearbeiteten Produktes aus der Reaktion: **175a**, 70 bar H₂, Pd/C, 50 °C, 4 Tage. Das Signal 657.37235 könnte möglicherweise vom [M-H₂+H]⁺-Ion des Produktes **180** resultieren. a) ganzes Spektrum; b) Ausschnitt des Spektrums.

Acquisition Parameter

Ion Source Type	APCI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Enhanced Resolution	Scan Begin	200 m/z	Scan End	1250 m/z
Accumulation Time	11 μ s	RF Level	82 %	Trap Drive	59.8
SPS Target Mass	675 m/z	Averages	10 Spectra	n/a	n/a



Acquisition Parameter

Ion Source Type	APCI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Enhanced Resolution	Scan Begin	200 m/z	Scan End	1250 m/z
Accumulation Time	11 μ s	RF Level	82 %	Trap Drive	59.8
SPS Target Mass	675 m/z	Averages	10 Spectra	n/a	n/a

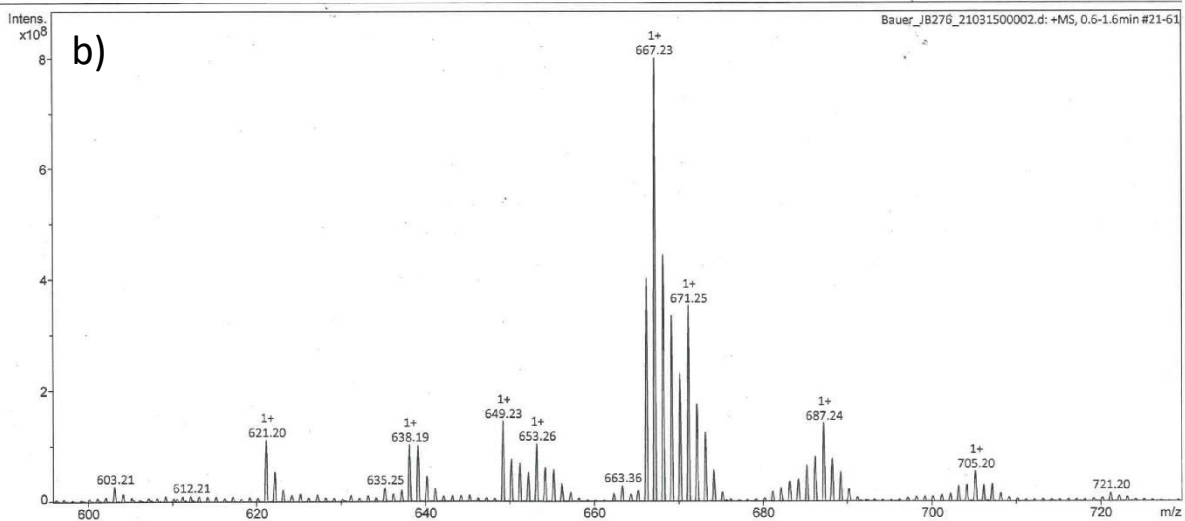


Abbildung 237. APCI-Massenspektrum des säulenchromatographisch aufgearbeiteten Produktes aus der Reaktion: **183**, Pd/C, Cyclohexen, Toluol, 82 °C, 24 h. a) ganzes Spektrum, b) Ausschnitt des Spektrums. Das Signal 667.2 könnte möglicherweise vom $[M+H]^+$ Ion des Produktes **183** resultieren.

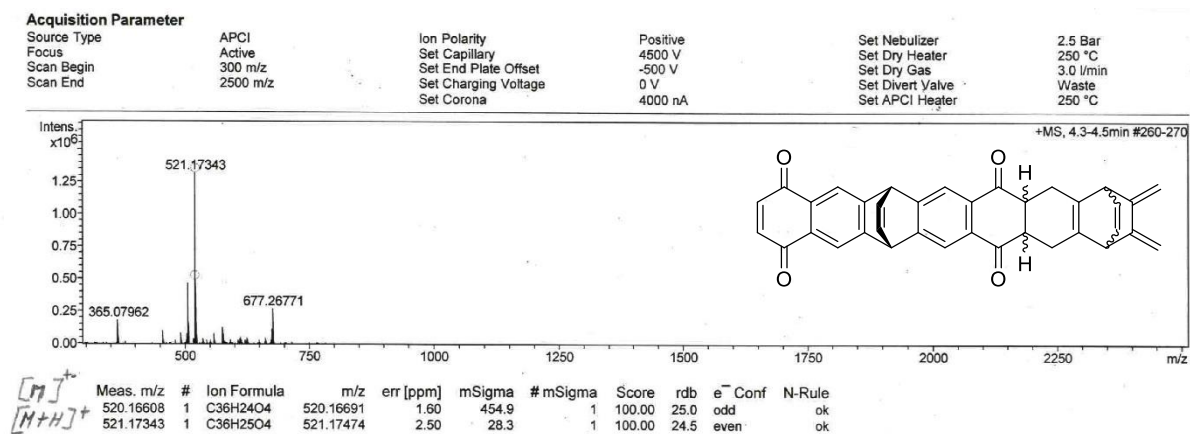


Abbildung 238. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 194.

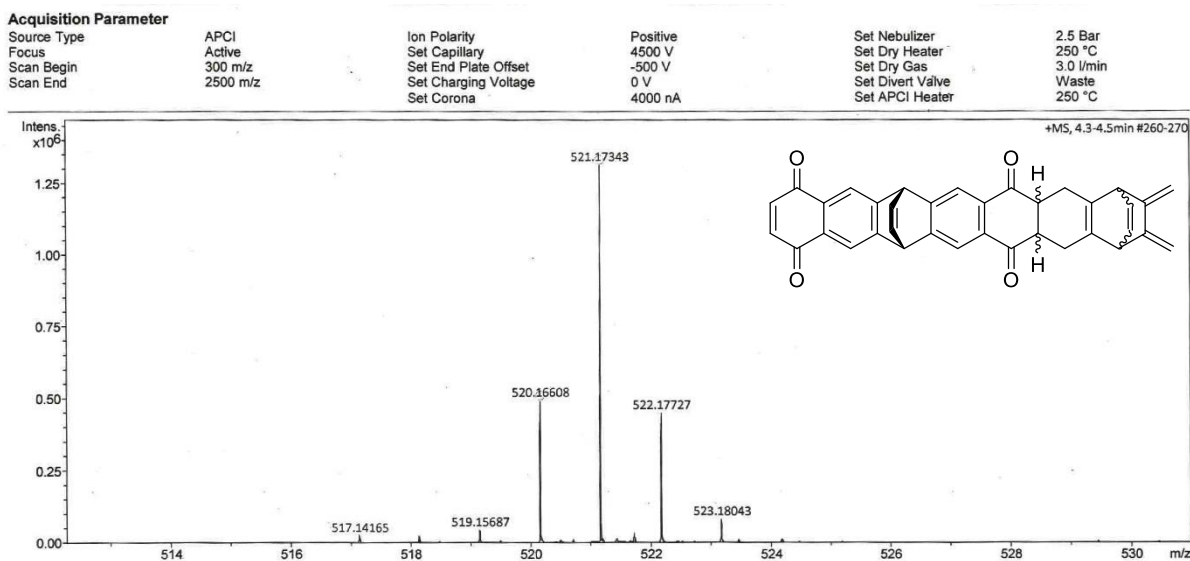
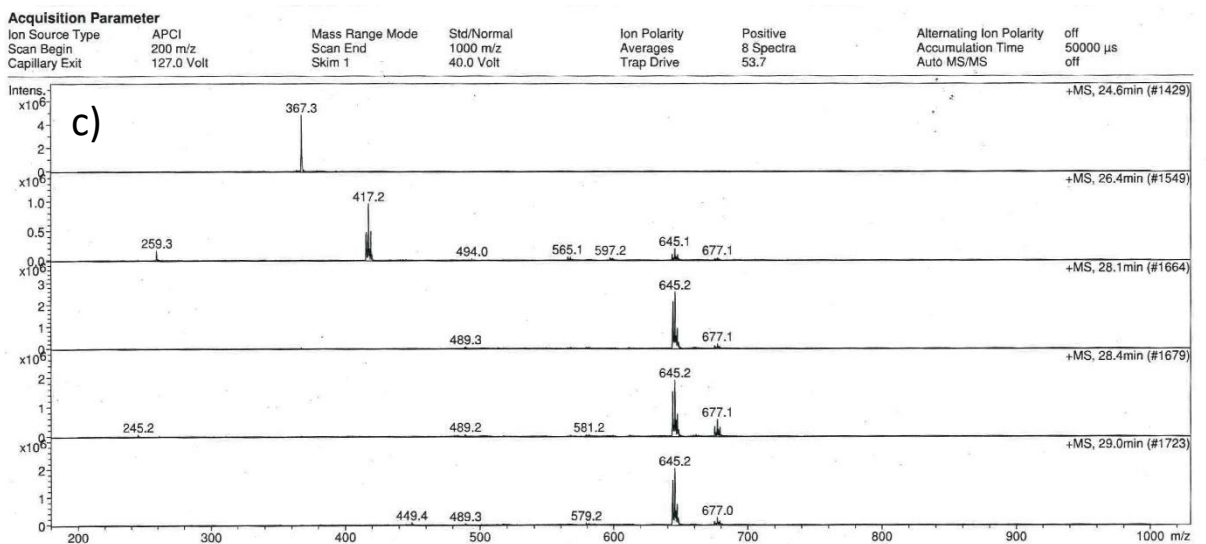
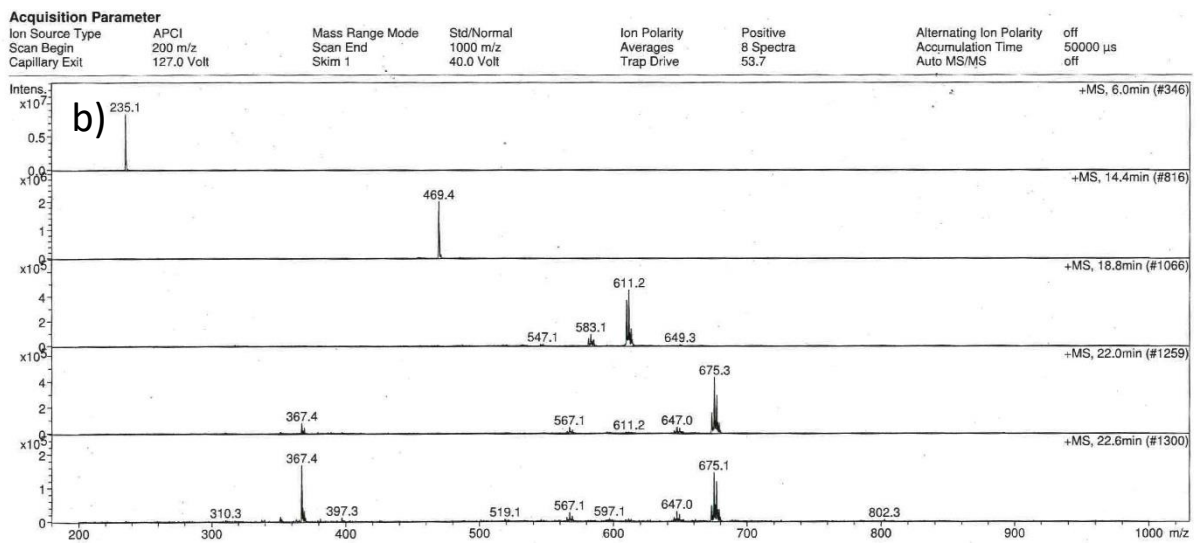
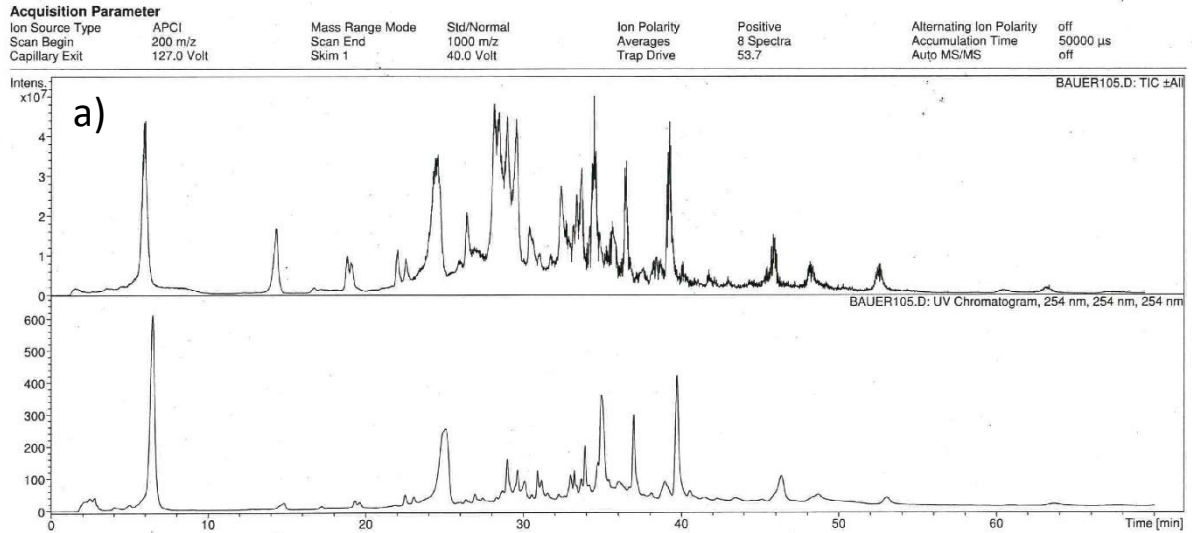


Abbildung 239. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 194.



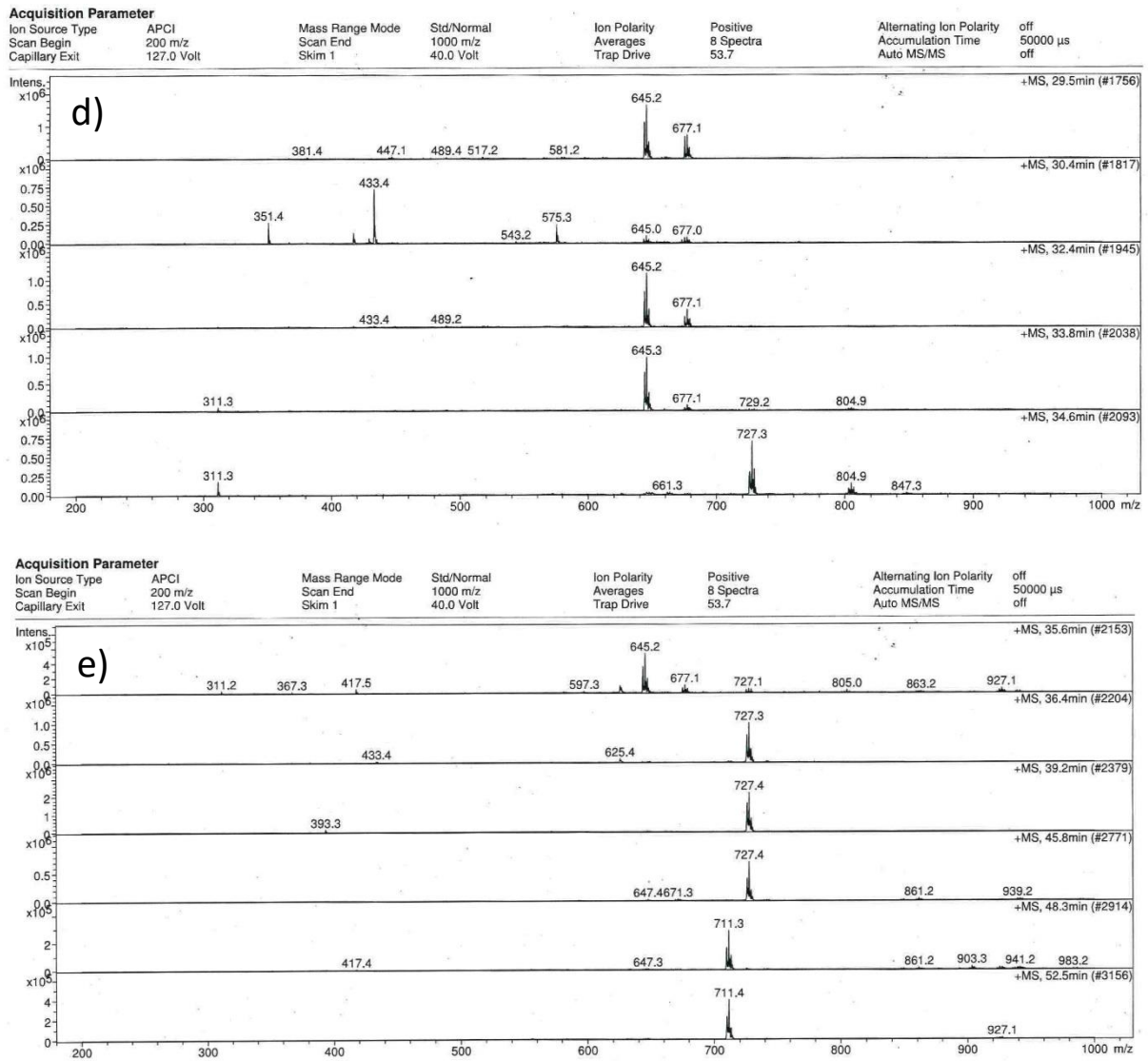
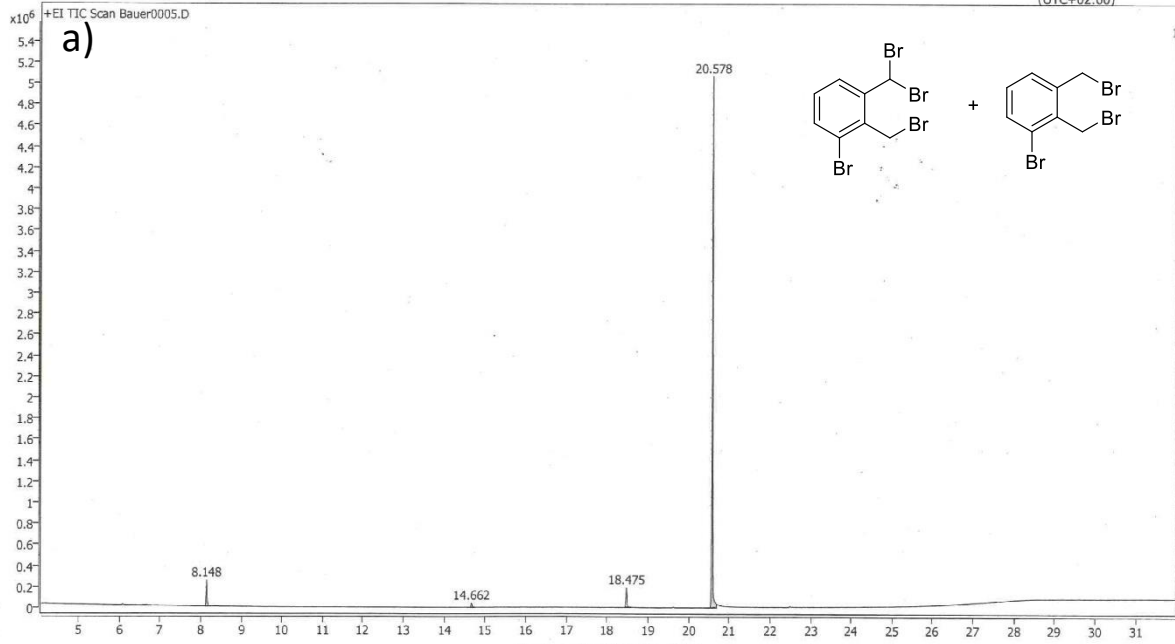
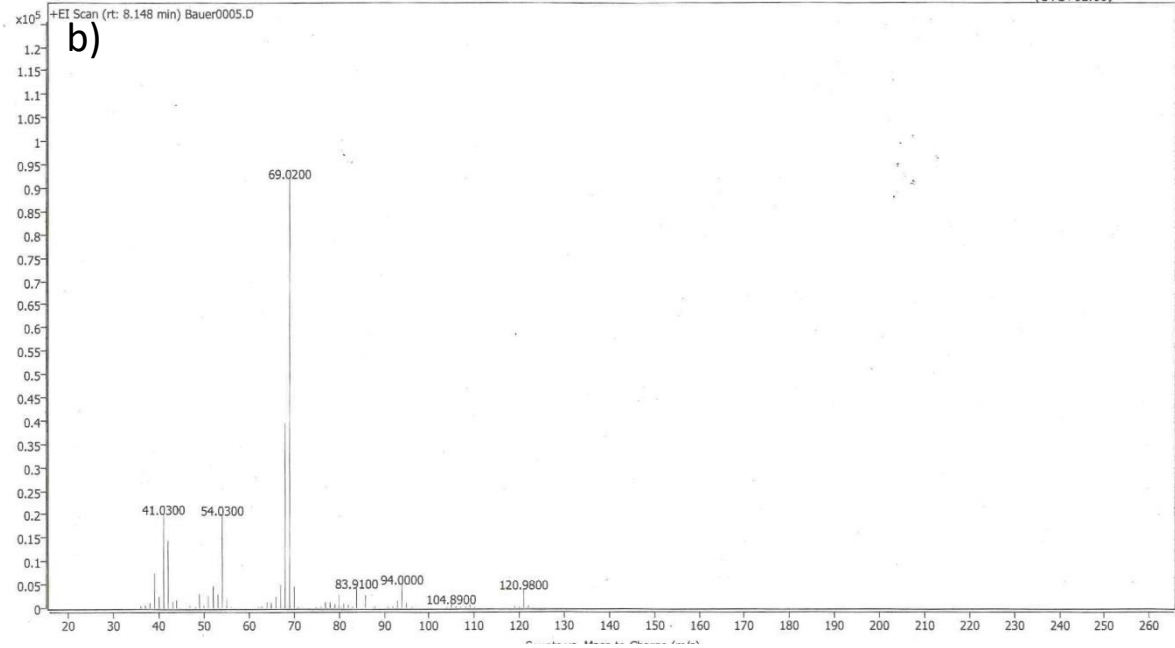


Abbildung 240. Chromatogramm des säulenchromatographisch aufgearbeiteten Produktes aus der Reaktion: **60**, **142**, **77**, Toluol, 45 °C, 1.5 h, dann 0 °C über Nacht auf RT. Das Zielmolekül stellt das [8]Cyclacengerüst **197** dar a) UV-Chromatogramm und TIC; b) 6.0-22.6 Minuten; c) 24.6-29.0 Minuten; d) 29.5-34.6 Minuten; e) 35.6-52.6. Minuten.

Name	JB 283	Rack Pos.		Instrument	GCMS5977B	Operator	dw
Inj. Vol. (ul)	4	Plate Pos.		IRM Status			
Data File	Bauer0005.D	Method (Acq)	S1016_3.M	Comment	S1016_3.M	Acq. Time (Local)	6/23/2021 6:06:33 PM (UTC+02:00)

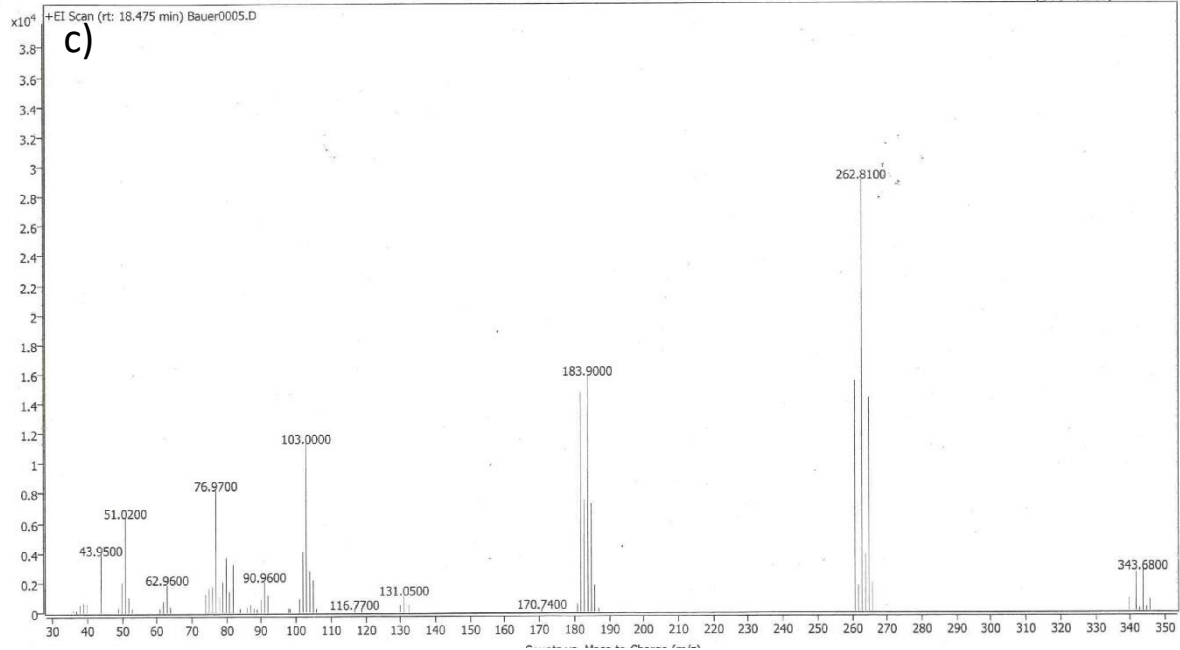


Name	JB 283	Rack Pos.		Instrument	GCMS5977B	Operator	dw
Inj. Vol. (ul)	4	Plate Pos.		IRM Status			
Data File	Bauer0005.D	Method (Acq)	S1016_3.M	Comment	S1016_3.M	Acq. Time (Local)	6/23/2021 6:06:33 PM (UTC+02:00)



A Spektrenanhang

Name	JB 283	Rack Pos.	Instrument	GCMS5977B	Operator	dw
Inj. Vol. (ul)	4	Plate Pos.	IRM Status			
Data File	Bauer0005.D	Method (Acq)	S1016_3.M	S1016_3.M	Acq. Time (Local)	6/23/2021 6:06:33 PM (UTC+02:00)



Name	JB 283	Rack Pos.	Instrument	GCMS5977B	Operator	dw
Inj. Vol. (ul)	4	Plate Pos.	IRM Status			
Data File	Bauer0005.D	Method (Acq)	S1016_3.M	S1016_3.M	Acq. Time (Local)	6/23/2021 6:06:33 PM (UTC+02:00)

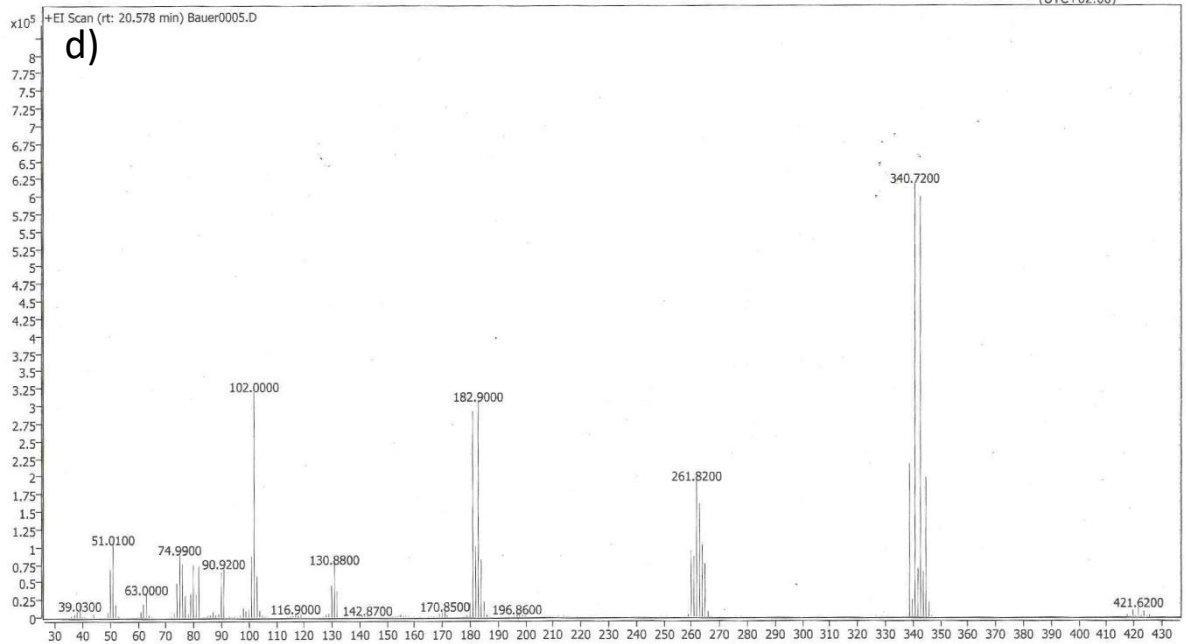


Abbildung 241. GC-MS welches die Bildung von Tetrabromxylyl **202** und Tribrombenzol **203** zeigt. a) EI-TICC; b) EI-Scan bei 8.15 min.; c) EI-Scan bei 18.48 min.; d) EI-Scan bei 20.58 min. Bei 18.48 min ist mit einem m/z -Wert von 343.7 das $[M]^{*+}$ -Ion von Tribromxylyl **203** und bei 20.58 mit einem m/z -Wert von 421.6 das $[M]^{*+}$ -Ion von Tetrabromxylyl **202** zu sehen.

File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Bauer JB 254_1.D
 Operator :
 Acquired : 03 Dec 2020 14:04 using AcqMethod EI_30-1000_B_M
 Instrument : MSD 5977
 Sample Name: Bauer JB 254
 Misc Info : EI-Quelle; 230°C; 70 eV
 Vial Number: 1

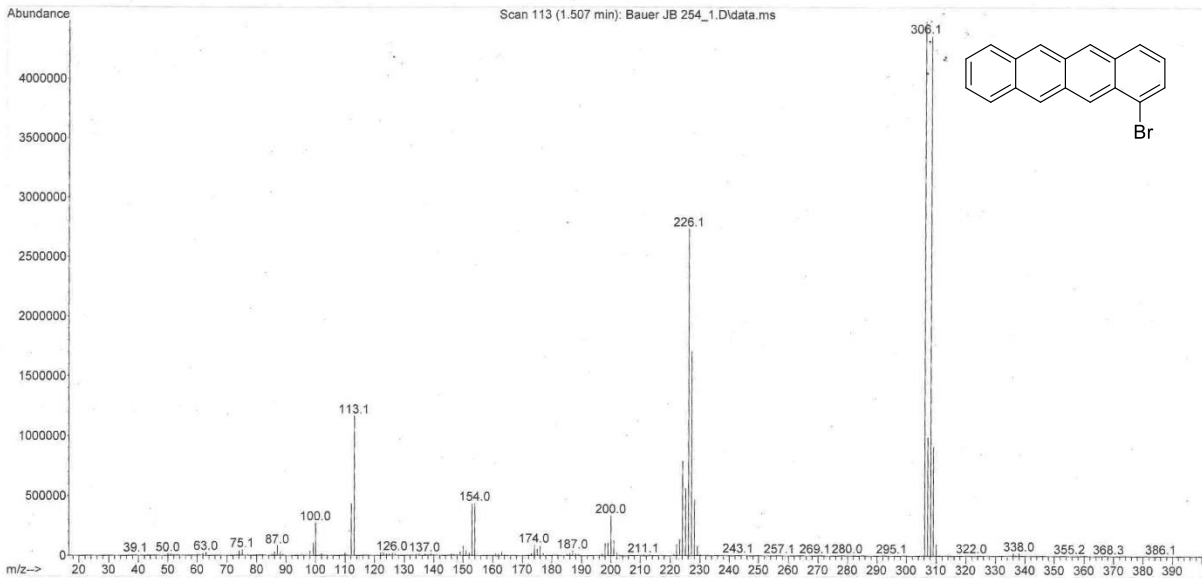


Abbildung 242. EI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 206.

Name: Bauer Probenbezeichnung: JB 254

Ionisierungsmethode: EI ..X...

Massenspektrometer: MAT 95

Referenz - Ion und seine exakte Masse:

$C_7F_{11}^+$ 293 292.98188

Die gefundene exakte Masse erhält man zu : 306,00240

damit ergibt/ergeben sich folgende Elementkombination(en) :

Elemental Composition Calculator

Measured Mass	Tolerance (mmu)	Charge on Molecule	Min	Max
306.00240	10	1	0	20

Formula:	RDE	Calc Mass	Deviation mmu
C ₁₈ H ₁₁ Br	13.0	306.003864	-1.464

C	0	20
[13]C	0	0
H	0	40
D	0	0
N	0	0
[15]N	0	0
O	0	0
F	0	0
Na	0	0
Si	0	0
P	0	0
S	0	0
Cl	0	0
Br	0	1

Searched : 1500
Hits : 1

OK Cancel Calculate Print Print setup SaveAs Copy

Abbildung 243. Gefundene exakte Masse von 206.

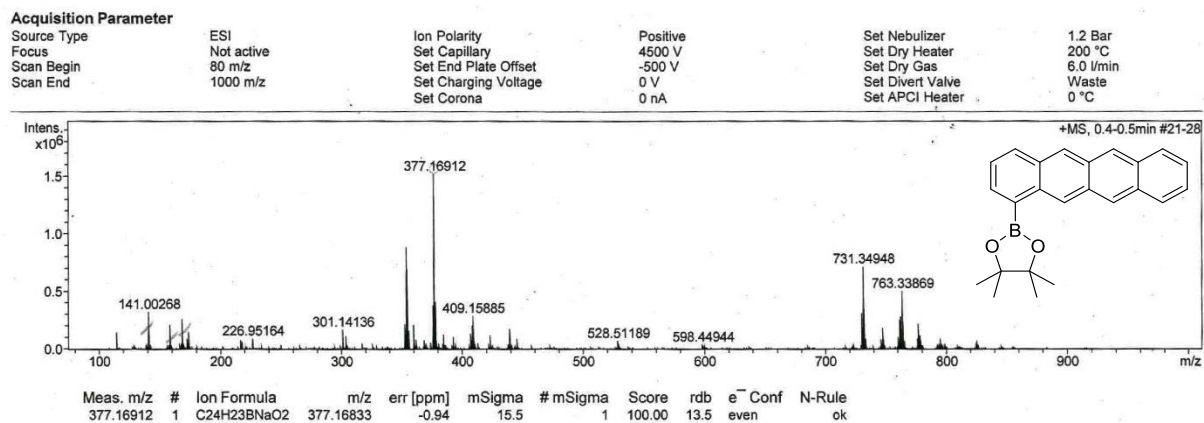


Abbildung 244. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 208.

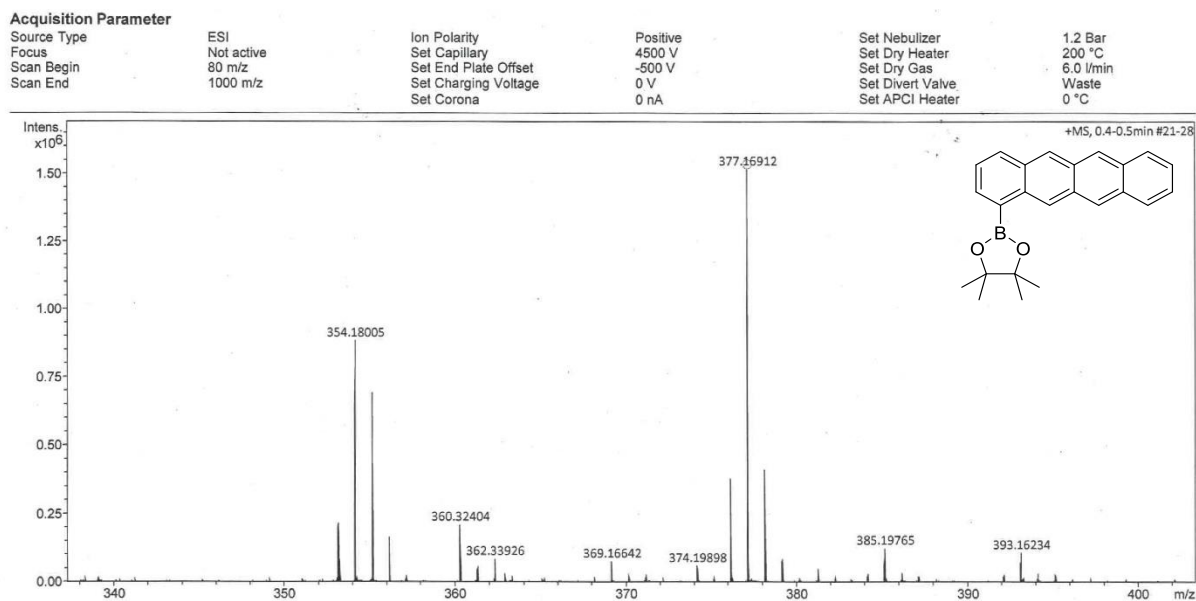


Abbildung 245. APCI-Massenspektrum (Hochauflösung, Ausschnitt) von 208.

File :D:\MassHunter\GCMS\1\data\Bauer JB 261_1.D
 Operator :
 Acquired : 13 Jan 2021 11:57 using AcqMethod EI_30-1000_B_M
 Instrument : MSD 5977
 Sample Name: Bauer JB 261
 Misc Info : EI-Quelle; 230°C; 70 eV
 Vial Number: 1

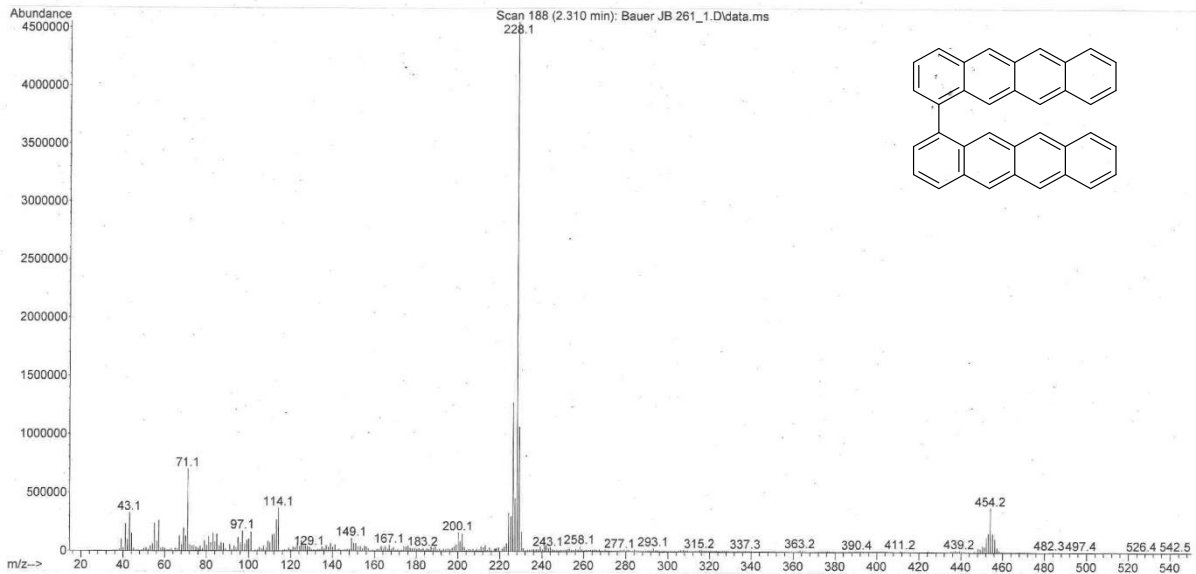


Abbildung 246. EI-Massenspektrum (Hochauflösung, ganzes Spektrum) von 209.

Ionisierungsmethode: EI ..X...

Massenspektrometer: MAT 95

Referenz - Ion und seine exakte Masse:

$C_9F_{18}N^+$ 464 463.97376

Die gefundene exakte Masse erhält man zu : 454,17288

damit ergibt/ergeben sich folgende Elementkombination(en) :

Measured Mass	Tolerance (mmu)	Charge on Molecule	Min.	Max.
454.17288	10	1	C	0 40
Formula: RDB Calc Mass Deviation mmu				
C36H22	26.0	454.171602	1.278	[13]C 0 0
				H 0 80
				D 0 0
				N 0 0
				[15]N 0 0
				O 0 0
				F 0 0
				Na 0 0
				Si 0 0
				P 0 0
				S 0 0
				Cl 0 0
				Br 0 0
Searched 2939				
Hits 1				
OK Cancel Calculate Print Print setup SaveAs Copy				

Abbildung 247. Gefundene exakte Masse von 209.

A.3 UV/Vis-Spektren

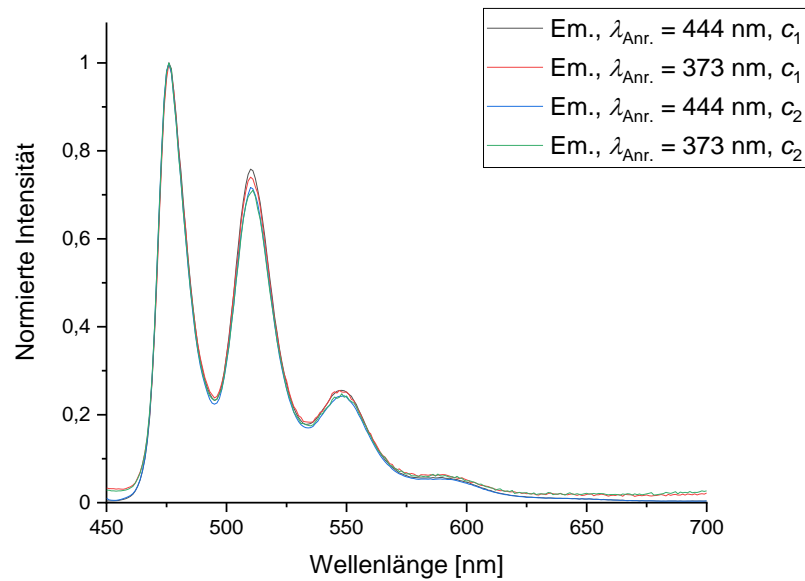


Abbildung 248. Emissionsspektren von Tetracen (DCM, 298 K) bei den Anregungswellenlängen $\lambda_{\text{Anr.}} = 444$ und 373 nm und zwei verschiedenen Konzentrationen ($c_1 = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ und $c_2 = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$).

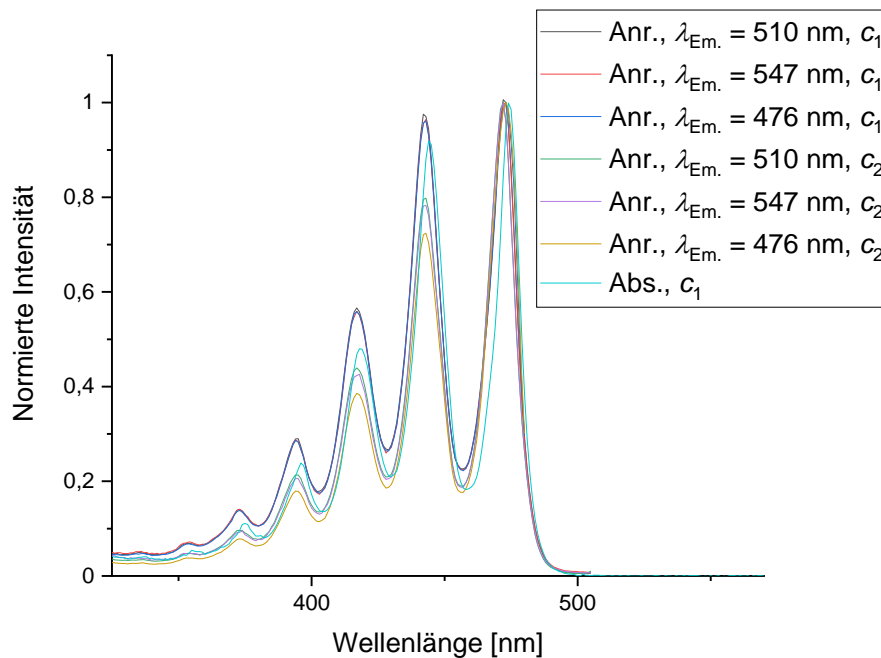


Abbildung 249. Absorptionsspektrum und Anregungsspektren von Tetracen (DCM, 298 K). Die Anregungsspektren wurden bei den Emissionswellenlängen $\lambda_{\text{Em.}} = 510$, 547 und 476 nm und zwei verschiedenen Konzentrationen ($c_1 = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ und $c_2 = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$) erhalten.

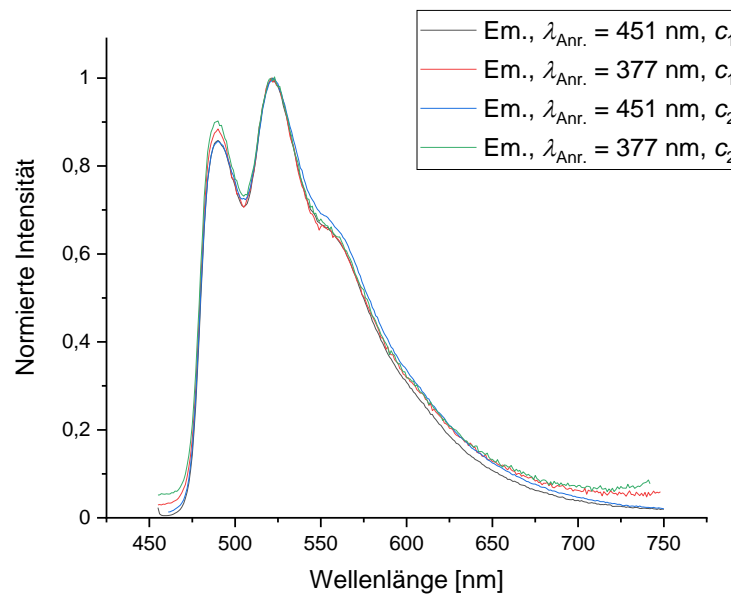


Abbildung 250. Emissionsspektren von Bitetracen **209** (DCM, 298 K) bei den Anregungswellenlängen $\lambda_{\text{ex}} = 451$ und 377 nm und zwei verschiedenen Konzentrationen ($c_1 = 6.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ und $c_2 = 7.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$).

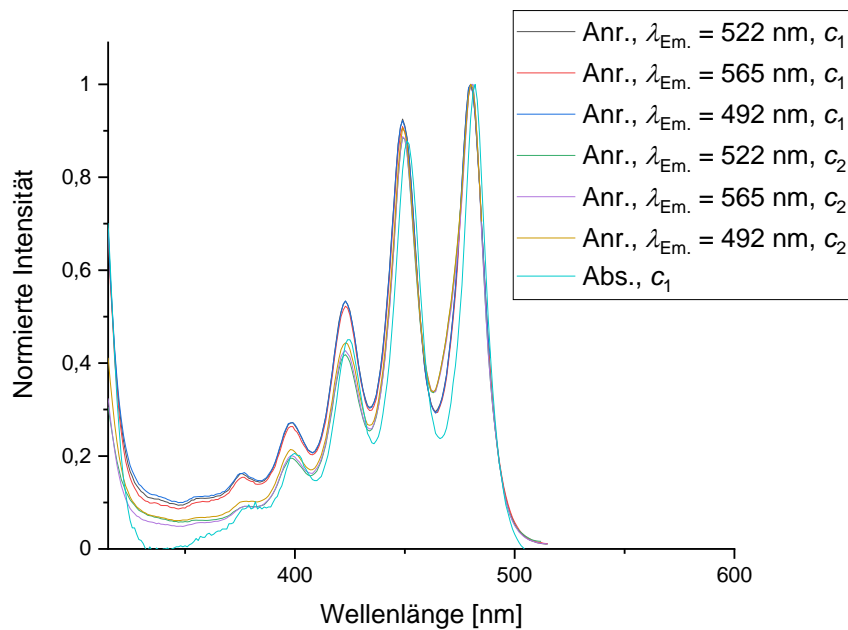
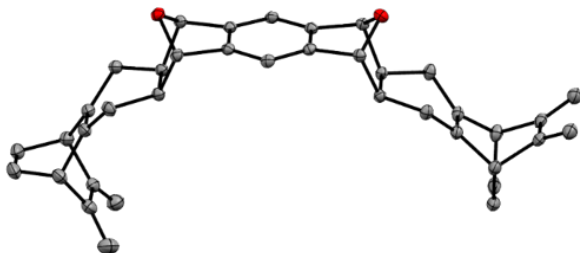


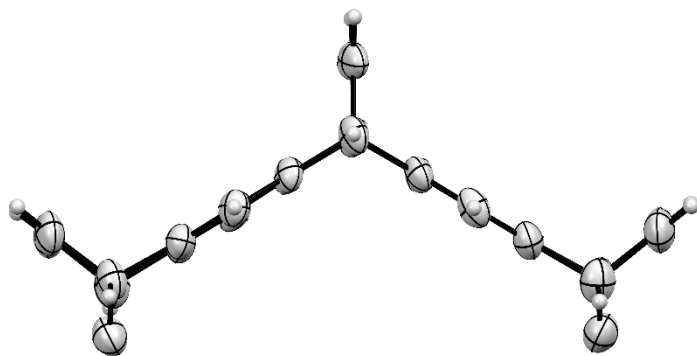
Abbildung 251. Absorptionsspektrum und Anregungsspektren von Bitetracen **209** (DCM, 298 K). Die Anregungsspektren wurden bei den Emissionswellenlängen $\lambda_{\text{Em.}} = 522$ nm, 565 nm und 492 nm und zwei verschiedenen Konzentrationen ($c_1 = 6.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ und $c_2 = 7.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$) erhalten.

B Kristallstrukturanalyse

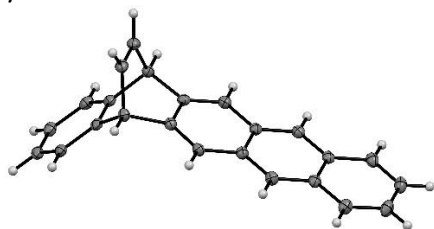
Crystal data and structure refinement for **139b**.



Empirical formula	C ₃₈ H ₃₄ O ₂	
Formula weight	522.65	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2/c	
Unit cell dimensions	a = 14.0261(2) Å	a = 90°.
	b = 6.81100(10) Å	b = 95.4760(10)°.
	c = 28.6971(5) Å	g = 90°.
Volume	2728.97(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.272 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.077 mm ⁻¹	
F(000)	1112	
Crystal size	0.34x 0.30x 0.28mm ³	
Theta range for data collection	3.314 to 27.138°.	
Index ranges	-14<=h<=17, -8<=k<=8, -36<=l<=36	
Reflections collected	30286	
Max. and min. transmission	0.7309 and 0.7084	
Goodness-of-fit on F ²	1.033	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1183	
R indices (all data)	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1216	
Largest diff. peak and hole	0.366 and -0.258 e.Å ⁻³	

Crystal data and structure refinement for **142b**.

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₆ O ₂	
Formula weight	336.37	
Temperature	99.98(14) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	I b c a	
Unit cell dimensions	a = 12.4646(8) Å	a = 90°.
	b = 12.8114(8) Å	b = 90°.
	c = 40.4368(16) Å	g = 90°.
Volume	6457.3(6) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.384 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.688 mm ⁻¹	
F(000)	2816	
Theta range for data collection	4.374 to 54.233°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -11<=k<=13, -42<=l<=42	
Reflections collected	28744	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.66601	
Goodness-of-fit on F ²	1.056	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1581	
R indices (all data)	R1 = 0.0846, wR2 = 0.1815	
Largest diff. peak and hole	0.213 and -0.210 e.Å ⁻³	

Crystal data and structure refinement for **166**.

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₆	
Formula weight	304.37	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 6.186(4) Å	a = 90°.
	b = 7.727(5) Å	b = 91.624(8)°.
	c = 32.004(19) Å	g = 90°.
Volume	1529.3(16) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.322 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.075 mm ⁻¹	
F(000)	640	
Crystal size	0.280 x 0.074 x 0.061 mm ³	
Theta range for data collection	2.547 to 28.282°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 10, -42 ≤ l ≤ 42	
Reflections collected	26994	
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.6245	
Goodness-of-fit on F ²	1.049	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0516, wR ₂ = 0.1299	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0635, wR ₂ = 0.1375	
Largest diff. peak and hole	0.338 and -0.277 e.Å ⁻³	

C Kartesische Koordinaten

28_8CO

C	3.88536300	-2.13598500	1.40701500
C	2.13650800	-3.88511800	1.40702000
C	0.00032200	-5.30520200	1.32333900
C	-2.13598700	-3.88535900	1.40701600
C	-3.88512300	-2.13650600	1.40702100
C	-5.30520800	-0.00032200	1.32333900
C	-3.88536300	2.13598600	1.40701600
C	-2.13650800	3.88511900	1.40702000
C	-0.00032200	5.30520200	1.32333800
C	2.13598700	3.88535900	1.40701500
C	3.88512300	2.13650700	1.40702000
C	5.30520800	0.00032200	1.32333800
C	4.59866600	-1.20128800	0.71226000
C	3.06367900	-3.06327500	0.71127400
C	1.20193900	-4.59856200	0.71227000
C	-1.20128900	-4.59866000	0.71226100
C	-3.06327800	-3.06367600	0.71127500
C	-4.59856800	-1.20193800	0.71227100
C	-4.59866500	1.20128800	0.71226100
C	-3.06367900	3.06327500	0.71127500
C	-1.20193900	4.59856200	0.71227000
C	1.20128900	4.59866000	0.71226000
C	3.06327800	3.06367700	0.71127400
C	4.59856800	1.20193800	0.71226900
C	4.59866500	-1.20128800	-0.71226100
C	3.06367900	-3.06327500	-0.71127500
C	1.20193800	-4.59856200	-0.71227000
C	-1.20128900	-4.59866000	-0.71226000
C	-3.06327800	-3.06367600	-0.71127400
C	-4.59856800	-1.20193800	-0.71226900
C	-4.59866600	1.20128800	-0.71226000
C	-3.06367900	3.06327500	-0.71127400
C	-1.20193900	4.59856200	-0.71227000
C	1.20128900	4.59865900	-0.71226100
C	3.06327800	3.06367600	-0.71127500
C	4.59856800	1.20193800	-0.71227000
C	3.88536300	-2.13598600	-1.40701600
C	2.13650700	-3.88511900	-1.40702000
C	0.00032200	-5.30520200	-1.32333800
C	-2.13598700	-3.88535900	-1.40701500
C	-3.88512300	-2.13650600	-1.40701900
C	-5.30520800	-0.00032200	-1.32333800
C	-3.88536400	2.13598600	-1.40701500
C	-2.13650800	3.88511900	-1.40702000
C	-0.00032200	5.30520100	-1.32333900
C	2.13598700	3.88535900	-1.40701600
C	3.88512300	2.13650600	-1.40702100
C	5.30520800	0.00032200	-1.32333900
C	0.00034400	-6.73256400	0.78014800
C	0.00034400	-6.73256400	-0.78014700
O	0.00032600	-7.73233600	1.43083000
O	0.00032600	-7.73233600	-1.43082800
C	-0.00034400	6.73256400	-0.78014800
C	-0.00034400	6.73256400	0.78014700
O	-0.00032700	7.73233600	-1.43083000
O	-0.00032500	7.73233600	1.43082800
C	6.73257000	0.00034400	-0.78014800
C	6.73257100	0.00034400	0.78014700
O	7.73234300	0.00032500	1.43082800
O	7.73234300	0.00032700	-1.43083000
C	-6.73257100	-0.00034400	-0.78014700
C	-6.73257000	-0.00034400	0.78014800
O	-7.73234300	-0.00032600	1.43083000
O	-7.73234300	-0.00032600	-1.43082800
H	3.87160300	-2.12669700	2.49209200
H	2.12724100	-3.87136100	2.49209600
H	0.00029000	-5.30555900	2.41179700
H	-2.12669800	-3.87159900	2.49209200
H	-3.87136500	-2.12723900	2.49209600

C Kartesische Koordinaten

H	-5.30556500	-0.00029000	2.41179700
H	-3.87160300	2.12669700	2.49209200
H	-2.12724100	3.87136100	2.49209600
H	-0.00029000	5.30555900	2.41179600
H	2.12669900	3.87159900	2.49209100
H	3.87136500	2.12724000	2.49209500
H	5.30556600	0.00029000	2.41179600
H	3.87160200	-2.12669700	-2.49209200
H	2.12724100	-3.87136100	-2.49209600
H	0.00029000	-5.30555900	-2.41179600
H	-2.12669900	-3.87159900	-2.49209100
H	-3.87136500	-2.12724000	-2.49209500
H	-5.30556600	-0.00029000	-2.41179600
H	-3.87160300	2.12669700	-2.49209200
H	-2.12724100	3.87136100	-2.49209600
H	-0.00029000	5.30555800	-2.41179700
H	2.12669800	3.87159800	-2.49209200
H	3.87136500	2.12723900	-2.49209600
H	5.30556500	0.00029000	-2.41179700

28_6CO

C	-2.38723100	-4.08803300	1.40503300
C	-4.36377200	-2.64304000	1.41832900
C	-5.76122300	-0.51243000	1.32530400
C	-4.13450300	1.47128100	1.40639500
C	-2.20862900	3.02789800	1.40650300
C	-0.00000100	4.33969900	1.32314200
C	2.20862700	3.02789400	1.40649800
C	4.13449600	1.47127100	1.40638500
C	5.76122800	-0.51241700	1.32527600
C	4.36379100	-2.64304900	1.41829400
C	2.38724600	-4.08803900	1.40501100
C	0.00000700	-4.61267900	1.40534600
C	-1.21368200	-4.49161800	0.72217300
C	-3.42806000	-3.49150500	0.72426800
C	-5.09808000	-1.74468600	0.72397700
C	-4.95697900	0.62871900	0.71286900
C	-3.21196000	2.29928600	0.71136500
C	-1.21615700	3.66016400	0.71228700
C	1.21615600	3.66016500	0.71228400
C	3.21195600	2.29928100	0.71135800
C	4.95697100	0.62871400	0.71285300
C	5.09809300	-1.74469000	0.72394200
C	3.42807000	-3.49151000	0.72423800
C	1.21369000	-4.49161900	0.72216200
C	-1.21368800	-4.49161800	-0.72218000
C	-3.42806400	-3.49150500	-0.72425900
C	-5.09808000	-1.74468500	-0.72395700
C	-4.95698600	0.62872100	-0.71284000
C	-3.21196400	2.29928900	-0.71134100
C	-1.21615800	3.66016700	-0.71226800
C	1.21615900	3.66016600	-0.71227100
C	3.21196700	2.29929100	-0.71134700
C	4.95699300	0.62872500	-0.71285600
C	5.09806700	-1.74468300	-0.72399100
C	3.42805500	-3.49150100	-0.72428900
C	1.21368100	-4.49161800	-0.72219100
C	-2.38724100	-4.08803300	-1.40503200
C	-4.36377800	-2.64303900	-1.41831500
C	-5.76123000	-0.51243700	-1.32527700
C	-4.13451200	1.47128600	-1.40636800
C	-2.20863500	3.02790300	-1.40648100
C	0.00000200	4.33970000	-1.32312600
C	2.20863700	3.02790600	-1.40648600
C	4.13451900	1.47129400	-1.40637800
C	5.76122600	-0.51245200	-1.32530500
C	4.36375900	-2.64303100	-1.41835000
C	2.38722600	-4.08803000	-1.40505400
C	-0.00000700	-4.61267800	-1.40536500

C	-7.18169400	-0.42269800	0.77964300
C	-7.18170100	-0.42274600	-0.77960900
O	-8.18097700	-0.36161600	1.42922200
O	-8.18098000	-0.36155500	-1.42918300
C	7.18170500	-0.42285200	-0.77964400
C	7.18169100	-0.42259200	0.77960900
O	8.18096900	-0.36146200	-1.42922200
O	8.18098800	-0.36170300	1.42918300
C	0.00001500	5.77029100	-0.78089200
C	-0.00001500	5.77029000	0.78090800
O	0.00000000	6.76985900	1.43162500
O	0.00000000	6.76986100	-1.43160700
H	-2.37614900	-4.06381500	2.49019000
H	-4.34217500	-2.62251200	2.50316800
H	-5.76303700	-0.50822100	2.41381700
H	-4.11626500	1.45476000	2.49139300
H	-2.20700800	3.02262800	2.49172000
H	-0.00000100	4.34068400	2.41162000
H	2.20700400	3.02261800	2.49171500
H	4.11626000	1.45474700	2.49138400
H	5.76304700	-0.50821400	2.41378900
H	4.34220100	-2.62252300	2.50313300
H	2.37617700	-4.06382600	2.49016800
H	0.00001200	-4.58357000	2.49037900
H	-2.37616800	-4.06381500	-2.49018900
H	-4.34218900	-2.62251100	-2.50315400
H	-5.76304900	-0.50822400	-2.41379000
H	-4.11627800	1.45476600	-2.49136600
H	-2.20701800	3.02263400	-2.49169800
H	0.00000100	4.34068600	-2.41160500
H	2.20702200	3.02264200	-2.49170300
H	4.11628300	1.45477600	-2.49137600
H	5.76304000	-0.50823300	-2.41381900
H	4.34216200	-2.62250000	-2.50318900
H	2.37614200	-4.06380800	-2.49021000
H	-0.00001200	-4.58356600	-2.49039800

28_4COa

C	-2.41151700	-3.25078300	1.40446500
C	-4.51544100	-1.99169000	1.41745500
C	-6.10338000	0.00000100	1.32741100
C	-4.51543900	1.99168700	1.41746000
C	-2.41151600	3.25078100	1.40447100
C	0.00000200	3.68654800	1.40473300
C	2.41152000	3.25078200	1.40446600
C	4.51544400	1.99168900	1.41744900
C	6.10338300	0.00000000	1.32739800
C	4.51544300	-1.99168800	1.41744500
C	2.41151900	-3.25078200	1.40446000
C	0.00000100	-3.68654900	1.40472700
C	-1.21642000	-3.58761200	0.72240000
C	-3.49979200	-2.74376900	0.72440500
C	-5.34491300	-1.17801600	0.72443500
C	-5.34491200	1.17801600	0.72443800
C	-3.49979000	2.74376700	0.72441100
C	-1.21641900	3.58761100	0.72240600
C	1.21642100	3.58761200	0.72240300
C	3.49979300	2.74376900	0.72440300
C	5.34491500	1.17801700	0.72442600
C	5.34491400	-1.17801500	0.72442300
C	3.49979200	-2.74376800	0.72439800
C	1.21642100	-3.58761100	0.72239700
C	-1.21642100	-3.58761000	-0.72240400
C	-3.49979300	-2.74376700	-0.72440300
C	-5.34491400	-1.17801500	-0.72442600
C	-5.34491500	1.17801800	-0.72442300
C	-3.49979300	2.74376900	-0.72439700
C	-1.21642100	3.58761200	-0.72239700
C	1.21641900	3.58761300	-0.72240000
C	3.49979100	2.74377000	-0.72440600
C	5.34491300	1.17801800	-0.72443500

C Kartesische Koordinaten

C	5.34491200	-1.17801400	-0.72443700
C	3.49979100	-2.74376700	-0.72441000
C	1.21641900	-3.58761000	-0.72240600
C	-2.41151900	-3.25078100	-1.40446600
C	-4.51544300	-1.99168600	-1.41745000
C	-6.10338300	0.00000100	-1.32739800
C	-4.51544400	1.99169000	-1.41744500
C	-2.41152000	3.25078400	-1.40445900
C	-0.00000100	3.68655000	-1.40472700
C	2.41151700	3.25078400	-1.40446500
C	4.51544100	1.99169100	-1.41745600
C	6.10338000	0.00000200	-1.32741100
C	4.51544000	-1.99168600	-1.41745900
C	2.41151600	-3.25078000	-1.40447100
C	-0.00000200	-3.68654700	-1.40473300
C	-7.52321300	0.00000900	0.77932000
C	-7.52321500	-0.00000800	-0.77930400
O	-8.52581000	-0.00001000	1.42756100
O	-8.52581300	-0.00000100	-1.42754200
C	7.52321300	-0.00000100	-0.77932100
C	7.52321500	0.00000700	0.77930400
O	8.52581000	-0.00001800	-1.42756100
O	8.52581300	-0.00000600	1.42754200
H	-2.40268700	-3.22749000	2.48973600
H	-4.48987900	-1.96202000	2.50209300
H	-6.10704800	0.00000000	2.41598300
H	-4.48987600	1.96201400	2.50209800
H	-2.40268500	3.22748700	2.48974300
H	0.00000300	3.66118200	2.48994600
H	2.40269200	3.22748800	2.48973700
H	4.48988400	1.96201700	2.50208800
H	6.10705300	-0.00000100	2.41597000
H	4.48988300	-1.96201800	2.50208400
H	2.40269100	-3.22748900	2.48973200
H	0.00000200	-3.66118500	2.48993900
H	-2.40269100	-3.22748500	-2.48973800
H	-4.48988300	-1.96201500	-2.50208800
H	-6.10705300	0.00000200	-2.41597000
H	-4.48988300	1.96201900	-2.50208300
H	-2.40269200	3.22749100	-2.48973100
H	-0.00000300	3.66118500	-2.48993900
H	2.40268600	3.22749200	-2.48973700
H	4.48987900	1.96202100	-2.50209400
H	6.10704800	0.00000300	-2.41598300
H	4.48987700	-1.96201400	-2.50209700
H	2.40268600	-3.22748600	-2.48974200
H	-0.00000300	-3.66118100	-2.48994600

28_4COb

C	4.30981500	-1.93304400	-1.40273900
C	4.41121800	0.52088900	-1.41433700
C	3.77233700	2.99714800	-1.32446400
C	1.23234800	3.38780100	-1.40599700
C	-1.24617900	3.38282900	-1.40600500
C	-3.78454700	2.98173700	-1.32444800
C	-4.41318900	0.50286400	-1.41432700
C	-4.30181800	-1.95059400	-1.40275600
C	-3.22187600	-4.14273000	-1.40690300
C	-1.20337500	-5.50123200	-1.40990900
C	1.22589200	-5.49635200	-1.40989700
C	3.23887400	-4.12964300	-1.40688200
C	3.91062900	-3.09831600	-0.72203500
C	4.48046600	-0.73381900	-0.72060400
C	4.20155200	1.66792000	-0.72007200
C	2.40425000	3.27082500	-0.71267600
C	-0.00703200	3.44172500	-0.71129000
C	-2.41758000	3.26107000	-0.71268000
C	-4.20826400	1.65073000	-0.72006400
C	-4.47734400	-0.75210600	-0.72060300
C	-3.89784900	-3.11418500	-0.72204100
C	-2.31154200	-4.95582000	-0.72696000

C	0.01159600	-5.66688500	-0.72925900
C	2.33184000	-4.94643600	-0.72695700
C	3.91062800	-3.09831600	0.72203300
C	4.48046600	-0.73381900	0.72060300
C	4.20155300	1.66792100	0.72007300
C	2.40424700	3.27082200	0.71268200
C	-0.00703400	3.44172500	0.71129200
C	-2.41758400	3.26107300	0.71267900
C	-4.20826100	1.65072700	0.72006700
C	-4.47734200	-0.75210800	0.72060400
C	-3.89784900	-3.11418600	0.72203700
C	-2.31154200	-4.95582100	0.72695500
C	0.01159600	-5.66688600	0.72925300
C	2.33184000	-4.94643700	0.72695300
C	4.30981500	-1.93304400	1.40273700
C	4.41122000	0.52088900	1.41433700
C	3.77233200	2.99715000	1.32446900
C	1.23234500	3.38779800	1.40600200
C	-1.24618200	3.38283200	1.40600500
C	-3.78455300	2.98173300	1.32444800
C	-4.41318600	0.50286100	1.41432900
C	-4.30181700	-1.95059700	1.40275500
C	-3.22187600	-4.14273200	1.40689800
C	-1.20337500	-5.50123400	1.40990300
C	1.22589100	-5.49635400	1.40989200
C	3.23887300	-4.12964300	1.40687900
C	4.71922500	4.06426000	-0.78062400
C	4.71919300	4.06428700	0.78063200
O	5.38539300	4.81145400	-1.43016600
O	5.38537700	4.81146500	1.43017600
C	-4.73580300	4.04498600	0.78062900
C	-4.73576200	4.04502200	-0.78062900
O	-5.40553400	4.78900600	-1.43016100
O	-5.40555400	4.78898900	1.43016100
H	4.28330500	-1.92537100	-2.48791500
H	4.39157000	0.51863000	-2.49945400
H	3.77125300	3.00000800	-2.41301000
H	1.22978500	3.37476800	-2.49120100
H	-1.24355900	3.36978100	-2.49121300
H	-3.78348000	2.98458900	-2.41299000
H	-4.39353000	0.50073300	-2.49944000
H	-4.27529900	-1.94280100	-2.48793300
H	-3.20420800	-4.12462700	-2.49189900
H	-1.20015800	-5.48723700	-2.49489300
H	1.22260800	-5.48236200	-2.49487800
H	3.22115300	-4.11160100	-2.49187200
H	4.28330600	-1.92537200	2.48791300
H	4.39157100	0.51862900	2.49945400
H	3.77124700	3.00000800	2.41301500
H	1.22978000	3.37476600	2.49120500
H	-1.24356500	3.36978200	2.49121300
H	-3.78348600	2.98458400	2.41299100
H	-4.39352700	0.50072900	2.49944200
H	-4.27529700	-1.94280500	2.48793200
H	-3.20420900	-4.12463100	2.49189500
H	-1.20015900	-5.48724100	2.49488700
H	1.22260700	-5.48236500	2.49487300
H	3.22115200	-4.11160300	2.49186900

28_2CO

C	4.99073600	-2.31852000	1.40902300
C	3.09623700	-3.84784200	1.40786700
C	0.68477900	-4.23103800	1.40517200
C	-1.66879300	-3.54865800	1.40219200
C	-3.63382100	-2.07139300	1.41429700
C	-5.13185200	0.00000100	1.32607900
C	-3.63382100	2.07139700	1.41429400
C	-1.66879100	3.54866000	1.40218900
C	0.68478100	4.23103800	1.40517000
C	3.09623900	3.84784100	1.40786600
C	4.99073700	2.31851700	1.40902300

C Kartesische Koordinaten

C	5.72157900	-0.00000100	1.40918100
C	5.51579200	-1.21510700	0.72926900
C	4.13486800	-3.21710900	0.72826700
C	1.90165900	-4.18818800	0.72548500
C	-0.52781300	-4.01606900	0.72163500
C	-2.69996000	-2.91485800	0.72120700
C	-4.40072000	-1.19268000	0.72117300
C	-4.40072100	1.19268300	0.72117200
C	-2.69995800	2.91486000	0.72120500
C	-0.52781100	4.01607000	0.72163300
C	1.90166100	4.18818800	0.72548400
C	4.13487000	3.21710800	0.72826700
C	5.51579300	1.21510500	0.72926900
C	5.51579200	-1.21510700	-0.72926900
C	4.13486800	-3.21710900	-0.72826700
C	1.90165800	-4.18818800	-0.72548400
C	-0.52781400	-4.01606900	-0.72163300
C	-2.69996000	-2.91485900	-0.72120500
C	-4.40072100	-1.19268000	-0.72117200
C	-4.40071900	1.19268300	-0.72117300
C	-2.69995800	2.91486000	-0.72120700
C	-0.52781100	4.01607000	-0.72163500
C	1.90166100	4.18818800	-0.72548500
C	4.13487000	3.21710800	-0.72826700
C	5.51579300	1.21510500	-0.72926900
C	4.99073600	-2.31852000	-1.40902300
C	3.09623600	-3.84784200	-1.40786600
C	0.68477800	-4.23103800	-1.40517000
C	-1.66879300	-3.54865900	-1.40218900
C	-3.63382200	-2.07139500	-1.41429400
C	-5.13185200	0.00000200	-1.32607900
C	-3.63381900	2.07139600	-1.41429700
C	-1.66879000	3.54865900	-1.40219200
C	0.68478100	4.23103800	-1.40517200
C	3.09623900	3.84784100	-1.40786700
C	4.99073800	2.31851700	-1.40902300
C	5.72157900	-0.00000100	-1.40918100
C	-6.55462500	0.00001200	-0.78018400
C	-6.55462500	-0.00000600	0.78018400
O	-7.55734300	-0.00000600	1.42821800
O	-7.55734300	0.00000000	-1.42821800
H	4.97822200	-2.31046200	2.49412700
H	3.08656700	-3.82840100	2.49295500
H	0.68517200	-4.20393200	2.49027700
H	-1.65753800	-3.52476100	2.48747200
H	-3.61364800	-2.05197000	2.49929300
H	-5.13459200	0.00000200	2.41468500
H	-3.61364800	2.05197400	2.49929100
H	-1.65753700	3.52476300	2.48746900
H	0.68517400	4.20393300	2.49027500
H	3.08656900	3.82840000	2.49295400
H	4.97822300	2.31046000	2.49412700
H	5.70950900	-0.00000100	2.49428900
H	4.97822200	-2.31046200	-2.49412700
H	3.08656600	-3.82840100	-2.49295400
H	0.68517100	-4.20393300	-2.49027500
H	-1.65754000	-3.52476200	-2.48746900
H	-3.61364900	-2.05197200	-2.49929100
H	-5.13459200	0.00000200	-2.41468500
H	-3.61364600	2.05197200	-2.49929400
H	-1.65753500	3.52476200	-2.48747200
H	0.68517500	4.20393300	-2.49027700
H	3.08657000	3.82840000	-2.49295500
H	4.97822400	2.31046000	-2.49412700
H	5.70950900	-0.00000100	-2.49428900

28

C	4.50628700	1.37104600	1.40696800
C	4.58817300	-1.06585000	1.40694200
C	3.44075700	-3.21731100	1.40697200
C	1.37104600	-4.50628900	1.40696800

C	-1.06585000	-4.58817500	1.40694400
C	-3.21731000	-3.44075500	1.40697000
C	-4.50629200	-1.37104600	1.40697000
C	-4.58817300	1.06584900	1.40694200
C	-3.44075400	3.21730900	1.40697100
C	-1.37104500	4.50629200	1.40697100
C	1.06584900	4.58817300	1.40694100
C	3.21731000	3.44075700	1.40697300
C	3.99409500	2.48823900	0.72741100
C	4.70288900	0.15784700	0.72739300
C	4.15192000	-2.21491700	0.72738100
C	2.48824200	-3.99409800	0.72741100
C	0.15784700	-4.70288800	0.72739400
C	-2.21491600	-4.15192000	0.72738100
C	-3.99409800	-2.48824100	0.72741100
C	-4.70288700	-0.15784800	0.72739400
C	-4.15192100	2.21491600	0.72738100
C	-2.48823800	3.99409600	0.72741100
C	-0.15784800	4.70289100	0.72739400
C	2.21491700	4.15192200	0.72738100
C	3.99409500	2.48823900	-0.72741100
C	4.70288900	0.15784700	-0.72739300
C	4.15192000	-2.21491700	-0.72738100
C	2.48824200	-3.99409800	-0.72741100
C	0.15784700	-4.70288800	-0.72739400
C	-2.21491600	-4.15192000	-0.72738100
C	-3.99409800	-2.48824100	-0.72741100
C	-4.70288700	-0.15784800	-0.72739400
C	-4.15192100	2.21491600	-0.72738100
C	-2.48823800	3.99409600	-0.72741100
C	-0.15784800	4.70289100	-0.72739400
C	2.21491700	4.15192200	-0.72738100
C	4.50628700	1.37104600	-1.40696800
C	4.58817300	-1.06585000	-1.40694200
C	3.44075700	-3.21731100	-1.40697200
C	1.37104600	-4.50628900	-1.40696800
C	-1.06585000	-4.58817500	-1.40694400
C	-3.21731000	-3.44075500	-1.40697000
C	-4.50629200	-1.37104600	-1.40697000
C	-4.58817300	1.06584900	-1.40694200
C	-3.44075400	3.21730900	-1.40697100
C	-1.37104500	4.50629200	-1.40697100
C	1.06584900	4.58817300	-1.40694100
C	3.21731000	3.44075700	-1.40697300
H	4.48517800	1.36463200	2.49222100
H	4.56673400	-1.06087800	2.49220000
H	3.42468000	-3.20222100	2.49223000
H	1.36463200	-4.48517700	2.49222100
H	-1.06087900	-4.56673800	2.49220100
H	-3.20221500	-3.42467400	2.49222800
H	-4.48518400	-1.36463400	2.49222300
H	-4.56673500	1.06087700	2.49220000
H	-3.42467400	3.20221700	2.49222800
H	-1.36463400	4.48518600	2.49222400
H	1.06087600	4.56673300	2.49219900
H	3.20222200	3.42468100	2.49223100
H	4.48517800	1.36463200	-2.49222100
H	4.56673400	-1.06087800	-2.49220000
H	3.42468000	-3.20222100	-2.49223000
H	1.36463200	-4.48517700	-2.49222100
H	-1.06087900	-4.56673800	-2.49220100
H	-3.20221500	-3.42467400	-2.49222800
H	-4.48518400	-1.36463400	-2.49222300
H	-4.56673500	1.06087700	-2.49220000
H	-3.42467400	3.20221700	-2.49222800
H	-1.36463400	4.48518600	-2.49222400
H	1.06087600	4.56673300	-2.49219900
H	3.20222200	3.42468100	-2.49223100

C Kartesische Koordinaten

CO

C	0.00000000	0.00000000	-0.64123200
O	0.00000000	0.00000000	0.48092400

173a

	3.68562900	-2.69898700	-0.69820100
C	3.68563100	-2.69898800	0.69819400
C	2.62806300	-3.21750000	1.43394600
C	1.59092700	-3.77586500	0.69817500
C	1.59092600	-3.77586400	-0.69818000
C	2.62806000	-3.21749800	-1.43395300
C	4.97026300	-1.98667400	-1.07280000
C	4.77720600	-0.47239300	-0.78266900
C	4.77720700	-0.47239400	0.78266200
C	4.97026500	-1.98667500	1.07279000
C	0.26312400	-4.40406400	1.07263300
C	-0.85452200	-3.36342400	0.78318900
C	-0.85452300	-3.36342300	-0.78318800
C	0.26312200	-4.40406300	-1.07263600
C	5.89870100	0.38130900	-1.40750900
C	6.05059900	1.67604700	-0.66601800
C	6.05060000	1.67604600	0.66601100
C	5.89870400	0.38130700	1.40750100
C	-2.19684600	-3.76859300	1.42107000
C	-3.34801000	-3.17894400	0.66392200
C	-3.34801100	-3.17894400	-0.66391700
C	-2.19684900	-3.76859100	-1.42106700
C	6.10635000	3.06451700	-1.28097900
C	4.84756300	3.76444600	-0.74391600
C	4.84756500	3.76444500	0.74391400
C	6.10635200	3.06451500	1.28097400
C	-4.64883500	-2.63865700	1.26566000
C	-4.83517000	-1.23782700	0.66220700
C	-4.83517300	-1.23782700	-0.66219900
C	-4.64883800	-2.63865700	-1.26565100
C	3.90686000	4.27664700	-1.53336900
C	3.90686300	4.27664500	1.53336900
C	5.84031100	-2.37148800	-0.00000600
O	0.06846400	-5.33503200	-0.00000200
O	7.27106000	3.82620900	-0.66472500
C	7.27106100	3.82620800	0.66471900
C	-5.77414900	-3.49612300	-0.66318900
C	-5.77414800	-3.49612100	0.66320100
C	-4.99498200	-0.02123800	1.50879600
C	-5.14253300	1.24874900	0.69591200
C	-5.14253600	1.24874900	-0.69590400
C	-4.99498900	-0.02123900	-1.50878800
C	-5.29003000	2.46452400	1.40181100
C	-5.43855100	3.63089900	0.70083300
C	-5.43855400	3.63089800	-0.70082600
C	-5.29003700	2.46452300	-1.40180300
C	-5.60271600	5.11086300	1.06880600
C	-4.28612600	5.79865300	0.66408300
C	-4.28613100	5.79865500	-0.66408700
C	-5.60272300	5.11086200	-1.06880000
C	-6.45788300	5.53427300	0.00000600
O	2.62238200	-3.20640800	2.51877500
H	2.62237800	-3.20640500	-2.51878200
H	5.41681400	-2.23035500	-2.03496600
H	3.81658300	-0.11897400	-1.16087200
H	3.81658500	-0.11897500	1.16086700
H	5.41681800	-2.23035800	2.03495500
H	0.20077400	-4.90876700	2.03486400
H	-0.57396100	-2.37723100	1.15645600
H	-0.57396400	-2.37722900	-1.15645600
H	0.20077000	-4.90876500	-2.03486800
H	5.68929100	0.54822500	-2.46737200
H	6.83853600	-0.18213200	-1.34701800
H	6.83853800	-0.18213400	1.34700700
H	5.68929500	0.54822200	2.46736500
H	-2.27743900	-4.86387500	1.40003500

H	-2.20847700	-3.46743000	2.47239700
H	-2.27744200	-4.86387400	-1.40003200
H	-2.20848200	-3.46742800	-2.47239400
H	6.12045000	3.05482000	-2.36972800
H	6.12045400	3.05481700	2.36972300
H	-4.64809100	-2.63237100	2.35566100
H	-4.64809700	-2.63237200	-2.35565200
H	3.02271400	4.75684500	-1.12992200
H	3.99777500	4.23195900	-2.61231300
H	3.99778000	4.23195600	2.61231300
H	3.02271600	4.75684300	1.12992500
H	7.98873400	4.35040900	-1.28258900
H	7.98873600	4.35040700	1.28258100
H	-6.47729900	-4.02463100	-1.29281900
H	-6.47729800	-4.02462800	1.29283400
H	-4.13376100	0.07934900	2.18322800
H	-5.86984400	-0.13566300	2.16315900
H	-4.13377000	0.07934700	-2.18322300
H	-5.86985300	-0.13566500	-2.16314700
H	-5.29150100	2.45036600	2.48807400
H	-5.29151300	2.45036400	-2.48806700
H	-6.02744300	5.34846400	2.03931600
H	-3.51293300	6.12096800	1.34579800
H	-3.51294400	6.12097000	-1.34580700
H	-6.02745700	5.34846100	-2.03930700
H			

TS-175a

C	-0.59010200	3.47586700	-0.69834200
C	-0.59012200	3.47599100	0.69771100
C	0.58595300	3.40504000	1.43324100
C	1.76354800	3.37309900	0.69800700
C	1.76356900	3.37297600	-0.69855100
C	0.58599500	3.40478800	-1.43382500
C	-2.05867100	3.46573900	-1.07281400
C	-2.61368400	2.04147400	-0.78316700
C	-2.61370800	2.04161300	0.78273100
C	-2.05870300	3.46592800	1.07214100
C	3.22366000	3.20361000	1.07302900
C	3.59836600	1.72541400	0.78245100
C	3.59838900	1.72527500	-0.78264800
C	3.22369300	3.20342000	-1.07350000
C	-3.99551300	1.82461800	-1.42793900
C	-4.80817400	0.82170500	-0.66523500
C	-4.80819400	0.82182300	0.66494900
C	-3.99555800	1.82487300	1.42749800
C	4.96492100	1.31924700	1.38098300
C	5.44068700	0.08997300	0.66478300
C	5.44070800	0.08985500	-0.66463500
C	4.96496200	1.31900200	-1.38106900
C	-5.76429500	-0.20395800	-1.27453700
C	-5.29895600	-1.55291100	-0.70727300
C	-5.29897800	-1.55278600	0.70739100
C	-5.76433400	-0.20373300	1.27440300
C	5.57137000	-1.31391100	1.26790300
C	4.38132200	-2.08800200	0.66286500
C	4.38134300	-2.08811900	-0.66236600
C	5.57141100	-1.31413600	-1.26750300
C	-4.59252600	-2.47087000	-1.43414800
C	-4.59257200	-2.47061800	1.43445000
O	-2.64010700	4.21813800	-0.00041200
O	3.88545200	3.88491400	-0.00028500
C	-7.14210600	0.04146400	-0.66428300
C	-7.14212700	0.04158200	0.66406300
C	6.83335800	-1.93123400	-0.66282300
C	6.83333700	-1.93111700	0.66337200
C	3.29684600	-2.69198500	1.49401500
C	2.02473100	-2.90747200	0.69683900
C	2.02475200	-2.90759200	-0.69626800
C	3.29689100	-2.69224600	-1.49344400
C	0.81574500	-3.08737800	1.40288500

C Kartesische Koordinaten

C	-0.34960600	-3.25879900	0.70107700
C	-0.34958500	-3.25891800	-0.70051500
C	0.81578600	-3.08761700	-1.40231900
C	-1.82682000	-3.39351900	1.07264600
C	-2.49674800	-2.06197800	0.69169700
C	-2.49672700	-2.06209600	-0.69140300
C	-1.82678700	-3.39370100	-1.07210500
O	-2.28632100	-4.22859500	0.00033400
H	0.58506700	3.38521200	2.51802000
H	0.58514000	3.38476800	-2.51860100
H	-2.33496000	3.89222600	-2.03521200
H	-1.92758500	1.27734900	-1.15269700
H	-1.92762200	1.27755300	1.15241800
H	-2.33502000	3.89258700	2.03445500
H	3.54731600	3.59724800	2.03465600
H	2.83393800	1.04529100	1.16418100
H	2.83397200	1.04508500	-1.16428100
H	3.54737700	3.59688800	-2.03518600
H	-4.53265700	2.78258100	-1.43414200
H	-3.86931500	1.52478300	-2.47256500
H	-4.53270200	2.78283700	1.43351000
H	-3.86939300	1.52522800	2.47218200
H	4.87010700	1.15781400	2.45769500
H	5.66877100	2.14643100	1.23307800
H	4.87017900	1.15737600	-2.45775400
H	5.66880700	2.14621200	-1.23329100
H	-5.76416300	-0.19586600	-2.36377300
H	-5.76423500	-0.19544800	2.36363700
H	5.56718300	-1.31722900	2.35768000
H	5.56725800	-1.31764500	-2.35728000
H	-4.42226800	-3.46739300	-1.04522900
H	-4.50265500	-2.35851800	-2.51061500
H	-4.42230200	-3.46720900	1.04571000
H	-4.50273500	-2.35807800	2.51090000
H	-8.02010400	0.15840600	-1.28590500
H	-8.02014300	0.15863300	1.28563700
H	7.63112000	-2.30646700	-1.28980400
H	7.63107900	-2.30623900	1.29044400
H	3.63014900	-3.64588900	1.92570300
H	3.07667400	-2.04044600	2.34845300
H	3.63020600	-3.64622500	-1.92495500
H	3.07674600	-2.04085500	-2.34800100
H	0.82732100	-3.07777700	2.48908600
H	0.82739300	-3.07820200	-2.48852100
H	-2.06816500	-3.82941900	2.03910800
H	-2.41219000	-1.17467400	1.30294600
H	-2.41215100	-1.17489600	-1.30280000
H	-2.06810400	-3.82976700	-2.03850100

TS-175b

C	-0.07649400	4.31702400	-0.69812400
C	-0.07649600	4.31701500	0.69817500
C	1.05967300	4.00171400	1.43210500
C	2.20161600	3.70832300	0.69821700
C	2.20161700	3.70833200	-0.69816700
C	1.05967700	4.00173300	-1.43205400
C	-1.53920800	4.46381100	-1.07329900
C	-2.19034600	3.08350700	-0.78255700
C	-2.19034900	3.08349700	0.78258700
C	-1.53921000	4.46379700	1.07334900
C	3.54787700	3.11908500	1.07309800
C	3.44825400	1.59483000	0.78304200
C	3.44825500	1.59484000	-0.78301600
C	3.54788000	3.11909800	-1.07305200
C	-3.60771400	2.92274300	-1.37591000
C	-4.27042400	1.77767400	-0.66641100
C	-4.27042600	1.77766600	0.66641900
C	-3.60771900	2.92272700	1.37593200
C	4.60739000	0.77937400	1.39306300
C	4.71475300	-0.52786400	0.66422500
C	4.71475400	-0.52785700	-0.66422300

C	4.60739100	0.77938900	-1.39304700
C	-4.56706200	0.41309000	-1.27708900
C	-3.44945900	-0.48288900	-0.70618100
C	-3.44946100	-0.48289600	0.70616500
C	-4.56706500	0.41307500	1.27708100
C	4.64548300	-1.93450100	1.26712600
C	3.37375900	-2.56184300	0.66234000
C	3.37376000	-2.56183600	-0.66236300
C	4.64548400	-1.93448700	-1.26714000
C	-2.74690400	-1.40583100	-1.43597600
C	-2.74690600	-1.40584700	1.43595100
O	-2.05005700	5.26186700	0.00002900
O	4.38366800	3.56621800	0.00002700
C	-5.86390200	-0.10518800	-0.66428500
C	-5.86390400	-0.10519600	0.66426700
C	5.81873900	-2.71635400	-0.66312400
C	5.81873900	-2.71636100	0.66310300
C	2.26285200	-3.09027800	1.50627300
C	1.03271300	-3.45446800	0.69809800
C	1.03271400	-3.45446100	-0.69813400
C	2.26285400	-3.09026200	-1.50630300
C	-0.14028500	-3.79493600	1.40064000
C	-1.27317100	-4.13358400	0.69960600
C	-1.27317000	-4.13357700	-0.69965300
C	-0.14028200	-3.79492200	-1.40068100
C	-2.70201300	-4.51186600	1.06965900
C	-3.64740600	-3.34436800	0.69265000
C	-3.64740500	-3.34436100	-0.69269400
C	-2.70201100	-4.51185500	-1.06971200
O	-2.98681500	-5.43805400	-0.00003100
H	1.04726700	3.95537300	2.51620900
H	1.04727400	3.95540500	-2.51616000
H	-1.77786000	4.91399500	-2.03483700
H	-1.56658400	2.27286800	-1.16396200
H	-1.56658900	2.27285300	1.16398400
H	-1.77786500	4.91396800	2.03489200
H	3.97594700	3.39514500	2.03477600
H	2.50676700	1.19143300	1.16076600
H	2.50676800	1.19144900	-1.16074700
H	3.97595300	3.39517100	-2.03472600
H	-3.54838900	2.75777300	-2.45434400
H	-4.16702100	3.85087800	-1.21325200
H	-4.16702300	3.85086500	1.21328300
H	-3.54839700	2.75774600	2.45436500
H	5.53626300	1.35185800	1.27883700
H	4.44124700	0.63871800	2.46417400
H	5.53626400	1.35187200	-1.27881500
H	4.44124700	0.63874600	-2.46415900
H	-4.57221300	0.41727100	-2.36617900
H	-4.57221900	0.41724400	2.36617000
H	4.63993600	-1.93727600	2.35699600
H	4.63993900	-1.93725000	-2.35701000
H	-1.81499700	-1.80010000	-1.05356700
H	-2.87000300	-1.45475700	-2.51415800
H	-2.87000600	-1.45478400	2.51413200
H	-1.81499800	-1.80011000	1.05353900
H	-6.68821100	-0.43240200	-1.28481300
H	-6.68821400	-0.43241700	1.28479000
H	6.55505300	-3.19916100	-1.29158600
H	6.55505100	-3.19917500	1.29156000
H	1.98544800	-2.34610800	2.26436300
H	2.60456200	-3.97037000	2.06826000
H	1.98545200	-2.34608500	-2.26438600
H	2.60456600	-3.97034800	-2.06829800
H	-0.13156100	-3.78202400	2.48718900
H	-0.13155700	-3.78199900	-2.48723000
H	-2.86283300	-4.97016000	2.04127600
H	-4.51232600	-3.11647900	1.29619900
H	-4.51232300	-3.11646600	-1.29624200
H	-2.86282800	-4.97014000	-2.04133400

175a	-0.91014000	3.86414500	-0.70022300
C	-0.91014400	3.86414300	0.70022100
C	0.27105800	3.79663100	1.43359600
C	1.45341600	3.75264700	0.70021700
C	1.45341900	3.75265100	-0.70020700
C	0.27106600	3.79663600	-1.43359200
C	-2.37942800	3.78637100	-1.07932300
C	-2.85138000	2.32736300	-0.78703100
C	-2.85140700	2.32737600	0.78703200
C	-2.37943700	3.78638100	1.07931500
C	2.90850600	3.53357800	1.07936700
C	3.23583900	2.03588800	0.78690900
C	3.23584100	2.03589300	-0.78690300
C	2.90851200	3.53358500	-1.07935100
C	-4.21987200	1.96743400	-1.41737600
C	-4.83855500	0.82228700	-0.66590500
C	-4.83859000	0.82230900	0.66588300
C	-4.21992600	1.96747500	1.41734100
C	4.56532500	1.54411700	1.41323600
C	5.05401900	0.33483100	0.66605800
C	5.05401900	0.33483400	-0.66606000
C	4.56532700	1.54412400	-1.41323200
C	-5.41483300	-0.47339100	-1.27203700
C	-4.56602400	-1.61009000	-0.66583000
C	-4.56599500	-1.61005900	0.66584800
C	-5.41483600	-0.47337800	1.27203300
C	5.43356100	-1.03089300	1.26940000
C	4.41538600	-2.02481400	0.66462000
C	4.41538200	-2.02481000	-0.66462900
C	5.43355600	-1.03088900	-1.26940900
C	-3.72426400	-2.60047700	-1.42012900
C	-3.72422100	-2.60042300	1.42016200
C	-3.00308800	4.51783500	-0.00000900
O	3.60006500	4.20125500	0.00001200
O	-6.82090800	-0.63092300	-0.66456000
C	-6.82090200	-0.63098300	0.66455400
C	6.79711000	-1.40283500	-0.66463400
C	6.79711400	-1.40283300	0.66461700
C	3.47696400	-2.85902000	1.48250900
C	2.22489500	-3.22809000	0.70158900
C	2.22489100	-3.22808800	-0.70159200
C	3.47695700	-2.85901500	-1.48251700
C	1.04142500	-3.52455900	1.40359700
C	-0.10953200	-3.81949800	0.69983000
C	-0.10953600	-3.81949900	-0.69982300
C	1.04141800	-3.52455900	-1.40359500
C	-1.56563700	-4.02215500	1.08070400
C	-2.31271900	-2.68383600	0.78718900
C	-2.31274200	-2.68385600	-0.78719000
C	-1.56564300	-4.02216800	-1.08069300
C	-2.03485200	-4.86136300	0.00001100
O	0.26966300	3.76765700	2.51886500
H	0.26967700	3.76766300	-2.51886100
H	-2.67761200	4.20190900	-2.04031700
H	-2.11431100	1.61101200	-1.15595900
H	-2.11435700	1.61102400	1.15599300
H	-2.67762600	4.20193100	2.04030200
H	3.24538000	3.91854400	2.04033300
H	2.43384900	1.39373600	1.15659600
H	2.43385000	1.39374400	-1.15659500
H	3.24539000	3.91855600	-2.04031300
H	-4.87621600	2.84650600	-1.37370100
H	-4.08429100	1.72914200	-2.47715700
H	-4.87626400	2.84655000	1.37362500
H	-4.08438000	1.72920700	2.47713200
H	4.41468700	1.33013000	2.47595300
H	5.30762300	2.35065900	1.35551200
H	4.41468800	1.33014300	-2.47595000
H	5.30762500	2.35066600	-1.35550400
H	-5.41650700	-0.47368700	-2.36237200
H	-5.41651300	-0.47366300	2.36236900
H	5.43360200	-1.03328400	2.35976800

H	5.43359200	-1.03327600	-2.35977800
H	-4.19045000	-3.59405000	-1.38607400
H	-3.63598800	-2.33194000	-2.47776400
H	-4.19041300	-3.59399400	1.38615000
H	-3.63591700	-2.33185400	2.47778700
H	-7.69599300	-0.72841500	-1.29424800
H	-7.69598400	-0.72851000	1.29424100
H	7.64790800	-1.62899300	-1.29454000
H	7.64791500	-1.62899000	1.29451800
H	3.98318900	-3.77327400	1.83056800
H	3.18663800	-2.32414100	2.39490300
H	3.98318000	-3.77326800	-1.83058100
H	3.18662500	-2.32413400	-2.39490800
H	1.04418000	-3.49586200	2.48977700
H	1.04416800	-3.49586400	-2.48977500
H	-1.77964600	-4.48792000	2.04110500
H	-1.72914300	-1.83742200	1.15538700
H	-1.72918500	-1.83744400	-1.15542100
H	-1.77965400	-4.48794800	-2.04108600
H			

175b

C	0.65433000	4.22746000	-0.70028800
C	0.65433300	4.22746600	0.70027600
C	1.76604100	3.82208700	1.43271100
C	2.88030200	3.42299400	0.70017600
C	2.88029900	3.42298800	-0.70019000
C	1.76603500	3.82207600	-1.43272400
C	-0.79378900	4.48488600	-1.07921200
C	-1.56391100	3.15682600	-0.78730500
C	-1.56389700	3.15682100	0.78730100
C	-0.79378500	4.48488800	1.07920300
C	4.14807600	2.67582400	1.07939600
C	3.85542200	1.17016100	0.78708900
C	3.85543200	1.17015500	-0.78709300
C	4.14807500	2.67581800	-1.07941000
C	-2.97155600	3.08220100	-1.42320400
C	-3.82167200	2.10158600	-0.66591400
C	-3.82165600	2.10157400	0.66593500
C	-2.97152900	3.08218200	1.42322300
C	4.86718800	0.17197400	1.40328900
C	4.75881300	-1.13455000	0.66647100
C	4.75883000	-1.13455400	-0.66645300
C	4.86721300	0.17196800	-1.40327300
C	-4.74931000	1.03108400	-1.26890200
C	-4.28533400	-0.31184300	-0.66568700
C	-4.28534700	-0.31185100	0.66569800
C	-4.74930100	1.03108100	1.26892300
C	4.41871200	-2.50801400	1.26885100
C	3.04165200	-2.87904300	0.66429400
C	3.04165100	-2.87902800	-0.66428700
C	4.41871900	-2.50801600	-1.26883400
C	-3.79117400	-1.48225200	-1.47123400
C	-3.79119500	-1.48227000	1.47123600
O	-1.24331200	5.33228600	-0.00000400
O	5.04162600	3.02277700	-0.00000900
C	-6.14180400	1.29855800	-0.66451200
C	-6.14179400	1.29858600	0.66454500
C	5.42087500	-3.50430100	-0.66468700
C	5.42088900	-3.50428200	0.66471300
C	1.84692600	-3.18433000	1.50722400
C	0.57042400	-3.36004100	0.70037100
C	0.57042500	-3.36002800	-0.70037800
C	1.84692800	-3.18430200	-1.50722500
C	-0.63988800	-3.54788100	1.40135900
C	-1.80864600	-3.75955600	0.70134300
C	-1.80864400	-3.75954600	-0.70136300
C	-0.63988400	-3.54786000	-1.40137200
C	-3.24738300	-4.05315200	1.08351800
C	-4.15275400	-2.81652300	0.78788400
C	-4.15274600	-2.81651300	-0.78790300

C Kartesische Koordinaten

C	-3.24737800	-4.05314000	-1.08354500
O	-3.63782400	-4.93532400	-0.00001900
H	1.74925300	3.77569800	2.51737400
H	1.74924400	3.77568100	-2.51738600
H	-0.99529000	4.95500500	-2.04013300
H	-0.99005200	2.30269000	-1.15235400
H	-0.99002600	2.30268600	1.15233700
H	-0.99528300	4.95500600	2.04012500
H	4.60811000	2.90024600	2.04011600
H	2.86307300	0.90446700	1.15690900
H	2.86308900	0.90445100	-1.15692200
H	4.60810800	2.90023700	-2.04013100
H	-2.88196800	2.80742600	-2.47921500
H	-3.43431400	4.07810000	-1.39586700
H	-3.43429100	4.07807900	1.39590400
H	-2.88192300	2.80739500	2.47923100
H	5.88098300	0.58126500	1.31028200
H	4.66917700	0.05487300	2.47303000
H	5.88100600	0.58126200	-1.31025200
H	4.66922000	0.05486200	-2.47301600
H	-4.74991800	1.02921400	-2.35936000
H	-4.74990100	1.02920800	2.35938100
H	4.41630800	-2.51094100	2.35934400
H	4.41632100	-2.51094500	-2.35932700
H	-2.70230100	-1.40206100	-1.59442200
H	-4.21300300	-1.46361000	-2.48242900
H	-4.21303300	-1.46364100	2.48242800
H	-2.70232300	-1.40207700	1.59443500
H	-7.00630800	1.45979800	-1.29564600
H	-7.00629000	1.45984300	1.29568600
H	6.05108500	-4.11899700	-1.29451900
H	6.05110700	-4.11896500	1.29455000
H	1.69722200	-2.38642600	2.24940100
H	2.02870600	-4.09310000	2.10133500
H	1.69722400	-2.38638700	-2.24939100
H	2.02871100	-4.09306300	-2.10134900
H	-0.62852000	-3.55110500	2.48798900
H	-0.62851300	-3.55106600	-2.48800200
H	-3.41365200	-4.54034100	2.04241500
H	-5.16028600	-3.08629100	1.11100800
H	-5.16027600	-3.08627300	-1.11104000
H	-3.41364300	-4.54031800	-2.04244900

176

C	1.21724000	1.83581900	0.71568800
C	1.21724000	1.83581800	-0.71568900
C	-0.00000200	1.81503600	-1.39700000
C	-1.21724300	1.83581700	-0.71568900
C	-1.21724300	1.83581800	0.71568800
C	-0.00000200	1.81503600	1.39699900
C	2.47429000	1.87961300	1.40241700
C	3.64748100	1.94868400	0.71974300
C	3.64748100	1.94868400	-0.71974300
C	2.47429000	1.87961200	-1.40241800
C	-2.47429300	1.87961200	-1.40241800
C	-3.64748500	1.94868700	-0.71974300
C	-3.64748500	1.94868700	0.71974300
C	-2.47429300	1.87961300	1.40241800
C	5.01748700	1.93396200	1.38384400
C	5.81728900	0.87805400	0.66604200
C	5.81729000	0.87805400	-0.66604200
C	5.01748700	1.93396100	-1.38384500
C	-5.01749200	1.93396800	-1.38384300
C	-5.81729300	0.87805800	-0.66604200
C	-5.81729300	0.87805800	0.66604200
C	-5.01749200	1.93396800	1.38384300
C	6.04397500	-0.51603200	1.26642000
C	4.87044500	-1.32298900	0.66286900
C	4.87044500	-1.32298900	-0.66286800
C	6.04397500	-0.51603200	-1.26642000
C	-6.04396900	-0.51602900	-1.26642000

C	-4.87043700	-1.32298100	-0.66286900
C	-4.87043700	-1.32298100	0.66286900
C	-6.04396900	-0.51602800	1.26642000
C	3.74392900	-1.86716800	1.48412900
C	3.74392900	-1.86716700	-1.48412900
C	7.32851400	-1.06450600	0.66318000
C	7.32851400	-1.06450600	-0.66318000
C	-7.32850600	-1.06451000	0.66318000
C	-7.32850600	-1.06451000	-0.66318000
C	-3.74393000	-1.86718800	-1.48412300
C	-2.43663300	-1.83887700	-0.71283400
C	-2.43663300	-1.83887700	0.71283400
C	-3.74393000	-1.86718900	1.48412300
C	-1.24261700	-1.80145200	-1.38785400
C	0.00000000	-1.79408400	-0.70871400
C	0.00000000	-1.79408400	0.70871400
C	-1.24261700	-1.80145300	1.38785400
C	1.24261700	-1.80144700	-1.38785300
C	2.43663400	-1.83886500	-0.71283400
C	2.43663400	-1.83886500	0.71283400
C	1.24261600	-1.80144700	1.38785300
H	-0.00000200	1.81201100	-2.48342600
H	-0.00000200	1.81201200	2.48342600
H	2.47141300	1.85846700	2.48885100
H	2.47141300	1.85846600	-2.48885200
H	-2.47141700	1.85846800	-2.48885200
H	-2.47141700	1.85846900	2.48885200
H	4.93088000	1.73524400	2.45346100
H	5.48589400	2.91882600	1.26799500
H	4.93088100	1.73524300	-2.45346100
H	5.48589400	2.91882600	-1.26799600
H	-4.93088900	1.73525600	-2.45346100
H	-5.48589800	2.91883200	-1.26798700
H	-4.93088800	1.73525700	2.45346000
H	-5.48589800	2.91883200	1.26798600
H	6.04031100	-0.51902300	2.35602900
H	6.04031100	-0.51902300	-2.35602800
H	-6.04030500	-0.51901900	-2.35602900
H	-6.04030400	-0.51901900	2.35602900
H	3.95999500	-2.89521100	1.80477400
H	3.63013700	-1.27853700	2.40076900
H	3.95999400	-2.89521100	-1.80477400
H	3.63013600	-1.27853600	-2.40076900
H	8.14731500	-1.39464800	1.28858300
H	8.14731500	-1.39464900	-1.28858200
H	-8.14730500	-1.39465400	1.28858300
H	-8.14730500	-1.39465400	-1.28858200
H	-3.96000700	-2.89524100	-1.80473400
H	-3.63013800	-1.27858800	-2.40078200
H	-3.96000700	-2.89524100	1.80473400
H	-3.63013800	-1.27858900	2.40078300
H	-1.24017100	-1.78463900	-2.47482100
H	-1.24017200	-1.78463900	2.47482200
H	1.24017200	-1.78463400	-2.47482100
H	1.24017200	-1.78463500	2.47482100

H₂O

O	0.00000000	0.00000000	0.11675600
H	0.00000000	0.76105500	-0.46702200
H	0.00000000	-0.76105500	-0.46702200

154

C	-2.91485800	-0.74312200	-0.65929800
C	-2.91485700	0.74312400	-0.65929600
C	-2.10606300	1.28913000	0.52527500
C	-0.71787600	0.70134500	0.36518100
C	-0.71787600	-0.70134600	0.36517900
C	-2.10606300	-1.28913100	0.52527200
C	-3.51616200	-1.53359800	-1.54386000
C	-3.51616000	1.53360200	-1.54385800
C	-2.72743700	-0.66491400	1.76661200
C	-2.72743700	0.66491000	1.76661300
C	0.46064200	1.40484800	0.20115900
C	1.65654800	0.69941000	0.05002400
C	1.65654800	-0.69941000	0.05002200
C	0.46064200	-1.40484800	0.20115500
C	2.93128600	1.45657700	-0.11382200
C	4.18215000	0.66690800	-0.27617100
C	4.18215000	-0.66690700	-0.27617200
C	2.93128600	-1.45657700	-0.11382300
O	2.96639200	-2.66679700	-0.11714400
O	2.96639100	2.66679700	-0.11714600
H	-2.10029300	2.37723900	0.53845000
H	-2.10029300	-2.37724100	0.53844400
H	-3.45298300	-2.61221600	-1.46351300
H	-4.08711100	-1.13121600	-2.37249600
H	-3.45298000	2.61222000	-1.46350700
H	-4.08710800	1.13122200	-2.37249500
H	-3.15278600	-1.28137600	2.54772800
H	-3.15278700	1.28137000	2.54773100
H	0.48432000	2.48886200	0.18964000
H	0.48432000	-2.48886200	0.18963400
H	5.08832400	1.25094200	-0.39322400
H	5.08832400	-1.25094100	-0.39322600

TS-184a

C	-6.25769200	0.93960300	-1.28898500
C	-4.10582900	-0.49740600	-1.40441300
C	-2.03360100	-1.88503600	-1.46028800
C	0.29876700	-0.55790300	-1.42637500
C	2.72164000	-1.35770400	-1.28536100
C	4.84422300	0.12573800	-1.40603100
C	6.88668600	1.55271900	-1.45657500
C	-5.97178200	3.42749300	-1.53347600
C	-6.09540100	2.36473400	0.74334300
C	-6.09546700	2.36455200	-0.74350700
C	-6.25759600	0.93992100	1.28918600
C	-5.10149800	0.15391200	0.70171200
C	-5.10154700	0.15374400	-0.70140300
C	-4.10573300	-0.49707300	1.40480800
C	-3.09532400	-1.15694900	0.69954300
C	-3.09537100	-1.15711200	-0.69906100
C	-2.03350800	-1.88470300	1.46086800
C	-0.83551100	-2.30828400	0.69897300
C	-0.83554000	-2.30843800	-0.69837200
C	0.29887700	-0.55760600	1.42652300
C	1.45684300	-0.72064600	0.70364300
C	1.45678800	-0.72079300	-0.70355000
C	2.72174100	-1.35743400	1.28548800
C	3.87558500	-0.56072500	0.70136000
C	3.87552900	-0.56087200	-0.70149100
C	4.84433700	0.12603400	1.40567600
C	5.83370500	0.81585400	0.69842000
C	5.83364700	0.81570800	-0.69900100
C	6.88680300	1.55302900	1.45575300
C	7.91958400	2.27702600	0.66641200
C	7.91953000	2.27688600	-0.66747100
C	-5.97161100	3.42786600	1.53303900
C	-7.53907900	0.40580500	-0.66466300
C	-7.53903000	0.40597000	0.66509200
C	2.80425900	-2.75428600	0.66470900

C	2.80420700	-2.75442600	-0.66429600
O	-2.13923200	-2.09056200	-2.65157300
O	-2.13906400	-2.08995700	2.65220700
O	6.91436100	1.57206500	2.66580900
O	6.91415100	1.57149300	-2.66663700
H	-6.26229800	0.92539300	-2.37709500
H	-4.08942200	-0.52052900	-2.48845900
H	-0.48647100	0.08888400	-1.05042800
H	0.28552500	-0.72804400	-2.49760600
H	2.72123200	-1.36250500	-2.37335500
H	4.86205800	0.14475600	-2.48996500
H	-5.86209300	4.42780600	-1.13110500
H	-5.97767700	3.32565300	-2.61216300
H	-6.26211800	0.92598000	2.37730000
H	-4.08925200	-0.51994000	2.48885900
H	0.28571600	-0.72752300	2.49779000
H	-0.48638800	0.08910600	1.05050200
H	2.72141900	-1.36200700	2.37348400
H	4.86226000	0.14528000	2.48960500
H	8.66780600	2.80170700	1.25013800
H	8.66770500	2.80144300	-1.25136800
H	-5.86192900	4.42807600	1.13041100
H	-5.97741000	3.32629200	2.61175100
H	-8.37087600	0.09047900	-1.28091700
H	-8.37078200	0.09079600	1.28148600
H	2.86568700	-3.63815600	1.28609600
H	2.86558800	-3.63842600	-1.28550300
H	-0.18988000	-2.99714200	-1.23010000
H	-0.18981000	-2.99687500	1.23081400

TS-184b

C	5.93065600	0.08284400	-1.28903000
C	3.35027700	-0.10871000	-1.40443600
C	0.86450100	-0.30845000	-1.46116200
C	-0.54922600	1.97311500	-1.42731700
C	-3.05630200	2.44056100	-1.28542600
C	-4.24494600	0.13486900	-1.40646000
C	-5.33963200	-2.10495500	-1.45611200
C	7.22547000	-2.06045400	-1.53335500
C	6.67365900	-1.14393300	0.74324300
C	6.67375300	-1.14379900	-0.74330300
C	5.93063400	0.08269700	1.28910000
C	4.53521500	-0.00143700	0.70157800
C	4.53522900	-0.00137000	-0.70153900
C	3.35025000	-0.10884400	1.40444300
C	2.14600900	-0.18909800	0.69921600
C	2.14602200	-0.18903400	-0.69923900
C	0.86447200	-0.30857600	1.46110300
C	-0.39079800	-0.10969200	0.69851500
C	-0.39078500	-0.10964100	-0.69858100
C	-0.54921900	1.97301800	1.42739900
C	-1.63796100	2.39950900	0.70406900
C	-1.63796500	2.39955300	-0.70395300
C	-3.05629400	2.44048700	1.28555500
C	-3.72353900	1.20159300	0.70209800
C	-3.72354200	1.20163300	-0.70203400
C	-4.24494200	0.13479100	1.40646600
C	-4.77618700	-0.94914300	0.69835200
C	-4.77618800	-0.94910500	-0.69840400
C	-5.33963200	-2.10503400	1.45599700
C	-5.87769000	-3.24567700	0.66686600
C	-5.87769000	-3.24564100	-0.66704300
C	7.22503700	-2.06087700	1.53319700
C	6.61899500	1.28850400	-0.66487100
C	6.61898900	1.28842400	0.66509200
C	-3.74582500	3.64673000	0.66446400
C	-3.74583000	3.64676700	-0.66426300
O	0.85882900	-0.52844300	-2.65438400
O	0.85877600	-0.52867600	2.65430500
O	-5.36565500	-2.12787700	2.66577200
O	-5.36565500	-2.12773300	-2.66588800

C Kartesische Koordinaten

H	5.92572400	0.09616900	-2.37715700
H	3.32579500	-0.13703100	-2.48819300
H	0.45224700	2.16179400	-1.05592700
H	-0.62390500	1.80815800	-2.49691500
H	-3.05793200	2.44330300	-2.37344700
H	-4.25071900	0.10866700	-2.49069600
H	7.74907200	-2.91960600	-1.13061800
H	7.16644200	-1.97746300	-2.61200700
H	5.92568500	0.09589500	2.37722900
H	3.32574700	-0.13726900	2.48819600
H	-0.62389300	1.80799300	2.49698700
H	0.45225200	2.16171200	1.05601400
H	-3.05791600	2.44316900	2.37357500
H	-4.25071100	0.10853000	2.49070000
H	-6.26983200	-4.07082200	1.25095400
H	-6.26983200	-4.07075400	-1.25117600
H	7.74847000	-2.92008800	1.13037100
H	7.16588100	-1.97807400	2.61185700
H	7.08812700	2.04460300	-1.28090400
H	7.08810700	2.04445500	1.28121900
H	-4.17648000	4.42241000	1.28345800
H	-4.17648800	4.42248300	-1.28321000
H	-1.28800300	-0.40304500	-1.23129500
H	-1.28802800	-0.40312600	1.23119100

TS-184c

C	5.89006600	-0.81724800	1.28915700
C	3.30359600	-0.74362700	1.40461200
C	0.81078500	-0.67355700	1.46084200
C	7.09724800	1.37702800	1.53292500
C	6.58252100	0.43831500	-0.74343900
C	6.58251200	0.43841700	0.74344200
C	5.89008100	-0.81742600	-1.28898800
C	4.49239700	-0.78929800	-0.70145500
C	4.49238900	-0.78920200	0.70160300
C	3.30361100	-0.74381900	-1.40448300
C	2.09772400	-0.69693800	-0.69916800
C	2.09771600	-0.69684200	0.69927700
C	0.81080100	-0.67375700	-1.46075000
C	-0.41336900	-0.33176300	-0.69857300
C	-0.41337600	-0.33166600	0.69860500
C	7.09726600	1.37681700	-1.53304600
C	6.62635400	-1.99426600	0.66505800
C	6.62636200	-1.99435800	-0.66471900
O	0.78009600	-0.89431500	2.65356200
O	0.78012600	-0.89467700	-2.65344000
H	5.88562300	-0.83139800	2.37726800
H	3.27674200	-0.75266200	2.48865500
H	7.58686800	2.25586600	1.12979900
H	7.04359400	1.29097800	2.61165700
H	5.88565000	-0.83172600	-2.37709800
H	3.27677000	-0.75300400	-2.48852500
H	-1.33824700	-0.52081700	-1.23123800
H	-1.33826000	-0.52064400	1.23128500
H	7.04362300	1.29061700	-2.61176700
H	7.58688100	2.25571000	-1.13003600
H	7.12238300	-2.73257400	1.28146000
H	7.12239800	-2.73275000	-1.28101300
C	-0.33119200	1.75521300	-1.42742500
C	-2.76857700	2.50597400	-1.28570200
C	-4.20910700	0.34864000	-1.40650400
C	-5.54742700	-1.75470400	-1.45594800
C	-0.33119900	1.75540900	1.42716700
C	-1.36398100	2.30376200	0.70385000
C	-1.36397800	2.30366500	-0.70418800
C	-2.76858300	2.50615100	1.28532900
C	-3.57169700	1.35059800	0.70196700
C	-3.57169400	1.35050100	-0.70218500
C	-4.20911300	0.34883300	1.40642200
C	-4.85818000	-0.66898200	0.69841500
C	-4.85817800	-0.66907800	-0.69836000

C	-5.54743200	-1.75450400	1.45615000
C	-6.21037200	-2.82737700	0.66712900
C	-6.21037000	-2.82746800	-0.66678200
C	-3.31662200	3.78260000	0.66407000
C	-3.31661800	3.78250900	-0.66462100
O	-5.57532000	-1.77455000	2.66594000
O	-5.57531000	-1.77491700	-2.66573600
H	0.68531200	1.82814500	-1.05603200
H	-0.42435600	1.60010500	-2.49706000
H	-2.76988200	2.50885900	-2.37372300
H	-4.21755600	0.32300500	-2.49073200
H	-0.42436800	1.60044900	2.49682300
H	0.68530600	1.82828800	1.05576800
H	-2.76989300	2.50918500	2.37335000
H	-4.21756600	0.32334800	2.49065300
H	-6.69297600	-3.60317200	1.25109900
H	-6.69297200	-3.60334300	-1.25064700
H	-3.65700500	4.60203000	1.28291400
H	-3.65699900	4.60185300	-1.28357900

TS-184d

C	-6.05235100	1.47545700	1.28883200
C	-3.97458100	-0.06657400	1.40452600
C	-1.97777400	-1.56080000	1.46098900
C	-8.29388100	0.35926900	1.53332300
C	-7.33695100	0.83735000	-0.74339600
C	-7.33694000	0.83757000	0.74318400
C	-6.05236700	1.47507100	-1.28925200
C	-4.91889300	0.65698700	-0.70167100
C	-4.91888500	0.65719600	0.70148100
C	-3.97459600	-0.06698900	-1.40451100
C	-2.99868800	-0.77694900	-0.69920500
C	-2.99868200	-0.77674300	0.69941800
C	-1.97778500	-1.56122800	-1.46055400
C	-0.80563500	-2.05160400	-0.69832100
C	-0.80562900	-2.05139600	0.69889000
C	-8.29390500	0.35882100	-1.53338100
C	-5.98779100	2.86221600	0.66453500
C	-5.98779800	2.86201700	-0.66537100
O	-2.09339500	-1.75827700	2.65264200
O	-2.09341300	-1.75905000	-2.65214900
H	-6.04104700	1.48429300	2.37695100
H	-3.96894200	-0.10315200	2.48830900
H	-9.19646800	-0.08545800	1.13077500
H	-8.19950700	0.39792100	2.61197000
H	-6.04107700	1.48358100	-2.37737400
H	-3.96896800	-0.10388600	-2.48828400
H	-0.19955800	-2.77530200	-1.23018200
H	-0.19954500	-2.77493400	1.23096200
H	-8.19954600	0.39715300	-2.61204000
H	-9.19649000	-0.08578100	-1.13068900
H	-5.97863400	3.75191900	1.28061900
H	-5.97864900	3.75153600	-1.28172200
C	0.42504500	-0.36728800	-1.42644900
C	2.80112400	-1.29700500	-1.28524500
C	5.00012700	0.07070700	-1.40582500
C	7.11564700	1.38676500	-1.45632600
C	0.42503500	-0.36684900	1.42650800
C	1.57238100	-0.59270800	0.70368600
C	1.57238800	-0.59292300	-0.70355100
C	2.80110800	-1.29661500	1.28560800
C	3.99607100	-0.56294800	0.70150800
C	3.99608000	-0.56316000	-0.70135200
C	5.00010600	0.07113000	1.40580700
C	6.02485600	0.70712500	0.69862000
C	6.02486600	0.70691400	-0.69881300
C	7.11562600	1.38719900	1.45594600
C	8.18530600	2.05545300	0.66666200
C	8.18531500	2.05525400	-0.66722500
C	2.80874200	-2.69586000	0.66489100
C	2.80875000	-2.69606200	-0.66410300

C Kartesische Koordinaten

O	7.14421100	1.40455700	2.66599600
O	7.14424900	1.40376400	-2.66638000
H	-0.32357700	0.32155400	-1.05061300
H	0.40237200	-0.53666100	-2.49763400
H	2.80055800	-1.30190500	-2.37323600
H	5.01899600	0.08873100	-2.48975800
H	0.40235700	-0.53589300	2.49774400
H	-0.32358500	0.32187700	1.05045600
H	2.80052800	-1.30118500	2.37360100
H	5.01895800	0.08948000	2.48973500
H	8.96025500	2.53969800	1.25044600
H	8.96027300	2.53932600	-1.25114200
H	2.82271200	-3.58164600	1.28641400
H	2.82272700	-3.58203500	-1.28535700

184a

C	3.95683700	1.26137200	0.53528800
C	4.59364500	0.10289000	1.21457100
C	4.70652200	-1.09559600	0.26078700
C	3.29000000	-1.36181100	-0.20983000
C	2.71846000	-0.25665600	-0.86073500
C	3.65464300	0.93310500	-0.93362200
C	3.62353900	2.42125200	1.09354900
C	5.02856800	0.06427100	2.47096100
C	2.55151300	-2.51064400	0.00252400
C	1.22331500	-2.55831000	-0.43219400
C	0.65748000	-1.45863300	-1.08984900
C	1.41175100	-0.30029500	-1.30266900
C	0.39383100	-3.76015300	-0.09891800
C	-1.10523800	-3.53664600	-0.11957000
C	-1.52976300	-2.79287500	-1.39917000
C	-0.75003600	-1.49215900	-1.58673900
O	-1.23993400	-0.53568100	-2.14098500
O	0.89139200	-4.80711000	0.23995500
C	-3.33218700	-1.69849000	-0.15077300
C	-2.63914100	-1.83265900	0.97720200
C	-2.92689400	-0.73843200	2.01292000
C	-2.54270400	0.53437200	1.26107300
C	-3.27595800	0.68644000	0.07228800
C	-4.25186900	-0.47005500	-0.15472900
C	-3.03016100	-2.49212000	-1.39091100
C	-1.48175400	-2.75979800	1.17130900
C	-1.54374300	1.42298700	1.59421300
C	-1.26640700	2.48582400	0.72295000
C	-2.00292400	2.64289000	-0.45266500
C	-3.02056200	1.73671700	-0.78061000
C	-0.16203300	3.42679800	1.05818100
C	0.12552100	4.52036500	0.08953500
C	-0.57656700	4.67085100	-1.03441000
C	-1.70020000	3.75950500	-1.39049400
O	-2.32969100	3.94148500	-2.40883500
O	0.49438300	3.32421100	2.07200300
C	4.96203400	0.45793900	-1.54687400
C	5.50376100	-0.58982600	-0.93282800
C	-5.12357300	-0.53517600	1.09411500
C	-4.43495000	-0.67503700	2.22022000
H	5.15377600	-1.95759100	0.75185300
H	3.20940900	1.78176700	-1.44948600
H	3.13934400	3.20010400	0.51667300
H	3.80128100	2.62769700	2.14212800
H	5.47310100	-0.83443000	2.88176300
H	4.95640900	0.92597500	3.12425800
H	2.96456000	-3.36873100	0.52149700
H	0.94777000	0.54061800	-1.80657100
H	-1.58352600	-4.51772700	-0.10687200
H	-1.27290200	-3.42491100	-2.25921300
H	-2.36146500	-0.86571900	2.93490300
H	-4.81373700	-0.36277500	-1.08050700
H	-3.60033300	-3.42597700	-1.42194000
H	-3.29052100	-1.91329000	-2.27829300
H	-0.63116500	-2.15269900	1.51103800

H	-1.67437600	-3.47815500	1.97404100
H	-0.95464700	1.31654600	2.49826600
H	-3.55583500	1.86313700	-1.71444500
H	0.93551900	5.18701700	0.36582800
H	-0.38090700	5.46680900	-1.74460800
H	5.40117000	0.96973500	-2.39327800
H	6.44497200	-1.04730300	-1.20848100
H	-6.20059700	-0.45741400	1.02842000
H	-4.86503700	-0.72916500	3.21133600

184b

C	-7.43084000	0.83325900	-0.52893300
C	-7.41377400	-0.61176600	-0.18026600
C	-6.40096200	-0.89173200	0.93795100
C	-5.06979700	-0.40034400	0.40412100
C	-5.08644800	0.96395900	0.07381200
C	-6.43074900	1.61490000	0.33343200
C	-8.18911900	1.41377000	-1.45460500
C	-8.15419800	-1.56731900	-0.73494500
C	-3.93155500	-1.15719200	0.20542800
C	-2.78801400	-0.54677600	-0.31985800
C	-2.80198600	0.81677000	-0.64082200
C	-3.96288100	1.57300400	-0.44960700
C	-1.57295200	-1.38715500	-0.56469300
C	-0.51750000	-0.77192100	-1.47488700
C	-0.28415400	0.70051400	-1.08330900
C	-1.56798500	1.50167900	-1.13999700
O	-1.58753500	2.65006900	-1.51545900
O	-1.47283200	-2.49829900	-0.10304900
C	1.39575300	-0.20415200	0.53191800
C	1.60984200	-1.24262600	-0.26976300
C	2.80992400	-2.09859800	0.14776700
C	3.98885300	-1.13283100	0.18043600
C	3.75617400	-0.04060200	1.03360000
C	2.38604100	-0.11494800	1.69903300
C	0.31139700	0.80978600	0.33574900
C	0.78301400	-1.57296900	-1.47461200
C	5.17150800	-1.23966900	-0.51852500
C	6.14167100	-0.23948200	-0.36723100
C	5.91060900	0.84488400	0.48041000
C	4.70573800	0.94581000	1.18936000
C	7.42045100	-0.34972300	-1.12471100
C	8.42558100	0.73181300	-0.93683200
C	8.20528500	1.76754100	-0.12603500
C	6.94016900	1.90980700	0.64528600
O	6.77244100	2.86240000	1.37422300
O	7.65112000	-1.27601300	-1.87028300
C	-6.81320200	1.31596500	1.77621400
C	-6.79766800	0.02330100	2.08804700
C	2.35996100	-1.46824800	2.41324500
C	2.57782900	-2.49939100	1.60718000
H	-6.38030400	-1.94641000	1.20513200
H	-6.43529500	2.67548400	0.09006100
H	-8.12552000	2.47901200	-1.64189200
H	-8.89381400	0.84719200	-2.05200100
H	-8.06607500	-2.59897300	-0.41583900
H	-8.86838300	-1.35138800	-1.52095800
H	-3.89920600	-2.21517800	0.44100400
H	-3.94857800	2.62643200	-0.70675900
H	-0.96003800	-0.78776800	-2.47934700
H	0.41597000	1.15418800	-1.78878600
H	2.97997200	-2.94518100	-0.51533800
H	2.19545500	0.73129700	2.35725600
H	-0.46958700	0.66770900	1.09574700
H	0.70057100	1.82273100	0.47904800
H	1.35193000	-1.36302400	-2.38786300
H	0.54677300	-2.64050700	-1.47855700
H	5.37543200	-2.07264200	-1.18198900
H	4.55062000	1.79740600	1.84229300
H	9.34314700	0.61777100	-1.50336400
H	8.92982400	2.56130600	0.01845600

C Kartesische Koordinaten

H	-7.09964800	2.10983100	2.45360700
H	-7.06958800	-0.38102700	3.05432000
H	2.19280100	-1.53310700	3.47984200
H	2.61190200	-3.53631400	1.91231900

TS-185a

C	3.42475200	-1.38299800	1.28721900
C	0.84544400	-1.57962100	1.40541600
C	-1.62052300	-1.84089500	1.47398600
C	-4.04926800	-1.34243300	1.35967300
C	-3.45726500	1.28873900	1.28619700
C	-0.87152900	1.58000700	1.40605700
C	1.58615600	1.99949600	1.46731500
C	4.28580500	1.03276700	1.43080100
C	4.03950200	-0.10763900	-0.70391800
C	4.03950200	-0.10766800	0.70391400
C	3.42475300	-1.38294500	-1.28727600
C	2.02464000	-1.47963400	-0.70302600
C	2.02463900	-1.47966100	0.70296500
C	0.84544500	-1.57956600	-1.40548300
C	-0.35781800	-1.72410100	-0.69707600
C	-0.35781900	-1.72412800	0.69700200
C	-1.62052200	-1.84083900	-1.47406400
C	-2.92189600	-2.24607000	-0.77775000
C	-2.92189500	-2.24610100	0.77765600
C	-4.04926700	-1.34237500	-1.35973000
C	-3.94406400	-0.01964800	-0.66635900
C	-3.94406400	-0.01967600	0.66635900
C	-3.45726500	1.28879300	-1.28614100
C	-2.04957100	1.45833500	-0.70340100
C	-2.04957000	1.45830600	0.70346400
C	-0.87153000	1.58006300	-1.40599100
C	0.33002400	1.74466600	-0.69718700
C	0.33002400	1.74463900	0.69726000
C	1.58615500	1.99955000	-1.46723400
C	2.77088300	2.47399100	-0.69606800
C	2.77088300	2.47396400	0.69616700
C	4.28580600	1.03282500	-1.43075800
C	4.21337300	-2.53322700	0.66455000
C	4.21337400	-2.53320000	-0.66465200
C	-4.28246100	2.41463100	-0.66378000
C	-4.28246100	2.41460300	0.66388400
O	-1.61899000	-1.64783800	2.66938600
O	-1.61898800	-1.64773800	-2.66945700
O	1.60853500	1.91290400	-2.67774700
O	1.60853500	1.91280800	2.67782600
H	3.42560800	-1.38398300	2.37511900
H	0.81764900	-1.55369500	2.48876200
H	-5.01831600	-1.80727400	1.15612200
H	-3.92786900	-1.27122100	2.43889900
H	-3.45914000	1.28419900	2.37448500
H	-0.84474500	1.56597900	2.48998200
H	5.00433800	1.74986500	1.05500600
H	4.10591100	1.05661600	2.49991800
H	3.42561100	-1.38388700	-2.37517500
H	0.81765100	-1.55359900	-2.48882700
H	-3.09399700	-3.27005800	-1.12795300
H	-3.09399300	-3.27010400	1.12781700
H	-3.92786600	-1.27111700	-2.43895300
H	-5.01831500	-1.80722400	-1.15620000
H	-3.45914100	1.28430000	-2.37443000
H	-0.84474600	1.56607800	-2.48991500
H	3.35202000	3.21406800	-1.23341000
H	3.35202100	3.21402000	1.23353600
H	5.00433900	1.74990800	-1.05493200
H	4.10591400	1.05671800	-2.49987400
H	4.72233100	-3.25944300	1.28426100
H	4.72233200	-3.25939100	-1.28439200
H	-4.79727700	3.13526000	-1.28507900
H	-4.79727600	3.13520600	1.28521400

TS-185b

C	-4.03106700	0.46244300	1.28246200
C	-1.92918600	1.97474200	1.41199700
C	0.51596100	2.47061300	1.40439500
C	3.63089100	1.74878900	1.44091300
C	4.19553800	-0.73266400	1.28551300
C	1.78931400	-1.69547300	1.40298500
C	-0.69335500	-1.99242700	1.44176000
C	-3.21423100	-2.12483600	1.39396300
C	-3.66122400	-0.89277400	-0.66527600
C	-3.66120800	-0.89285600	0.66521000
C	-4.03110500	0.46259900	-1.28235500
C	-2.96319100	1.39233100	-0.69981700
C	-2.96317100	1.39224000	0.70000400
C	-1.92922700	1.97493200	-1.41176400
C	-0.81230500	2.41376500	-0.69650900
C	-0.81228600	2.41366800	0.69677000
C	0.51593100	2.47081900	-1.40415300
C	1.47135900	1.55790200	-0.69059800
C	1.47136200	1.55779300	0.69069200
C	3.63090500	1.74897900	-1.44074000
C	4.12056900	0.69819200	-0.71009900
C	4.12057300	0.69810300	0.71013700
C	4.19551000	-0.73250300	-1.28564900
C	2.93562600	-1.37108000	-0.70453200
C	2.93564400	-1.37118400	0.70434700
C	1.78927100	-1.69523600	-1.40318500
C	0.60113100	-1.94659900	-0.69699800
C	0.60115200	-1.94673800	0.69679000
C	-0.69339400	-1.99212300	-1.44194100
C	-1.89729600	-2.66560100	-0.78084800
C	-1.89729400	-2.66572800	0.78054000
C	-3.21424500	-2.12465900	-1.39418800
C	-5.35933000	0.89379500	0.66371900
C	-5.35934900	0.89387500	-0.66352100
C	5.39954100	-1.41394500	-0.66454800
C	5.39955700	-1.41402500	0.66430000
O	0.70057000	2.98202800	2.47912900
O	0.70051700	2.98239300	-2.47881500
O	-0.76016900	-1.54882700	-2.56492600
O	-0.76009100	-1.54941400	2.56485900
H	-4.02917300	0.45521200	2.37080100
H	-1.89385500	1.93911900	2.49556500
H	3.65411800	2.75978500	1.05486100
H	3.48330300	1.66236000	2.51184400
H	4.19840400	-0.73502900	2.37382500
H	1.75109600	-1.64133700	2.48598100
H	-3.98152400	-2.90187100	1.30060500
H	-3.05775600	-1.94296100	2.45661800
H	-4.02924300	0.45549900	-2.37069500
H	-1.89392000	1.93943800	-2.49533700
H	3.48332500	1.66270000	-2.51168400
H	3.65415400	2.75992200	-1.05455100
H	4.19835100	-0.73473400	-2.37396200
H	1.75102100	-1.64092200	-2.48617200
H	-3.98152800	-2.90171600	-1.30092300
H	-3.05778700	-1.94264300	-2.45682200
H	-6.19513100	1.18553400	1.28555200
H	-6.19517000	1.18568800	-1.28529300
H	6.18100500	-1.83793900	-1.28118000
H	6.18103700	-1.83809300	1.28086100
H	1.56142600	0.63259800	1.23662300
H	1.56142400	0.63279100	-1.23667300
H	-1.78723500	-3.70689500	1.11051100
H	-1.78719200	-3.70670900	-1.11099100

TS-185b'

C	-3.80387500	0.85205600	1.28579500
---	-------------	------------	------------

C Kartesische Koordinaten

C	-1.48180600	1.99280100	1.41164800
C	0.95736700	2.60104000	1.39486700
C	3.40095900	1.64377300	1.36475000
C	3.98214800	-0.94661700	1.28236200
C	1.50833600	-1.77623900	1.40342400
C	-0.92965200	-2.33592300	1.46685900
C	-3.82386100	-1.73064400	1.43337700
C	-3.89942800	-0.56403500	-0.70299100
C	-3.89942500	-0.56412400	0.70293300
C	-3.80387800	0.85221900	-1.28567300
C	-2.55257800	1.48472600	-0.70072500
C	-2.55257700	1.48463700	0.70092400
C	-1.48181000	1.99298100	-1.41138700
C	-0.35893600	2.41774900	-0.69671100
C	-0.35893500	2.41766000	0.69702200
C	0.95736300	2.60121900	-1.39453600
C	1.97258500	1.66256700	-0.78164800
C	1.97258600	1.66246700	0.78185600
C	3.40095600	1.64394800	-1.36454700
C	4.02570000	0.46193300	-0.66849600
C	4.02570100	0.46184700	0.66854500
C	3.98214600	-0.94645200	-1.28249300
C	2.66248700	-1.48567600	-0.70348000
C	2.66248900	-1.48576700	0.70328200
C	1.50833200	-1.77605400	-1.40365800
C	0.32117100	-2.03320200	-0.69796300
C	0.32117300	-2.03329500	0.69769800
C	-0.92965800	-2.33571800	-1.46716100
C	-2.07738700	-2.89618700	-0.69769000
C	-2.07738500	-2.89628300	0.69731500
C	-3.82386900	-1.73046000	-1.43358500
C	-4.98271400	1.60236700	0.66452800
C	-4.98271500	1.60245100	-0.66430800
C	5.10077500	-1.76667700	-0.66374700
C	5.10077600	-1.76676300	0.66350900
O	1.12801100	3.25084900	2.39356800
O	1.12800500	3.25115700	-2.39315300
O	-0.95902000	-2.22926400	-2.67466300
O	-0.95900800	-2.22964000	2.67437700
H	-3.80721900	0.85265800	2.37371400
H	-1.46582800	1.99314700	2.49639500
H	3.92441400	2.57814100	1.15013700
H	3.36019100	1.52931600	2.44839700
H	3.98681400	-0.94452700	2.37096200
H	1.47781600	-1.76533100	2.48786800
H	-4.35413400	-2.59769800	1.06212400
H	-3.66012200	-1.70247300	2.50530700
H	-3.80722500	0.85295800	-2.37359200
H	-1.46583500	1.99346400	-2.49613500
H	3.36018600	1.52963100	-2.44820800
H	3.92441100	2.57828800	-1.14981500
H	3.98681000	-0.94422400	-2.37109200
H	1.47781000	-1.76500300	-2.48810000
H	-4.35414100	-2.59756100	-1.06244200
H	-3.66013500	-1.70215100	-2.50551300
H	-5.73481700	2.07036100	1.28545400
H	-5.73482100	2.07052500	-1.28517200
H	5.81898200	-2.28600000	-1.28398100
H	5.81898500	-2.28616500	1.28367400
H	1.52821200	0.70592000	1.07884000
H	1.52820900	0.70605800	-1.07875300
H	-2.55392600	-3.71214300	1.22690200
H	-2.55392700	-3.71197700	-1.22738700

TS-185c

C	4.33953600	0.22388600	-1.28466000
C	2.21322500	1.70666900	-1.40744800
C	-0.21839000	2.35453900	-1.41079700
C	-2.76742400	1.93818400	-1.37673100
C	-4.33811200	-0.23140000	-1.28169100
C	-2.32428000	-1.85576700	-1.40906800

C	0.13033800	-2.27551500	-1.42400300
C	3.21356100	-2.06404900	-1.43678300
C	3.93305100	-1.14937400	0.70859000
C	3.93305100	-1.14925300	-0.70874600
C	4.33953000	0.22366900	1.28473500
C	3.26022500	1.13531400	0.70249400
C	3.26023100	1.13543700	-0.70227100
C	2.21321200	1.70641600	1.40776300
C	1.07960200	2.11956700	0.69729500
C	1.07960900	2.11969500	-0.69691700
C	-0.21840300	2.35427300	1.41120800
C	-1.37895000	1.59983100	0.78086300
C	-1.37894200	1.59997900	-0.78060300
C	-2.76743500	1.93793100	1.37704400
C	-3.75995200	1.05638400	0.66751800
C	-3.75994400	1.05650500	-0.66737500
C	-4.33813100	-0.23163100	1.28159600
C	-3.35599900	-1.26358700	0.70121400
C	-3.35598800	-1.26345900	-0.70147800
C	-2.32430500	-1.85602900	1.40871400
C	-1.18639900	-2.25638900	0.69604500
C	-1.18638600	-2.25625600	-0.69645200
C	0.13031300	-2.27579400	1.42361700
C	1.15741500	-1.46231700	0.69274600
C	1.15742600	-1.46218000	-0.69295300
C	3.21357100	-2.06430000	1.43647300
C	5.67043700	0.60257200	-0.66424900
C	5.67043300	0.60246000	0.66439400
C	-5.70003200	-0.48783500	0.66343100
C	-5.70002200	-0.48771600	-0.66359200
O	-0.30188200	2.94937000	-2.45544400
O	-0.30190500	2.94890700	2.45596800
O	0.26546600	-2.69558700	2.54694600
O	0.26551300	-2.69508600	-2.54741200
H	4.34277200	0.22504600	-2.37297700
H	2.19097900	1.70438800	-2.49284600
H	-2.98616200	2.99820000	-1.21647500
H	-2.75178200	1.77467100	-2.45461600
H	-4.33976700	-0.22568900	-2.37021600
H	-2.28887300	-1.82745400	-2.49344600
H	3.03064800	-3.06040600	-1.05474600
H	3.08617200	-1.94851200	-2.50753100
H	4.34276100	0.22464800	2.37305200
H	2.19095600	1.70394400	2.49316000
H	-2.75180100	1.77421900	2.45489900
H	-2.98616900	2.99797700	1.21698200
H	-4.33980300	-0.22611300	2.37012200
H	-2.28892000	-1.82791700	2.49309700
H	3.03066000	-3.06059200	1.05426600
H	3.08618400	-1.94894600	2.50724000
H	6.52841600	0.83376300	-1.28143200
H	6.52841000	0.83354800	1.28162000
H	-6.57151000	-0.65041000	1.28337700
H	-6.57149100	-0.65018100	-1.28358100
H	1.40013900	-0.56263700	-1.23776900
H	1.40012300	-0.56288300	1.23774600
H	-1.15675300	0.56897800	-1.08782600
H	-1.15676700	0.56877200	1.08789300

188

C	-3.03381000	0.74304600	0.47350900
C	-3.03367400	-0.74313000	0.47354000
C	-2.28372300	-1.07797900	-0.81701000
C	-0.83135500	-0.70135800	-0.56615000
C	-0.83137800	0.70135500	-0.56614000
C	-2.28374900	1.07799900	-0.81691500
C	-3.56060800	1.59416200	1.34403500
C	-3.56047900	-1.59427500	1.34401300
C	0.31709500	-1.41965600	-0.32202500
C	1.49836700	-0.69963400	-0.10010200
C	1.49834400	0.69963500	-0.10005600

C Kartesische Koordinaten

C	0.31707000	1.41965500	-0.32198700
C	2.76440500	-1.45493800	0.13700900
C	4.00369100	-0.66681300	0.37192800
C	4.00367400	0.66685000	0.37195800
C	2.76435000	1.45495600	0.13716100
O	2.79682300	2.66484600	0.14243500
O	2.79686900	-2.66482800	0.14246900
H	-2.49027900	-2.04503200	-1.26522900
H	-2.49031300	2.04505900	-1.26509700
H	-3.48957400	2.66541700	1.19638900
H	-4.08206400	1.24673600	2.22870400
H	-3.48942100	-2.66552300	1.19630100
H	-4.08217400	-1.24690200	2.22855600
H	0.34757900	-2.50277400	-0.30485700
H	0.34756400	2.50277500	-0.30475800
H	4.90113700	-1.25128400	0.54139100
H	4.90111000	1.25133300	0.54143300
O	-2.70155200	0.00009900	-1.66608300

189

C	2.14210700	1.25036800	-1.11209400
C	2.08813400	-0.11336500	-1.71460500
C	1.59840600	-1.02980400	-0.59454000
C	0.16231400	-0.62495100	-0.34761900
C	0.19724800	0.66639500	0.21161600
C	1.65375600	1.06729200	0.32027900
C	2.54707000	2.38702400	-1.66685200
C	2.38378200	-0.47976200	-2.95552500
C	-1.03321900	-1.26332100	-0.59441400
C	-2.21814400	-0.59286600	-0.26661600
C	-2.18337300	0.69242900	0.28567100
C	-0.96396600	1.33721700	0.52582500
C	-3.52141600	-1.27486200	-0.51324000
C	-4.76334100	-0.53664700	-0.15787900
C	-4.73088400	0.68835100	0.36823600
C	-3.45073400	1.39890300	0.63351800
O	-3.45704900	2.51016300	1.11427500
O	-3.58599200	-2.38888900	-0.98380200
H	1.80597700	-2.08707400	-0.74211800
H	1.87963700	1.87431400	1.01348500
H	2.55003000	3.31443100	-1.10611400
H	2.88637500	2.42454000	-2.69568000
H	2.31678300	-1.51555800	-3.26586800
H	2.70630400	0.24344300	-3.69578600
H	-1.09006100	-2.25669600	-1.02437400
H	-0.96825600	2.33150600	0.95681200
H	-5.69021400	-1.06384300	-0.35490900
H	-5.62936100	1.23502400	0.63235100
C	2.27235400	-0.33164900	0.62711900
O	1.85296400	-0.74211100	1.88866800
O	3.65203600	-0.43201200	0.48497500
C	2.02094800	-2.12743800	2.14107600
H	3.03337500	-2.45306200	1.88813500
H	1.84404800	-2.27441800	3.20470300
H	1.29049000	-2.71378900	1.57359300
C	4.39402200	0.44751700	1.31468100
H	4.28814300	1.48144800	0.97054000
H	4.07362600	0.36780200	2.35659600
H	5.43704400	0.14974700	1.22789400

TS-192a

C	-6.33453700	1.08798200	-1.07803200
C	-4.20846600	-0.48980100	-1.41962600
C	-2.21127800	-1.98185500	-1.45800200
C	0.19686500	-0.81686000	-1.45741700
C	2.61611000	-1.74704100	-1.07591200
C	4.65076500	-0.05059100	-1.42041500
C	6.57001700	1.53844700	-1.45429700
C	-5.61594300	3.49368500	-1.59355300

C	-5.89638700	2.51487100	0.74332300
C	-5.89647400	2.51495400	-0.74308400
C	-6.33454800	1.08788900	1.07811200
C	-5.16382000	0.19243600	0.70154100
C	-5.16382500	0.19248400	-0.70150900
C	-4.20845700	-0.48991100	1.41959300
C	-3.23572400	-1.19770100	0.69949200
C	-3.23572700	-1.19764800	-0.69958900
C	-2.21129900	-1.98200400	1.45783500
C	-1.02852900	-2.45765600	0.70043100
C	-1.02853600	-2.45759700	-0.70062400
C	0.19688800	-0.81716600	1.45743500
C	1.32809100	-1.00508600	0.70181200
C	1.32807500	-1.00495700	-0.70185700
C	2.61615000	-1.74718500	1.07574700
C	3.76257700	-0.81447400	0.70188600
C	3.76254100	-0.81436600	-0.70197500
C	4.65084200	-0.05079800	1.42038300
C	5.57689200	0.71768400	0.69861500
C	5.57685400	0.71778800	-0.69858600
C	6.57009100	1.53823800	1.45439500
C	7.54104400	2.34369600	0.66692800
C	7.54100500	2.34379700	-0.66676200
C	-5.61558800	3.49344700	1.59387900
O	-2.33059400	-2.18555200	-2.64738900
O	-2.33064700	-2.18585700	2.64719000
O	6.59412100	1.55742800	2.66411800
O	6.59399300	1.55780200	-2.66401800
H	-6.80416000	0.93525800	-2.04492800
H	-4.18568400	-0.51687400	-2.50283000
H	-0.54955500	-0.10453700	-1.11971200
H	0.18972700	-1.02794400	-2.52133000
H	2.64698900	-2.23210500	-2.04714600
H	4.67262100	-0.02406100	-2.50353100
H	-5.32190600	4.47740500	-1.24541600
H	-5.67752700	3.34239300	-2.66491400
H	-6.80421300	0.93506700	2.04496900
H	-4.18567000	-0.51707500	2.50279500
H	0.18980500	-1.02844200	2.52131100
H	-0.54952700	-0.10474800	1.11992100
H	2.64705600	-2.23239900	2.04690000
H	4.67276000	-0.02442100	2.50350200
H	8.24427600	2.92619400	1.25158700
H	8.24420400	2.92638300	-1.25137400
H	-5.32145300	4.47716900	1.24583300
H	-5.67704300	3.34202100	2.66522800
H	-0.43194400	-3.19173300	-1.22804000
H	-0.43201400	-3.19191500	1.22776300
O	2.69718700	-2.69965300	-0.00013400
O	-7.24165200	0.81910200	0.00003700

TS-192b

C	-5.97979900	0.26982900	1.07809300
C	-3.33883700	0.07992200	1.41925700
C	-0.85300000	-0.10512500	1.45887100
C	0.56773800	2.17104100	1.45964800
C	3.10021700	2.71485300	1.07510800
C	4.08364900	0.25040000	1.42082400
C	4.96500400	-2.08210100	1.45447800
C	-6.98723700	-2.02905000	1.59400600
C	-6.57031700	-1.10074700	-0.74306400
C	-6.57028700	-1.10083100	0.74302700
C	-5.97983100	0.26994700	-1.07799800
C	-4.50766500	0.19417200	-0.70156700
C	-4.50764600	0.19410400	0.70160100
C	-3.33887800	0.08006700	-1.41927000
C	-2.13798000	0.00653500	-0.69956300
C	-2.13796100	0.00646100	0.69950900
C	-0.85304000	-0.10496000	-1.45897300
C	0.40315100	0.10241800	-0.69881500
C	0.40316800	0.10235400	0.69870200

C Kartesische Koordinaten

C	0.56780900	2.17116300	-1.45958200
C	1.61371100	2.63582000	-0.70337300
C	1.61368200	2.63576600	0.70353400
C	3.10026300	2.71495400	-1.07486500
C	3.67635700	1.34936800	-0.70224500
C	3.67632700	1.34930100	0.70239600
C	4.08370700	0.25053300	-1.42075900
C	4.50753800	-0.87680800	-0.69841600
C	4.50751100	-0.87687400	0.69839200
C	4.96505800	-2.08196500	-1.45459700
C	5.39991400	-3.26576400	-0.66699200
C	5.39988900	-3.26582700	0.66677800
C	-6.98734800	-2.02885400	-1.59412700
O	-0.84601000	-0.32832900	2.65073900
O	-0.84608400	-0.32801100	-2.65087100
O	4.98518800	-2.10525600	-2.66395500
O	4.98509500	-2.10550400	2.66383400
H	-6.23911500	0.68979100	2.04513100
H	-3.30659200	0.04710300	2.50204500
H	-0.44589600	2.35780900	1.11953000
H	0.67488800	1.98637100	2.52331000
H	3.35910600	3.13197600	2.04314100
H	4.09238900	0.21689500	2.50438300
H	-7.39791100	-2.97014200	1.24625500
H	-6.93303800	-1.87492800	2.66533000
H	-6.23918400	0.69000500	-2.04498500
H	-3.30666400	0.04736300	-2.50206100
H	0.67502100	1.98657800	-2.52325200
H	-0.44584500	2.35790700	-1.11951000
H	3.35921600	3.13215200	-2.04284800
H	4.09249300	0.21713100	-2.50432100
H	5.71705100	-4.12207200	-1.25160700
H	5.71700200	-4.12218900	1.25132400
H	-7.39804000	-2.96996900	-1.24645900
H	-6.93319900	-1.87461500	-2.66543700
H	1.29847200	-0.19768700	1.23006500
H	1.29843300	-0.19760000	-1.23022900
O	3.59928300	3.51456300	0.00017100
O	-6.49594800	1.06347600	0.00009400

TS-192c

C	5.89816200	-1.12564200	1.07806200
C	3.26329300	-0.86673000	1.41953800
C	0.78187900	-0.63067200	1.45870900
C	6.97902100	1.14040500	1.59382300
C	6.53106100	0.22627200	-0.74314800
C	6.53102600	0.22625400	0.74321300
C	5.89817400	-1.12559700	-1.07805900
C	4.42932500	-1.00345400	-0.70154600
C	4.42931400	-1.00349500	0.70153100
C	3.26331800	-0.86665700	-1.41957000
C	2.06714300	-0.73793200	-0.69958100
C	2.06713100	-0.73796700	0.69953200
C	0.78190400	-0.63060400	-1.45877700
C	-0.41996300	-0.20971300	-0.69876700
C	-0.41997400	-0.20974700	0.69869600
C	6.97917700	1.14040000	-1.59371900
O	0.73684800	-0.84897400	2.65061500
O	0.73689600	-0.84885200	-2.65069400
H	6.14379600	-1.55406000	2.04494800
H	3.22823300	-0.87082100	2.50273600
H	7.42083100	2.06726500	1.24584400
H	6.92262200	0.98694700	2.66516200
H	6.14383600	-1.55399100	-2.04494800
H	3.22828100	-0.87070200	-2.50276900
H	-1.35345100	-0.35119000	-1.23030700
H	-1.35347300	-0.35124800	1.23021400
H	6.92282400	0.98696500	-2.66506400
H	7.42104500	2.06721700	-1.24570100
C	-0.22683700	1.85621300	-1.45945700
C	-2.62805600	2.82710500	-1.07493500

C	-4.01833600	0.56703600	-1.42077300
C	-5.28385300	-1.58141300	-1.45453600
C	-0.22686700	1.85614700	1.45948800
C	-1.17716800	2.49417100	0.70343800
C	-1.17716200	2.49419100	-0.70340000
C	-2.62805800	2.82709000	1.07498000
C	-3.42962000	1.58034800	0.70232600
C	-3.42960200	1.58034300	-0.70230300
C	-4.01836100	0.56703400	1.42078300
C	-4.62819100	-0.47148700	0.69839400
C	-4.62818000	-0.47148600	-0.69839600
C	-5.28387600	-1.58141500	1.45452300
C	-5.91198700	-2.67488300	0.66687600
C	-5.91197700	-2.67488200	-0.66690000
O	-5.30863000	-1.60025400	2.66386100
O	-5.30858400	-1.60025300	-2.66387400
H	0.80380400	1.86567200	-1.11933400
H	-0.36437400	1.69262400	-2.52308300
H	-2.81165700	3.28239400	-2.04299100
H	-4.03253300	0.53536700	-2.50433000
H	-0.36442900	1.69251700	2.52310400
H	0.80378200	1.86561100	1.11939300
H	-2.81164900	3.28237300	2.04304100
H	-4.03257100	0.53535900	2.50433900
H	-6.36890800	-3.46555100	1.25141200
H	-6.36889100	-3.46554700	-1.25144400
O	-2.98267700	3.70051900	0.00002600
O	6.39011400	-1.93375900	0.00000700

TS-192d

C	5.99490700	1.07600700	1.83205100
C	3.99028500	1.41929200	0.10243900
C	2.10227700	1.45966200	-1.52582200
C	8.17706700	1.59335200	0.59259800
C	7.28768000	-0.74429700	1.08445100
C	7.28771300	0.74176500	1.08598100
C	5.99480000	-1.08000700	1.82972600
C	4.85963400	-0.70252200	0.88963900
C	4.85968000	0.70066900	0.89116300
C	3.99021500	-1.41938100	0.09933800
C	3.06971000	-0.69870700	-0.67435300
C	3.06972600	0.70034500	-0.67280900
C	2.10231300	-1.45616000	-1.52908200
C	0.95639200	-0.69818500	-2.08641200
C	0.95635800	0.70288400	-2.08481400
C	8.17712700	-1.59490700	0.58955600
O	2.23673000	2.64892100	-1.72085200
O	2.23682000	-2.64497900	-1.72674000
H	5.95199200	2.04250400	2.32483500
H	3.98435800	2.50214200	0.05779900
H	9.06909100	1.24637100	0.08355600
H	8.04138200	2.66455000	0.68510500
H	5.95171500	-2.04756300	2.32041500
H	3.98424000	-2.50213300	0.05235200
H	0.41283700	-1.22457800	-2.86134500
H	0.41276500	1.23102000	-2.85853400
H	8.04139600	-2.66628500	0.67988200
H	9.06927600	-1.24692800	0.08141700
C	-0.38129500	-1.45678400	-0.53664500
C	-2.72577100	-1.07402900	-1.64061100
C	-4.88164900	-1.42035400	-0.10171400
C	-6.91569900	-1.45588200	1.33768700
C	-0.38133300	1.45787300	-0.53329900
C	-1.49616000	0.70272600	-0.80308500
C	-1.49614600	-0.70104600	-0.80468200
C	-2.72576200	1.07758100	-1.63821600
C	-3.93849900	0.70276300	-0.79403200
C	-3.93850600	-0.70107600	-0.79559000
C	-4.88163000	1.42052800	-0.09858000
C	-5.86301200	0.69791700	0.59713700
C	-5.86302000	-0.69926600	0.59559500

C Kartesische Koordinaten

C	-6.91570600	1.45291800	1.34084700
C	-7.94519100	0.66456600	2.06910500
C	-7.94519300	-0.66912000	2.06764100
O	-6.94115000	2.66260500	1.35936200
O	-6.94110700	-2.66560700	1.35362000
H	0.31206200	-1.11990700	0.22781300
H	-0.35887400	-2.52045100	-0.74787100
H	-2.72059000	-2.04471200	-2.12773600
H	-4.90557000	-2.50349100	-0.07820500
H	-0.35891800	2.52201400	-0.74213100
H	0.31202500	1.11926300	0.23039500
H	-2.72055900	2.04935900	-2.12315300
H	-4.90552700	2.50361300	-0.07268600
H	-8.69065600	1.24851500	2.59729100
H	-8.69066100	-1.25422000	2.59454800
O	5.93412900	-0.00302000	2.77561400
O	-2.73538000	0.00285100	-2.59538000

TS-193a

C	-5.79547800	0.98720100	-1.19960000
C	-3.60786700	-0.47818500	-1.41937200
C	-1.53109400	-1.85949200	-1.40663800
C	-5.22210600	3.42622600	-1.66668600
C	-5.51672100	2.47002100	0.66752600
C	-5.48057100	2.43399900	-0.82378700
C	-5.82265400	1.03737500	1.08812800
C	-4.61681800	0.21880500	0.67440900
C	-4.60137300	0.18438500	-0.73307200
C	-3.63566400	-0.40593500	1.41145300
C	-2.61682400	-1.07604800	0.72126000
C	-2.60301500	-1.11284200	-0.67718600
C	-1.55983100	-1.78595700	1.50641000
C	-0.35111300	-2.21824800	0.76940500
C	-0.32995600	-2.24608800	-0.62899000
C	-5.34978600	3.51056400	1.47589200
O	-1.63177400	-2.10575400	-2.59083100
O	-1.67871700	-1.96905300	2.70083900
C	-6.79987600	0.63454400	-0.05926900
O	-7.92962300	1.43324900	-0.20567700
O	-7.13405100	-0.70803700	0.08479700
C	-8.76323500	1.48710100	0.94066400
C	-7.68616100	-1.30357700	-1.07763500
H	-6.13211900	0.84163000	-2.22344300
H	-3.57934400	-0.53606400	-2.50148700
H	-4.98791800	4.42290000	-1.31039800
H	-5.24370400	3.27176700	-2.73879300
H	-6.17041700	0.89852800	2.10925700
H	-3.63028300	-0.41337900	2.49523000
H	0.28346800	-2.89565400	1.32418000
H	0.33268100	-2.93994500	-1.12992800
H	-5.14054000	4.50069400	1.08732600
H	-5.41835800	3.40069300	2.55190300
H	-9.67789000	1.99192900	0.63606900
H	-8.99968100	0.48283800	1.30146200
H	-8.28430800	2.06587500	1.73717600
H	-8.49451100	-0.69151000	-1.48654300
H	-6.91241000	-1.45293500	-1.83813200
H	-8.07778000	-2.27290000	-0.77555200
C	0.78215400	-0.52728100	-1.39299000
C	3.29435900	-1.14678400	-1.08511800
C	5.11660600	0.74043700	-1.40915100
C	6.84364900	2.53314900	-1.49106900
C	0.78932400	-0.46944900	1.50353200
C	1.93862000	-0.57850500	0.76046400
C	1.93438200	-0.60734300	-0.64906900
C	3.30297300	-1.10042600	1.20132600
C	4.30824800	-0.06481500	0.73234300
C	4.30377800	-0.09349700	-0.67560400
C	5.12202700	0.80334800	1.42352500
C	5.95135000	1.65780600	0.68468600
C	5.95014800	1.62640600	-0.71300300

C	6.84406600	2.60301000	1.41764900
C	7.71625000	3.49568500	0.60757100
C	7.71559800	3.46417500	-0.72568700
O	6.87009800	2.65487600	2.62679400
O	6.87172000	2.52339000	-2.70154700
C	3.53602900	-2.16905800	0.07754500
O	2.57793500	-3.17814000	-0.01046600
O	4.81659900	-2.69017700	0.19492000
C	2.60519200	-4.11491700	1.05653100
C	5.28648900	-3.36483700	-0.96214200
H	-0.02015700	0.11817300	-1.05020600
H	0.78874600	-0.73681700	-2.45696200
H	3.34737000	-1.52582100	-2.10342800
H	5.13803900	0.73648400	-2.49289900
H	0.79305000	-0.64387800	2.57406500
H	-0.01751200	0.15675400	1.13723600
H	3.39558900	-1.42612600	2.23493900
H	5.15111200	0.84491300	2.50599800
H	8.34807600	4.16897200	1.17614800
H	8.34718600	4.10936600	-1.32622000
H	2.43851200	-3.62002000	2.01942600
H	1.79398200	-4.81669700	0.86859600
H	3.55677400	-4.64945500	1.09013200
H	6.20500600	-3.87225100	-0.67462400
H	4.55552500	-4.09720800	-1.31594700
H	5.50773300	-2.64937800	-1.76072800

TS-193b

C	5.69084500	-0.26273600	-1.19003300
C	3.07423900	-0.53791300	-1.43638300
C	0.59611700	-0.81204600	-1.44885500
C	-0.87718300	1.42759800	-1.43389100
C	-3.41208000	1.87811500	-1.11894400
C	-4.39965500	-0.56234700	-1.38843700
C	-5.27741800	-2.89502200	-1.41626700
C	6.79719100	-2.52366500	-1.58743300
C	6.39241500	-1.53885800	0.71815900
C	6.35990100	-1.57133800	-0.77303500
C	5.71426800	-0.22755600	1.09781200
C	4.26830300	-0.37119000	0.66907800
C	4.25232300	-0.38820000	-0.73871600
C	3.10650300	-0.51057800	1.39501300
C	1.90052100	-0.63933300	0.69322100
C	1.88390300	-0.65094400	-0.70550000
C	0.63019500	-0.79230900	1.46854700
C	-0.64007900	-0.62666900	0.72261900
C	-0.65633400	-0.63346600	-0.67560000
C	-0.85468400	1.44054100	1.46265400
C	-1.93635600	1.85718200	0.72538100
C	-1.94733100	1.85233700	-0.68550000
C	-3.39548800	1.88182200	1.16670700
C	-3.95939600	0.53946300	0.72893600
C	-3.97024500	0.53673000	-0.68024900
C	-4.37120700	-0.56058800	1.44571300
C	-4.79701800	-1.69059700	0.73177900
C	-4.81300800	-1.69148300	-0.66544900
C	-5.24103200	-2.89612800	1.49297200
C	-5.67830600	-4.08279500	0.70985500
C	-5.69402000	-4.08269600	-0.62371800
C	6.91296000	-2.42799400	1.55610400
O	0.58191900	-1.04683700	-2.63921400
O	0.64435600	-1.01119900	2.66188200
O	-5.25133100	-2.92170900	2.70290500
O	-5.32175000	-2.91776800	-2.62576100
H	5.87229800	0.03747700	-2.21946200
H	3.03244300	-0.57360800	-2.51901900
H	0.12819200	1.64091200	-1.08582100
H	-0.97335100	1.24905000	-2.49950000
H	-3.60130900	2.19207300	-2.14268200
H	-4.42433900	-0.59119200	-2.47205700
H	7.24132400	-3.43478400	-1.20319900

C Kartesische Koordinaten

H	6.72662400	-2.41805400	-2.66331700
H	5.88219700	0.12525100	2.11283300
H	3.08872000	-0.52154500	2.47860900
H	-0.93600900	1.26839900	2.53066900
H	0.14569300	1.65371100	1.10033500
H	-3.60336800	2.17810600	2.19216600
H	-4.37829700	-0.58712000	2.52941500
H	-5.98344600	-4.94108800	1.29803300
H	-6.01334400	-4.94072100	-1.20470700
H	7.38294900	-3.33614800	1.19639500
H	6.88092800	-2.27340700	2.62829200
H	-1.54989400	-0.95870200	-1.19513800
H	-1.52070600	-0.94797700	1.26601700
C	-3.99019400	2.77041900	0.02630900
C	6.22882400	0.67472400	-0.06560600
O	-3.47411700	4.05345400	-0.10101300
O	-5.37480300	2.78961000	0.15780800
O	5.63286800	1.92896700	0.03774400
O	7.61020500	0.77222400	-0.19599900
C	8.27403400	1.28511000	0.94774000
H	7.81641800	2.22030500	1.28061800
H	8.25933000	0.55286700	1.76152300
H	9.30556500	1.46672500	0.65251500
C	5.71341700	2.71355300	-1.14032200
H	5.04178200	2.32141800	-1.91153300
H	5.39449600	3.71816700	-0.86912700
H	6.73685400	2.74404100	-1.52336200
C	-3.59716100	4.85307800	1.06428800
H	-4.61932900	4.82986900	1.45063700
H	-2.89983600	4.51350600	1.83735400
H	-3.33845700	5.86921600	0.77356700
C	-6.06874500	3.22665000	-0.99966300
H	-7.10536900	3.37457200	-0.70402200
H	-5.65496700	4.16619100	-1.37461200
H	-6.02668600	2.46334500	-1.78396500

TS-193c

C	-5.67986700	-0.03196400	-1.18598200
C	-3.07720600	-0.42199900	-1.41820600
C	-0.61018800	-0.78120400	-1.41793200
C	-6.21461500	2.40601100	-1.70212000
C	-6.05112900	1.46716500	0.65184700
C	-6.01461600	1.41758100	-0.83908900
C	-5.70755500	0.05199000	1.10085600
C	-4.27013800	-0.17746400	0.68042600
C	-4.25299000	-0.23350800	-0.72635600
C	-3.10952700	-0.30246400	1.41094400
C	-1.90724400	-0.48593500	0.71489000
C	-1.89118200	-0.54709200	-0.68252600
C	-0.64133800	-0.64910200	1.49546900
C	0.63249800	-0.54637900	0.74411800
C	0.64758800	-0.60778500	-0.65281200
C	-6.34223000	2.49573500	1.44015500
O	-0.60516000	-1.06970200	-2.59656500
O	-0.66060900	-0.82415100	2.69591700
H	-5.92939600	-0.33064500	-2.20150100
H	-3.03547000	-0.48789400	-2.49941800
H	-6.42913700	3.41401500	-1.36585300
H	-6.17605500	2.23406900	-2.77108000
H	-5.95338300	-0.20041400	2.12981700
H	-3.09243100	-0.28127300	2.49440100
H	1.50444100	-0.87047500	1.29978900
H	1.53125100	-0.97775200	-1.15915900
H	-6.34897100	2.39046300	2.51879200
H	-6.58272100	3.47075900	1.03194100
C	0.90399400	1.54186200	1.40257200
C	3.45553700	1.90186200	1.08981400
C	4.36530300	-0.55300400	1.46513900
C	5.17244900	-2.90723900	1.60467200
C	0.92310600	1.41583000	-1.49156000
C	2.00530600	1.83923800	-0.76000500

C	1.99583600	1.89955700	0.64963700
C	3.46979400	1.80762900	-1.19390900
C	3.99140100	0.46977800	-0.70254600
C	3.98226900	0.52846600	0.70543800
C	4.38981600	-0.66777600	-1.36671300
C	4.77344400	-1.77819400	-0.59968800
C	4.75965800	-1.72149800	0.79640500
C	5.20314900	-3.02300900	-1.30238400
C	5.58906500	-4.18904200	-0.46346900
C	5.57604300	-4.13559700	0.86906300
O	5.24380000	-3.09539300	-2.51007100
O	5.18434800	-2.88497000	2.81465800
H	-0.09045900	1.76758600	1.03168000
H	0.98165100	1.40996000	2.47657700
H	3.67229900	2.23255800	2.10283400
H	4.37304000	-0.53691100	2.54903700
H	1.01349700	1.19378700	-2.54948400
H	-0.07573700	1.67050900	-1.15257200
H	3.66662200	2.07548600	-2.22925300
H	4.41213800	-0.74032300	-2.44833200
H	5.88371700	-5.07796900	-1.01003500
H	5.85895400	-4.97774500	1.49074400
C	4.07317000	2.72830300	-0.08461900
C	-6.42562600	-0.75701900	-0.02346200
O	5.45790700	2.71475600	0.04624100
O	3.59220400	4.01888500	-0.26247300
O	-6.14857500	-2.10910200	0.14809700
O	-7.79008400	-0.52443000	-0.16430000
C	-6.39869800	-2.90972500	-0.99534800
H	-7.39436200	-2.71365400	-1.40214300
H	-5.64092300	-2.72889200	-1.76501700
H	-6.33335700	-3.94629000	-0.67066300
C	-8.55814000	-0.81580400	0.99205100
H	-8.36668300	-0.07712300	1.77723400
H	-9.60298000	-0.75419300	0.69421400
H	-8.34018600	-1.81966000	1.36532100
C	6.16242100	3.08771400	-1.12716500
H	5.77347900	4.02260600	-1.53851100
H	7.20283500	3.21937100	-0.83719100
H	6.09948700	2.29586000	-1.88118800
C	3.73640900	4.85967600	0.87097100
H	3.03063900	4.56849000	1.65600800
H	4.75775000	4.82488300	1.25865300
H	3.50398700	5.87010500	0.54086900

TS-193d

C	5.87003800	0.83884900	-1.18138200
C	3.64062700	-0.55446600	-1.44800700
C	1.53437200	-1.88995800	-1.47976600
C	7.85786800	-0.69330600	-1.62390600
C	7.07188600	-0.04083600	0.70121100
C	7.04943800	-0.05033600	-0.79055400
C	5.88749000	0.82888100	1.10675500
C	4.65023800	0.07323200	0.66714100
C	4.63633500	0.08241700	-0.74073700
C	3.67133000	-0.57861300	1.38344100
C	2.64138500	-1.20849900	0.67236500
C	2.62467700	-1.19545200	-0.72651300
C	1.57191200	-1.92431000	1.43502800
C	0.35451000	-2.30930400	0.68643100
C	0.32930800	-2.28515600	-0.71199500
C	7.93490100	-0.62901800	1.52158700
O	1.62338800	-2.08797100	-2.67382900
O	1.68955900	-2.15086700	2.62213200
H	5.89533200	1.21165300	-2.20273900
H	3.61356600	-0.58038900	-2.53141400
H	8.66025700	-1.32355500	-1.25784900
H	7.74276900	-0.60496800	-2.69750400
H	5.88811400	1.19668700	2.13031300
H	3.66530000	-0.62031300	2.46643000
H	-0.29015700	-2.99599700	1.21768900

C Kartesische Koordinaten

H	-0.34607900	-2.94923200	-1.23577600
H	7.84367600	-0.52848300	2.59679900
H	8.75491600	-1.22897900	1.14389000
C	-0.75510400	-0.56948200	1.48819500
C	-3.27998100	-1.14659300	1.17103000
C	-5.06928500	0.77591200	1.46476300
C	-6.76515500	2.59924400	1.52649300
C	-0.75558500	-0.52268900	-1.40809100
C	-1.90743700	-0.61011500	-0.66432400
C	-1.90803100	-0.63180000	0.74529300
C	-3.27661000	-1.11214900	-1.11563800
C	-4.26819200	-0.05815800	-0.66657900
C	-4.26966800	-0.07930800	0.74150800
C	-5.06910900	0.81368300	-1.36835600
C	-5.88800000	1.68689400	-0.63942900
C	-5.88684700	1.66835300	0.75850100
C	-6.76835000	2.63447900	-1.38283700
C	-7.62704700	3.54883800	-0.58300600
C	-7.62597000	3.53220900	0.75052000
O	-6.79643200	2.67019500	-2.59284800
O	-6.78872100	2.60819000	2.73675100
H	0.06151800	0.05572900	1.14250400
H	-0.75882400	-0.78305300	2.55161100
H	-3.37574600	-1.50715600	2.19270500
H	-5.09622400	0.77926100	2.54809600
H	-0.76787600	-0.69374300	-2.47886000
H	0.05796300	0.09675900	-1.04438700
H	-3.33785600	-1.45398900	-2.14658300
H	-5.09243600	0.84839800	-2.45151300
H	-8.25026800	4.22395400	-1.15886200
H	-8.24803200	4.19296700	1.34402700
C	-3.53240200	-2.17102100	0.01072600
C	5.94604400	1.89179400	-0.03314500
O	-4.82093700	-2.67539700	0.11276700
O	-2.59081300	-3.19137000	-0.11565300
O	4.85914400	2.75227200	0.09614900
O	7.14254900	2.59066700	-0.15402100
C	-5.30429700	-3.30002500	-1.06664500
H	-6.22923600	-3.80432200	-0.79466900
H	-5.51755000	-2.55232200	-1.83739900
H	-4.58528100	-4.02936100	-1.44994900
C	-2.63121800	-4.16559800	0.91688200
H	-2.45466800	-3.70853600	1.89656600
H	-3.59128000	-4.68555100	0.93343700
H	-1.83185300	-4.87310900	0.70167400
C	4.57772200	3.51811200	-1.06329700
H	5.47996700	4.00672100	-1.44049500
H	4.14435200	2.88678600	-1.84638200
H	3.84890200	4.27156600	-0.77074300
C	7.5185400	3.31719600	1.00474900
H	6.69727200	3.94660300	1.35707000
H	7.83297000	2.63480700	1.80109400
H	8.36251200	3.94198500	0.71916000