

Verknüpfung von Cyclophanen und Acen: Beiträge zur Synthese von Acenophanen

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Andreas Göttler
aus Wassertrüdingen

Tübingen
2022

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

21.07.2023

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Holger Bettinger

2. Berichterstatterin:

Prof. Dr. Ivana Fleischer

... for my loved ones ...

“You should enjoy the little detours to the fullest. Because that's where you'll find the things more important than what you want.”

Yoshihiro Togashi, Hunter x Hunter, Vol. 32.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2016 – März 2020 am Institut für Organische Chemie des Fachbereichs Chemie der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. Holger F. Bettinger angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1. Abkürzungsverzeichnis	VII
2. Einleitung	1
3. Theoretischer Teil	10
3.1 Phane	10
3.1.1 Paracyclophane	10
3.1.2 [2.2]Paracyclophan	10
3.1.3 [3.3]Paracyclophan	13
3.1.4 [4.4]Paracyclophan	13
3.2 Ringschlussmetathesereaktion	14
3.3 Naphthalenophan	18
3.4 Anthracenophan	19
3.5 Höherwertige Phane	20
3.6 Photochemie der Phane	23
4. Ergebnisse und Diskussion	27
4.1 Synthese des TIPS-tcps	27
4.1.0 Charakterisierung des TIPS-tcps	32
4.1.1 Untersuchung der Reaktivität des TIPS-tcps	36
4.1.1.1 Photochemie	36
4.1.1.2 Diels-Alder-Reaktionen	48
4.1.1.3 Rechnungen zu den Diels-Alder-Versuchen	50
4.1.2 Syntheseveruche anderer Silylethynyl-tcp-Derivate	52
4.2 Syntheseveruche des TIPS-acps	66
4.3 Synthese des [4.4]pcps	69
4.3.1 Retrosynthese von [4.4]Paracyclophan	70
4.3.1.1 Synthese des Fragmentes 100	72
4.3.2 Versuche zur Ringschlussmetathese	74
4.3.3 Bromierung des [4.4]pcps	77
5. Zusammenfassung und Ausblick	85
6. Experimenteller Teil	87
6.1 Allgemeine Vorschriften und Methoden	87
6.2 Synthesevorschriften	88

1. Abkürzungsverzeichnis

acp	Anthracenophan
Å	Angström
ADMET	Acyclische-Dien-Metathese-Polymerisation
Äq	Äquivalente
BINOL	(1,10-Binaphthalin)-2,20-diol
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bu	Butyl
CM	Cross-Metathesis (dt. Kreuz-Metathese)
δ	chemische Verschiebung
d	day(s) (dt. Tage(n))
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
EI MS	electron impact mass spectrometry (dt. Elektronstoß-Ionisations-Massenspektrometrie)
EA	Ethylacetat
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (dt. und andere)
g	Gramm
S ₀	Grundzustand
S ₁	erster angeregter Grundzustand
h	hour(s) (dt. Stunde(n))
HRMS	High resolution mass spectrometry (dt. hochauflösende Massenspektrometrie)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (dt. höchstes besetztes Molekülorbital)
hz	Hertz (Hz)
Δ	Hitze
K	Kelvin
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (dt. niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)

1. Abkürzungsverzeichnis

LSM	Lösungsmittel
nm	Nanometer
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	nuclear magnetic resonance (dt. Kernspinresonanz)
MEG	Multiple exciton generation (dt. mehrfache Exzitonenerzeugung)
MPLC	Mitteldruckflüssigkeitschromatographie
<i>m</i>	<i>meta</i>
<i>m</i> -CPBA	Metachlorperbenzoic acid (dt. Metachlorperbenzoesäure)
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mmol	Millimol
m	Multiplett
mol	Mol
MS	Massenspektrometrie
μm	Mikrometer
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OFET	organic field effect transistor (dt. organische Feldeffekttransistoren)
OLED	organic light emitting diode (dt. organische Leuchtdiode)
<i>p</i>	<i>para</i>
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
[2.2]pcp	[2.2]Paracyclophan
ppm	parts per million
PhMgBr	Phenylmagnesiumbromid
Py	Pyridin
PMMA	Polymethylmethacrylat
rt	Raumtemperatur
ROMP	ring-opening metathesis polymerization (dt. Ring-öffnende Metathese-Polymerisation)
RCM	ring-closing metathesis (dt. Ring-Schluss-Metathese)
RCAM	ring-closing alkyne metathesis (dt. Ring-schließende-Alkin-Metathese)
F.P.	Schmelzpunkt

1. Abkürzungsverzeichnis

s	Singulett
SF	Singlet Fission
tc	Tetracen
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
TIPS	Triisopropylsilyl
T ₁	Triplett
tcp	Tetracenophan
UV	Ultraviolett
UV/Vis	ultraviolet-visible (dt. ultraviolett, sichtbar)

2. Einleitung

Der bekannteste Aromat ist das Benzol **1**, das im Jahre 1825 von Michael Faraday^[1] in geleerten Gasflaschen entdeckt wurde. Ein Aromat ist eine planare zyklische Verbindung mit einem konjugierten Elektronensystem. Die Summe der Elektronen in Aromaten folgt der sogenannten Hückel-Regel $4n+2$ ($n = 0,1,2, \dots$). Benzol besitzt sechs delokalisierte Elektronen ($n = 1$) und erfüllt somit die Hückel-Regel. Alle Kohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert mit gleichen Bindungslängen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen. Die delokalisierten Elektronen sind über die Resonanzstruktur (Abbildung 1) gut ersichtlich. Mesomere Grenzstrukturen verdeutlichen den Bindungslängencharakter, der sich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung bewegt.

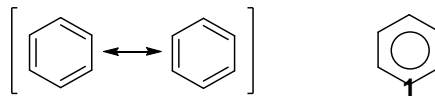


Abbildung 1: Links: Mesomere Grenzstrukturen, rechts: Resonanzstruktur des Benzols. Der eingezeichnete Kreis stellt das delokalisierte π -Elektronensextett dar.

In der Chemie hat es sich als praktischer erwiesen das Benzolmolekül mit klassischen Strichformeln zu zeichnen. Dadurch wird es einem ermöglicht, z. B. Mechanismen von Reaktionen vereinfachter und detaillierter wiederzugeben.

In polyzyklischen Aromaten sind mehrere Benzolringe linear oder auch gewinkelt anelliert. Wird Benzol mit einem weiteren Benzolring anelliert, erhält man Naphthalin. Naphthalin ist der einfachste polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoff (PAK), welcher in allerlei Bedarfsgegenständen^[2], von Badesandalen bis hin zu Gummistiefeln, Verwendung finden. Ferner finden PAKs Anwendung in der Entwicklung von Farbstoffen, fluoreszenzierenden und chemilumineszierenden Reagenzien und als Polymeradditive. Die Gruppe der PAKs umfasst eine Vielzahl unterschiedlichster Moleküle (Abbildung 2).

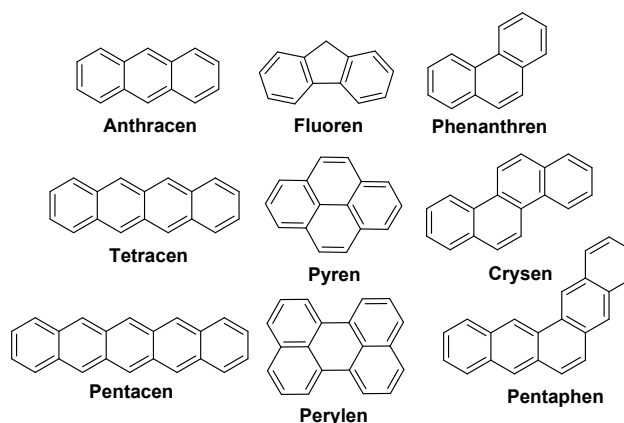


Abbildung 2: Beispiele für PAKs.

Bei PAKs ist es nicht mehr möglich jedem Ring ein vollständiges π -Elektronensextett zuzuordnen. Die Clar-Regel^[3] ermöglicht es zu ermitteln, wie energiearm ein Ringsystem ist und somit auch über die Stabilität eine Aussage treffen zu können. Je mehr unabhängige π -Elektronensextette mit klassischen Strichformeln formuliert werden können, umso energieärmer ist das Molekül. Aufgrund dessen ist Phenanthren, zwei unabhängige π -Elektronensextette, stabiler als Anthracen mit einem unabhängigen π -Elektronensextett.

Eine systematische Benennung der Grundringsysteme schlug Clar^[4] bereits im Jahre 1939 vor. Linear/gewinkelt anellierte Kohlenwasserstoffe sollten die Endung -acen/-aphen tragen. Beispielweise war für Anthracen der Name Triacen und Phenanthren Triphen vorgesehen, jedoch setzte sich diese Nomenklatur nicht durch.

Naphthalin und Anthracen können aus Steinkohleteer gewonnen werden und sind somit im großen Maßstab industriell leicht zugänglich. Tetracen ist ebenfalls aus Steinkohleteer isolierbar, jedoch wird es seit den angehenden 1870er Jahren vor allem synthetisch hergestellt. Roser^[5] synthetisierte Tetracen ausgehend von Bernsteinsäure und Phthalsäureanhydrid wohingegen Phthalsäureanhydrid und 1,5-Dihydroxynaphthalen von Bentley^[6] verwendet wurden.

Bei Anthracen kann eine photoinduzierte Dimerisierung beobachtet werden. Diese $[4\pi_s + 4\pi_s]$ -Cycloaddition lässt sich thermisch bei 280 °C umkehren, wodurch die beiden Anthracenmoleküle zurückgewonnen werden.^[7] Im Gegensatz dazu neigt Naphthalin zu keiner Dimerisierung. Die Struktur der Verbindung, die unter der Lichteinwirkung aus Anthracen entsteht, ähnelt einem Schmetterling und hat eine „double butterfly shape“^[8] (Abbildung 3).

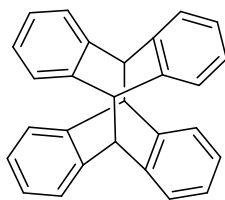


Abbildung 3: Schmetterlingsstruktur des Anthracen

Die Struktur des Dianthracens konnte erst 1955^[9] bestätigt werden. Erwähnenswert sind auch die beschriebenen *syn*- und *anti*-Formen des Ditetracens.^{[10][11]} Fritsche^[12] beschrieb 1867 das Ausbleichen einer orangenen Tetracenlösung und die Rückbildung im Dunkeln.

Die Dimerisierung von Pentacen lässt sich nicht leicht umkehren und die thermische Rückreaktion verläuft vermutlich über eine diradikalische Zwischenstufe.^[13]

Der Trend der Dimerisierung sowie auch die Oxidation durch Sauerstoff steigt mit zunehmender Anzahl an anellierten Ringen. Je länger Acene werden, umso unlöslicher und instabiler werden diese. Die Reaktivität der Acene nimmt mit zunehmender Anzahl kondensierter Ringe zu. Somit sind eine Charakterisierung und die Synthese höherer Homologe nicht ohne Weiteres möglich. So war es notwendig neue Strategien zu entwickeln, um höhere Homologe zu synthetisieren. Durch geeignete Substituenten an den reaktiven Stellen der Acene lassen sich Stabilität und Löslichkeit deutlich erhöhen.

Führend auf dem Gebiet der Acenforschung ist die Gruppe von J. E. Anthony^[14], die z. B. durch substituierte Triisopropylsilylethynyleinheiten an den reaktiven Positionen der Acene eine Stabilisierung erreichen konnten. Diese Moleküle waren gegenüber Dimerisierung und Sauerstoff nicht mehr so empfindlich. Es war nun auch möglich höhere Acene, wie das Nonacenderivat^[15] **2**, zu synthetisieren.

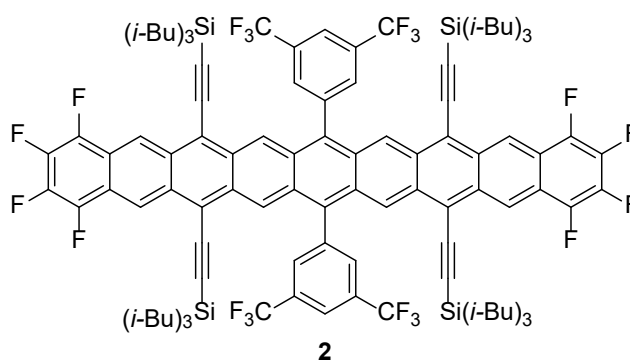


Abbildung 4: Nonacenderivat **2**.

Ein anderer Ansatz, um längere unsubstituierte Acene zu synthetisieren und zu charakterisieren, ist die Synthese in einer Polymermatrix. Mondal *et al.*^[16] erzeugten Hexacen durch photoinduzierte Decarbonylierung von 6,15-Dihydro-6,15-ethanohexacen-17,18-dion in einer Polymermatrix. Die starre Polymermatrix verhindert die Dimerisierung des erzeugten Hexacens und ermöglicht eine Stabilität von bis zu 12 h. Im Gegensatz dazu besitzt Heptacen eine vierstündige Stabilität.^[17] Im Jahr 2017 konnte Heptacen vollständig charakterisiert werden.^[18] In einer Argonmatrix wurden bei 30 K aus einer Vorstufe Octacen und Nonacen erzeugt und spektroskopisch untersucht.^[19] Decacen^[20] konnte hingegen auf einer Gold(111)-Oberfläche hergestellt werden, wobei die Vorstufe im Ultrahochvakuum auf die Oberfläche aufgetragen wird und bei 220 °C ausgeglüht wurde. Undecacen^[21] wurde wiederum in einem Polystyrolfilm bei 8 K hergestellt.

Aufgrund ihrer Eigenschaften finden Acene in der molekularen Elektronik Verwendung. Durch die Wahl geeigneter Substituenten lässt sich das Packungsmuster im Festkörper steuern. Die Farbe wird durch die Länge der Acene beeinflusst. Ein weiterer spannender Aspekt ist die HOMO-LUMO-Bandlücke, die mit steigender Länge der Acene^[21] sinkt. Anthracen, Tetracen und Pentacen sowie deren Derivate, finden in organischen Feldeffekttransistoren^{[22][23]} (OFET) und organischen Leuchtdioden^{[24][25]} Verwendung. Für einen guten Ladungstransport ist es bei OFETs zwingend erforderlich, dass die einzelnen Moleküle im Festkörper in einer bestimmten Art angeordnet sind. Zwischen den Molekülen sollte es zu einer guten π -Stapelung kommen, die einen guten intermolekularen Ladungstransport ermöglicht.^{[26][27]} Pentacen, ein guter *p*-Typ Halbleiter, kristallisiert im Packungsmuster des Fischgrätentyps^[28] (Abbildung 5). Ein *p*-Typ Halbleiter

2. Einleitung

transportiert Ladung in Form von Löchern besitzt mehr Löcher als Elektronen, besteht also größtenteils aus positiven Ladungsträgern.



Abbildung 5: Herringbone Packungsmuster von Pentacen im Festkörper. „Reprinted with permission from (A Road to Stable, Soluble, Easily Crystallized Pentacene Derivatives).

Copyright (2002) American Chemical Society.“

Dieses Packungsmuster (Abbildung 5) ist für einen guten Ladungstransport hinderlich. Durch Funktionalisierung mit Alkylsilylethynylsubstituenten konnte Anthony die π - π -Wechselwirkung durch entsprechende parallele oder versetzte Anordnung von Pentacenmolekülen (Abbildung 6) fördern.^[29]

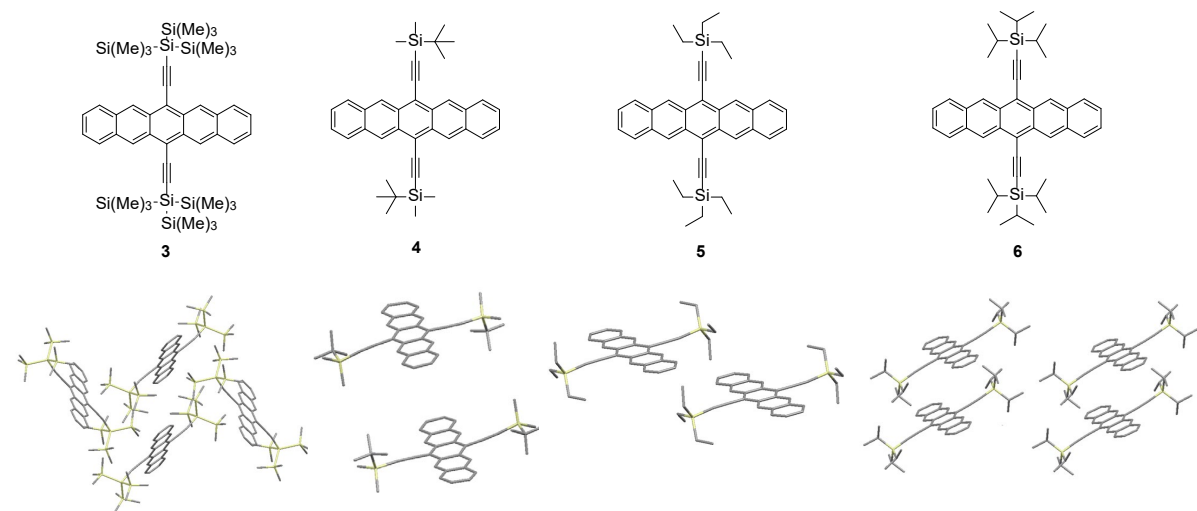


Abbildung 6: Unterschiedliche Kristallpackung verschiedener Alkylsubstituenten.

Der Trend der Entwicklung mobiler elektronischer Geräte zeigt seit Jahren in die Richtung dünner und flexibler Displays^[30]. Die ersten marktreifen Mobiltelefone wurden 2019 der breiten Öffentlichkeit vorgestellt.^[31] Die Fernsehhersteller übertreffen sich immer wieder aufs Neue mit noch dünneren Fernsehern. Neben siliziumbasierten Solarzellen wurden neue Materialien verwendet.^[32] Die Dünnschichtphotovoltaiktechnologie wird als Photovoltaik der zweiten Generation bezeichnet. Photovoltaiks der zweiten Generation, wie amorphes Silicium oder

2. Einleitung

Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS), holten in Bezug auf Leistung und Produktionstechnologie schnell auf.^[32] Pentacenderivate finden Verwendung in organischen Solarzellen.^[33] Die Erforschung von effizienten Solarzellen ist seit längerem ein wichtiges Forschungsgebiet.^[34] Die maximal theoretisch zu erreichende Effizienz einer Solarzelle ist durch die Shockley-Queisser-Grenze^[35] (33 %) gegeben. Die überschüssige Energie wird in der Solarzelle vor allem durch Wärmeabgabe verloren und kann somit nicht zur Ladungstrennung verwendet werden. Durch Verwendung von Solarzellen der 3. Generation kann die Shockley-Queisser-Grenze überschritten werden.^[36] Die 3. Generation weist eine höhere Leistung im Vergleich zu den beiden anderen Generationen auf. Die Dünnschichttechnologie der 2. Generation reduzierte die Materialkosten im Vergleich zu den hohen Kosten für Silikonwafer der 1. Generation. Solarzellen der 3. Generation ermöglichen eine kostengünstige Produktion und eine hohe Effizienz.

Ein anderer Ansatz besteht darin, die Energie, anstatt durch Wärmeabgabe zu verlieren, für die Anregung mehrerer Elektronen zu verwenden. Dieser Prozess wird als mehrfache Exzitonenerzeugung^[37] (MEG) bezeichnet.

Bei Singlet Fission (SF) handelt es sich um einen photophysikalischen Prozess, der die Umwandlung, ohne Änderung des Spins, eines angeregten Singulettzustands (S_1) mit einem Molekül im elektronischen Grundzustand (S_0) beschreibt. Diese Reaktion stellt einen Singulett Spin-korrelierten Triplettpaarzustand (Abbildung 7) her.^[38]

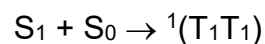


Abbildung 7: Spin-korrelierter Triplettpaarzustand mit Singulettkopplung.

Der Singulettzustände S_0 und S_1 werden im Falle zweier Monomere als (S_1) und (S_0), im Falle eines kovalenten Dimers als (S_1S_0), zusammengefasst. Die energetische Bedingung für SF ergibt sich aus der notwendigen Bedingung $E(S_1) \geq 2(T_1)$.^[39]

Bei SF handelt es sich um einen Spin-erlaubten Prozess, da es zu keiner Spinänderung kommt. Dies ist der grundlegendste Unterschied zur herkömmlichen Triplettbildung via Intersystem Crossing (ISC). ISC ist ein strahlungsfreier Übergang eines elektronischen Zustandes in einen anderen unterschiedlicher Spinmultiplizität.^[40]

Im Falle einer schwachen Kopplung zwischen den Triplettzuständen kann der ${}^1(T_1T_1)$ Zustand nachfolgend eine Spinvermischung mit dem Quintetttriplettzustand ${}^5(T_1T_1)$

eingehen und die Dekorrelation resultiert in zwei individuellen Triplettzuständen ($T_1 + T_1$) (Abbildung 8).^[41]

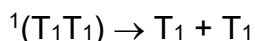


Abbildung 8: Dekorrelation des Tripletpaars.

Die Dekorrelation des Tripletpaars erfolgt im Falle einer Veränderung der Kopplung der Triplets entweder durch Triplettediffusion in ein Material oder durch eine strukturelle Veränderung in einem getrennten Dimer.^[41]

Bei SF wurden drei verschiedene Mechanismen beobachtet und sehr detailliert erforscht. Es wird zwischen dem „direct“, dem „charge hopping“ und „CT-mediated superexchange“ unterschieden.^[42]

Vorausgesetzt ist bei SF eine Effizienzgrenze der Shockley-Queisser-Grenze von ungefähr 50 %^[38].

Müller *et al.*^[43] untersuchten intramolekularen SF an phenylenverbrückten Tetracenen. Dabei verwendeten sie unterschiedliche Regioisomere (Abbildung 9). Die in para Position (**8** und **9**) verknüpften Dimere lieferten eine SF Ausbeute von 3 %, wohingegen beim metaverknüpften Dimer **7** keine Ausbeute bestimmt werden konnte.

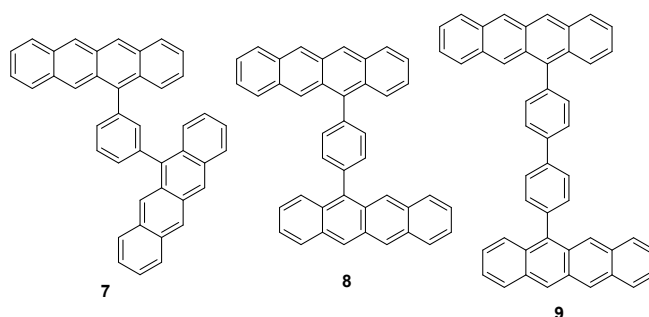


Abbildung 9: 3 Regioisomerdimere des Tetracenes.

Im Jahre 2013 wurde bei TIPS-Pentacen eine SF-Ausbeute von 200 % festgestellt.^[44] Zirzmeier *et al.*^[45] zeigten, dass TIPS-Pentacendimere Triplettquantenausbeuten von bis zu 156 % erreichen. Ihnen war es durch die unterschiedliche Anordnung der Pentaceneinheiten möglich Strukturparameter des intramolekularen SF zu untersuchen. Zwei Pentacenchromophore wurden durch einen Xanthenlinker in eine starre Anordnung gebracht und durch die starke Überlappung der Pentacene konnte man den reinen Singulettzustand nicht mehr spektral auflösen.^[46]

Phane werden im Kapitel 3.1 genauer und ausführlicher behandelt. Enthält ein zyklisches System als Teil seiner Ringstruktur einen oder mehrere aromatische Einheiten wird es als „Cyclophan“ bezeichnet. Dieser Begriff ist weitreichend und umfasst eine Vielzahl an Molekülen. In dieser Arbeit obliegt das Augenmerk auf Paracyclophanen. Cyclophane können in $[n]$ Orthocyclophane **10**, $[n]$ Metacyclophane **11** und $[n]$ Paracyclophane **12** eingeteilt werden (Abbildung 10).

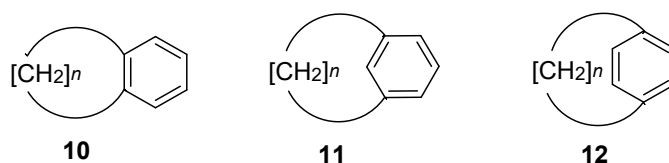


Abbildung 10: $[n]$ Orthocyclophane **10**, $[n]$ Metacyclophane **11** und $[n]$ Paracyclophane **12**.

Die Position, an der die Kette am aromatischen Ring sitzt, wird durch die Vorsilbe (z. B. ortho) angegeben und durch n ist die Kettenlänge festgelegt. Der aromatische Ring kann Heteroatome, oftmals Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, beinhalten, wodurch das Phan als Heterophan gekennzeichnet wird. Befindet sich ebenfalls ein Heteroatom in der Kette so handelt es sich um ein Hetero-heteraphan. Der aromatische Ring sorgt für Starrheit und die aliphatische Kette im Gegensatz dazu für Flexibilität.

$[2.2]$ Paracyclophan wurde zuerst von Brown und Farthing isoliert.^[47] Anders als zu erwarten wäre, sind die beiden Benzolringe nicht parallel zueinander angeordnet. Die Kohlenstoffatome des Ringes, die mit der Ethylenbrücke verknüpft sind, neigen sich aus der Ebene um 12.6° heraus. Es entsteht eine Wannenkonformation, wodurch das Molekül sehr gespannt ist. Der Abstand der restlichen vier Kohlenstoffatome zueinander beträgt $3.09 \text{ \AA}$ (Abbildung 11) und ist deutlich geringer als der Abstand in Graphit mit $3.35 \text{ \AA}$.

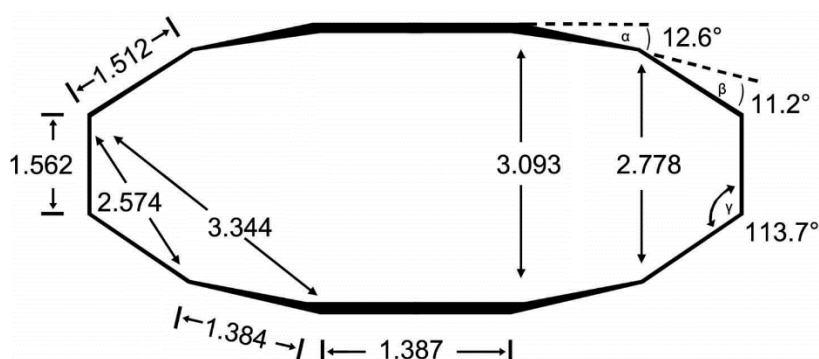


Abbildung 11: Bindungsabstände und Winkel im $[2.2]$ Paracyclophan.^[48]

Die zwei aromatischen Systeme überlappen somit stark. Der Abstand zwischen den beiden Methylenbrücken beträgt 1.56 Å und ist somit länger als der einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung mit 1.54 Å^[49]. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich die beiden Elektronenwolken der aromatischen Ringe abstoßen.

In der Natur kommt das Cyclophangerüst sehr verbreitet vor. Es dient als Strukturgerüst in vielen biologisch aktiven Verbindungen wie z. B. dem Nostocyclin A, einer Verbindung mit antimikrobieller Aktivität.^[50] Cyclophane finden ebenfalls in der Forschung, wie z. B. in der Katalyse^[51], in der supramolekularen Chemie^[52] oder als Pharmazeutika^[53], Verwendung.

Enthält ein aromatischer Ring einen Substituenten, so zeigt das Cyclophan planare Chiralität^[54]. Das bekannteste Beispiel eines chiral planaren [2.2]Paracyclophans ist das 4,12-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan^[55]. [2.2]PHANEPHOS kann als Ligand in der Rhodium-katalysierten Synthese für Hydrierungen verwendet werden. Strukturell weist dieses große Ähnlichkeit zum BINAP-Liganden^[56] auf.

Ein anderer bekannter Ligand der asymmetrischen Synthese ist BINOL.^[57] Das phanbasierte Analogon zu BINOL wurde von Braddock *et al.*^[58] entwickelt. PHANOL wurde als Katalysator in Diels-Alder-Reaktionen von α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen mit Cyclopentadien eingesetzt.^[59] Braddock *et al.* konnten eine dreißigfache Geschwindigkeitszunahme beobachten. Es zeigte sich jedoch nur eine minimale Enantioselektivität.

Durch den geringeren Abstand der beiden aromatischen Ringe im Vergleich zum Graphen, dessen Abstand den Idealabstand zwischen zwei aromatischen Ringen widerspiegelt, kann man spannende elektronische Eigenschaften vermuten.

In einem molekularen Draht, bestehend aus einem Zinkporphyrin, einem Fulleren und einem PCP-Linker, wurde der Elektronentransfer untersucht.^[60] Die Elektronen werden vom Zinkporphyrin über den Linker, einem [2.2]Paracyclophan- basierten konjugierten System unterschiedlicher Länge, zum Akzeptor, dem Fulleren, übertragen. Rechnungen lassen vermuten, dass der Ladungstransfer durch den Linker vermittelt wird. Photophysikalische Experimente belegten die Rechnungen und zeigten, dass die Brücke in der Lage war Löcher anzunehmen und Elektronen bereitzustellen. Der Ladungstransport erfolgt zunächst vom Fulleren auf den Linker und dann vom Linker auf das Zinkporphyrin. Solche molekularen Drähte könnten in der molekularen Elektronik eingesetzt werden.

3. Theoretischer Teil

3.1 Phane

Als Phane werden verbrückte aromatische Verbindungen bezeichnet, die mindestens eine aromatische Einheit und eine Brücke besitzen (Abbildung 11).^[61] Es gibt verschiedene Arten von Phanen - im Rahmen dieser Arbeit geht es um Cyclophane. Der Begriff CYCLOPHAN setzt sich aus den Wortstücken CYCLO, PHenyl und AlKAN zusammen. Die Nomenklatur der aliphatischen Brückenatome erfolgt nach den IUPAC-Regeln. In eckigen Klammern wird die Anzahl der Brückenatome zwischen den aromatischen Kernen geschrieben.^[62] Die Position der Alkylbrücken wird über die Begriffe *meta* und *para*^[63] definiert (Abbildung 12).

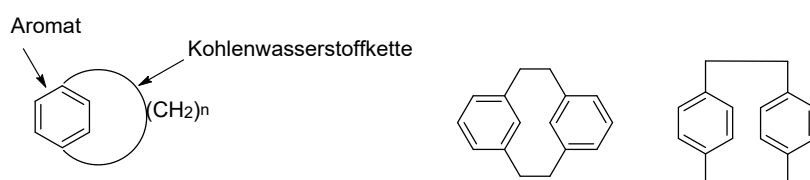


Abbildung 12: Aufbau Cyclophan, Beispiel Meta- und Paracyclophan.

Es gibt eine Reihe von Synthesemöglichkeiten^[64], um [2.2]Paracyclophane zu funktionalisieren. Die Funktionalisierung erfolgt am Aromaten wesentlich leichter als an der Brücke. Für planare chirale [2.2]Paracyclophane gibt es verschiedene Verwendungsmöglichkeiten, von Katalysatoren bis hin zu Templaten in der stereoselektiven Synthese. Auf beide Punkte wird an dieser Stelle nicht näher eingegangen.

3.1.1 Paracyclophane

3.1.2 [2.2]Paracyclophan

Im Jahre 1949 entdeckten Brown und Farthing [2.2]Paracyclophan als Pyrolyseprodukt des *p*-Xylols.^[47] Sie schlugen als Trivialnamen Di-*p*-xylylen vor. Die Struktur wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Aus dieser gehen

interessante Eigenschaften des Moleküls, wie leicht gebogene Benzolringe, hervor.^[47] Die Szwarc-Pyrolyse liefert, ausgehend von *p*-Xylol über 1,4-Dimethyl-2,4-cyclohexadien, [2.2]Paracyclophan (Abbildung 13).^[65]

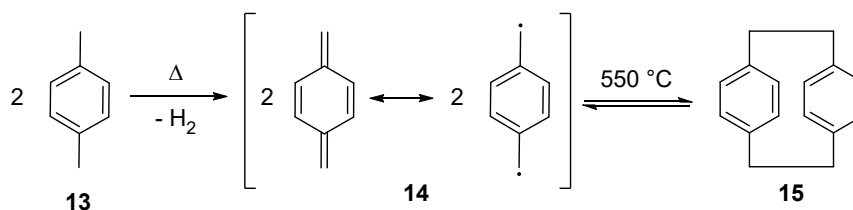


Abbildung 13: Darstellung des [2.2]Paracyclophans.

Brown und Farthing vermuteten, dass das gespannte Ringsystem nur unter drastischen Pyrolysebedingungen und niedrigen Drücken gebildet wird.^[47] Cram und Steinberg berichteten 1951 zuerst von der gezielten Synthese des [2.2]Paracyclophans. Der Name wurde von beiden erstmalig vorgeschlagen. Die Brommethylierung der Verbindung **16** erfolgte mit Paraformaldehyd und 48 % HBr in Essigsäure. Der Brückenschluss der endständigen Methyleneinheiten erfolgte über eine intramolekulare Wurtz-Reaktion von 1,2-Bis-(4-brommethylphenyl)ethan (Abbildung 14).^[63]

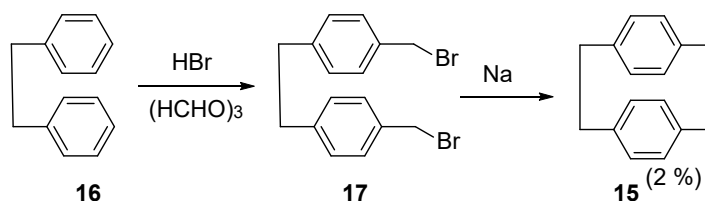


Abbildung 14: Intramolekulare Cyclisierung.

Die geringe Ausbeute von nur 2 % lässt sich auf Nebenreaktionen, wie Reduktion und Polymerisation, zurückführen. Die Synthese kann über eine Dimerisierung nach Winberg (Abbildung 15) mit einer Ausbeute von 10 % erfolgen. Über eine 1,6-Hofmann-Eliminierung wird aus **19** das Intermediat **14** gebildet, welches zum Produkt **15** dimerisiert.^[66] Wong *et al.*^[67] beschrieben eine Ausbeute von 20 %.

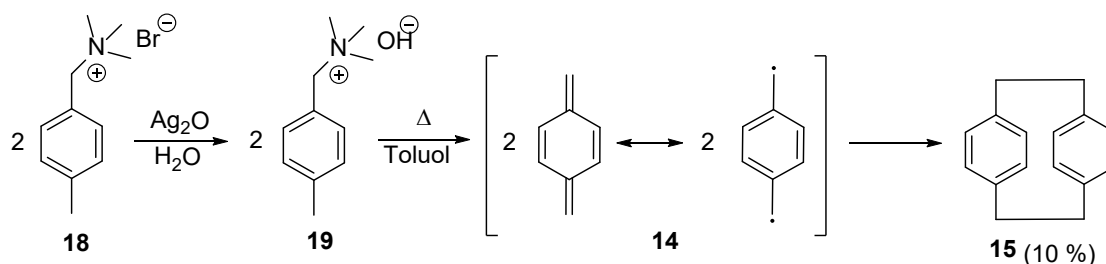


Abbildung 15: Winberg-Dimerisierung.

Um [2.2]Paracyclophane herzustellen, kann die lichtinduzierte Abspaltung (engl. photoextrusion) von Kohlenstoffdioxid aus cyclischen Diestern verwendet werden.^{[68][69]} Eine weitere Möglichkeit zur Synthese des [2.2]Paracyclophans entwickelten Shinmyozu *et al.*^[70]. Eine hochverdünnte Lösung ($\leq 10^{-4}$ M) von [3.3]Paracyclophan-2,11-dion wird mit einer 400-W-Quecksilberhochdrucklampe in einem inerten Medium bestrahlt. Bei einer Belichtungszeit von vier Stunden konnte für das [2.2]Paracyclophan eine Ausbeute von 97 % erreicht werden.

Beim [2.2]Paracyclophan befinden sich die Benzolringe, welche normalerweise planar sind, in einer gekrümmten Wannenkonformation. Die p-Orbitale überlappen geringer, was sich in einer veränderten Reaktivität widerspiegelt. Das Buch „Cyclophan-Chemie“ von F. Vögtle^[71] beschreibt detailliert verschiedenste Synthesemöglichkeiten und gibt einen Überblick über Eigenschaften von Phanen. Die hervorzuhebenden Eigenschaften des [2.2]Paracyclophans sind die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden aromatischen Systemen und die Deformation der Benzolringe. Beide bewirken verschiedene Effekte, wie z. B. syn-Additionen an den aliphatischen Brücken und transannular dirigierende Effekte bei der elektrophilen Zweitsubstitution.^[71]

Der Abstand der beiden Kohlenstoffatome, an denen sich die Ethylenbrücke befindet, ist mit 2.83 Å kürzer als der Abstand der Nachbaratome mit 3.09 Å (Abbildung 16). Eine Rotation der Ringe ist somit nicht möglich. Die parallel liegenden Benzolringe sind um 6° gegeneinander verdreht und sind somit in Deckung zu bringen.^[63]

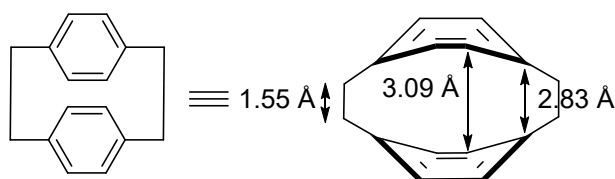


Abbildung 16: Bindungslänge und Abstände des [2.2]Paracyclophans in Å.

3.1.3 [3.3]Paracyclophan

[3.3]Paracyclophan unterscheidet sich in der Anzahl der Brückenkohlenstoffatome vom [2.2]Paracyclophan. Cram *et al.* berichteten 1954 zuerst von der Synthese des [3.3]Paracyclophans.^[72] Dieses besitzt einen kurzen Abstand beider parallel liegender Benzolringe und besitzt eine nicht so starke Ringspannung.^[73] Das Molekül lässt sich über eine Ringerweiterung^[74], ausgehend vom [2.2]Paracyclophan, oder über eine 1,8-Cycloaddition^[75] synthetisieren. Als nützlich hat sich der Syntheseweg über Sulfonpyrolyse erwiesen^{[76][77]} Diese lässt sich problemlos vom [2.2]- auf das [3.3]Paracyclophan übertragen.^{[78][79]} Hierbei wird unter inerter Atmosphäre zu einer ethanolischen Kaliumhydroxidlösung die entsprechende Menge an α,α' -Dichlor-*p*-xylol und *p*-Xylol- α,α' -dithiol, beide in Benzol gelöst, hinzugegeben, wobei unter hoher Verdünnung gearbeitet werden muss. Das entstehende 2,13-Dithio[4.4]paracyclophan kann mit *m*-Chlorperbenzoesäure in einer Ausbeute von 95 % oxidiert werden. Die Pyrolyse erfolgt in 100 mg-Ansätzen und mit Ausbeuten von 75 %.

Im Vergleich zu [3.3]Paracyclophanen weisen [2.2]Paracyclophane, durch eine erhöhte transannulare Wechselwirkung der π -Elektronen, eine Verbreiterung der Absorptionsbanden und eine Rotverschiebung im Absorptionsspektrum auf.^[72] Die Wechselwirkung lässt sich auch auf die Überlappungsform der Benzolringe zurückführen. Die Benzolringe des [2.2]Paracyclophans sind deckungsgleich^[80], wohingegen die des [3.3]Paracyclophans leicht verschoben sind und dadurch der $p\pi$ - $p\pi$ -Überlapp abnimmt.^[73]

3.1.4 [4.4]Paracyclophan

Die beiden Benzolringe in [4.4]Paracyclophan^[66] liegen parallel^[81] und stehen nicht komplett ekliptisch zueinander.^[82] Hinweise legen nahe, dass die beiden Ringe im [4.4]Paracyclophan bei Raumtemperatur rotieren könnten.^[83] [4.4]Paracyclophane können analog zu dem im Abschnitt 3.1.3 vorgestellten Weg der Gasphasenpyrolyse aus dem entsprechenden Disulfon synthetisiert werden.^[78] Des Weiteren kann die [2+2]Photocycloaddition als Alternative zu den oben beschriebenen Synthesen herangezogen werden. Nishimura *et al.*^{[84][85]} berichteten von der erfolgreichen

Synthese verschiedener Cyclophansysteme. Unter Inertatmosphäre belichteten sie α,ω -Di(*m*-vinylphenyl)alkane unterschiedlichster Kettenlänge mit einer 400-W-Quecksilberhochdrucklampe. Die Konzentration der eingesetzten Lösung betrug 5.7 mM.^[84] Besitzt das Monomer eine Kettenlänge mit $n \leq 5$, kann der Umsatz bei der Photocycloaddition durch Zusatz von *p*-Dicyanobenzol gesteigert werden.^[84]

Die Birch-Reduktion^[86] ermöglicht die Umwandlung von 1,2-Ethano[2.4]cyclophan **19** zum [4.4]Paracyclophan ([4.4]pcp). Bei -60 °C wird die entsprechende Menge Ammoniak verflüssigt und in diesem Natrium aufgelöst. Es bildet sich die charakteristische tiefblaue Farbe der solvatisierten Elektronen des Natriums. Zu dieser Lösung gibt man ein Gemisch aus **19** und Ethanol in Tetrahydrofuran hinzu. Das Verschwinden der blauen Farbe deutet den Abschluss der Reaktion an.

Die Birchreduktion läuft in mehreren Schritten ab (Abbildung 17). Zu Beginn wird durch die Aufnahme eines Elektrons das Radikalanion **20** erzeugt. Die Protonierung dessen erfolgt durch ein Proton des Ethanols zu **21**. Es folgen weiter die Aufnahme je eines Elektrons und Protons, was schlussendlich in der Bildung des gewünschten [4.4]pcp **24** resultiert.

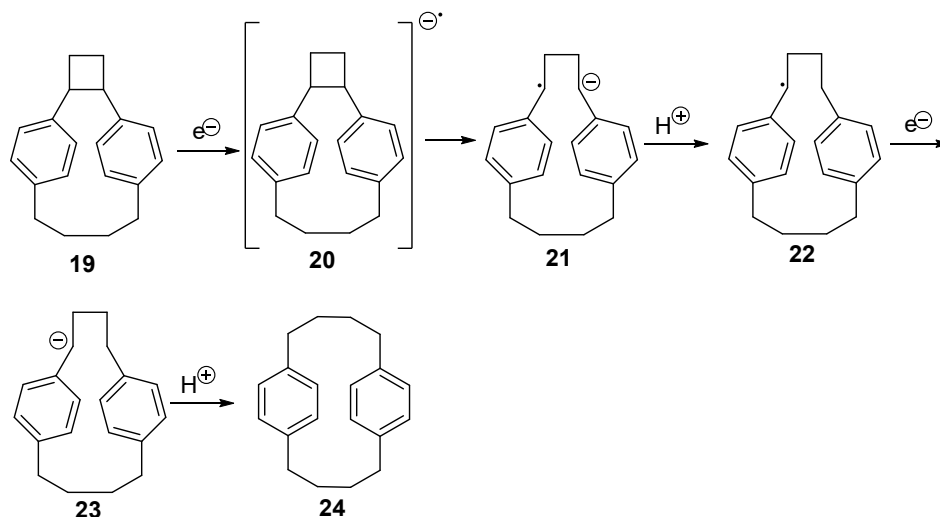


Abbildung 17: Birch-Reduktion von 1,2-Ethano[2.4]cyclophans **19**.^[87]

3.2 Ringschlussmetathesereaktion

Neben den gängigen Methoden wie der Grignardreaktion, Aldolkondensation oder Diels-Alder-Reaktion, die lange Zeit zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen verwendet wurden, etablierten sich seit den 1990er Jahren neue

metallkatalysierte Reaktionen. Die palladiumkatalysierten Kohlenstoffkupplungsreaktionen^{[88]-[91]} dienen zum Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen zwischen sp^2 - sp^2 - und sp - sp^2 -Kohlenstoffzentren. Der Vorteil dieser Reaktionen ist die Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen im Molekül und die Variabilität der zu verknüpfenden Atome. Neben diesen Reaktionen sind Metathesereaktionen in der organischen Synthesechemie von besonderer Wichtigkeit. Bei der Reaktion erfolgt formal ein Austausch der Substituenten an Doppelbindungen (Abbildung 18).



Abbildung 18: Darstellung einer allgemeinen Metathesereaktion.

Durch die Entwicklung geeigneter Katalysatoren (Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, gegenüber Wasser und Sauerstoff stabil) ist es möglich, Metathesereaktionen in den verschiedensten Bereichen der organischen Synthese einzusetzen.

Eine Übersicht über die verschiedenen Metathesereaktionen ist in Abbildung 19^{[92][93]} zu sehen.

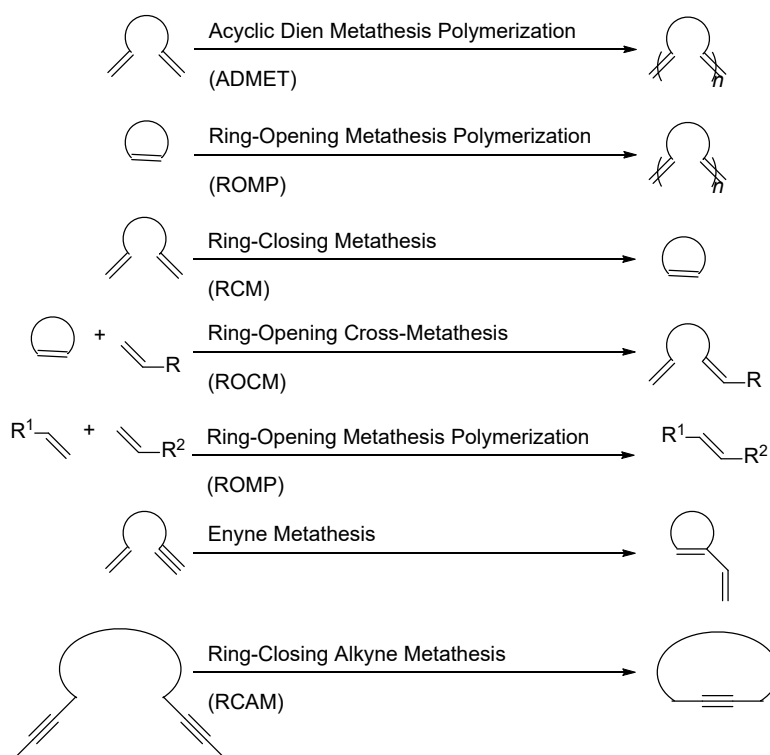


Abbildung 19: Übersicht über die verschiedenen Metathesereaktionen.

Bei der Acyclischen-Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) wird das Polymer anhand acyclischer Diene gebildet. Handelt es sich um eine Reaktion, bei der es zu einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsöffnung kommt, spricht man von einer Ring-öffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP), andersherum von einer Ring-Schluss-Metathese (RCM). Als Cross-Metathesis (CM), Kreuz-Metathese, bezeichnet man die Reaktion zweier unterschiedlicher Olefine, während die Reaktion, die zur Bildung eines 1,3-Diens, ausgehend von einem Enin, führt, als Enin-Metathese bezeichnet wird. Bei der Ring-schließenden-Alkin-Metathese (RCAM) werden zwei acyclische Alkine zu cyclischen Alkinen umgesetzt.

Die besondere Bedeutung der Olefinmetathese für die Synthesechemie wurde im Jahre 2005 mit der Nobelpreisverleihung für Chemie an Y. Chauvin^[94], R. H. Grubbs^[95] und R. R. Schrock^[96] hervorgehoben.

Hauptsächlich zur Synthese von Makrozyklen findet die Ringschlussmetathese Anwendung in der organischen Chemie. Als Beispiel kann hier die Synthese des Naturstoffes (+)-Salicylihalamid A von De Brabander *et al.*^{[97][98]} angeführt werden. In der Naturstoffsynthese gibt es zwar Methoden, wie die Acetalbildung oder Esterknüpfung, um Makrozyklen aufzubauen, diese Methoden erweisen sich aber durch die Verwendung von Schutzgruppen als umständlich, wohingegen moderne Methoden wie die RCM sich als die eleganteren herauskristallisiert haben, um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu knüpfen. Der Hauptgrund ist die Toleranz funktioneller ungeschützter Gruppen im Substrat.

Anhand des Grubbs-Hoveyda-Katalysators soll in einem Beispiel der Mechanismus beschrieben werden (Abbildung 20^[99]).

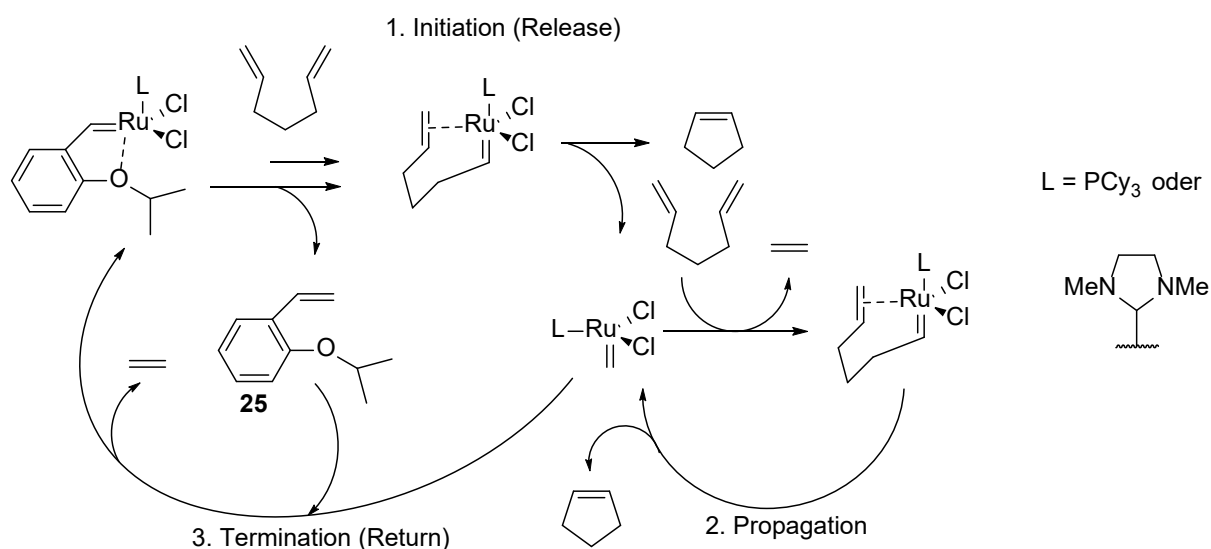


Abbildung 20: Vermuteter release/return-Mechanismus des Ru-Komplexes.

Bei der Initiierung des Komplexes wird vermutet, dass die Ruthenium-Sauerstoff-Koordination gelöst wird, um für das Substrat eine freie Koordinationsstelle zu erhalten.^[99] Der Schritt, der zur Freisetzung des Liganden **25** führt, wird als Release bezeichnet. Nach abgeschlossener Katalyse erfolgt eine Regeneration des Komplexes.^[100] Der letzte Schritt (Return) ist die Regeneration des Komplexes durch die Rückkehr des Liganden **25**.

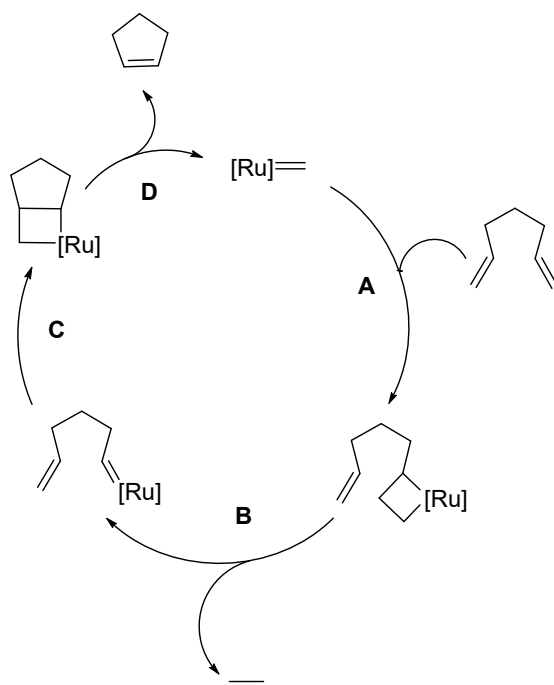


Abbildung 21: Mechanismus der RCM, [Ru] eingesetzter Rutheniumkomplex.

Zu Beginn reagiert der Katalysator mit dem Olefin (Abbildung 21). Der Ligand wird abgespalten und es entsteht durch [2+2]-Cycloaddition das Metallcyclobutan (**A**). Der Alkydenligand (Styrol) wird in der [2+2]-Cycloreversion (**B**) als terminales Olefin abgespalten. Eine [2+2]-Cycloaddition (**C**) bildet erneut ein Metallcyclobutan und eine anschließende [2+2]-Cycloreversion (**D**) bildet die katalytisch aktive Spezies $[M]=$ und das zyklische Cylopenten.^[101] Als leichtflüchtiges Gas verschiebt das Nebenprodukt Ethen das Gleichgewicht auf die Produktseite und sorgt so für eine Erhöhung des cyclischen Produkts.

3.3 Naphthalenophan

Die Grundbausteine sind zwei bicyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Naphthalene, welche über zwei Ethylbrücken miteinander verknüpft sind. Im Vergleich zu [2.2]pcp besitzen Naphthalenophane ein erweitertes aromatisches Ringsystem. Bei [2.2]Naphthalenophanen gibt es das *syn*- und *anti*-Isomer. Die aromatischen Ringe stehen in der *trans*-Konfiguration **28** parallel, wohingegen es bei der *syn*-Konfiguration zu einer leichten Verdrehung kommt. Dies wurde durch Röntgenstrukturanalyse beschrieben.^[102] Der synthetische Zugang (Abbildung 22) zu dieser Verbindungsklasse gelang 1963 Cram *et al.*^[103] durch eine Eliminierungs-Cycloadditionsreaktion mit 4-Methyl-1-naphthalenrimethylammoniumhydroxid **26** als Startmaterial.

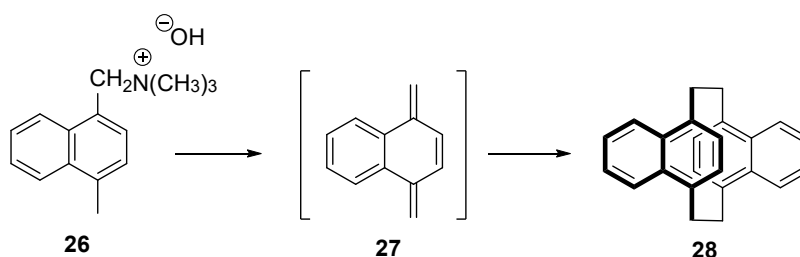


Abbildung 22: Synthese des *anti*-[2.2]Paracyclonaphthalenophan **28**.

Die Synthese des *anti*-[2.2]Paracyclonaphthalenophan **28** verläuft über eine 1,6-Eliminierungsreaktion mit anschließender Dimerisierung der *p*-Xylen-Zwischenstufe **27** zu **28**. Die geringe Ausbeute von 3 %^[103] konnte auf 90 %^[104] gesteigert werden. 1,4-Dihydroxynaphthalen-1,4-dimethylester **29** (Abbildung 23) wurde mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol **30** reduziert und mit *p*-Toluolsulfonsäure

in das Tosylat **31** überführt. Der letzte Schritt ist die Solvolyse von **31** in kochendem Pyridin.

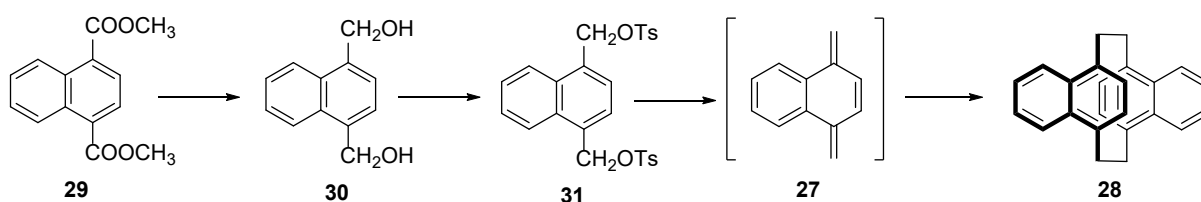


Abbildung 23: Synthese des *anti*-[2.2]Paracyclonaphthalens **28**.

Eine weitere Möglichkeit (Abbildung 24) zur Synthese des *anti*-[2.2]Paracyclonaphthalens **28** startet mit dem kommerziell erhältlichen [2.2]pcp. Dieses wird durch katalytische Mengen an Iod in Brom zum [2.2]Tetrabromparacyclophan^[105] bromiert. Die reaktive Arinspezies wird bei tiefen Temperaturen durch Zugabe von *n*-BuLi erzeugt und in einer Abfangreaktion mit Furan in **33** überführt. Die Verwendung des niedervalenten Titanreagenz ermöglichte eine reduktive Desoxygenierung von **33** zu **28** in einer Ausbeute von 69 %^[105].

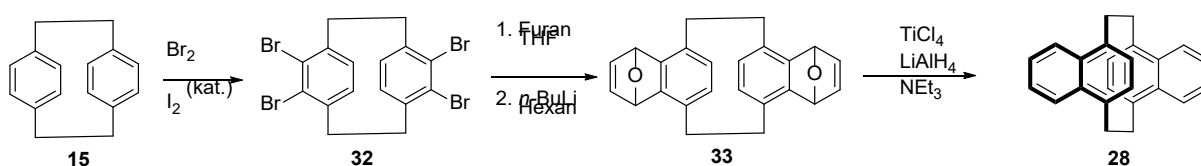


Abbildung 24: Alternative Synthese ausgehend von [2.2]pcp **15**.^[105]

3.4 Anthracenophan

Synthetisch erfolgreich konnte *anti*-[2.2](1,4)Anthracenophan^{[106][107]} **38** (Abbildung 25) ausgehend von 1-Ethylcarboxyl-4-methylantracen **34** hergestellt werden. Durch Lithiumaluminiumhydrid wird der Ethylester **34** zum Diol reduziert, welcher ohne Aufreinigung durch Phosphortribromid in das Bromid **35** überführt wird. Die folgenden Reaktionsschritte verlaufen analog zu bereits erläuterten Synthesen aus vorherigen Kapiteln und werden an dieser Stelle nicht weiter behandelt.

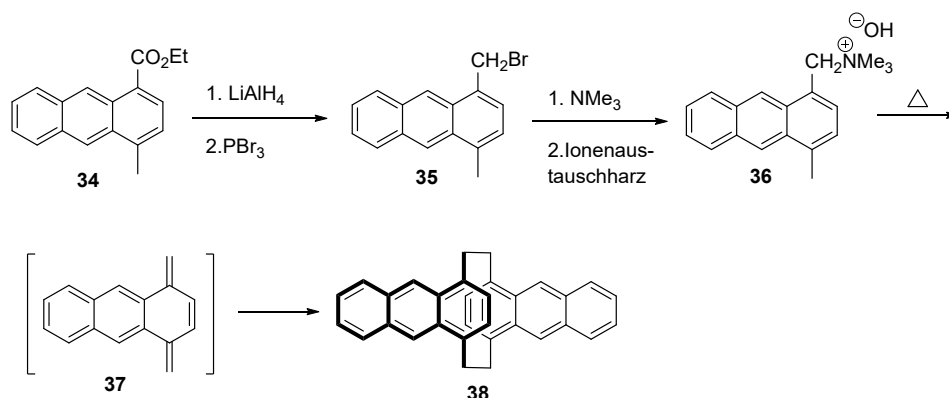


Abbildung 25: Synthese des *anti*-[2.2](1,4)Anthracenophans **38**.

Bei der Synthese entstand neben dem *anti*-Isomer in einer Ausbeute von 14 %^[106] auch das Photodimerisierungsprodukt **39** (Abbildung 26) in einer Ausbeute von 0.46 %^[106]. Diese Dimerisierung durch UV-Strahlung ist vor allem bei Anthracen^[108] bestens bekannt. Erhitzt man **39** bei 220 °C, ermöglicht dies die Umwandlung zum *cis*-Isomer **40**. Diese Reaktion ist reversibel und durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 374 nm lässt sich **40** in das Dimerisierungsprodukt **39** überführen. Thermische Energie (> 240 °C) ermöglicht die Umwandlung von **40** zum *anti*-Isomer **38**. **40** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen^[109] und spektroskopisch untersucht^[110].

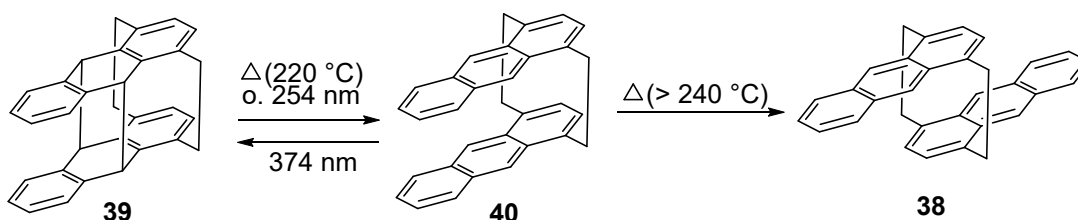


Abbildung 26: Umwandlung *syn*- **40** zu *anti*- **38** und *syn*- **40** zu Dimerisierungsprodukt **39**.^{[107][109]}

3.5 Höherwertige Phane

Wie sich bei den Acenen gezeigt hat, sinkt die Löslichkeit in organischen Lösemitteln mit steigender Anzahl aromatischer Einheiten. Während Naphthalin und Anthracen eine geringe Löslichkeit in organischen Lösemitteln besitzen, sind Tetracen und Pentacen wenig bzw. schwerlöslich. Die Löslichkeit von Tetracen und Pentacen konnte z. B. durch Funktionalisierung (Abbildung 27) mit Triisopropylsilyl-acetylen^{[111]-[114]} erhöht werden und dies ermöglichte das Studium der Eigenschaften

und die Untersuchung etwaiger möglicher Anwendungen in diversen Bereichen zu untersuchen.

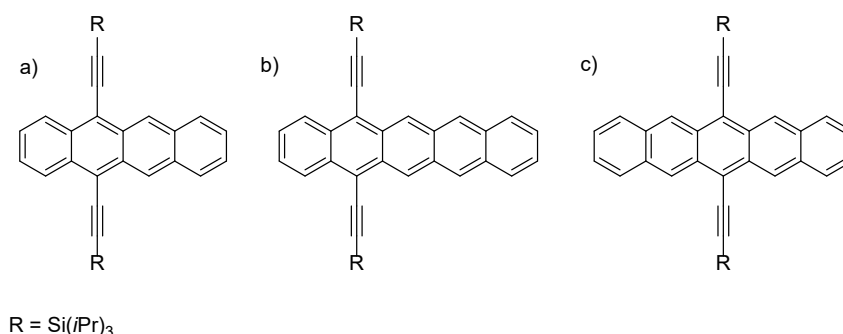


Abbildung 27: Substituiertes Tetracen^[111] a) und substituierte Pentacene^{[112]-[114]} b, c.

Dieser Sachverhalt findet sich auch bei Paracyclophanen wieder. Das einfachste Paracyclophan, [2.2]pcp besitzt eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösemitteln, wohingegen [2.2]Paracyclonaphthalen^[115] in vielen sehr schwer löslich ist. Bis zum heutigen Tage gibt es kein [2.2]Paracyclotetracenophan.

Acene neigen zur Photodimerisierung und in Gegenwart von Singulett-Sauerstoff zur Endoperoxidbildung. Dies sind die hauptsächlichen Zersetzungswege vieler Acene. Zur Erhöhung der Stabilität von Acenderivaten gibt es eine Reihe von Substitutionsstrategien. Beginnend mit der Substitution durch Halogene^[109], über sterisch anspruchsvolle Arene^[110] bis hin zu obig genannten Ethinylsubstituenten, wobei letztere sich wohl zu den weitverbreitetsten^{[118]-[120]} entwickelt haben. Anzumerken sei an dieser Stelle, dass z. B. bei silylethinylsubstituiertem Hexacen^[121] als Hauptgrund der Zersetzung die Dimerisierung erwiesen hat und nicht die Photooxidation. Für den breiten Anwendungsbereich der Acene in unterschiedlichsten Bereichen ist es zwingend notwendig eine höhere Stabilität gegenüber Oxidation zu erreichen. Die TIPS-Ethinyl-Gruppen^[122] scheinen sich, gegenüber Methyl-/Phenyl-, als geeigneter Kandidat herausgestellt zu haben. Für ein tieferes Verständnis des Mechanismus sei auf das Paper von Fudickar^[122] verwiesen, das ausführlich auf der Bildung der Endoperoxide und deren Zersetzung eingeht.

Bula *et al.*^[123] war es 2013 durch den Einsatz von vier Triisopropylsilylethinylsubstituenten möglich [2.2]Pentacenophan herzustellen. Diese Verbindung wurde in Anbetracht der Möglichkeit den Ladungstransfer zu

untersuchen und der Interaktion beider Pentacenchromophore als interessantes Modellsystem betrachtet.^[123]

Um das Problem der Trennung des *syn*- und *anti*-Isomers zu vermeiden wurde die Synthese ausgehend vom Tetrabrom[2.2]paracyclophan gestartet. Der Einsatz des *cis*-Isomers **32**^[124], welches durch Bromierung von **15** mit katalytischen Mengen Iod^[125] synthetisiert wurde, ermöglichte den gezielten Aufbau des *anti*-[2.2]TIPS-Pentacenophans (Abbildung 28). Bei -40 °C wurde aus dem 4,5,12,13-Tetrabrom-[2.2]paracyclophan **32** durch Zugabe von Butyllithium die reaktive Arinspezies generiert, welche in einer Diels-Alder-Reaktion mit Furan zum Stereoisomerengemisch **33**^[124] reagiert. Für den nächsten Reaktionsschritt ist die Aufreinigung der Isomere (*syn,syn* und *syn,anti*) **33** nicht erforderlich. In einer Retro-Diels-Alder-Reaktion wird zuerst **33** in das reaktive Isobenzofuran durch den Einsatz von 3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazin überführt und im Anschluss erfolgt durch die Verwendung von 1,4-Anthrachinon die Synthese des Chinons **41**. Im weiteren Reaktionsverlauf wurde die Verbindung unter basischen Bedingungen dehydratisiert und durch lithiiertes Triisopropylsilylacetylid zum Diol umgesetzt. Die Reduktion zum Zielmolekül **43** erfolgte in einer Ausbeute von 37 %.

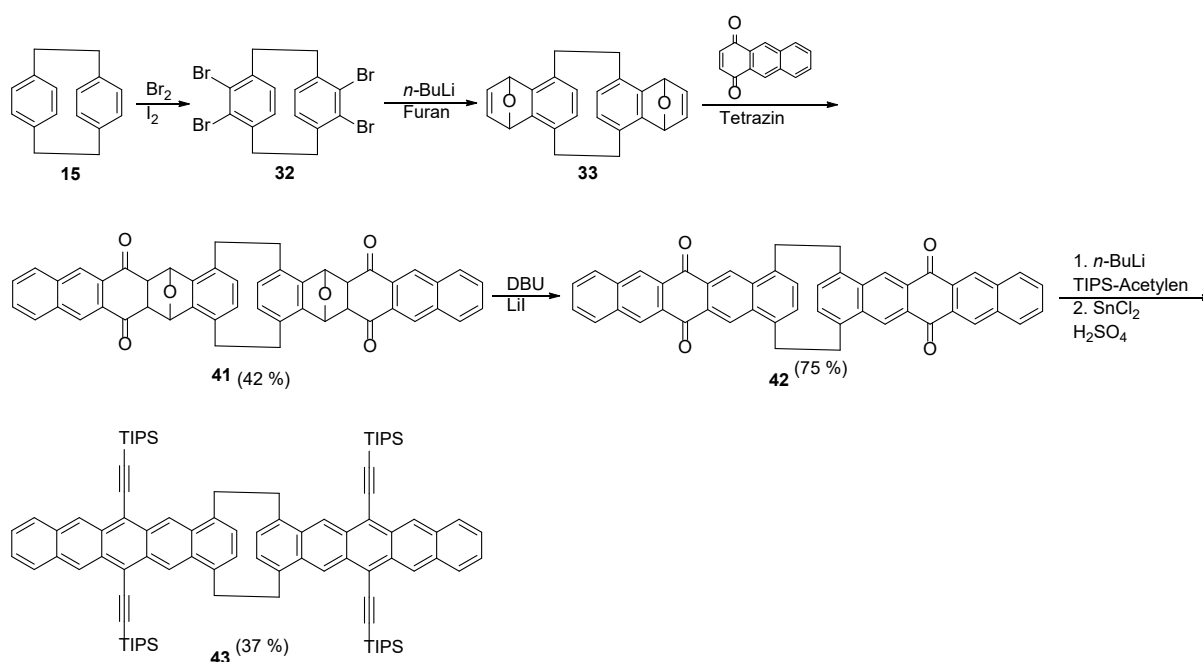


Abbildung 28: Synthese des *anti*-[2.2]pentacenophans **43**.^[123]

[2.2]Paracyclophansysteme finden Anwendung in der organischen Photovoltaik^{[126][127]} und für TADF^[128] (engl. thermally activated delayed fluorescence). Die Bandbreite der Verwendung funktionalisierter Acene reicht von der Anwendung in organischen Transistoren bis hin zur Verwendung in organischen Leuchtdioden (OLED).^[129] Inwieweit sich z. B. TIPS-pentacenophan in entsprechenden Bereichen verwenden lassen könnte, muss die weitere Forschung zeigen. Das System könnte durch die Kombination zweier Motive, ausgeprägtes konjugiertes π -System und räumliche Struktur, verschiedene und interessante Eigenschaften substituierter Acene verknüpfen.

3.6 Photochemie der Phane

Golden^[130] beschrieb die lichtinduzierte Umwandlung von Tetrabenzo[2.2]-paracyclophan **44** zur farblosen Verbindung **45** (Abbildung 29).

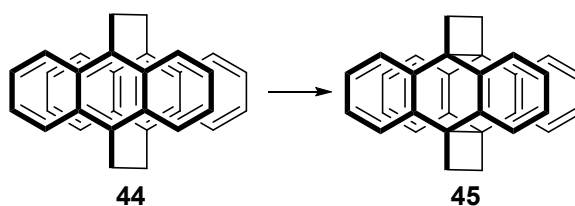


Abbildung 29: Umwandlung von **44** zu **45** unter Einfluss von Licht.

Durch Lichtausschluss oder Erhitzen lässt sich die Umwandlung von **45** zu **44** initiieren. Bis(anthracen-9,10-dimethylen) **44** besitzt ein monoklinisches Kristallsystem. Die α -Form besitzt die Raumgruppe $P2_1/c$ und die β -Form $P2_1/a$ (Abbildung 30).

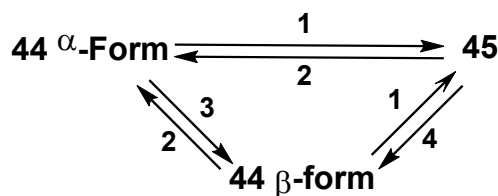


Abbildung 30: Umwandlungsbedingungen: 1, Licht. 2, Umkristallisation aus CHCl_3 . 3, Lagerung unter CHCl_3 . 4, Lichtausschluss.

Durch Licht wandelt sich die α -Form von **44** zu **45** um und durch Umkristallisation aus Chloroform zurück. Wird **45** unter Lichtausschluss gelagert, wandelt es sich in die β -Form von **44** um. Die Reversion der β -Form von **44** zu **45** findet durch Licht statt und eine Umwandlung beider Formen von **44** ist ebenfalls beobachtbar (α -Form $\rightarrow$ β -Form: Lagerung in Chloroform, β -Form $\rightarrow$ α -Form: Umkristallisation aus Chloroform).

In Studien zur Belichtung von [2.2]Paracyclophan^[131] wurde vermutet, dass es ebenfalls zur transannularen Bindungsbildung kommen könnte. Besonders erwartet wurden Diels-Alder-Reaktionen, die zur polyzyklischen Verbindung **46** (Equinen) führen sollten (Abbildung 31).

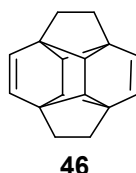


Abbildung 31: Vermutete zweifache intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von [2.2]pcp zu **46**.

Durchgeführte Belichtungsreaktionen belegten die Vermutung nicht, denn anders als angenommen kam es zu einer Ringöffnung von [2.2]pcps. Dagegen kommt es beim *anti*-[2.2]Paracyclonaphthalen **28** bei Belichtung mit ultraviolettem Licht^[132] zur zweifachen intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zu Dibenzoequinen **47** (Abbildung 32).

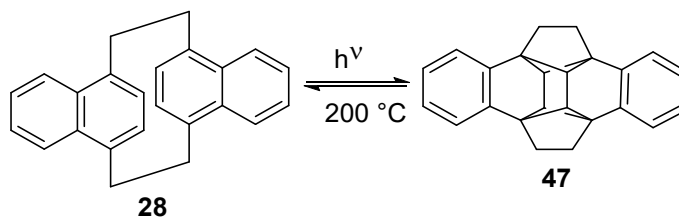


Abbildung 32: Zweifache [4+2]Cycloaddition zu **47**.

Die zweifache [4+2]Cycloaddition substituierter *anti*-[2.2]Paracyclonaphthalene untersuchten Gleiter *et al.*^[133].

Die Umwandlung erfolgt in Benzol mit einer Ausbeute von 50 %^[133] und ist thermisch bei einer Temperatur von 200 °C umkehrbar. Dibenzoequine besitzt ein sehr gespanntes zentrales System mit einer verbrückten Diasteraneinheit^[134] welche zwei

Benzolringe voneinander trennt. Substituierte Derivate^[133] von **47** konnten bei einer Wellenlänge von 350 nm synthetisiert und untersucht werden.

Bei einer Belichtung^[135] mit Licht $\lambda > 290$ nm erfolgt die Umwandlung von **28** in die thermisch labile Verbindung **48**, welche bei Raumtemperatur extrem schnell zur Verbindung **28** rearomatisiert (Abbildung 33).

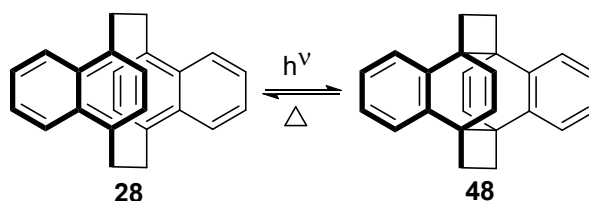


Abbildung 33: Thermisch labiles [4+4]Cycloaddukt **48**.

Phan **28** spaltet sich bei -190 °C^[136] in einem Gemisch aus Diethylether/Ethanol 1:2 und einer Anregungswellenlänge von 253.7 nm zum 1,4-Dimethylen-1,4-dihydronaphthalen. Für die Belichtung von [2.2]pcp und **28** ist es wichtig, dass das Medium flüssig ist, da es sonst zu keiner Diffusion der Spaltungsprodukte kommen kann.

Bei langwelligen Anregungswellenlängen (300, 313 nm) erfolgt keine [6+6]Spaltung zum 3,6-Dimethyldicyclohexa-1,4-dien.^[137] Eine erfolgreiche [6+6]Cycloreversion von [2.2]pcp erfolgt bei kurzen Anregungswellenlängen (Abbildung 34).^[137]

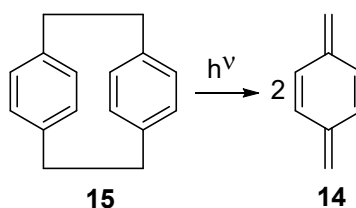


Abbildung 34: Cycloreversion des [2.2]pcps.

Reaktive Photozwischenprodukte lassen sich bei tiefen Temperaturen in glasigen Medien stabil einfangen und spektroskopisch charakterisieren. Bei 83 K wurde [2.2]pcp in einem optischen Glas aus 2-Methyltetrahydrofuran mit einer Quecksilberniederdrucklampe ($\lambda = 253.7$ nm) belichtet und Paraquinodimethan **14**

erhalten. Anders als bei 83 K entsteht bei 77 K das 1,2-Di-*p*-tolylethandiradikal **49**.^[138]

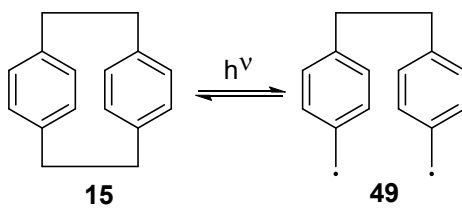


Abbildung 35: 1,2-Di-*p*-tolylethandiradikal **49**.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese des TIPS-tcp

Ein gravierender Nachteil des TIPS-Pentacenophans ist die rasche Zersetzung in Lösung und im Festkörper. Die Vermutung liegt sehr nahe, dass sich dieser Trend beim nächsthöheren Homologen, dem Hexacenophan, fortsetzt. Aus diesem Grund wurde die Synthese des TIPS-tcps im Arbeitskreis Bettinger im Rahmen zweier Bachelorarbeiten begonnen und auf deren Vorarbeiten baut dieser Teil meiner Doktorarbeit auf. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht.^[139]

Die Synthese des TIPS-tcps (Abbildung 36) verläuft analog zur bekannten Synthese des TIPS-Pentacenophans^[123]. Die Bromierung des [2.2]pcps erfolgt durch katalytische Mengen Iods^[125] in Brom. Im zweiten Schritt erfolgt die Bildung des Arins durch *n*-BuLi-induzierten Metall-Halogen austausch und Abspaltung von Lithiumbromid. Das Arin reagiert in einer [4+2]Cycloaddition mit Furan zum Epoxid **33**^[124]. In situ wird durch die Verwendung von 3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazin Isobenzofuranophan generiert und durch Diels-Alder-Reaktion mit 1,4-Napthochinon entsteht **50**. 5,12:5',12'-Diepoxy-*anti*-[2.2](1,4)-tetracenophan-6,6',11,11'-tetraon **50** dehydratisiert unter basischen Bedingungen in Gegenwart von Lithiumiodid zu *anti*-[2.2](1,4)-Tetracenophan-6,6',11,11'-tetraon **51**. Im ersten Schritt der letzten Reaktion erfolgt die Lithiierung von Triisopropylsilylacetylen durch *n*-BuLi und die Addition dessen an das Chinon. Im zweiten Teil erfolgt die Reduktion des Tetraols mit Zinn(II)-chlorid und 10 %-iger Schwefelsäure zum TIPS-tcp **52**.

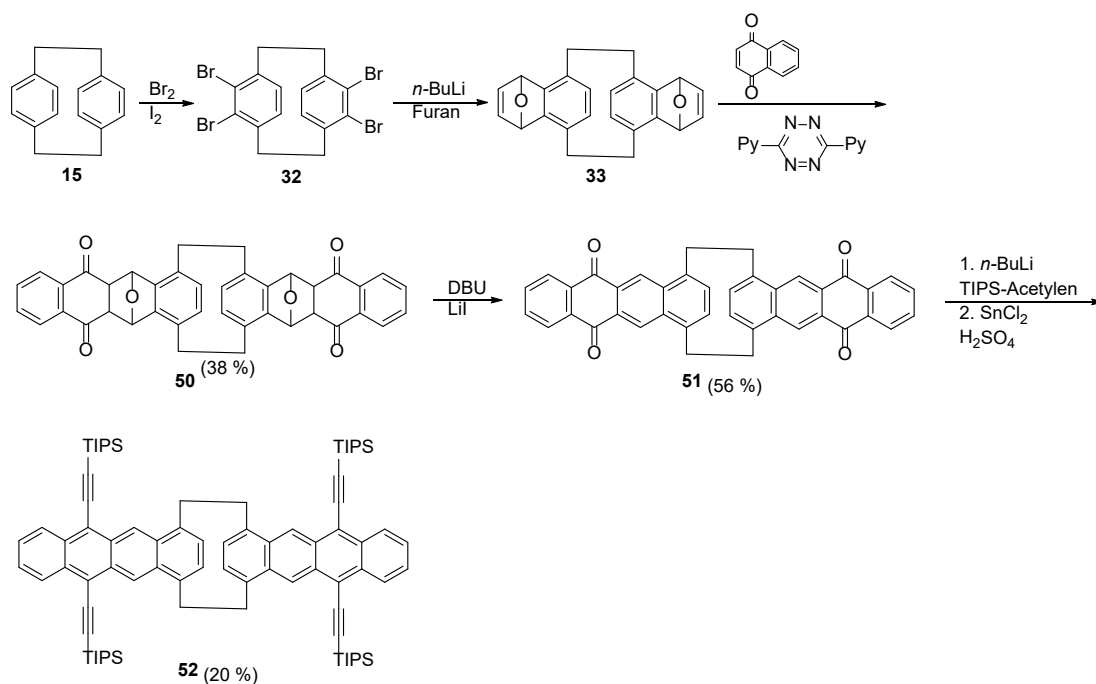


Abbildung 36: Synthese des TIPS-tcps **52**.

Die säulenchromatographische Trennung der entstandenen Isomere **33** war nicht notwendig, denn im weiteren Syntheseverlauf erfolgte die Planarisierung der Acenbausteine. In einer Ausbeute von 38 % erfolgte die Sequenz aus Retro-Diels-Alder-Reaktion und Diels-Alder-Reaktion zu **50**. Durch die geringe Löslichkeit in allerlei organischen Lösungsmitteln wurde die Trennung der entstandenen Isomere und deren Charakterisierung unterbunden. Im weiteren Reaktionsverlauf dehydratisierte DBU **50** zu *anti*-[2.2](1,4)-Tetracenophan-6,6',11,11'-tetraon **51** in einer Ausbeute von 56 %. Vonnöten ist es bei beiden Syntheseschritten den unlöslichen Feststoff in der Fritte mit ausreichend Volumina an entsprechenden Lösemitteln (s. Experimenteller Teil) zu waschen und ihn dadurch in Reinform zu erhalten. Es konnte bei **50** und **51** ein NMR-Spektrum in deuterierter Schwefelsäure erhalten werden. Die erhaltenen NMR-Spektren der Verbindungen **50** und **51** sind identisch. Konzentrierte Schwefelsäure dehydratisiert **50** zu **51**. Dagegen konnte **50** mittels Massenspektrometrie (EI, ESI, APCI) nicht nachgewiesen werden. Der Vollständigkeit halber ist anzumerken, dass es möglich ist ein ^1H -NMR Spektrum von **51** in deuteriertem Chloroform bei langer Messzeit aufzunehmen.

Das Zielmolekül konnte in den Bachelorarbeiten nur in geringen Mengen und ingeringer Reinheit dargestellt werden. Im weiteren Verlauf meiner Forschung sollte das vorhandene Syntheseprotokoll mit Blick auf die Ausbeuten und die erzielte

Reinheit verbessert werden, so dass eine möglichst umfängliche Charakterisierung des Produkts möglich ist.

Die Ausbeute an 6,6',11,11'-Tetra(triisopropylsilylethynyl)-*anti*-[2.2](1,4)tetraceno-phan konnte schließlich auf 20 % gesteigert werden. Im Verlauf der Ausbeutenoptimierungsversuche hat es sich als sinnvoll erwiesen die Reaktion für 3 d bei 60 °C zu rühren, um dadurch mehr an vierfach substituiertem Tetraceno-phan zu erhalten. Es liegt die Vermutung nahe, dass aufgrund der geringen Löslichkeit des Ketons **51** im Hexan-THF-Gemisch die Reaktion mit den lithiierten TIPS-Acetyliden recht langsam verläuft. Bei der ersten Addition eines Lithiumtriisopropylsilylacetylids an den Kohlenstoff der Carbonylgruppe könnte sich die Löslichkeit des Moleküls erhöhen und dadurch folgende Additionen erleichtern. Im weiteren Syntheseverlauf erfolgte die Zugabe von 10%-iger Schwefelsäure mit anschließender Zugabe von Zinn(II)-chlorid. Im Verlauf der mehrtägigen Reaktion verfärbte sich die Lösung von leicht rötlich über rot zu tiefrot. Die Extraktion aus dem Gemisch erfolgte mit Dichlormethan. Bei früheren Syntheseversuchen, bei denen die Reaktionszeit bei beiden Teilschritten nur maximal einen Tag betrug, verblieb bei der Extraktion mit Dichlormethan an der Grenzfläche zwischen organischer und wässriger Phase ein gelber Feststoff (sehr wahrscheinlich **51**). Bei späteren Versuchen war diese Beobachtung nur noch in sehr geringem Maße möglich. Zur säulenchromatografischen Aufreinigung eignete sich ein Gemisch aus Ethylacetat und Dichlormethan 1:9 am Besten. Die Substanz ist im leichtabgedunkelten Abzug als Feststoff für einige Stunden handhabbar, ohne dass Zersetzung eintritt. In Lösung verringert sich die Stabilität merklich auf ein bis maximal zwei Stunden. Ab zwei Stunden kann mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden wie neue, nicht zuordenbare Banden entstehen und sich die Lösung nach orange bis hin zu farblos verfärbt.

Während der säulenchromatographischen Aufreinigung des TIPS-tcps wurde in der Bachelorarbeit von M. Junge^[140] die Beobachtung beschrieben, dass eine zusätzliche blaue Fraktion gesammelt werden konnte. Zunächst wurde mit einem Gemisch aus Ethylacetat:Hexan (9:1) das TIPS-tcp chromatographiert und durch den Wechsel des Laufmittelgemisches zu Hexan:DCM (1:1) war es möglich eine blaue Fraktion zu erhalten.^[140] Von dieser Fraktion wurde von R. Einholz ein ¹H-NMR-Spektrum und ein hochauflösendes Massenspektrum vermessen, die auf die Bildung eines verbrückten Dimers schließen ließen (Abbildung 37).

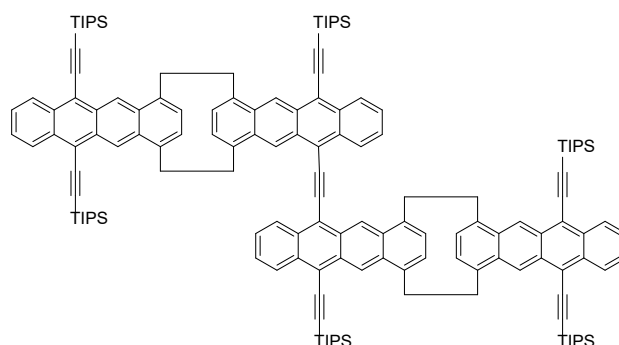


Abbildung 37: Vermutliches Dimer des TIPS-tcp (blaue Fraktion).

Barlier *et al.*^[141] beschrieben die Synthese acetylenverbrückter Tetracendimere und deren photophysikalischen Eigenschaften (Abbildung 37). Sie verwendeten die Synthese nach Anthony *et al.*^[110] als Grundlage und modifizierten sie. Nach der Lithiierung des Acetylderivats bei -78 °C erfolgte die Zugabe des Tetracen-5,12-dions bei Raumtemperatur. Zuletzt wurde eine mit Zinnchlorid gesättigte Salzsäurelösung zugesetzt und nach erfolgter Aufreinigung konnten die Produkte isoliert werden (Abbildung 38).^[141]

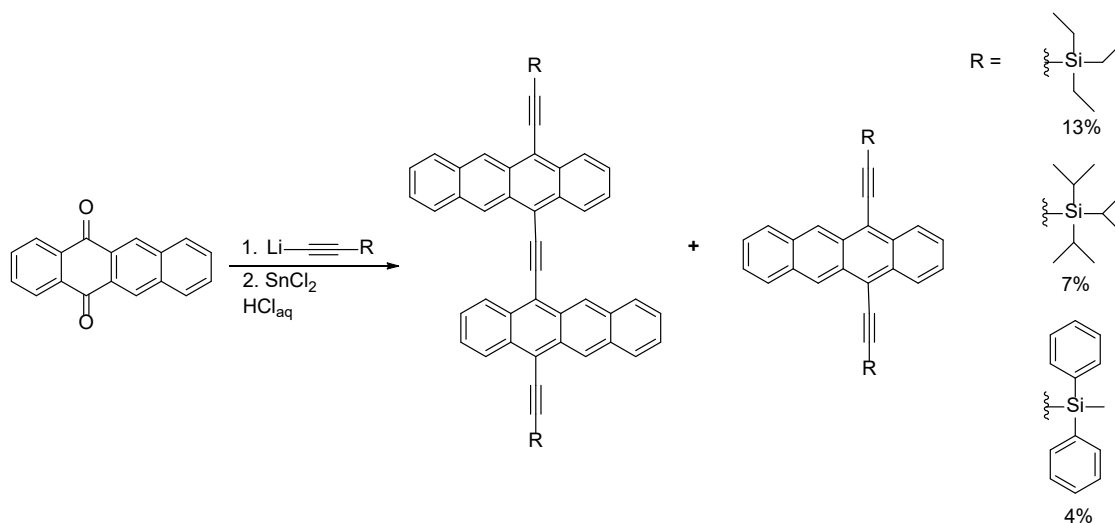


Abbildung 38: Synthese der acetylenverbrückten Dimere.

Die Untersuchungen von Barlier *et al.*^[141] ergaben eine pH-Abhängigkeit des Monomer-Dimer Verhältnisses. Es stellte sich heraus, dass bei einem pH-Wert von 0 das Dimer im Vergleich zum Monomer dominiert und das Verhältnis beider bei kleineren (< 0) und größeren pH-Werten (> 0) zu Gunsten des Monomers abnimmt. Das Monomer-Dimer Verhältnis scheint stark pH-abhängig zu sein. Die Entschützung der Silylgruppe konkurriert mit einem Hydrolyse-/Reduktionsschritt in einem

kinetischen Prozess.^[141] Dies scheint die Dimerbildung in kleinen bis annehmbaren Ausbeuten zu unterstützen.^[141] Große Substituenten senken bei der Silylgruppe die Geschwindigkeit der Hydrolyse^[142] und begünstigen die Bildung der Monomere. Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Experimente durchgeführt, um zu überprüfen ob die Ausbeute an blauer Fraktion bei der TIPS-tcp-Synthese gesteigert werden kann und ob in diesem Fall auch eine pH-Abhängigkeit des Monomer-Dimer-Verhältnisses vorliegt.

Für die pH-Abhängigkeitsversuche wurde die Synthese entsprechend angepasst. Nach der Durchführung der Lithiierung bei tiefer Temperatur verblieb unreaktiertes gelbes Edukt im Kolben zurück. Die Reaktionslösung wies eine leichte gelbe Verfärbung auf und so wurde mit der Synthese entsprechend der Vorschrift^[132] weiterverfahren. Die Zugabe der mit Zinnchlorid gesättigten Salzsäurelösung ging mit keiner nennenswerten Farbveränderung nach rot einher. Die blassrote Lösung wurde für 1 Stunde gerührt und dann aufgearbeitet. Das TIPS-tcp konnte in geringen Mengen erhalten werden, jedoch keine blaue Fraktion. Im weiteren Verlauf der Versuche wurde das Hauptaugenmerk auf die blaue Fraktion, das Dimer, gerichtet und das TIPS-tcp nicht weiter in den Fokus gelegt. Um eine erhöhte Reaktion des Ketons zu erreichen wurde die Lithiierungstemperatur auf -40 °C angehoben. Das Ergebnis verhielt sich wie bei -78 °C. Somit bot es sich an zwei weitere Syntheseveruche bei -15 °C und bei rt durchzuführen und das Problem der Lithiierung, eventuell einhergehend mit der schlechten Löslichkeit des Ketons in den Griff zu bekommen. Die Versuche wurden mit 1 M, 0.5 M Salzsäurelösung versetzt und für verschiedenlange Zeiträume (1 h – 2 h) gerührt und es zeigte sich das Problem, dass die Lösung, nie wie beim TIPS-tcp, tiefrot wird. Diese Farbveränderung nach tiefrot erwies sich beim TIPS-tcp als klarer Hinweis, dass die Synthese erfolgreich verlaufen ist. Um dies zu bestätigen wurde als Zeitraum, für den das Reaktionsgemisch nach erfolgter HCl-Zugabe rührt auf 24 h festgesetzt. Hierbei war der Sachverhalt ebenfalls gegeben, dass die Lösung sich zu keinen dunkleren Rottönen verfärbt. Um den Einfluss der Salzsäure zu überprüfen wurde diese bei der Synthese des TIPS-tcps verwendet und dieser Ansatz entsprechend der Vorschrift^[139] behandelt. Hier zeigte sich das bekannte Problem, dass die Farbveränderung bei einem blassen Rot verblieb. Der Umsatz zum erwünschten TIPS-tcp war sehr schlecht und es konnten nur einige Milligramm erhalten werden. Lässt man die Reaktionsmischung, nach der Lithiierung des TIPS-Acetyls, für 12 h

bei 60 °C rühren um dadurch eine höhere Addition zu erzielen und gibt dann die Salzsäurelösung hinzu ändert dies am Ergebnis nicht. Das Fehlschlagen der Reaktion scheint seine Gründe nicht vermehrt in der Wahl der Temperatur zu haben. Die Hauptursache für den schlechten Umsatz liegt vermutlich in der verwendeten Säure. Es konnte die Synthese des Dimers nicht reproduziert werden und keine Aussagen zu den Bedingungen getroffen werden unter denen es vermehrt zur Bildung des Dimers kam. Durch die längere Reaktionszeit des Gemisches (3 d) nach Zugabe der Schwefelsäure/Zinnchlorid konnte die Bildung des Dimers komplett unterbunden werden. Im Umkehrschluss kam es aber auch nach kurzer Reaktionszeit von 1 oder 2 h und sofortiger Aufreinigung zu keiner Erhöhung der Ausbeute an blauem Produkt. Die Entstehung des Dimers scheint keiner nachvollziehbaren „Regel“ zu folgen.

4.1.0 Charakterisierung des TIPS-tcp

Für die Charakterisierung des TIPS-tcps wurden UV/vis- und Fluoreszenzspektren aufgenommen und diese dem „Grundbaustein“ TIPS-Tetracen gegenübergestellt (Abbildung 39).

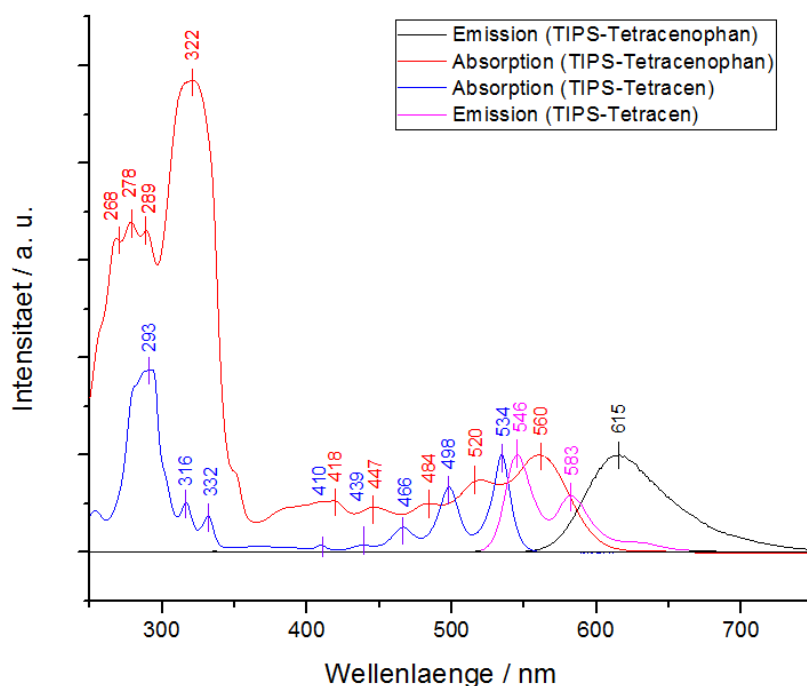


Abbildung 39: Vergleich der auf 560 nm normalisierten Anregungs- und Emissionsspektren von TIPS-Tetracen und TIPS-tcp in Dichlormethan.

Der Vergleich beider UV-Spektren zeigt eine Verschiebung des gesamten Absorptionsspektrums hin zu größeren Wellenlängen. Dies zeigt, dass beide Chromophore miteinander wechselwirken, wodurch die bathochrome Verschiebung zustande kommt. Das Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{ex}} = 518 \text{ nm}$) des TIPS-tcps zeigt nur eine breite Bande bei 615 nm, wohingegen beim TIPS-tc die Schwingungsfeinstruktur deutlich erkennbar ist. Bei Raumtemperatur ist es nicht möglich für das TIPS-Pentacenophan Photoemission zu detektieren.^[123] Der Stokesshift ist bei TIPS-tcp^[139] mit 1333 cm^{-1} sehr groß verglichen mit TIPS-tc^[111] von 411 cm^{-1} . Das kleine Homologe zum TIPS-tcp, das *anti*-[2.2](1,4)Anthracenophan besitzt einen Stokesshift von 1500 cm^{-1} .^[143] Der Stokesshift bei *anti*-[2.2](1,4)Naphthacenophan^[144] beträgt 93 nm.

Für zwei unsubstituierte Acenophane, das [2.2]pcp^[47] und *anti*-[2.2]Naphthalenophan^[100], sind Röntgenstrukturdaten bekannt, wohingegen für Tetracenophane oder höhere Analoga bisher keine publiziert wurden. Im Rahmen dieser Dissertation war es möglich, einen Einkristall des TIPS-tcps zu erhalten und diesen mittels Einkristalldiffraktometrie zu charakterisieren. Die Verbindung wurde in einem Gemisch aus Hexan und Dichlormethan gelöst und dieses Gemisch wurde mit Hexan überschichtet. Es wurden kleine rote Nadeln erhalten und eine Nadel wurde bei 150 K auf einem Diffraktometer vermessen. Die triklone Raumgruppe *P*-1 wurde mit den Einheitszellenparametern $a = 8.2685(16)$, $b = 13.793(3)$ und $c = 17.645(3) \text{ Å}$ bestimmt.

Verglichen mit TIPS-tc sind die meisten Bindungslängen im TIPS-tcp Molekül länger (Abbildung 40).

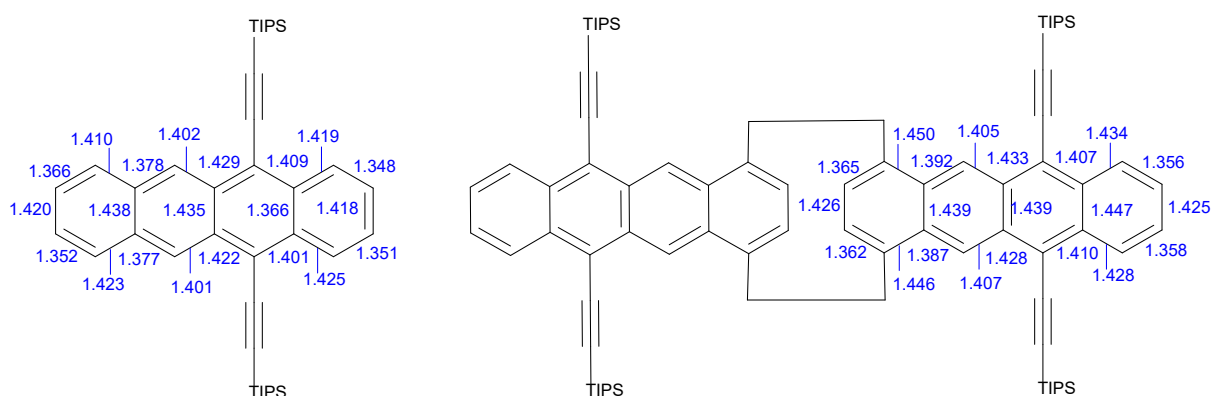


Abbildung 40: Bindungslängen in TIPS-tc (links) und TIPS-tcp (rechts) in Å.^{[145][139]}

4. Ergebnisse und Diskussion

Der Kristall zeigt eine interessante Anordnung (Abbildung 41) der Moleküle des TIPS-tcps. Der Abstand zwischen zwei Molekülen beträgt 3.39 Å. Diese sind gegeneinander leicht verschoben und ein räumlicher Überlapp der aromatischen Einheiten einzelner Moleküle ist kaum vorhanden. Erste Versuchsmessungen in der Arbeitsgruppe von Marcus Scheele zeigten keinen Ladungstransport zwischen den Molekülen.

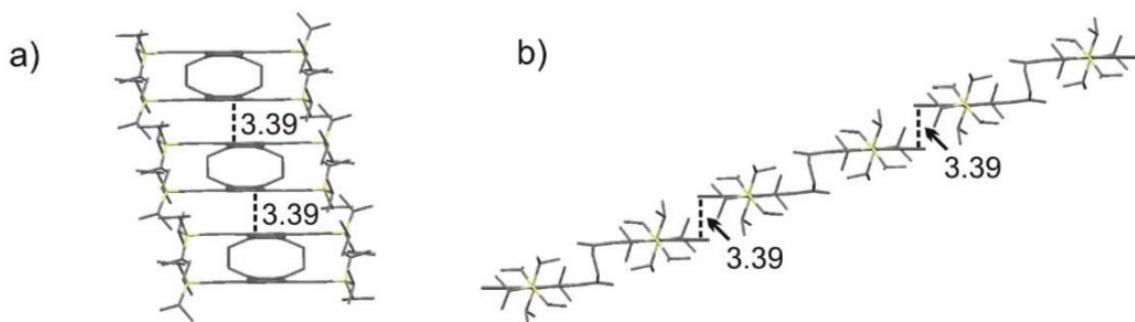


Abbildung 41: Darstellung der a) räumlichen verschobene Überlagerung und b) des Überlappes der aromatischen Einheiten. Der Abstand ist in Å angegeben.^[139]

Die CH₂-CH₂-Bindungslänge (Abbildung 42/Tabelle 1) nimmt vom [2.2]pcp 1.562 Å über *anti*-[2.2]Naphthalenophan 1.571 Å bis hin zum TIPS-tcp 1.585 Å zu.

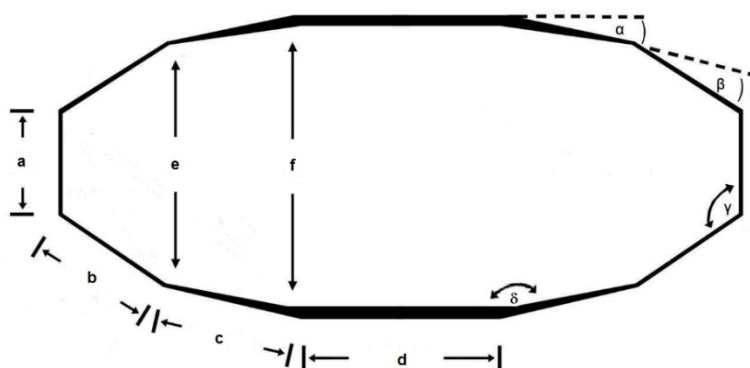


Abbildung 42: Bindungsabstände und Winkel.

Name	[2.2]pcp ^[48]	<i>anti</i> -[2.2]Naphthalenophan ^[102]	TIPS-tcp ^[139]
α	12.6°	12.8°	13.0°
β	11.2°	11.1°	10.8°
γ	113.7°	112.3°	112.7°
δ	117.3°	117.4°	121.5°
a	1.569 Å	1.571 Å	1.585 Å
b	1.514 Å	1.510 Å	1.514/1.525 Å
c	1.394 Å	1.396 Å	1.362/1.365 Å
d	1.387 Å	1.407 Å	1.426 Å
e	2.78 Å	2.756 Å	2.766 Å
f	3.09 Å	3.068 Å	3.077/3.087 Å

Tabelle 1: Bindungslängen und Bindungswinkel in [2.2]pcp, *anti*-[2.2]Naphthalenophan und TIPS-tcp.

Der intramolekulare Abstand der Benzolringe nimmt von TIPS-tcp, 3.077/3.087 Å, über *anti*-[2.2]Naphthalenophan mit 3.068 Å zu [2.2]pcp mit 3.093 Å zu. Der Winkel α beschreibt die Neigung des Ringes im Vergleich zur planaren Anordnung. Eine Zunahme von 12.6° ([2.2]pcp), 12.8° (*anti*-[2.2]Naphthalenophan) zu 13.0° bei TIPS-tcp ist zubeobachten. Der Winkel β nimmt von 10.8° (TIPS-tcp), über 11.1° (*anti*-[2.2]Naphthalenophan) zu 11.2° ([2.2]pcp) zu, je kleiner das Acen wird. In [2.2]pcp beträgt der Torsionswinkel der aliphatischen Brücke 12.8°^[146], wohingegen der Torsionswinkel bei TIPS-tcp 16.9°^[139] beträgt.

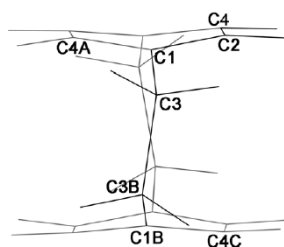


Abbildung 42: Torsionswinkel der Brücke C1-C3-C3B-C1B "Copyright (2017) Wiley. Used with permission from (Wolf, H.; Leusser, D.; Jørgensen, M. R. V.; Herbst-Irmer, R.; Chen, Y.-S.; Scheidt, E.-W.; Scherer, W.; Iversen, B. B.; Stalke, D. Chem., Phase Transition of [2.2]-Paracyclophane – An End to an Apparently Endless Story/ Chem. Eur. J. 2014, 20, 7050)."

4.1.1 Untersuchung der Reaktivität des TIPS-tcps

4.1.1.1 Photochemie

Im Kapitel 3.6 wurden unterschiedliche Photoprodukte von Phanen beschrieben. Dieses Kapitel befasst sich mit der Untersuchung der Belichtung des TIPS-tcp bei verschiedenen Wellenlängen, die mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt wurden. Die in den Abbildungen aufgeführten Tabellen stellen die Belichtungsintervalle dar. Werden diese addiert, so wird die Gesamtbelichtungsdauer erhalten. Für die Belichtungsversuche wurde entgastetes Toluol bei einer Konzentration (TIPS-tcp) von 5.07×10^{-5} mol/L verwendet. Für die Belichtungsversuche wurde Toluol anstatt CHCl_3 gewählt, denn beim letzteren können Radikale entstehen, was bei Toluol ausgeschlossen ist. Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberhochdrucklampe verwendet und drei verschiedene Wellenlängenbereiche von 280-400 nm, 350-450 nm und 420-630 nm. Durch die Wahl der Bereiche sollte ein Hinweis erhalten werden, in welchem Wellenlängenbereich es zu einer Veränderung des Spektrums kommt. Dies könnte ein Hinweis auf eine Reaktion sein, die mit bekannter Anregungsenergie näher untersucht werden kann. In den Abbildungen 42-44 ist eindeutig zu erkennen, dass sich mit zunehmender Belichtungsdauer die Intensitäten der Banden verringern und es gleichzeitig zu einer Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kleineren Wellenlängen kommt. Dieser Trend ist bei allen vier Wellenlängenbereichen fast identisch. In Lösung weist TIPS-tcp eine charakteristische intensive rötliche Färbung auf. Während der Belichtung ist optisch eine starke Blassung bis hin zu Farblosigkeit der Lösung zu erkennen. Erwähnenswert ist das Fehlen eines isosbestischen Punktes.

4. Ergebnisse und Diskussion

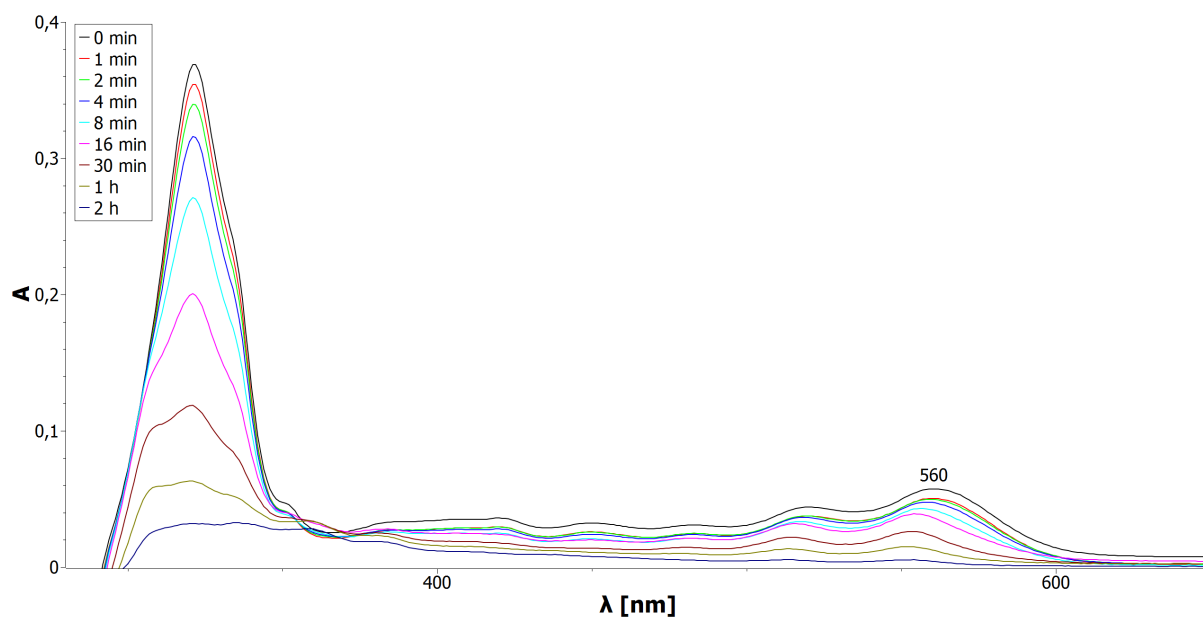


Abbildung 44: Absorptionsspektren der Belichtung des TIPS-tcp im Wellenlängenbereich von 280-400 nm in entgastem Toluol bei einer Konzentration von 5.07×10^{-5} mol/L.

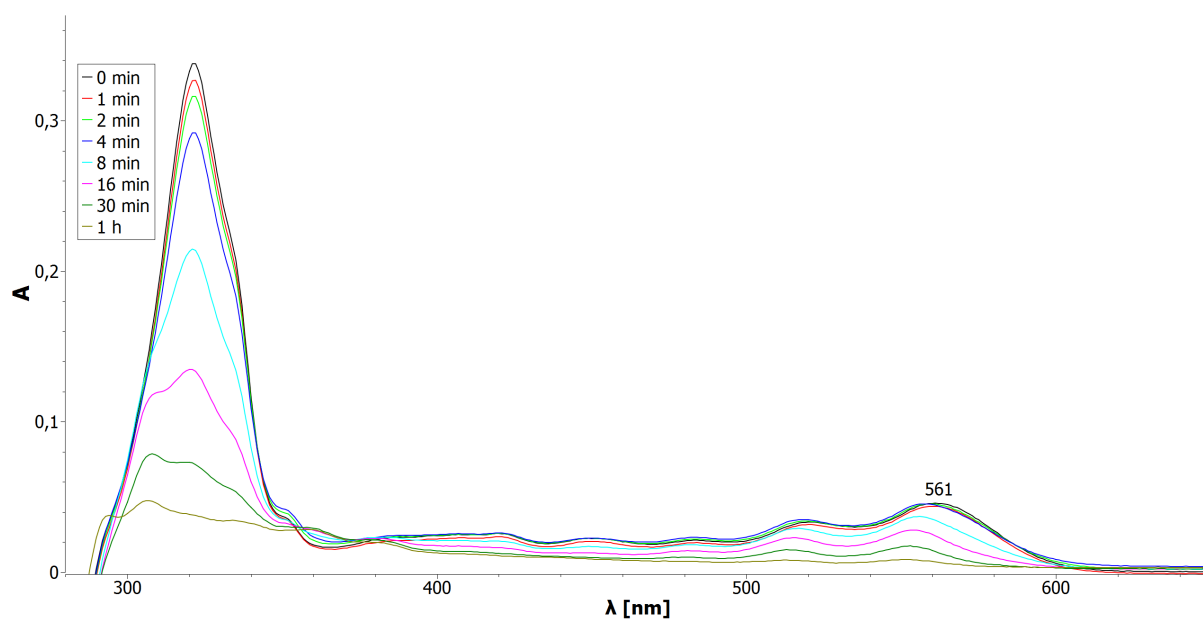


Abbildung 45: Absorptionsspektren der Belichtung des TIPS-tcp im Wellenlängenbereich von 350-450 nm in entgastem Toluol bei einer Konzentration von 5.07×10^{-5} mol/L.

4. Ergebnisse und Diskussion

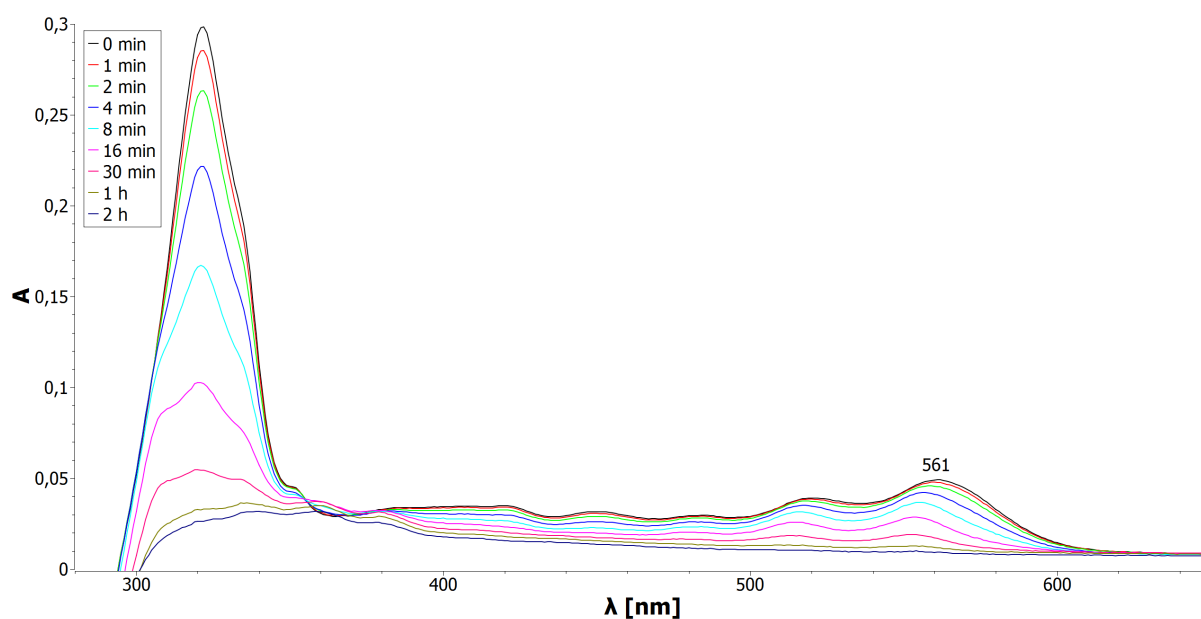


Abbildung 46: Absorptionsspektren der Belichtung des TIPS-tcp im Wellenlängenbereich von 420-630 nm in entgastem Toluol bei einer Konzentration von $5.07 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Die Photonendichte der Quecksilberhochdrucklampe ist relativ hoch und deswegen wurde für weitere Belichtungsversuche eine LED (530 nm) verwendet (Abbildung 47).

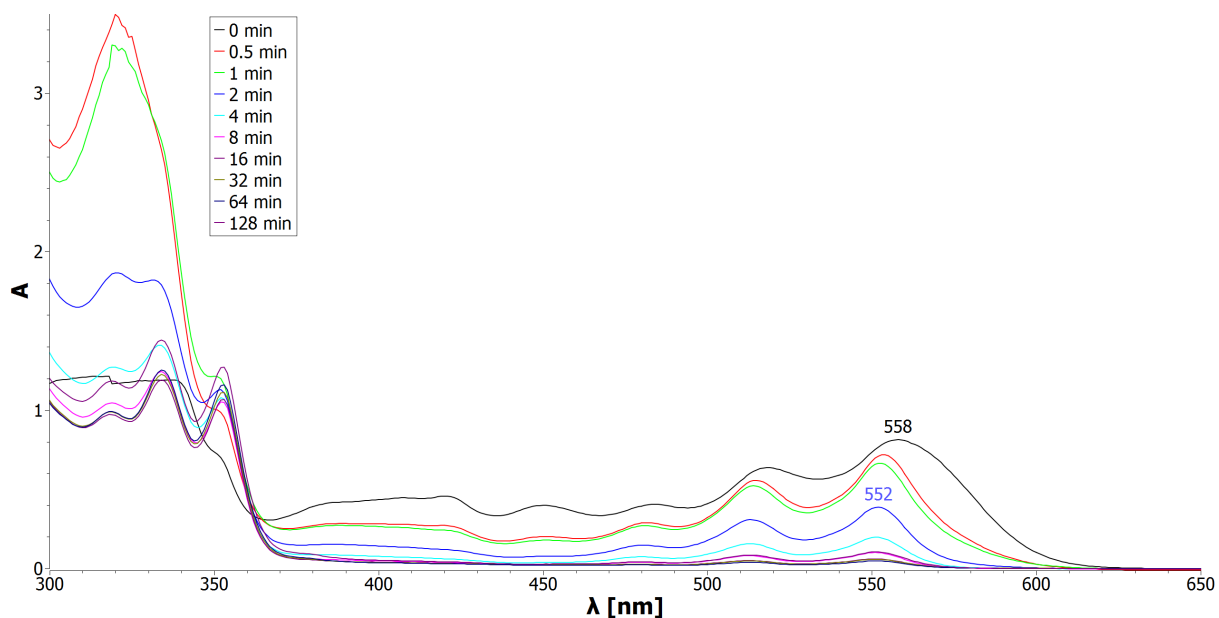


Abbildung 47: Absorptionsspektren der Belichtung des TIPS-tcp mit einer Wellenlänge von 530 nm in entgastem Toluol bei einer Konzentration von $4.07 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Das Belichtungsexperiment mit der 530-nm-LED fand bei einer Konzentration von $4.07 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ in entgastem Toluol statt und wurde spektroskopisch (UV/Vis,

Emission, $^1\text{H-NMR}$) verfolgt. Für die NMR-Messungen war es vonnöten ein NMR-Röhrchen, für die Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen eine Fluoreszenzküvette, zu verwenden. Nach jedem Belichtungsintervall erfolgte direkt die Aufnahme der Spektren (UV/Vis, Emission, $^1\text{H-NMR}$). Der Trend der Abnahme der Bandenintensitäten ist mit obigen Abbildungen 42-44 vergleichbar. Das charakteristische Bandenmuster bleibt mehr oder weniger während der Belichtung erhalten. Die Abnahme der Banden ist bei den Spektren der Quecksilberlampe schneller als bei der LED. Unterhalb von 360 nm unterschieden sich die Spektren von Abbildung 46 und Abbildung 47.

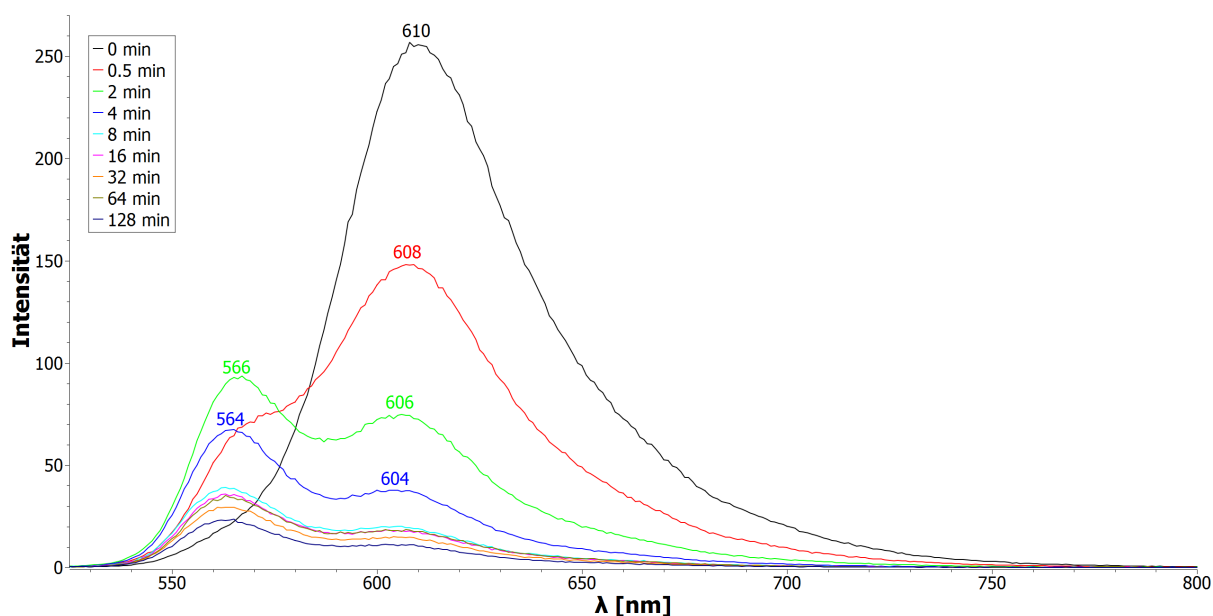


Abbildung 48: Emissionsspektrum der Belichtung mit der 530 nm LED in entgastem Toluol und einer Konzentration von $4.07 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ mit $\lambda_{\text{Anregung}} = 518 \text{ nm}$.

Im Emissionsspektrum kann bei einer Belichtungszeit von 0.5 min die Entstehung einer zusätzlichen Bande im Bereich um 565 nm beobachtet werden. Diese neue Bande ist nach einer Zeit von 2 min (566 nm) stark ausgeprägt. Im weiteren Verlauf der Belichtung verschieben sich die beiden Banden zu kleineren Wellenlängen und die Intensitäten verringern sich. Die Entstehung der neuen Bande könnte auf die Entstehung einer neuen Verbindung hinweisen. Der Stokes-Shift ist verringert und ab 2 min Belichtungszeit scheint TIPS-tcp nicht mehr vorhanden zu sein. Das neue Emissionsspektrum mit 2 Banden hat starke Ähnlichkeit zum Emissionsspektrum ^{[139][15]} des TIPS-tc. Im Absorptionsspektrum (Abb. 45) unterhalb von 350 nm ähnelt die Struktur ebenfalls der des TIPS-tcs. Dies ließe auf eine

4. Ergebnisse und Diskussion

Reaktion zwischen zwei TIPS-tcp-Molekülen schließen, bei der ein aromatischer Ring im System verloren geht. Die Kommunikation zwischen den Systemen ist nicht mehr so gut und somit ändert sich die Feinstruktur im Absorptionsspektrum (Abb. 45). In der Literatur ist keine Photoreaktion diesen Typs bekannt.

Das Stammsystem der TIPS-tcps ist das TIPS-tc. Für dieses System wurde die Belichtung untersucht, um Hinweise erhalten zu können, die es ermöglichen die Belichtungsergebnisse des TIPS-tcps zu interpretieren. Die Belichtung des TIPS-tc erfolgte in Tol- d_8 bei einer Konzentration von 4.07×10^{-4} mol/l unter Verwendung einer 530 nm LED. Nach unterschiedlichen Zeitintervallen wurde ein ^1H -NMR vermessen (Abbildung 49).

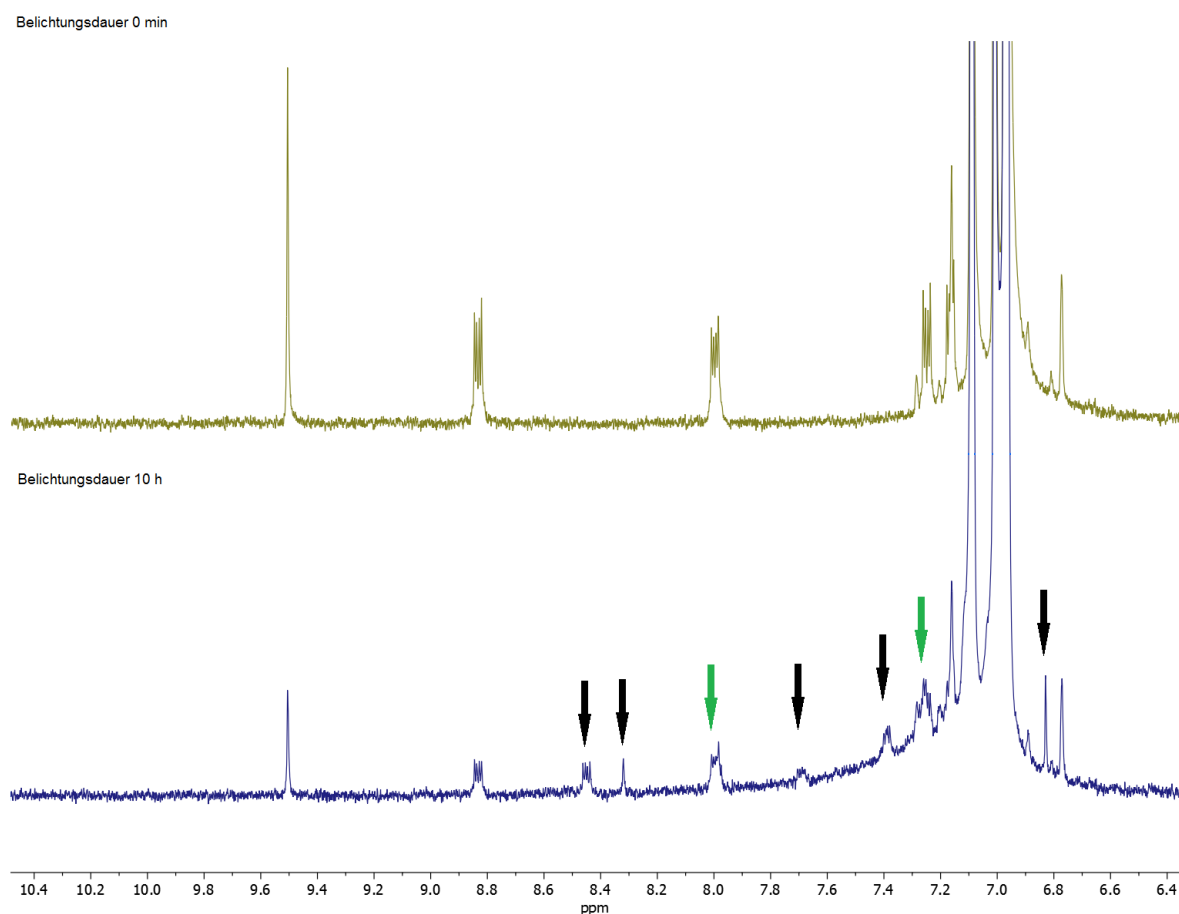


Abbildung 49: ^1H -NMR-Spektrum des TIPS-tc in Tol- d_8 unter Argonatmosphäre bei unterschiedlichen Belichtungsdauern. Zur besseren Übersicht wurde nur der aromatische Bereich abgebildet.

Im ^1H -NMR-Spektrum des TIPS-tc (Abbildung 49) sind während der Belichtung neue Signale erkennbar. Diese nehmen im Laufe der Belichtung zu. In der Abbildung 49 sind die neuen Signale mit schwarzen und grünen Pfeilen gekennzeichnet. Der grüne

4. Ergebnisse und Diskussion

Pfeil deutet an, dass hier eine Überlagerung mit den TIPS-tc Signalen vorliegt. Die neuen Signale rühren von den entsprechenden Photooxidationsprodukten^[147] (Abbildung 50) 6,11-Bis(triisopropylsilylethynyl)-6,11-dihydro-5,12-epidioxid-6,11-tetracen und 5,12-Bis(triisopropylsilylethynyl)-5,12-dihydro-5,12-epidioxid-5,12-tetracen her.

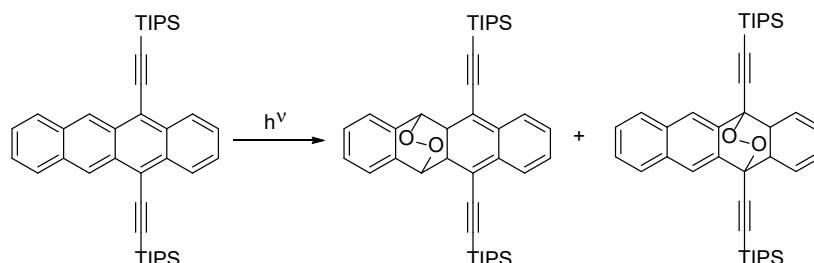


Abbildung 50: Photooxidation des TIPS-tcs.

Durch die Belichtung mit einer 530 nm LED kommt es nur zur Photooxidation durch Sauerstoff, der während der Probenvorbereitung nicht durch der Vakuumpumpe entfernt werden konnte. Eindeutig ist sichtbar, dass TIPS-tc selbst keine intramolekulare Reaktion oder Dimerisierung unter diesen Bedingungen eingeht.

In Abbildung 50 sind die ¹H-NMR-Spektren der verschiedenen Belichtungen des TIPS-tcps zusammen dargestellt.

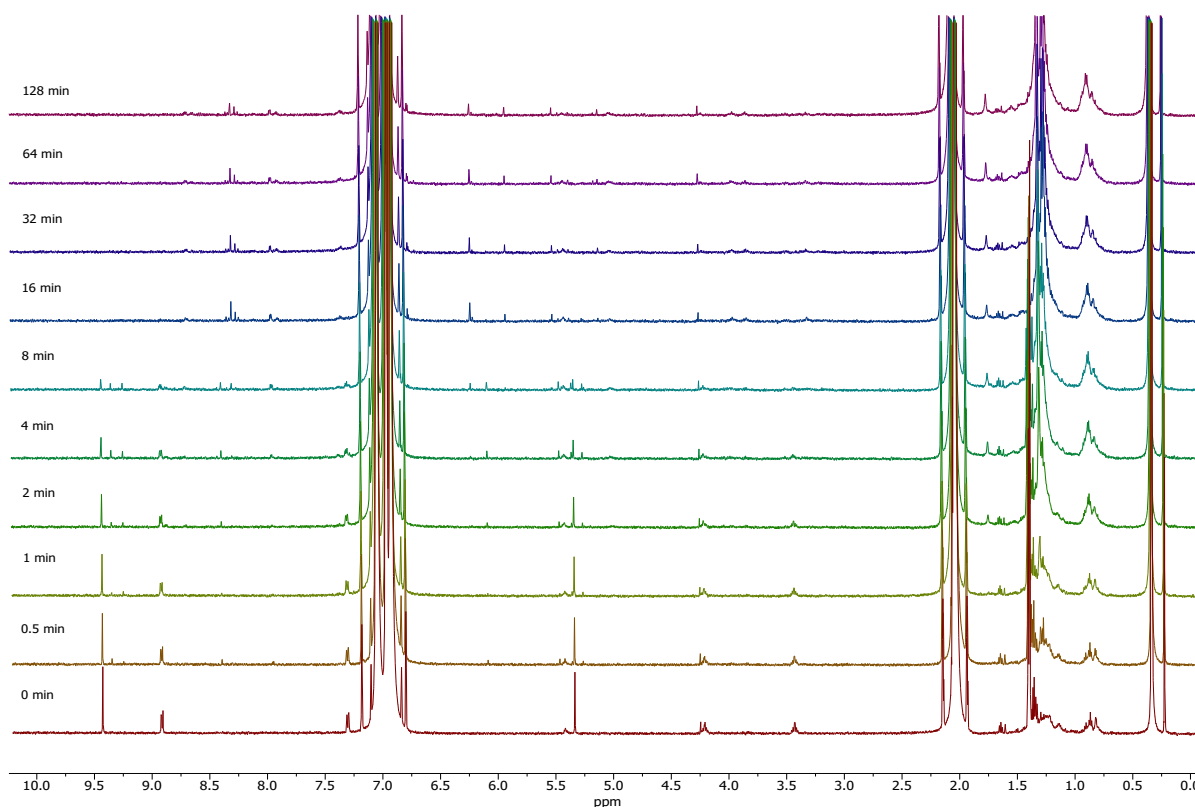


Abbildung 50: ¹H-NMR (Tol-d₈, 600 MHz) bei verschiedenen Belichtungszeiten von TIPS-tcp.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Signale der TIPS-Ethynyl-Gruppen (Abbildung 52) beim Multipllett 1.42-1.45 ppm verschieben sich während der Belichtung zu 1.23-1.26 und 1.33-1.36 ppm.

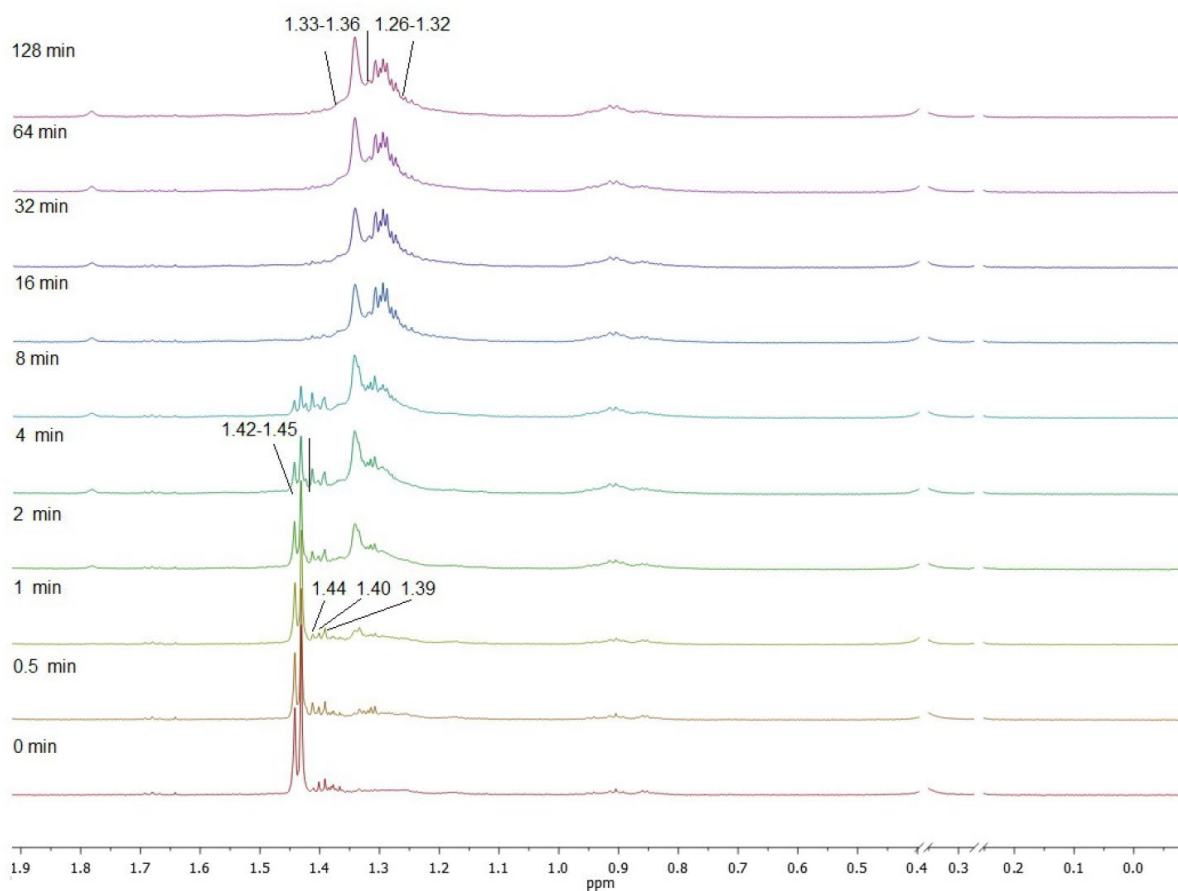


Abbildung 52: ^1H -NMR (Tol- d_8 , 600 MHz) bei verschiedenen Belichtungszeiten im Bereich zwischen 0 und 1.9 ppm.

Die Multipletts (Abbildung 53) der Ethylenbrücken bei 4.21-4.26 und 3.44-3.50 ppm nehmen ab. Nach einer Gesamtbelichtungszeit von 31.5 min sind diese nicht mehr vorhanden.

4. Ergebnisse und Diskussion

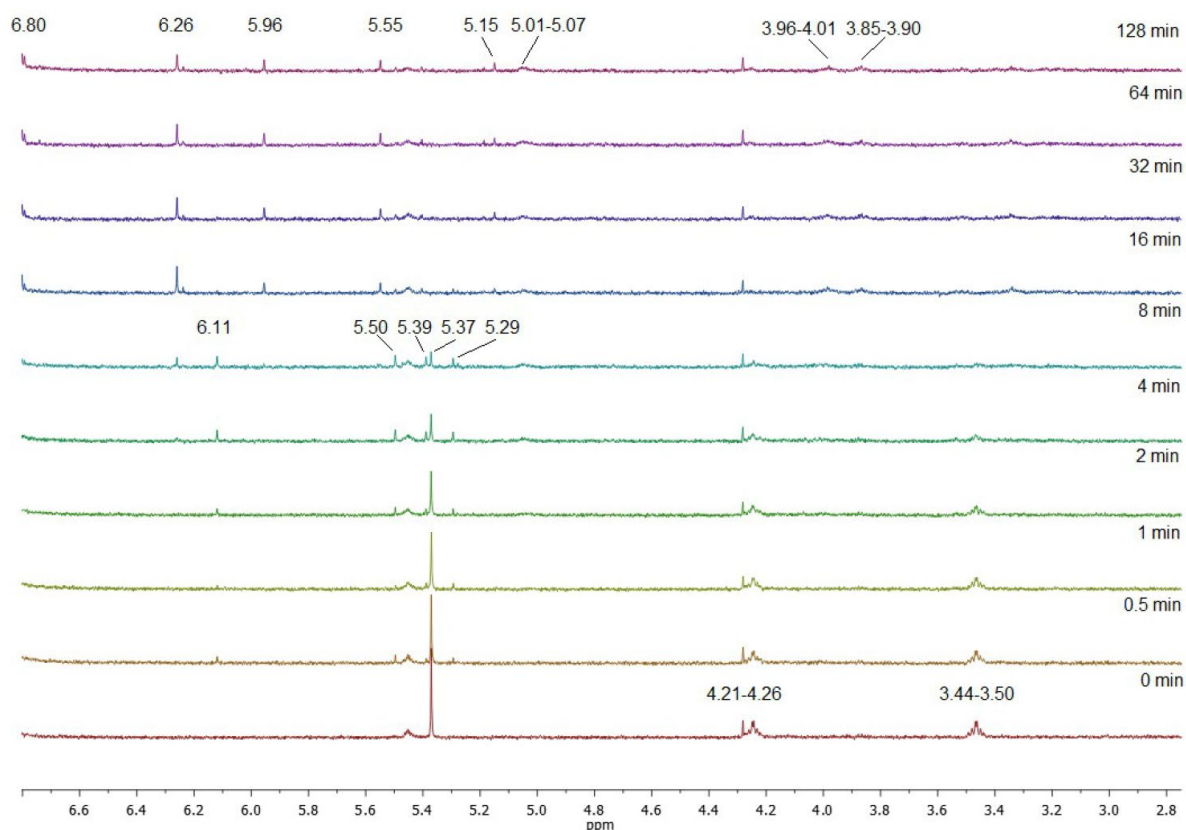


Abbildung 53: ^1H -NMR (Tol- d_8 , 600 MHz) bei verschiedenen Belichtungszeiten im Bereich zwischen 2.8 und 6.7 ppm.

Das Singulett bei 5.37 ppm (Protonen der Ethylenbrücken) nimmt ab und neue Signale bei 5.29, 5.39, 5.50 und 6.11 ppm tauchen während der Belichtung auf. Die Signale bei 5.29, 5.39, 5.50 und 6.11 ppm verschwinden im Laufe der weiteren Belichtung. Ab der Belichtungszeit, zu der die Signale des TIPS-tcps nicht mehr vorhanden sind, scheint es keine Änderung im Spektrum mehr zu geben. Für das Tetracendimer ist das Singulett für den Wasserstoff am Brückenkohlenstoff bei 4.54 ppm.^[148] Im ^1H -NMR-Spektrum ist in diesem Bereich kein Signal vorhanden, was auf eine Verbrückung zwischen zwei TIPS-tcp-Molekülen hindeuten würde. Im Bereich von 7.2-9.8 ppm verschwinden die Multipletts von 7.35-7.33 und 8.94-8.96 ppm (Abbildung 54).

4. Ergebnisse und Diskussion

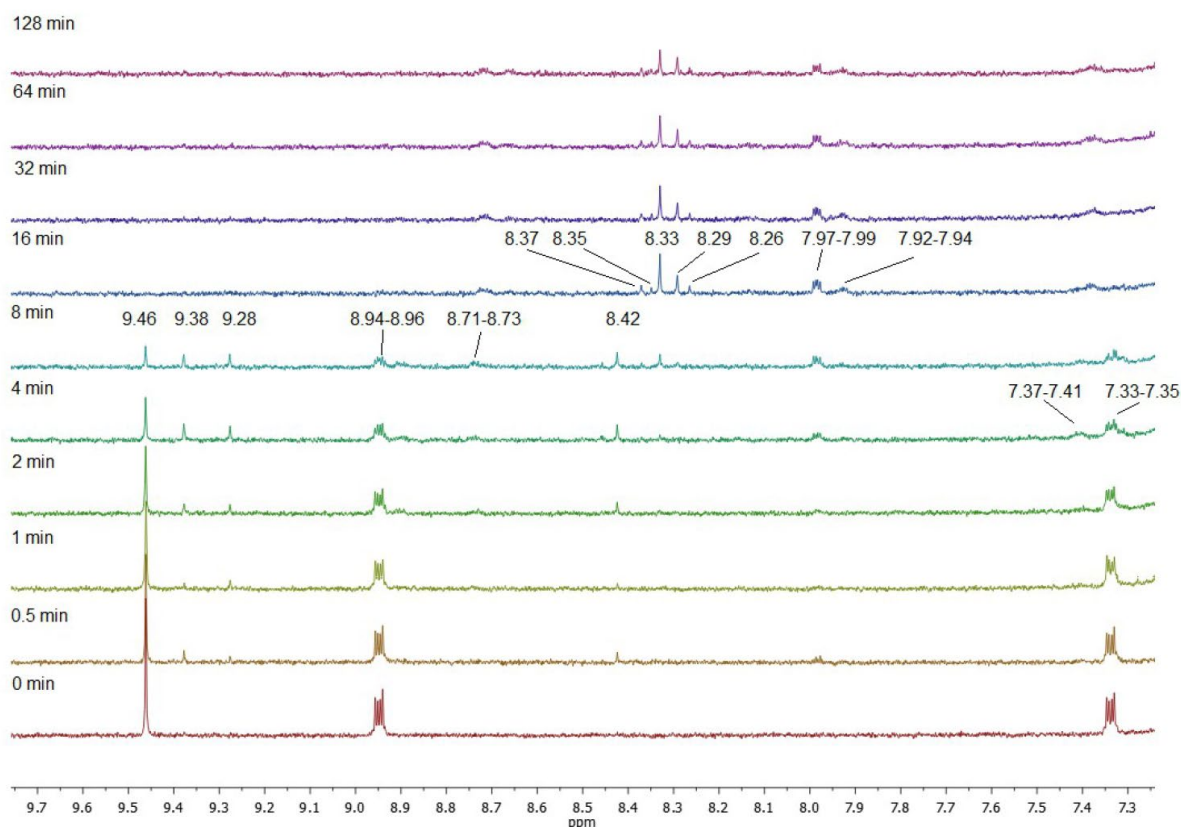


Abbildung 54: ^1H -NMR (Tol- d_8 , 600 MHz) bei verschiedenen Belichtungszeiten im Bereich zwischen 7.2 und 9.8 ppm.

Das Singulett bei 9.46 ppm nimmt ab und neue Signale bei 8.42, 9.28 und 9.36 ppm tauchen auf und verschwinden wieder. Nach einer Belichtungszeit von 31.5 min sind die TIPS-tcp-Signale nicht mehr vorhanden. Es sind neue Multipletts in den Bereichen von 7.37-7.41, 7.92-7.94, 7.97-7.99 und 8.71-8.73 ppm und neue Singuletts bei 8.26, 8.29, 8.33, 8.35 und 8.37 ppm vorhanden.

Erwähnenswert ist die Möglichkeit, dass Lösungsmittelsignale neu entstehende Signale überlagern.

Bei Raumtemperatur erfolgt durch die Belichtung des TIPS-tcp eine schnelle Veränderung in Lösung. Um den Verlauf besser untersuchen zu können, erfolgen die Belichtungsreaktionen bei tiefen Temperaturen. So sollte es möglich sein einen Einblick in eine etwaige Photoreaktion zu erhalten. Finden die Belichtungsversuche im organischen Glas statt, so sollte es zu keiner Dimerisierung der Moleküle kommen, da es im festen Zustand zu keiner Annäherung von Molekülen kommen kann und somit eine Reaktion verhindert wird. Als Lösungsmittel eignet sich 2-Methyltetrahydrofuran sehr gut, denn unterhalb seines Schmelzpunktes (137 K)

4. Ergebnisse und Diskussion

erstarrt es glasartig und ist als Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen für Untersuchungen^[149] gut geeignet. Bei 77 K, 140 K, 180 K und 220 K erfolgt bei unterschiedlichen Belichtungszeiten keine Veränderung im Absorptionsspektrum (Abbildung 55-58).

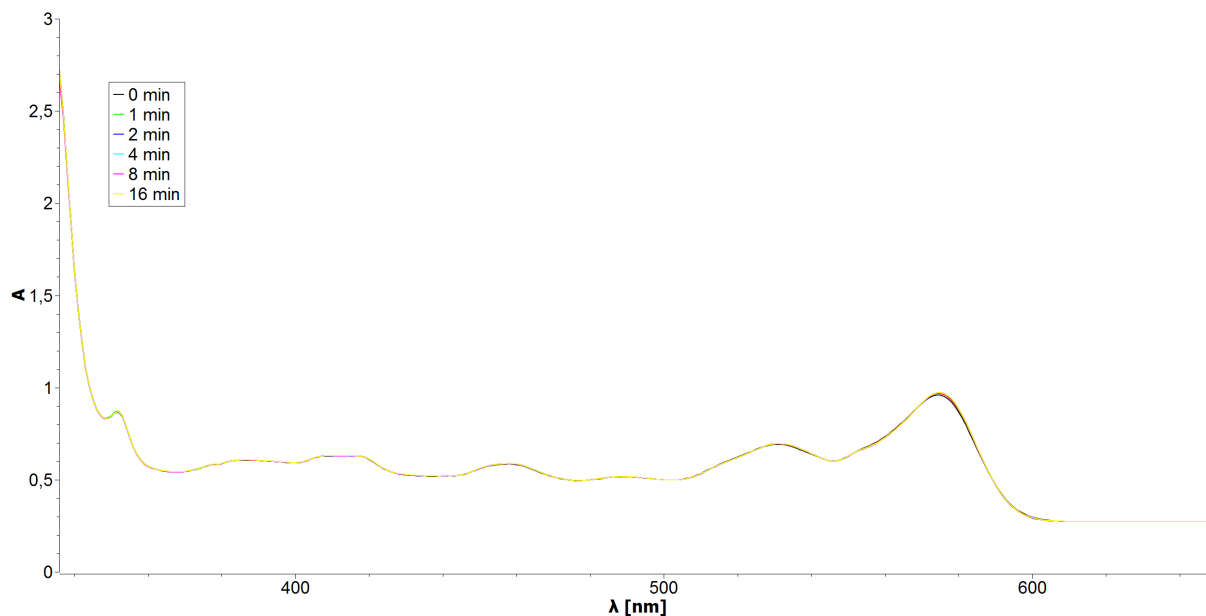


Abbildung 55: Absorptionsspektren von TIPS-tcp in entgastem 2-MeTHF bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 530 nm, einer Konzentration von 4.07×10^{-5} mol/L und bei 77 K.

4. Ergebnisse und Diskussion

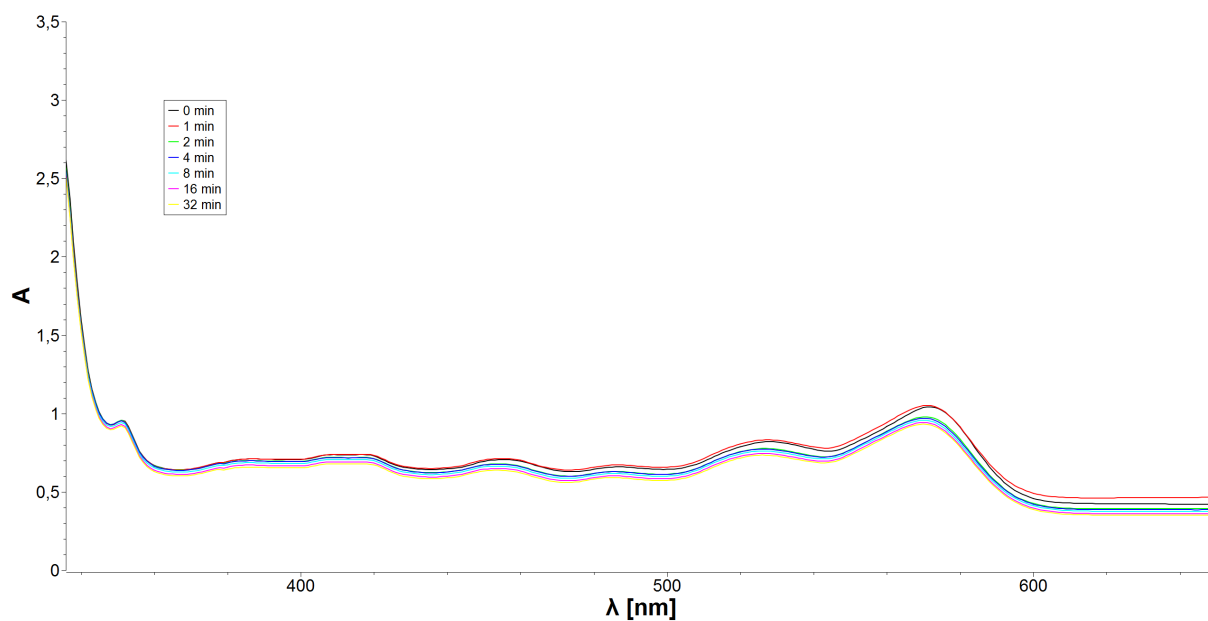


Abbildung 56: Absorptionsspektren von TIPS-tcp in entgastem 2-MeTHF bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 530 nm, einer Konzentration von 4.07×10^{-5} mol/L und bei 140 K.

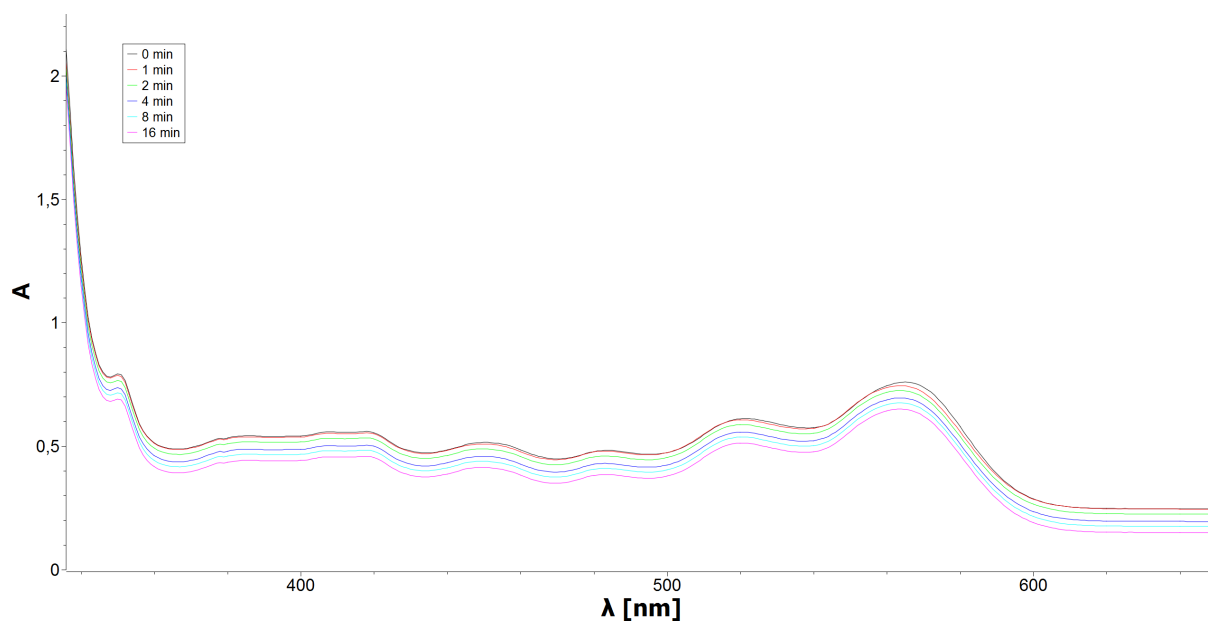


Abbildung 57: Absorptionsspektren von TIPS-tcp in entgastem 2-MeTHF bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 530 nm, einer Konzentration von 4.07×10^{-5} mol/L und bei 180 K.

4. Ergebnisse und Diskussion

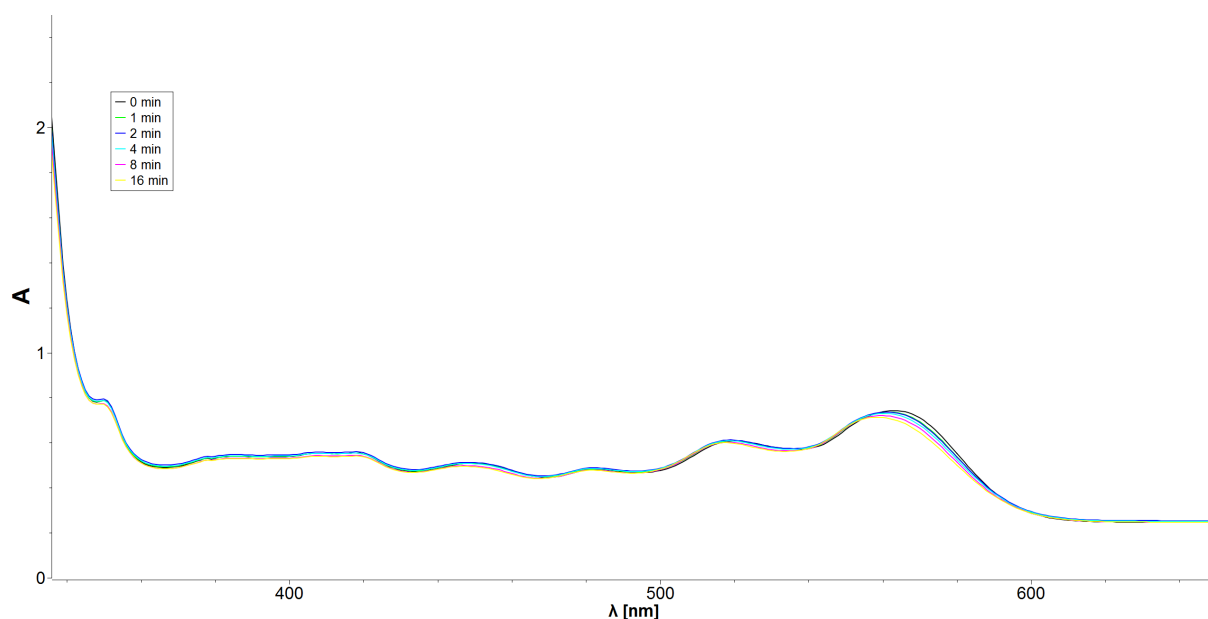


Abbildung 58: Absorptionsspektren von TIPS-tcp in entgastem 2-MeTHF bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 530 nm, einer Konzentration von 4.07×10^{-5} mol/L und bei 220 K.

Erst bei einer Temperatur von 300 K ist eine Veränderung des Absorptionsspektrums beobachtbar (Abbildung 59). Die Banden im Absorptionsspektrum bei 300 K sind in der Intensität geringer geworden und der Bandenverlauf bleibt gleich.

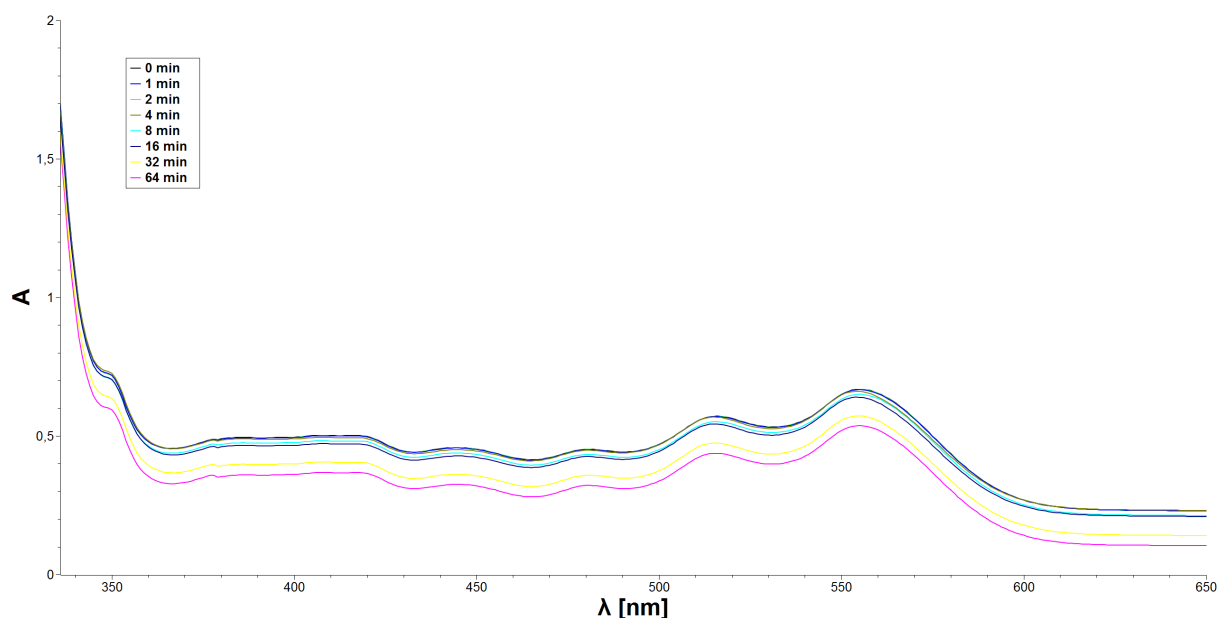


Abbildung 59: Absorptionsspektren von TIPS-tcp in entgastem 2-MeTHF bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 530 nm, einer Konzentration von 4.07×10^{-5} mol/L und bei 300 K.

Aus den Absorptions-, Emissionsspektren sowie dem NMR-Spektrum ergeben sich keine Hinweise, was bei der Belichtung passiert. Es sind verschiedene Trends

beobachtbar. Der Verlust der intensiven Rotfärbung der Lösung könnte auf der einen Seite der Degradation des Moleküls geschuldet sein und auf der anderen Seite ein Hinweis auf mögliche Cycloadditionen zweier Moleküle untereinander sein. Diese könnten das konjugierte π -System unterbrechen und somit zu einer Veränderung der Farbe beitragen.

4.1.1.2 Diels-Alder-Reaktionen

Die Endoperoxidbildung bei Tetracen^[150] erfolgt unter dem Einfluss von Licht in der Gegenwart von Sauerstoff an den 5,12-Positionen des Gerüsts. An diesen Positionen findet auch die Diels-Alder-Reaktion^[141] von Tetracen mit Maleinsäureanhydrid statt. Zeigt der Anhydridrest zur Mitte des Moleküls spricht man von einem „inner isomer“, sonst von einem „outer isomer“. Bei der Reaktion^[151] entstanden beide in einem Verhältnis von 1:2.5. Die Stereoisomere konnten säulenchromatographisch nicht voneinander getrennt werden. Wie sich TIPS-tc gegenüber einer Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid verhält, sollte im Folgenden untersucht werden und ob sich dadurch Rückschlüsse ziehen lassen, die es ermöglichen die Reaktivität der Ringe des TIPS-tcps einzuordnen.

In einer Ausbeute von 80 % konnte das Diels-Alder-Produkt mit TIPS-*tc* erhalten werden. Das ¹H-NMR-Spektrum deutete auf kein Isomerengemisch hin. Im NOESY-Spektrum ist eine Kopplung zwischen H_a und H_b zu erkennen. Somit konnte das erhaltene Produkt eindeutig dem „inner isomer“ (Abbildung 60) zugeordnet werden.

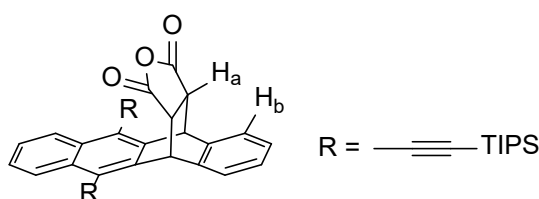


Abbildung 60: „Inner isomer“.

Analog zur Reaktion von TIPS-tc wurde TIPS-tcp mit Maleinsäureanhydrid ebenfalls in einer Diels-Alder-Reaktion umgesetzt. In einer Ausbeute von 60 % konnte **53** (Abbildung 61) erhalten werden.

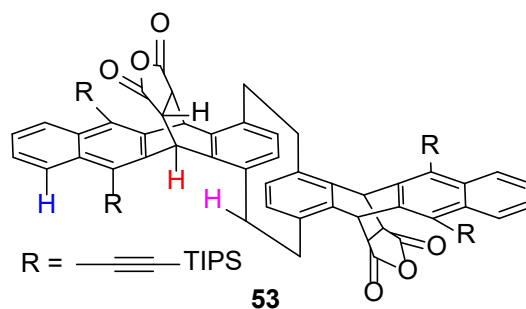


Abbildung 61: „Inner isomer“ **53**.

Das charakteristische Singulettsignal des TIPS- tcps im ^1H -NMR bei 9.21 ppm des aromatischen Ringes neben dem ethylenverbrückten Aromaten ist nicht mehr im ^1H -NMR vorhanden. Dies ist ein eindeutiger Hinweis, dass das Maleinsäureanhydrid in der Diels-Alder-Reaktion am besagten aromatischen Ring reagiert hat. Der Maleinsäureanhydridrest kann in verschiedenen Richtungen stehen und eine Aufklärung kann über ein NOESY-Spektrum erfolgen (Abbildung 62).

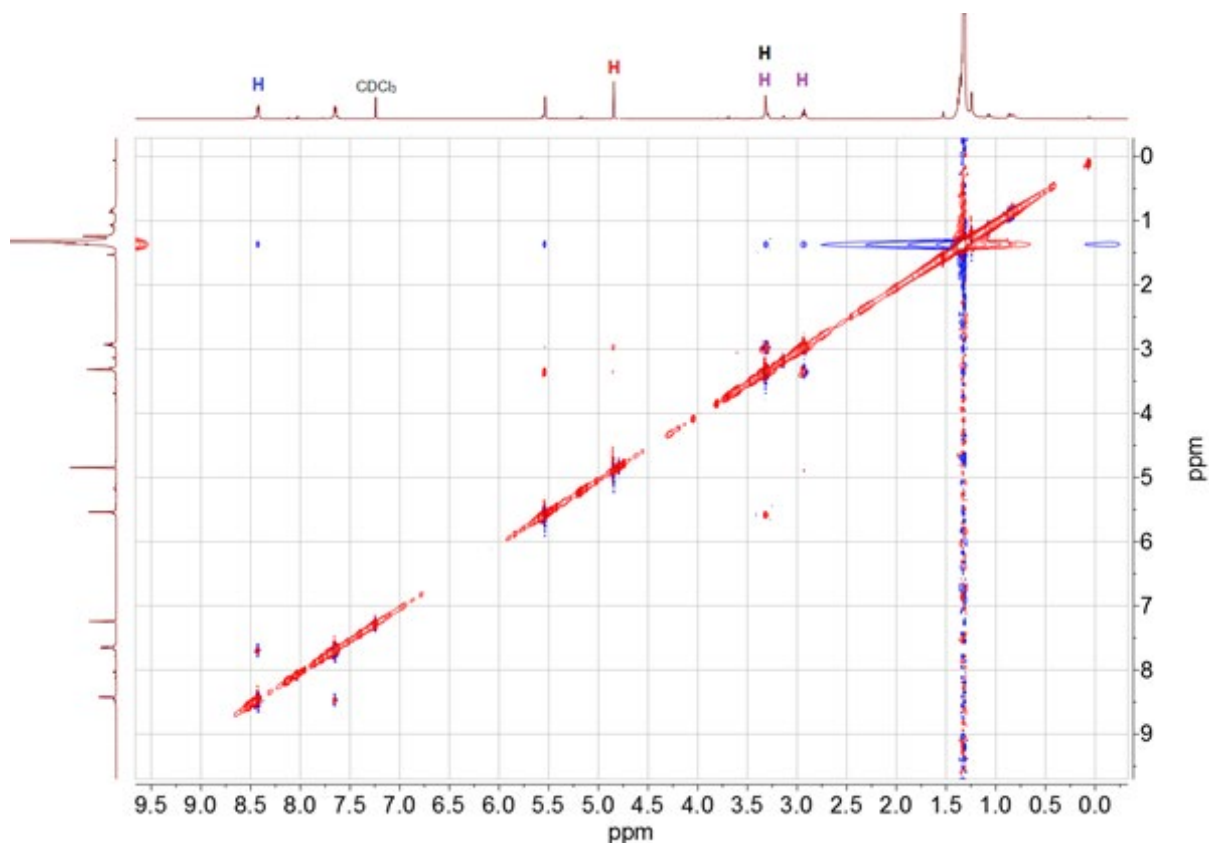


Abbildung 62: NOESY-Spektrum der Verbindung **53**.

Im abgebildeten NOESY-Spektrum sind die farblich hervorgehobenen Wasserstoffatome aus der Abbildung 62 ebenfalls zur Veranschaulichung eingefügt.

Das Wasserstoffatom **H** (3.28–3.34 ppm) gibt im Spektrum kein Signal zu **H** (8.41–8.45 ppm) und somit zeigen die Sauerstoffatome des Maleinsäureanhydridrestes zu **H**. Sollte sich der Rest unterhalb, und nicht wie in Abbildung 61 oben, befinden, so sollte ein Signal von **H** zu **H** (3.28–3.34 ppm) erkennbar sein. Da nur ein Signal von **H** mit **H** (4.78–4.86 ppm) im NOESY-Spektrum sichtbar ist, ergibt sich für die Struktur der Verbindung **53** nur die in Abbildung 61 gezeigte Anordnung des Restes.

4.1.1.3 Rechnungen zu den Diels-Alder-Versuchen

Bei den Belichtungsversuchen steht die Vermutung im Raum, ob z. B. zwei TIPS-tcp-Moleküle in einer [4+4]-Photocycloaddition miteinander reagieren. Die Belichtungsversuche ermöglichten keine Aussage zu treffen, wie und ob TIPS-tcp-Moleküle reagieren. Rechnungen sollten ein besseres Verständnis über die Reaktivität der einzelnen aromatischen Ringe geben und es sollte herausgefunden werden, welcher Ring der reaktivste ist. Es wurden Diels-Alder-Reaktionen zwischen tc, Tetracen (mit Rest H genannt Htc, mit TIPS-ethinyl genannt TIPS-tc), tcp und Maleinsäureanhydrid durchgeführt. Aus der Nummerierung der Ringe und der Zahl im entsprechenden Namen in den Tabellen ergibt sich die Position des Anhydrids (Abbildung 63).

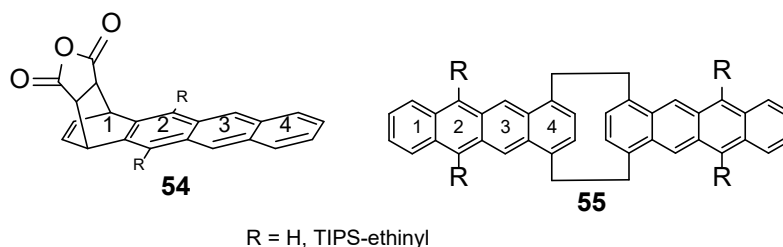


Abbildung 63: Übersicht über die Benennung der Reaktionen an den unterschiedlichen Ringen.

Die Bezeichnung der Richtung des Anhydrids erfolgt durch l, links, und r, rechts. Somit ergibt sich für **54** die verwendete Bezeichnung, mit R = H, Htc1l. Für alle Rechnungen wurde das B3LYP/6-31G*-Theorieniveau verwendet mit ΔH_0 (Sum of electronic and thermal enthalpies).

4. Ergebnisse und Diskussion

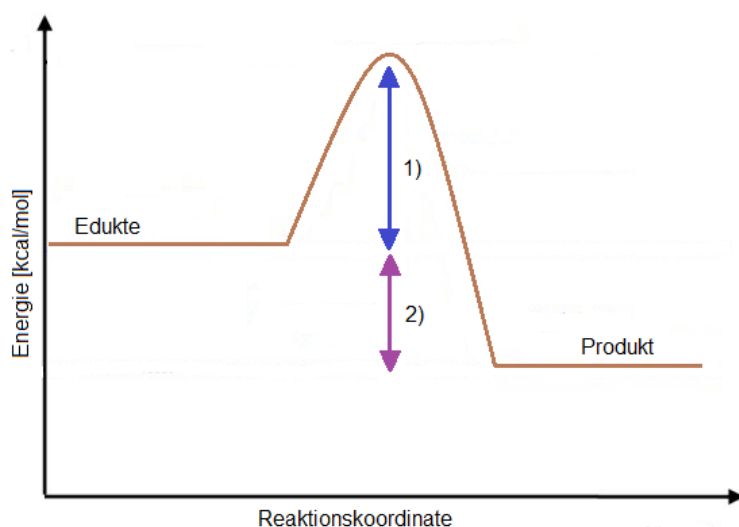


Abbildung 64: Reaktionsverlauf zum Produkt.

Name	Barriere 1)	ΔE 2)
Htc1l	25.8	-3.7
Htc2l	18.3	-19.0
Htc1r	27.5	-2.7
Htc2r	18.7	-18.8
Htcp1l	25.8	-3.3
Htcp2l	18.6	-17.8
Htcp3l	20.0	-15.8
Htcp1r	27.6	-2.2
Htcp2r	19.1	-17.5
Htcp3r	19.9	-15.7

Tabelle 2: Übersicht der Barriere (1) und der freiwerdenden Energie (2) in kcal/mol.

Die Rechnungen belegen den experimentellen Befund, dass der zweite Ring des Tetracens (Tabelle 2) am reaktivsten ist. Beim tcp ist der zweite am reaktivsten und der dritte Ring ist etwas weniger reaktiv. Dem gegenüber verhält sich der vierte Ring des tcps anders (Tabelle 3).

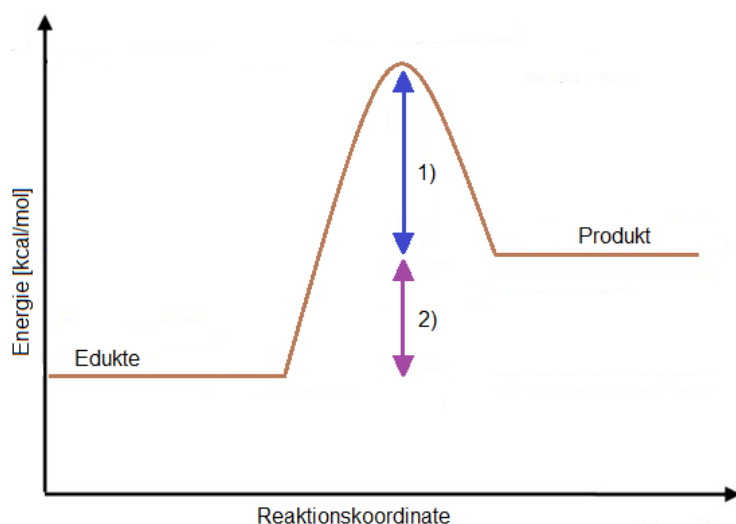


Abbildung 65: Reaktionsverlauf zum energetisch höhergelegenen Produkt.

Name	Barriere 1)	ΔE 2)
Htcp4l	55.6	45.1
Htcp4r	54.1	43.8

Tabelle 3: Übersicht der Barriere (1) und der benötigten Energie (2) in kcal/mol.

Die Ethylenbrücken des vierten Ringes spannen das System und dadurch ist diese Position für eine Diels-Alder-Reaktion energetisch stark ungünstig.

Die Rechnungen wurden ebenfalls für die Moleküle mit TIPS-ethinylresten wiederholt. Beim TIPStc und TIPStcp sind die dritten Ringe die reaktivsten Ringe (Tabelle 4).

Name	Barriere 1)	ΔE 2)
TIPStc1l	23.8	-4.8
TIPStc2l	20.7	-6.0
TIPStc3l	18.4	-18.4
TIPStc4l	27.6	-2.1
TIPStc1r	27.1	-2.4
TIPStc2r	20.4	-6.2
TIPStc3r	17.9	-18.4
TIPStc4r	26.0	-3.1

Name	Barriere 1)	ΔE 2)
TIPStcp1l	27.8	-0.6
TIPStcp2l	23.8	-1.3
TIPStcp3l	19.6	-15.7
TIPStcp1r	28.6	-1.6
TIPStcp2r	23.2	-4.3
TIPStcp3r	21.8	-16.4
TIPStcp4l	56.3	44.9
TIPStcp4r	54.8	43.0

Tabelle 4: Übersicht der Barriere (1) und der freiwerdenden/benötigten Energie (2) in kcal/mol.

Die Reaktivität des vierten tcp-Ringes verhält sich analog dem unsubstituierten tcp.

4.1.2 Syntheseveruche anderer Silylethinyl-tcp-Derivate

Es sollte nun die Darstellung substituierter tcp erfolgen, um den Einfluss der Substituenten auf die Eigenschaften von tcp zu erforschen.

Für die Synthese wurden kommerziell erhältliche Silylacetylderivate (Abbildung 66) und die Synthesevorschrift des TIPS-tcps verwendet. Als Startderivat wurde TES-acetylen (b) verwendet. Die Lithiierung verlief bei Raumtemperatur und nach Zugabe des Chinons **55** wurde die Reaktionsmischung für 3 Tage bei 60 °C gerührt. Eine starke Farbveränderung nach Zugabe von 10%-iger Schwefelsäure und Zinn(II)-chlorid konnte auch nach 3 Tagen nicht beobachtet werden. Die Reaktionslösung blieb schwachrot und es wurde mittels DC überprüft, ob der Umsatz zum erwünschten Produkt erfolgt ist. Auf der DC-Platte lief nahe der Front ein Spot und dieser konnte nach erfolgreicher säulenchromatographischer Aufreinigung dem gewünschten TES-tcp zugeordnet werden. Jedoch war der Umsatz zu gering, um die Substanz erneut aufzureinigen zu können. Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben

Verunreinigungen auch noch Triethylsilylacetylsignale vorhanden. Die Analytik erfolgte erfolgreich nur durch Massenspektrometrie. Auf der Startlinie der DC-Platte verblieb ein gelber Feststoff zurück. Dieser konnte dem unreaktierten Edukt **55** zugeordnet werden. Um den Umsatz zu erhöhen, steigerte man die eingesetzte Menge an b) von 12 auf 24 Äq und es zeigte sich, dass dies den Umsatz nicht erhöhte. Eine andere Variable, die Temperatur der Lithiierung, wurde bei -78 °C und -40 °C untersucht, um einen höheren Lithiierungsumsatz zu generieren. Anschließend wurde die Mischung bei rt für mehrere Tage rühren gelassen und nicht erhitzt. Die Änderung der Menge an Alkin/*n*-BuLi und der Temperatur resultierte in keiner nennenswerten Erhöhung der Ausbeute. Bei den Synthesen konnten nur wenige Milligramm des gewünschten Produkts erhalten werden. Im ¹H-NMR zeigten sich Signale des unreaktierten TES-Acetyls. Der hohe Siedepunkt von 136 °C erschwerte das Entfernen des unreaktierten Edukts auch bei vermindertem Druck. Das Gemisch wurde für mehrere Tage am Vakuum belassen und zwischenzeitlich ¹H-NMR-Spektren vermessen. Diese zeigten eine marginale Entfernung des überschüssigen TES-Acetyls aus dem Produkt. Es war somit nicht möglich das Produkt rein herzustellen.

Aus den in Abbildung 66 gezeigten Derivaten wurde mit dem Trimethylsilylacetylen (a) bei rt eine Testreaktion durchgeführt, um zu erkennen, ob sich die Beobachtungen der Reaktion mit TES-Acetylen wiederholen. Dies hat sich bestätigt und somit wurde von weiteren Versuchen abgesehen und die Synthese mit Triphenylsilylacetylen (c) versucht.

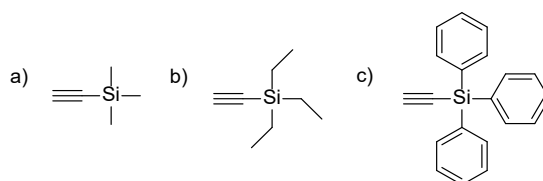


Abbildung 66: Silylacetylderivate: a) TMS-, b) TES- und c) TPS-Acetylen.

Der Feststoff TPS-acetylen (c) ist unter den verwendeten Reaktionsbedingungen im Hexan-THF-Gemisch löslich. Nach der Zugabe von *n*-BuLi bildete sich jedoch ein Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 Tage bei 60 °C erhitzt und der Feststoff ging nicht mehr komplett in Lösung. Dünnschichtchromatographie des Gemisches zeigte am Ende der kompletten Reaktion einen rötlichen Spot nahe der Laufmittelfront. Durch Säulenchromatographie konnte jedoch das Produkt nicht

aufgereinigt und nur mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Da sich der Fokus der Doktorarbeit auf einen anderen Bereich verschoben hat, wurde dieser Teil nicht weiterverfolgt. Am naheliegendsten ist die Verwendung eines geeigneten Lösemittels, z. B. Toluol, bei entsprechend erhöhter Temperatur um die Löslichkeit des lithiierten TPS-Acetyls zu gewährleisten.

Durch eine Modifikation des TIPS-tcp-Gerüsts an der Tetraceneinheit sollte eine mögliche Stabilitätssteigerung sowie die Veränderung der optischen Charakteristika untersucht werden. Die Verwendung eines substituierten 1,4-Naphthochinonderivates sollte eine Funktionalisierung des TIPS-tcps ermöglichen. Hierzu war es zunächst nötig 6,7-Dibromnaphthalin-1,4-dion zu synthetisieren und dem Syntheseplan aus Kapitel 4.1 zu folgen. Zuletzt sollten durch Kupplungsreaktionen verschiedene Arylreste eingeführt werden.

Die Synthese des 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinons erfolgte nach einer Vorschrift von Bailey^[152]. Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 3,4-Dibromthiophen wird in situ durch Trifluoressigsäureanhydrid und Wasserstoffperoxid 3,4-Dibromthiophendioxid generiert. Neben dem gewünschten Produkt **54** entstand **55** durch Homodimerisierung und SO₂-Extrusion (Abbildung 67).

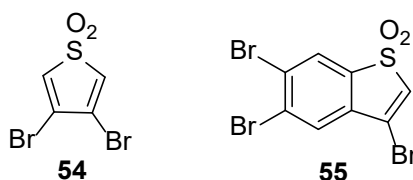


Abbildung 67: 3,4-Dibromthiophendioxid **54** und Homodimerisierungsprodukt **55**.

Die Trennung beider Moleküle sollte eine Umkristallisation in Ethanol^[152] ermöglichen. Diese Trennungsmethode führte jedoch zu keiner Aufreinigung des Gemisches. Es wurden verschiedenste Lösungsmittel für die Aufreinigung durch Kristallisation getestet und auch Lösungsmittelgemische für eine säulenchromatographische Aufreinigung. Da sich beide Moleküle sehr ähnlich verhielten, war keine Trennung möglich. Durch mehrfache Umkristallisation in einem Gemisch aus Ethanol mit Dichlormethan konnte der Anteil an **55** verringert werden, jedoch war eine komplette Entfernung nicht möglich.

Somit musste für den weiteren Syntheseverlauf das Gemisch verwendet werden. In Essigsäure wurden Benzochinon und 3,4-Dibromthiophendioxid gelöst und für 48 h

unter Rückfluss erhitzt. Die Diels-Alder-Reaktion und Abspaltung von Schwefeldioxid erzeugte 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon. Wurde für die Synthese ein mit **54** angereichertes Gemisch eingesetzt, änderte dies am entstehenden Verhältnis von 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon und **55** wenig. Bei der Synthese in Essigsäure entsteht wieder das unerwünschte Nebenprodukt **55**. Es kann keine Aussage getroffen werden, ob der Einsatz des Gemisches die Ausbeute von 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon merkbar mindert.

Bailey^[152] beschrieb, es sei möglich, durch Verwendung eines 10-fachen Überschusses an Benzochinon die Entstehung von **55** zu verhindern. Bei meinen Synthesen konnte diese Angabe nicht bestätigt werden, denn es entstand immer das Nebenprodukt **55** und in geringen Mengen **54**. Durch eine säulenchromatographische Aufreinigung konnten beide Produkte nicht voneinander getrennt werden.

Der nächste Schritt der Synthese (Abbildung 68) war die Umsetzung des 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinons mit 5,5',8,8'-Tetrahydro-(syn,syn)/(syn,anti)-5,8:5',8'-diepoxi-anti-[2.2](1,4)-naphthalinophan. Als Produkt wurde ein weißer unlöslicher Feststoff erhalten. Der Nachweis von **56** konnte mittels ¹H-NMR in deuterierter Schwefelsäure erfolgen.

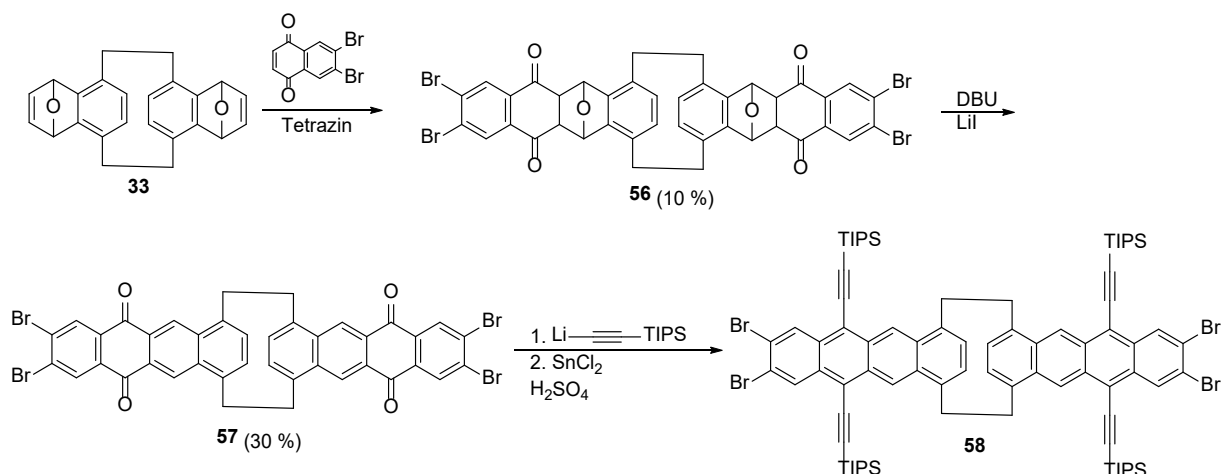


Abbildung 68: Syntheseroute zu **58**.

Die Dehydratisierung in THF unter Verwendung von DBU und Lithiumiodid lieferte **57** in einer Ausbeute von 30 %. Im letzten Schritt der Synthese war die Umsetzung mit lithiiertem TIPS-Acetylen und im Anschluss durch Zinn(II)-chlorid und Schwefelsäure zu **58** geplant. Eine Funktionalisierung von **58** sollte über Suzukireaktionen erfolgen,

um die Löslichkeit des Moleküls zu erhöhen. Durch die Zugabe von lithiiertem TIPS-Acetylen löste sich das Edukt langsam auf. Während der Synthese zeigte sich, dass sich der gelbe Feststoff nicht vollständig löste und somit die zu erwartende Ausbeute an **58** vermindern würde. Bei der Zugabe von Zinn(II)-chlorid und Schwefelsäure trat eine Rotfärbung der Lösung ein. Diese konnte schon bei der Synthese von TIPS-tcp beobachtet werden. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohgemisch an der MPLC gesäult. Von den einzelnen Fraktionen wurden ^1H -NMR-Spektren vermessen und es konnten bei der ersten Fraktion Signale identifiziert werden, die auf die Entstehung von **58** hinweisen. Diese Fraktion wurde abermals an der MPLC aufgereinigt, um reines Produkt zu erhalten. Hierbei zeigte sich, dass sich die Substanz während der Aufreinigung zersetzt, denn es gab eine große Massendiskrepanz zur Substanzmenge, die zu Beginn auf die Säule aufgetragen wurde. Diese abermalige Aufreinigung konnte das gewünschte Produkt nicht in reinerer Form bereitstellen. Die Syntheseroute wurde abgewandelt, um zu Beginn durch die Zugabe von TIPS-Acetylen mehr Edukt in Lösung zu bringen. Es wurde ein 3-facher Ansatz der TIPS-tcp-Synthese (Vorschrift s. Exp.-Teil) für die Lithiierung von TIPS-Acetylen verwendet. Leider verblieb immer noch Feststoff am Kolbenboden zurück und wie bei den vorherigen Versuchen konnten nur Produktsuren gewonnen werden, deren Charakterisierung mittels NMR auf kein reines Produkt hindeuteten. Die Entstehung des Produktes konnte mittels eines hochauflösenden Massenspektrums (HR-ESI-APCI) bestätigt werden.

Eine andere Möglichkeit zur Erhöhung der Löslichkeit kann durch eine Kreuzkupplung (Abbildung 69) von **57** mit Phenylboronsäure erreicht werden.

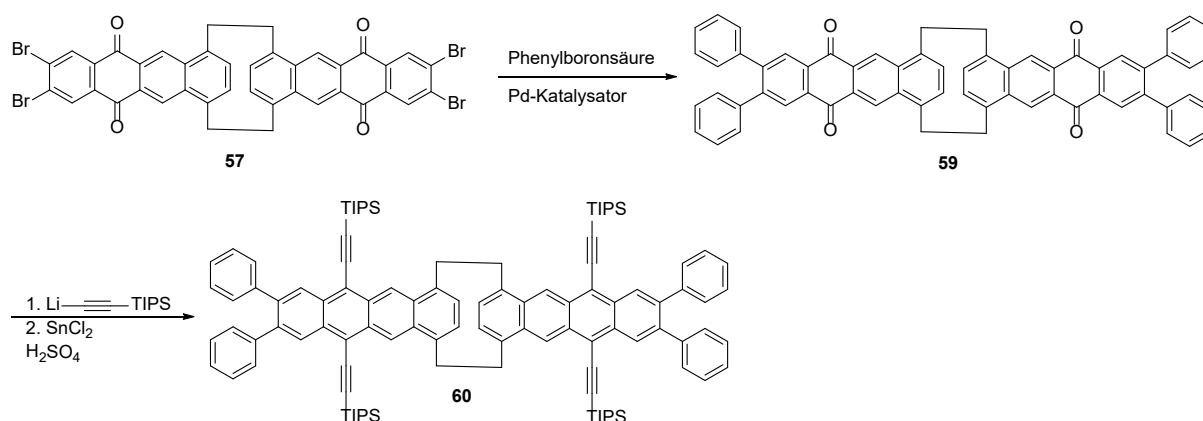


Abbildung 69: Syntheseroute zu **60**.

Im letzten Schritt erfolgt die bekannte Umsetzung mit lithiiertem TIPS-Acetylen. Für die Versuche wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Ethanol eingesetzt. Die Reaktion wurde aufgearbeitet und vom Rohgemisch wurden DCs angefertigt. Ein gelber Spot verblieb auf der Startlinie und ein weiterer gelber Spot lief in einem Lösungsmittelgemisch aus DCM:EA 9:1 nahe der Laufmittelfront. Dieses Lösungsmittelgemisch eignete sich am besten, um das gewünschte Produkt **59** abzutrennen. Auf der Startlinie verblieb unreaktiertes Edukt und das Reaktionsgemisch wurde säulenchromatographisch aufgereinigt. Im $^1\text{H-NMR}$ konnten sowohl die vermutlichen Produktsignale als auch Verunreinigungen identifiziert werden. Die Synthese wurde mit leichten Modifikationen (mehr Katalysator, längere Reaktionszeit) wiederholt, um eine höhere Ausbeute an **59** zu erhalten. Die DC zeigte stets verbliebenes Edukt und das gewünschte Chinon **59** war nicht rein zu erhalten. An dieser Stelle wurde die Synthese beendet, um den Sachverhalt der Synthese von 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon und der Abtrennung des unerwünschten Nebenproduktes **55** abermals ins Auge zu fassen. Wie bereits oben erwähnt ist nicht bekannt, ob und in welcher Form sich **55** in nachfolgenden Synthesen auf die Ausbeute auswirkt.

Die Synthesevorschrift von Hong et. al.^[153] ermöglichte die Synthese des 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinons ohne die Entstehung des Homodimerisierungsproduktes **55** wie bei Bailey^[152] beobachtet. Für die folgenden Synthesen wurde diese Vorschrift verwendet.

Nun war angedacht 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon **61** über Kupplungsreaktionen zu funktionalisieren und die jeweiligen Bausteine im Syntheseverlauf einzusetzen. Dieser Syntheseweg sollte es ermöglichen verschiedene Derivate der TIPS-tcp zu synthetisieren.

Als erster Baustein sollte zunächst 6,7-Diphenyl-1,4-naphthochinon hergestellt werden. Eine Übersicht der unterschiedlichen Bedingungen (Lösungsmittel, Base, Katalysator) ist in der Tabelle 5 zusammengefasst. Das kommerziell erhältliche 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon **62** wurde als Vergleichssubstanz herangezogen. Die Analytik der Reaktionslösung erfolgte mittels GC-MS.

4. Ergebnisse und Diskussion

Edukt	Reagenz	LSM	Base	Katalysator	Edukt (laut GC- MS noch vorhanden)	Produkt
62	63	Dioxan	K ₃ PO ₄	5 mol% Pd(PPh ₃) ₄	✗	✓
61	63	Dioxan	K ₃ PO ₄	5 mol% Pd(PPh ₃) ₄	✗	✗
62	64	THF	NaOH	10 mol% Pd(PPh ₃) ₄	✗	✓
61	64	THF	NaOH	10 mol% Pd(PPh ₃) ₄	✗	✗
61	63	Dioxan/Acetonitril 8:3	K ₂ CO ₃	5 mol% Pd(PPh ₃) ₄	✗	✗
61	63	THF	NaOH	5 mol% Pd(PPh ₃) ₄	✗	✗
61	63	Toluol/Ethanol	K ₂ CO ₃	5 mol% Pd(PPh ₃) ₄	✗	✗
62	65	Dioxan	KOAc	Pd(dppf)Cl ₂	✗	✗
61	65	Dioxan	KOAc	Pd(dppf)Cl ₂	✓	✗

Tabelle 5: Übersicht über die Reaktionsbedingungen und das etwaige Vorhandensein des gewünschten Produktes. Als Reagenz dienten Phenylboronsäure **63**, Phenylboronsäurepinakolester **64** und Bis(pinacolato)diboran **65**. Die Base wurde immer in wässriger Lösung zugegeben.

Die ersten Syntheseveruche erfolgten mit Phenylboronsäure. Es zeigte sich, dass die Kupplung von 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon in Dioxan unter Verwendung von Kaliumphosphat als Base und 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator 2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon generierte. Mittel GC-MS ließen sich noch geringe Mengen unreaktiertes Edukt im Reaktionsgemisch nachweisen.

Leider zeigte sich bei 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon kein Umsatz zum gewünschten Produkt, ferner war kein Edukt mehr detektierbar. Erfolgte die Kupplung in THF als Lösungsmittel und mit Natriumhydroxid als Base, waren weder Edukt noch das Produkt in der Reaktionslösung nachweisbar. Die Substitution der Base durch

Kaliumcarbonat und der Ersatz von THF durch ein Gemisch aus Dioxan/Acetonitril 8:3 bzw. Toluol/Ethanol 1:1 führten ebenfalls nicht zum Erfolg. Bei einem Vergleich der Reaktionen fällt auf, dass das Edukt während der Reaktion zersetzt wird.

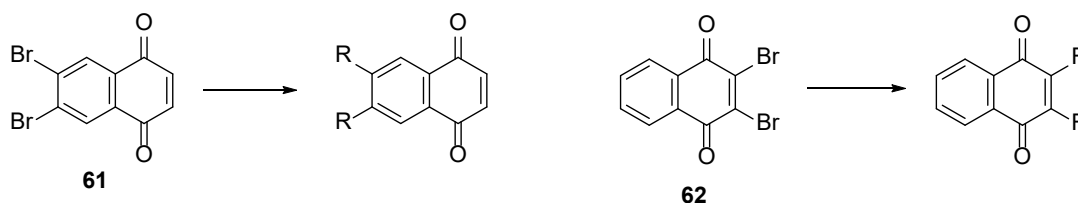


Abbildung 70: Kupplungsreaktionen von **61** und **62** nach Bedingungen aus Tabelle 5.

Geht man davon aus, dass die Edukte nicht reaktiv genug sind, erweist es sich als sinnvoll Brom in einen Pinakolester zu überführen. Als Lösemittel wurde Dioxan, als Base Kaliumacetat und als Katalysator [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]dichloridpalladium(II) gewählt. 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon konnte nicht mehr nachgewiesen werden, wohingegen 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon nachgewiesen werden konnte. In beiden Fällen konnte kein Pinakolester detektiert werden.

Weiterhin hat die Verwendung von Natriumhydroxid, einem Lösungsmittelgemisch aus THF/Wasser 1:1, 10 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Phenylboronsäurepinakolester nur bei 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon zur Entstehung von 2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon geführt.

Für alle bisher diskutierten Versuche wurde ein Palladiumkatalysator eingesetzt. Der Palladiumkatalysator wurde für die weiteren Synthesen durch ein Nickel-Analogon ersetzt. 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon wurde mit Phenylzinkbromid und 10 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)nickel(0) in einer Negishireaktion umgesetzt. Bei der Auswertung der DC und GC-MS Messungen konnten weder Edukt noch Produkt detektiert werden. In einem anderen Syntheserversuch wurde der Katalysator, 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)nickel(0)^[154], zu Beginn der Reaktion aus wasserfreiem Nickel(II)-acetylacetonat, Diisobutylaluminiumhydrid und Triphenylphosphin hergestellt. Auf der DC-Platte konnte kein Produktpot erkannt werden und somit führten diese Syntheserversuche abermals nicht zum Zielmolekül.

Bringt man 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon mit *n*-Butylboronsäure zur Reaktion, so ist es möglich anstatt der Arylreste einen Alkylrest einzuführen. Eine weitere Möglichkeit stellt die Sonogashirareaktion mit Phenylacetylen dar. Auch bei diesen beiden

Syntheseversuchen konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Eine Charakterisierung des Gemisches wies keinerlei unreaktiertes Edukt auf.

Da ausgehend vom 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon keine Funktionalisierung möglich war, erfolgte ein weiterer Versuch beginnend mit 3,4-Dibromthiophen.

3,4-Dibromthiophen konnte durch eine Suzukireaktion erfolgreich in 3,4-Diphenylthiophen **66** überführt werden. Mit diesem wurde nun versucht selektiv 6,7-Diphenyl-1,4-naphthochinon zu synthetisieren. Für diesen Schritt wurde auf die MCPBA-Reaktion (Abbildung 71) zurückgegriffen, die sich bei der Synthese des 6,7-Diphenyl-1,4-naphthochinon **67** bewährt hat.

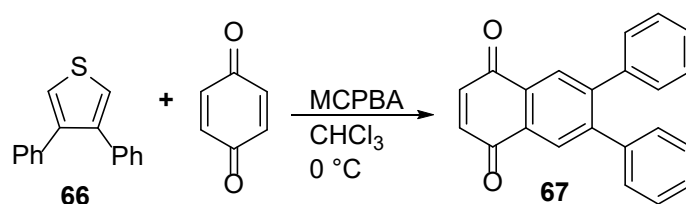


Abbildung 71: Synthese des 6,7-Diphenyl-1,4-naphthochinons **67**.

Durch den ersten Syntheseansatz war es möglich **67** in einer Ausbeute von 2 % zu erhalten. Die geringe Ausbeute ist verwunderlich, denn bei der Dibromspezies waren die Ausbeuten nie so niedrig. Bei den nächsten Syntheseversuchen die mittels DC verfolgt wurden, konnte nur ein kleiner gelber Spot, der eindeutig dem Produkt zugeordnet werden konnte, neben zwei weiteren größeren braunen Spots, identifiziert werden. Eine säulenchromatographische Aufreinigung ermöglichte es nicht den gelben Spot rein zu erhalten. Es wurden nur Mischfraktionen erhalten mit unterschiedlichen Mengen an Verunreinigungen durch die weiteren braunen Spots. Durch die Aufnahme eines Massenspektrums (EI) konnte ein brauner Spot der Verbindung **68** (Abbildung 72) zugeordnet werden.

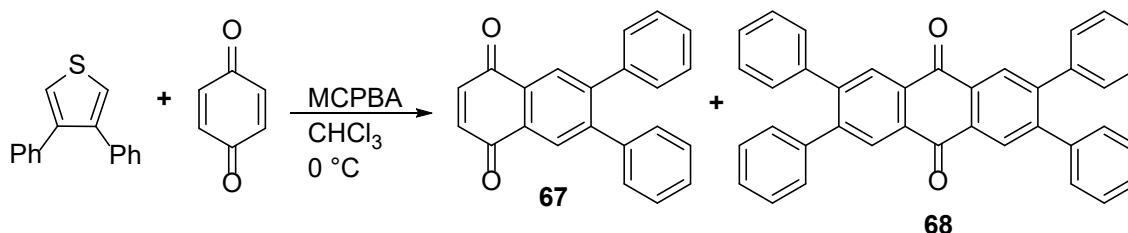


Abbildung 72: Gewünschtes Produkt **67** und Nebenprodukt **68**.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese läuft mit einem geringen Unterschuss an Benzochinon ab. Um die Entstehung von **68** zu unterbinden, wurde in den weiteren Synthesen 2 Äq., 3 Äq. und 10 Äq. Benzochinon eingesetzt und die Reaktion mittels DC verfolgt. Analog zu obigen Beobachtungen führte diese Variation zu keinem anderen Ergebnis. Es war nicht möglich die Ausbeute an **67** zu steigern.

Bailey^[152] beschrieb, dass ein Intermediat der Reaktion [6,7-Diphenyl-4a,8a-dihydronaphthalin-1,4-dion $\rightleftharpoons$ 6,7-Diphenylanthracen-1,4-diol] (Abbildung 73) ein besseres Dienophil sein müsste als Benzochinon, da bei der Synthese vor allem **68** entstünde.

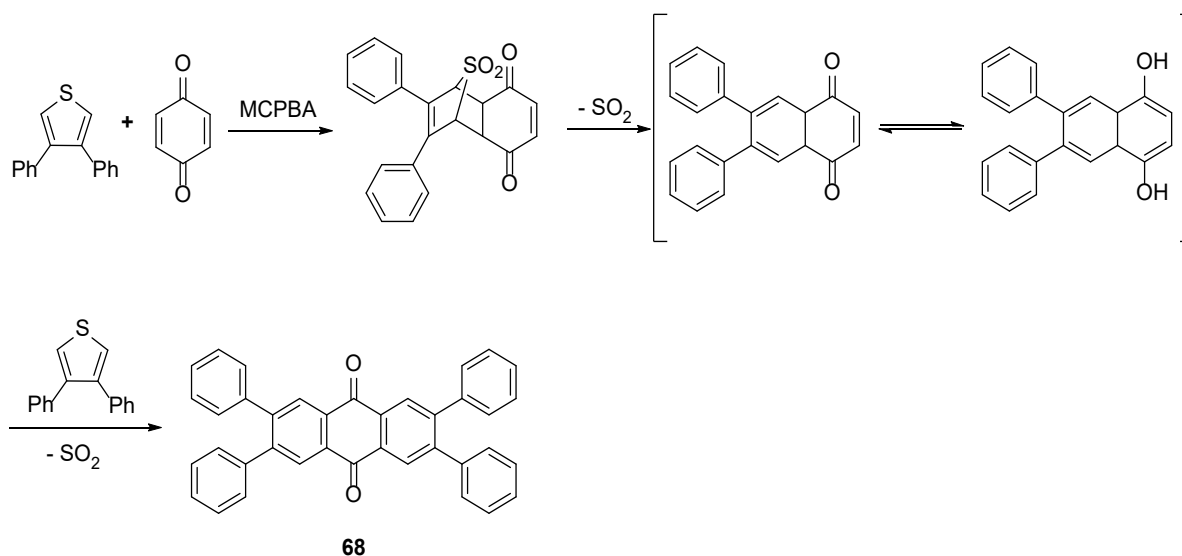


Abbildung 73: Intermediat der Reaktion.

Aufgrund der auftretenden Probleme bei der Synthese des 6,7-Diphenyl-1,4-naphthochinons wurde auf eine andere Synthesestrategie^{[155][156]} zurückgegriffen. Benzil reagiert mit Aceton unter basischen Bedingungen in einer Aldolkondensation zu 4-Hydroxy-3,4-diphenylcyclopent-2-enon. Dieses wurde nach der Aufarbeitung nicht NMR-rein erhalten, obgleich es in der Literatur^{[155][157]} beschrieben ist.

Zuletzt sollte 4-Hydroxy-3,4-diphenylcyclopent-2-enon durch *p*-TsOH dehydratisiert werden und eine anschließende Diels-Alder-Reaktion von Benzochinon mit 3,4-Diphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on das gewünschte Molekül **67** erzeugen. Die Entstehung des 2,3,6,7-Tetraphenylanthracen-9,10-dions **68** dominiert im Vergleich zu **67** merklich. Während weiterer Syntheseversuche stellte sich heraus, dass bei kleinen Ansätzen (eingesetzte Menge (4-Hydroxy-3,4-diphenylcyclopent-2-enon) ca. 0.8 g) das Verhältnis von **67** zu **68** auf der Seite von **67** lag. Mit einer Erhöhung der

Startmenge auf das Zwei- oder Dreifache reduzierte sich der Anteil an **67** stark. Das Verhältnis variierte teils recht deutlich, weswegen der Trend nur grob beschrieben werden kann und es nicht möglich ist exakte Verhältnisse zu bestimmen. Ferner konnte festgestellt werden, dass 4-Hydroxy-3,4-diphenylcyclopent-2-enon zeitig für weitere Synthesen verwendet werden sollte. Es kam nach ein paar Wochen zu einer Farbveränderung der Substanz nach schwarz und eine Überprüfung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deutete auf keine zusätzlichen Signale hin, die eine Zersetzung anzeigen. Jedoch zeigte sich in Syntheseversuchen mit dem Edukt eine Abnahme an entstandenem 6,7-Diphenyl-1,4-naphthochinon im Vergleich zu zeitnah eingesetztem Edukt.

Die oben beschriebenen Ergebnisse der Benzilroute stehen jedoch im Widerspruch zu Ergebnissen, die Bailey^[156] beschrieb. In meinen Experimenten war es mir nicht möglich seine Ergebnisse zu reproduzieren. Wurde in seinen Experimenten ein Verhältnis von **67** zu **68** mit 1:1 beschrieben, kam es bei meinen Versuchen vor allem zur Entstehung von **68** unter denselben Synthesebedingungen wie von ihm beschrieben.

Synthetisch erschlossen werden sollte **59** durch den nachfolgenden bereits mehrfach beschriebenen Syntheseweg (Abbildung 74).

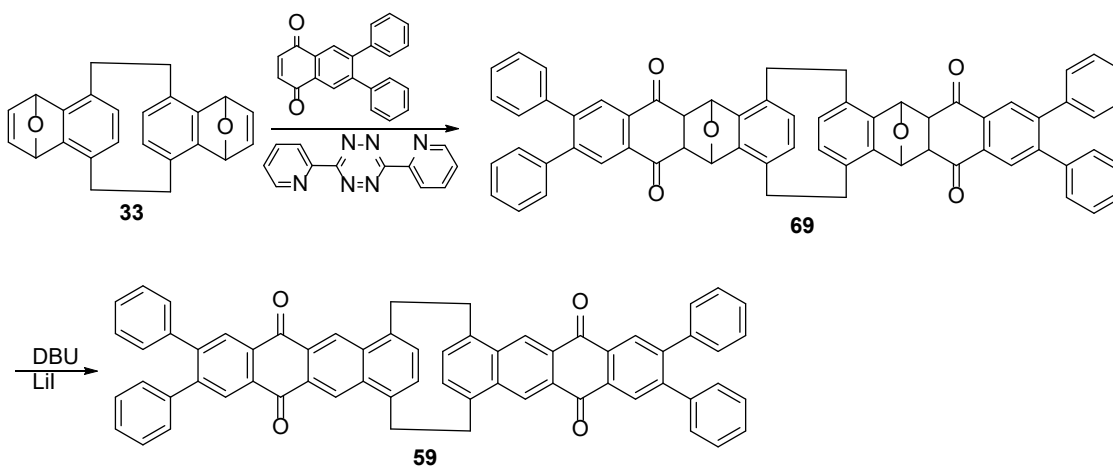


Abbildung 74: Syntheseroute zu **59**.

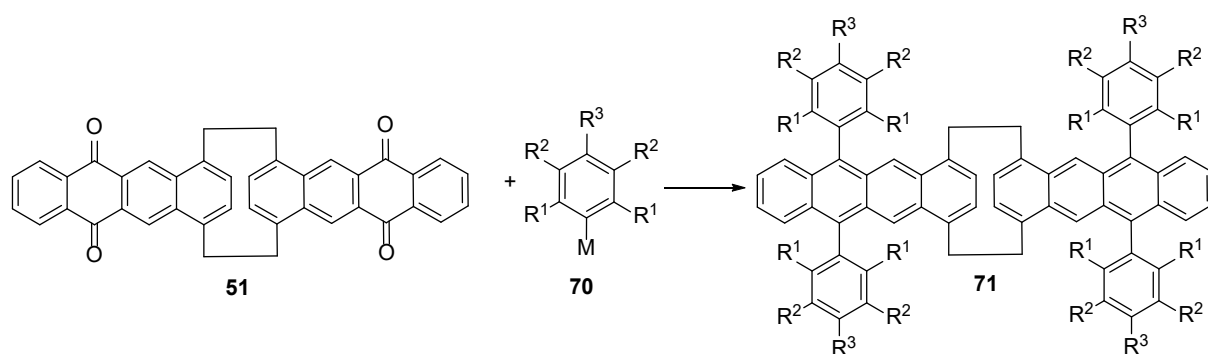
Die Retro-Diels-Alder-Reaktion von **33** mit 6,7-Diphenyl-1,4-naphthochinon zu **69** lieferte einen gelben Feststoff. Über DC wurde versucht diesen aufzureinigen. Die Phenylgruppen erhöhten die Löslichkeit im Vergleich zum Bromderivat. Säulenchromatographisch (DCM/Hex 9:1) hingegen konnte 3,6-Di(2-

pyridinyl)pyridazin abgetrennt werden. Seine Entstehung ist ein Hinweis für die Bildung des Isobenzofuranophans, das mit dem Chinon das gewünschte Produkt bilden sollte. Die ersten Fraktionen der Säule wurden durch vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und ein NMR vermessen. Da die Verbindung **69** als Isomerengemisch vorliegt, wurde ein NMR erhalten, das nur grob interpretierbar ist. Die Ethylengruppen sind im Bereich von 2.94-3.12 ppm zuordenbar. In diesem Bereich sollten auch die Protonen der Epoxibrücken liegen. Die aromatischen Protonen des [2.2]pcp-Gerüsts sind im Bereich um 6.94 ppm einzuordnen. Die Phenylgruppenprotonen überlappen mit dem Lösemittelsignal im Bereich 7.14-7.26 ppm. Die beiden Signale bei 7.63 ppm lassen sich dem Proton des aromatischen Ringes neben den Phenylgruppen zuordnen. Über ¹H-NMR-Messungen in Chloroform bzw. Schwefelsäure war es nicht möglich auf die Entstehung von **69** zu schließen.

Auch wenn **69** nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, wurde die Dehydratisierung in der nachfolgenden Reaktion durchgeführt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Wasser und Methanol gewaschen und ein gelber Feststoff erhalten, wobei der Rückstand in der Fritte sehr gering war. Der gelbe Rückstand wurde in CDCl₃ vermessen. Ein ¹H-NMR legte den Verdacht nahe **59** könnte entstanden sein. Im ¹H-NMR-Spektrum stimmte die Summe der zu erwarteten Signale und deren Integrale mit der zu erwarteten Protonenanzahl überein. Die Überlagerung des Lösemittelpeaks mit der Phenylgruppe führte zur Messung in deuteriertem DCM und Aceton, um der Überlappung vor Signalen vorzubeugen. In den Spektren zeigte es sich jedoch, dass hier mehr Signale vorhanden sind, als in CDCl₃. Somit liegt die Verbindung **59** nicht rein vor. Ein eindeutiger Nachweis der Entstehung von **59** lieferte ein Massenspektrum (APCI HR).

Die Waschfraktion der Synthese von **69** wurde untersucht und das eingesetzte Eduktgemisch konnte nachgewiesen werden. Die Vermutung liegt nahe, dass die Reaktionsbedingungen verändert werden müssten. Für die Dehydratisierung wurden bei den TIPS-acp-Syntheseversuchen verschiedene Bedingungen getestet und mit TIPS-tcp verglichen. Bei letzterer erfolgte die Dehydratisierung nur mit DBU und Lil. Da die Struktur von **69** vergleichbar mit **57** ist, erfolgten keine weiteren Versuche zur Umsetzung von **69** zu **59** und auch keine Anpassung der Reaktionsbedingungen.

Ein anderer Ansatz um *anti*-[2.2](1,4)-Tetracenophan-6,6',11,11'-tetraon **51** zu funktionalisieren bestand darin mit **70** zu **71** (Abbildung 75) zu gelangen.



70	R^1, R^2, R^3	M
72	$R^1 = R^2 = R^3 = H$	MgBr
73	$R^1 = R^3 = H, R^2 = CF_3$	Li
74	$R^1 = R^3 = CH_3, R^2 = H$	MgBr
75	$R^1 = R^3 = CH_3, R^2 = H$	Li

71	R^1, R^2, R^3
76	$R^1 = R^2 = R^3 = H$
77	$R^1 = R^3 = H, R^2 = CF_3$
78	$R^1 = R^3 = CH_3, R^2 = H$

Abbildung 75: Geplante Synthese zu substituierten **71**.

Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Edukt in THF vorgelegt und PhMgBr **72** zugetropft. Die Synthese verlief mit einem Verhältnis von 10-16 Äq. PhMgBr **72** : 4 Äq. **51**. Nach der Zugabe von PhMgBr wurde das Gemisch auf rt aufgewärmt und für 10 h gerührt. Im Anschluss bewirkte die Zugabe einer 10 % mit Zinn(II)-chlorid gesättigten Salzsäurelösung die Reduktion. Das Gemisch wurde mittels Dünnschichtchromatographie untersucht und es konnte noch Edukt **51** nachgewiesen werden. Eine Aufnahme eines Massenspektrums (APCI) lieferte den Hinweis auf eine Umsetzung zu **76**. Um eine erhöhte bis vollständige Umsetzung des Eduktes zu initiieren wurde die Reaktion nach Zugabe von PhMgBr für 1-3 Tage am Rückfluss erhitzt. Das Massenspektrum (APCI) lieferte Hinweise auf unvollständige Umsetzung zum vierfach substituierten Produkt. Die Dünnschichtchromatographie zeigte das Edukt und so wurde PhMgBr durch das reaktivere Phenyllithium ersetzt, um eine erhöhte Reaktivität gegenüber dem Edukt zu erreichen. Das Produkt **76** konnte durch Massenspektrometrie (APCI) nachgewiesen werden. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung in einem Gemisch aus EtOAc:DCM 1:9 wurden ^1H -NMR-Spektren vermessen. Diese lieferten Anhaltspunkte auf entsprechende Signale des Produktes **76**. Die entsprechende Fraktion wurde

mehrmals gesäult, um sie rein zu erhalten, aber die Aufreinigung verlief nicht erfolgreich. Es könnte auch sein, dass **76** nicht stabil ist und aus diesem Grund eine Aufreinigung nicht erfolgen kann. Das entsprechende Monomer, Tetracen-5,12-dion, konnte unter den oben genannten Bedingungen zum 5,12-Diphenyltetracen umgesetzt werden.

Nach der beschriebenen Synthese erfolgten Versuche mit Bis(trifluormethyl)phenyllithium^[158] **73**, Mesitylmagnesiumbromid **74** und Mesityllithium^[159] **75**. Hier zeigte sich, dass nur das Vergleichssystem Tetracen-5,12-dion mit den eingesetzten Edukten reagierte.

Durch die Zugabe eines Isopropylmagnesiumchlorid-Lithiumchloridkomplexes zum Grignardreagenz kann der Br/Mg-Austausch beschleunigt werden und dies erhöht die Reaktivität des Grignardreagenzes deutlich.^[160] 1-Brom-3,5-dimethylbenzol wurde lithiiert und mit einem Isopropylmagnesiumchlorid-Lithiumchloridkomplex versetzt.

Die Reaktivität von *n*-BuLi kann durch Zugabe von TMEDA^[161] erhöht werden. In einem Versuch wurde *n*-BuLi mit TMEDA versetzt. Zu dieser Lösung wurde 1-Brom-3,5-dimethylbenzol gegeben.

In allen Fällen zeigten die DC-Platte/¹H-NMR-Spektren die Edukte und das Massenspektrum (APCI) kein Produktsignal. Tetracen-5,12-dion reagierte mit Mesitylmagnesiumbromid.

Der synthetische Zugang zu substituiertem **71** konnte unter den getesteten Bedingungen nicht erfolgen.

Im Vergleich zu Organolithium- und Grignardverbindungen sind Organocerverbindungen weniger basisch und besitzen eine größere Nucleophilie gegenüber der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung.^{[162][163]} Organocerverbindungen reagieren mit einer Vielzahl an Carbonylverbindungen in hohen Ausbeuten, selbst wenn das Substrat leicht enolisiert oder zu einem Halogen-Metall-Austausch neigt.^{[162][163]}

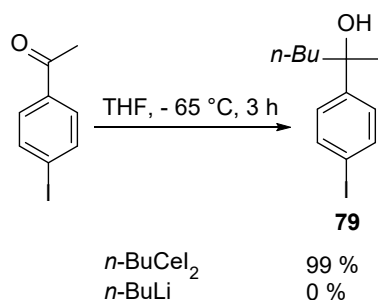


Abbildung 76: Vergleich von Cerorganyl mit Lithiumorganyl.^[163]

Cerorganyle reagieren mit verschiedenen Substraten in höheren Ausbeuten als Lithiumorganyle oder Grignardreagenzien.^[163]

Lithiumorganyle werden bei tiefen Temperaturen hergestellt und weisen bei erhöhten Temperaturen eine geringe Stabilität auf. Im Gegensatz dazu können Reaktionen mit Cerorganylen bei höheren Temperaturen (0 °C) ablaufen.^[163]

Es könnte möglich sein, durch die Verwendung von entsprechenden Cerorganylen einen Zugang zu den gewünschten Molekülen zu erhalten.

4.2 Syntheseversuche TIPS-acp

Durch die Synthese des TIPS-acps sollte die Reihe von TIPS-tcp^[139] und TIPS-Pentacenophan^[123] komplementiert werden. Dadurch wäre es möglich die unterschiedlichen Absorptions- und Emissionsspektren miteinander vergleichen zu können. Ferner könnte die Stabilität von TIPS-acp, im Vergleich zu den Phanen der höheren Acene, deutlich erhöht sein.

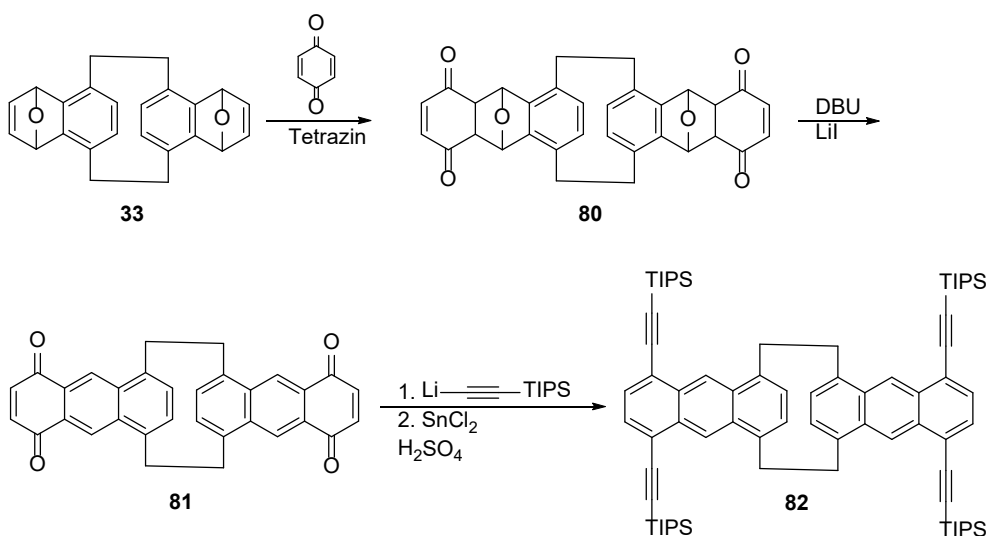


Abbildung 77: Geplante Syntheseroute zum **82**.

Die geplante Syntheseroute der Verbindung **82** (Abbildung 77) erfolgt unter gleichen Bedingungen, wobei 1,4-Naphthochinon durch Benzochinon ersetzt wurde. Der Versuch der Dehydratisierung mittels DBU und Lithiumiodid ergab einen braunen Feststoff. Dieser konnte nicht massenspektrometrisch (EI) untersucht werden. Für die Dehydratisierung wurden verschiedene Bedingungen getestet, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

Wurde **80** mit 10 % Schwefelsäurelösung versetzt und für 64 h bei Raumtemperatur belassen, zeigte die Dünnschichtchromatographie nur unreaktiertes Edukt. Beim Erhitzen von **80** in konzentrierter Essigsäure unter Rückfluss, auch unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat in Essigsäure^[164], verblieb wieder ein unlöslicher brauner Feststoff zurück. Halton beschrieb ebenfalls die Verwendung von Pyridin^[164] bei 80 °C zur Dehydratisierung, aber es blieb wieder besagter brauner unlöslicher Feststoff zurück. Schließlich wurde **80** mit Eisenpentacarbonyl in siedendem Benzol erhitzt und ein schwarzer Feststoff erhalten, dessen Unlöslichkeit jede weitere Charakterisierung verhinderte. Über mögliche Reaktionen, die bei der Dehydratisierung eintreten könnten, lassen sich keine Aussagen oder Vermutungen treffen.

Als nächstes sollte die Synthese des Monomers durchgeführt werden, um mögliche generelle Probleme der gewählten Route zu identifizieren.

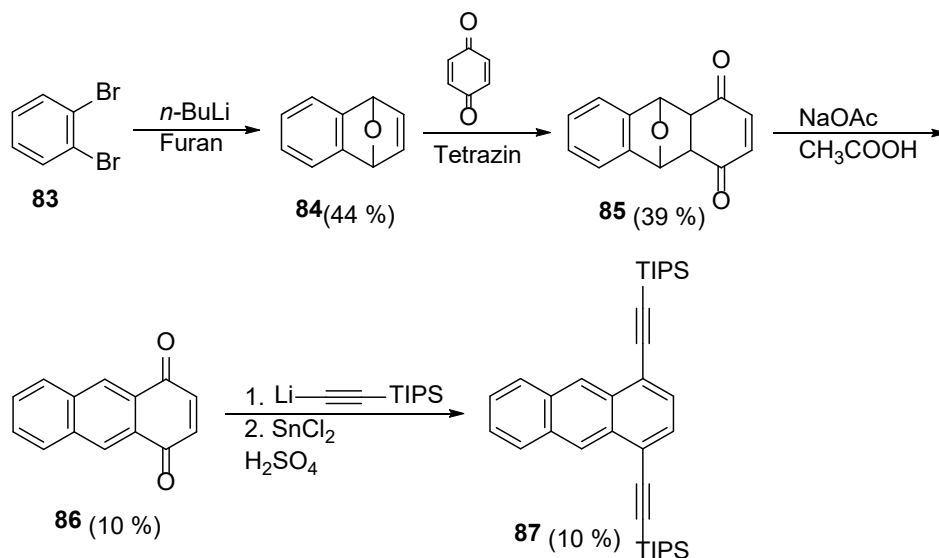


Abbildung 78: Geplante Syntheseroute zu **87**.

Hierfür wurde 1,2-Dibrombenzol **83** mit *n*-BuLi zum Arin umgesetzt, welches in einer Diels-Alder-Reaktion mit Furan zum Isomerengemisch **84** in einer Ausbeute von

4. Ergebnisse und Diskussion

44 % reagiert. Der nachfolgende Syntheseschritt ist die Retro-Diels-Alder-Reaktion über die reaktive Isobenzofuranzwischenstufe zu **85**. Die Dehydratisierung zum 1,4-Anthrachinon erfolgte mit Natriumacetat in Essigsäure unter Rückfluss. Die Ausbeute von 10 % ist nicht besonders gut, jedoch wurden alle oben genannten Methoden getestet und nur diese führte zum gewünschten Produkt **86**. Lithiiertes TIPS-Acetylen reagierte mit 1,4-Anthrachinon zum Diol und nach erfolgter Dehydratisierung konnte TIPS-ac **87** in einer Ausbeute von 10 % isoliert werden.

Der Syntheseweg zu **82** (Abbildung 79) sollte abgeändert werden und die Verknüpfung beider Monomerbausteine durch eine Patentvorschrift von Brewer *et al.* ^[165] zum Zielmolekül **81** führen.

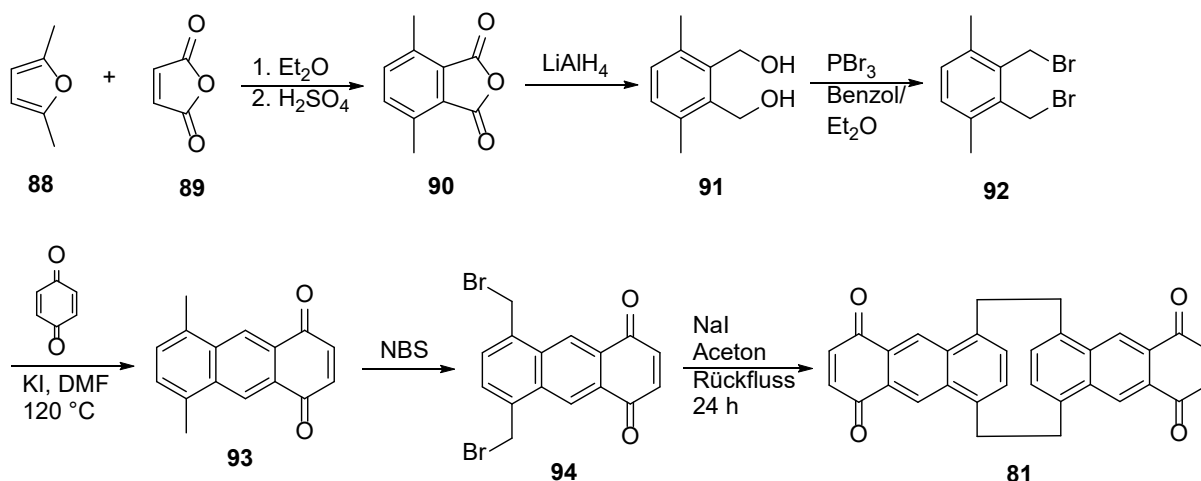


Abbildung 79: Geplante Syntheseroute zu **81**.

Die Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Dimethylfuran **88** und Maleinsäureanhydrid **89** und anschließender Dehydratisierung führt in einer Ausbeute von 32 % zum 3,6-Dimethylphthalsäureanhydrid **90**. Dieses wird mittels Lithiumaluminiumhydrid in das Diol **91** und durch Phosphortribromid ins Dibromid **92** überführt. Das resultierende 2,3-Di(brommethyl)-1,4-dimethylbenzol wird durch Cava-Reaktion mit Benzochinon in einer Ausbeute von 15 % zu 5,8-Dimethylantracen-1,4-dion **93** umgesetzt. Als nächster Syntheseschritt sollten die Methylgruppen selektiv bromiert werden. Die Aufarbeitung ergab ein Gemisch aus ein- und zweifach bromierter Spezies, die durch Säulenchromatographie keiner Aufreinigung unterzogen werden konnten. In siedendem Aceton und Natriumiodid erfolgte der Versuch der Umsetzung zu **81**. Bei der Verknüpfung beider Bausteine besteht die Möglichkeit der Bildung zweier Isomere. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte im 1H -NMR

(CDCl₃) unreaktiertes Edukt **94** detektiert werden. Das Lösemittel wurde durch deuterierte Schwefelsäure ersetzt und erneut ein ¹H-NMR-Spektrum vermessen. Keine Signale deuteten auf die Entstehung von **81** hin.

4.3 Synthese des [4.4]pcp

Die Synthese des [4.4]pcps wurde herangezogen, da es in der Literatur, im Vergleich zu [3.3]pcp, mehr und synthetisch geeignetere Routen gab. Nishimura *et al.*^[87] sahen die Synthese des Bausteins **97** als vorteilhaft an, da dieses Startmaterial einfach hergestellt werden konnte. Das Grignardreagenz (Abbildung 80) **95** lässt sich ausgehend von p-Bromacetophenonethylenacetal unter Verwendung von Magnesiumspänen in THF herstellen. Im nächsten Schritt steigert die Verwendung von Kupfer(I) die Ausbeute an Produkt.^[166] Im weiteren Verlauf der Synthese erfolgt die Abspaltung der Acetalschutzgruppe unter sauren Bedingungen und die Reduktion des Ketons mittels Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol **96**. Die Dehydratisierung von **96** erfolgt säurekatalysiert in DMSO und führt zum gewünschten Styrolderivat **97**.^[167]

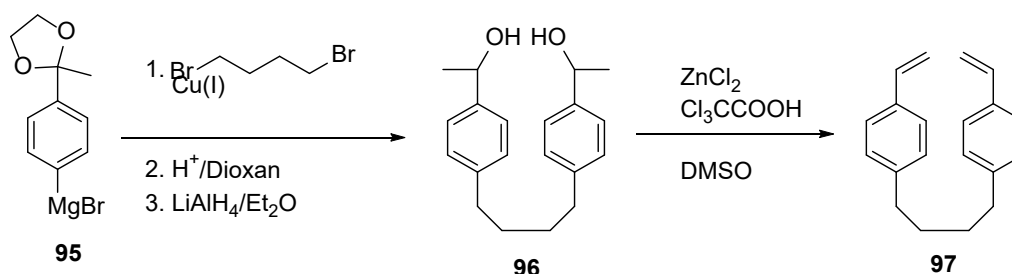


Abbildung 80: Synthese des Styrolderivats **97**.^{[166][167]}

Die Synthese wurde abgewandelt und es wurde auf die Ergebnisse aus Kapitel 4.3.1 zurückgegriffen. Der Reaktionsschritt wird der Übersicht halber in wenigen Sätzen zusammengefasst. 4-Bromstyrol wird bei -78 °C durch 2-Buthyllithium lithiiert. Zu dieser Lösung wird 1,4-Diiodbutan gegeben. Nach erfolgter Aufarbeitung erhält man das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 57 % (52 %^[167]). Im Vergleich zur Synthese von Nishimura *et al.*^{[166][167]} erfolgt die Synthese vom kommerziell erhältlichen 4-Bromstyrol aus in einem Schritt und mit einer erhöhten Ausbeute.

Ausgehend vom erfolgreich synthetisierten Baustein **97** (Abbildung 80) erfolgte die Belichtung im Wellenlängenbereich von 280 bis 320 nm. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt und bei keiner weiteren Umsetzung von **97** zu **98**, wird das Lösemittel entfernt und unreaktiertes **97** durch Zugabe von Diboran^[85] in THF in ein polareres Molekül (mit höherem Molekulargewicht) überführt. Dieses Molekül bleibt bei der Kieselgelchromatographie auf der Säule liegen und nur **98** wird eluiert. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Belichtung in verschiedenen Lösemitteln durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass die Substitution von Benzol durch Toluol keine merkliche Erhöhung der Ausbeute mit sich zog. Eine deutliche Steigerung der Ausbeute zu 72 % (61 %^[85]) war durch die Verwendung des Lösemittels Cyclohexan möglich.

Der letzte Syntheseschritt zum [4.4]pcp ist die Reaktion von **98** in flüssigem Ammoniak. Natrium wird in flüssigem Ammoniak gelöst, bis es sich komplett aufgelöst hat. Zu der blauen Lösung gibt man eine Lösung aus **98** und Ethanol in THF. Die Ausbeute konnte von 90 %^[85] auf 99 % gesteigert werden, indem weniger THF verwendet wurde und die Zugabe der Lösung innerhalb kürzester Zeit erfolgte.

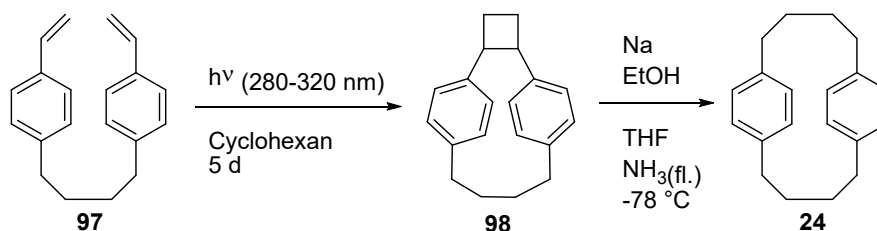


Abbildung 81: Erfolgreiche Synthese des [4.4]pcps.

4.3.1 Retrosynthese von [4.4]Paracyclophan

Wie aus den Kapiteln 3.1.2-3.1.4 hervorgeht, nimmt die Effizienz der bekannten Synthese bei längeren Brückenanaloga in der Literatur deutlich ab. Aus diesem Grund wurde in Betracht gezogen, das Grundgerüst für die Synthese des [4.4]TIPS-tcps über eine Ringschlussmetathesereaktion zu synthetisieren. Zum Aufbau des Grundgerüsts sollen zunächst die retrosynthetischen Schritte erarbeitet werden.

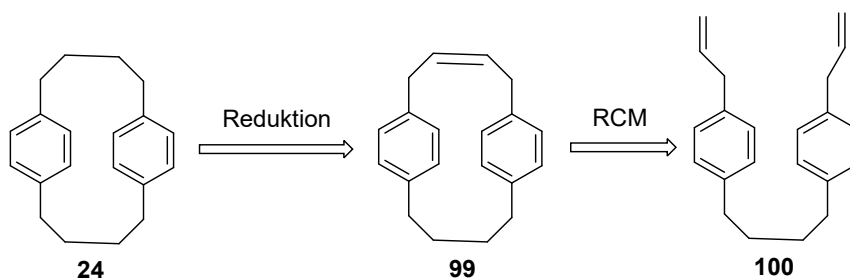


Abbildung 82: Retrosynthese von [4.4]pcp **24**.

Die Struktur **99** sollte über eine Ringschlussmetathesereaktion erhalten werden und weiter durch Hydrierung zum [4.4]pcp umgesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, den Baustein **100** (Abbildung 83) über vier verschiedene Syntheserouten zu erhalten, wobei nur eine Synthese zum gewünschten Produkt **100** geführt hat.

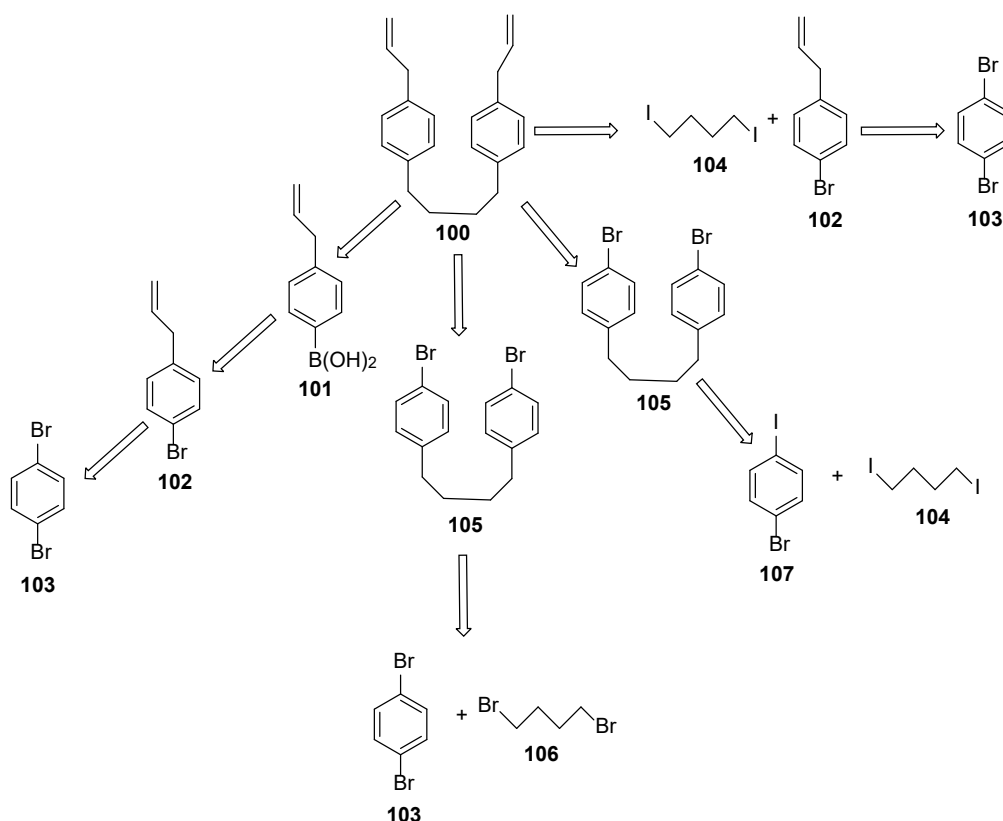


Abbildung 83: Retrosynthese von **100**.

Der Synthesebaustein **102** sollte durch eine Grignardreaktion von 1,4-Dibrombenzol und Allylbromid erhalten werden. Das Bromid wird zur Boronsäure **101** umgesetzt und in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion zum Synthesebaustein **100**

umgesetzt. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von **100** erfolgt durch Lithiierung von 1,4-Dibrombenzol, anschließender Umsetzung mit 1,4-Dibrombutan zu **105** und einer Grignardreaktion mit Allylbromid zu **100**. Eine weitere Alternative ist der Einsatz von 1-Brom-4-iodbenzol (**107**) anstelle des Dibrombenzols. Zuletzt ist eine Grignardreaktion zu **102** mit anschließender Lithiierung und Umsetzung mit 1,4-Diiodbutan möglich.

4.3.1.1 Synthese des Fragmentes 100

Die Synthese des Fragmentes **102** erfolgte nach der Vorschrift von Müller *et al.*^[168]. 1,4-Dibrombenzol wird mit Magnesium zum Grignardreagenz umgesetzt und durch Zugabe von Allylbromid sollte das erwünschte Produkt synthetisiert werden. Bei der Reaktion entstand ein Gemisch aus 1,4-Diallylbenzol und 1-Allyl-4-brombenzol. Eine Aufreinigung des Gemisches sollte über Säulenchromatographie möglich sein^[169]. Bei der Aufarbeitung stellte sich heraus, dass es mit verschiedenen Lösemittelgemischen (Hexan/Ethylacetat 2:1^[170], MTBE/PE 5:95^[171], Pentan^[172]) nicht möglich war, die entstandenen Produkte voneinander zu trennen. Dieses Erkenntnis beschrieben ebenfalls Twibanire *et al.*^[170]. Um die Aufreinigung des Produktgemisches zu ermöglichen, wurde das Bromid in die Boronsäure überführt, um die deutlich unterschiedlichen Polaritäten auszunutzen. Das Gemisch aus 1,4-Diallylbenzol und 1-Allyl-4-brombenzol wurde auf -78 °C abgekühlt und *n*-BuLi zugetropft. Triisopropylborat wurde zuletzt zum Gemisch hinzugegeben, um die Boronsäure zu synthetisieren. Nach erfolgter saurer Aufarbeitung wurde mittels DC-ESI nachgewiesen, dass die Boronsäure entstanden ist. Entgegen der Erwartung war eine Aufreinigung durch Säulenchromatographie nicht möglich und aus diesem Grund wurde dieser Syntheseansatz verworfen.

Der zweite Ansatz beruht darauf, zuerst die Verknüpfung der bromsubstituierten Aromaten mit dem Butyllinker zu erreichen und zum Schluss die endständige Allylfunktion einzuführen. Der Vorteil dieser Variante ist, dass die Untrennbarkeit der beiden Allylspezies umgangen wird. Weiterhin wird für diesen Ansatz Magnesium durch *n*-BuLi substituiert, aufgrund der höheren Reaktivität und leichteren Handhabung des Reagenzes. Beim ersten Syntheseansatz wurde die Beobachtung gemacht, dass die Grignardreaktion vom zeitlichen Aufwand und auch der

Durchführbarkeit als ungeeigneter angesehen werden kann. Die Lithiierung mit *n*-BuLi verläuft vollständig und erwies sich somit als die Methode der Wahl. 1,4-Dibrombenzol wurde in THF gelöst, auf -78 °C abgekühlt und *n*-BuLi im leichten Überschuss zugetropft. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung aus 1,4-Dibrombutan in THF hinzugegeben. Nach der Aufarbeitung folgte die Analyse des ¹H-NMR-Spektrums des Rohgemisches und diese ergab, dass teilweise unreaktierte Edukte zurückblieben und 1-Brom-4-(4-brombutyl)benzol gebildet wurde. Interessanterweise konnte durch die Verwendung unterschiedlicher Mengen an *n*-BuLi das gewünschte Produkt nicht dargestellt werden. Es kam dadurch nur zu einer höheren Ausbeute des unerwünschten Nebenproduktes, wobei 1,4-Dibrombenzol und 1,4-Dibrombutan nicht komplett verbraucht wurden und im ¹H-NMR-Spektrum erkennbar sind. Eine weitere Möglichkeit, zum gewünschten Produkt zu gelangen, ist, das Nebenprodukt zu isolieren und dieses mit monolithiertem 1,4-Brombenzol umzusetzen. Jedoch gelang es nicht, 1-Brom-4-(4-brombutyl)benzol säulenchromatographisch aufzureinigen.

Wird 1,4-Dibrombenzol bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus Diethylether/Hexan (2:1) mit *n*-BuLi lithiiert, erfolgt der Umsatz zu 75 %^[173], wohingegen der Umsatz bei 1-Brom-4-iodbenzol in Pentan 99 %^[173] beträgt. Somit wurde 1,4-Dibrombenzol durch 1-Brom-4-iodbenzol ersetzt. Der Syntheseweg verfolgt die Ausnutzung der höheren Reaktivität des Iods im Vergleich zum Brom-Substituenten. Das gewünschte Produkt konnte bei der Synthese nicht erhalten werden. Im Vergleich zu 1,4-Dibrombenzol ist 1-Brom-4-iodbenzol um den Faktor 37 teurer. Für weitere Syntheseveruche kehrte man zum preisgünstigeren Edukt zurück. Die Reaktion zum Zwischenprodukt **105** verlief mit einer Ausbeute von 35 % (88 %^[174]). Im Anschluss wurde 1,4-Bis-(4-bromphenyl)butan lithiiert und mit Allylbromid versetzt. Die Analyse des aus der Reaktionsmischung erhaltenen ¹H-NMR-Spektrums ergab das unreaktierte Edukt **105**.

Aufgrund dieser Erkenntnisse und der Tatsache, dass die Synthese bei allen drei Versuchen und Optimierungsversuchen zu keinem Ergebnis führte, wurde vom bisherigen Retrosynthesemuster abgesehen und nach einer Synthese gesucht, die die Möglichkeit der selektiven Herstellung von 1-Allyl-4-brombenzol bietet.

Maegawa *et al.* publizierten 2013^[175] eine Syntheseroute, die es ermöglichte, das gewünschte Molekül **102** selektiv und in hoher Ausbeute (72 %, 97 %^[175]) zu synthetisieren (Abbildung 84).

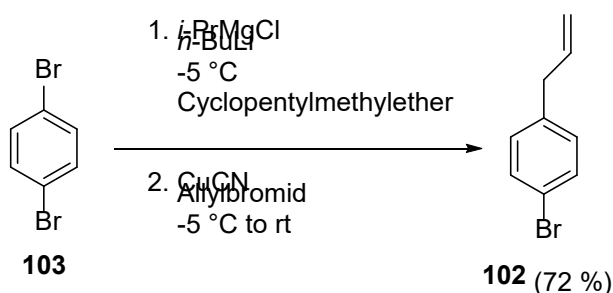


Abbildung 84: Erfolgreiche Synthese von **102**.

Das kommerziell erhältliche günstige 1,4-Dibrombenzol wurde zuerst bei -5 °C in Cyclopentylmethylether gelöst und mit dem Grignardreagenz (Isopropylmagnesiumchlorid) und *n*-Butyllithium versetzt. Im zweiten Schritt erfolgte die erfolgreiche Umsetzung durch die Zugabe von Allylbromid und katalytischer Mengen an Kupfer(I)-cyanid. Fraktionierte Destillation ergab die reine Verbindung **102** als klares Öl.

Mit dem Erhalt von **102** setzte sich die Synthese fort. Das hierzu benötigte 1,4-Diiodbutan wurde kommerziell erworben und die Umsetzung zum gewünschten Zielmolekül **100** erfolgte analog zur Synthese von **105**.

4.3.2 Versuche zur Ringschlussmetathese

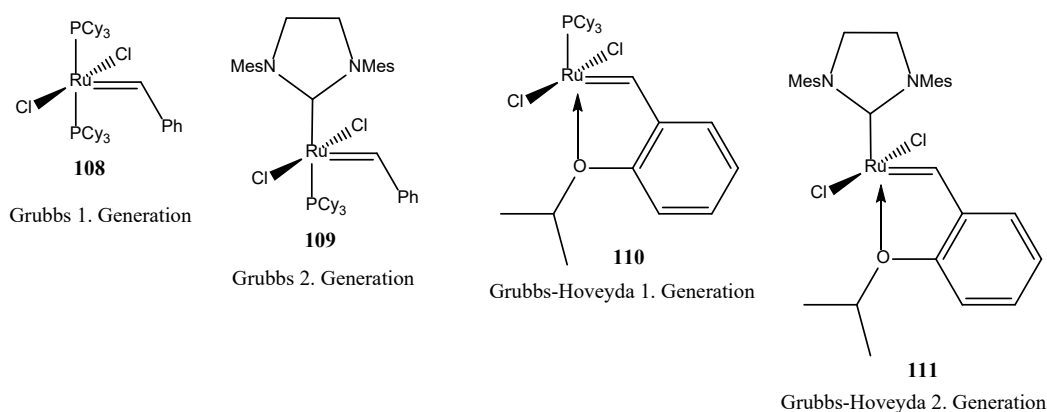


Abbildung 85: Verschiedene Grubbs-Katalysatoren.

Die Grubbs-Katalysatoren können in zwei Kategorien eingeteilt werden (Abbildung 85). Im Vergleich zu den Grubbs-Katalysatoren der 1. Generation ist bei der 2. Generation der Phosphinligand durch ein heterocyclisches Carben ausgetauscht

worden. Diese Katalysatoren der 2. Generation zeigen eine erhöhte Stabilität gegenüber Wasser und Luft sowie eine gesteigerte katalytische Aktivität. Ein weiterer Vorteil ist die erhöhte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Die Stabilität der Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren wurde durch den Austausch des zweiten Phosphinliganden durch einen Isopropoxybenzylidenliganden erhöht. Der Vorteil dieses Liganden besteht darin, dass das Sauerstoffatom durch ein freies Elektronenpaar an das Rutheniumion koordinieren kann.

Im Anschluss wurden für die Umsetzung zum [4.4]pcp **24** verschiedene Reaktionsbedingungen der RCM getestet.

Katalysator	Konzentration [mM]	mol% (Kat)	Zeit [h]	Temperatur [°C]	Signal Edukt 100	Signal Produkt 99
Grubbs 2. Gen	0.56	30	18	70	✓	✗
109	0.56	30	18	100	✓	✗
109	1.2	30	18	70	✓	✗
109	1.2	30	18	100	✓	✗
108	0.6	100	19	100	✓	✓

Tabelle 6: RCM unter verschiedenen Bedingungen (verwendete Katalysatoren: Grubbs 1 und Grubbs 2, unterschiedliche Katalysatorbeladung/Reaktionsdauer/ Temperatur). Die Analytik des Reaktionsgemisches erfolgte über GC-MS.

Die Analyse der Reaktionsgemische (Tabelle 6) ergab, dass bei der Verwendung des Katalysators **109** bei den gelisteten Bedingungen kein Umsatz erfolgte. Es konnte nur das Edukt **100** detektiert werden. Beim Katalysator **108** kam es zu einem geringen Umsatz zum gewünschten Produkt. Die Grubbs-Katalysatoren der 1. und 2. Generation wurden für die folgenden Experimente durch die Hoveyda-Grubbs-Katalysatoren ersetzt. Diese Katalysatoren bieten deutlich Vorteile gegenüber den Vorgängern.

Katalysator	Konzentration [mM]	mol% (Kat)	Zeit [h]	Temperatur [°C]	Signal Edukt 100	Signal Produkt 99
110	0.7	40	18	60	✓	✗
110	0.61	40	21	80	✓	✓
110	0.6	100	19	100	✓	✓
110	0.8	75	19	100	✓	✓
110	0.086	30	18	100	✓	✓
110	1.6	30	18	100	✓	✓
110	0.7	30	18	100	✓	✓
110	0.37	30	18	100	✓	✓
110	1.86	30	18	60	✓	✓
111	0.068	30	18	60	✓	✓
111	0.11	50	18	100	✓	✓
111	1.86	30	18	60	✓	✗
111	0.068	30	18	100	✗	✗

Tabelle 7: RCM unter verschiedenen Bedingungen (verwendete Katalysatoren: Grubbs-Hoveyda 1 und Grubbs-Hoveyda 2, unterschiedliche Katalysatorbeladung /Reaktionsdauer/Temperatur). Die Analytik des Reaktionsgemisches erfolgte über GC-MS.

Bei einer Temperatur von 60 °C und der Verwendung des Katalysators **110** fand keine RCM statt. Die Erhöhung der Temperatur auf 80 °C hatte einen geringen Umsatz zur Folge. Die Verwendung von mehr Katalysator und eine Erhöhung der Temperatur auf 100 °C steigerte den Umsatz, jedoch kam es zu keiner vollständigen Ringschlussmetathese. Die Verwendung unterschiedlicher Konzentrationen und Katalysatorenladung zeigte sich in einer minimalen Erhöhung des Umsatzes zu **99**. Dieser Weg wird jedoch durch viel unreaktiertes Edukt dominiert. Im Gegensatz zu **110** zeigt **111** bei einer Konzentration von 0.11 mM und 50 mol% **111** im GC-MS-Spektrum eine minimale Umsetzung zu **99**.

Da es bei den RCM der vier verwendeten Katalysatoren zu keinem vollständigen Umsatz kam, wurde zur Synthese des [4.4]pcps auf eine literaturbekannte Synthese zurückgegriffen^[85].

4.3.3 Bromierung des [4.4]pcps

Die Bromierung des [4.4]pcps erfolgte in analoger Weise wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben. Die Bromierung des [4.4]pcps erfolgt durch katalytische Mengen Iod in Brom. Nötig war eine Abkehr von der etablierten Trennung der entstehenden Produkte aufgrund der kleinen Ansatzgröße (n ([4.4]pcp) = 7.6 mmol). Somit war es notwendig das Rohgemisch über Säulenchromatographie zu reinigen. Als geeignetes Laufmittel erwies sich Hexan und es wurden zwei Fraktionen erhalten. Die erste Fraktion ($R_f = 0.68$) wurde mit 210 mg/0.36 mmol und die zweite Fraktion ($R_f = 0.52$) mit 850 mg erhalten.

Zur Untersuchung der Fraktionen wurden GC/MS-Analysen angefertigt. Im Gaschromatogramm der ersten Fraktion sind zwei Hauptsignale zu erkennen (Abbildung 86).

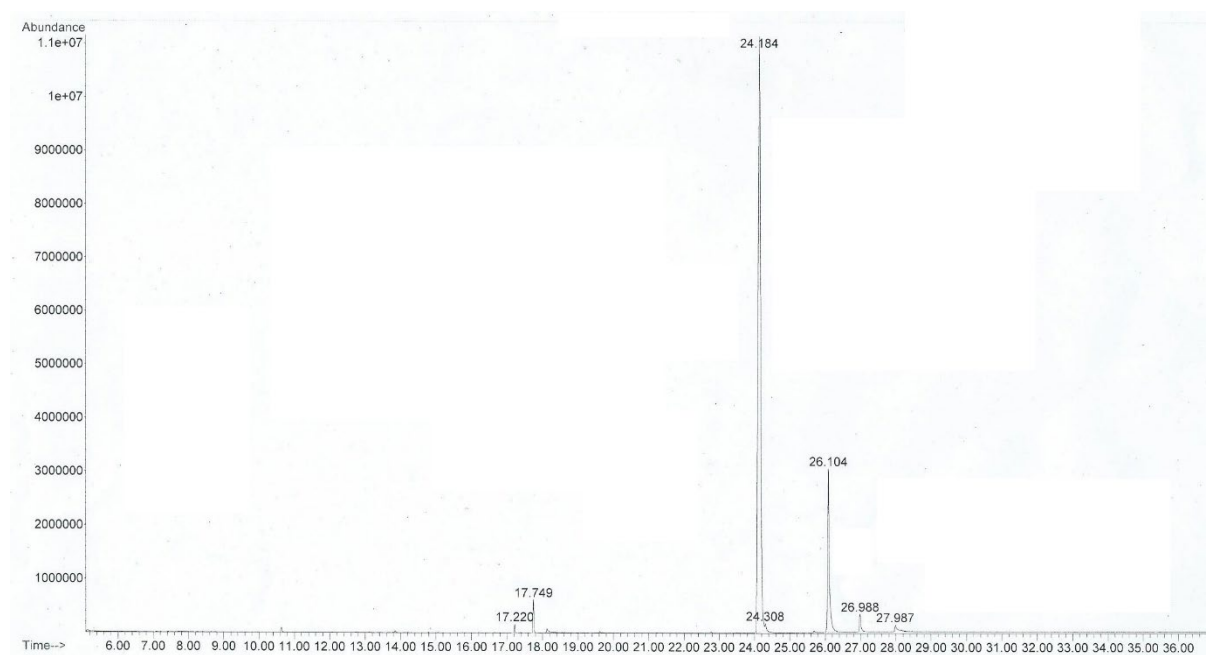


Abbildung 86: Gaschromatogramm der ersten Fraktion.

Die Substanz mit einer Retentionszeit von 24.18 min ist wie im Folgenden dargelegt dem Produkt **112** zuzuordnen. Das m/z -Verhältnis entspricht einem vierfach bromierten (4.4)pcp. Kristallisationsansätze lieferten nadelförmige Kristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Diese belegt die Parastellung der Bromatome (Abbildung 87) in **112**, aber weitergehende Strukturdiskussionen sind

wegen der geringen Auflösung nicht möglich. Die Charakterisierung von **112** erfolgte über ^1H - und ^{13}C -NMR-Messung, 2D-NMR, Massenspektrometrie (HR-ESI) und UV/Vis Spektroskopie.

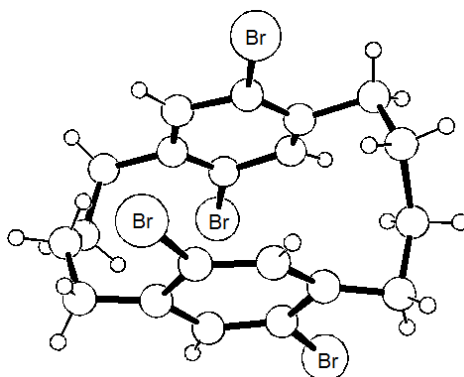


Abbildung 87: Konnektivität von **112**.

Die trans-Stellung der Bromatome in **112** wurde indirekt durch die versuchte Adduktbildung mit Furan in Gegenwart von *n*-BuLi erhärtet. Mittels GC-MS konnten die Furanaddukte nicht identifiziert werden, sondern nur [4.4]pcp, was ein starker Hinweis auf die *anti*-ständige Bromvariante ist. Das *anti*-bromierte Isomer kann durch Zugabe von Butyllithium nicht in ein Arin überführt werden, welches weiter in einer Diels-Alder-Reaktion mit Furan reagieren würde. Das Signal bei 26.10 min rührt nach Massenspektrometrie von einer 5-fach bromierten [4.4]pcp-Spezies her.

Die zweite Fraktion wurde ebenfalls mittels NMR und GC-MS untersucht. Die GC-MS-Messungen deuteten darauf hin, dass es sich hierbei um ein Gemisch handeln muss, da drei Banden bei unterschiedlichen Retentionszeiten (24.10, 26.08, 27.07 min) zu erkennen sind (Abbildung 88).

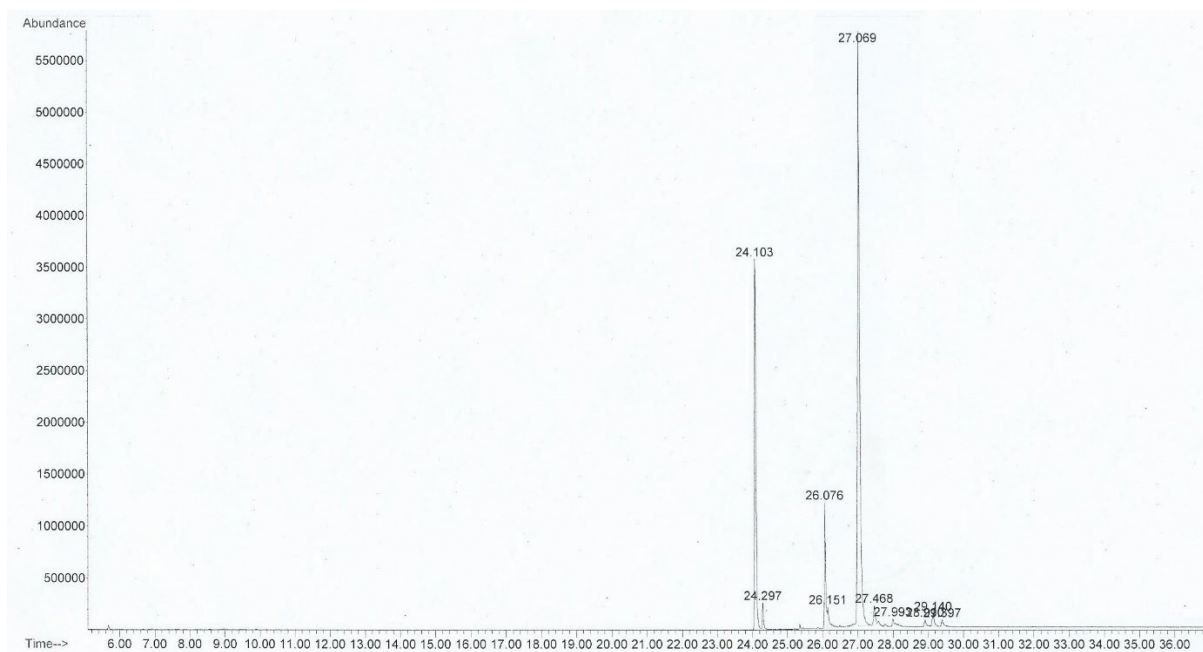


Abbildung 88: Gaschromatogramm der zweiten Fraktion.

Zur Retentionszeit von 26.08 min sieht man im Massenspektrum (EI) ein Molekülionensignal m/z von 657.8 und zur Retentionszeit von 27.07 min 737.8. Das Molekülionensignal m/z von 657.8 rührt von einer 5-fach bromierten und 737.8 von einer 6-fach bromierten [4.4]pcp-Spezies her.

Die Bande mit Retentionszeit von 24.10 min ist auch im Gaschromatogramm der ersten Fraktion vorhanden. Die identische Retentionszeit und das identische Massenspektrum deuten darauf hin, dass die Bande von **112** herrührt. Es ist aber unwahrscheinlich, dass in den mittels Säulenchromatographie getrennten Fraktionen die selbe Verbindung **112** vorhanden ist. Eine Möglichkeit könnte sein, dass in Fraktion 2 ein Isomer von **112** vorhanden ist. Da dieses Isomer von **112** auf der Kieselgelsäule getrennt werden kann, sollte man für die GC unterschiedliche Retentionszeiten erwarten. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass es durch thermische Energiezuführung zur Isomerisierung von **112** während der GC-Messung kommt.

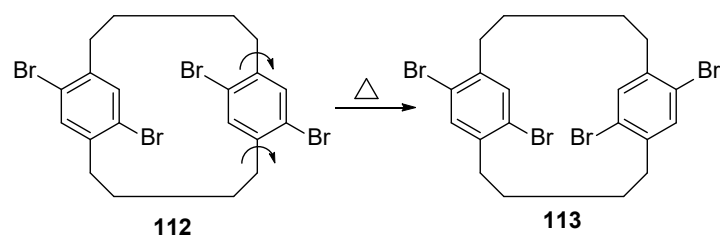


Abbildung 89: Mögliche thermisch induzierte Rotation zu *anti*-[4.4]4Brpcp **113**.

Um die mögliche thermische Isomerisierung (Abbildung 89) von **112** zu untersuchen, wurden ^1H -NMR-Messungen der zweiten Fraktion bei rt, 55 °C und nach Erhitzen auf 60 °C und 95 °C für je 19 h vermessen. Die NMR-Messungen lieferten allerdings keinen Beweis für Isomerisierung.

Um einen Hinweis auf die Zusammensetzung der zweiten Fraktion zu erhalten, wurden ^1H - und ^{13}C -NMR und 2D-NMR-Experimente (COSY, NOESY, HMBC, HSQC, DEPT, TOCSY, HSQC-TOCSY) aufgenommen. Im Verlauf der Auswertung zeigte es sich jedoch, dass es nicht möglich ist einen stimmigen Strukturvorschlag zu unterbreiten.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der ersten (Abbildung 90) und zweiten Fraktion (Abbildung 91) zeigt, dass Signale der ersten Fraktion bei den Verschiebungen 7.06 ppm und den Bereichen 1.37-1.42 ppm und 2.84-2.88 ppm ebenfalls im ^1H -NMR-Spektrum der zweiten Fraktion vorhanden sind.

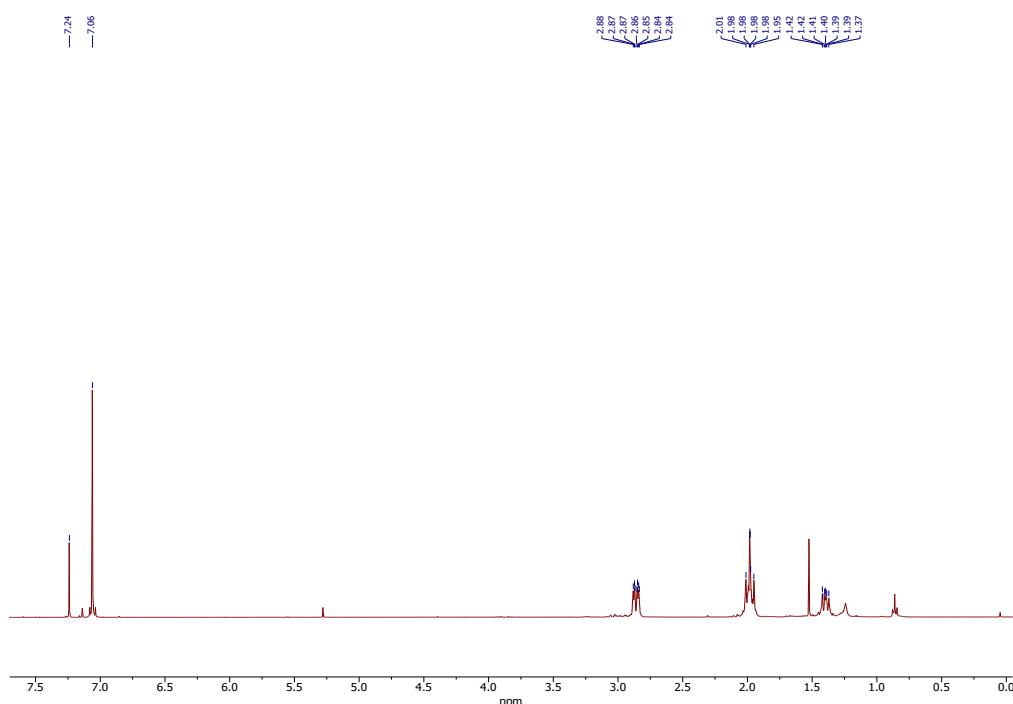


Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektrum der ersten Fraktion in CDCl_3 .

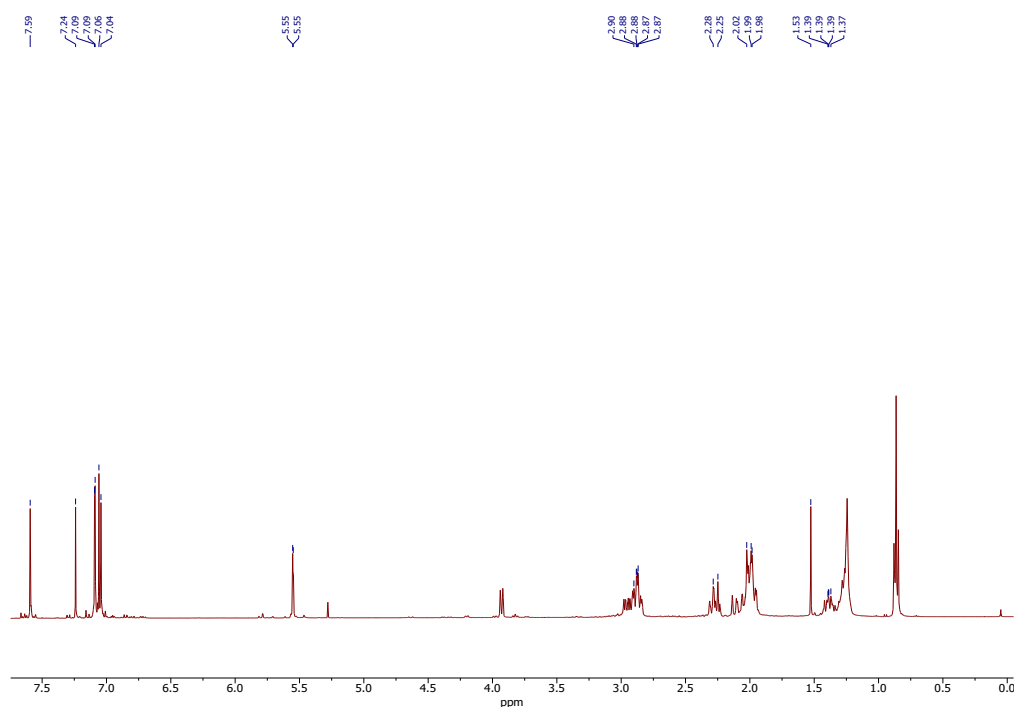


Abbildung 91: ¹H-NMR-Spektrum der zweiten Fraktion in CDCl₃.

Dies könnte bedeuten, dass die Fraktionen mittels Säulenchromatographie nicht getrennt wurden. Dem entgegen steht aber die Tatsache, dass auf der DC-Platte zwei voneinander getrennte Spots sichtbar sind.

Bei klassischen Bromierungen wird Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Die Synthese des bromierten [2.2]pcp lief in Brom als Reagenz und Lösemittel ab. Bei den Bromierungsversuchen des [4.4]pcp zeigte sich, durch GC-MS-Messungen belegt, eine ungewollte Überbromierung. An dieser Stelle wurden weitere Bromierungsversuche in Dichlormethan als Lösungsmittel nach der Vorschrift von Yang^[176] durchgeführt. Der Syntheseweg in Dichlormethan wurde gewählt, um eine Überbromierung abzuwenden.

Die nachfolgend beschriebenen Synthesen wurden mittels GC-MS-Messungen ausgewertet. Die Auswertung des Gaschromatogramms und der Massenspektren des ersten Reaktionsansatzes ([4.4]pcp/Br₂ 1 Äq./4.3 Äq., 3 d) ergab zwei Hauptprodukte (Abbildung 92).

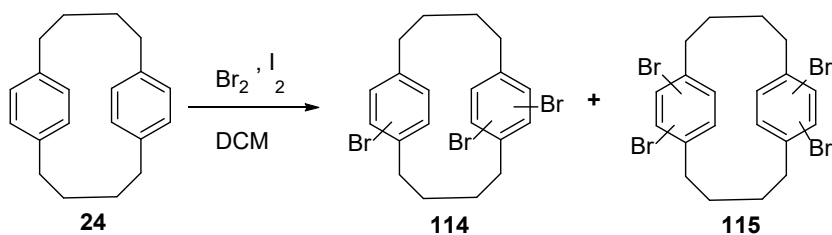


Abbildung 92: Bromierung von [4.4]pcp **24**.

Bei den Banden mit Retentionszeiten von 23.13 min und 23.28 min handelt es sich nach den Massenspektren um 3-fach bromierte Spezies **114**, wohingegen die Retentionszeiten von 24.88 min, 25.02 min und 25.32 min von 4-fach bromierten Spezies **115** herrühren.

Wurde das Verhältnis von [4.4]pcp zu Brom von 1 Äq. zu 8.6 Äq. und die Reaktionsdauer auf 9 d erhöht, zeigt das GC die 3-fach bromierten Spezies wie im ersten Versuch. Im Gaschromatogramm sind die Retentionszeiten der 4-fach bromierten Spezies um einen zusätzlichen Peak bei 25.75 min erhöht. Die Reaktionsdauer wurde auf 27 d erhöht und nach 15 und 22 d wurde die Reaktion mit GC-MS-Messungen verfolgt. Im Gaschromatogramm nach 15 d ist kein Peak mit einer Retentionszeit von 25.75 min vorhanden.

Für die 3-fach substituierten [4.4]pcp könnten folgende Strukturen, angelehnt an die bekannten 3-fach bromierten [2.2]pcp Spezies^[177], in Erwägung gezogen werden (Abbildung 93).

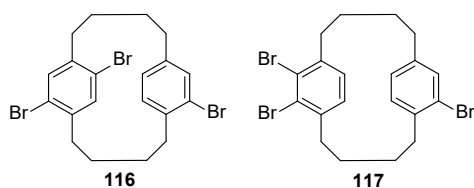


Abbildung 93: Mögliche Strukturen der 3-fach bromierten [4.4]pcp Spezies.

Bekannt sind in der Literatur für die Bromierung von [2.2]pcp zwei Spezies für Br₄[2.2]pcp. Beobachtet wurden im zweiten Versuch vier Retentionszeiten mit einer Masse-über-Ladung, die auf 4-fach bromiertes [4.4]pcp hindeutet. Mögliche Strukturen der 4-fach bromierten Spezies sind in Abbildung 94 zu sehen.

4. Ergebnisse und Diskussion

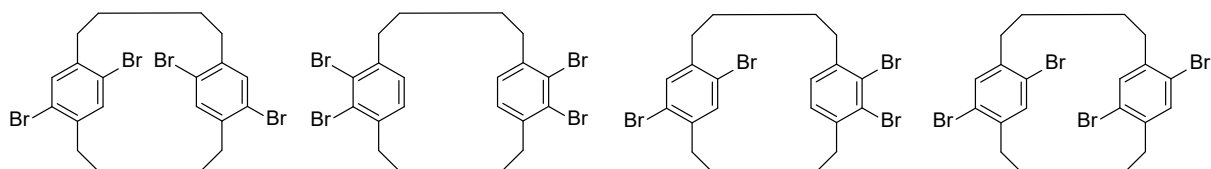


Abbildung 94: Mögliche Strukturen der 4-fach bromierten Spezies.

Anschließend wurden die Dauer und die Äquivalente (Tabelle 8) an eingesetztem Brom erhöht, um einen vollständigen Umsatz zu **115** erhalten.

[4.4]pcp	1 Äq.	1 Äq.	1 Äq.
Brom	4.3 Äq.	8.6 Äq.	137.6 Äq.
Iod	$\frac{1}{112}$ Äq.	$\frac{1}{56}$ Äq.	$\frac{2}{7}$ Äq.
Dauer	3 d	9 d	27 d

Tabelle 8: Reaktionsbedingungen der drei Bromierungsreaktionen.

Im Gaschromatogramm sind ein großer und kleiner Peak bei den Retentionszeiten 26.60 und 27.85 min zu sehen. Das Massenspektrum der beiden Retentionszeiten rührte von einer 5-fach bromierten Spezies her. Es zeigte sich kein vollständiger Umsatz von **114** zu **115**. Ebenfalls kam es, durch den deutlichen Überschuss an Brom, zu der ungewünschten Überbromierung.

Die beiden erhaltenen Produkte (**114** und **115**) konnten mittels Säulenchromatographie nicht getrennt werden.

Die Bromierung des [4.4]pcp wurde daher nachfolgend ohne katalytische Mengen an Iod in DCM mit Brom durchgeführt.

Die GC-Messung des ersten Versuches (Tabelle 9) lieferte nach 22 d zwei Banden mit Retentionszeiten von 21.29 min und 23.14 min. Nach den Massenspektren handelt es sich um 2-fach und 3-fach bromierte Spezies. Die Bromierung war nicht vollständig und so wurde die eingesetzte Menge an Brom erhöht.

Die GC-Messung des zweiten Versuches der Bromierung lieferte nach 12 d drei Banden. Bei den Banden mit Retentionszeiten von 21.26 min, 23.14 min und 24.81 min handelt es sich nach den Massenspektren um 2-fach, 3-fach und 4-fach bromierte Spezies. Ersichtlich ist kein vollständiger Umsatz der 2- und 3- zur 4-fach bromierten Spezies. Aus diesem Grund wurde nach 20 Tagen ein GC aufgenommen und analysiert. Die Bande mit Retentionszeit 21.25 min nahm deutlich ab und die der

Retentionszeit bei 24.86 min zu. Jedoch ist die Bande bei 23.16 min, die von der 3-fach bromierten Spezies herrührt, noch vorhanden. Dies zeugt somit von einem unvollständigen Umsatz zum 4-fach bromierten [4.4]pcp.

[4.4]pcp	1 Äq.	1 Äq.
Brom	4.5 Äq.	6 Äq.
Dauer	22 d	20 d

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen der zwei Bromierungsreaktionen.

Weitere Synthesen wurden nicht unternommen, da, im Vergleich zum Einsatz von Iod, die 4-fach bromierte Spezies nur in geringem Umsatz erhalten werden konnte. Die verschiedenen Produkte der Bromierungsreaktion mit katalytischen Mengen an Iod konnten weder mittels Säulenchromatographie aufgereinigt noch eindeutig identifiziert werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese des TIPS-tcps und die Untersuchung seiner chemischen Eigenschaften. Die Synthese des höheren Homologen TIPS-Pentacenophan wurde schon früher beschrieben^[123]. Ähnlich wie in der Acenreihe, z. B. TIPS-pc und dessen Homologe, nimmt auch in der Acenophanreihe mit zunehmender Länge des aromatischen Systems die Reaktivität zu und die Stabilität ab. Desweiteren erfolgten Untersuchungen zur Synthese von TIPS-acp, die Synthese des [4.4]pcp und dessen Bromierung.

Die Syntheseroute des TIPS-tcps wurde von der TIPS-pcp-Synthese abgeleitet und ermöglichte die erfolgreiche Darstellung der Zielverbindung. Die Röntgenstrukturanalyse gab Aufschluss über die Molekülstruktur im Festkörper und die Anordnung der Moleküle im Raum. Untersuchungen zur Reaktivität des TIPS-tcps wurden durch Belichtungsreaktionen bei tiefen Temperaturen durchgeführt und mittels UV/Vis -Spektroskopie und ¹H-NMR-Messungen verfolgt. Eine abschließende Klärung der Photochemie war durch die erhaltenen Ergebnisse nicht möglich. Durch Diels-Alder-Reaktionen konnte der reaktivste Ring des TIPS-tcps ermittelt werden. Rechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie unterstützten die experimentellen Befunde.

Es wurden auch Versuche unternommen, TIPS-tcp an seinen Enden zu funktionalisieren. Daher wurde 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon verwendet, um durch nachfolgende Suzukireaktionen TIPS-tcp zu funktionalisieren. Die Synthese lieferte nicht die Vorstufe für die Suzukireaktionen. Während der Synthese zeigte sich, dass **57** kaum mit lithiiertem TIPS-Acetylen reagiert und im Verlauf der Aufreinigung wurden nur geringe Mengen von **58** erhalten, die sich zersetzten. Als Konsequenz daraus wurde versucht 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon selbst zu funktionalisieren. Versuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zeigten, dass dies nicht möglich und mittels GC-MS kein bis kaum Umsatz beobachtbar war.

Für die Synthese des TIPS-acps konnte die etablierte Methode^[139] nicht verwendet werden. Es wurde ein alternativer Syntheseweg untersucht, der jedoch das gewünschte Molekül nicht zugänglich machte.

Der Aufbau des Gerüsts **100** für die [4.4]pcp-Synthese erfolgte durch die Edukte 1,4-Diiodbutan und 1-Allyl-4-brombenzol, wobei letzteres aus 1,4-Dibrombenzol und

Allylbromid synthetisiert wurde. Es wurde nun versucht, die Vorstufe zum [4.4]pcp mittels einer Ringschlussmetathesereaktion herzustellen. Leider ergab sich bei der Verwendung der Metathesekatalysatoren nach Grubbs (1. bzw. 2. Generation) und Grubbs-Hoveyda (1. bzw. 2. Generation) keine Möglichkeit zur erfolgreichen Synthese von **99**. Daher wurde einem bekannten Syntheseweg folgend das Edukt **96** bei einer Wellenlänge von 280-320 nm in Cyclohexan belichtet. Unreagiertes Edukt wurde durch die Zugabe von Diboran in ein polareres Molekül mit höherem Molekulargewicht überführt. **97** wurde über eine kleine Säule herausgewaschen und in einer Birch-Reduktion zum gewünschten Produkt, dem [4.4]pcp, umgewandelt. Die Bromierung des [4.4]pcps lief unter den Bedingungen, wie sie für die Bromierung des [2.2]pcps etabliert sind, ab. Die Aufreinigung stellte sich als herausfordernd dar, da GC-MS-Untersuchungen die Bildung einer Mischung bestehend aus 3-, 4-fach und höher bromierten Spezies zeigten. Isoliert wurde die *anti*-ständige Bromvariante und nicht die *cis*-Variante.

Die Funktionalisierung von TIPS-tcp könnte durch den Einsatz von 5,8-Dibrom-1,4-naphthochinon ermöglicht werden. Im Anschluss könnten Suzukireaktionen sterisch gehindert sein, jedoch könnte eine Funktionalisierung möglich sein. Auf der anderen Seite könnte TIPS-pcp durch den Einsatz von z. B. 2,3-Dibromanthracen-9,10-dion stabilisiert werden und neue Derivate synthetisiert werden, die in verschiedenen Bereichen Einsatz finden könnten.

Neue Reaktionsbedingungen sind von Nöten um zu 4,7,12,15-Tetrabrom[4.4]pcp gelangen. Alternativ könnte es durch Auskristallisation, in größerem Maßstab, möglich sein, die unterschiedlichen bromierten [4.4]pcp-Spezies voneinander zu trennen. Dadurch könnte TIPS-tcp mit einem [4.4]pcp-Gerüst synthetisiert werden, dessen Eigenschaften untersucht und mit den bekannten Phanen verglichen werden. Durch die längere Kohlenstoffbrücke sollten die beiden Acene nicht mehr so stark kommunizieren und dadurch neue elektronische Eigenschaften besitzen.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Vorschriften und Methoden

Die eingesetzten Chemikalien und Lösemittel wurden von kommerziellen Lieferanten bezogen und, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Na₂SO₄/MgSO₄ wurde als Standardtrocknungsmittel nach der wässrigen Aufarbeitung verwendet.

¹H und ¹³C-NMR Spektren wurden auf einem Bruker Avance III HDX 600 mit einem 5 mm Prodigy BBOcryo Probenkopf oder an einem Bruker Avance III HD 400 mit einem (¹H/¹³C) Dualprobenkopf aufgenommen. NMR-Spektren wurden auf das Lösemittelrestsignal referenziert (¹H: CDCl₃, 7.26 ppm; ¹³C: CDCl₃, 77.16 ppm; ¹H: D₂SO₄, 10.75 ppm) und bei rt vermessen. CDCl₃ (99.8 %, Aldrich), D₂SO₄ (99.5 %, Acros Organics) wurden direkt eingesetzt. Kopplungskonstanten *J* sind in Hertz (Hz) angegeben.

UV/Vis -Messungen wurden auf einem PerkinElmer Lambda 1050 Spektrometer mit einem PerkinElmer 3D WB Det Modul aufgenommen. Lösungsmittel waren spektroskopisch rein.

Emissionsspektren wurden auf einem Cary Varian SPVF Spektrometer mit Quarzküvetten der Firma Hellma Analytics aufgenommen.

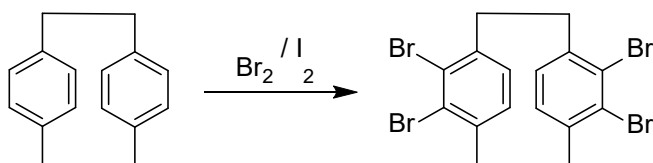
EI hochauflösende Massen wurden an einem Mat 95 MS Spektrometer (70 eV), ESI hochauflösende Massen an einem Bruker maXis 4G vermessen.

Schmelzpunkte wurden an einem Büchi Melting Point B-540 bestimmt.

Dünnschichtchromatographie (DC) wurde mit DC-Platten (ALUGRAM® SIL G/UV254) der Firma (Macherey-Nagel) durchgeführt. Zur Visualisierung wurden UV-Licht (264/366 nm) oder gängige Anfärbereagenzien verwendet. Säulenchromatographie wurde mit Silica Gel 60M der Firma Merck durchgeführt.

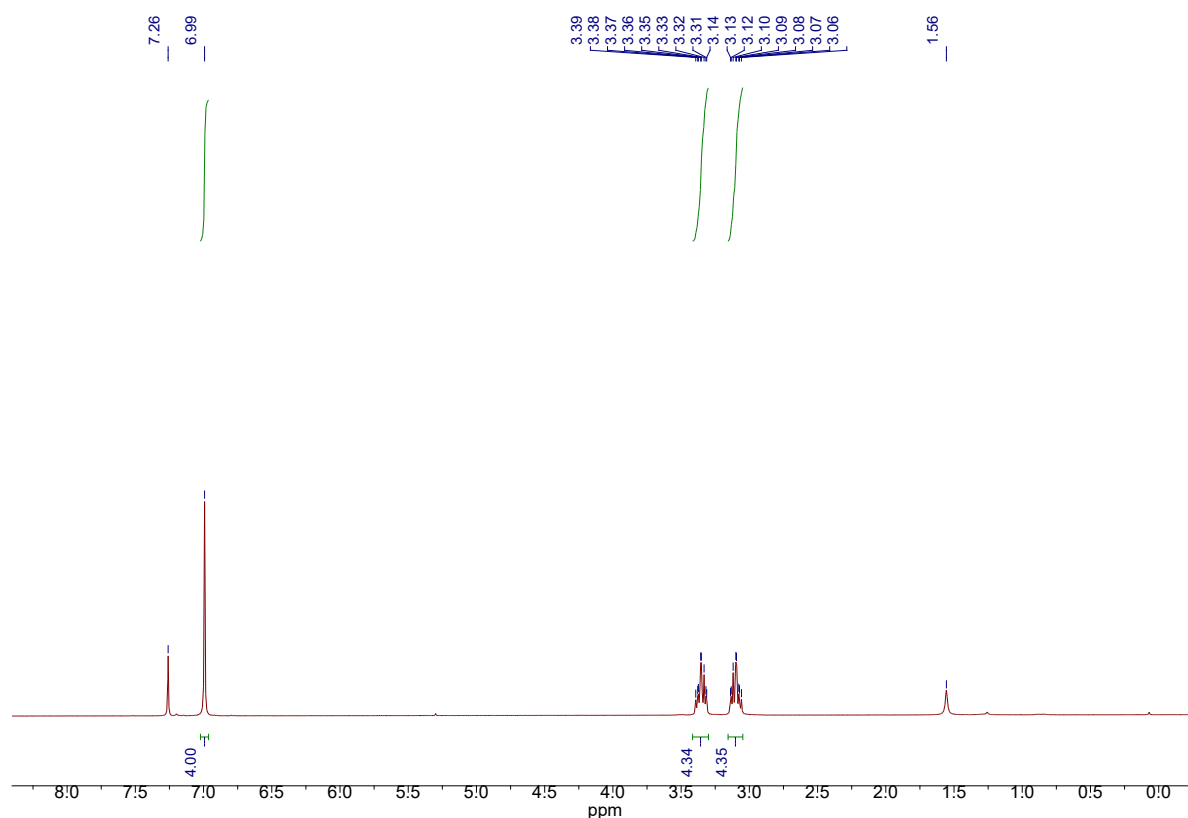
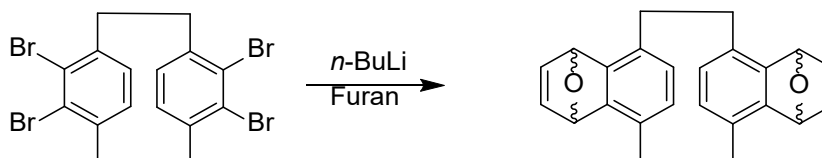
Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC) wurde auf einer PuriFlash 430 evo system (Interchim) mit Si-HP 50 µm Säulen durchgeführt.

6.2 Synthesevorschriften



Iod (0.15 g, 0.59 mmol) wurde in Brom (30 ml, 0.59 mol) gelöst und [2.2]Paracyclophan (10 g, 0.048 mol) in kleinen Portionen hinzugegeben. Der Kolben wurde mit Aluminium ummantelt und die Reaktion rührte für 9 Tage bei rt. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig mit gesättigter Natriumsulfitlösung (250 ml) hydrolisiert und zusätzlich dazu wurde nochmal eine Natriumsulfitlösung (200 ml) hinzugefügt. Die Mischung wurde über Nacht rühren gelassen. Die wässrige Phase wurde abdekantiert und der Feststoff wurde mit gesättigter Natriumsulfitlösung (2 × 250 ml), Ethanol (150 ml) mit ein paar Tropfen DCM, EtOH/MeOH 1:1 (150 ml), gesättigter Natriumsulfitlösung (100 ml) und EtOH (100 ml) gewaschen. Das Lösemittel, wurde unter vermindertem Druck entfernt. Um die entstandenen Isomere zu trennen wurde DCM (200 ml) hinzugegeben und die Lösung für ein paar Minuten in das Ultraschallbad gehängt. Die Lösung wurde über Nacht in das Gefrierfach gestellt. Am nächsten Tag wurde die Lösung abdekantiert und der Vorgang mit DCM (50 ml) und DCM (15 ml) wiederholt. Das Produkt wurde als leicht brauner Feststoff (7.3 g, 0.027 mol, 29 %) erhalten. Die NMR-Spektren sind identisch mit denen in der Literatur^[125].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.06 – 3.14 (m, 4H), 3.31 – 3.39 (m, 4H), 6.99 (s, 4H).

Abbildung 95: ^1H -NMR-Spektrum von **32** (CDCl_3 , 400 MHz).

Eine Mischung aus 4,5,12,13-Tetrabromo-[2.2]-paracyclophan (2.29 g, 4.37 mmol) und Furan (15 ml, 2.06 mmol) in trockenem THF (150 ml) wurde auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde innerhalb von 2 h eine Lösung aus $n\text{-BuLi}$ (8.50 ml, 13.6 mmol) und $n\text{-Hexan}$ (40 ml) hinzugetropft und für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Kältebad wurde entfernt und die Mischung rührte über Nacht. Zum Hydrolisieren wurde MeOH (15 ml) hinzugegeben und es wurde Diethylether (250 ml) hinzugefügt, mit Wasser ($3 \times 230\text{ ml}$) gewaschen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, DCM $\rightarrow$ DCM/EtOAc 9:1) ergab einen hellbraunen Feststoff (1.03 g, 10.0 mol, 45 %).^[105]

6. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.78 – 2.87 (m, 2H), 2.92 – 3.28 (m, 8H), 5.41 (s, 0.22H), 5.50 (s, 2H), 5.61–5.62 (m, 1H), 5.63 – 5.64 (m, 2H), 6.06 (s, 1H), 6.11 (s, 2H), 6.95 – 6.97 (m, 3H), 7.17 – 7.18 (m, 1H).

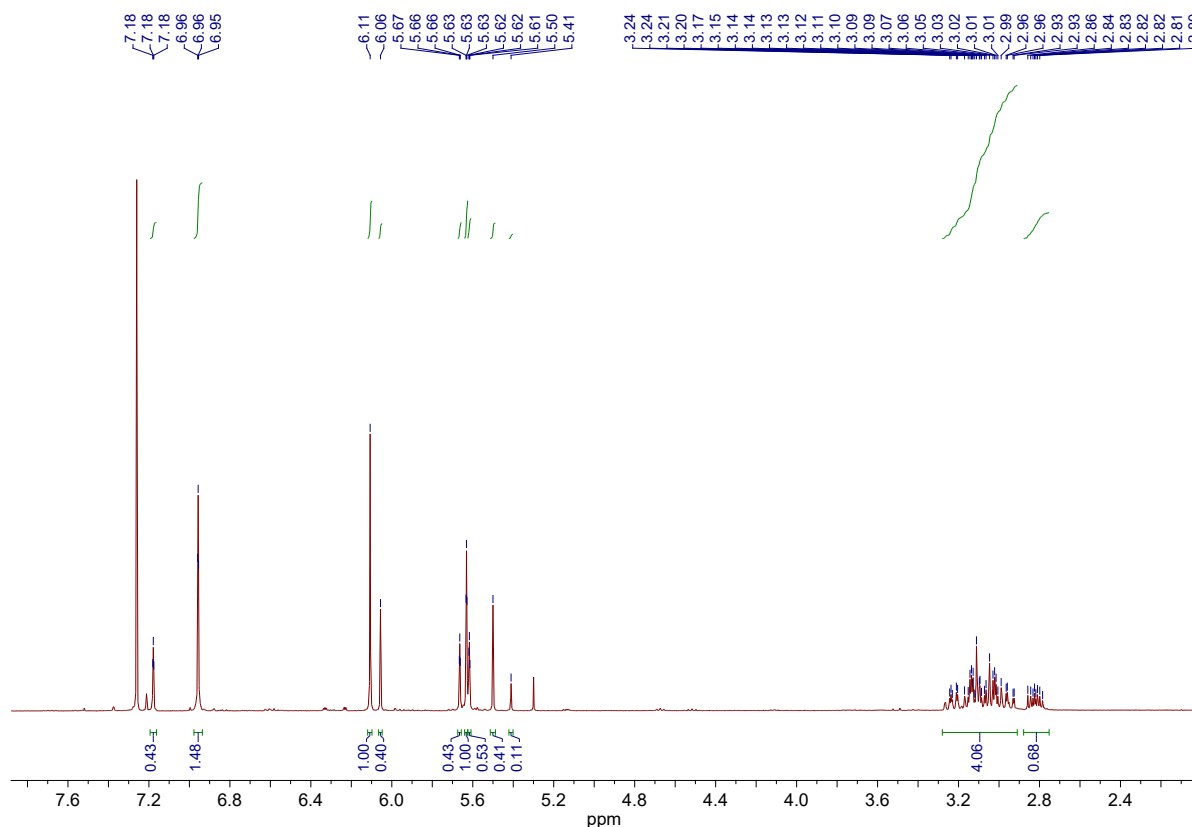
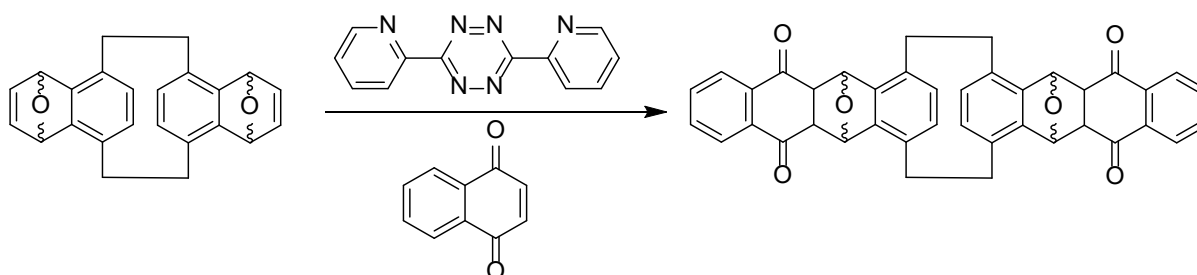


Abbildung 96: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **33** (CDCl_3 , 400 MHz).



Unter inerter Atmosphäre wurde zu einer Lösung aus 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (5.25 g, 22.0 mmol), und 1,4-Naphthoquinone (5.04 g, 33.0 mmol) in trockenem CHCl_3 (50 ml) eine Suspension aus 5,5',8,8'-Tetrahydro-(syn,syn)/(syn,anti)-5,8:5',8'-diepoxi-anti-[2.2](1,4)-naphthalinophan (3.74 g, 11.0 mmol) in trockenem CHCl_3 (40 ml) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über das Wochenende gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit MeOH (4 × 250

ml) gewaschen. Das Produkt wurde als weißer Feststoff (2.52 g, 4.16 mmol, 38 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2SO_4) δ 3.30 (s, 4H), 3.93 (s, 4H), 6.39 (s, 4H), 8.01 – 8.07 (m, 4H), 8.44 – 8.49 (m, 4H), 8.96 (s, 4H).

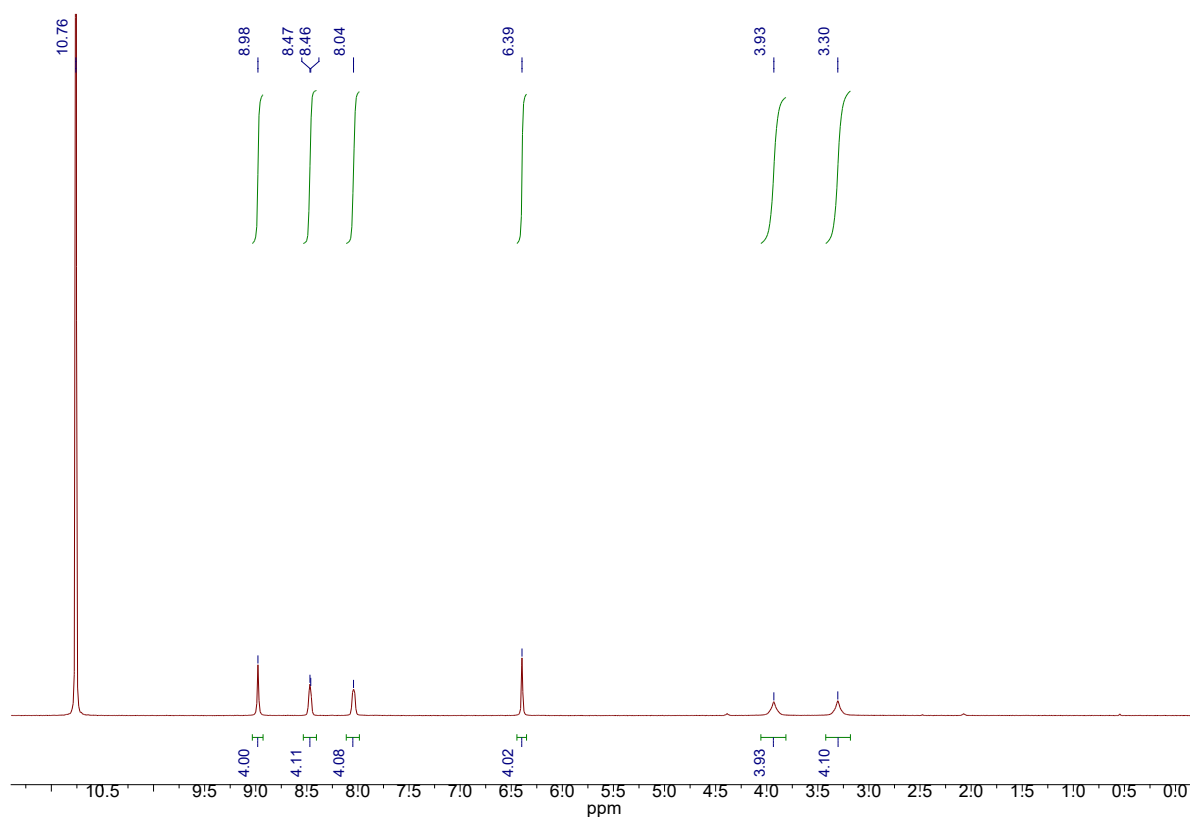
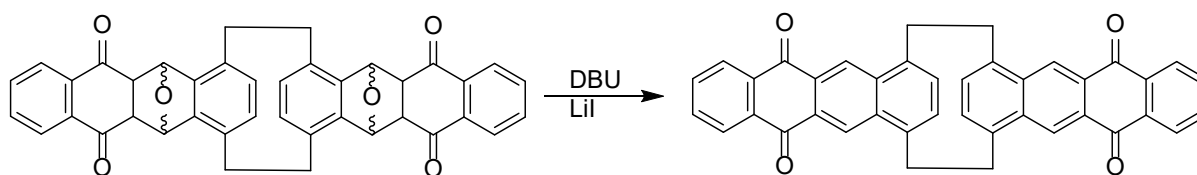


Abbildung 97: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **50** (D_2SO_4 , 400 MHz).



Eine Lösung aus 5,12:5',12'-Diepoxi-anti-[2.2](1,4)-tetracenophan-6,6',11,11'-tetraon (2.52 g, 4.19 mmol), Lithiumiodid (1.20 g, 8.88 mmol), 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]-undec-7-en (13.4 g, 13.1 ml, 88.1 mmol) wurde in trockenem THF (850 ml) für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der gelbe Feststoff wurde abgefrittet und mit THF (850 ml), Wasser (350 ml) und MeOH (350 ml) gewaschen. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (1.3 g, 2.4 mmol, 56 %) erhalten.

6. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2SO_4) δ 3.30 (s, 4H), 3.93 (s, 4H), 6.39 (s, 4H), 8.01 – 8.07 (m, 4H), 8.44 – 8.49 (m, 4H), 8.96 (s, 4H).

$T_{\text{sp}} > 400\text{ }^\circ\text{C}$.

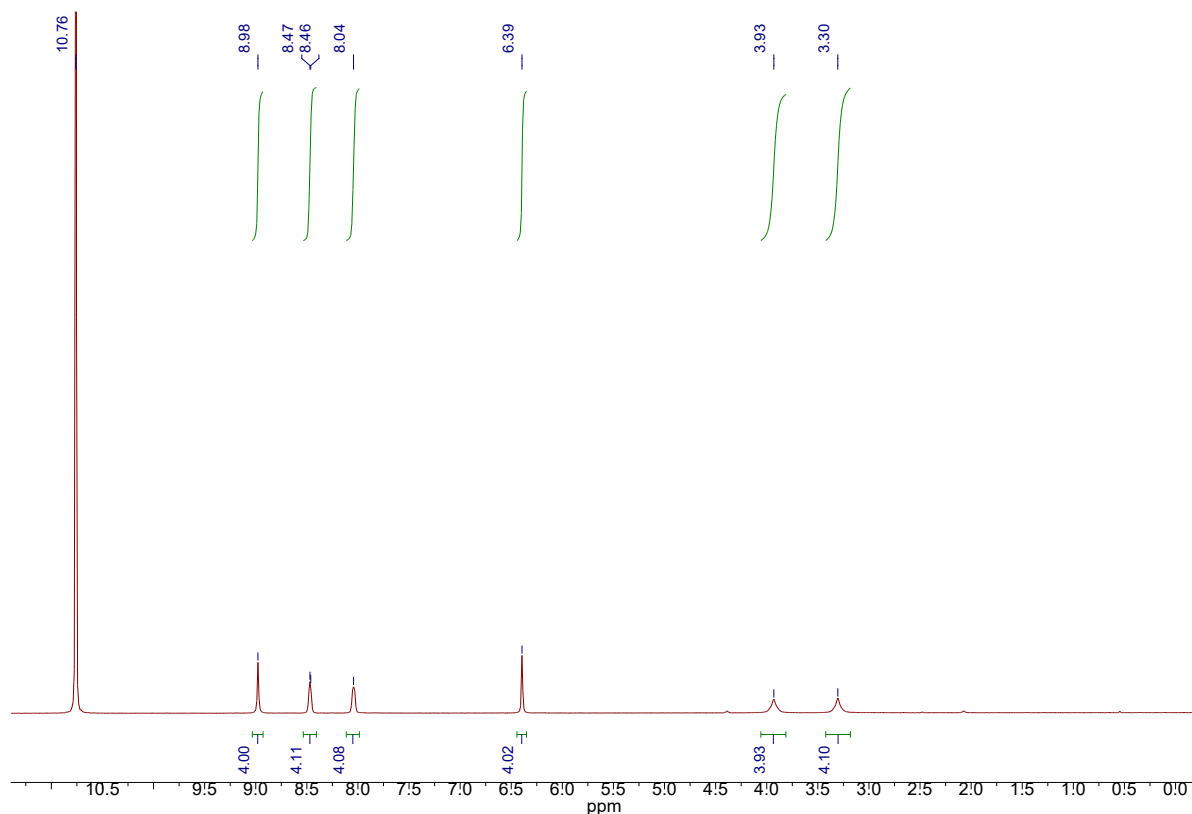
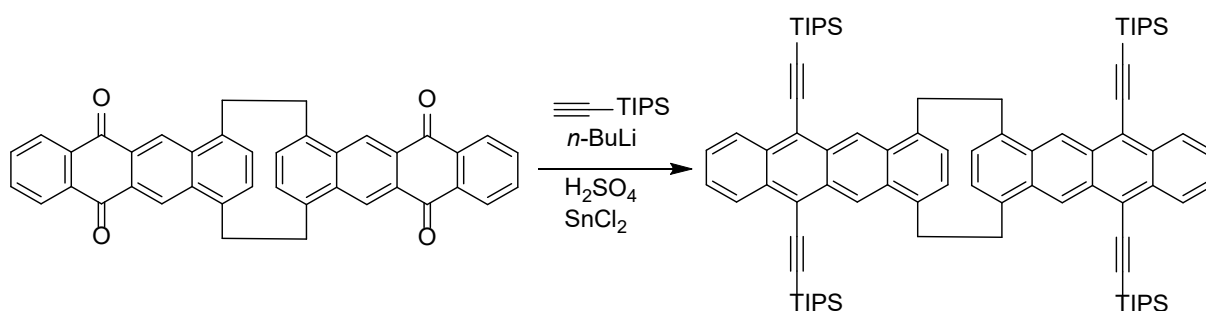


Abbildung 98: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **51** (D_2SO_4 , 400 MHz).



Unter inerter Atmosphäre wurde bei RT zu einer Lösung aus TIPS-Acetylen (1.30 ml, 6.00 mmol) in Hexan (15 ml) langsam eine Lösung aus *n*-BuLi (3.36 mmol, 5.40 ml) in Hexan (10 ml) zugetropft und für 1 h gerührt. Zu dieser Reaktionsmischung wurden *anti*-[2.2](1,4)-Tetracenophan-6,6',11,11'-tetraon (300 mg, 0.511 mmol), Hexan (15 ml) und THF (15 ml) hinzugegeben und für 63 h bei 60 $^\circ\text{C}$ gerührt. Zu der kalten Lösung wurde 10%-ige entgaste Schwefelsäure (9 ml) und 5 min später SnCl_2 (0.45 g, 2.37 mmol) gegeben. Der Kolben wurde mit Aluminiumfolie ummantelt und

die Reaktionsmischung über das Wochenende gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit entgastem DCM (100 ml) versetzt und mit entgastem Wasser (2 × 150 ml) gewaschen. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, DCM/EtOAc 9:1) ergab einen roten lichtempfindlichen Feststoff (0.12 g, 0.10 mmol, 20 %).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.35 – 1.46 (m, 84H), 3.19 – 3.31 (m, 4H), 3.92 – 4.08 (m, 4H), 5.41 (s, 4H), 7.57 – 7.62 (m, 4H), 8.67 – 8.73 (m, 4H), 9.21 (s, 4H).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 11.8, 19.2, 32.1, 104.2, 105.6, 118.6, 122.9, 126.8, 127.5, 129.2, 129.7, 132.8, 134.5, 134.7.

HRMS berechnet für $\text{C}_{84}\text{H}_{108}\text{Si}_4$ (M^+) 1228.75226, gefunden 1228.75176.

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} 387, 406, 418, 445, 480, 517, 560 nm.

M.p. 292 °C (Zersetzung)

Fluoreszenzquantenausbeute: $\Phi_{\text{FI}} = 0.11$

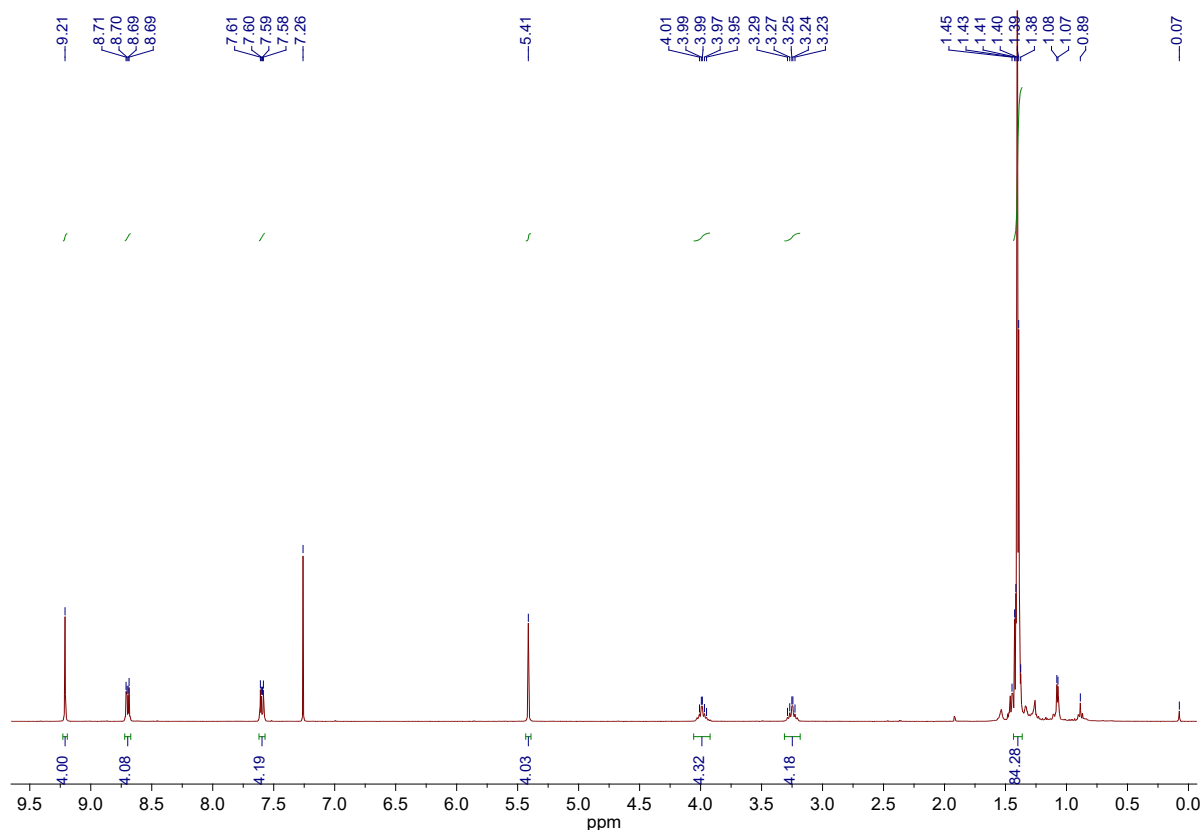
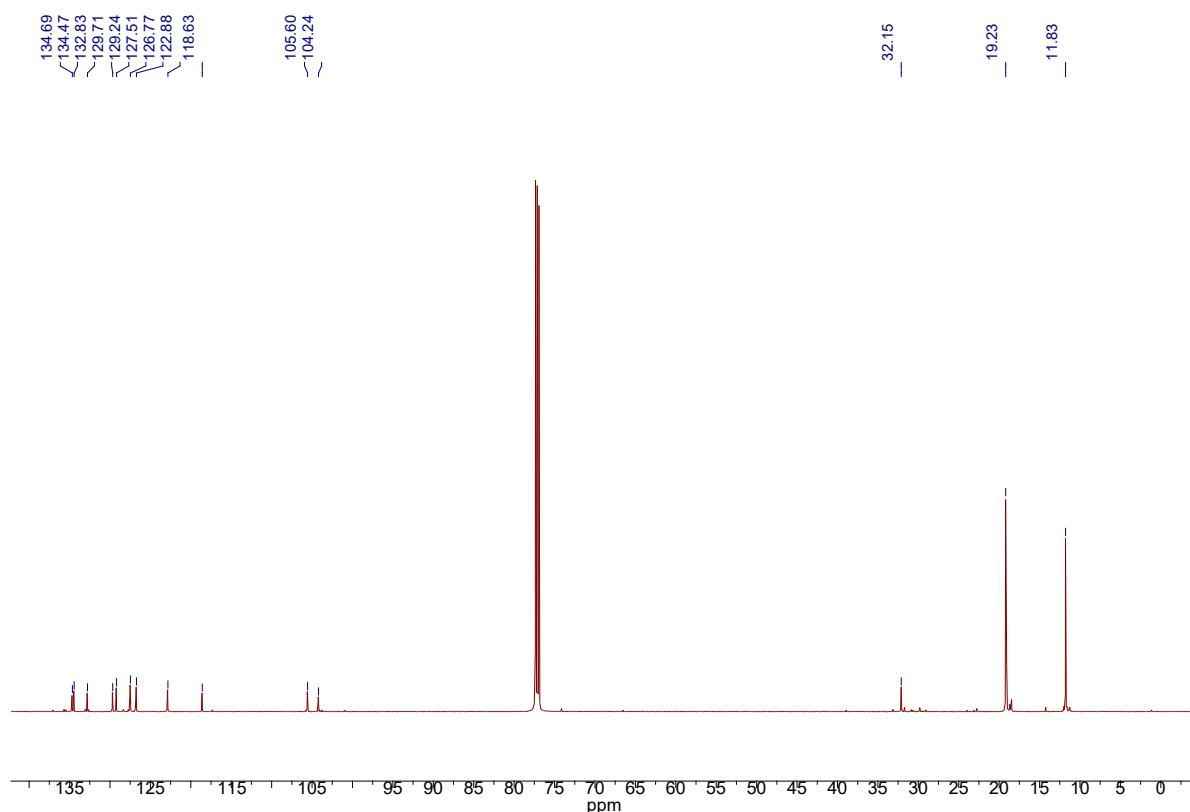
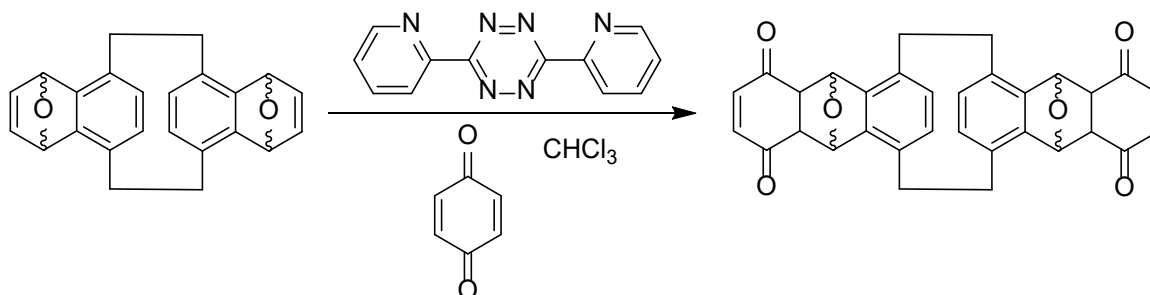


Abbildung 99: ^1H -NMR-Spektrum von **52** (CDCl_3 , 400 MHz).

Abbildung 100: ^{13}C -NMR-Spektrum von **52** (CDCl_3 , 150 MHz).

Unter Inertatmosphäre wurden in einem Kolben 5,5',8,8'-Tetrahydro-(syn,syn)/(syn,anti)-5,8:5',8'-diepoxy-anti-[2.2](1,4)-naphthalinophan (1.00 g, 2.94 mmol), 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (2.10 g, 8.82 mmol) und 1,4-Benzochinon (0.64 g, 5.88 mmol) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden Chloroform (20 ml) gegeben und über Nacht rühren gelassen. Der Niederschlag wurde gefiltert, mit MeOH (1 l) gewaschen, unter vermindertem Druck getrocknet und das Produkt als gelber Feststoff erhalten (0.77 g, 1.52 mmol, 52 %).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.86–2.95 (m, 4H), 3.01 – 3.11 (m, 4H), 3.47 – 3.50 (m, 4H), 5.56 – 5.59 (m, 4H), 5.89 (s, 4H), 6.27 (s, 4H).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 31.5, 49.1, 81.5, 131.9, 133.8, 139.7, 142.6, 196.0.

6. Experimenteller Teil

$T_{\text{Zers.}} = >340\text{ }^{\circ}\text{C}$

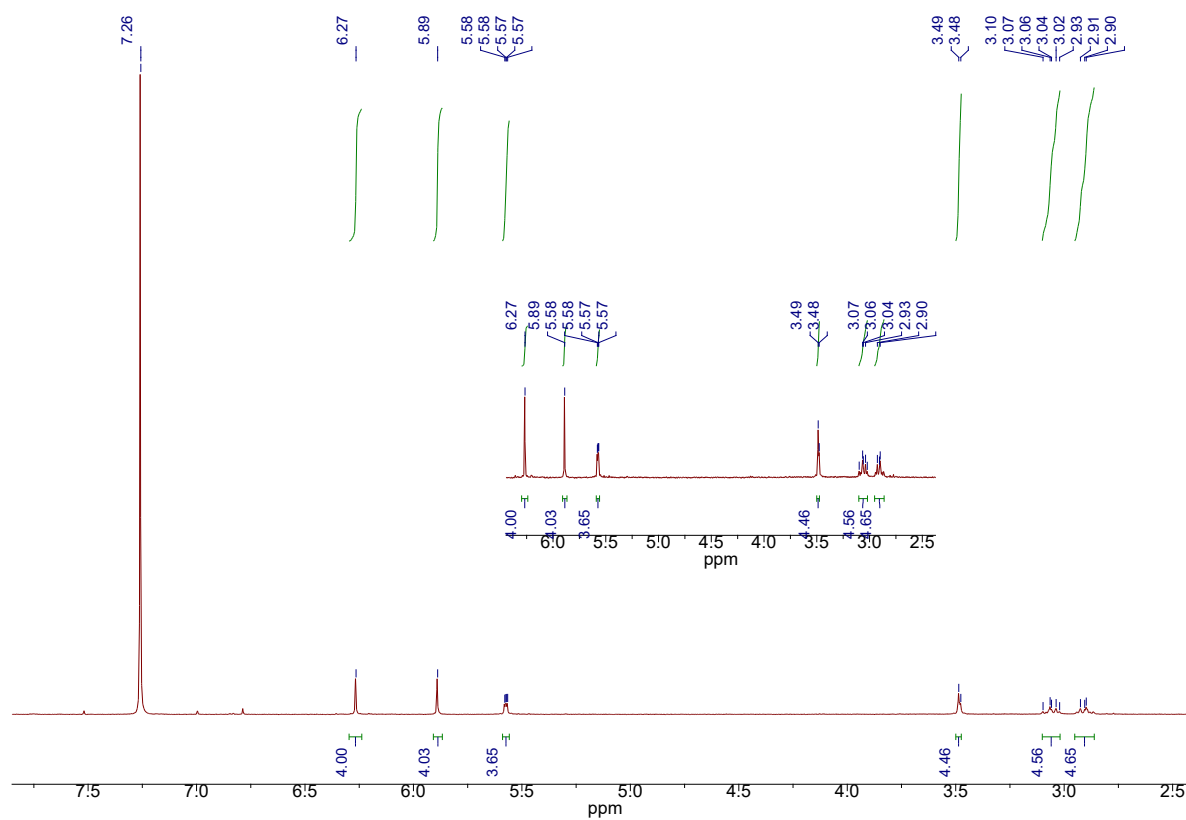
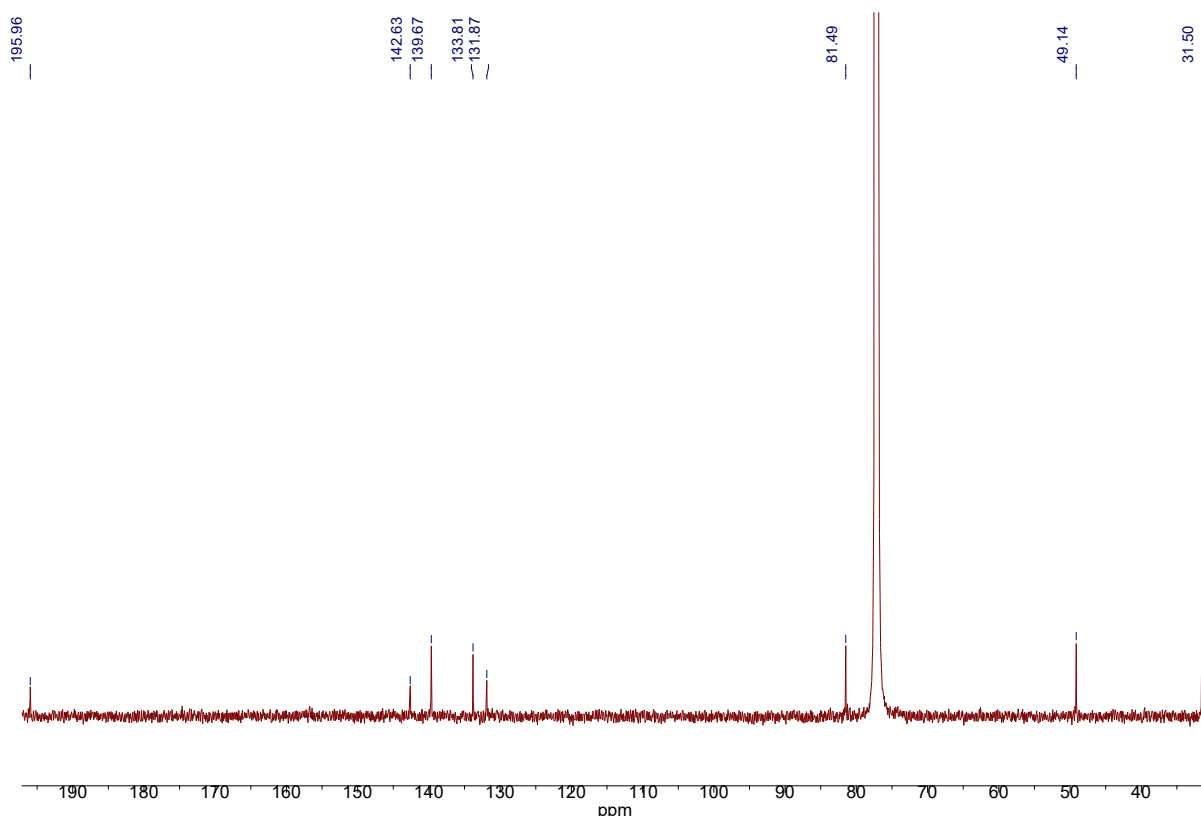
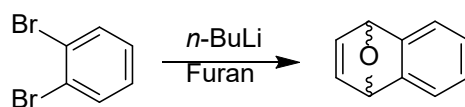


Abbildung 101: ^1H -NMR-Spektrum von **80** (CDCl_3 , 400 MHz).

Abbildung 102: ^{13}C -NMR-Spektrum von **80** (CDCl_3 , 150 MHz).

Ein Gemisch aus 1,2-Dibrombenzol (8.00 g, 0,034 mol) und Furan (68 ml, 0.99 mol) in trockenem THF (60 mL) wurde auf -78°C abgekühlt. Eine Lösung aus *n*-BuLi in Hexan (54.4 ml, 34.0 mmol) wurde über einen Zeitraum von 2 h zu der Reaktionslösung hinzuge tropft. Nach 2 h wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Das Gemisch wurde mit Wasser (200 ml) hydrolysiert und Et_2O (200 ml) wurde hinzugefügt. Die organische Phase wurde mit H_2O ($2 \times 200 \text{ mL}$) gewaschen, filtriert und getrocknet (MgSO_4). Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, EtOAc/Hexan , 4:1) ergab gelbes Öl das sich mit der Zeit verfestigte (2.17 g, 15.4 mmol, 44 %). Die NMR-Spektren sind identisch mit denen in der Literatur^[178].

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.63 (s, 2H), 6.86 – 6.91 (m, 2H), 6.93 – 6.96 (m, 2H), 7.14 – 7.19 (m, 2H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 82.4, 120.4, 125.1, 143.1, 149.1, 156.1.

6. Experimenteller Teil

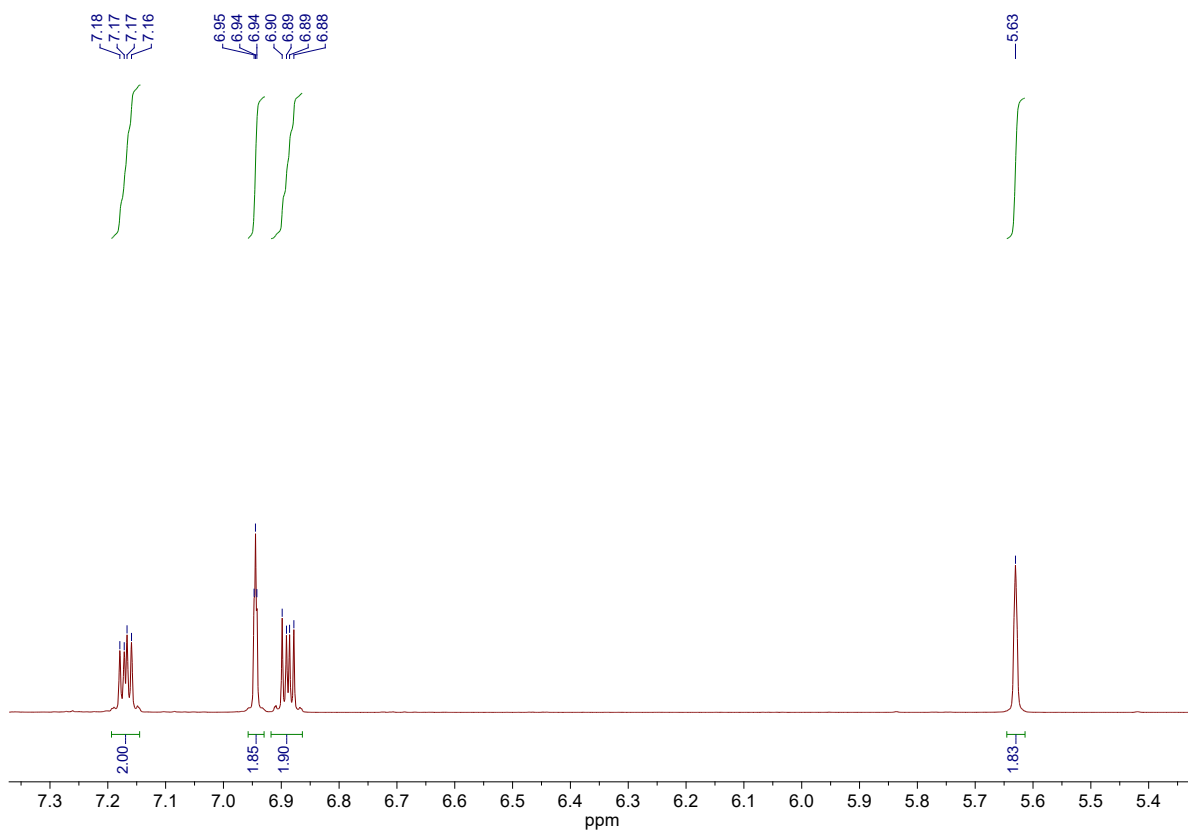


Abbildung 103: ¹H-NMR-Spektrum von **84** (CDCl₃, 400 MHz).

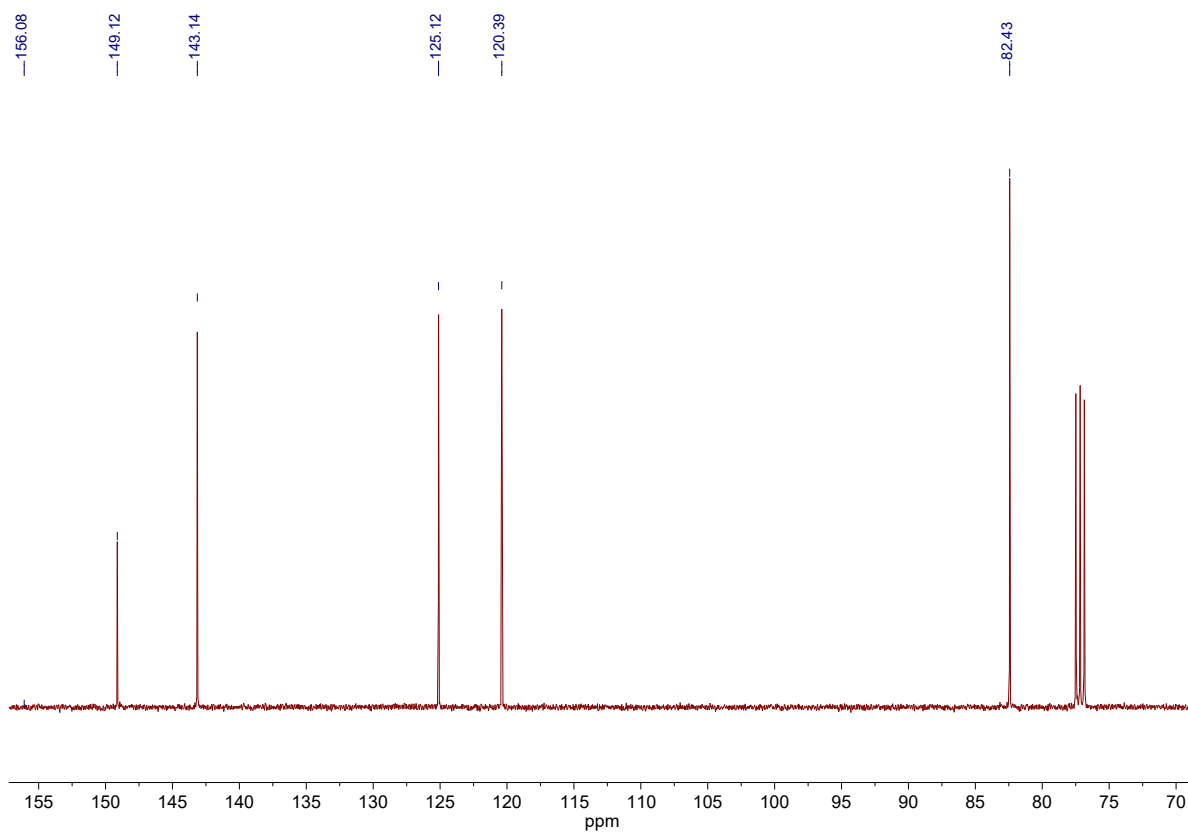
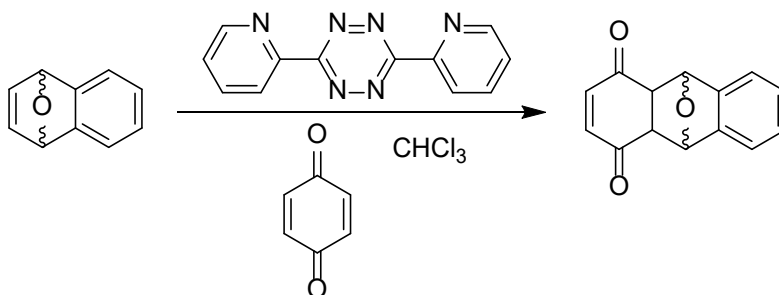


Abbildung 105: ¹³C-NMR-Spektrum von **84** (CDCl₃, 100 MHz).



In einem Kolben wurden 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalen (1.50 g, 10.0 mmol), 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (2.38 g, 10.0 mmol) und 1,4-Benzochinon (2.16 g, 20.0 mmol) vorgelegt, trockenes CHCl_3 (50 ml) hinzugefügt und das Gemisch wurde für 4 h gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, EtOAc/Hexan, 7:3) ergab einen gelben Feststoff (890 mg, 3.94 mmol, 39 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 3.57 – 3.61 (m, 2H), 5.75 – 5.79 (m, 2H), 6.01 (s, 2H), 7.15 (s, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 48.9, 82.3, 121.0, 127.9, 139.5, 141.7, 196.0.

Mp: 119.8 °C

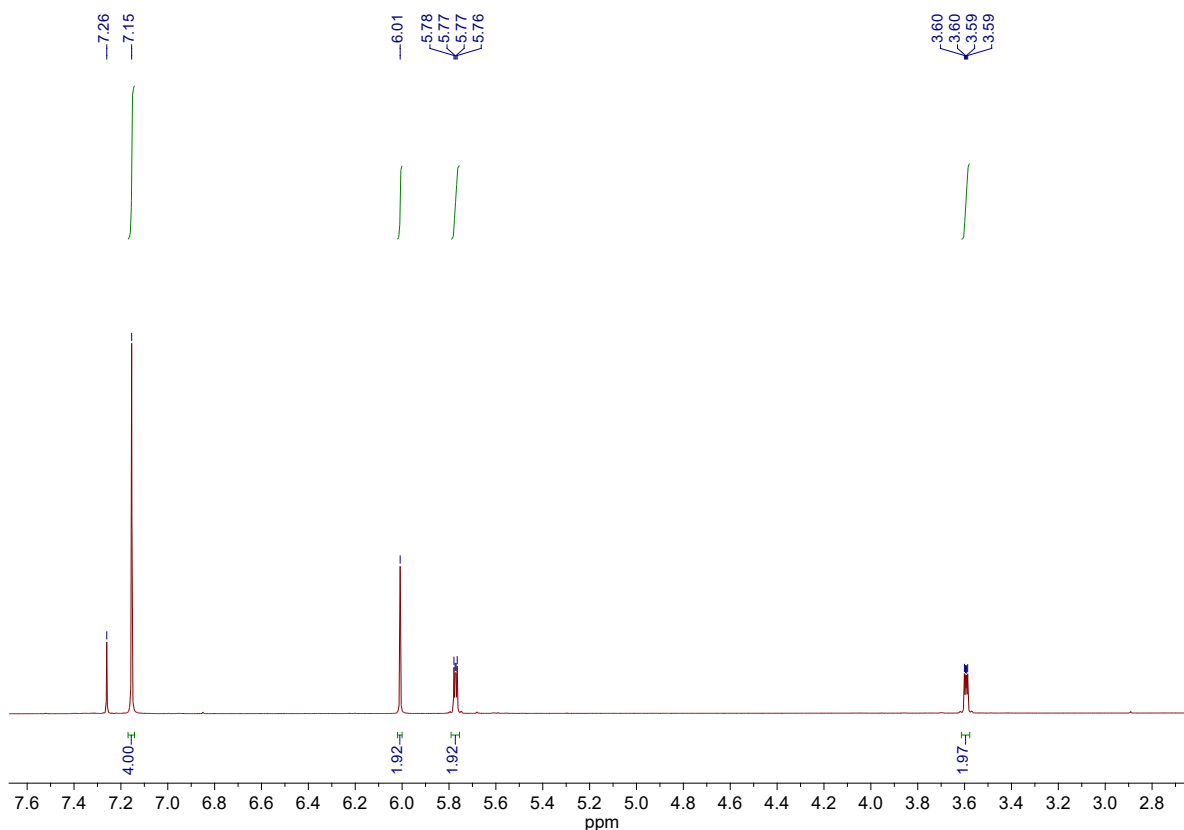
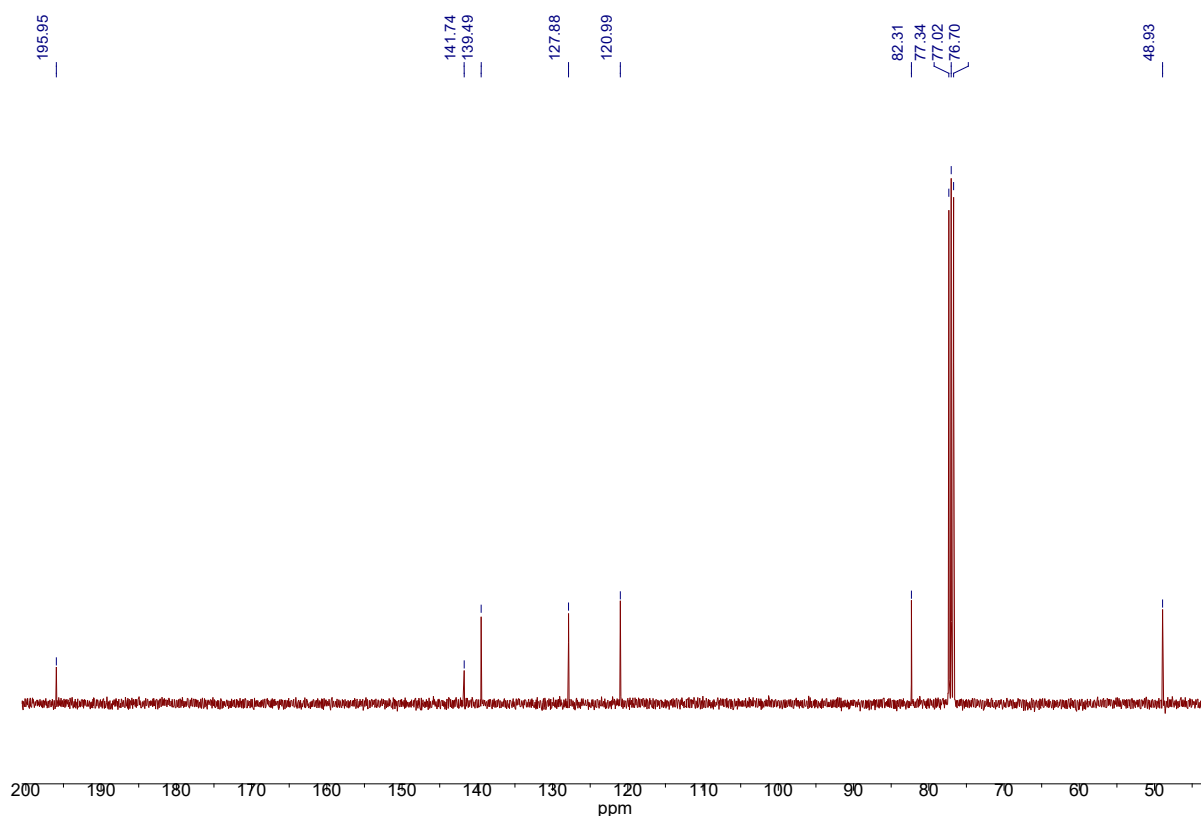
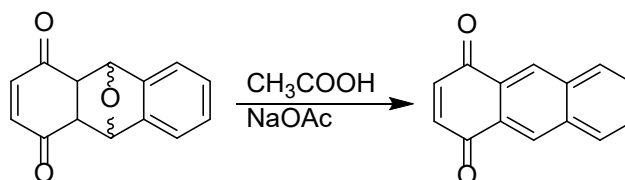


Abbildung 106: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **85** (CDCl_3 , 400 MHz).

Abbildung 107: ^{13}C -NMR-Spektrum von **85** (CDCl_3 , 100 MHz).

Wasserfreies Natriumacetat (0.810 mmol, 67.0 mg) und Tetrahydroepoxydion (1.11 mmol, 250 mg) wurden in Essigsäure (11 ml) für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Wasser (50 ml) wurde hinzugefügt und die wässrige Phase wurde mit DCM (2×100 ml) extrahiert. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, EtOAc/Hexan, 7:3) ergab einen gelben Feststoff (22.6 mg, 0.110 mmol, 10 %).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (s, 4H), 7.67 – 7.72 (m, 4H), 8.03 – 8.08 (m, 4H), 8.61 (s, 4H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 128.5, 129.0, 129.8, 130.4, 135.0, 140.2, 184.9.

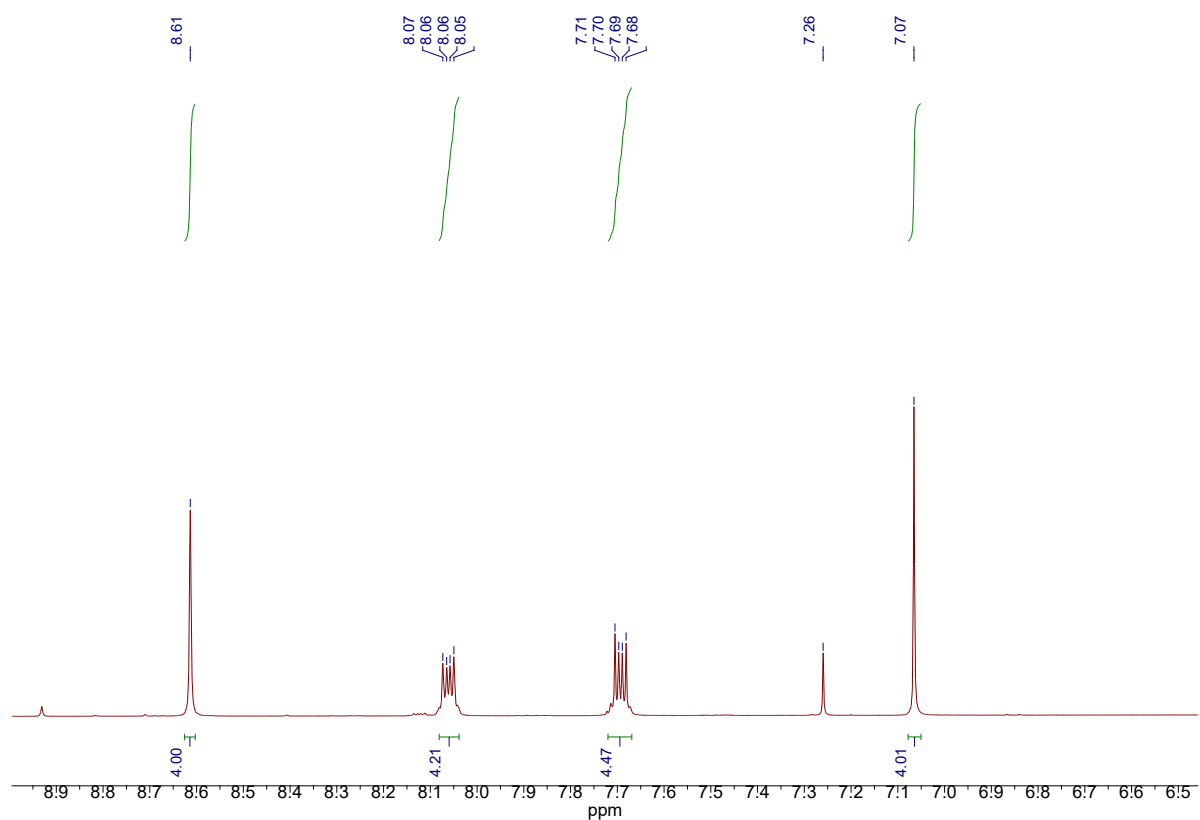
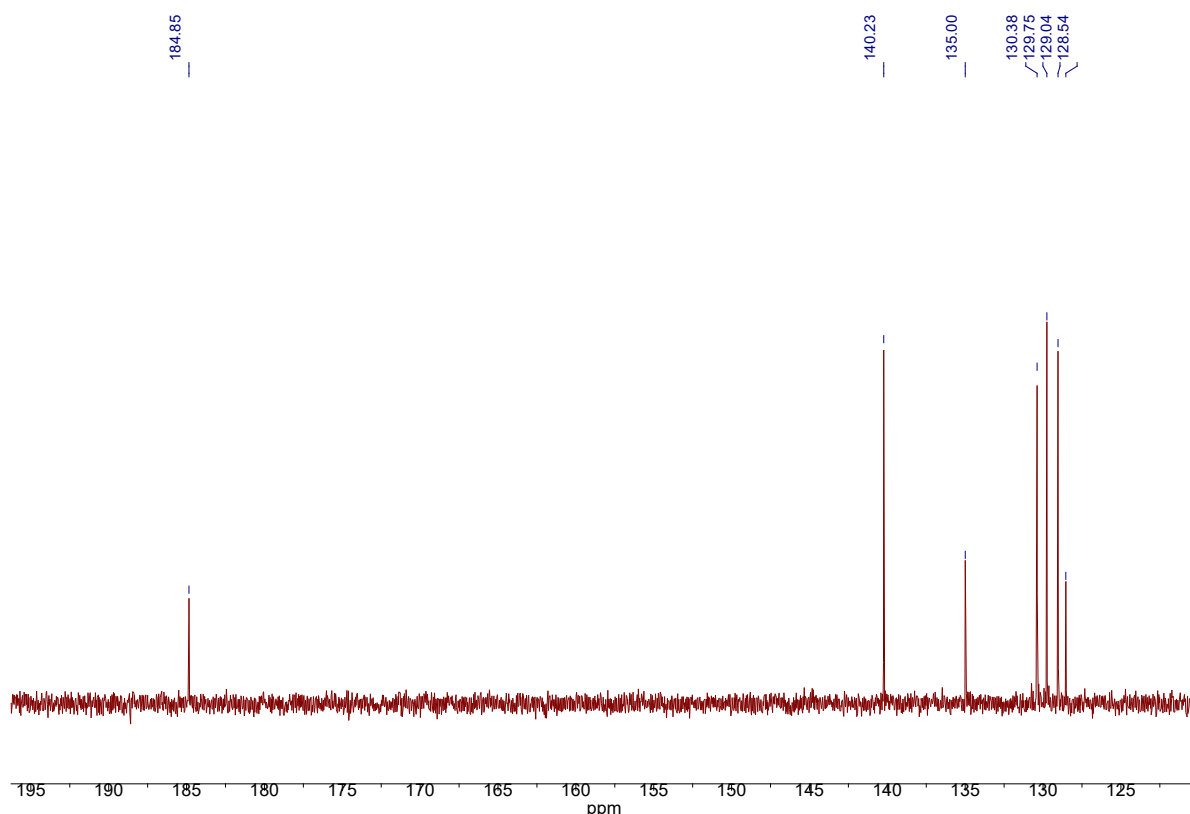
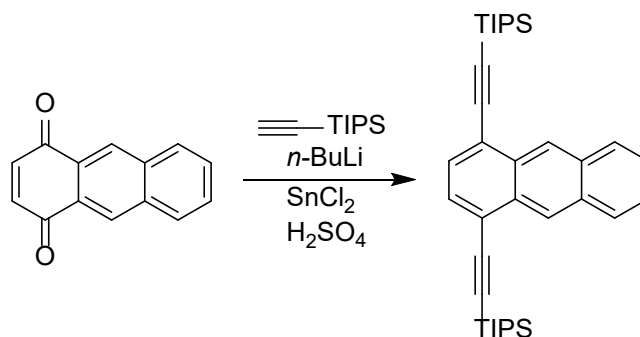


Abbildung 108: ^1H -NMR-Spektrum von **86** (CDCl_3 , 400 MHz).

Abbildung 109: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **86** (CDCl_3 , 100 MHz).

Eine Lösung aus Triisopropylsilylacetylen (1.29 ml, 5.72 mmol) und trockenem Hexan (12 ml) wurde auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde $n\text{-BuLi}$ (3.28 ml, 5.20 mmol) hinzuge tropft und für 1 h bei rt gerührt. In einem anderen Kolben wurde 1,4-Anthrachinon (0.216 g, 1.04 mmol) mit Hexan (40 ml) versetzt, die lithierte Triisopropylsilylacetylenlösung tropfenweise hinzugefügt und über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und entgaste Schwefelsäure (2.4 ml) in Wasser (10 ml) hinzugefügt und für 1 h rühren lassen. Zinn(II)-chlorid (3.00 g) wurde hinzugefügt und die Reaktionslösung wurde für eine weitere Stunde bei rt belassen. Zum Gemisch wurden Wasser (50 ml) und DCM (100 ml) gegeben. Die wässrige Phase wurde mit DCM (100 ml) extrahiert, die organischen Phase getrocknet

6. Experimenteller Teil

(MgSO₄) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, DCM/Hexan, 1:7) ergab ein gelbes Öl (64.1 mg, 0.118 mmol, 10 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.16 – 1.19 (m, 42H), 7.42 – 7.47 (m, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.92 – 7.97 (m, 2H), 8.93 (s, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 11.6, 19.0, 98.5, 105.2, 122.1, 126.0, 126.3, 128.6, 129.8, 131.0, 132.3.

HRMS calcd. for C₃₆H₅₀Si₂ (M^{o+}) 538.34456, found 538,34524.

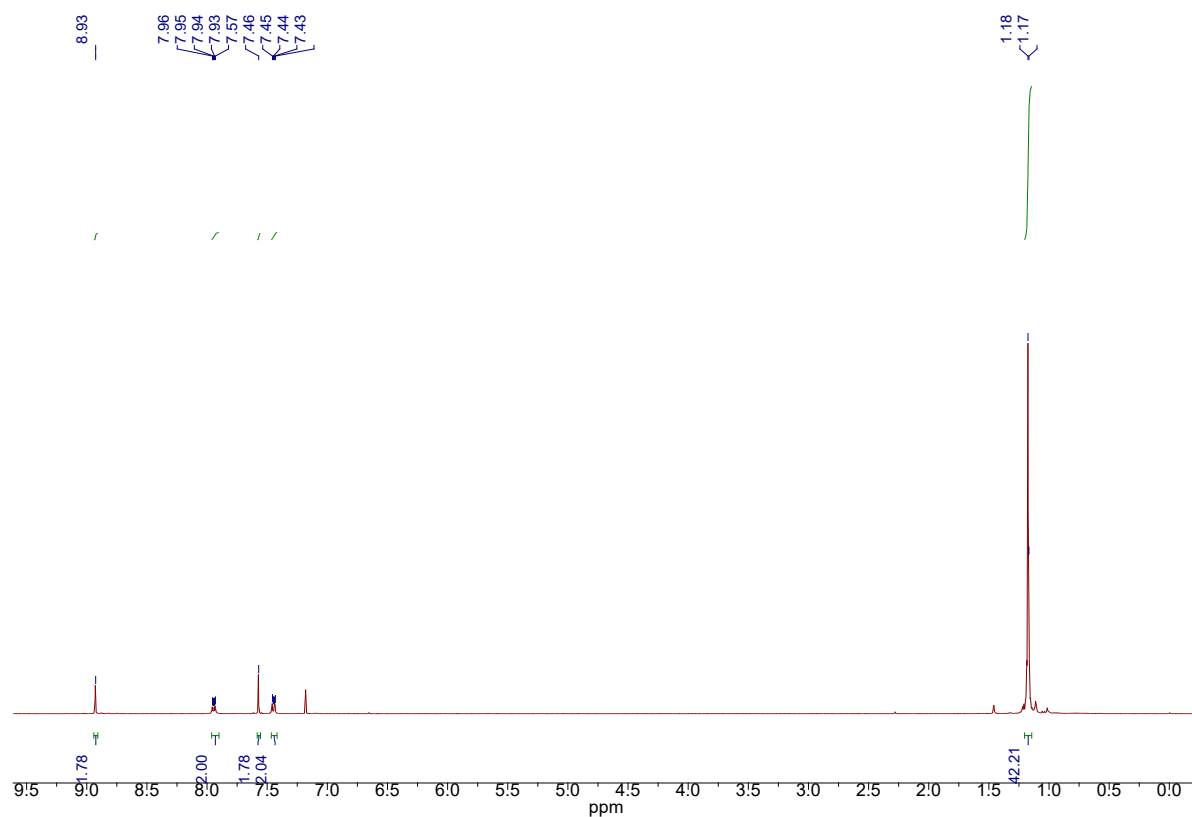
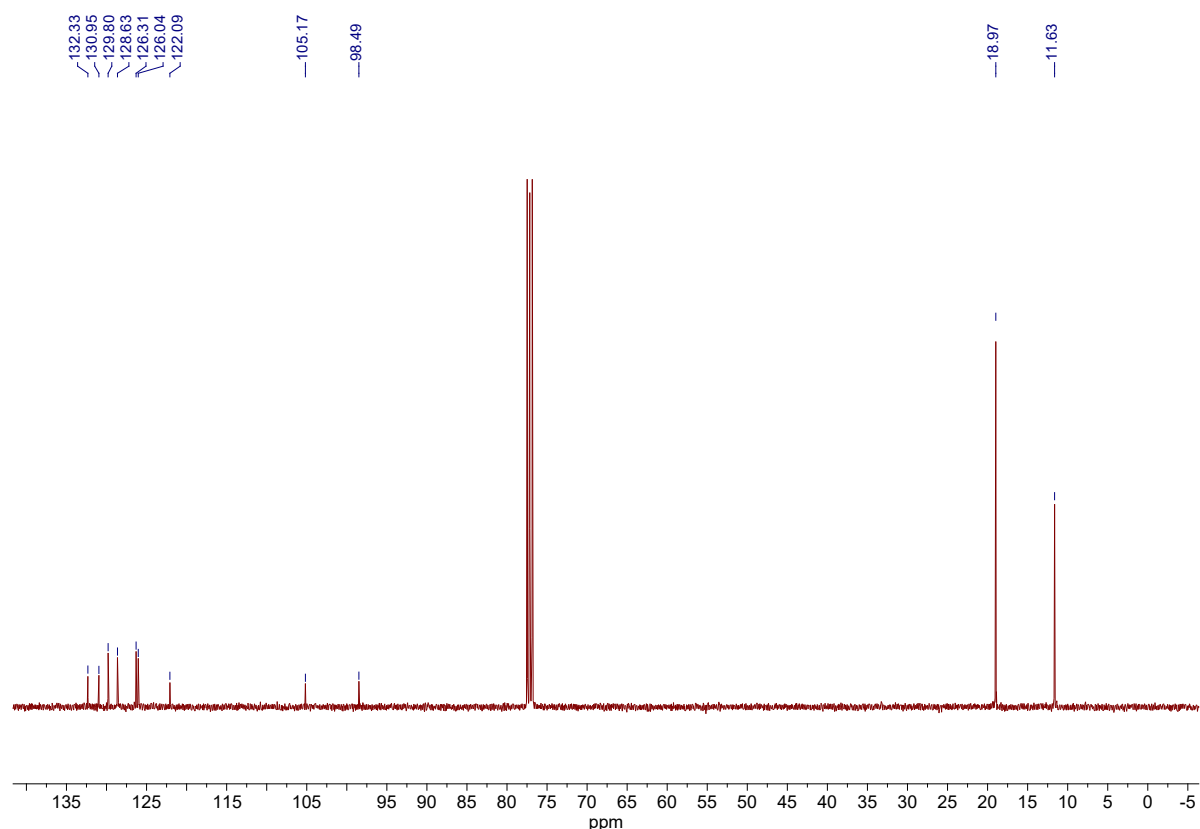
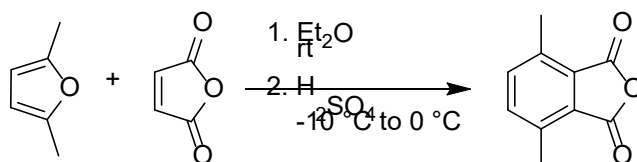


Abbildung 110: ¹H-NMR-Spektrum von **87** (CDCl₃, 400 MHz).

Abbildung 111: ^{13}C -NMR-Spektrum von **87** (CDCl_3 , 100 MHz).

Ein Gemisch aus 1,3-Dimethylfuran (10.8 g, 0.112 mol, 12 ml) und gepulvertem Maleinsäureanhydrid, gelöst in Et_2O (12 ml), wurde für 3 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0°C abgekühlt und der Feststoff abgefrittet und unter vermindertem Druck getrocknet. Der Feststoff wurde vorsichtig zu einer -10°C kalten konzentrierten Schwefelsäure (144 ml) gegeben. Die rote Lösung wurde für 1 h bei 0°C gerührt, auf Eis gegeben und gefiltert. Das Filtrat wurde mit Wasser (400 ml) und kaltem Et_2O (150 ml) gewaschen. Es wurde ein weißer Feststoff (6.37 g, 36.0 mmol, 32 %) erhalten. Die NMR-Spektren sind identisch mit denen in der Literatur^[179].

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.68 (s, 6H), 7.50 (s, 2H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 17.5, 128.7, 137.9, 138.0, 163.4.

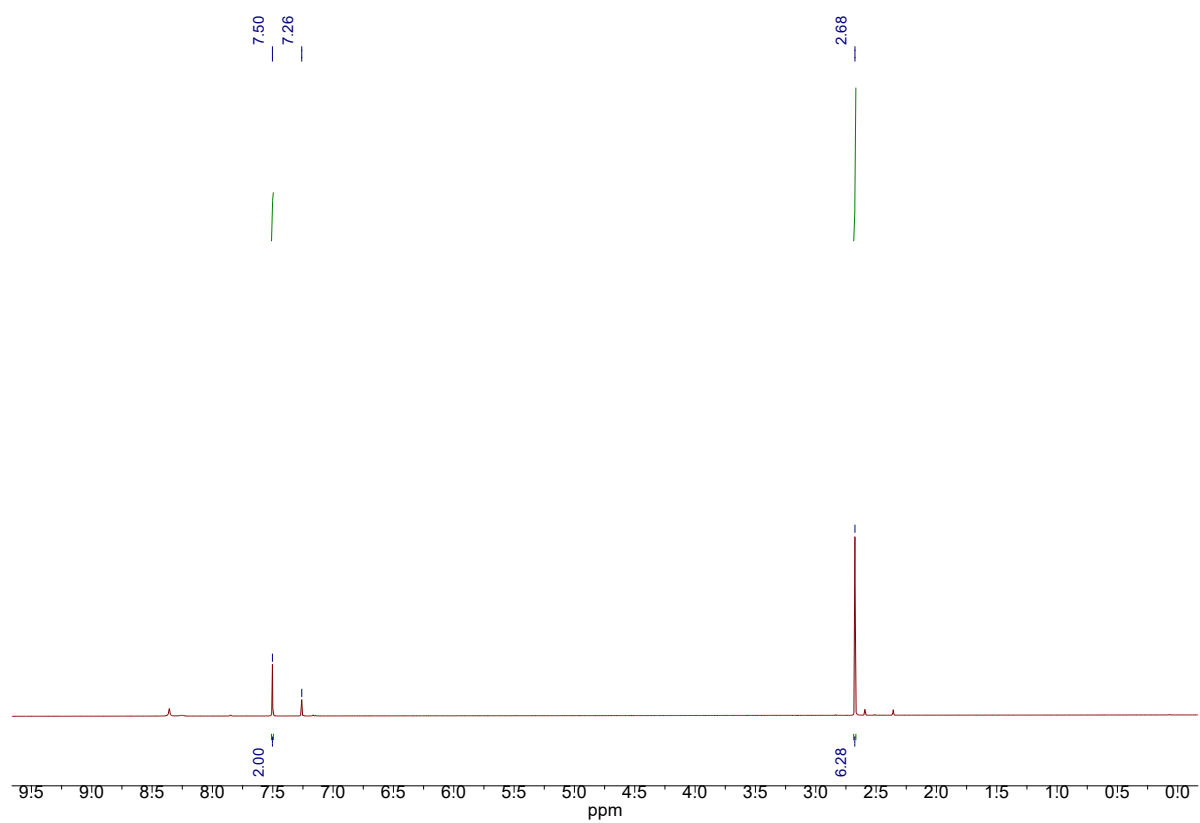
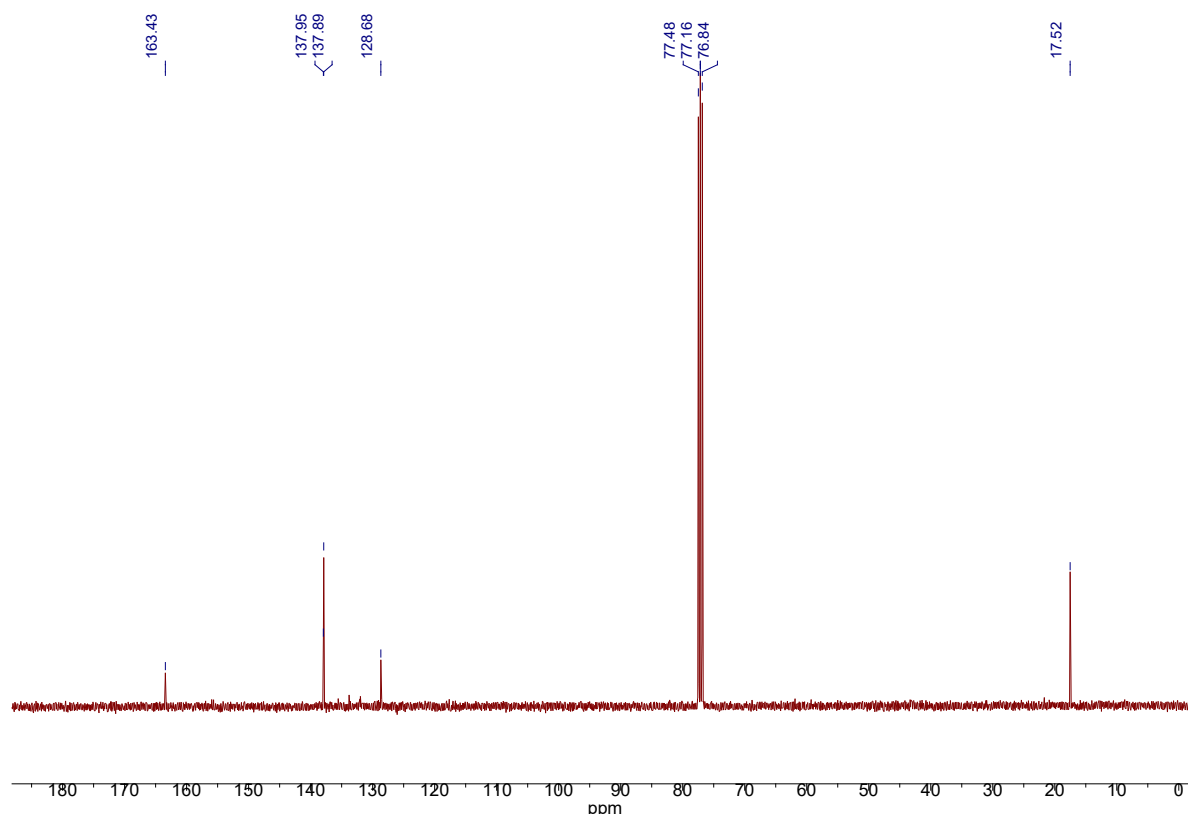
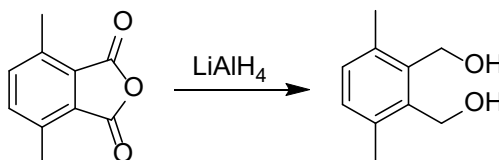


Abbildung 112: ^1H -NMR-Spektrum von **90** (CDCl_3 , 400 MHz).

Abbildung 113: ^{13}C -NMR-Spektrum von **90** (CDCl_3 , 100 MHz).

Zu trockenem THF (45 ml) wurde langsam LiAlH_4 hinzugefügt und über Nacht gerührt. Ein Gemisch aus 4,7-Dimethylisobenzofuran-1,3-dion (6.37 g, 36.0 mmol) in trockenem THF (45 ml) wurde vorsichtig zu der Lösung hinzugegeben und für 15 h gerückflusst. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Eisbad gekühlt und Wasser (50 ml) wurde vorsichtig hinzugefügt. Eine 10%-ige Schwefelsäurelösung (120 ml) wurde langsam hinzugefügt. Der entstandene $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlag wurde abgefiltert und mit EtOAc (600 ml) gewaschen. Die anorganische Phase wurde mit gesättigter NaCl versetzt und mit EtOAc (300 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO_4) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, EtOAc/Hexan, 7:1) ergab einen weißen Feststoff (2.74 g, 0.0167 mmol, 46 %). Die NMR Spektren sind identisch mit denen in der Literatur^[179].

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.37 (s, 6H), 3.44 (s, 2H), 4.69 (s, 4H), 7.04 (s, 2H).

6. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 19.6, 59.3, 130.4, 135.0, 138.2.

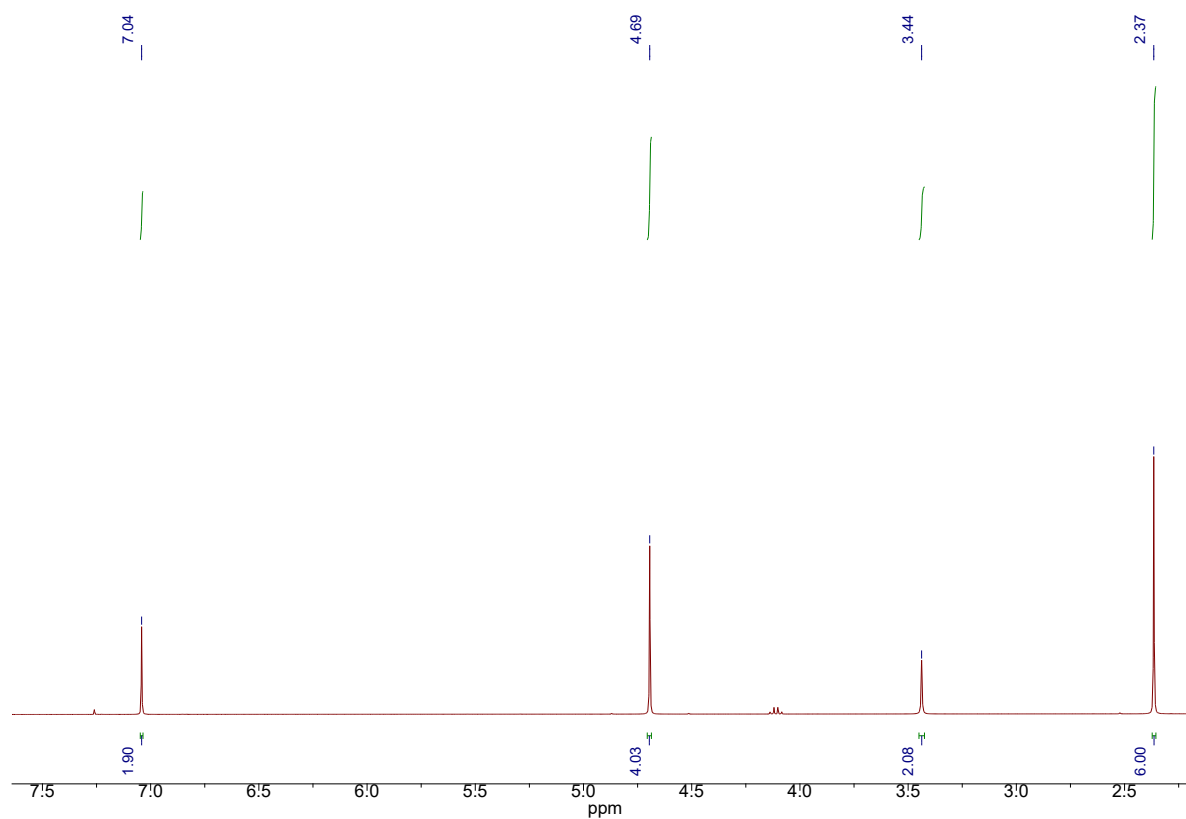
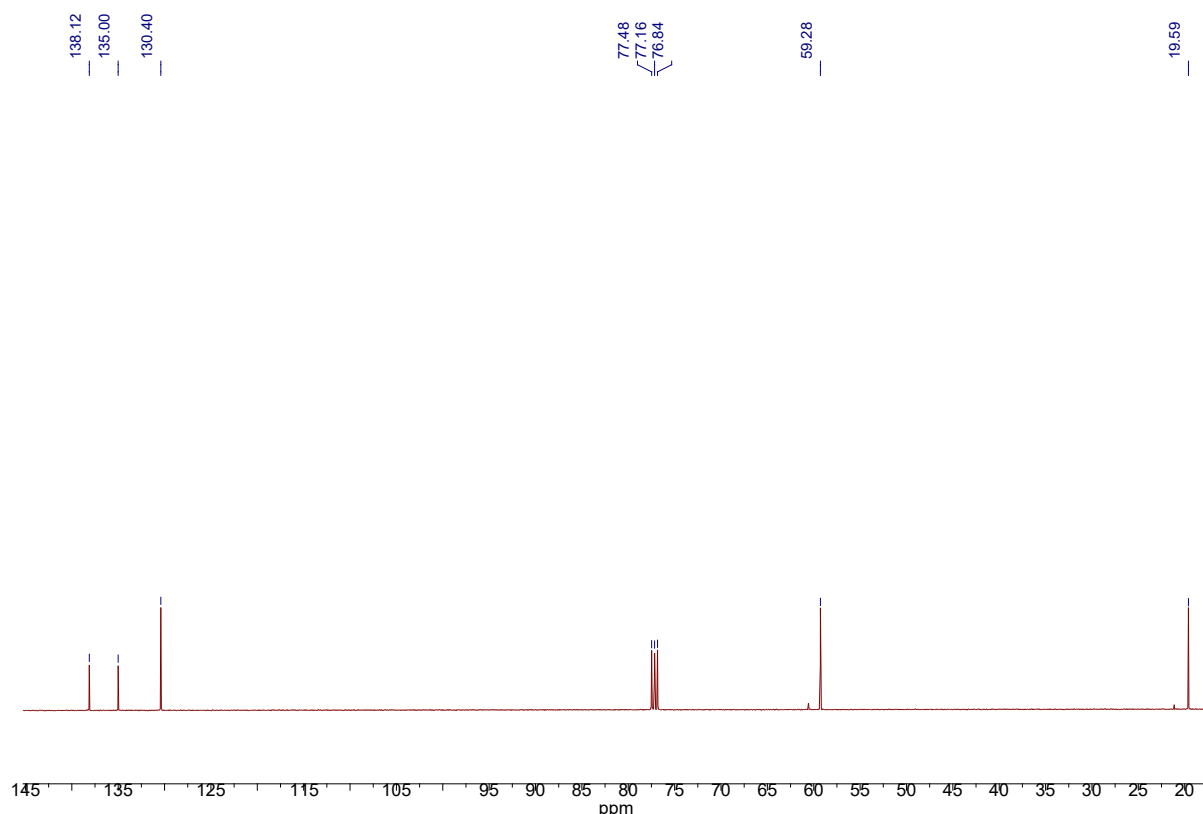
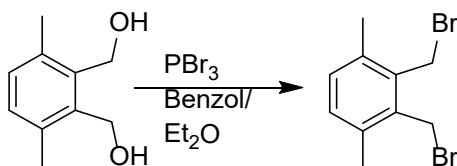


Abbildung 114: ^1H -NMR-Spektrum von **91** (CDCl_3 , 400 MHz).

Abbildung 115: ^{13}C -NMR-Spektrum von **91** (CDCl_3 , 100 MHz).

Zu einem Gemisch aus 2,3-Bis(benzyloxy)-1,4-dimethylbenzol (2.77 g, 16.7 mmol) in trockenem Et_2O (7 ml) wurde tropfenweise PBr_3 (3.28 mL, 35.0 mmol) hinzugefügt und für 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegeben, mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung neutralisiert und mit Et_2O (2×250 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, EtOAc/Hexan , 7:1) ergab einen weißen Feststoff (4.46 g, 15.4 mmol, 93 %). Die NMR-Spektren sind identisch mit denen in der Literatur^[179].

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.40 (s, 6H), 4.69 (s, 4H), 7.07 (s, 2H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 19.3, 27.8, 131.3, 135.0, 136.1.

6. Experimenteller Teil

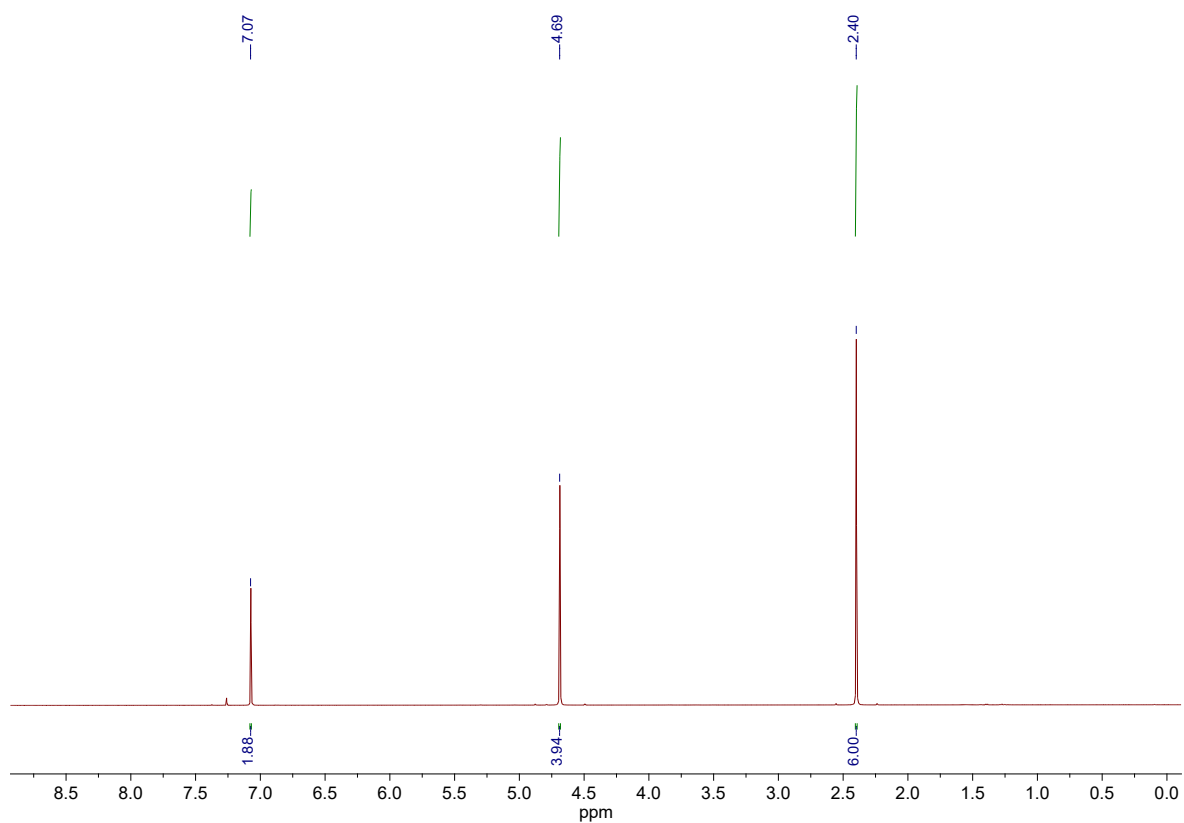


Abbildung 116: ^1H -NMR-Spektrum von **92** (CDCl_3 , 400 MHz).

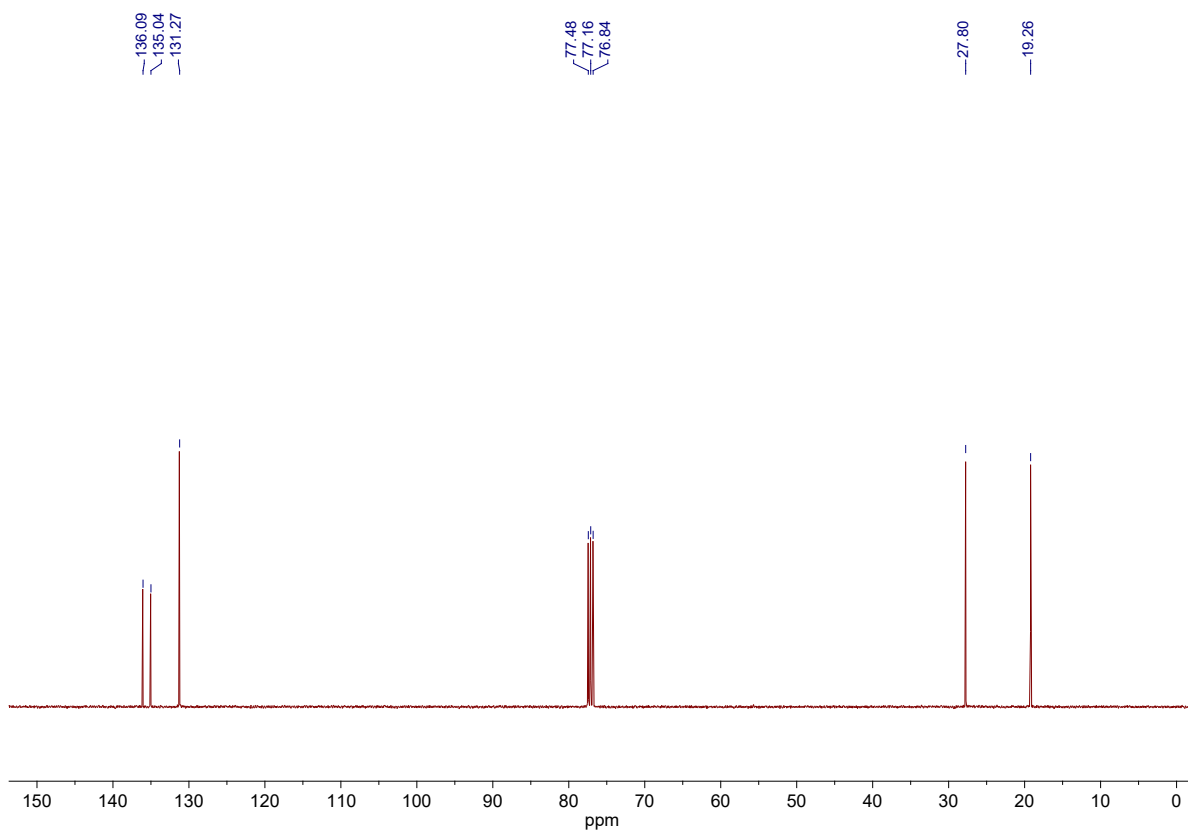
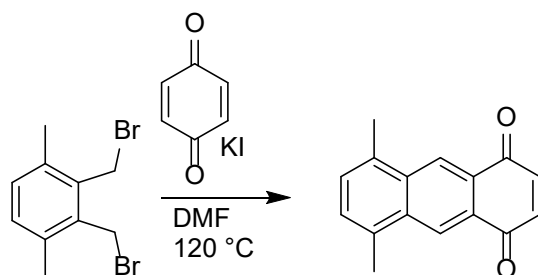


Abbildung 117: ^{13}C -NMR-Spektrum von **92** (CDCl_3 , 100 MHz).



2,3-Di(bromomethyl)-1,4-dimethylbenzol (100 mg, 0.344 mmol), KI (403 mg, 2.43 mmol) und 1,4-Benzochinon (262 mg, 2.43 mmol) wurden in trockenem DMF (10 ml) bei 120 °C für 4 d erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in ein MeOH/H₂O-Gemisch (50 ml, 1:4) gegeben, DCM (100 ml) hinzugefügt und die organische Phase mit Wasser (250 ml) gewaschen. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase getrocknet (MgSO₄) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, DCM) ergab einen orangefarbenen Feststoff (11 mg, 0.050 mmol, 15 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.77 (s, 6H), 7.07 (s, 2H), 7.40 (s, 2H), 8.78 (s, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 19.6, 125.8, 127.7, 130.3, 134.8, 135.5, 140.2, 185.1.

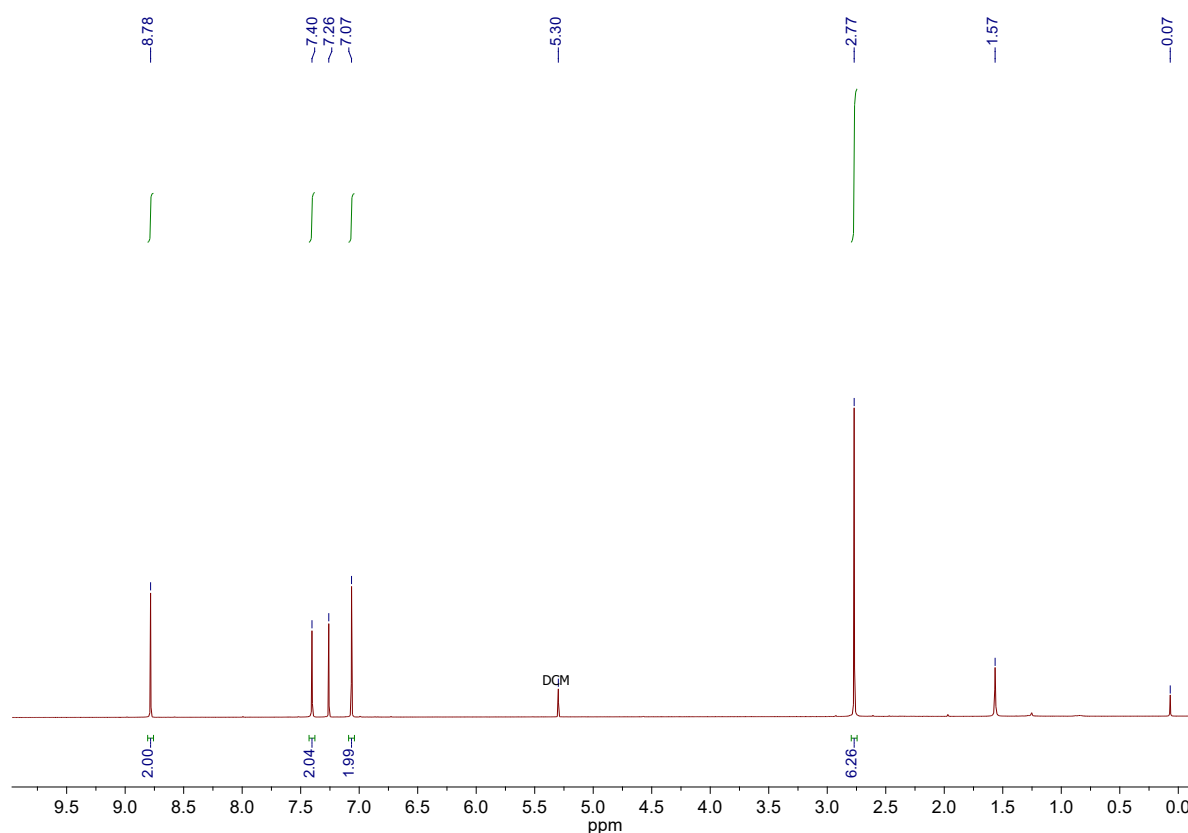
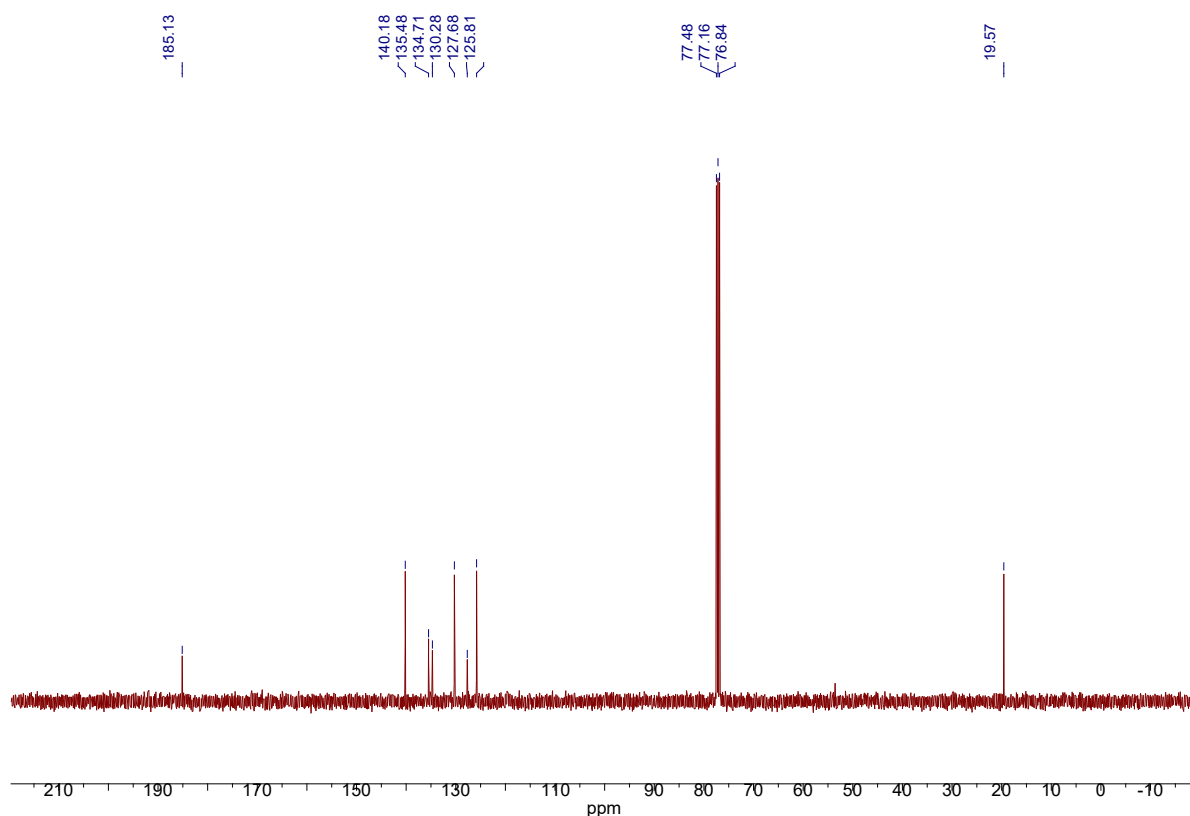
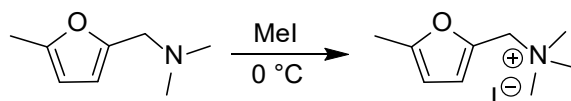


Abbildung 118: ¹H-NMR-Spektrum von **93** (CDCl₃, 400 MHz).

Abbildung 119: ^{13}C -NMR-Spektrum von **93** (CDCl_3 , 100 MHz).

N,N-Dimethyl-1-(5-methylfuran-2-yl)methanamin (5.00 g, 5.45 ml, 35.9 mmol) wurde in EtOH (25 ml) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zu der Lösung wurde vorsichtig MeI (6.79 g, 2.98 ml, 35.9 mol) hinzuge tropft, 3 h gerührt und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Als Produkt wurde ein gelber Feststoff (10.3 g, 0.0366 mol, 99 %) erhalten. Die NMR Spektren sind identisch mit denen in der Literatur^[180].

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.29 (s, 3H), 3.41 (s, 9H), 4.91 (s, 2H), 6.04 – 6.05 (m, 1H), 6.83 – 6.84 (m, 1H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 13.9, 53.4, 62.5, 107.9, 119.0, 140.4, 156.2.

6. Experimenteller Teil

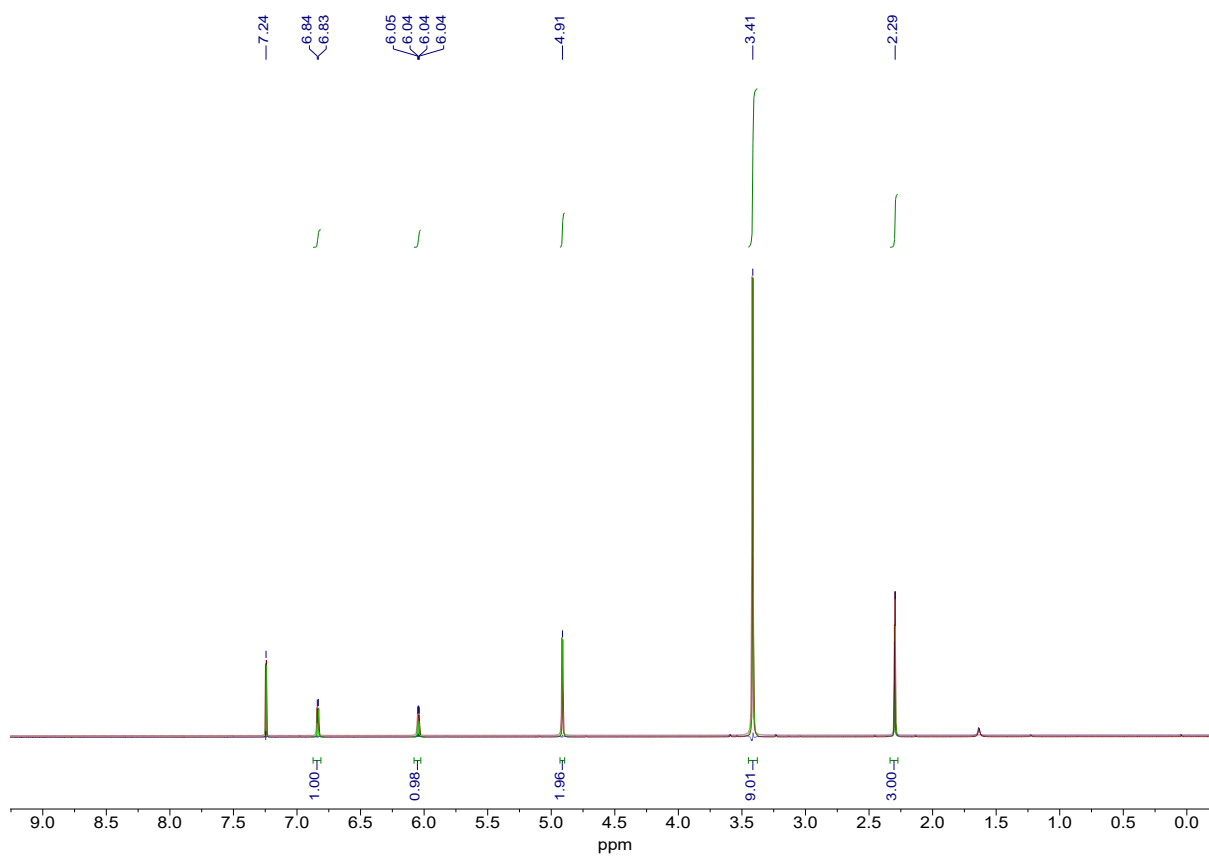


Abbildung 120: ¹H-NMR-Spektrum von **118** (CDCl₃, 400 MHz).

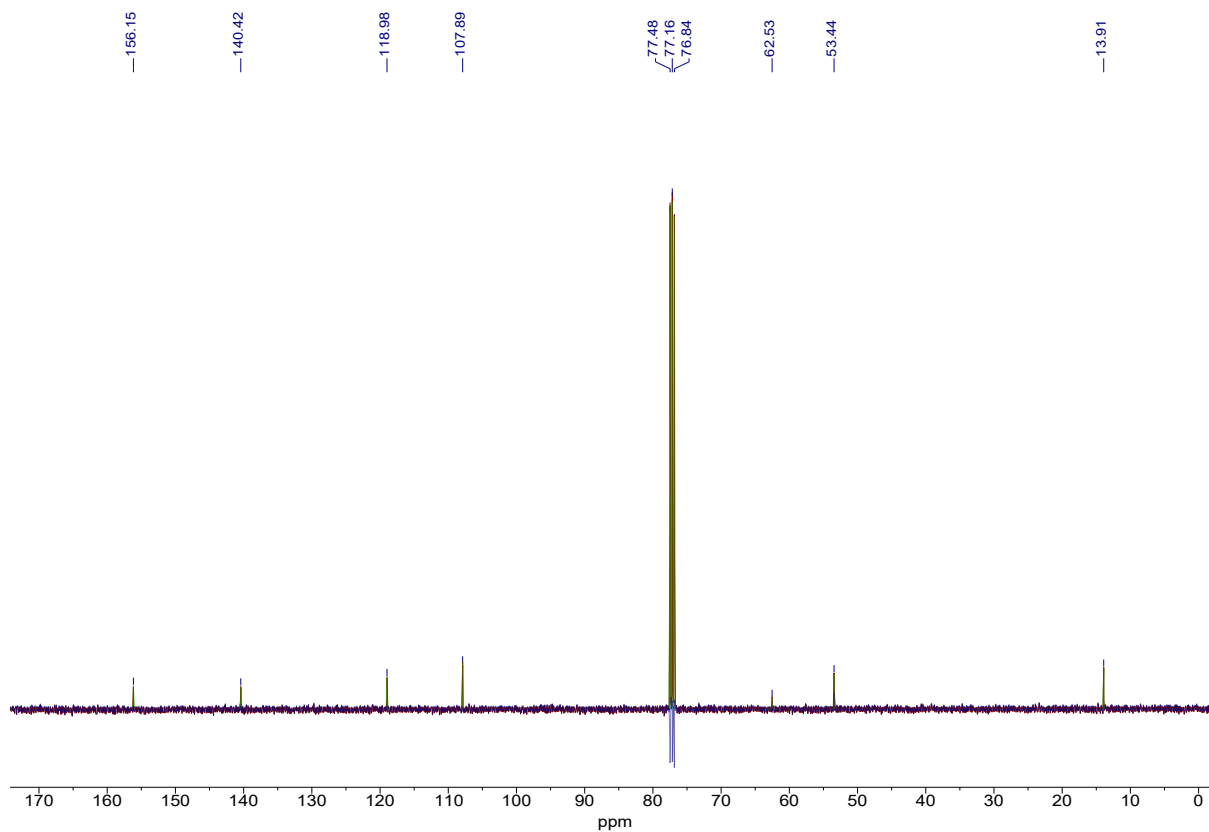
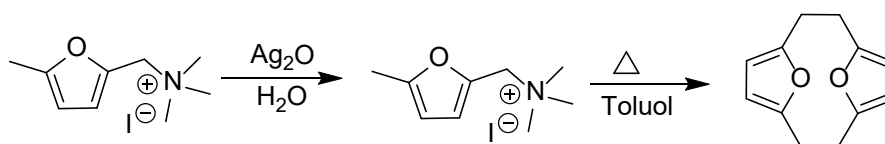


Abbildung 121: ¹³C-NMR-Spektrum von **118** (CDCl₃, 100 MHz).



p-Methylbenzyltrimethylammoniumiodid (5.00 g, 18.0 mol) wird in H₂O (40 ml) gelöst und Ag₂O (4.17 g, 18.0 mol) hinzugefügt. Das Gemisch rührt für 1.5 h bei rt. Der Feststoff wurde anfiltriert und mit H₂O (20 ml) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden vereint und in einen Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und einem Wasserabscheider (Dean-Stark) verbracht. Zu der Lösung wurden Toluol (150 ml) und Phenothiazin (89.0 mg, 0.450 mmol) gegeben und für 14 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde abgekühlt und der entstandene Feststoff wurde in einer Soxletapparatur mit Toluol extrahiert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff (2.03 g, 0.011 mol, 60 %) erhalten. Die NMR-Spektren sind identisch mit denen in der Literatur^[181].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.63–2.85 (m, 4), 6.09 (s, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 31.1, 108.1, 157.2.

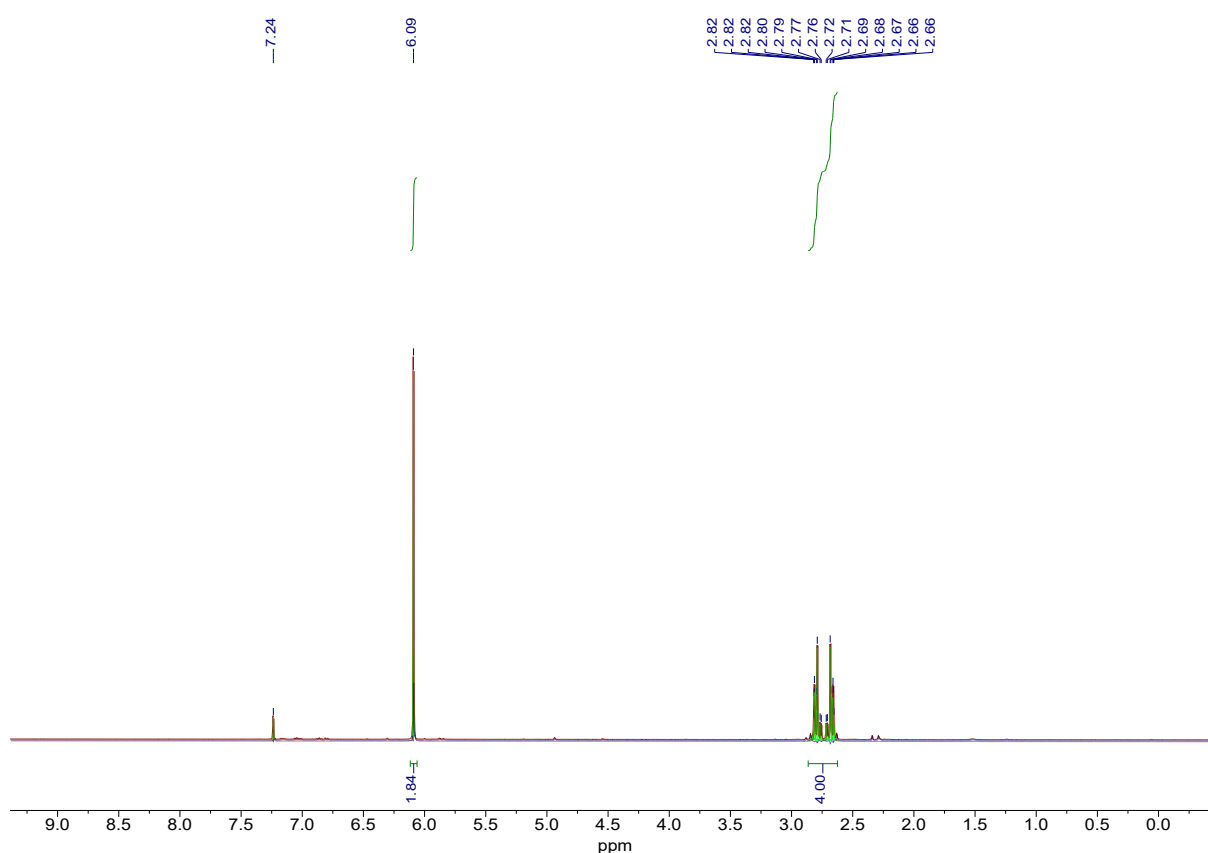


Abbildung 122: ¹H-NMR-Spektrum von **119** (CDCl₃, 400 MHz).

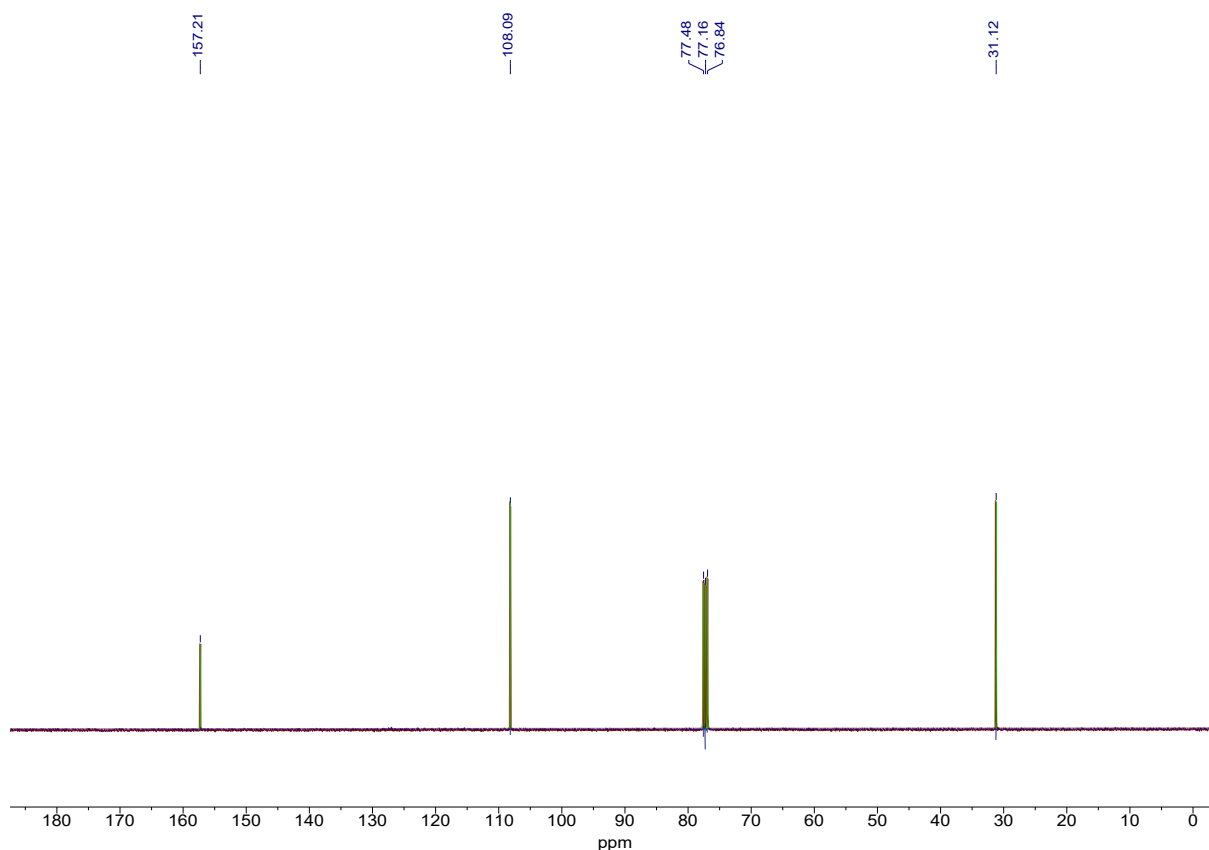
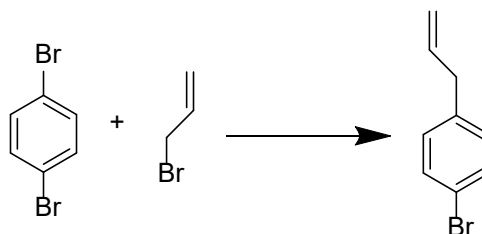


Abbildung 123: ^{13}C -NMR-Spektrum von **119** (CDCl_3 , 100 MHz).



Unter Inertatmosphäre wurde eine Lösung aus 1,4-Dibrombenzol (15.0 g, 63.6 mmol) in Cyclopentylmethylether (40 ml) auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Isopropylmagnesiumchlorid (12.7 ml, 25.4 mmol) und *n*-BuLi (31.8 ml, 50.9 mmol) wurden tropfenweise zu der Lösung hinzuge tropft und die Lösung wurde für 5 h bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Kupfer(I)-cyanid (285 mg, 3.18 mmol) wurde hinzugefügt und die Lösung für 5 min gerührt. Allylbromid (10.8 ml, 128 mmol) wurde hinzuge tropft, die Lösung auf rt aufgewärmt und für 20 h gerührt. Die organische Phase wurde mit Diethylether (300 ml) extrahiert, mit gesättigter wässriger NH_4Cl , gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Fraktionierte Destillation ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.0023 mbar) lieferte 1-Allyl-4-

6. Experimenteller Teil

brombenzol als ein farbloses Öl (9.07 g, 0.0460 mmol, 72 %). Die NMR Spektren sind identisch mit denen in der Literatur^[175].

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.32–3.36 (m, 2H), 5.05 – 5.12 (m, 2H), 5.88 – 6.00 (m, 1H), 7.07 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 39.7, 116.4, 120.0, 130.5, 131.6, 136.9, 139.1.

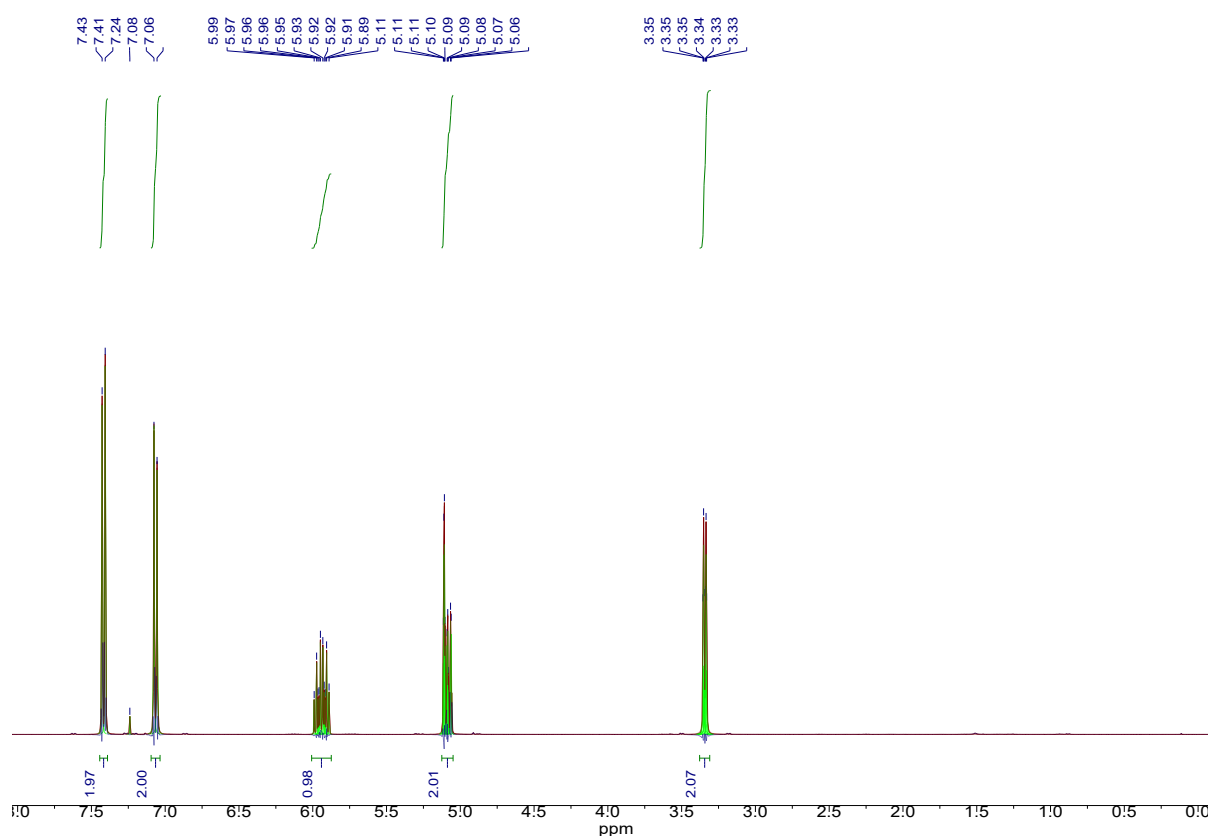
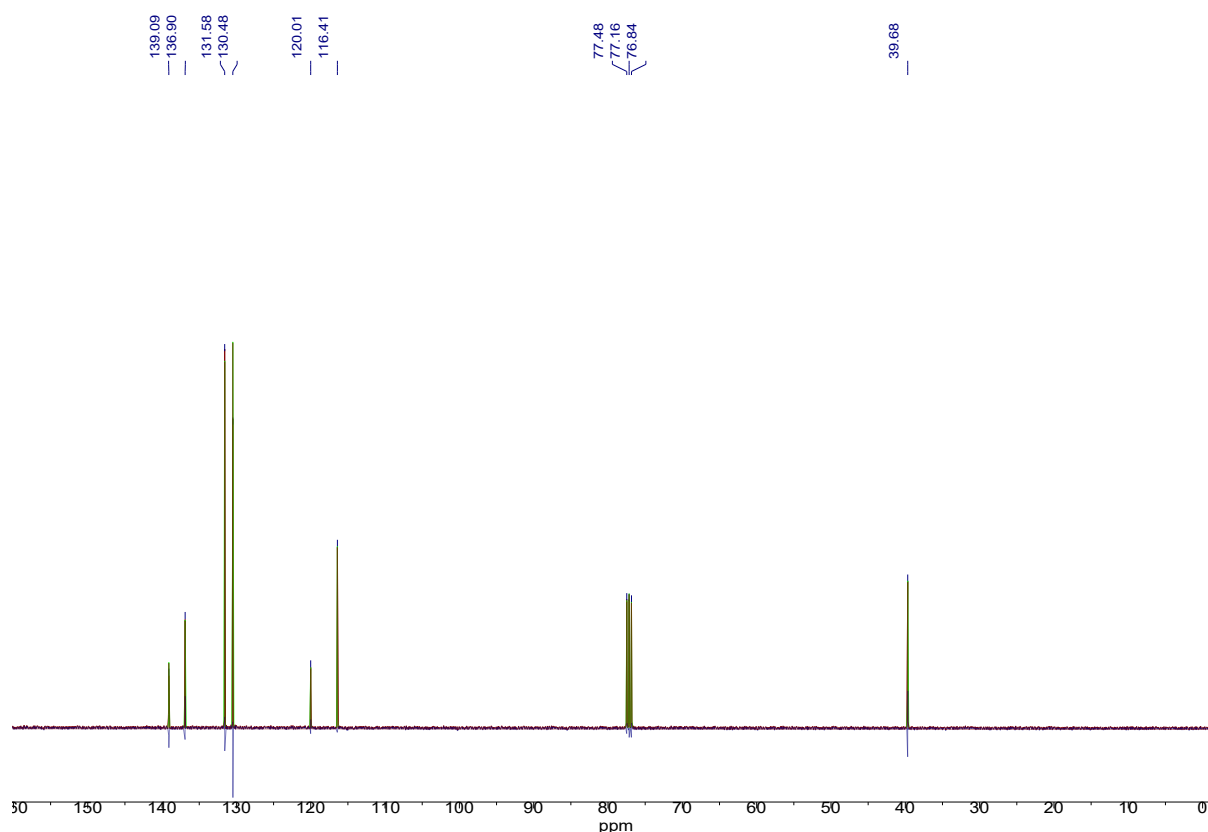
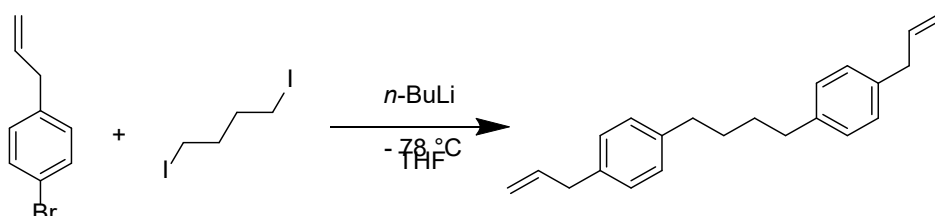


Abbildung 124: ^1H -NMR-Spektrum von **102** (CDCl_3 , 400 MHz).

Abbildung 125: ^{13}C -NMR-Spektrum von **102** (CDCl_3 , 100 MHz).

Eine Lösung aus 1-Allyl-4-brombenzol (4.0 g, 0.02 mmol) in trockenem THF (30 ml) wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und eine Lösung aus *n*-BuLi (1.6 M, 12.5 ml, 0.02 mmol) in trockenem THF (10 ml) wurde vorsichtig zugetropft. Nach 30 min wurde eine 1,4-Diiodbutan (3.10 g, 1.32 ml, 10.0 mmol) zugetropft und das Kältebad entfernt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser hydrolysiert und mit Et_2O (100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet (MgSO_4) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch fraktionierte Destillation ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.0036 mbar) wurden die Verunreinigungen abgetrennt und das Produkt als gelbes Öl (0.816 g, 2.82 mmol, 14 %) erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.61 – 1.68 (m, 4H), 2.61 (ddd, $J = 7.0, 5.0, 1.8\text{ Hz}$, 4H), 3.36 (dt, $J = 6.8, 1.5\text{ Hz}$, 4H), 5.01 – 5.12 (m, 4H), 5.97 (ddt, $J = 16.9, 10.0, 6.7\text{ Hz}$, 2H), 7.10 (s, 8H).

6. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 31.3, 35.5, 40.0, 115.7, 128.59, 128.61, 137.4, 137.8, 140.5.

HRMS (APCI) berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}$ (M) 290.20290, gefunden 290.19923.

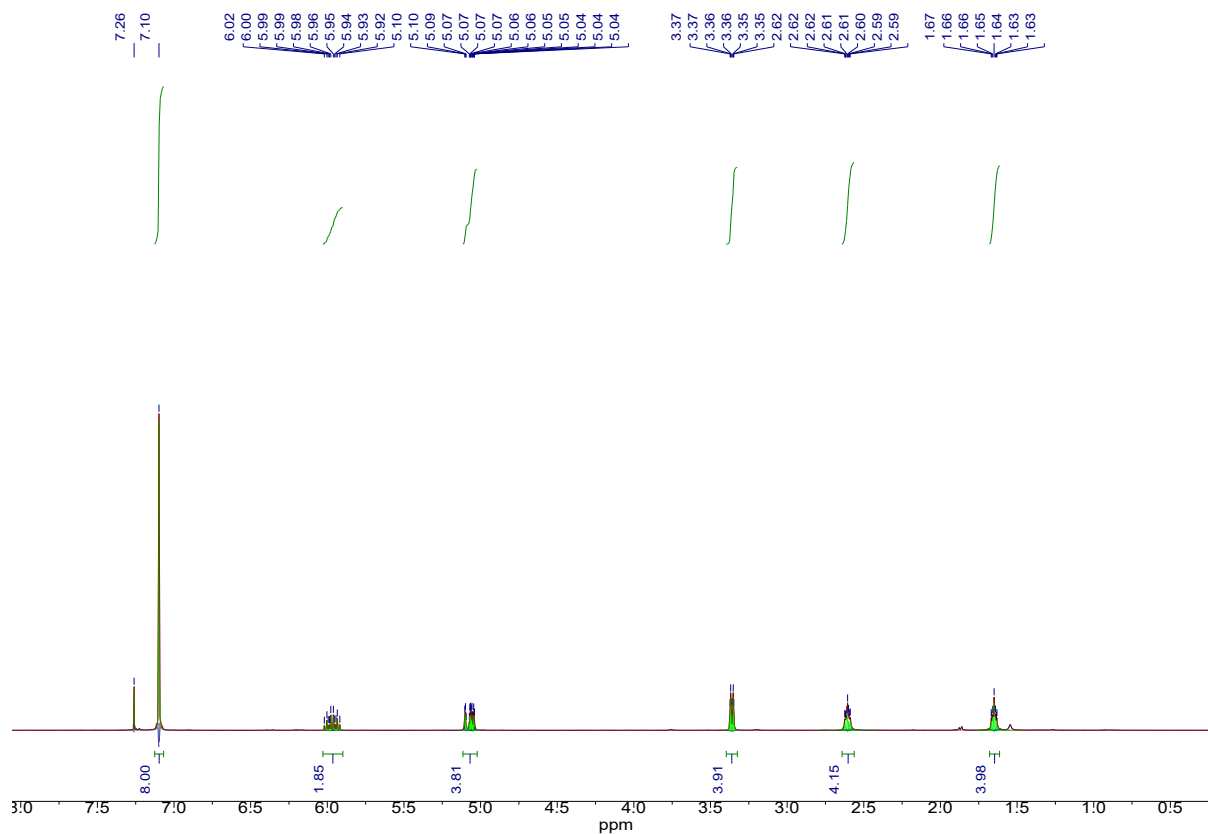


Abbildung 126: ^1H -NMR-Spektrum von **100** (CDCl_3 , 400 MHz).

6. Experimenteller Teil

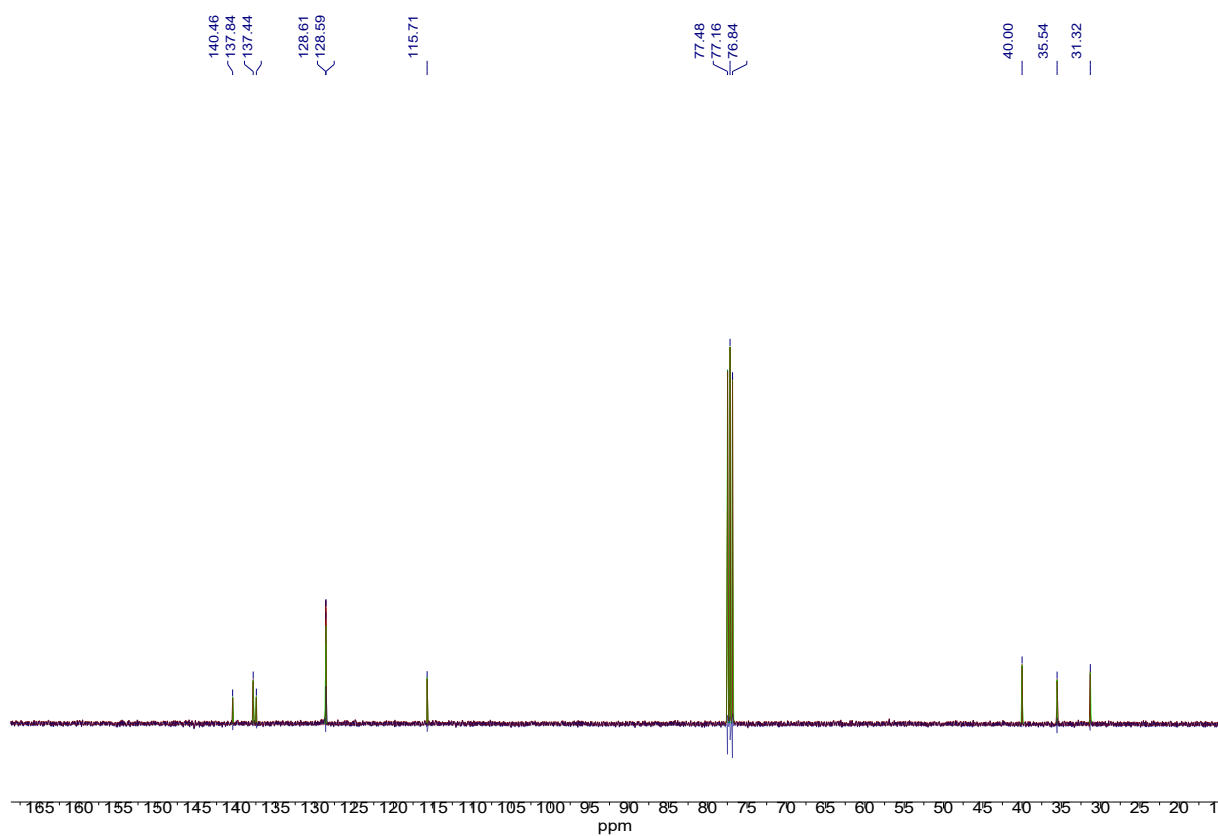


Abbildung 127: ^{13}C -NMR-Spektrum von **100** (CDCl_3 , 100 MHz).

Massenspektrometer: **MAT 95**

Referenz - Ion und seine **exakte Masse**:

$\text{C}_6\text{F}_{11}^+$ 281 280,98188

Die **gefundene exakte Masse** erhält man zu : **290,19923**

damit ergibt/ergeben sich folgende **Elementkombination(en)** :

Elemental Composition Calculator

Measured Mass: 290.19923 Tolerance (mmu): 10 Charge on Molecule: 1

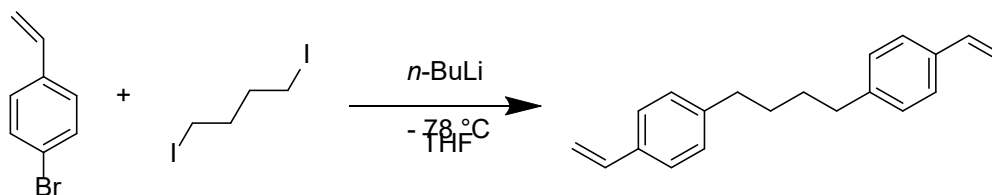
Formula:	RDB	Calc Mass	Deviation mmu
C22H26	10.0	290.202902	-3.672

Element	Min	Max
C	0	30
[13]C	0	0
H	0	60
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: 1369 Hits: 1

Buttons: OK, Cancel, Calculate, Print, Print setup, SaveAs, Copy

Abbildung 128: Hochauflösende Masse von **100**.



Eine Lösung aus 4-Bromstyrol (10 g, 50 mmol) in trockenem THF (150 ml) wurde auf -78°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde langsam $n\text{-BuLi}$ (1.6 M, 47 ml, 75 mmol) in trockenem THF (50 ml) zugetropft. 30 min später wird 1,4-Dibrombutan (8.5 g, 3.6 ml, 27 mmol) tropfenweise zugetropft und nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt. Es wurde für eine weitere 1 h gerührt und die Reaktionsmischung durch Zugabe von Wasser gequentscht. Das Gemisch wurde mit Et_2O (200 ml) extrahiert, die Phasen getrennt und die organische Phase getrocknet (MgSO_4). Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Cyclohexan/Hexan, 1:1) ergab einen weißen Feststoff (4.0 g, 54 mmol, 57 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 1.55–1.60 (m, 4H), 2.52 – 2.57 (m, 4H), 5.11 (dd, $J = 10.9, 1.0$ Hz, 2H), 5.62 (dd, $J = 17.6, 1.0$ Hz, 2H), 6.62 (dd, $J = 17.6, 10.9$ Hz, 2H), 7.08 – 7.01 (m, 4H), 7.08 – 7.01 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 31.1, 35.7, 113.0, 128.3, 128.7, 135.3, 136.8, 142.5.

6. Experimenteller Teil

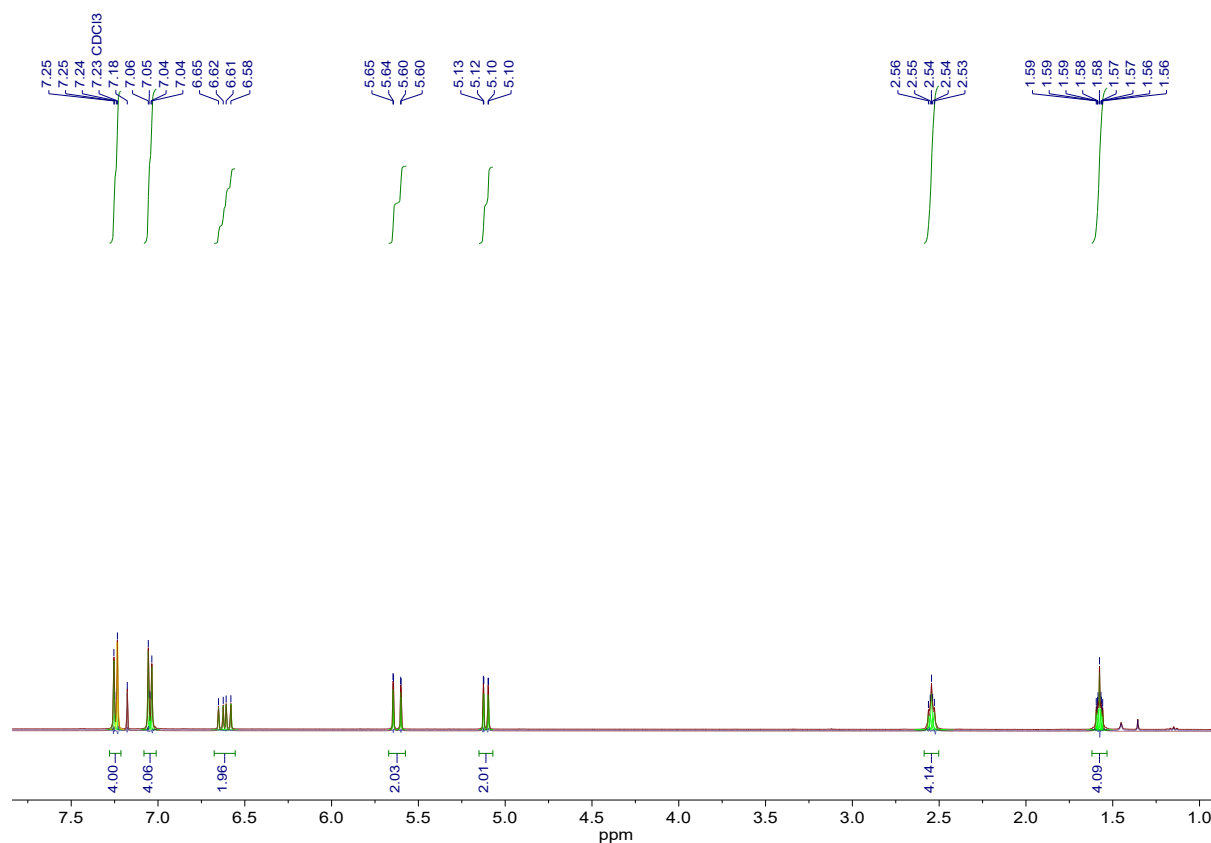


Abbildung 129: ^1H -NMR-Spektrum von **97** (CDCl_3 , 400 MHz).

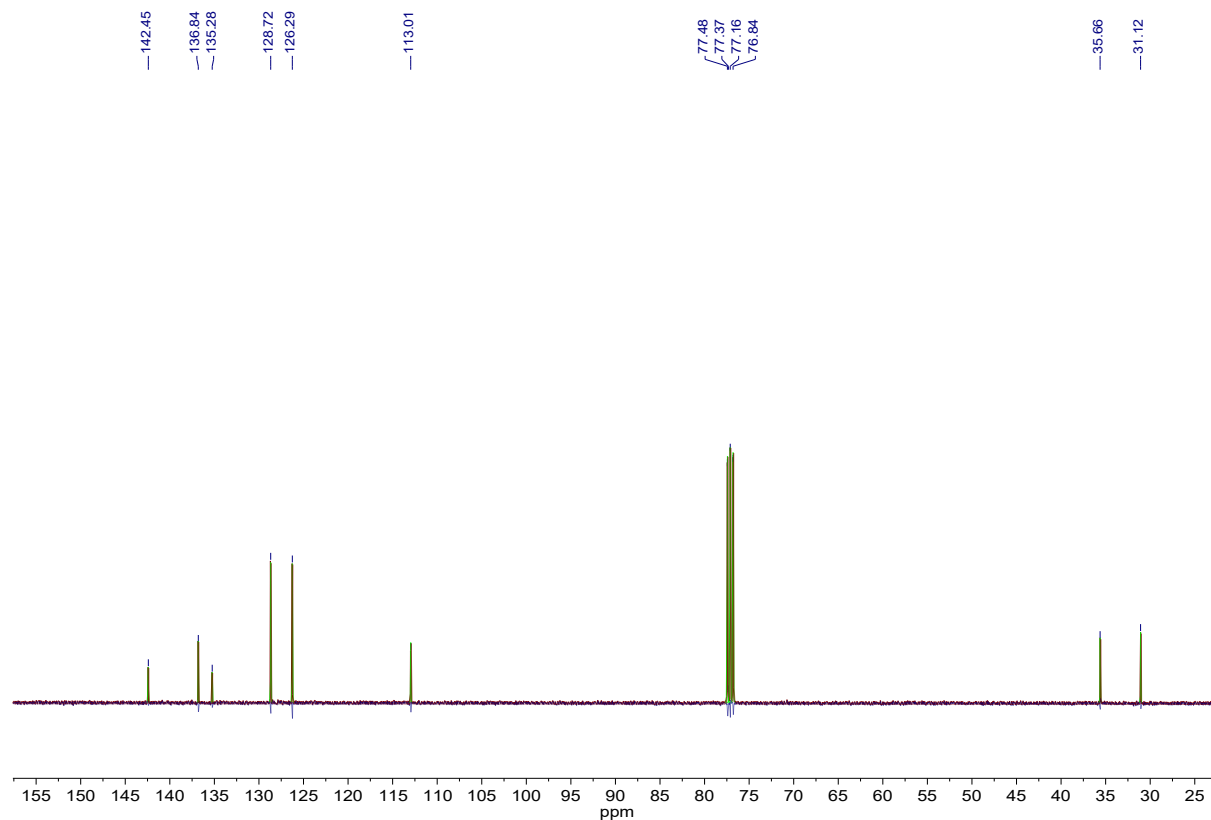
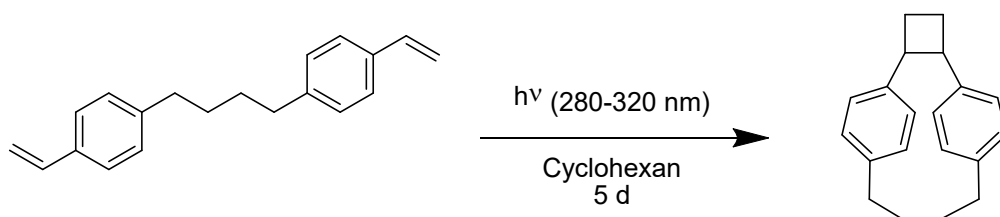


Abbildung 130: ^{13}C -NMR-Spektrum von **97** (CDCl_3 , 100 MHz).



1,4-Bis(4-vinylphenyl)butan (300 mg, 1.14 mmol) wurde in trockenem Cyclohexan (228 ml) mit einer 500 W Quecksilberhochdrucklampe belichtet. Nach 5 Tagen wurde das Reaktionsgemisch konzentriert und mit Diboran, gelöst in THF, unreactiertes Edukt in ein polarer höhermolekulares Molekül überführt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Cyclohexan/Toluol, 1:1) ergab einen weißen Feststoff (215 mg, 0.820 mmol, 72 %). Die NMR-Spektren sind identisch mit denen in der Literatur^[82].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 1.46 (s, 4H), 2.26 (d, $J = 5.4$ Hz, 4H), 2.49 (tt, $J = 6.4$, 3.0 Hz, 4H), 4.07 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 6.39 (dd, $J = 7.8$, 2.0 Hz, 2H), 6.51 (dd, $J = 7.8$, 1.9 Hz, 2H), 6.61 (dd, $J = 7.8$, 2.0 Hz, 2H), 6.78 (dd, $J = 7.8$, 2.0 Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 20.8, 29.6, 35.7, 46.5, 126.6, 128.2, 128.3, 130.4, 139.1, 140.5.

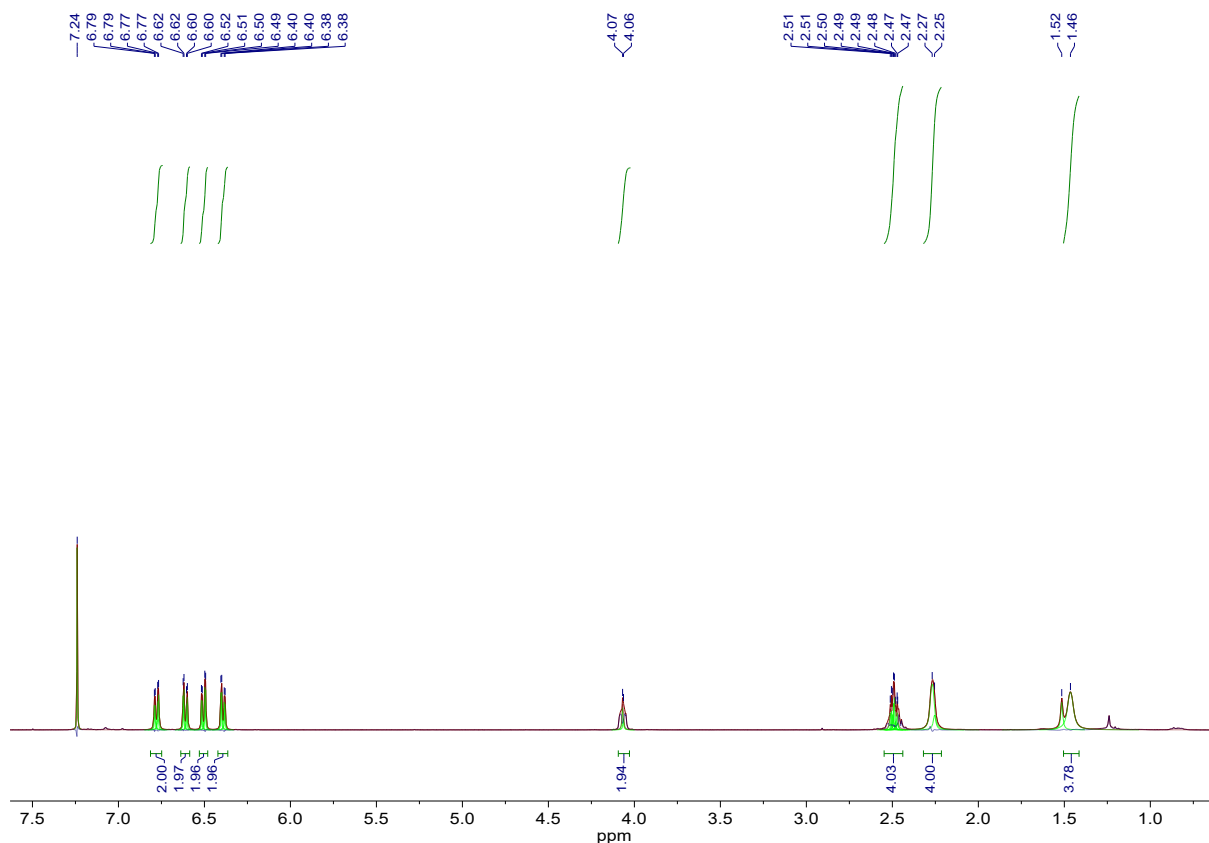


Abbildung 131: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **20** (CDCl_3 , 400 MHz).

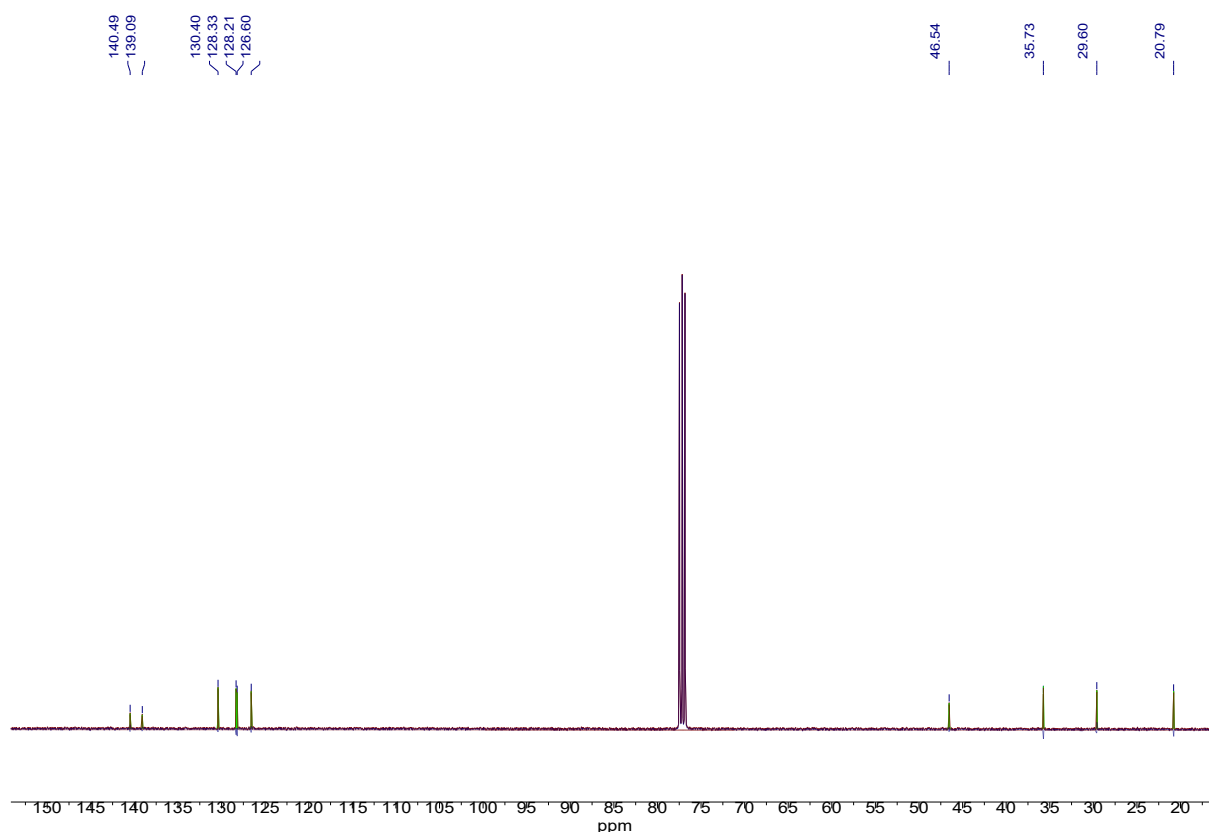
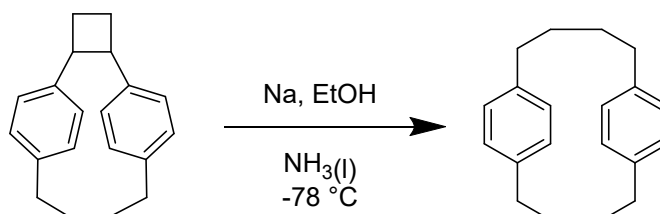


Abbildung 132: ^{13}C -NMR-Spektrum von **20** (CDCl_3 , 50 MHz).



Das Cyclobutanderivat (3.59 g, 13.7 mmol) wurde in trockenem THF (100 ml) und EtOH (1.06 ml) gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Lösung von Natrium (1.06 g, 46.1 mmol) in flüssigem Ammoniak (450 ml) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben. Nachdem die blaue Farbe verschwunden war, wurde das Kältebad entfernt und so lange gewartet, bis das Ammoniak verdampft war. Der Rückstand wurde mit Toluol (200 ml) extrahiert und mit Wasser (200 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet (MgSO_4) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Cyclohexan/Toluol, 1:1) ergab einen weißen Feststoff (3.60 g, 13.6 mmol, 99 %). Die NMR-Spektren sind identisch mit der Literatur^[87].

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.53 – 1.58 (m, 8H), 2.29 (t, $J = 4.0\text{ Hz}$, 8H), 6.66 (s, 8H).

6. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 29.0, 35.3, 128.6, 139.5.

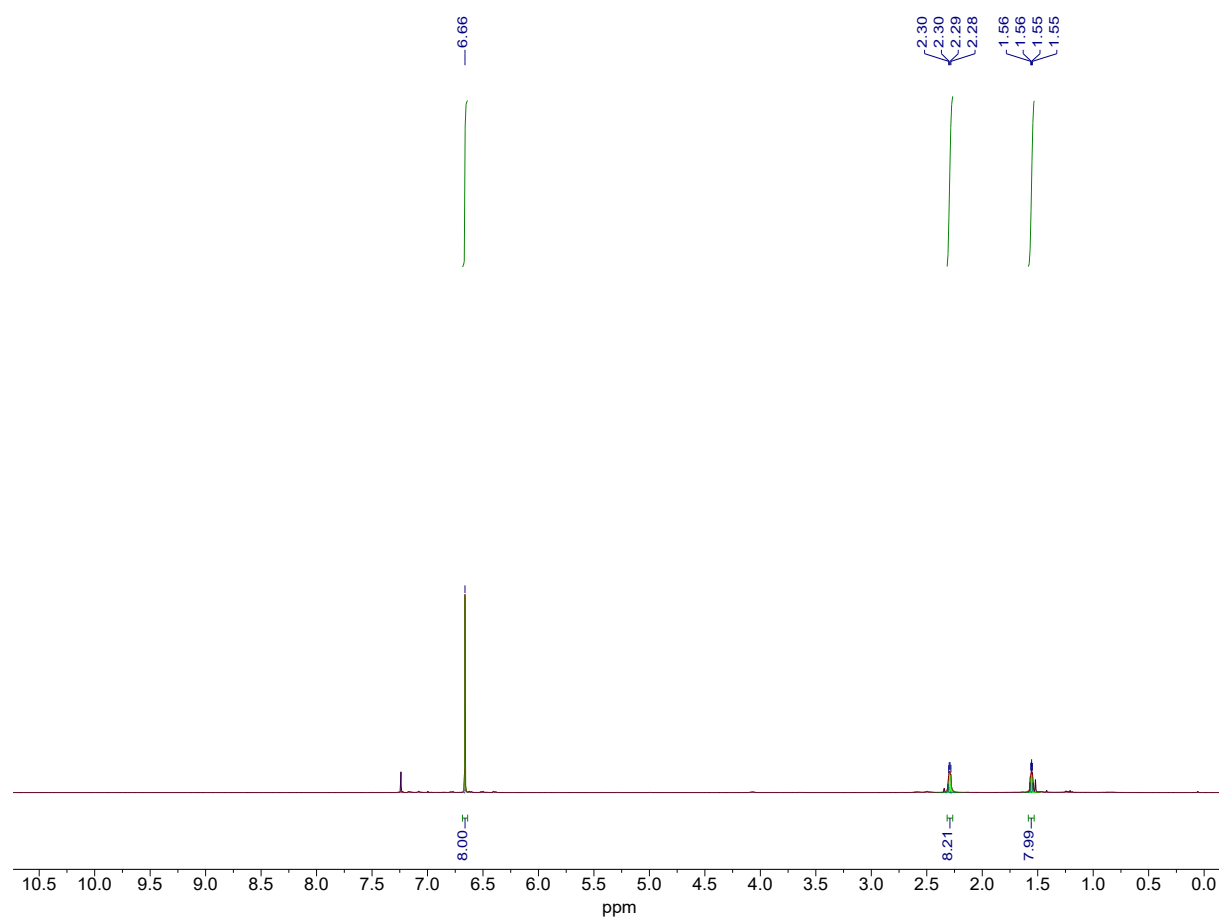


Abbildung 133: ^1H -NMR-Spektrum von **24** (CDCl_3 , 400 MHz).

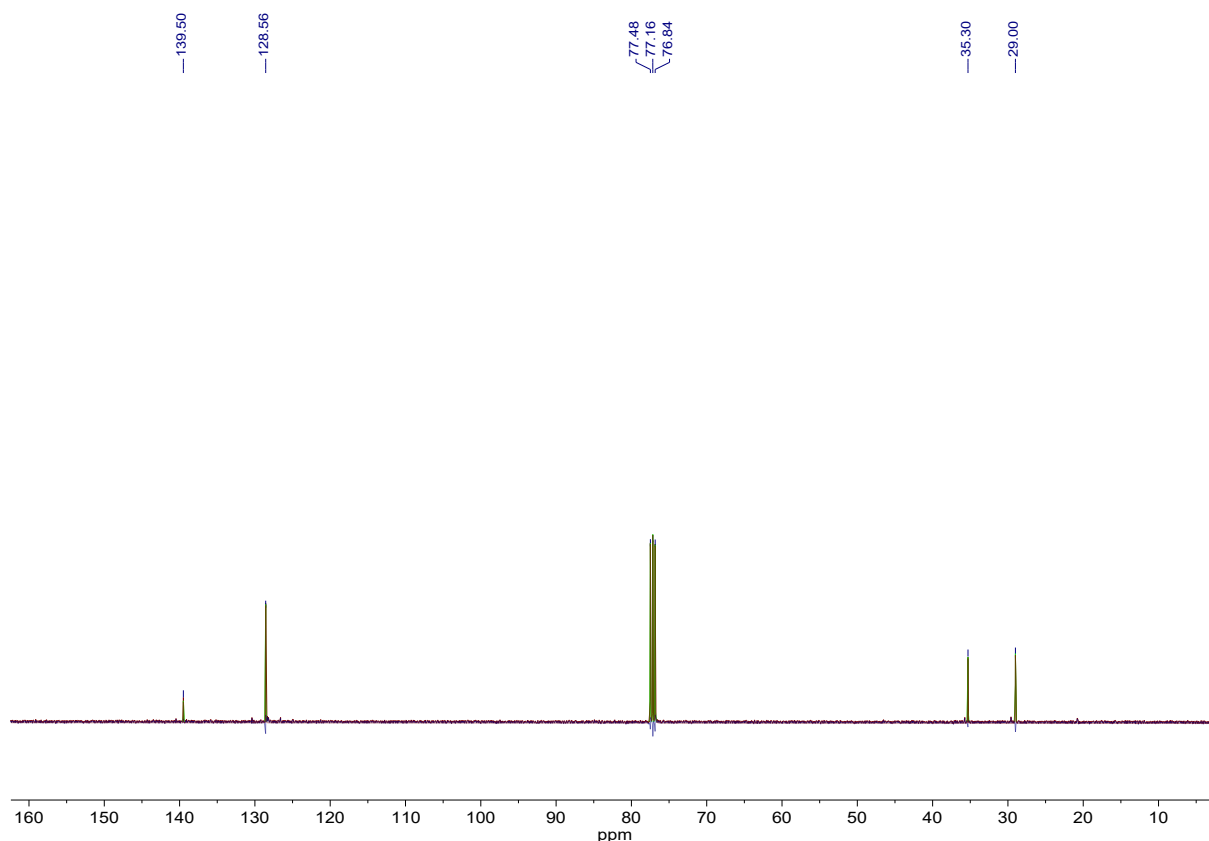
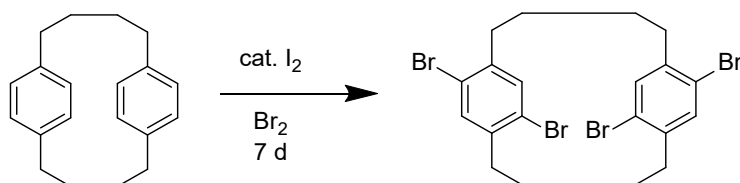


Abbildung 134: ^{13}C -NMR-Spektrum von **24** (CDCl_3 , 100 MHz).



Iod (0.025 g, 0.098 mmol) wurde in Brom (30 ml, 0.59 mol) gelöst und [4.4]Paracyclophan (2.0 g, 7.6 mmol) in kleinen Portionen hinzugegeben. Der Kolben wurde mit Aluminium ummantelt und die Reaktion rührte für 5 Tage bei rt. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig mit gesättigter Natriumsulfitlösung (100 ml) hydrolysiert und zusätzlich dazu wurde nochmal eine Natriumsulfitlösung (50 ml) hinzugefügt und über Nacht gerührt. Die Mischung wurde mit DCM (100 ml) extrahiert und die organische Phase abgetrennt und getrocknet (MgSO_4). Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan) ergab einen weißen Feststoff (0.21 g, 0.36 mmol, 5 %).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.36 – 1.42 (m, 4H), 1.94 – 2.03 (m, 8H), 2.83 – 2.89 (m, 4H), 7.06 (s, 4H).

6. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 24.9, 35.7, 122.8, 134.6, 139.7.

HRMS (APCI) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Br}_4$ (M^+) 579.80751, gefunden 579.81569.

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} 232, 267, 276, 284 nm.

$T_{\text{Sp}} = 242\text{ }^\circ\text{C}$

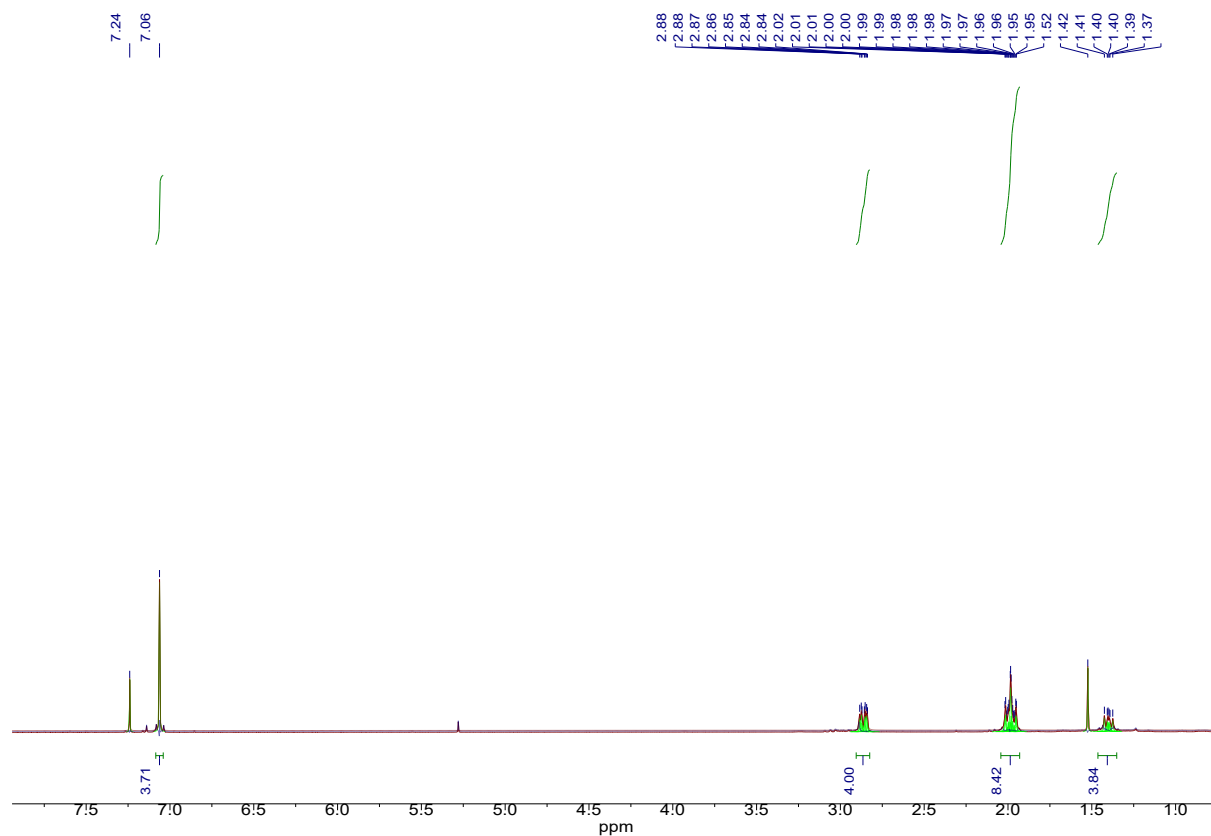


Abbildung 135: ^1H -NMR-Spektrum von **112** (CDCl_3 , 400 MHz).

6. Experimenteller Teil

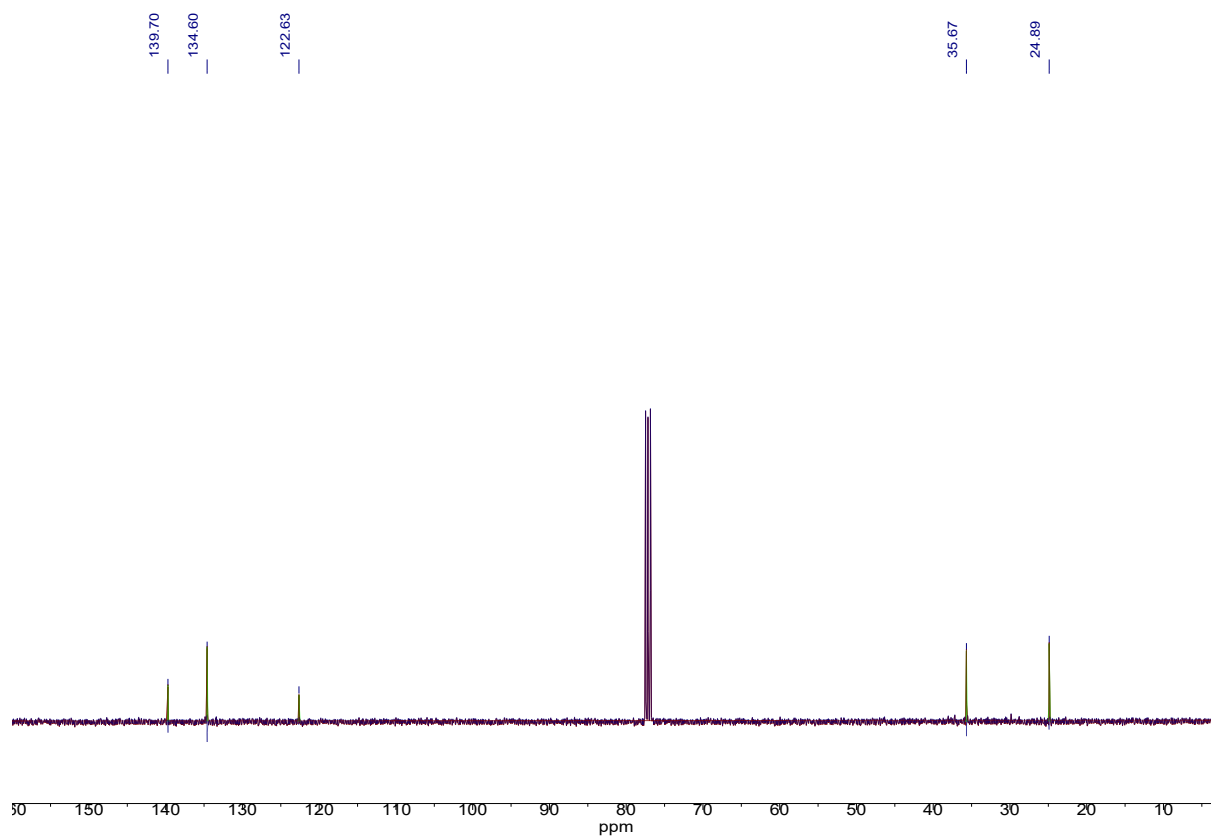


Abbildung 136: ¹³C-NMR-Spektrum von **112** (CDCl₃, 100 MHz).

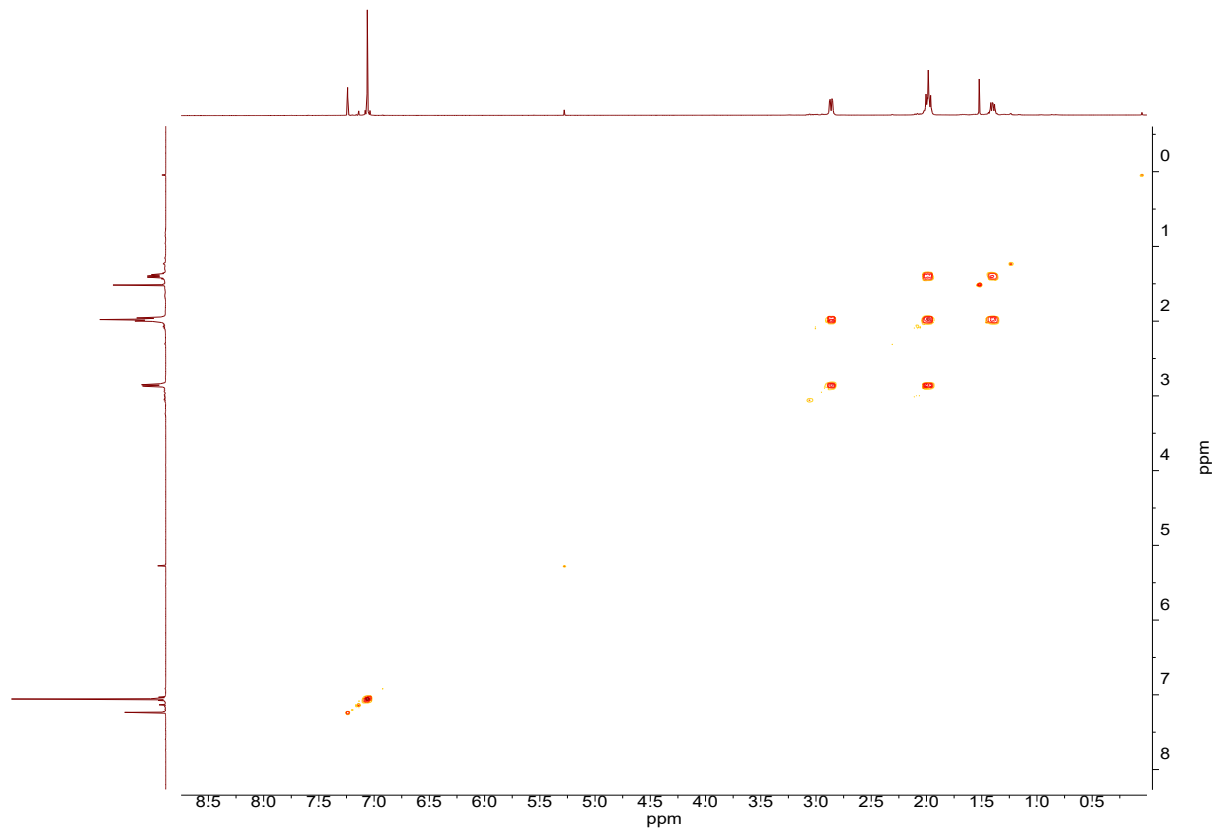


Abbildung 137: COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **112** in CDCl₃.

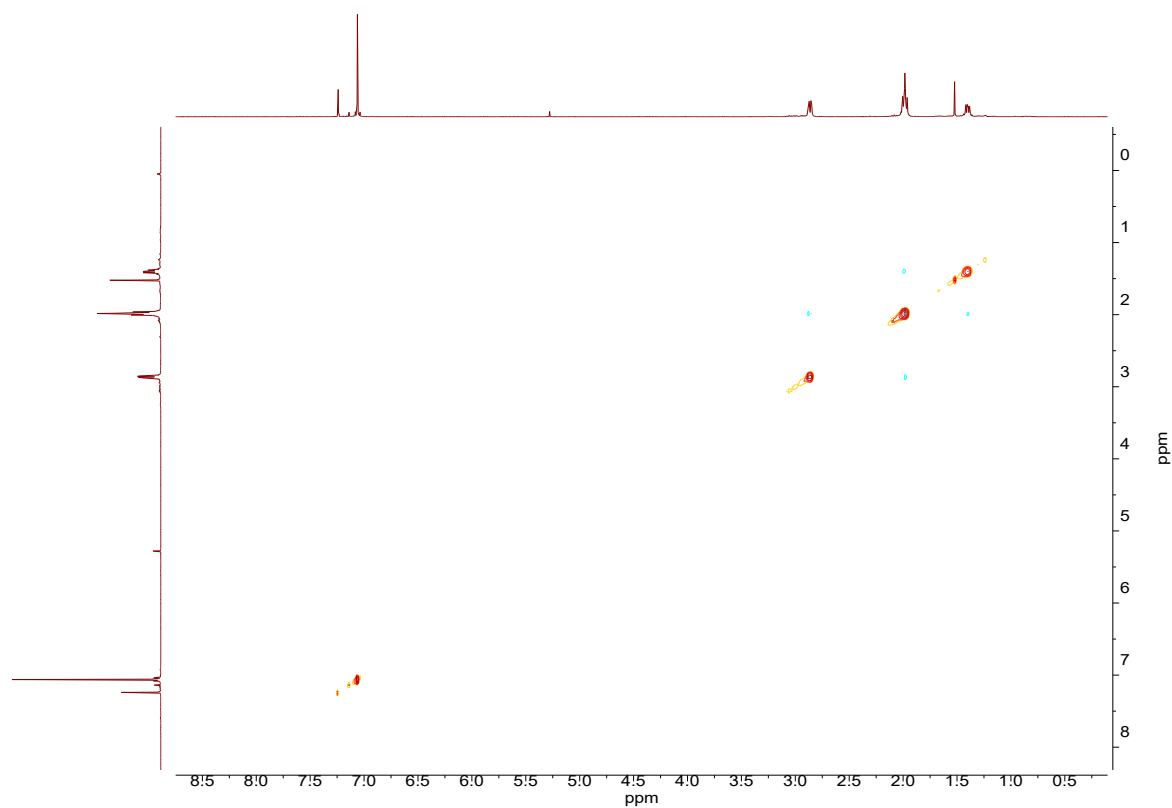


Abbildung 138: NOESY-NMR-Spektrum von Verbindung **112** in CDCl_3 .

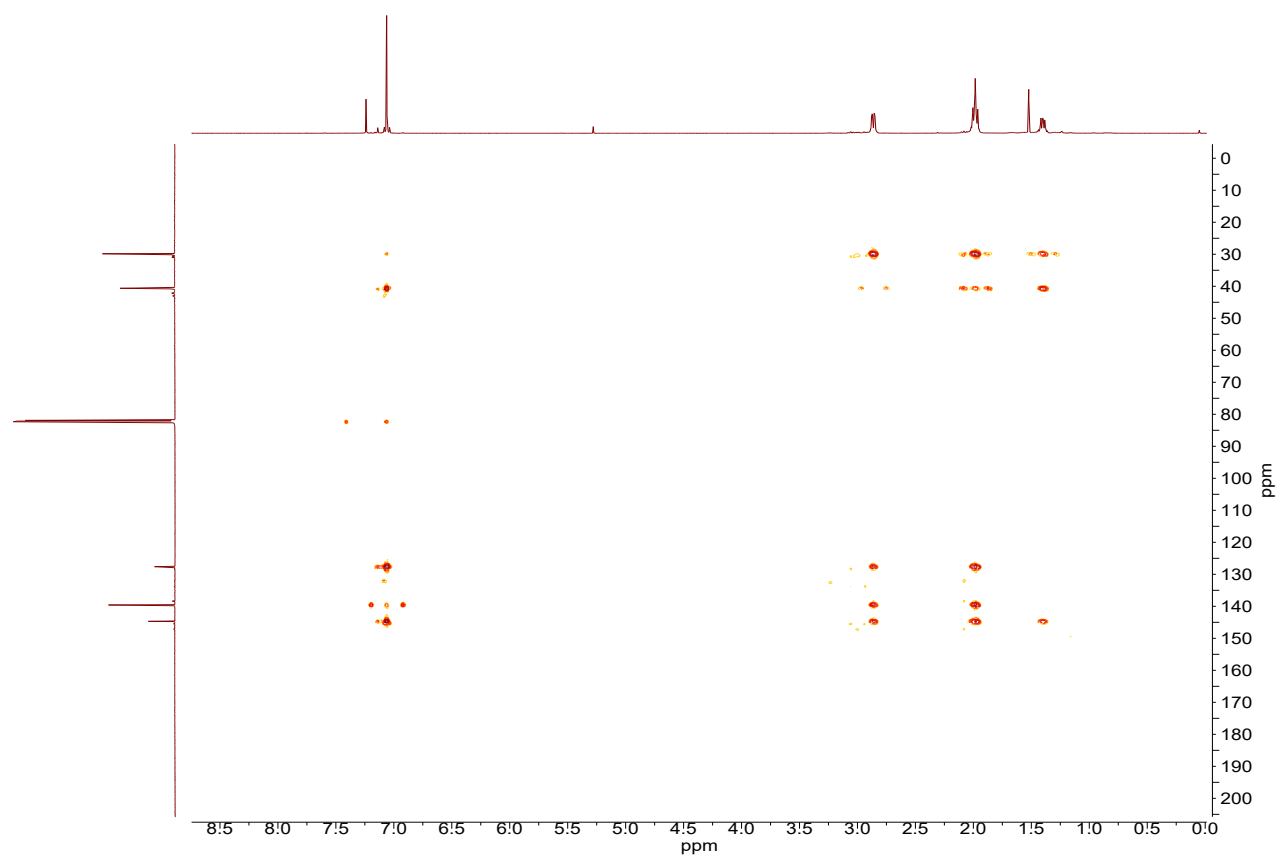


Abbildung 139: HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung **112** in CDCl_3 .

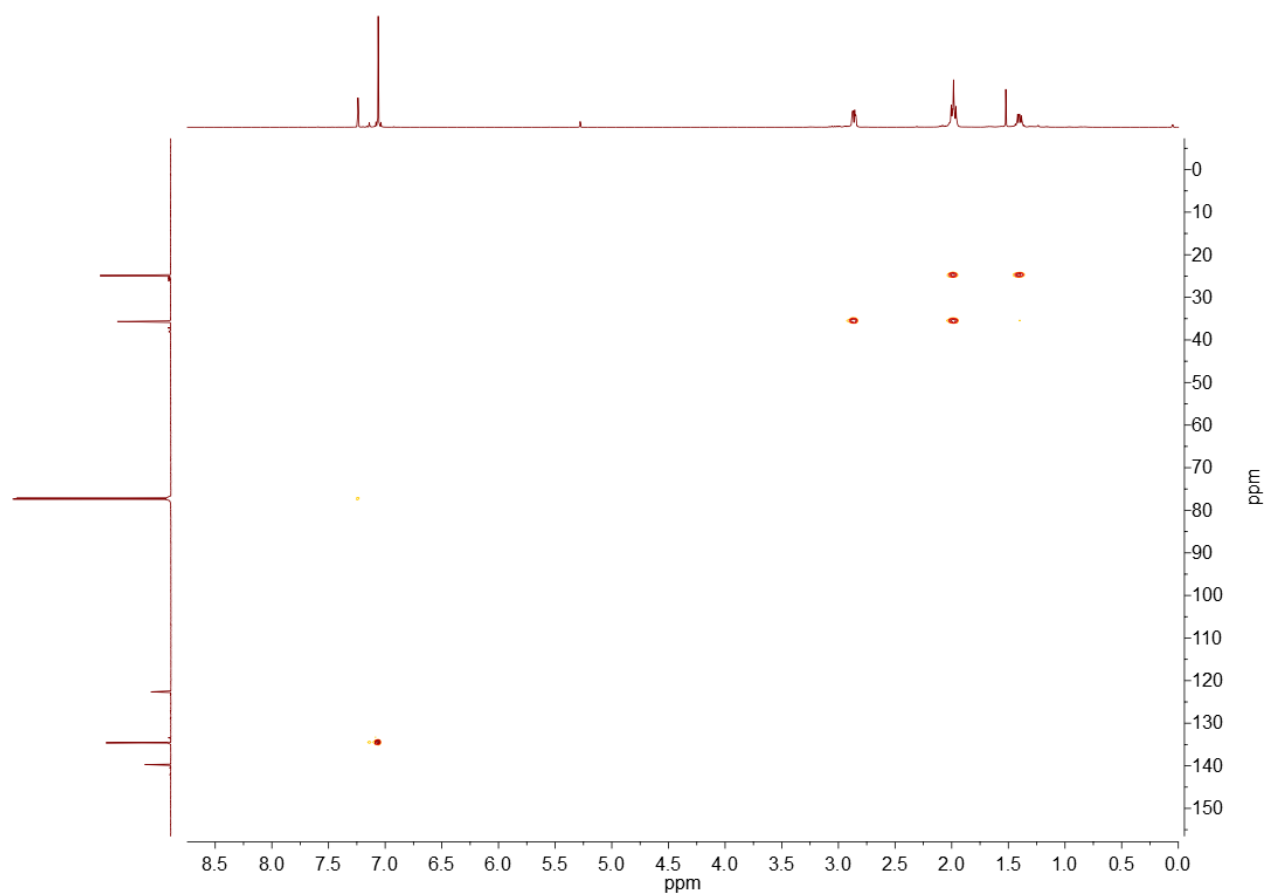


Abbildung 140: HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung **112** in CDCl_3 .

Massenspektrometer: **MAT 95**

Referenz - Ion und seine **exakte Masse**:

$\text{C}_{13}\text{F}_{21}^+$ 555 554,96591

Die **gefundene exakte Masse** erhält man zu : **579,81569**

damit ergibt/ergeben sich folgende **Elementkombination(en)** :

Elemental Composition Calculator

Measured Mass: 579.81569 Tolerance (mmu): 10 Charge on Molecule: 1

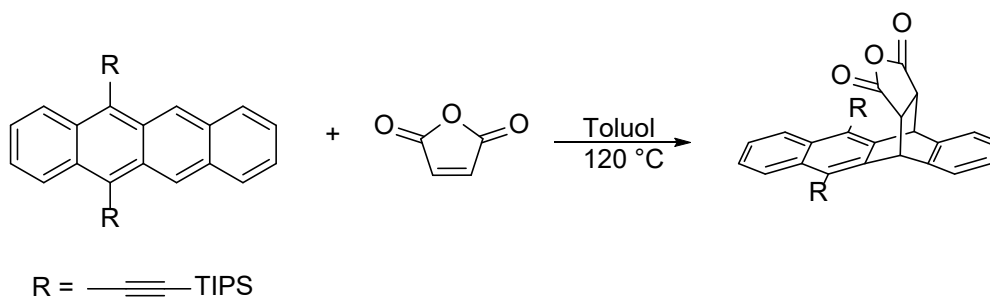
Formula:	RDB	Calc Mass	Deviation mmu
C ₂₀ H ₁₈ [⁸¹ Br] ₃ Br	10.0	579.807512	8.178
C ₂₀ H ₂₀ [⁸¹ Br] ₂ Br ₂	9.0	579.825209	-9.519

	Min	Max
C	0	30
[¹³ C]	0	0
H	0	50
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]	1	4
Br	1	4

Searched: 13079
Hits: 2

OK Cancel **Calculate** Print Print setup SaveAs Copy

Abbildung 141: Hochauflösende Masse von **112**.



TIPS-tc (22 mg, 0.039 mmol) und Maleinsäureanhydrid (21 mg, 0,23 mmol) wurden in Toluol (20 ml) gelöst und unter Rückfluss für 17 h erhitzt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan) ergab einen weißen Feststoff (21 mg, 0.031 mmol, 80 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 1.24 – 1.29 (m, 42H), 3.54 – 3.56 (m, 2H), 5.55 – 5.58 (m, 2H), 7.21 – 7.25 (m, 2H), 7.31 – 7.35 (m, 2H), 7.56 – 7.60 (m, 2H), 8.30 – 8.34 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 11.5, 19.0, 44.3, 47.0, 101.6, 103.6, 117.2, 125.7, 126.9, 127.7, 127.8, 128.4, 131.9, 137.5, 140.6, 170.1.

$T_{\text{zers.}}$ = 121 °C.

ESI-HRMS berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^+ + \text{MeOH} + \text{Na}^+$) 741.37658, gefunden 741.37674.

6. Experimenteller Teil

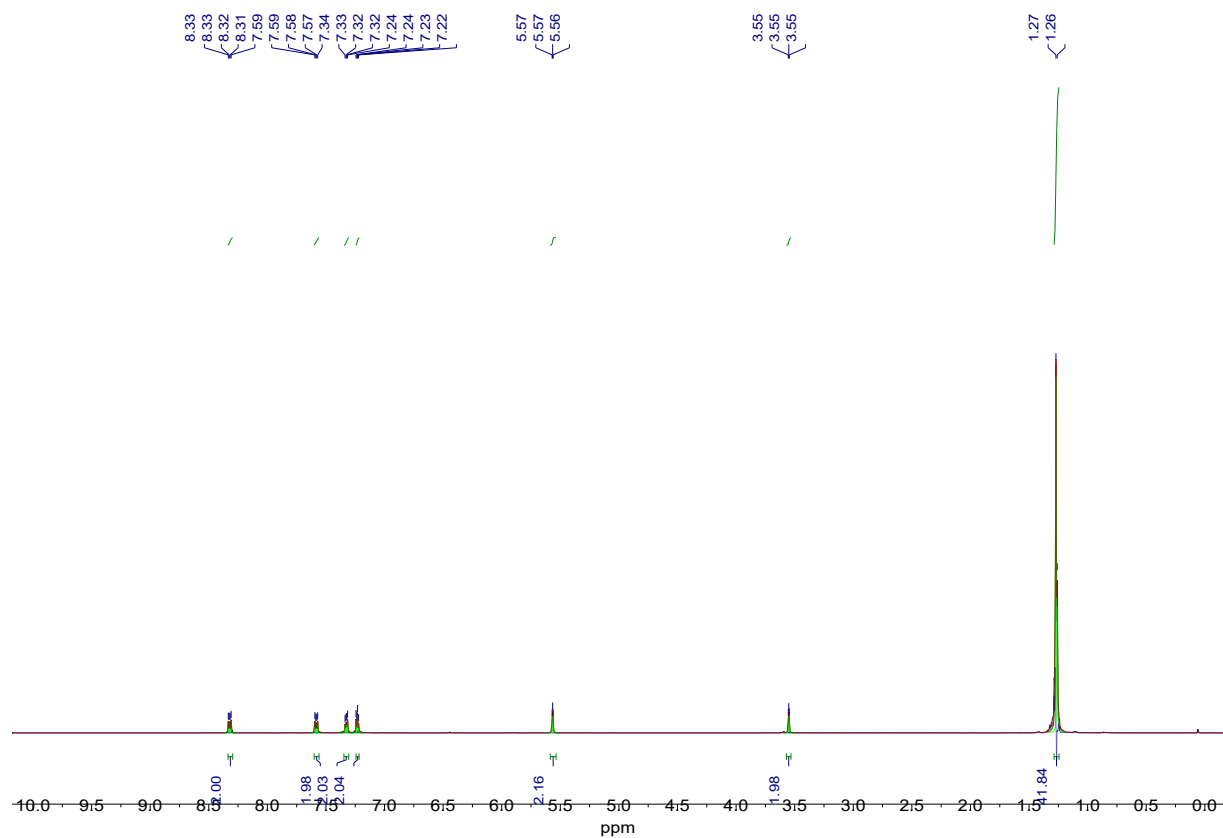


Abbildung 142: ¹H-NMR-Spektrum von **58** (CDCl₃, 400 MHz).

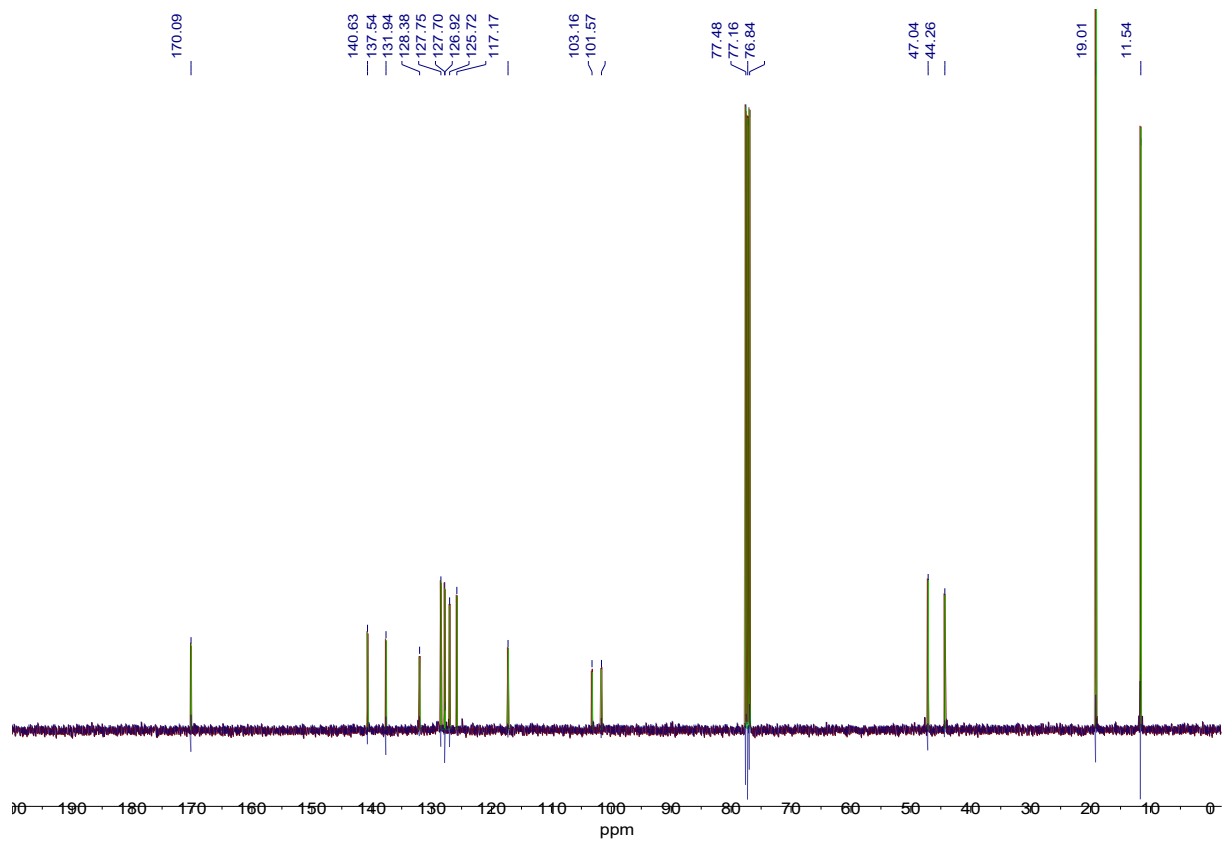


Abbildung 143: ¹³C-NMR-Spektrum von **58** (CDCl₃, 100 MHz).

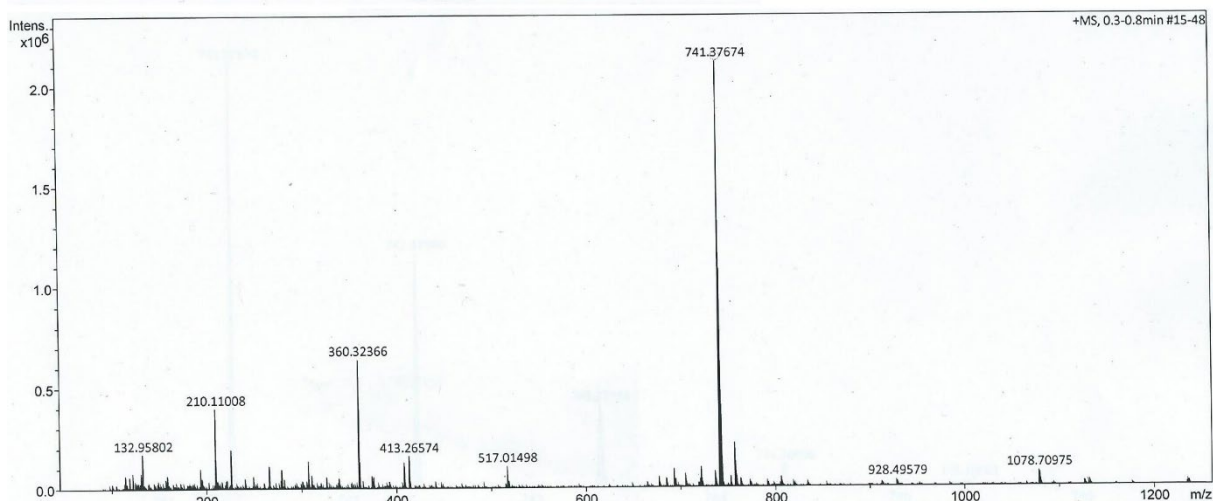
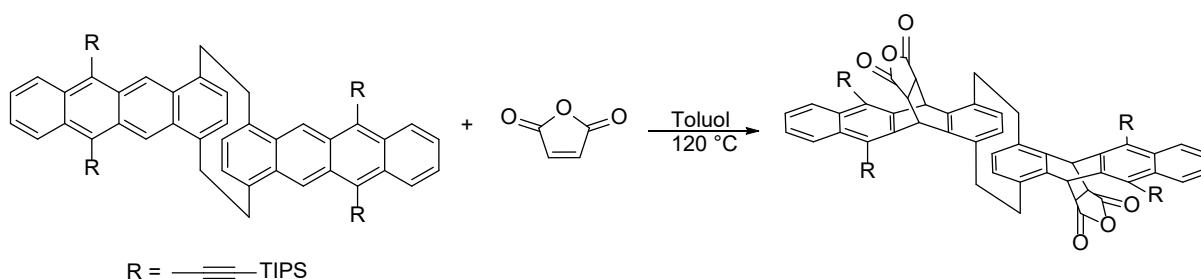


Abbildung 144: ESI-HRMS von **58**.



TIPS-tcp (30 mg, 0.024 mmol) und Maleinsäureanhydrid (24 mg, 0.24 mmol) wurden in Toluol (20 ml) gelöst und unter Rückfluss für 4 d erhitzt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, DCM/EtOAc 9:1) ergab einen weiß-gelblichen Feststoff (21 mg, 0.014 mmol, 60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) δ 1.29 – 1.34 (m, 84H), 2.92 – 2.95 (m, 4H), 3.28 – 3.34 (m, 8H), 4.78 – 4.86 (m, 8H), 5.52 – 5.56 (m, 8H), 7.63 – 7.67 (m, 8H), 8.41 – 8.45 (m, 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) δ 11.7, 19.1, 31.8, 40.5, 46.8, 101.4, 103.7, 117.8, 127.0, 128.1, 130.3, 132.1, 135.2, 135.4, 140.4, 169.7.

UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} 320, 335, 352 nm.

APCI-HRMS berechnet für $\text{C}_{92}\text{H}_{112}\text{O}_6\text{Si}_4$ (M^+) 1425.76087, gefunden 1425.75952.

6. Experimenteller Teil

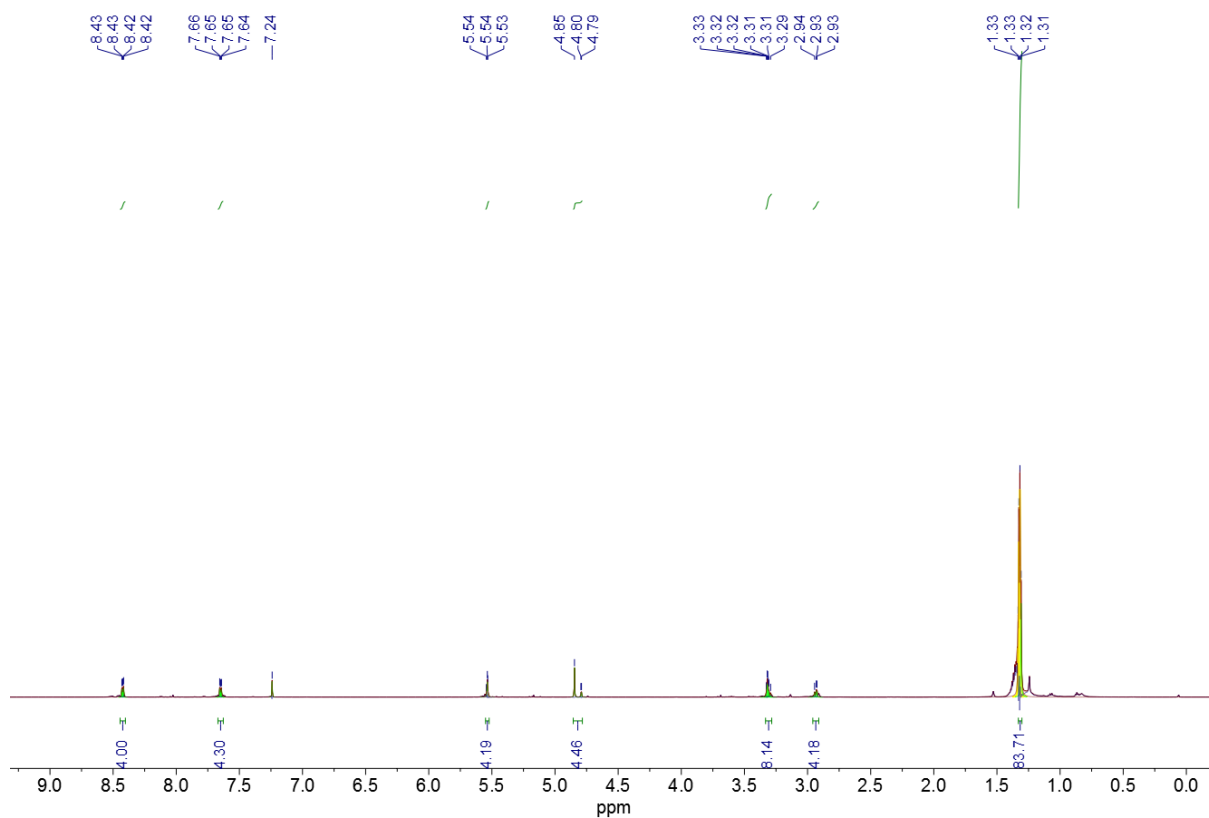


Abbildung 145: ¹H-NMR-Spektrum von **53** (CDCl₃, 700 MHz).

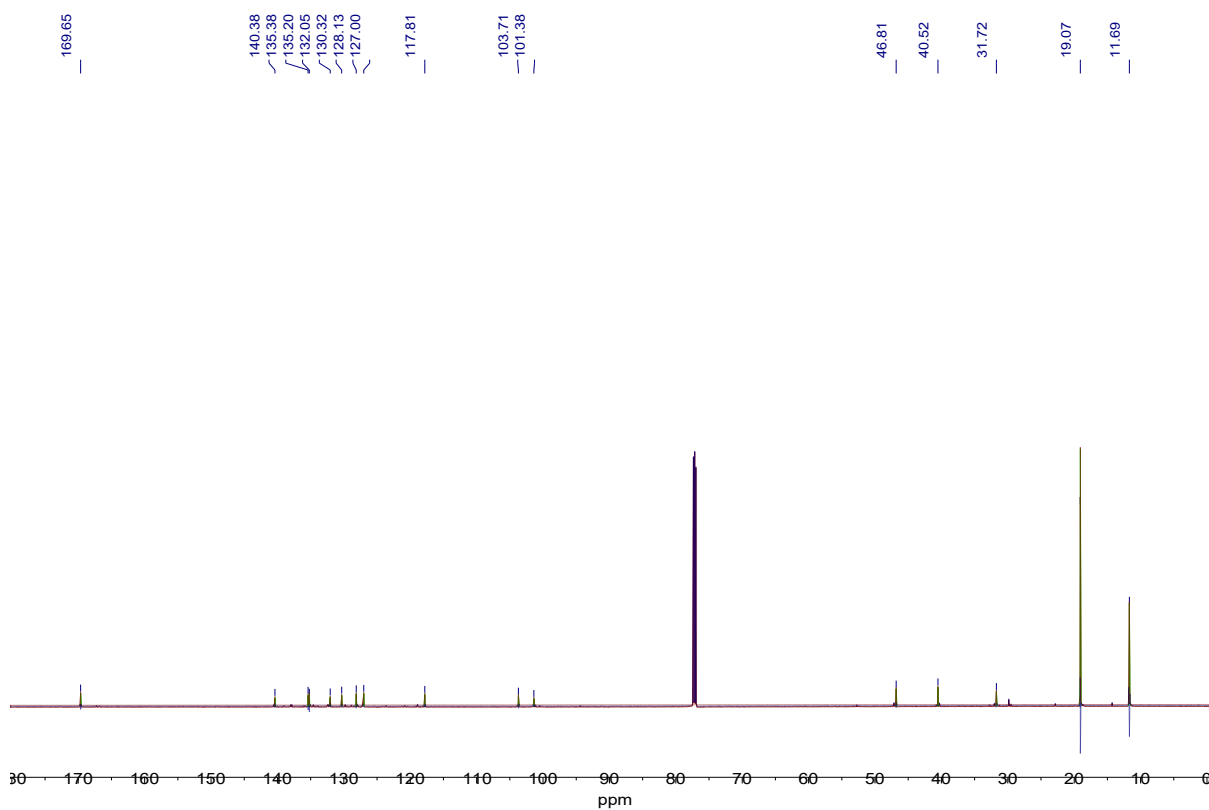
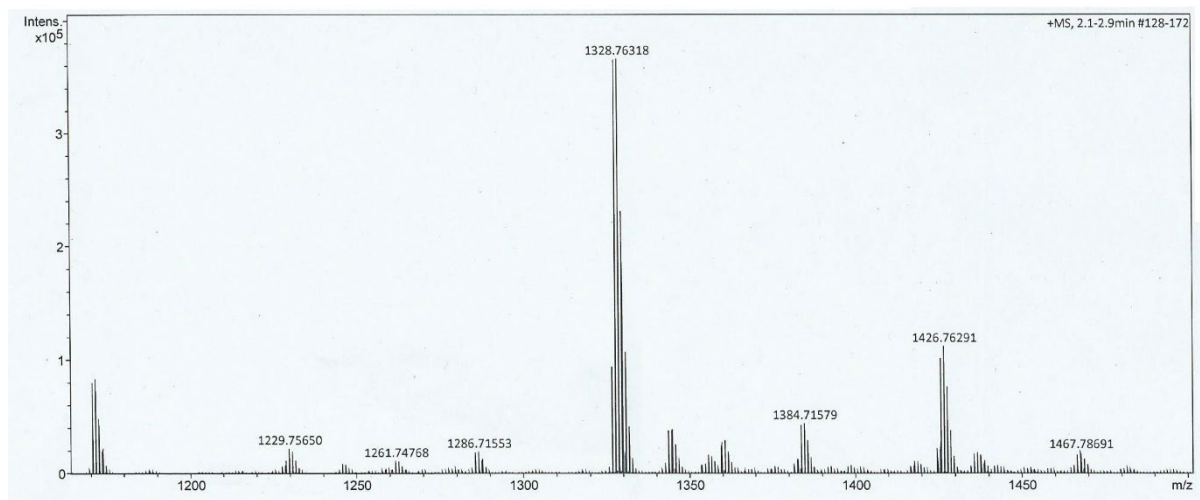
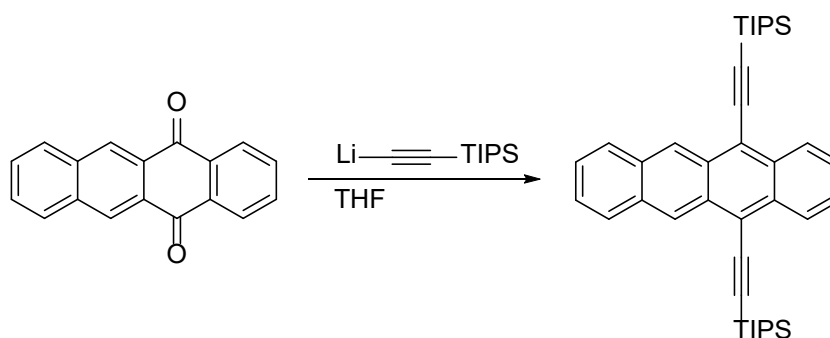


Abbildung 146: ¹³C-NMR-Spektrum von **53** (CDCl₃, 176 MHz).

Abbildung 147: APCI-HRMS von **53**.

Triisopropylsilylacetylen (0.68 g, 3.61 mmol, 0.81 ml) wurde in THF (10 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde *n*-BuLi (1.6 M, 3.61 mmol, 2.26 mL) langsam hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch für 1 h bei rt gerührt. 5,12-Tetracenquinon (0.40 g, 1.6 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und zu dieser Lösung wurde vorsichtig das lithiierte TIPS-Acetylen hinzuge tropft. Das Gemisch rührte bei rt für 6 h. Zur Reaktionslösung wurde eine mit Zinn(II)-chlorid gesättigte Salzsäurelösung (10 %, 15 ml) gegeben und vor Licht geschützt. Die Reaktionslösung rührte für 9 h und wurde auf Hexan (100 ml) gegeben, mit Wasser (100 ml) gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4). Aufreinigung über einen kurzen Silicaplug (DCM:Hex 1:1) und Umkristallisation aus MeOH/ CHCl_3 lieferte 5,12-Bis(triisopropylsilyl)ethynyltetracen als roten Feststoff (0.18 g, 0.30 mmol, 20 %). Die NMR-Spektren sind identisch mit der Literatur^[147].

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.24 – 1.36 (m, 42H), 7.40 – 7.47 (m, 2H), 7.48 – 7.57 (m, 2H), 7.96 – 8.03 (m, 4H), 8.56 – 8.63 (m, 4H), 9.29 (s, 2H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 11.7, 19.1, 104.1, 106.0, 118.8, 126.1, 126.5, 126.8, 127.6, 128.7, 130.5, 132.3, 132.8.

6. Experimenteller Teil

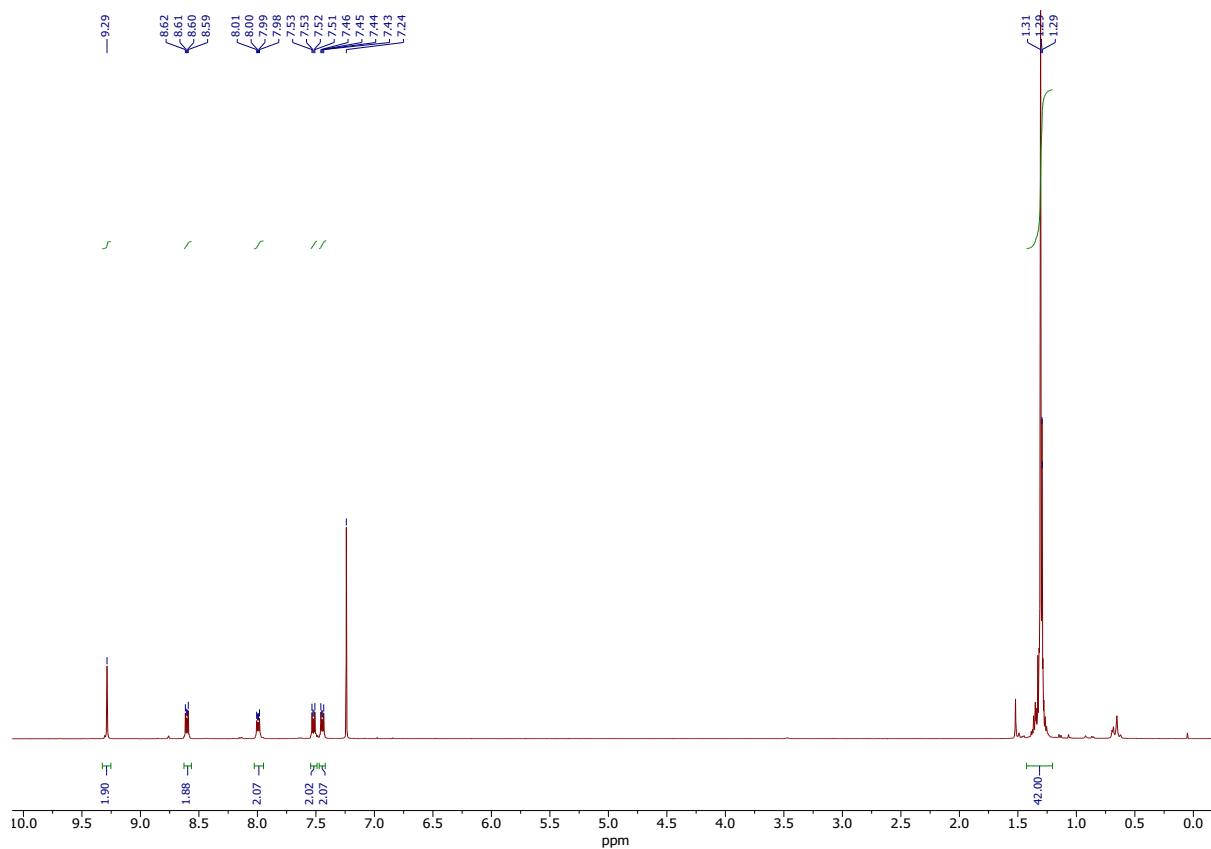


Abbildung 148: ¹H-NMR-Spektrum von **120** (CDCl₃, 400 MHz).

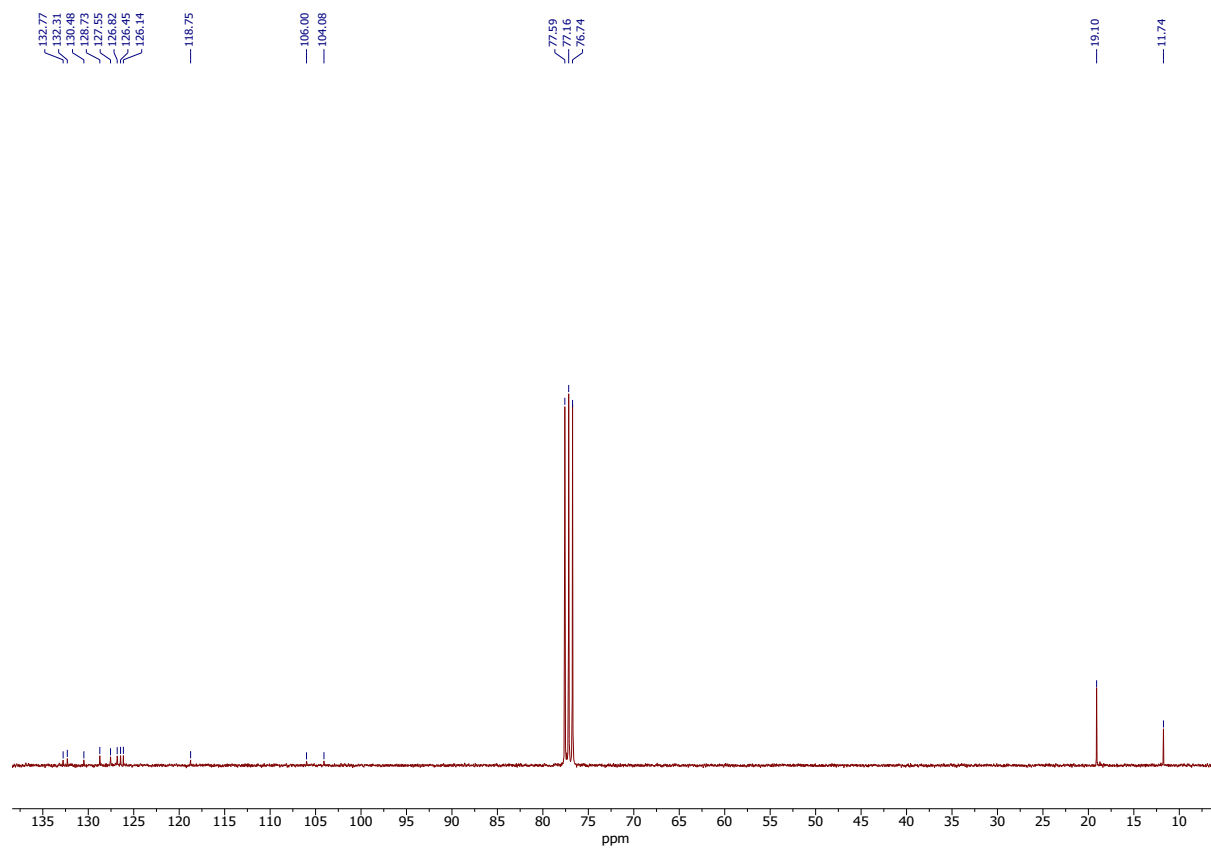
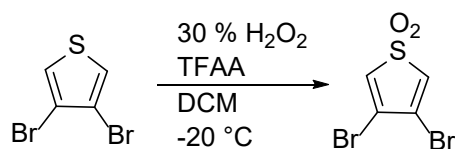


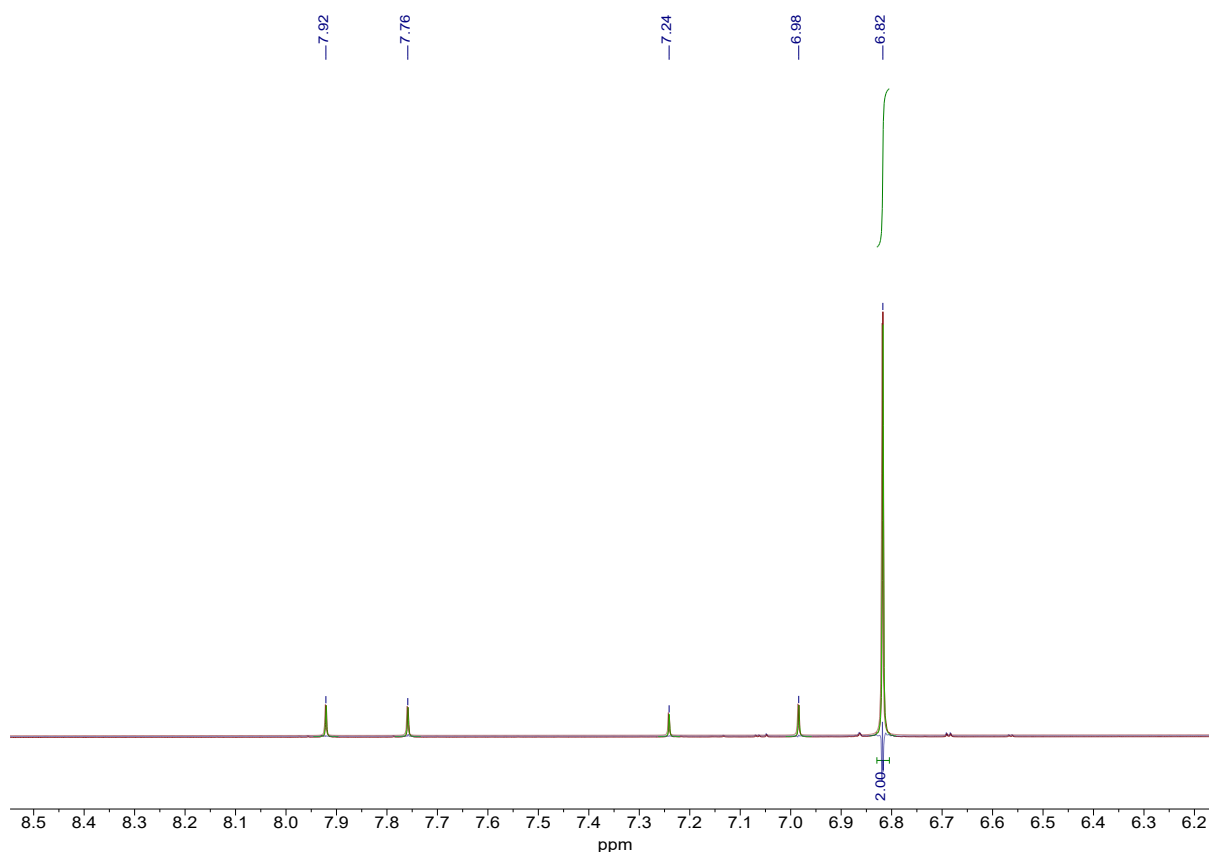
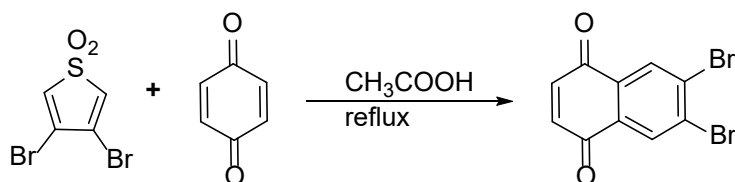
Abbildung 149: ¹³C-NMR-Spektrum von **120** (CDCl₃, 75 MHz).



30% Wasserstoffperoxid (10 ml) wurde in einem Eis-Kochsalz-Bad auf -20 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde tropfenweise Trifluoressigsäureanhydrid (25 ml) hinzugefügt und die Temperatur der Lösung wurde unter 5 °C gehalten. 3,4-Dibromthiophen (3.0 g, 13 mmol, 1.4 ml) wurde in DCM (15 ml) gelöst und zur Lösung hinzugegeben. Das Kältebad wurde entfernt, das Reaktionsgemisch auf rt erwärmt und für 4 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Eisbad gekühlt und der pH-Wert vorsichtig mit einer Natriumcarbonatlösung auf 5 gebracht. Der entstehende Feststoff wurde mit DCM (100 ml) extrahiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als gelblicher Feststoff (1.4 g, 4.9 mmol, 39 %) erhalten.

Die Angabe der Ausbeute erfolgte mittels des ^1H -NMR-Spektrums. Die Signale bei 6.98, 7.76 und 7.92 ppm stammen vom Nebenprodukt.

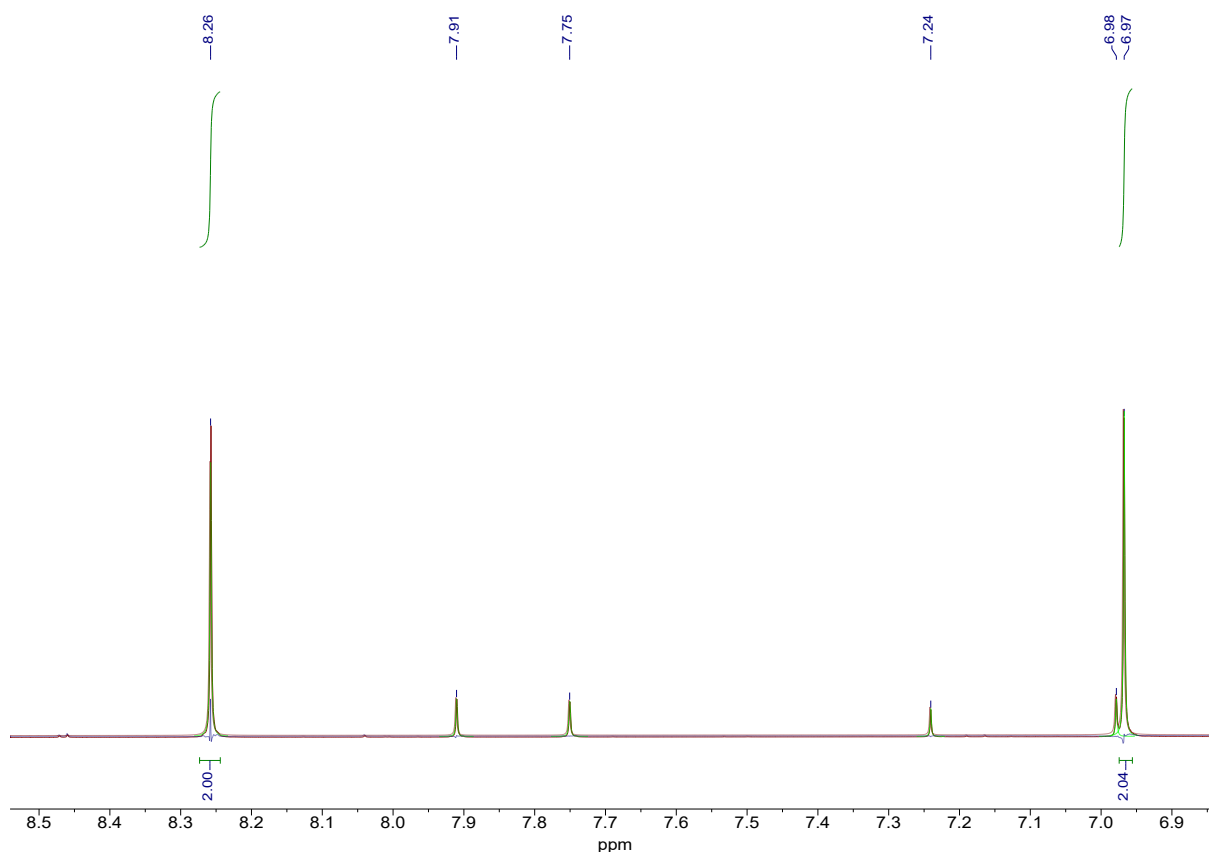
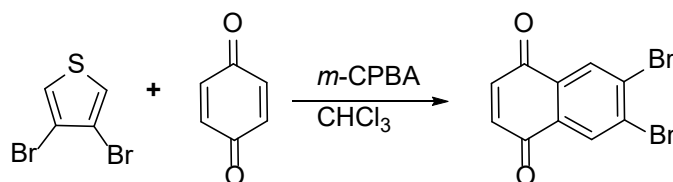
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.82 (s, 2H).^[182]

Abbildung 150: ^1H -NMR-Spektrum von **34** (CDCl_3 , 400 MHz).

3,4-Dibromthiophendioxid (2.0 g, 7.4 mmol) und Benzochinon (1.6 g, 15 mmol) wurden in Essigsäure (400 ml) gelöst und für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Eis gegeben und mit DCM (600 ml) extrahiert. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase wurde getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan/EtOAc 9:1) ergab einen bräunlichen Feststoff (0.70 g, 2.2 mmol, 30 %).

Die Angabe der Ausbeute erfolgte mittels des ^1H -NMR-Spektrums. Die Signale bei 6.98, 7.75 und 7.921 ppm stammen vom Nebenprodukt.

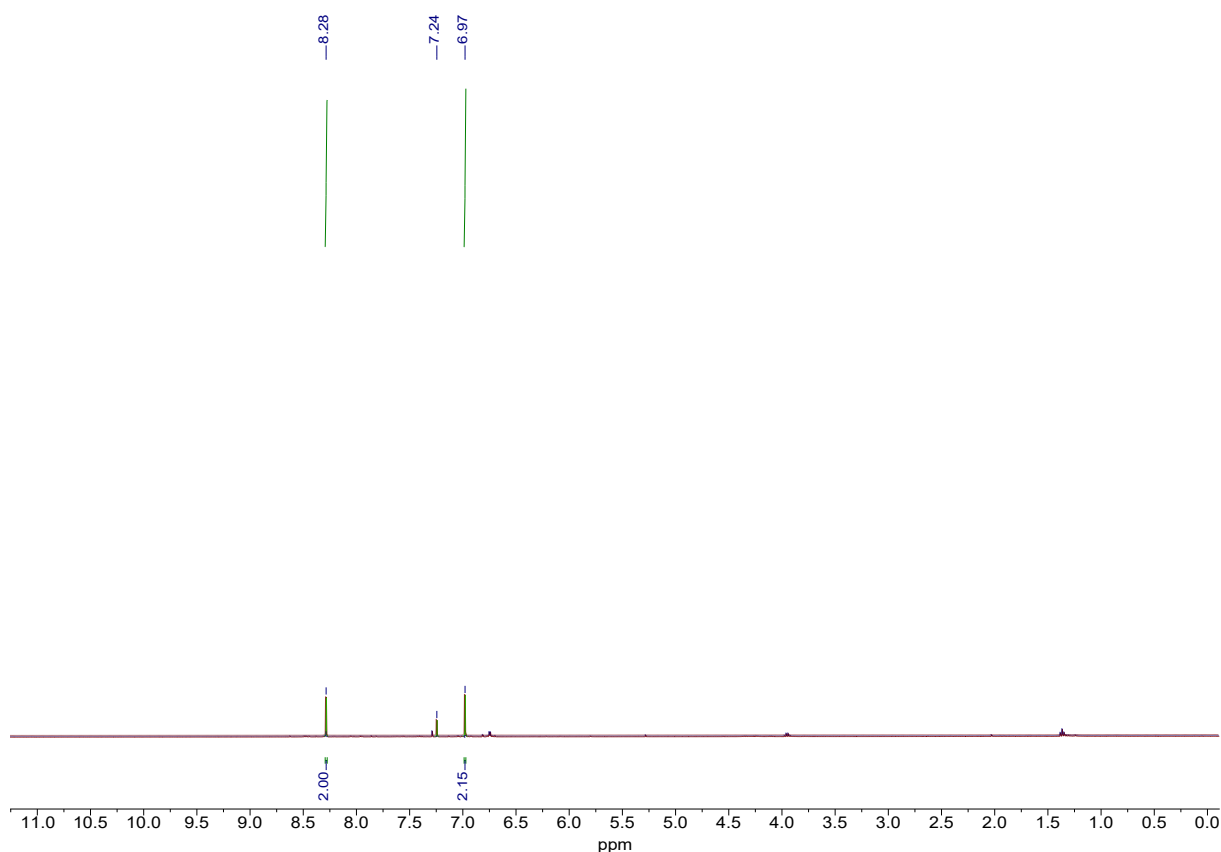
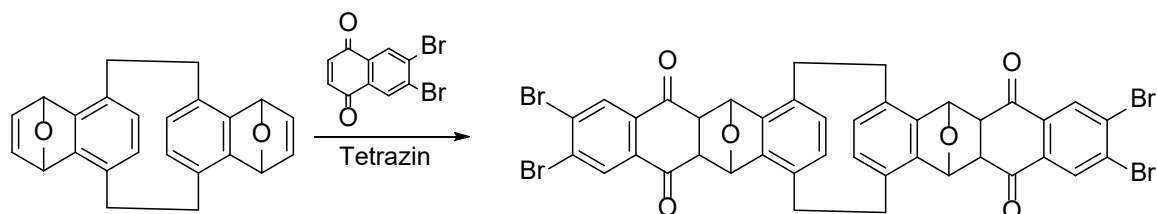
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.97 (s, 2H), 8.26 (s, 2H).^[152]

Abbildung 151: ^1H -NMR-Spektrum von **61** (CDCl_3 , 400 MHz).

Eine Lösung aus 3,4-Dibromthiophen (31.6 g, 0.130 mol, 14.8 ml) und Benzochinon (11.8 g, 0.110 mol) in CHCl_3 (200 ml) wurde auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde in kleinen Portionen *m*-CPBA (120 g, 696 mmol, 70 %) hinzugefügt. Die Lösung wurde auf rt erwärmt und für 15 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf rt abgekühlt und der Feststoff abgefiltert. Die Lösung wurde mit ges. Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Das Produkt wurde mit DCM (350 ml) extrahiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan/EtOAc 9:1) ergab einen bräunlichen Feststoff (8.06 g, 25.6 mmol, 20 %).^[153]

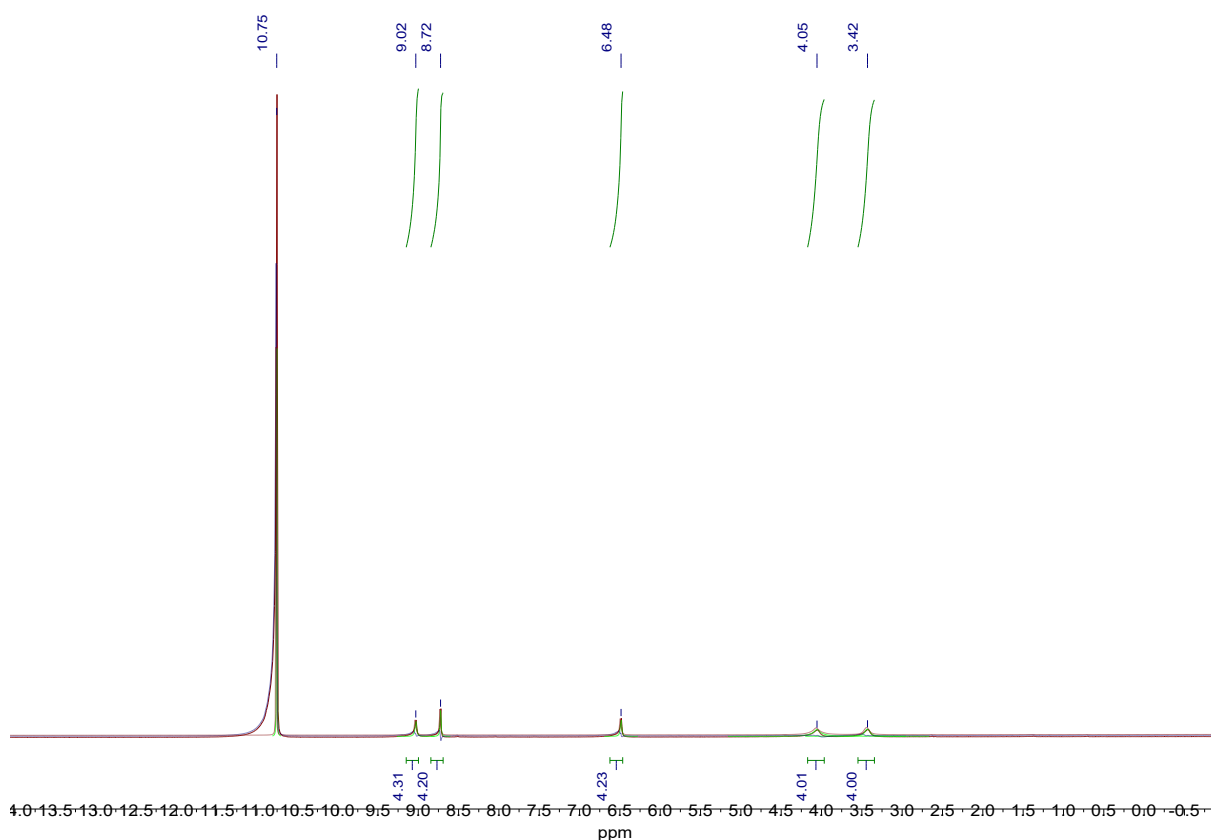
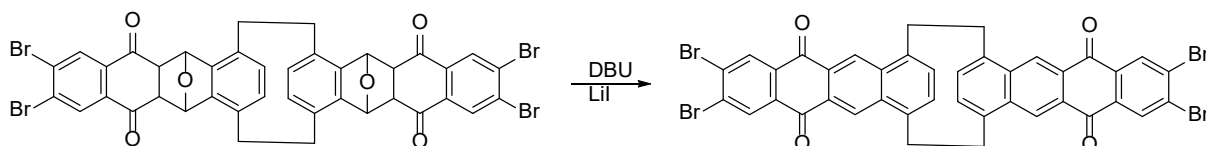
Das NMR-Spektrum ist identisch mit der Literatur.^[152]

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.97 (s, 2H), 8.28 (s, 2H).

Abbildung 152: ^1H -NMR-Spektrum von **61** (CDCl_3 , 400 MHz).

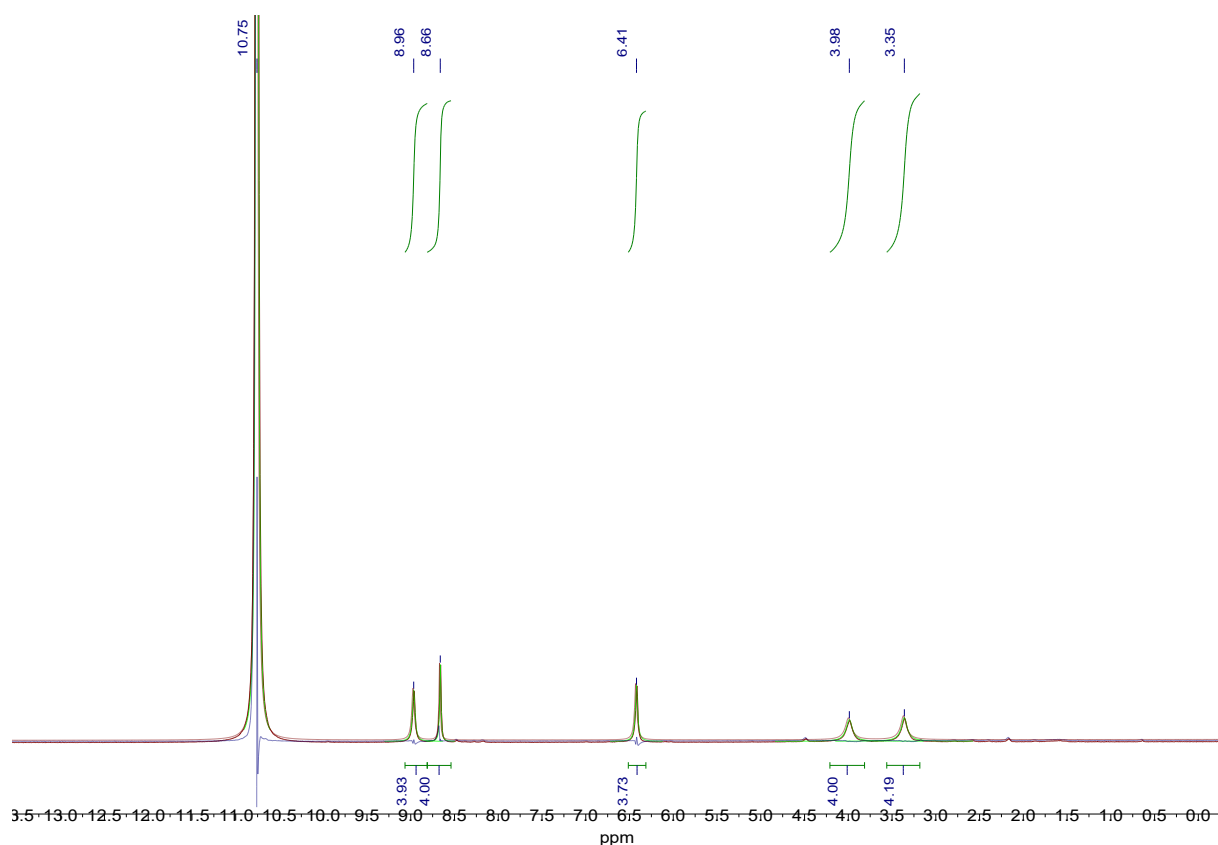
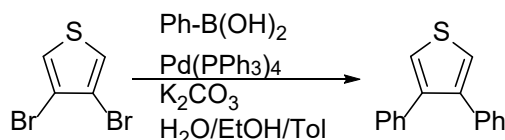
Unter inerter Atmosphäre wurden 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (70.0 mg, 0.294 mmol), 6,7-Dibrom-1,4-naphthochinon (138 mg, 0.441 mmol) und 5,5',8,8'-Tetrahydro-(syn,syn)/(syn,anti)-5,8:5',8'-diepoxi-anti-[2.2](1,4)-naphthalinophan (50.0 mg, 0.147 mmol) mit trockenem CHCl_3 (50 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über das Wochenende gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit MeOH (2×100 ml) gewaschen. Das Produkt wurde als weißer Feststoff (41.3 g, 0.045 mmol, 10 %) erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, D_2SO_4) δ 3.42 (s, 4H), 4.05 (s, 4H), 6.49 (s, 4H), 8.72 (s, 4H), 9.02 (s, 4H).

Abbildung 153: ^1H -NMR-Spektrum von **56** (D_2SO_4 , 400 MHz).

In einem Kolben wurde 2,2',3,3'-Tetrabrom-5,5',8,8'-tetrahydro-(syn,syn)/(syn,anti)-5,8:5',8'-diepoxi-anti-[2.2](1,4)-naphthalinophan (100 mg, 0.110 mmol), Lithiumiodid (30.1 g, 0.231 mmol), 1,8-Diazobicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (49.2 mg, 0.342 mmol, 2.21 mmol) mit trockenem THF (23 ml) versetzt und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der gelbe Feststoff wurde abgefrittet und mit THF (80 ml), Wasser (100 ml) und MeOH (100 ml) gewaschen. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (29 mg, 0.033 mmol, 30 %) erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, D_2SO_4) δ 3.35 (s, 4H), 3.98 (s, 4H), 6.41 (s, 4H), 8.66 (s, 4H), 8.96 (s, 4H).

Abbildung 154: ^1H -NMR-Spektrum von **57** (D_2SO_4 , 400 MHz).

Unter Schutzatmosphäre wurden in einem Kolben 3,4-Dibromthiophen (10.0 g, 0.041 mol), Phenylboronsäure (15.0 g, 0.123 mol), Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (2.50 g, 0.43 mmol) vorgelegt. Eine entgaste 2 M wässrige Kaliumcarbonatlösung (12.8 g, 92.4 mmol), Toluol (200 ml) und Ethanol (100 ml) wurden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h unter Rückfluss erhitzt, auf Wasser gegeben und die wässrige Phase mit DCM (2 × 150 ml) extrahiert. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan/DCM 4:1) ergab einen weißen Feststoff (6.38 g, 2.70 mol, 31 %). Die NMR Spektren sind identisch mit der Literatur^[183].

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.17 – 7.21 (m, 4H), 7.23 – 7.27 (m, 6H), 7.31 (s, 2H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 124.2, 127.0, 128.3, 129.2, 136.7, 141.9.

6. Experimenteller Teil

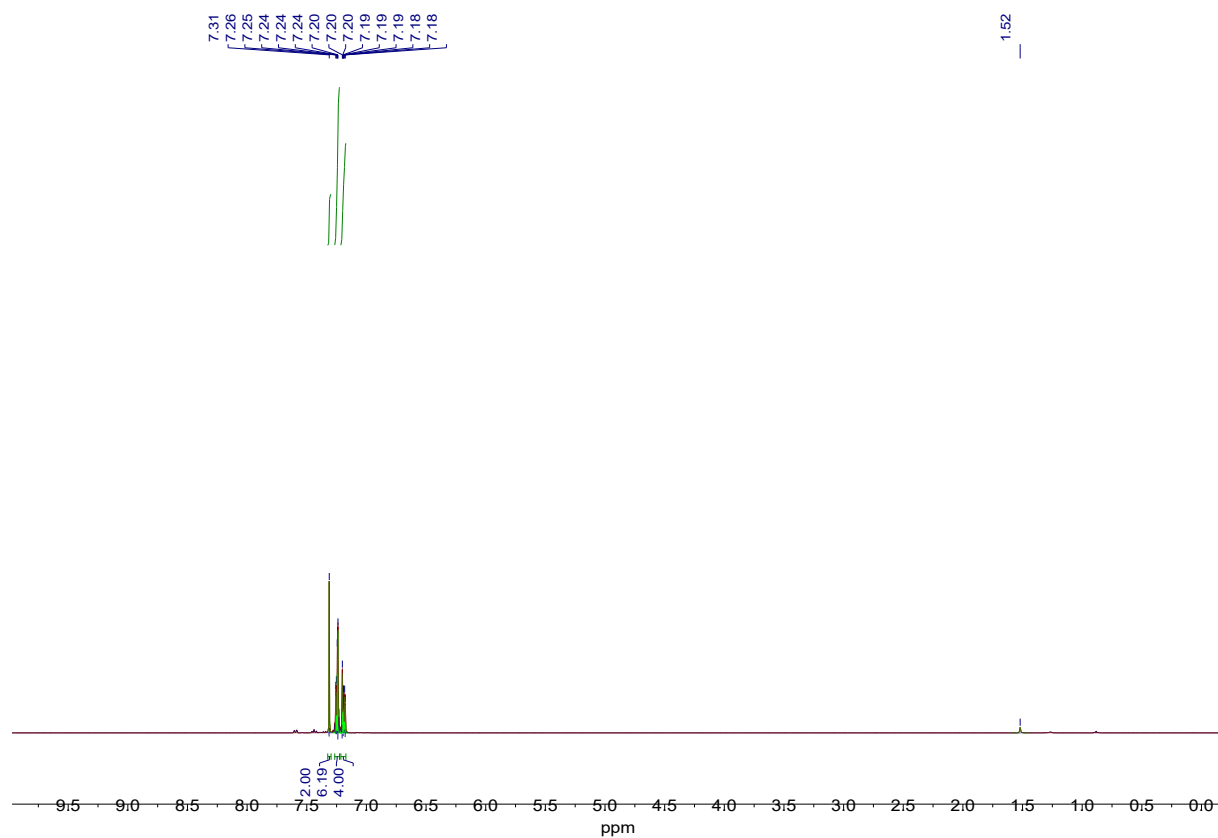


Abbildung 155: ¹H-NMR-Spektrum von **66** (CDCl₃, 400 MHz).

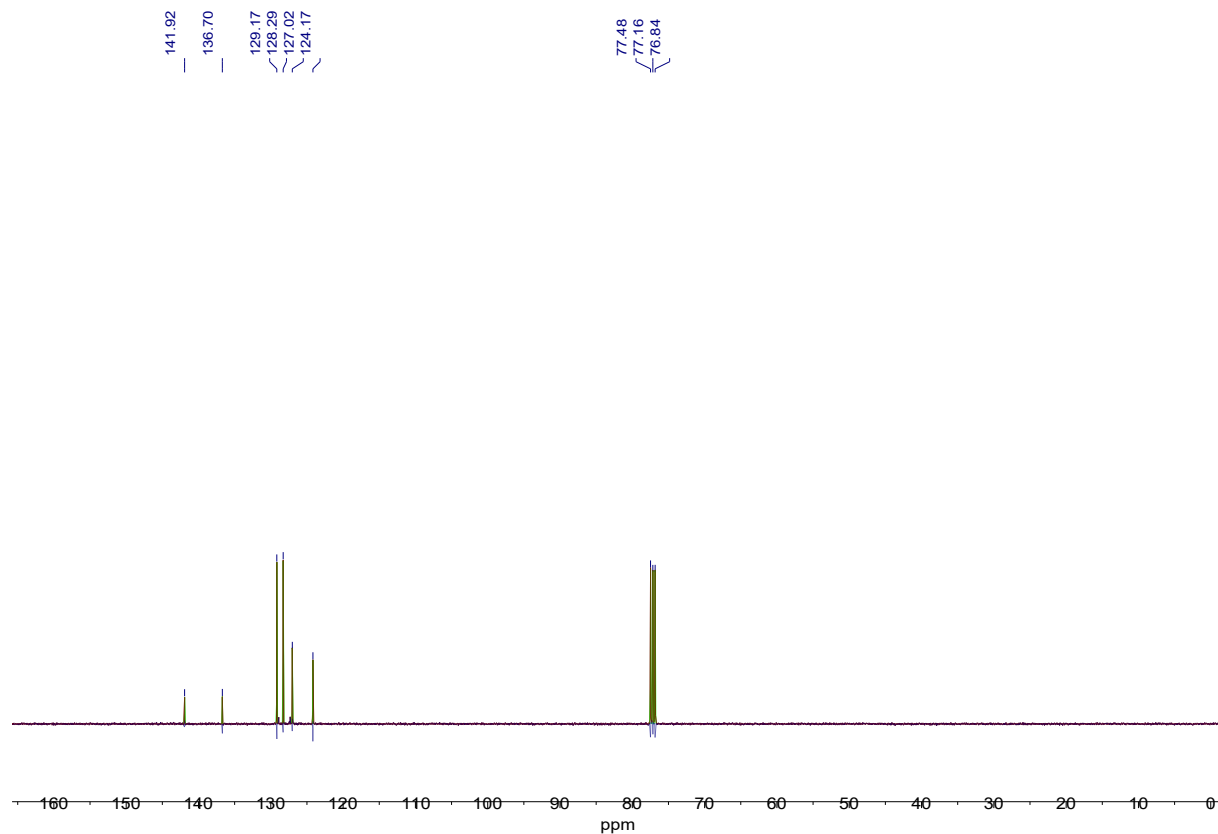
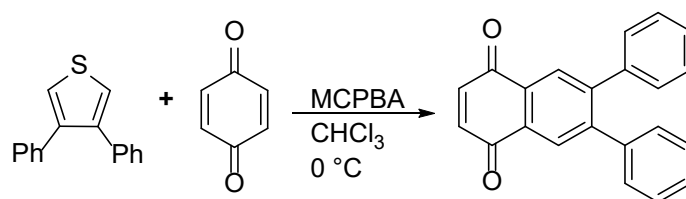


Abbildung 156: ¹³C-NMR-Spektrum von **66** (CDCl₃, 100 MHz).



Eine Lösung aus 3,4-Diphenylthiophen (5.10 g, 22.0 mmol) und Benzochinon (1.97 g, 18.2 mmol) in CHCl₃ (100 ml) wurde auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde in kleinen Portionen *m*-CPBA (25.0 g, 0.145 mol, 70%) hinzugefügt. Die Lösung wurde auf rt erwärmt und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf rt abgekühlt und der Feststoff abfiltriert. Die Lösung wurde mit ges. Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Das Produkt wurde mit DCM (100 ml) extrahiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde getrocknet (Na₂SO₄) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan/EtOAc 9:1) ergab einen gelben Feststoff (125 mg, 0.400 mmol, 2 %).

Die NMR Spektren sind identisch mit der Literatur^[156].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.01 (s, 2H), 7.13 – 7.20 (m, 4H), 7.21 – 7.29 (m, 6H), 8.14 (s, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 127.9, 128.4, 129.0, 129.7, 130.8, 139.0, 139.6, 146.4, 185.1.

6. Experimenteller Teil

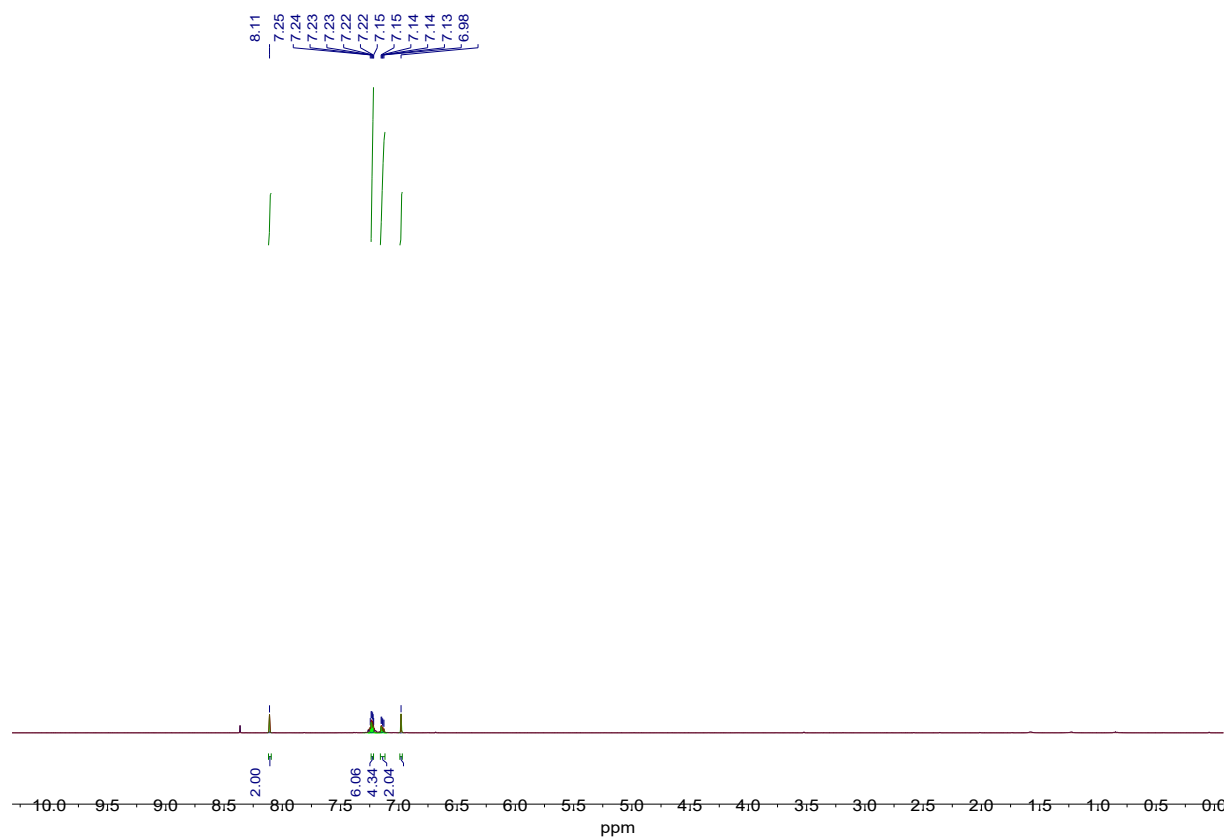


Abbildung 157: ¹H-NMR-Spektrum von **67** (CDCl₃, 400 MHz).

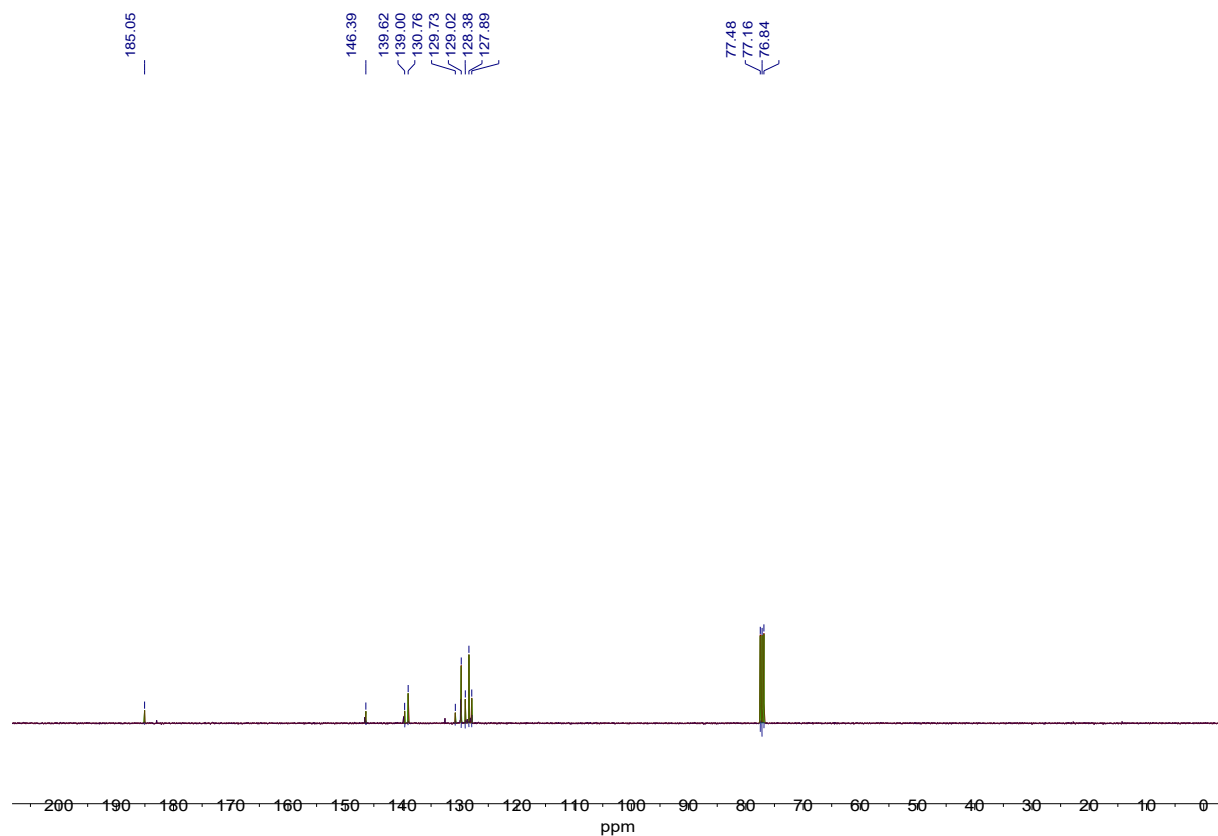
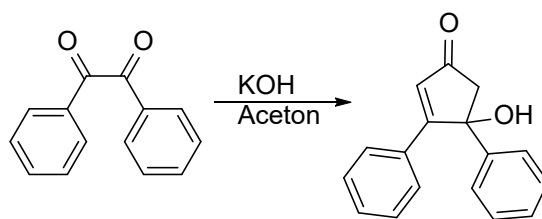
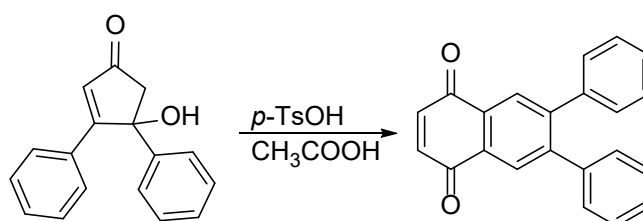


Abbildung 158: ¹³C-NMR-Spektrum von **67** (CDCl₃, 100 MHz).



Benzil (15.0 g, 71.5 mmol) wurde in Aceton (11.5 mmol, 11.5 ml) und Methanol (150 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wurde zum Sieden erhitzt und vorsichtig eine 10% methanolische KOH-Lösung (7.50 ml) hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h unter Rückfluss erhitzt und auf Eiswasser gegeben. Die Lösung wurde mit DCM (2 × 150 ml) extrahiert und die organische Phase wurde getrocknet (Na₂SO₄). Der braune Feststoff wurde direkt für den nächsten Schritt eingesetzt.



1,4-Benzochinon (0.71 g, 6.6 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure (0.065 g, 0.38 mmol) und 4-Hydroxy-3,4-diphenylcyclopent-2-enon (0.84 g, 3.3 mmol) wurden in Essigsäure (180 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt und auf Wasser (200 ml) gegeben. Die Lösung wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit DCM (400 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet (Na₂SO₄) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan/EtOAc 9:1) ergab einen gelben Feststoff (307 mg, 0.990 mmol, 15 %).

Die NMR Spektren sind identisch mit der Literatur^[155].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.01 (s, 2H), 7.13 – 7.20 (m, 4H), 7.21 – 7.29 (m, 6H), 8.14 (s, 2H).

¹³C-NMR (1050 MHz, CDCl₃) δ 127.9, 128.4, 129.0, 129.7, 130.8, 139.0, 139.6, 146.4, 185.1.

6. Experimenteller Teil

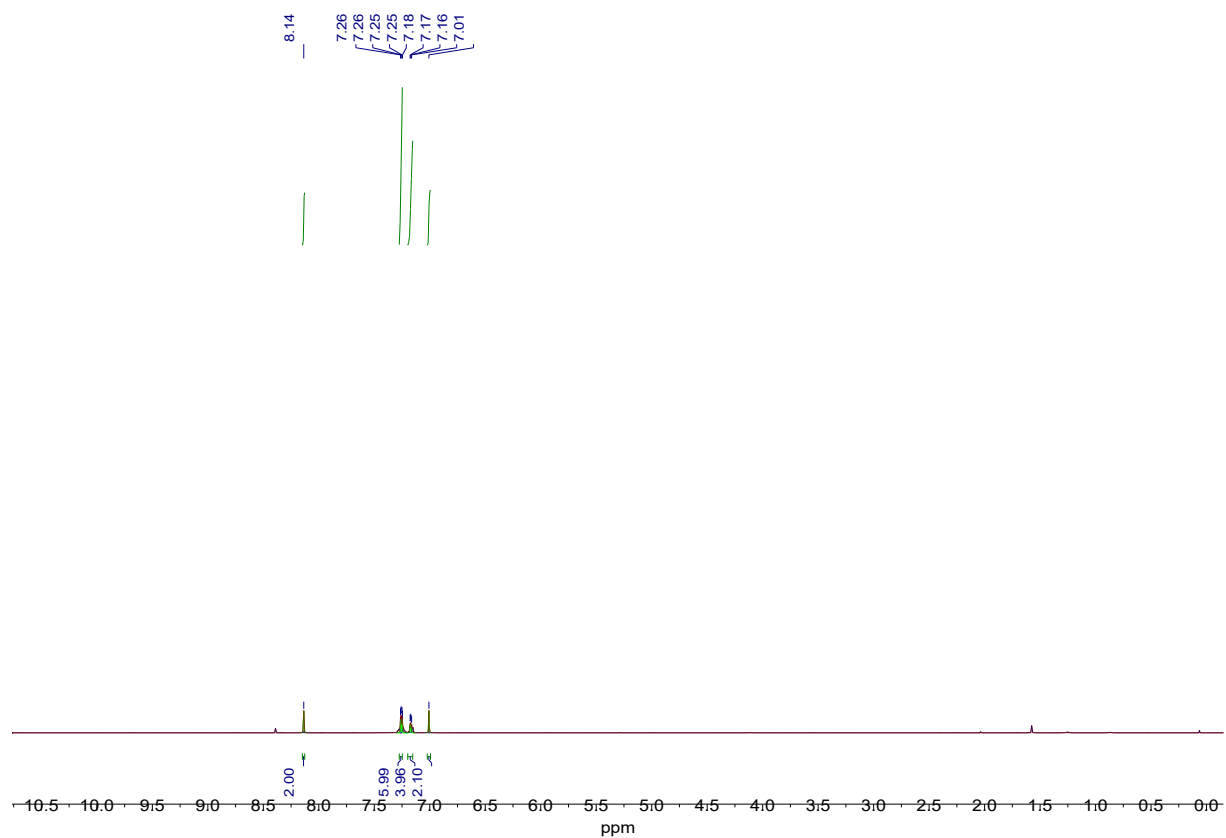


Abbildung 159: ¹H-NMR-Spektrum von **67** (CDCl₃, 400 MHz).

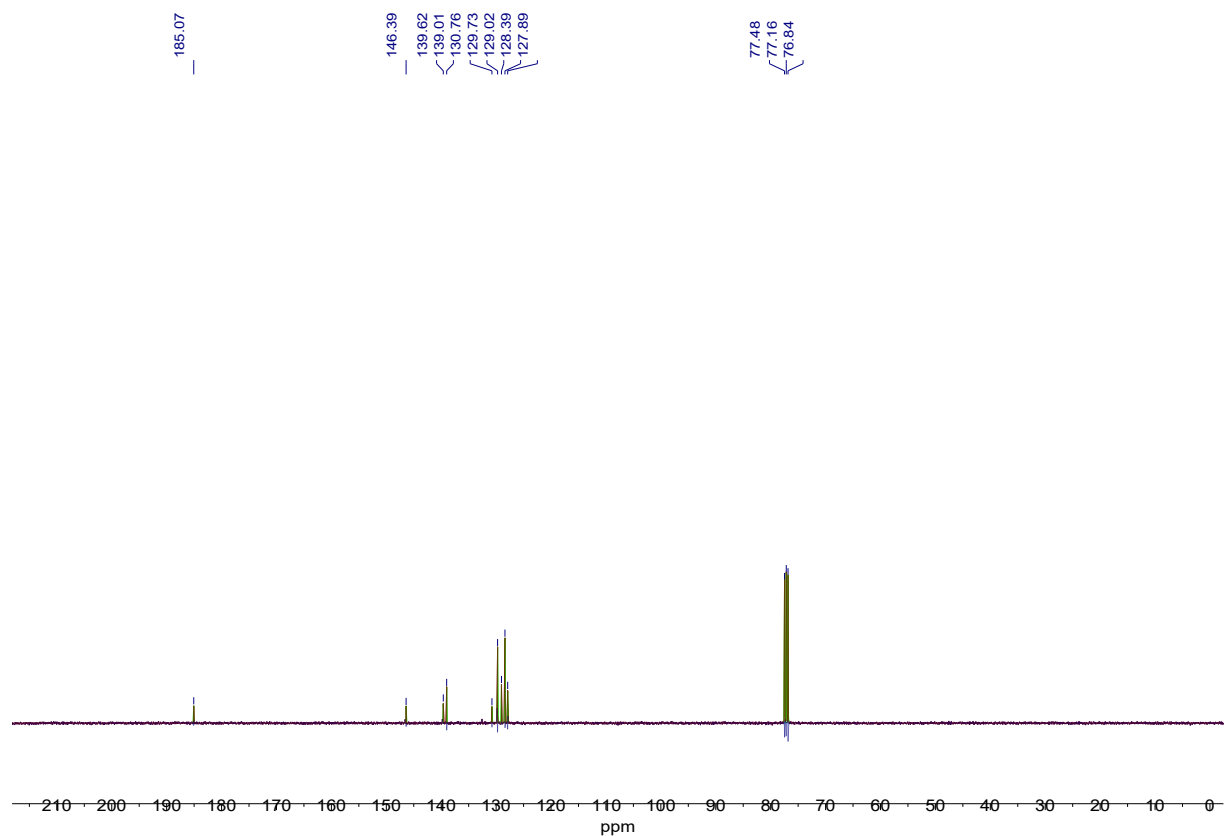


Abbildung 160: ¹³C-NMR-Spektrum von **67** (CDCl₃, 100 MHz).

7. Literaturverzeichnis

- [1] Faraday, M. Cor. Mem. Royal Academy of Sciences of Paris, **1825**, *115*, 440–446.
- [2] Schwarz, M.; Behnke, A.; Brandt, M.; Eisenträger, A.; Hassauer, M.; Kalberlah, F.; Seidel A. *Integr Environ. Assess Manag.* **2014**, *9999*, 1–14.
- [3] Clar, E. The Aromatic sextet; J. Wiley: 1972.
- [4] Clar, E. *Chem. Ber.* **1939**, *72*, 2137–2139.
- [5] Roser, W., *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1884**, *17*, 2744.
- [6] Bentley, W. H.; Friedl, A.; Weizmann, C. *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 1588–1593.
- [7] Breton, G. W.; Vang, V. *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 81–82.
- [8] Konarev, D. V.; Zubavichus, Y. V.; Valeev, E. F.; Slovokhotov, Y. L.; Shul'ga, Y. M.; Lyubovskaya, R. N. *Sythetic Metals* **1999**, 2364–2365.
- [9] Coulson, C. A.; Orgel, L. E.; Taylor, W.; Weiss, J. *J. Chem. Soc.* **1955**, 2961–2.
- [10] Wei, K. S.; Livingston, R. *Photochem. Photobiol.* **1967**, *6*, 229–232.
- [11] Bjarneson, D. W.; Peterson, N. O. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, *63*, 327–335.
- [12] Fritsche, J. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035–1037.
- [13] Thorley, K. J.; Anthony, J. E. *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 642–649.
- [14] Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [15] Purushothaman, B.; Bruzek, M.; Parkin, S. R.; Miller, A.-F.; Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013–7017.
- [16] Mondal, R.; Adhikari, R. M.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2505–2508.
- [17] Mondal, R.; Adhikari, R. M.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612–9613.
- [18] Einholz, R.; Fang, T.; Berger, R.; Grüninger, P.; Früh, A.; Chassé, T.; Fink, R. F.; Bettinger, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4435–4442.
- [19] Tönshoff, C.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125–4128.
- [20] Krüger, J.; García, F.; Eisenhut, F.; Skidin, D.; Alonso, J. M.; Guitián, E.; Pérez, D.; Cuniberti, G.; Moresco, F.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11945–11948.
- [21] Shen, B.; Tatchen, J.; Sanchez-Garcia, E.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10506–10509.

- [22] Ito, K.; Suzuki, T.; Sakamoto, Y.; Kubota, D.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1159–1163.
- [23] Li, H.; Shi, W.; Song, J.; Jang, H.-J.; Dailey, J.; Yu, J.; Katz, E. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3–35.
- [24] Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117.
- [25] Wolak, M. A.; Jang, B.; Palilis, L. C.; Kafafi, Z. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5492–5499.
- [26] Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielson, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685–689.
- [27] Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
- [28] Nabok, D.; Puschnig, P.; Ambrosch-Draxl, C.; Werzer, O.; Resel, R.; Smilgies, D.-M. *Phys. Rev. B* **76**, 235322 (2007).
- [29] Anthony, J. E.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15–18.
- [30] Yi, H. T.; Payne, M. M.; Anthony, J. E.; Podzorov, V. *Nat. commun.* **2012**, *3*, 1–7.
- [31] <https://www.computerbild.de/artikel/cb-News-Handy-Faltbares-Handy-22928765.html>; aufgerufen am 11.11.2019
- [32] Brabec, C. J.; Durrant, J. R. *Mrs Bulletin* **2008**, *33*, 670–675.
- [33] Lim, Y.-F.; Shu, Y.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E.; Malliaras, G. G. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3049–3056.
- [34] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [35] Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- [36] Green, M. A. E. *Third Generation of Photovoltaics*; Springer: 2006.
- [37] Beard, M. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1282–1288.
- [38] Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891–6936.
- [39] Smith, M. B.; Michl, J. *Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361–386.
- [40] Atkins, P.; de Paula, J.; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, **2018**.
- [41] Basel, B. S.; Zirzmeier, J.; Hetzer, C.; Phelan, B. T.; Krzyaniak, M. D.; Reddy, S. R.; Coto, P. B.; Horwitz, N. E.; Young, R. M.; White, F. J.; Clark, T.; Thoss, M.; Tykwinski, R. R.; Wasielewski, M. R.; Guldi, D. M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–8.
- [42] Suarez, L. E. A.; Mneger, M. F. S. J.; Faraji, S. *Molecular Physics* **2020**, 1–14.

- [43] Müller, M.; Avlasevich, Y. S.; Schoeller, W. W.; Müllen, K.; Bardeen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14240–14250.
- [44] Walker, B. J.; Musser, A. J.; Beijonne, D.; Fried, R. H. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1019–1024.
- [45] Zirzmeier, J.; Lehnher, D.; Coto, P. B.; Chernick, E. T.; Casillas, R.; Basel, B. S.; Thoss, M.; Tykwinski, R. R.; Guldi, D. M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112*, 5325–5330.
- [46] Basel, B. S.; Hetzer, C.; Zirzmeier, J.; Thiel, D.; Guldi, R.; Hampel, F.; Kahnt, A.; Clark, T.; Guldi, D. M.; Tykwinski, R. R. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3854–3863.
- [47] Brown, C. J.; Farthing, A. C. *Nature* **1949**, *164*, 915–916.
- [48] Cram, D. J.; Cram, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 204–213.
- [49] Ishigaki, Y.; Shimajiri, T.; Takeda, T.; Katoona, R.; Suzuki, T. *Chem.* **2018**, *4*, 795–806.
- [50] Ploutino, A.; Carmeli, S. *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 1524–1526.
- [51] Jimenez, L.; Diederich, F. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2759–2762.
- [52] Seel, C.; Vögtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 528–549.
- [53] Driggers, E. M.; Hale, S. P.; Lee, J.; Terrett, N. K. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2008**, *7*, 608–624.
- [54] Hassan, Z.; Spuling, E.; Knoll, D. M.; Lahann, J.; Bräse, S. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 6947–6963.
- [55] Pye, P. J.; Rossen, K.; Reamer, R. A.; Tsou, N. N.; Volante, R. P.; Reider, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207–6208.
- [56] Noyori, R.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345–350.
- [57] Brunel, J. M. *Chem. Rev.* **2008**, *105*, 857–597.
- [58] Braddock, D. C.; MacGilp, I. D.; Perry, B. G. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8679–8681.
- [59] Braddock, D. C.; MacGilp, I. D.; Perry, B. G. *Synlett* **2003**, *8*, 1121–1124.
- [60] Wielopolski, M.; Molina-Ontoria, A.; Schubert, C.; Margraf, J. T.; Korokos, E.; Kirschner, J.; Gouloumis, A.; Clark, T.; Guldi, D. M.; Martín, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10372–10381.
- [61] Vögtle, F.; Neumann, P. *Synthesis* **1973**, *2*, 85–103.
- [62] Vögtle, F.; Neumann, P. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847–5863.
- [63] Cram, D. J.; Steinberg, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691–5704.

- [64] Hassan, Z.; Spuling, E.; Knoll, D. M.; Bräse, S. *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 2176–2190.
- [65] Szwarc, M. J. *Polymer Sci.* **1951**, *6*, 319–329.
- [66] Winberg, H. E.; Fawcett, F. S. *Org. Synth.* **1962**, *42*, 83.
- [67] Chow, H.-K.; Low, K.-H.; Wong, K. Y. *Synlett* **2005**, *14*, 2130–2134.
- [68] Kaplan, M. L.; Truesdale, E. A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *41*, 3665–3666.
- [69] Hibert, M.; Solladie, G. J. *Org. Chem.* **1980**, *45*, 4496–4498.
- [70] Isaji, H.; Yasutake, M.; Takemura, H.; Sako, K.; Tatemitsu, H.; Inazu, T.; Shinmyozu, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2487–2499.
- [71] Vögtle, F. *Cyclophan-Chemie*; Teubner, Stuttgart, 1990.
- [72] Cram, D. J.; Allinger, N. L.; Steinberg, H. J. *Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6132–6141.
- [73] Gantzel, P. K.; Trueblood, K. N. *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 958–968.
- [74] Cram, D. J.; Helgeson, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3515–3521.
- [75] Tsuji, T.; Shibata, T.; Yutaka, H.; Nishida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1806–1814.
- [76] Vögtle, F.; Neumann, P. *Synthesis* **1973**, 85–103.
- [77] Misumi, S.; Otsubo, T.; *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 251–256.
- [78] Otsubo, T.; Kitasawa, M.; Misumi, S. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1979**, *52*, 1515–1520.
- [79] Longone, D. T.; Küseföglu, S. H.; Gladysz, J. A. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2787–2788.
- [80] Hope, H.; Bernstein, J.; Trueblood, K. W. *Acta Crystallogr.* **1972**, *28*, 1733–1734.
- [81] Demissie, T. B.; Dodziuk, H.; Waluk, J.; Ruud, K.; Pietrzak, M.; Vetokhina, V.; Szymanski, S.; Jazwinski, J.; Hopf, H. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 724–736.
- [82] Jones, P. G.; Hopf, H.; Pechlivanidis, Z.; Boese, R. Z. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **1994**, *209*, 673–676.
- [83] Cram, D. J.; Reeves, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3094–3103.
- [84] Nishimura, J.; Hirofumi, D.; Ueda, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5293–5295.
- [85] Nishimura, J.; Ohbayashi, A.; Doi, H.; Nishimura, K.; Oku, A. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2019–2024.
- [86] Birch, A. J. *J. Chem. Soc.* **1944**, *0*, 430–436.

- [87] Nishimura, J.; Ohbayashi, A.; Ueda, E.; Oku, A. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2025–2028.
- [88] Heck, R. F.; Dieck, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133–1136.
- [89] King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. *J. C. S. Chem Comm.* **1977**, *0*, 683–684.
- [90] Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. C. S. Chem. Comm.* **1979**, *0*, 866–867.
- [91] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *36*, 3437–3440.
- [92] Samojlowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. *Chem Rev.* **2009**, 3708–3742.
- [93] Fürstner, A.; Davies, P. W. *Chem. Commun.* **2005**, 2307–2320.
- [94] Chavin, Y. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824–3831.
- [95] Grubbs, R. H. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850.
- [96] Schrock, R. R. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832–3844.
- [97] Wu, Y.; Esser, L.; de Brabander, J. K. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4478–4480.
- [98] Wu, Y.; Liao, X.; Wang, R.; Xie, X. S.; de Brabander, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3245–3253.
- [99] Kingsbury, J. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4510–4517.
- [100] Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- [101] Armstrong, S. K. *J. Chem. Soc.* **1998**, *1*, 3873–3905
- [102] Fratini, A. V.; Chabinyk, M. L.; Perko, T. J.; Adams, W. W. *Acta Crystallogr. Section C* **1995**, *51*, 904–908.
- [103] Cram, D. J.; Dalton, C. K.; Knox, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1088–1093.
- [104] Brown, G. W.; Sondheimer, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7116–7117.
- [105] König, B.; Knieriem, B.; Rauch, K.; de Meijere, A. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2531–2534.
- [106] Toyoda, T.; Otsubo, I.; Otsubo, T.; Sakata, Y.; Misumi, S. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *17*, 1731–1734.
- [107] Iwama, A.; Toyoda, T.; Yoshida, M.; Otsubo, T.; Sakata, Y.; Misumi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2988–2994.
- [108] Breton, G. W.; Vang, X. *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 81–82.
- [109] Toyoda, T.; Misumi, S. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *17*, 1479–1482.
- [110] Iwama, A.; Toyoda, T.; Otsubo, T.; Misumi, S. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *20*, 1725–1728.
- [111] Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245–4248.

- [112] Anthony, J. E.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15–18.
- [113] Swartz, C. R.; Parkin, S. R.; Bullock, J. E.; Anthony, J. E.; Mayer, A. C.; Malliares, G. G. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3163–3166.
- [114] Anthony, J. E.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482–9483.
- [115] Cram, D. J.; Dalton, C. K.; Knox, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1088–1093.
- [116] Chen, Z.; Müller, P.; Swager, T. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 273–276.
- [117] Kaur, I.; Jia, W. L.; Kopreski, R. P.; Selvaraseh, S.; Dokmeci, M. R.; Pramanik, C.; McGruer, N. E.; Miller, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274–16286.
- [118] Griffith, O.; Anthoy, J.; Jones, A.; Lichtenberger, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 580–586.
- [119] Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Prostran, Z.; Gardner, S.; Ong, B. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 418–423.
- [120] Chun, D.; Cheng, Y.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8380–8385.
- [121] Purushotaman, B.; Parkin, S.; Anthony, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2060–2063.
- [122] Zhang, J.; Sarrafpur, S.; Haas, T. E.; Müller, P.; Thomas, S. W. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6182–6189.
- [123] Bula, R.; Fingerle, M.; Ruff, A.; Speiser, B.; Maichle-Mössmer, C.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11647–11650.
- [124] Reich, H. J.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3527–3533.
- [125] König, B.; Knieriem, B.; de Meijere, A. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1643–1650.
- [126] Chang, Y. J.; Watanabe, M.; Chou, P.-T.; Chow, T. J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 726–728.
- [127] Yang, Y.; Zhang, G.; Yu, C.; He, C.; Wang, J.; Chen, X.; Yao, J.; Liu, Z.; Zhang, D. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9939–9942.
- [128] Czerwieniec, R.; Kowalski, K.; Yersin, H. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9826–9830.
- [129] Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [130] Golden, J. H. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3741–3748.
- [131] Helgeson, R. C.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 509–515.
- [132] Wasserman, H. H.; Keehn, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2770–2772.
- [133] Gleiter, R.; Staub, K.; Irngartinger, H.; Oeser, T. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7644–7649.
- [134] Otterbach, A.; Musso, H. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 588–590.

- [135] Kaupp, G.; Zimmermann, I. *Angew. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 441–442.
- [136] Kaupp, G.; Zimmermann, I. *Angew. Chem.* **1976**, *14*, 482–484.
- [137] Kaupp, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 442–443.
- [138] Kaupp, G.; Teufel, E.; Hopf, H. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 232–234.
- [139] Bettinger, H. F.; Einholz, R.; Göttler, A.; Junge, M.; Sättele, M.-S.; Schnepf, A.; Schrenk, C.; Schundelmeier, S.; Speiser, B. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 853–860.
- [140] Junge, M. (2015). Beiträge zur Synthese von Acenophanen (Bachelorarbeit).
- [141] Barlier, V. S.; Schlenker, C. W.; Chin, S. W.; Thompson, M. E. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3754–3756.
- [142] Crouch, R. D. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5833–5871.
- [143] Morita, M.; Kishi, T.; Tanaka, M.; Tanaka, J.; Ferguson, J.; Sakata, Y.; Misumi, S.; Hayashi, T.; Mataga, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 3449–3457.
- [144] Froines, J. R.; Hagerman, P. J. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *4*, 135–138.
- [145] David Eaton, Sean Parkin, John Anthony CCDC 962667: Experimental Crystal Structure Determination, 2013.
- [146] Wolf, H.; Leusser, D.; Jørgensen, M. R. V.; Herbst-Irmer, R.; Chen, Y.-S.; Scheidt, E.-W.; Scherer, W.; Iversen, B. B.; Stalke, D. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7048–7053.
- [147] Fudickar, W.; Linker, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15071–15082.
- [148] Mueller, V.; Shao, F.; Baljovic, M.; Moradi, M.; Zhang, Y.; Jung, T.; Thompson, W. B.; King, B. T.; Zenobi, R.; Schlueter, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15262–15266.
- [149] Bublit, G.; Boxer, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3988–3992.
- [150] Fritzsche, M. *Compt. Rend.* **1867**, *64*, 1035–1037.
- [151] Qualizza, B. A.; Prasad, S.; Chiarelli, M. P.; Ciszak, J. W. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4495–4497.
- [152] Bailey, D.; William, V. E. *Tetr. Lett.* **2004**, *45*, 2511–2513.
- [153] Hong, Y., Chen, J.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2640–2643.
- [154] Negishi, E.; Takahashi, Tamotsu, Baba, Shigera, Van Horn, D. E.; Okukado, Nobuhsa *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2393–2401.
- [155] Andrew, T.; Jason, R. C.; Swager, T. M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5302–5305.
- [156] Bailey, D.; Murphy, J. N.; Williams, V. E. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 659–666.
- [157] Müller, S.; Webber, M. J.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18534–18537.

- [158] Herdman, C. A.; Devkota, L.; Lin, C.-M.; Niu, H.; Strecker, T. E.; Lopaz, R.; Liu, L.; George, C. S.; Tanpure, R. P.; Hamel, E.; Chaplin, D. J.; Mason, R. P.; Trawick, M. L.; Pinney, K. G. *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 7497–7520.
- [159] Bennet, E. L.; Lawrence, E. J.; Blagg, R. J.; Mullen, A. S.; MacMillan, F.; Ehlers, A. W.; Scott, D. J.; Sapsford, J. S.; Ashley, A. E.; Wildgoose, G. G.; Slootweg, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8362–8366.
- [160] Kravovsky, A.; Knochel P. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396–3399.
- [161] Chalk, A. J.; Hoodgeboom, T. J. *J. Organometal. Chem.* **1968**, *11*, 615–618.
- [162] Imamoto, T.; Kusumoto, T.; Tawarayama, Y.; Sugiura, Y.; Mita, T.; Hatanaka, Y.; Yokoyama, M. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3904–3912.
- [163] Liu, H.-J.; Shia, K.-S.; Shang, X.; Zhu, B.-Y. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3803–3830.
- [164] Halton, B.; Evans, D. A. C.; Warrenner, R. N. *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 1123–1156.
- [165] Brewer Science Inc., Organic polymeric antireflective coatings deposited by chemical vapor deposition, 30.08.2001, USA, WO 2001063358 A1.
- [166] Nishimura, J.; Yamada, N.; Horiuchi, Y.; Ueda, E.; Ohbayashi, A.; Oku, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 2035–2037.
- [167] Nishimura, J.; Ishida, Y.; Hashimoto, K.; Shimizu, Y.; Oku, A.; Yamashita, S. *Polym. J.* **1981**, *17*, 635–639.
- [168] Müller, J.; Brunnbauer, M.; Schmidt, M.; Zimmermann, A.; Terfort, A. *Synthesis* **2005**, *6*, 998–1004.
- [169] Lin, S.; Song, C.-X.; Cai, G.-X.; Wang, W.-H.; Shi, Z.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12901–12903.
- [170] Twibanire, J.-d'A. K.; Al-Mughaid, H.; Grindley, T. B. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9602–9609.
- [171] Taber, D. F.; Paquette, C. M.; Gu, P.; Tian, W. *J. Org. Chem.* **2013**, *79*, 9772–9780.
- [172] Ek, F.; Axelsson, O.; Wistrand, L.-G.; Frejd, T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6376–6381.
- [173] Wander, M.; Hausoul, P. J. C.; Sliedregt, L. A. J. M.; van Steen, B. J.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. K. *Organometallics* **2009**, *28*, 4406–4413.
- [174] Middleton, H.; Humphries, M. J.; Wilson, R. J. *PCT Int. Appl.* **2013**, WO/2013/093400.

- [175] Maegawa, Y.; Waki, M.; Umemoto, A.; Shimada, T.; Inagaki, S. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 5312–5318.
- [176] Yang, X.; Lui, D.; Miao, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6786–6790.
- [177] Nikanorov, V. A.; Kharitonov, V. G.; Yatsenko, E. V.; Krut'ko, D.P.; Galakhov, M. V.; Yakushin, S. O.; Mikul'shina, V. V.; Rozenberg, V. I.; Guryshchev, V. N.; Yur'ev, V. P.; Reutov, O. A. *Bull. Russ. Ac. Sci. Div. Chem. Sci.* **1992**, *8*, 1430–1434.
- [178] Gandeepan, P.; Rajamalli, P.; Cheng, C.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4308–4311.
- [179] Kitamura, C.; Naito, T.; Yoneda, A.; Kawase, T.; Komatsu, T. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 771–773.
- [180] Vandyck, K.; Matthys, B.; Van der Eycken, J. *Tetr. Lett.* **2005**, *46*, 75–78.
- [181] Chen, P.-S.; Chou, C.-H. *J. Chin. Chem. Soc.* **1992**, *39*, 251–255.
- [182] Lu, Y.; Lemal, D. M.; Janinski, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2440–2445.
- [183] Henckens, A.; Colladet, K.; Fourier, S.; Cleij, T. J.; Lutsen, L.; Gelan, J.; Vanderzande, D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 19–26.