

**Untersuchungen zur Synthese aromatisch anellierter  
Pyracene und Pyracylene**



**Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg**

vorgelegt von  
Johannes Auerswald

aus Sonneberg

Würzburg 2014



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

\_\_\_\_\_

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: \_\_\_\_\_

2. Gutachter: \_\_\_\_\_

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

\_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am

\_\_\_\_\_



**Dimidium facti, qui coepit, habet: sapere aude, incipe.**

Horaz, Epistulae 1,2,40.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2010 bis Juni 2014 am Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

Journalbeiträge:

P. Constantinidis, M. Lang, J. Herterich, I. Fischer, J. Auerswald, A. Krueger, „Electronic Spectroscopy of 1-Phenylethynyl-Naphthalene“, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2915-2921.

J. Auerswald, B. Engels, I. Fischer, T. Gerbich, J. Herterich, A. Krueger, M. Lang, H.-C. Schmitt, C. Schon, C. Walter, „The Electronic Structure of Pyracene: A Spectroscopic and Computational Study“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8151-8161.

Tagungsbeiträge:

J. Auerswald, A. Krueger, „On the way to preparative Stone-Wales rearrangements”, *Electronic Properties of Pi-Conjugated Materials II/ 2011 Würzburg, Deutschland.*

J. Auerswald, A. Krueger, „On the way to preparative Stone-Wales rearrangements” (**Poster 074**), *ORCHEM 2012 Weimar, Deutschland.*

J. Auerswald, A. Krueger, „On the way to preparative Stone-Wales rearrangements” (**Poster 19**), *Chem-SyStM 2012 Würzburg, Deutschland.*

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Anke Krüger für die Möglichkeit, diese Arbeit anfertigen zu können, die hilfreichen Anregungen und Interesse am Fortgang der Arbeiten, sowie die Möglichkeit eigene Ideen so frei umsetzen zu können.

Besonderer Dank geht ebenfalls an die Kooperationspartner Prof. Fischer und Prof. Engels und an Ihre Mitarbeiter Melanie Lang, Jörg Herterich, Katrin Fischer und Johannes Becker, möge noch das eine oder andere Ergebnis publiziert werden. Ebenfalls Danke ich allen Mitgliedern des GRK 1221 für die anregenden Diskussionen, die eine oder andere Chemikalie und Hilfe bei Messungen der besonderen Art. Dank gilt ebenfalls dem GRK für die finanzielle Unterstützung.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts, die mir im Verlauf dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite standen, möchte ich mich bedanken. Dies sind insbesondere Dr. Matthias Grüne und Elfriede Ruckdeschel aus der NMR-Abteilung, Dr. Michael Büchner und Fritz Dadrach aus der Massenspektroskopie, die Mitarbeiter der Elementaranalyse und der Chemikalienausgabe.

Für aufopferungsvolle Hilfe im Labor geht Dank an meine Praktikanten Annika Gackstatter, Matthias Kastner, Lucas Pason und Kilian Reus, sowie an meine Auszubildende Sophie Bender.

Besonderer Dank geht an alle Kollegen des Arbeitskreis Krüger, vor allem den „Ehemaligen“ Patrick Betz, Yvonne Kirchwehm, Daniel Lang, Thomas Meinhardt, und Thilo Waag, meinen „Leidensgenossen“ Peter Buschmann, Steffen Heyer, Rachel Knott, Andreas Muzha, Sarah Schweetberg, Stefan

Wachtler und natürlich auch an alle Anderen, Ihr wart stets gute Laborpartner bei denen auch der Spaß an der Arbeit und auch mal nach der Arbeit nicht zu kurz kam, allzeit bereit für Wissenschaft und Freundschaft.

Weiterhin danke ich meinen Freunden und Bundesbrüdern für die Unterstützung und vor allem den nötigen Ausgleich, wenn die Arbeit mal wieder zu viel wurde im Kopf.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, durch deren finanzielle und moralische Unterstützung mein Studium erst ermöglicht wurde. Ihr habt auch bei der Promotion ordentlich mitgefiebert.

Der größte Dank geht natürlich an meine Freundin Anne für alle Unterstützung, Geduld, leckeres Essen, Ihre Liebe und die nötige Ablenkung durch die kleinen und großen gemeinsamen Freuden.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Motivation</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Stone-Wales-Umlagerung und Defektstrukturen in Graphen</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>HAUPTTEIL</b>	<b>13</b>
<b>3.1</b>	<b>Retrosynthetische Analyse</b>	<b>13</b>
<b>3.2</b>	<b>Synthese von Pyracen (16) und Pyracylen (7)</b>	<b>17</b>
<b>3.3</b>	<b>Zur Synthese des Dicyclopenta[fg,op]tetracen (10)</b>	<b>34</b>
<b>3.4</b>	<b>Synthese arylsubstituierter Pyracene und ihr Verhalten in Scholl-Reaktionen</b>	<b>57</b>
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>75</b>
<b>5</b>	<b>SUMMARY AND OUTLOOK</b>	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>95</b>
<b>6.1</b>	<b>Allgemeine Arbeits- und Messtechniken</b>	<b>95</b>
<b>6.2</b>	<b>Synthese von Pyracen (16)</b>	<b>101</b>
<b>6.3</b>	<b>Synthese von Pyracylen (7)</b>	<b>110</b>

<b>6.4</b>	<b>Synthese von 1,2,7,8-Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (18)</b>	<b>122</b>
<b>6.5</b>	<b>Versuche zur Oxidation von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]- tetracen (18)</b>	<b>142</b>
<b>6.6</b>	<b>Synthese tetraarylsubstituierter Pyracene und ihr Verhalten in Scholl-Reaktionen und Photocyclisierungen</b>	<b>146</b>
<b>6.7</b>	<b>Synthese der Scholl-Reaktionsprodukte biarylsubstituierter Pyracene und ihrer Vorläuferverbindungen</b>	<b>162</b>
<b>6.8</b>	<b>Weitere Synthesen</b>	<b>179</b>
<b>7</b>	<b>LITERATUR- UND ANMERKUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>184</b>
<b>8</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>194</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG</b>	<b>196</b>





---

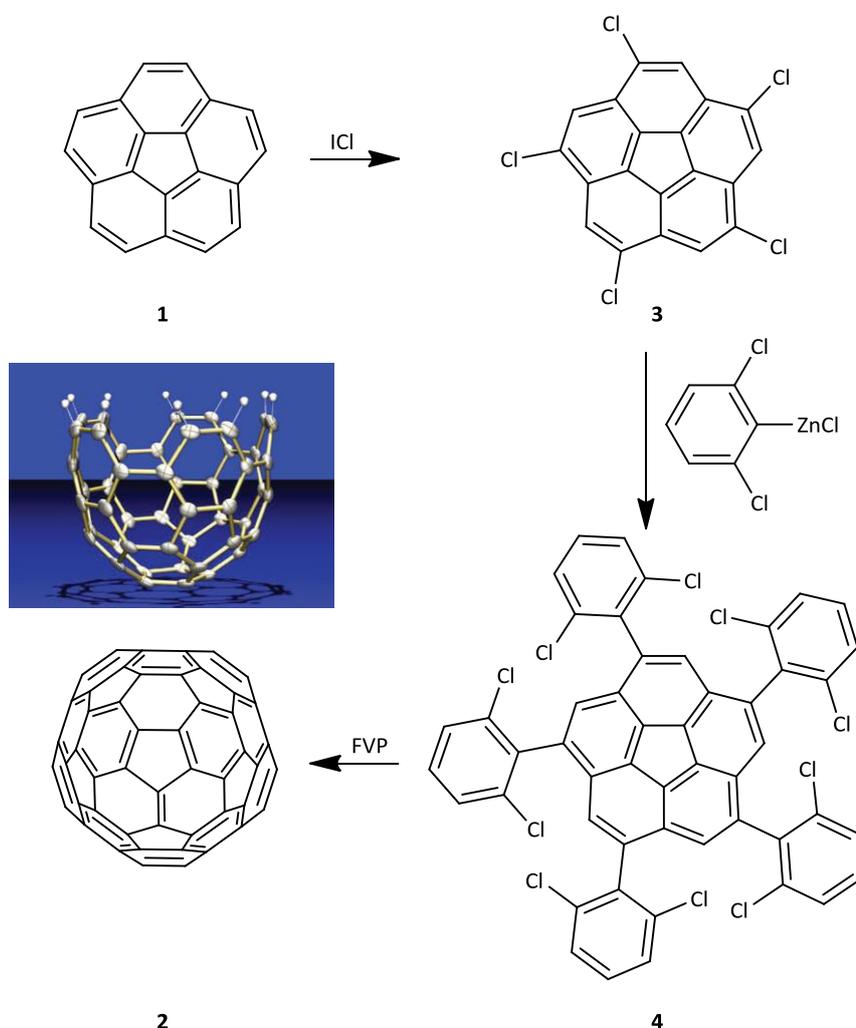
# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Mit der Entdeckung der - durch OSAWA schon 1970 vorhergesagten - Fullerene im Jahre 1985 durch KROTO, HEATH, O'BRIEN, CURL und SMALLEY brach eine neue Zeitrechnung in der organischen und physikalischen Chemie an.<sup>[1,2]</sup> Das lange Zeit sehr überschaubare Phasendiagramm des Kohlenstoffs mit seinen Modifikationen Diamant, Graphit und flüssigem und gasförmigen Kohlenstoff hat sich insbesondere in den letzten drei Dekaden radikal verändert. Die Untersuchung der neuen interessanten Kohlenstoffmodifikationen wie Fullerenen, kugelförmigen geschlossenen Kohlenstoffkäfigen, Graphen als eine einzelne sechseckig-wabenförmige Kohlenstofflage und Kohlenstoffnanoröhren [engl. *carbon nano tube(s)* – CNT(s)] als aufgerollte Graphenlage, haben ein völlig neues Kapitel der Chemie eröffnet. Ihre einzigartigen Eigenschaften machen sie interessant für eine Vielzahl an (potentiellen) Anwendungen und erfreuen sich intensiver Investigation. Die Fantasie wird, zum Beispiel durch die enorme Zugfestigkeit von bis zu über 100 GPa der CNTs, angeregt, um diese als mögliches Ausgangsmaterial für den Bau eines Weltraumfahrtstuhls zu verwenden.<sup>[3]</sup> Realistischere Anwendungsmöglichkeiten verspricht die elektrische und thermische Leitfähigkeit in Graphen und CNTs, die unerreicht im Vergleich mit andern organischen und anorganischen Materialien ist. Es ist von einem quasi ballistischen Leitungsprozess auszugehen.<sup>[4]</sup> Die Verwendung in Batterien, Superkondensatoren, Solarzellen, Displays, Lack, Garn und selbst als wasserdurchlässige Membran wird diskutiert und zum Teil schon verwendet.<sup>[5]</sup> Medizinische Anwendungen wird ebenso untersucht.<sup>[6]</sup> Fullerene finden bereits Verwendung als Elektronenakzeptor in organischen Solarzellen oder Transistoren.<sup>[7]</sup> Die Nutzung in elektrischen und elektronischen Bauteilen

ist von besonderer Bedeutung, seitdem klassische Metalloxid-Halbleiter an ihre Grenzen kommen. Die Transistoren auf einem Siliziumwafer sind nicht beliebig verkleinerbar. So wird die Verwendung von Graphen oder CNTs, neben z. B. Spintronics, als mögliche Kandidaten für neue Materialien der nächsten Generation an Elektronik gehandelt.<sup>[8]</sup> Die Darstellung maßgeschneiderter Graphene und CNTs mit definierten Strukturen und Eigenschaften ist daher von essentieller Bedeutung. Hierfür sind zwei Ansätze gebräuchlich. Der *Top-Down*-Ansatz versucht, durch Zerkleinerung und Aufreinigung bekannter „größerer“ Strukturen zu gewünschten Materialien/Verbindungen zu gelangen. Als Beispiel sei hier die Exfoliation und Dispergierung von Graphit in Graphenflocken bzw. Bündeln von CNTs in einzelne Röhren mittels Detergentien zu nennen.<sup>[9]</sup> Auch chemische Umsetzung von Graphenoxid zu Graphen fällt in diesen Bereich.<sup>[10]</sup> Diese Methoden bringen allerdings den Nachteil mit, dass eine mangelnde Kontrolle über die erhaltenen Produktspezies besteht – es werden Gemische erhalten und nur durchschnittliche Eigenschaften der Substanzen gemessen. Dies kann sich für viele potentielle Anwendungen als nicht ausreichend erweisen. Die für einen Chemiker typische Vorgehensweise besteht im *Bottom-Up*-Ansatz. Neben chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) besteht die Möglichkeit, durch Synthese geeigneter Vorläufermoleküle die gesuchten neuen Kohlenstoffmaterialien in definierter Form zu erhalten.<sup>[11]</sup> Beispiele neuerer Arbeiten, die diesen Ansatz verfolgen, sind die Versuche die Endkappen von CNTs zu synthetisieren und gezielt zu verlängern. Ein erster Erfolg gelang der Arbeitsgruppe um SCOTT durch die Darstellung einer [5,5]Endkappe.<sup>[12]</sup> Dafür wurde Corannulen **1** chloriert, um anschließend mit einer Negishi-Kupplung Aryl-Seitengruppen einzuführen. In einer abschließenden *Flash-Vacuum-Pyrolyse* (FVP) wird die geschlossene Hemisphäre **2** erhalten (Abbildung 1.1). Eine Verlängerung der Halbkugel **2** mit Hilfe einer repetitiven Diels-Alder-Reaktion mit Nitroethen gelang leider nicht.

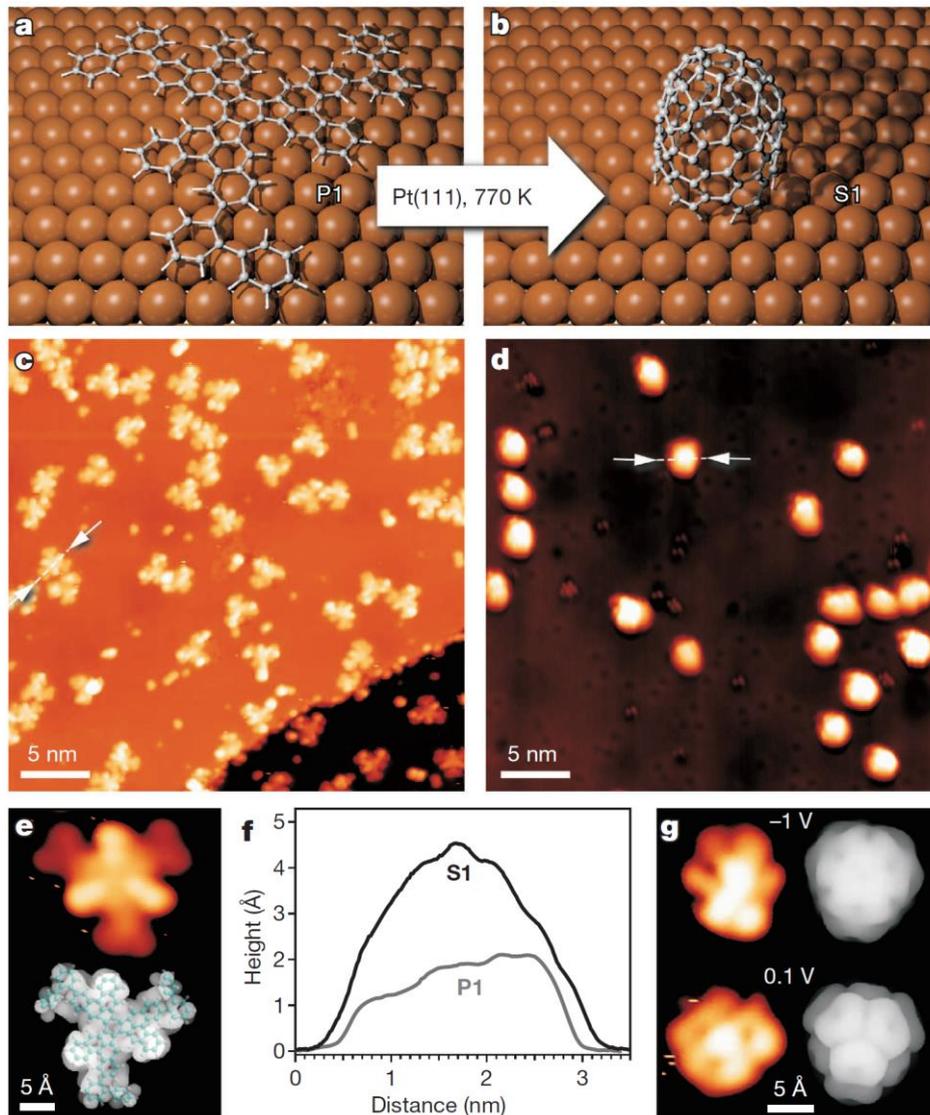
Obwohl prinzipiell die Erweiterung planarer, polycyclischer, aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) wie Bisanthen auf diese Weise möglich ist, beeinflusst die Krümmung der Hemisphäre **2** die Reaktivität zu stark.



**Abbildung 1.1:** Synthese einer Kohlenstoffhalbkugel nach SCOTT *et al.*<sup>[12]</sup>; 3D-Bild aus gleicher Lit.<sup>[12]</sup> mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society* ©2014

In einer neueren Arbeit von AMSHAROV *et al.* gelang die Synthese eines anderen Vorläufers auf Basis eines trimerisierten Benz[*a*]acephenanthrylenderivats. Die Synthese der zugehörigen Hemisphäre durch thermische Behandlung vollzog sich allerdings nur auf einer Platinoberfläche. Dafür konnte eine Verlängerung

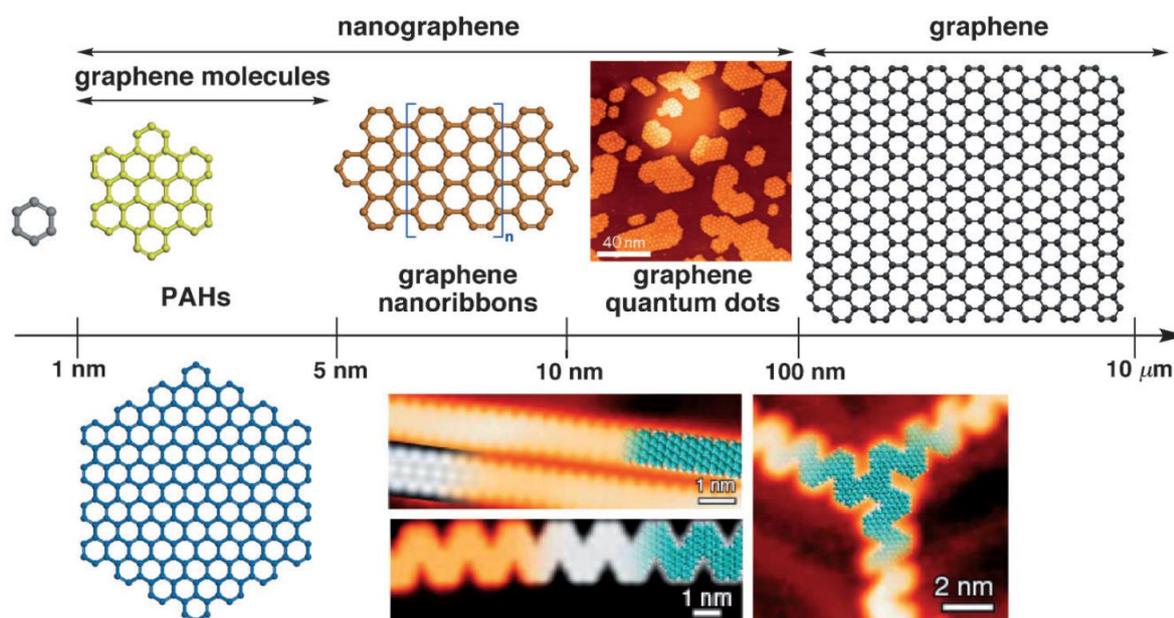
der CNTs durch Zufuhr mit Ethanol um bis zu 2 nm gezeigt werden (Abbildung 1.2).<sup>[13]</sup>



**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung der Bildung einer CNT-Endkappe aus einem Precursor, sowie STM-Aufnahmen vor und nach thermischer Behandlung des Precursors (Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd.: Nature aus Lit.<sup>[13]</sup>, ©2014)

Neben der Darstellung bestimmter CNTs ist auch die Synthese definierter Nanographene vorangekommen, wobei besonders die Arbeiten von MÜLLEN richtungsweisend waren.<sup>[14]</sup> Die Synthese solcher Nanographene erfolgt meist durch Kreuzkupplungsreaktion verschiedener Aromaten. Auch die Nutzung von

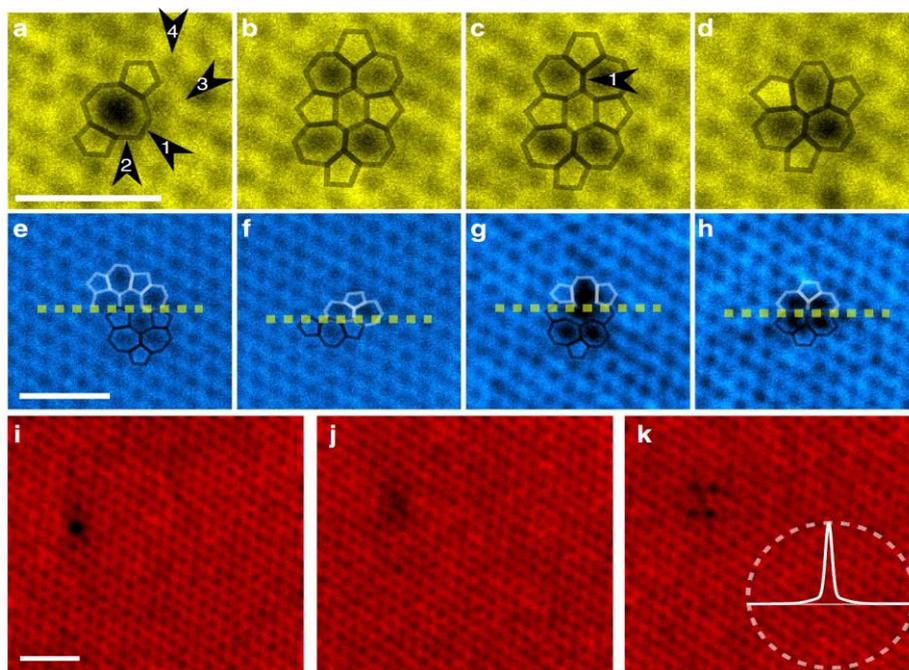
Diels-Alder-Reaktionen wird häufig angewandt. Dabei werden meist Alkine mit arylsubstituierten Cyclopentadienonen umgesetzt, im Anschluss Kohlenmonoxid durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion abgespalten, und so die aromatische Struktur wieder regeneriert.<sup>[15,16]</sup> Abschließend wird mittels Scholl-Reaktion, Photocyclisierung oder thermischer Behandlung das Nanographen erhalten.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 1.3:** Größenvergleich synthetisierter Nanographene und Graphen inklusive STM-Bildern (Abbildung mit freundlicher Genehmigung von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Copyright ©2012 aus Lit.<sup>[18]</sup>)

Bisher sind fast nur Nanographene mit regelmäßiger und besonders stabiler Sechsring-Wabenstruktur bekannt. Es ist aber zu beachten, dass einzelne Fünfring-Strukturen zur Krümmung aus der Ebene führen, sofern keine offenen Valenzen (*dangling bonds*) vorliegen sollen. Ebenso können aber auch 1D- oder 2D-Defekte vorliegen. Ersteres wäre eine lineare Abfolge entlang einer vorgegebenen Achse, letzteres zum Beispiel eine Azupyren-Struktur, also eine doppelte Fünfring-Siebenring-Struktur, an Stelle eines Pyrens.<sup>[19]</sup> Ein Beispiel für einen 3D-Strukturdefekt wäre ein eingebetteter Triquinacendefekt.<sup>[20]</sup>

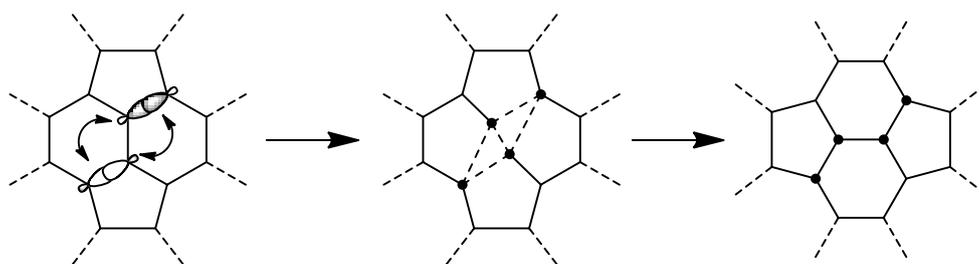
Die Synthese einer solchen eingebetteten Defektstruktur stellt eine besondere Herausforderung dar. Ebenso ist die Untersuchung dieser insofern auch interessant, als dass solche Defekte entscheidend für die Eigenschaften des Nanographens sind. Eine neue Arbeit von KOTAKOSKI *et al.* zeigt eine solche Defektstruktur in einer Graphenschicht. Dabei „wandert“ die Struktur unter Einfluss des Elektronenstrahls (Abbildung 1.4).<sup>[21]</sup> Die gezielte Synthese solcher Strukturen und die Untersuchung der Umlagerung zwischen verschiedenen Defekten tragen zum Verständnis ihrer Eigenschaften und Anwendung bei. Die Stone-Wales-Umlagerung kann dabei von Bedeutung sein und soll im Folgenden ebenfalls näher beleuchtet werden.



**Abbildung 1.4:** Elektronenmikroskopische Aufnahme von Punkt-Defekten in Graphen und deren „Wanderung“ unter einem 60 kV Elektronenstrahl (Abbildung mit Genehmigung von *Macmillan Publishers Ltd.: Nature Commun.* aus Lit.<sup>[21]</sup>, ©2014)

## 1.2 Stone-Wales-Umlagerung und Defektstrukturen in Graphen

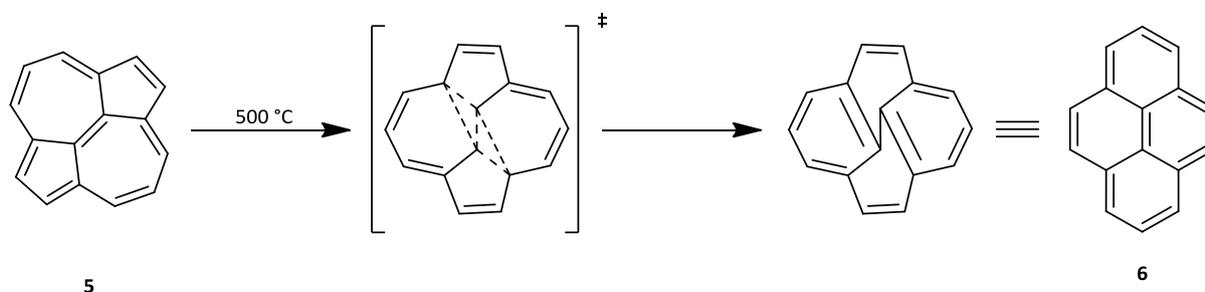
Die beiden Forscher STONE und WALES haben im Jahre 1986, kurz nach der Entdeckung der Fullerene, eine Kohlenstoffgerüstumlagerung propagiert, die zum Vertauschen der Fünf- und Sechsringstrukturen in Fulleren  $C_{60}$  führt (Abbildung 1.5).<sup>[22]</sup> Dadurch scheint es möglich, zu erklären, warum nur das hochsymmetrische  $C_{60}$  mit Ikosaedersymmetrie bei den klassischen Fulleren-synthesen – im Lichtbogen, Laserablation oder im Ruß aus unvollständiger Verbrennung – gefunden wird, aber keines der anderen geschlossenschaligen Isomere.



**Abbildung 1.5:** Postulierte Stone-Wales-Umlagerung in  $C_{60}$  nach der originalen Publikation der Autoren<sup>[22]</sup>; Auf die Darstellung der  $\pi$ -Elektronen wurden aus Übersichtsgründen verzichtet.

Viele Publikationen verweisen heute auf den so genannten Stone-Wales-Defekt. Gemeint ist eine Azupyreneinheit, eingebettet in Graphen oder eine CNT. Diese 5-7-7-5-Ringstruktur ist ein wichtiger Untersuchungsgegenstand für die Eigenschaften von Graphen, was zum Beispiel Leitfähigkeit und Zugbelastung betrifft.<sup>[23]</sup> Nach einer aktuellen Publikation von MONTHIEUX und CHARLIER sollten diese Defekte nach ihrem ursprünglichen Postulator DIENES-Defekte genannt werden.<sup>[24]</sup> Der Begriff Stone-Wales-Defekt bzw. (Dienes)-Stone-Wales-Umlagerung soll nur noch auf Pycylenstrukturen und die Umlagerungen von Kohlenstoffbindungen zwischen vier zusammenhängenden

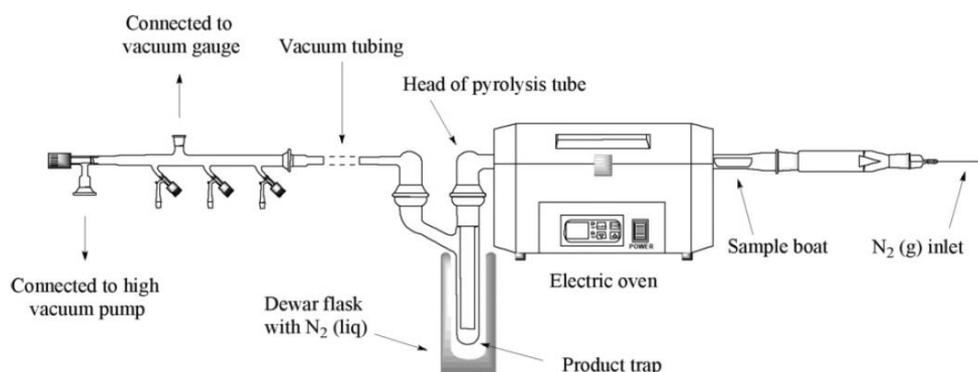
Ringstrukturen verwendet werden.<sup>[25]</sup> Ein bekanntes Beispiel, bei dem eine solche Umlagerung schon an einem molekularen System untersucht wurde, ist die thermische Umlagerung von Azupyren **5** in Pyren **6**.<sup>[26,27]</sup>



**Abbildung 1.6:** Umlagerung von Azupyren **5** in Pyren **6** nach ANDERSON<sup>[27]</sup>

Analog zu dieser Umlagerung wurde die (Dienes)-Stone-Wales-Umlagerung von Pyracenstrukturen hauptsächlich theoretisch untersucht. Eine Arbeit von Scott mit Isotopen-markiertem Pyracen **7** konnte kein Vertauschen der Ringstrukturen nach einer *Flash-Vacuum-Pyrolyse* (FVP) feststellen.<sup>[28]</sup> Dabei wird eine Verbindung im Vakuum verdampft beziehungsweise sublimiert und durch ein heißes Ofenrohr geleitet, um anschließend in einer tiefkalten Kühlfalle aufgefangen zu werden (Abbildung 1.7). Die mittlere freie Weglänge liegt dabei im Bereich von Zentimetern, so dass ein Energieeintrag auf die Moleküle nur durch Stöße mit der Wand geschieht. Dabei treten vor allem intramolekulare Reaktion, Umlagerungen und Abspaltungsreaktion auf. Die Technik wurde ausgiebig genutzt, um zum Beispiel Fullerenfragmente und Corannulenderivate zu generieren.<sup>[29]</sup> Auch einige weitere Arbeiten von HAWKINS und SCOTT deuten auf eine zu hohe Aktivierungsenergie für die Umlagerung an, so dass diese nicht bei FVP bis 1250°C auftreten.<sup>[29,30]</sup> Es gibt des Weiteren zahlreiche theoretische Arbeiten, die sich mit der Stone-Wales-

Umlagerung beschäftigen. Die Aktivierungsenergie der konzertierten Umlagerung innerhalb des Pyracylengerüsts wurde dabei mit 164.6 kcal/mol



**Abbildung 1.7:** Schematische Darstellung einer FVP-Anlage; Abbildung aus Lit.<sup>[29]</sup>; mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society* © 2014

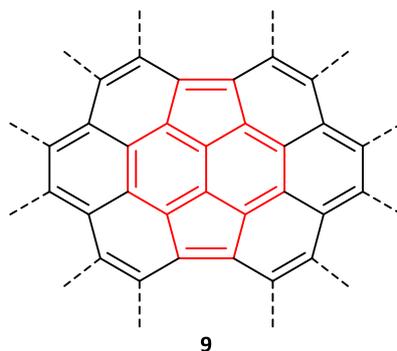
berechnet und liegt damit zu hoch für eine thermische Anregung. Gleichzeitig wurde für eine Variante mit einer durch ein Kohlenstoffradikal katalysierten Reaktion eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie von 58.5 kcal/mol berechnet.<sup>[31]</sup> Die gleiche Tendenz bei der Katalyse der Umlagerung durch Wasserstoff, Stickstoff oder Cyanid zeigen weitere theoretische Untersuchungen.<sup>[32,33,34]</sup> Auch zur Erleichterung von Dienes-Stone-Wales-Umlagerungen in Graphen wird die Katalyse und „Schmierung“ [sic!] durch Wasserstoff und Hydroxy-Funktionen theoretisch vorhergesagt.<sup>[35]</sup> Auch die Erleichterung der Umlagerung durch Fremdatome wie Bor oder endohedrale Metalle wurde theoretisch vorhergesagt.<sup>[36,37]</sup> Auch wurden für die Stone-Wales-Umlagerung in chlorierten und hydrierten Fullerenen erniedrigte Aktivierungsenergien vorhergesagt.<sup>[38,39,40,41]</sup> Theoretische Untersuchungen zeigen, auch am Beispiel des Cyclopenta[fg]aceanthrylens (**8**), dass eine Erhöhung der Anzahl an CLAR-Aromaten im Molekül zu einer Stabilisierung des Systems nach einer Umlagerung führt.<sup>[42]</sup> Die Bedeutung der Stone-Wales-Umlagerung innerhalb der Fullerenensynthese wurde auch durch molekulardynamische Berechnungen untersucht.<sup>[43,44]</sup> Insgesamt bleibt die

Beteiligung des Stone-Wales-Umlagerung bei der Fullersynthese, insbesondere bei der katalytischen Variante, eine wichtige Möglichkeit, die perfekte Symmetrie dieser Kohlenstoffsphären zu erklären. Ein praktischer Nachweis anhand eines molekularen Systems steht aber noch aus. Insbesondere die neueren Arbeiten von KOTAKOSKI *et al.* und der Beobachtung der Defektwanderung in Graphen im Elektronenmikroskop lassen auf den Nachweis unter speziellen Bedingungen hoffen.<sup>[21,45]</sup> Aber nicht nur die Stone-Wales-Umlagerung ist interessant, sondern der Einbau von Defektstrukturen kann Graphen auf molekularer Ebene modifizieren, um so gewünschte Eigenschaften zu erzeugen. Die Arbeiten von BATZILL *et al.* zeigen, dass durch den Einbau eines linearen, von Fünfringen gebildeten, Defekts eine Krümmung aus der Ebene erfolgt und dadurch die Bandstruktur des Graphens so verändert wird, dass eine metallische Leitstruktur entsteht.<sup>[46]</sup> Eine Steuerung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Graphen mittels Defektstrukturen ist so prinzipiell möglich. Auch die chemische Reaktivität ändert sich durch den Einbau von Fünfringen. Analog zu Fulleren  $C_{60}$  führt die Krümmung zu reaktiveren Doppelbindungen (bei Fullerenen dominiert die Addition an [6,6]-Bindungen im Vergleich zu [6,5]-Bindungen), was sich durch alternierende Bindungslängen bemerkbar macht. Dadurch ist eine Steuerung des Reaktionsverhaltens vielleicht zugänglich.<sup>[19]</sup> Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese molekularer Modellsysteme zum genauen Verständnis ihres Einflusses auf Graphen von großer Wichtigkeit ist.

---

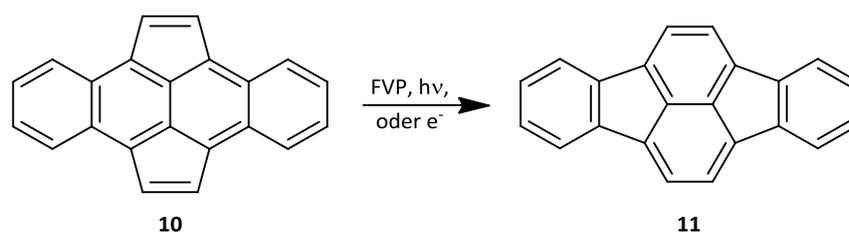
## 2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese eines molekularen Modellsystems für einen Stone-Wales-Defekt in Graphen. Durch die doppelte Fünfring-Sechsring-Struktur in Form des Pycacylens **7**, eingebettet in eine Graphenlage, wird eine Verzerrung der Wabenstruktur des Graphens verursacht. Die entstehende Spannung durch die Fünfringe führt zur Krümmung der Defektstruktur aus der planaren Graphenschicht, sofern keine Siebenringe zum Ausgleich integriert werden. Die sich dadurch ändernden Eigenschaften des Graphens sind von besonderem Interesse für das Studium der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von normalem und verzerrtem Graphen. Für die genauere Untersuchung ist es daher von großem Vorteil ein molekulares Modellsystem zu benutzen. Zum einen kann man gezielt die Defektstruktur generieren, die man untersuchen möchte, zum anderen lassen sich Methoden aus der klassischen organischen und physikalischen Chemie wie Röntgenstrukturanalyse, Elektronen- und Kernspinresonanz verwenden, die nicht auf Oberflächen wie einer Graphenlage funktionieren. Die Eigenschaften sollten so für das Studium in Lösung oder in der Gasphase zugänglich sein.



**Abbildung 2.1:** In einen Graphenausschnitt eingebetteter Stone-Wales-Defekt (rot)

Es bietet sich auch an, das so generierte Modellsystem auf eine mögliche Stone-Wales-Umlagerung zu untersuchen. Dafür eignet sich ein Kohlenwasserstoff, der durch Umlagerung seines Kohlenstoffgerüsts eine Stabilisierung erfährt. Dies lässt sich zum Beispiel durch die höhere Anzahl an benzoiden Subsystemen nach der bewährten Theorie von CLAR abschätzen.<sup>[47]</sup> Ein solch geeignetes Testsystem könnte das Dicyclopenta[fg,op]tetracens/Bisbenzo[d,j]pyracynen (**10**) darstellen, welches es zu synthetisieren gilt. Damit ließe sich im Anschluss auch die Umlagerung in das bekannte Indeno[1,2,3-cd]fluoranthren (**11**) mittels Elektronenbeschuss, Strahlung oder thermischer Anregung untersuchen.



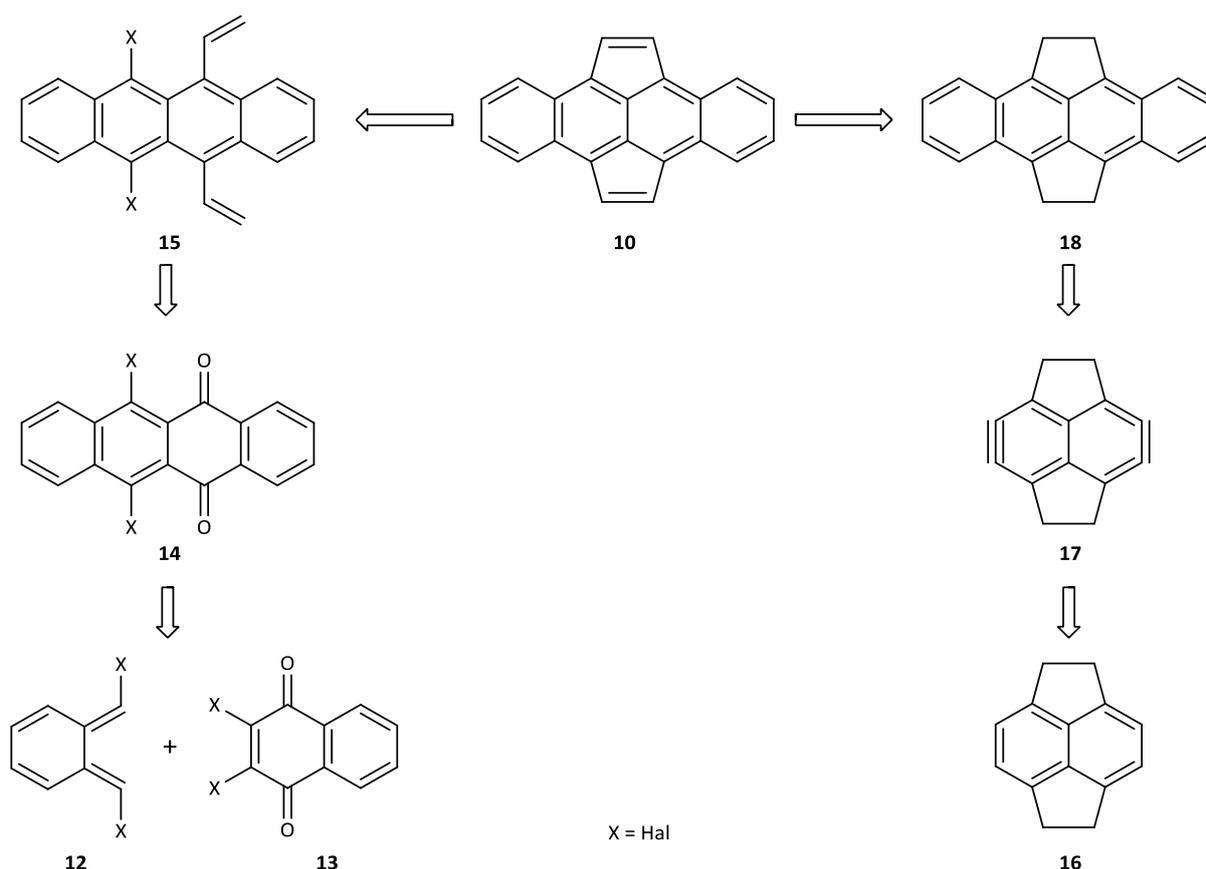
**Abbildung 2.2:** Geeignetes Modellsystem für die Untersuchung der Stone-Wales Umlagerung

Dieses kleine, doppelt anellierte Pyracynen kann dann als Ausgangspunkt für weitere synthetische Arbeiten, die die Einbettung eines solchen Stone-Wales-Defekts in ein definiertes Nanographen zum Ziel haben, dienen. Modellsysteme dieser Art bieten auch eine Möglichkeit für die *bottom-up* Synthese von CNTs bzw. ihrer Endkappen (siehe Abbildung 1.2). Die organisch-synthetischen Herausforderungen stehen dabei im Vordergrund und werden im Folgenden näher diskutiert.

### 3 Hauptteil

#### 3.1 Retrosynthetische Analyse

Für die Synthese der in Abbildung 2.2 dargestellten Modellverbindung **10** bieten sich zwei verschiedene Retrosyntheserouten an. Zum einen lässt sich die klassische Route zur Synthese von Tetracenen beschreiten, die auf einer Diels-Alder-Reaktion zwischen einem *ortho*-Chinodimethan **12** mit Naphtho-chinon **13** basiert. Das entstandene Tetracendion **14** wird vinyliert und im Anschluss dann die beiden Fünfringe durch eine Kreuzkupplung geschlossen.



**Abbildung 3.1:** Retrosynthetische Analyse zum Dicyclopentatetracen: Synthesen über Tetracendion **14** (links) und über Arin **17** (rechts)

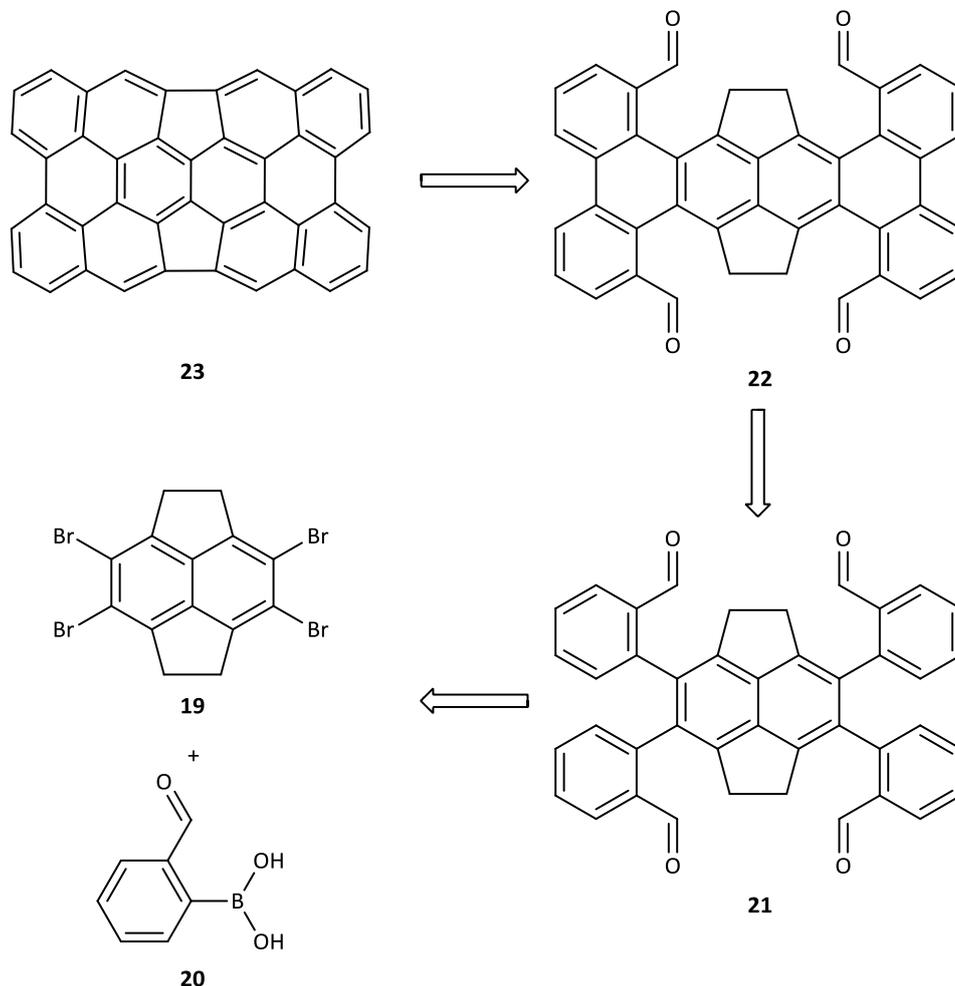
Zum anderen bietet sich eine Erweiterung des bekannten Pyracen-Grundgerüsts an. Dabei kann eine bekannte Sequenz zur Annelierung von Aromaten über ein Bissarin **17** als entscheidendes Synton benutzt werden. Im Anschluss werden die Fünfringe des Pyracenkerns vom aliphatischen Tetracen **18** zum Olefin oxidiert.

Beide Synthesewege besitzen Vor- und Nachteile. Die Route über das Tetracendion **14** besitzt den Vorteil der kürzeren Synthese und der käuflichen Edukte. Es wurde jedoch bisher noch nie eine Heck-Reaktion mit Vinylgruppen an einem Tetracen oder ähnlichen Systemen durchgeführt. Die entscheidende Cyclisierungsreaktion findet bei dieser Syntheseroute erst im letzten Schritt der Sequenz statt, so dass der entscheidende Schritt die letzte und kritische Hürde ist. Die Literatur jedoch gibt einen positiven Ausblick auf die Möglichkeit, dass dies zum Erfolg führen kann. Zum einen sind intramolekulare Palladium-katalysierte Heck-Cyclisierungen ein gut untersuchtes Forschungsgebiet.<sup>[48]</sup> Zum anderen sind Fünfringcyclisierungen zwischen *peri*-Positionen substituierter Aromaten durch die Arbeiten von *Smet* und *Dehaen* bekannt, die zeigen, dass mit einer Aryl- oder Thiophen- anstatt einer Vinylseitengruppe solche Ringstrukturen generierbar sind.<sup>[49,50]</sup>

Der zweite Weg führt über das Bissarin **17** als zentrales Synton. Solche Arine lassen sich aus verschiedenen Vorläufern generieren.<sup>[51]</sup> Sie werden aufgrund ihrer Instabilität *in situ* dargestellt und direkt umgesetzt. Als Vorläufer eignet sich zum Beispiel 3,4,7,8-Tetrabrompyracen (**19**), das durch erschöpfende aromatische Bromierung von Pyracen (**16**) zugänglich ist. Dieses wird dann mit Hilfe von *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) oder Phenyllithium (PhLi) zum gewünschten Arin umgesetzt. Anschließend wird durch Reaktion mit einem geeigneten Dien wie Furan oder ein *N*-Alkylpyrrol das Arin abgefangen. Im Anschluss wird das erhaltene Addukt noch zum Aromaten reduziert. Insgesamt lassen sich etliche Literaturbeispiele für diese altbekannte Synthese von Tetracenen anhand

dieser Methode finden und es sei auf die Darstellung von Octamethyltetracen und „verdrilltem“ Pentacen als Beispiele für diese Sequenz verwiesen.<sup>[52,53]</sup> Im Anschluss muss noch eine Oxidation der Seitengruppen mittels Chloranil oder anderer Chinone erfolgen, wie es zum Beispiel bei der Darstellung von Acenaphthylen aus Acenaphthen der Fall ist.<sup>[54]</sup> Großer Nachteil dieser Route ist die Unkäuflichkeit des Pyracens (**16**) selbst. Hier muss zunächst dessen Synthese durchgeführt werden. Hierfür sind jedoch diverse Literaturvorschriften bekannt und Teile der Reaktionssequenz wurden schon optimiert.<sup>[55,56,57,58]</sup> Ist einmal das 3,4,7,8-Tetrabromopyracen (**19**) synthetisiert, kann auch die Einbettung des Pyracengrundgerüsts in größere Kohlenwasserstoffgerüste durch Kreuzkupplungsreaktionen untersucht werden. Abbildung 3.2 zeigt einen möglichen Weg, der zunächst mittels Suzuki-Kupplung Arylgruppen einführt. Durch die anschließende Scholl-Reaktion kann dann eine Biarylkupplung durchgeführt werden, was zu einer Planarisierung des Systems führt. Anschließend wird durch geeignete Wahl der funktionellen Gruppen der Arylsubstituenten eine Kondensation durchgeführt, zum Beispiel basierend auf dem mit Aldehydgruppen funktionalisierten Aromaten **22**. Die breite Anwendbarkeit der Suzuki-Reaktion in der Literatur verspricht auch hier gute Ausbeuten, obwohl die Reaktion in einer Synthesestufe vier Mal ablaufen muss.<sup>[59]</sup> Die Scholl-Reaktion ist dagegen noch nicht vollständig verstanden. Nichtsdestotrotz sind zahlreiche Literaturstellen für ihre Anwendung bekannt.<sup>[60]</sup> Für den letzten Syntheseschritt bietet sich eine klassische Aldol-artige Kondensationsreaktion an. Das heißt, eine nicht-nucleophile Base deprotoniert in Benzylposition zum Pyracenkern und das so generierte Kohlenstoffnucleophil greift intramolekular die benachbarte Aldehyd-Funktionalität an. Bei anschließender Aufarbeitung kommt es entweder zur spontanen Dehydratation oder die Hydroxyfunktionen werden zunächst in

Abgangsgruppen umgewandelt, um durch Eliminierung zum reinen Kohlenwasserstoff zu gelangen.

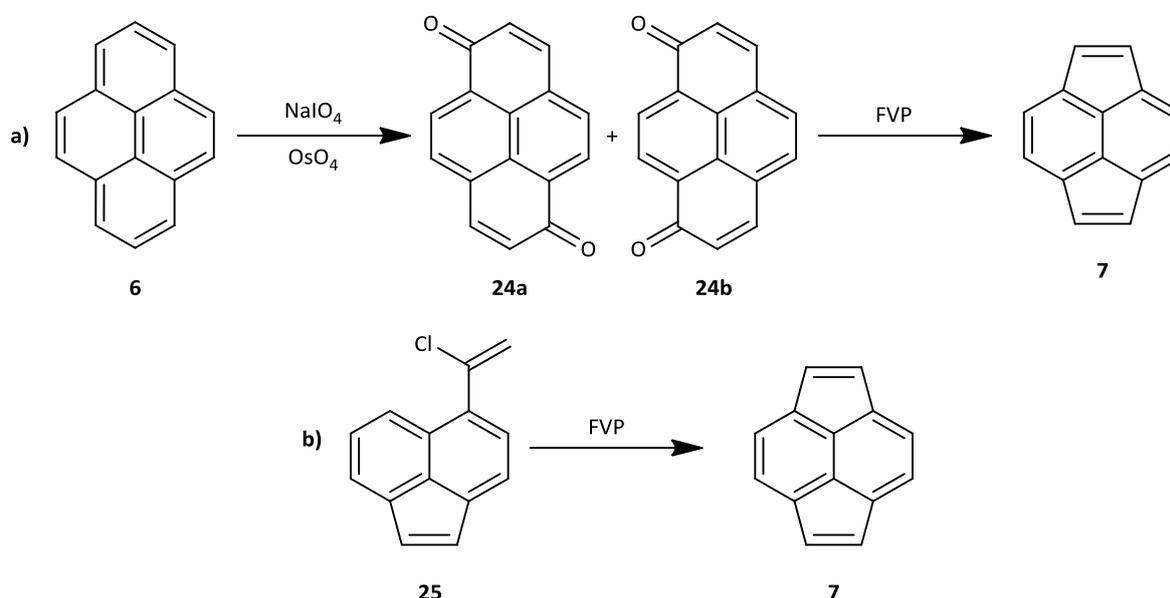


**Abbildung 3.2:** Retrosynthetische Analyse eines Modellsystems für defekthaltiges Graphen

Durch die Einführung von Seitengruppen erst auf der Stufe des Pyracens sind eine große Anzahl an Verbindungen zugänglich, ohne jedes Mal von neuem beginnen zu müssen. Im Folgenden werden daher beide Syntheserouten beschriftet und die Ergebnisse beschrieben und diskutiert.

### 3.2 Synthese von Pyracen (16) und Pyracylen (7)

Die Darstellung von Pyracen (**16**) als zentrales Molekül zur Synthese von Graphenausschnitten ist von großer Bedeutung, so dass eine Evaluierung und Optimierung der in der Literatur beschriebenen Synthesewege sinnvoll erscheint. Dies ist entweder über eine längere Sequenz nach TROST zugänglich oder durch FVP eines Gemisches von Pyren-1,6-dion (**24a**) und Pyren-1,8-dion (**24b**), gefolgt von einer katalytischen Hydrierung des erhaltenen Pyracylens (**7**).<sup>[58]</sup> Obwohl diese beiden Dione **24a/b** einfach durch die Oxidation des käuflichen Pyrens **6** zugänglich sind, ist die Methode der FVP nicht sehr effizient und liefert Pyracylen (**7**) nur im Milligramm-Bereich.<sup>[61]</sup> Auch die Nutzung von 5-(1-Chlorvinyl)acenaphthylen (**25**) nach JENNESKENS *et al.* nutzt die FVP und zeigt die gleiche Problematik.<sup>[62]</sup>

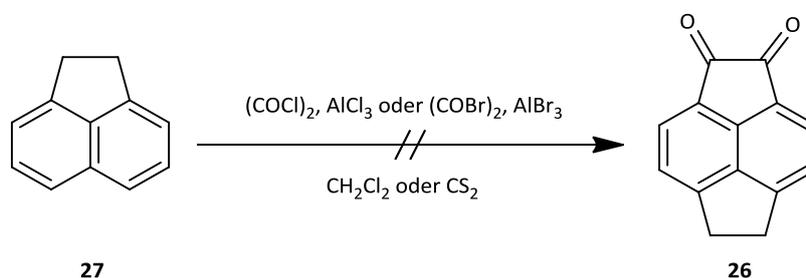


**Abbildung 3.3:** Synthese von Pyracylen (**7**) nach a) SCHADEN und b) JENNESKENS *et al.*<sup>[61,62]</sup>

Ein weiterer Zugang zu Pyracen (**16**) stellt die Darstellung des Pyracen-1,2-dion (**26**) durch doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Acenaphthen (**27**) mit

Oxalsäurechlorid oder -bromid und Aluminiumchlorid oder -bromid als Lewis-Säure dar. Diese kann durch Clemensen- oder, wegen besserer Ausbeuten, Wolff-Kishner-Reduktion zum Pyracen (**16**) umgesetzt werden.<sup>[63]</sup> Die Darstellung dieser Verbindung gelang jedoch nicht. Die Literaturlausbeute der Reaktion betrug nur maximal 17% und war ohne Angabe von Gründen als stark schwankend beschrieben.<sup>[64,65]</sup>

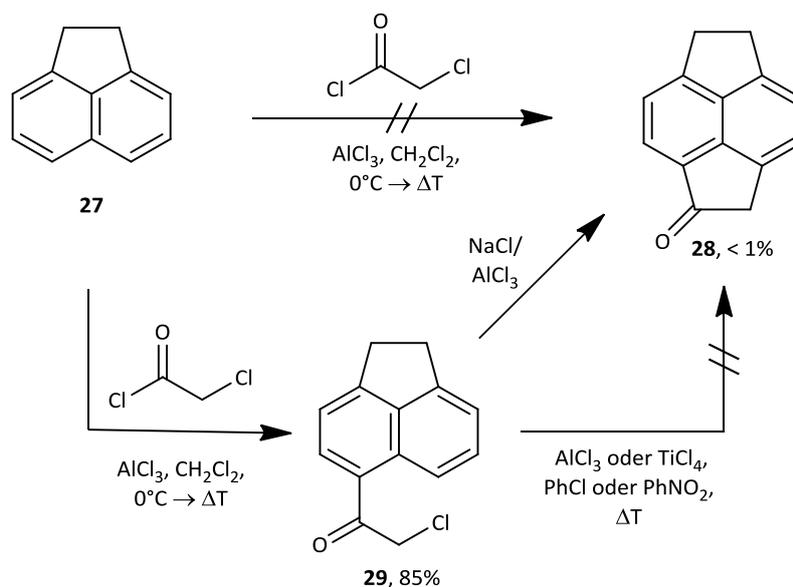
**Schema 3.1:** Versuchte Darstellung von Pyracen-1,2-dion (**26**)



Aufgrund dieses Befundes und der Instabilität von Oxalsäurehalogeniden – sie zerfallen unter Abspaltung von Kohlenmonoxid – wurde überlegt, stattdessen Chloressigsäurechlorid als Acylierungsreagenz zu verwenden. So könnte unter geeigneten Reaktionsbedingungen zunächst eine Friedel-Crafts-Acylierung der Carbonsäurechloridfunktion erfolgen und im Anschluss daran eine Friedel-Crafts-Alkylierung der Chlormethyl-Seitengruppe zum gewünschten Pyracen-1-on (**28**) stattfinden. Unter klassischen Acylierungs-Bedingungen, das heißt Reaktion in Dichlormethan und in der Kälte, konnte zunächst nur das 5-(2-Chloracetyl)acenaphthalin (**29**) in guten Ausbeuten (85%) erhalten werden. Eine weitere Umsetzung *in situ* zum gesuchten Pyracen-1-on (**28**) gelang jedoch nicht, obwohl die Arbeiten von SANGAIAH und GOLD zur Synthese des Benz[d]aceanthrylens, eines Anthracenderivats, zeigen, dass der Angriff in *peri*-Position mit Chloressigsäurechlorid mit 22% Ausbeute gelingt.<sup>[66]</sup> Auch die Umsetzung in einem höher siedenden Lösungsmittel wie Chlorbenzol oder die

Verwendung einer stärkeren Lewis-Säure wie Titan-tetrachlorid lieferte kein gewünschtes Produkt.<sup>[67]</sup> Lediglich die Umsetzung in einer Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze ( $x_{\text{NaCl}} = 0.60$ ) bei 185°C lieferte das gesuchte Produkt in Spuren (<1%) und dies nicht reproduzierbar.<sup>[68]</sup> Auch unter milderen Bedingungen in einer ionischen Flüssigkeit aus *N,N'*-Ethylmethylimidazoliumchlorid und Aluminiumchlorid ( $x_{[\text{EMIm}]\text{Cl}} = 0.33$ ) konnte kein gewünschtes Produkt isoliert werden.<sup>[69]</sup> Deshalb wurde mit der klassischen Syntheseroute nach CARPINO und GÖWECKE begonnen.<sup>[56]</sup>

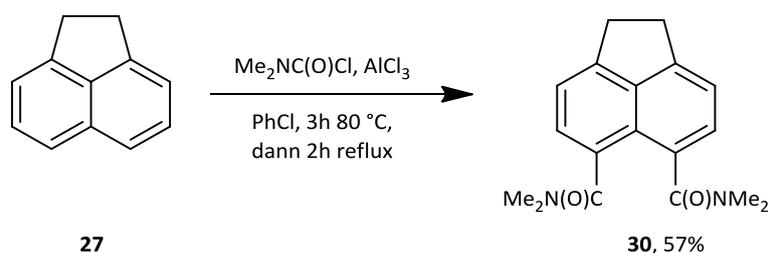
### Schema 3.2: Versuche zur Synthese von Pyracen-1-on (**28**)



Die Darstellung des Pyracens (**16**) erfolgt bei dieser Route in fünf Stufen. Zunächst wird das käufliche Acenaphthen (**27**) in einer doppelten Friedel-Crafts-Acylierung in 5,6-Position zum gesuchten *N,N,N',N'*-Tetramethylenacenaphthen-5,6-dicarbonsäureamid (**30**) umgesetzt. Es wird dabei zunächst das Mono-Acylierungsprodukt gebildet und es gelingt erst in siedendem Chlorbenzol das nun desaktivierte Naphthalinderivat ein weiteres Mal zum gesuchten Produkt zu acylieren. Die in der Literatur beschriebenen

Ausbeuten von 73-75% konnten dabei nie reproduziert werden.<sup>[57,58]</sup> Die Reaktion wurde in verschiedenen Ansatzgrößen und Reaktionsdauern durchgeführt und die beste Ausbeute betrug dabei 57%, üblicherweise aber im Bereich 50±5%, ohne, dass ein Grund für die Nichtreproduzierbarkeit der Literatursausbeute gefunden werden konnte.

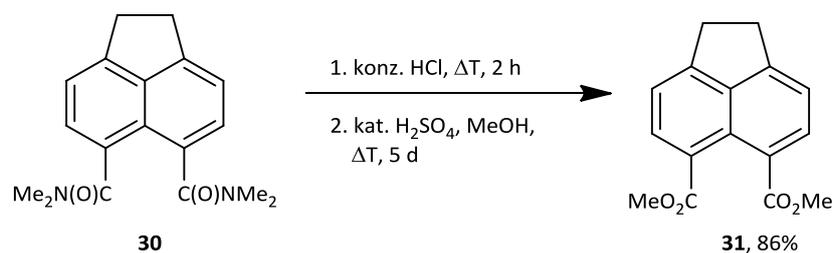
**Schema 3.3:** Doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Acenaphthen (**27**)



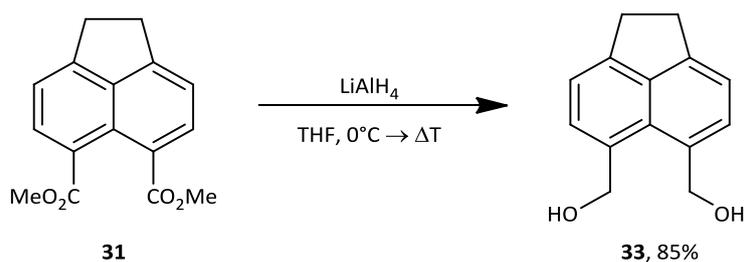
Besonders wichtig bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist das vollständige Entfernen des Chlorbenzols beim Trocknen der organischen Phase, hier mit Hilfe einer Ölpumpe und Erhitzen auf 80-100°C. Ansonsten gelingt das Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser nicht und das Produkt scheidet sich beim Erkalten als schwarzes Öl ab. Der nächste Syntheseschritt besteht in der Umwandlung des Bisamids **30** in den Bismethylester **31**. Dies wird zunächst durch saure Hydrolyse in siedender, konzentrierter Salzsäure durchgeführt. Nach Zugabe von Wasser kann die reine Acenaphthen-5,6-dicarbonsäure (**32**) abfiltriert werden. Prinzipiell ist nun eine direkte Reduktion mittels Lithiumaluminiumhydrid zum gesuchten 5,6-Bishydroxymethylacenaphthen (**33**) möglich. Zweckmäßiger ist aber die Darstellung eines Bisesters **31**, wie in der Literatur beschrieben, da dessen Reduktion wegen der reaktiveren Esterfunktionen generell höhere Ausbeuten verspricht. Diese Stufe wurde optimiert, in dem die Veresterung nicht im Basischen mit Dimethylsulfat als Methylierungsreagenz durchgeführt wurde, sondern eine klassische saure Veresterung nach Fischer in Methanol mit konz. Schwefelsäure als Katalysator

und wasserentziehendes Agens.<sup>[70]</sup> Dadurch konnte die Ausbeute auf 86% im Vergleich zu 62% in der Literatur gesteigert werden.<sup>[57]</sup> Es wurde auch versucht, den Ester durch direkte Acylierung von Acenaphthen (**27**) mit Chlorameisensäureethylester direkt zu synthetisieren, was jedoch nicht gelang. Vermutlich scheint das intermediär gebildete Acyliumion nicht hinreichend durch die Ethoxy-Seitenkette stabilisiert zu sein und zersetzt sich, bevor es mit dem Aromaten, wie beim *N,N'*-Dimethylcarbamoylchlorid, in einer elektrophilen aromatischen Substitution, reagieren kann. Ein ähnliches Verhalten ist aus der Formylierung von Aromaten bekannt, die nur mit dem Vilsmeier-Haack-Reagens und nicht mit hypothetischem Ameisensäurechlorid möglich ist.

**Schema 3.4:** Hydrolyse und Veresterung des *N,N,N',N'*-Tetramethylacenaphthen-5,6-dicarbonsäureamids (**30**)

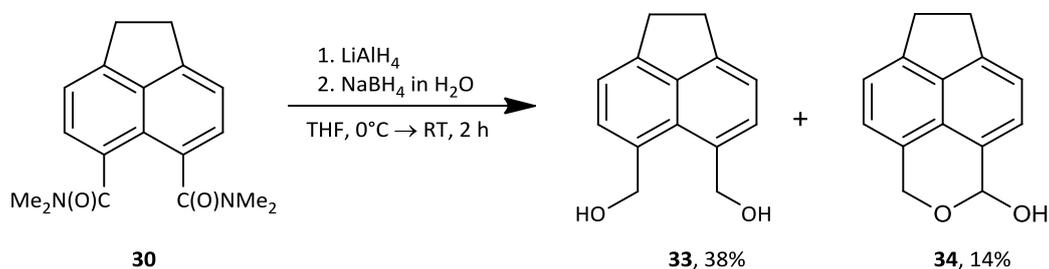


Als nächstes erfolgt die klassische Reduktion des Bisesters **31** zum 5,6-Bis-hydroxymethylacenaphthen (**33**) mit Lithiumaluminiumhydrid. Die Ausbeute liegt mit 85% nur einen Prozentpunkt unter dem Literaturwert.<sup>[58]</sup>

**Schema 3.5:** Reduktion des 5,6-Bishydroxymethylacenaphthen (33)

Es wurde im Folgenden auch untersucht, ob eine direkte Reduktion der *N,N*-Dimethylamid-Funktion zur Hydroxymethylgruppe möglich ist. Normalerweise ist bei der Reduktion mit komplexen Hydriden die Eliminierung des Aluminats aus der tetraedrischen Zwischenstufe der schnellste Schritt, so dass man das zugehörige Amin und nicht den Alkohol erhält. Nach den Arbeiten von Yoon *et al.* ist es aber möglich, dass bei tertiären Amiden die tetraedrische Zwischenstufe aus Amid und Hydrid metastabil ist. Dadurch kann diese mit wässriger Natriumborhydrid-Lösung abgefangen werden.<sup>[71]</sup> Das entstehende Halbaminal setzt sich zum Aldehyd um und ist durch das beigemischte Natriumborhydrid reduzierbar. Die Methode wurde an der Reduktion von Bisamides **30** versucht, lieferte jedoch mit 38% eine schlechtere Ausbeute als die Kombination aus Umwandlung zum Bisester **31** und Reduktion zum Bisalkohol **33** und wurde deswegen nicht weiter verfolgt. Die Hauptprobleme bei der direkten Reduktion sind die Feststellung des Zeitpunkts der Zugabe der Natriumborhydridlösung und die Bildung von 5-Formyl-6-hydroxymethyl-acenaphthen (**34**) bzw. seines intramolekularen tautomeren Halbacetals.

**Schema 3.6:** Reduktion von *N,N,N',N'*-Tetramethylenacenaphthen-5,6-dicarbonsäureamids (**30**)

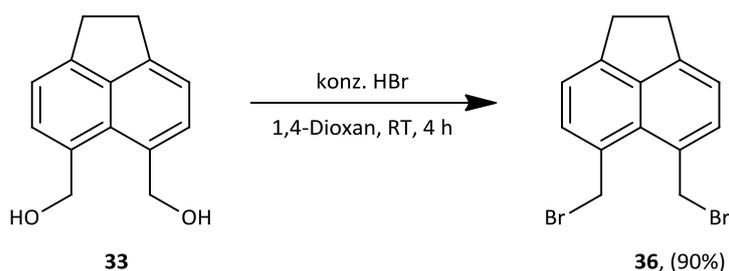


Als alternative Route kommt noch die Hydroxymethylierung von 5,6-Dibromacenaphthen (**35**) mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) und Paraformaldehyd nach NEUDROFF *et al.* in Betracht.<sup>[72,73]</sup> Das Dibromid **35** ist direkt aus der Umsetzung von Acenaphthen (**27**) mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Dimethylformamid (DMF) in ca. 25% Ausbeute zugänglich. Anschließend wird mit diesem unter Schlenk-Bedingungen zunächst mit *n*-BuLi ein Lithium-Halogen austausch durchgeführt, um anschließend mit getrocknetem Paraformaldehyd direkt das 5,6-Bishydroxymethylacenaphthen (**33**) zu erhalten. Die Isolierung des gesuchten Produktes gelang in keinem Fall und auch die Verwendung von 1,3,5-Trioxan an Stelle des Paraformaldehyds brachte keinen Erfolg. Es wurde deswegen die von CARPINO und GÖWECHE beschriebenen Syntheseroute beibehalten.

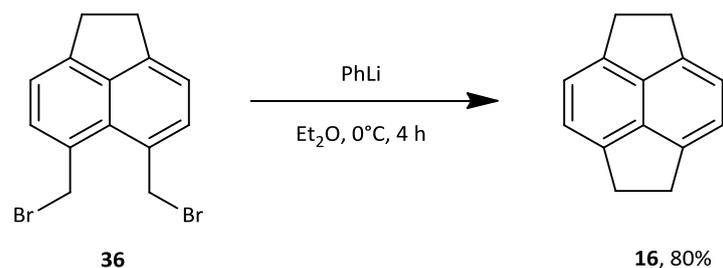
Diese erfordert in der nächsten Stufe eine Umwandlung der Hydroxylfunktionen in Bromide. Dafür wird Diol **33** in 1,4-Dioxan suspendiert und mit konz. Bromwasserstoffsäure umgesetzt, was zur Protonierung der Alkoholfunktionen führt und somit Wasser als Abgangsgruppe vorgeformt wird. Nun kann durch Substitution das Bromid Wasser nucleophil verdrängen. Die Reaktion verläuft mit 90% Rohausbeute sehr gut. Die Umsetzung des Rohproduktes, das mit viel Wasser gewaschen wird, ist in der nächsten Stufe nicht hinderlich. Die Verbindung kann durch Umkristallisation aus Toluol

aufgereinigt werden, jedoch sinkt die Ausbeute dadurch auf ca. 30% ab. Auf das Umkristallisieren mit Benzol, wie in der Literatur beschrieben, wurde aus Sicherheitsaspekten verzichtet. Das Produkt ist aber an Luft und bei Raumtemperatur nicht unbegrenzt lagerbar und sollte nach 1-2 Wochen spätestens umgesetzt werden. Dadurch wird die Zersetzung der Substanz vermieden.

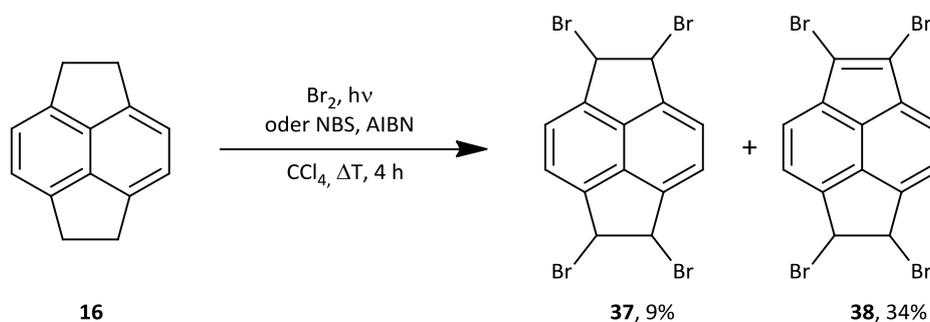
**Schema 3.7:** Bromierung des 5,6-Bishydroxymethylacenaphthen (**33**)



Es schließt sich die entscheidende Umsetzung des 5,6-Bisbrommethylacenaphthens (**36**) zum Pyracen (**16**) an. Dabei wird durch Zugabe des Phenyllithiums zunächst ein Lithium-Halogen-Austausch an einer Brommethylseitenkette durchgeführt. Im Anschluss erfolgt die irreversible intramolekulare nucleophile Substitution durch dieses neu generierte Kohlenstoffnucleophil am benachbarten Bromid. Durch die Verwendung fast äquimolarer Mengen an Phenyllithium konnte, im Gegensatz zur Literatur, die Bildung von Biphenyl als Nebenprodukt vermieden werden. Die Aufarbeitung konnte daher ohne Sublimation, nur durch Umkristallisation aus 1,4-Dioxan oder per Säulenchromatographie erfolgen.<sup>[58,73]</sup> Die Ausbeute lag mit 80% knapp unter der Literaturausbeute, jedoch ohne Verunreinigungen im Gegensatz zu Literatur.<sup>[56,58,73]</sup>

**Schema 3.8:** Cyclisierung des 5,6-Bisbrommethylacenaphthens (**36**)

Nach der erfolgreichen Synthese des Pyracens (**16**) und einer genaueren Untersuchung seiner elektronischen Struktur mit spektroskopischen und theoretischen Methoden kann das Pyracen (**7**) synthetisiert werden, um es ebenso zu untersuchen.<sup>[74]</sup> Dafür wurde nach der Vorschrift von TROST *et al.* verfahren.<sup>[58]</sup> Die radikalische Bromierung von Pyracen (**16**) kann entweder mit elementarem Brom und Bestrahlung mit Licht, oder nach dem Verfahren von Wohl und Ziegler durchgeführt werden.

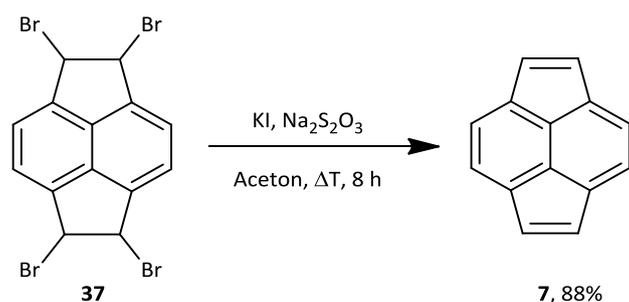
**Schema 3.9:** Radikalische Bromierung von Pyracen (**16**)

Beide Verfahren liefern in der Literatur relativ schlechte Ausbeuten, da auch bei unterstöchiometrischem Einsatz jeweils hauptsächlich 1,2,5,6-Tetrabrom-1,2-dihydropyracen (**38**) als Konkurrenzprodukt gebildet wird. Durch die verbrückenden Fünfringe ist es möglich, dass, sobald eine doppelte Bromierung an einer Benzylposition des Pyracens vorliegt, eine Eliminierung von Bromwasserstoff unter Ausbildung eines Bromolefins erfolgen kann. Die

Einführung der elektronenziehenden Brom-Substituenten begünstigt dies auch noch. Bei der Durchführung der Reaktion wurden nur 9% Ausbeute erhalten, was etwa die Hälfte des Literaturwerts entspricht. Ebenfalls lag das Verhältnis von 1,2,5,6-Tetrabrompyracen (**37**) zu 1,2,5,6-Tetrabrom-1,2-dihydropyrcylen (**38**) nicht bei 2:3 sondern nur bei 1:3. Es konnte jedoch eine säulenchromatographische Trennung der beiden Tetrabromide **37** und **38** durchgeführt werden und so eine aufwendige Derivatisierung zur Abtrennung des Konkurrenzprodukts vermieden werden. Dennoch geben die geringen Ausbeuten und der hohe Bedarf an krebserregenden Tetrachlorkohlenstoff Anlass zur Suche alternativer Synthesewege.

Zunächst wurde jedoch die von TROST *et al.* beschriebene Synthese benutzt und die Umsetzung von 1,2,5,6-Tetrabrompyracen (**37**) zu Pyrcylen (**7**) mit Kaliumiodid und Natriumthiosulfat im Überschuss durchgeführt.<sup>[58]</sup> Dabei werden zunächst durch nucleophile Substitution die Brom-Substituenten durch Iod-Substituenten ersetzt. Das so erhaltene vicinale Diiodid ist instabil und steht im Gleichgewicht mit Olefin und Iod in einer Art umgekehrten elektrophilen Addition, welche im Falle von Iod endotherm ist. Durch das beigemischte Reduktionsmittel wird das Iod durch Reduktion zu Iodid aus dem Gleichgewicht entfernt und nach dem Prinzip von Le Chatelier und Braun zur Seite des Olefins, also des Pyrcylens (**7**), verschoben.

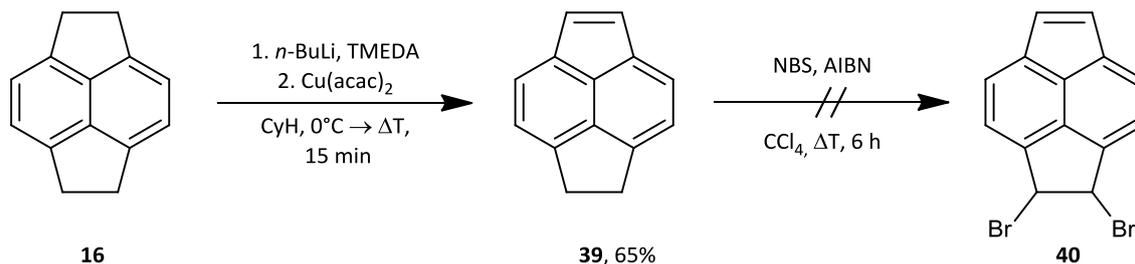
**Schema 3.10:** Dehalogenierung von 1,2,5,6-Tetrabrompyracen (**37**)



Die Aufreinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel lieferte Pyracen (**7**) in 88% Ausbeute. Um die verlustträchtige Bromierung von Pyracen (**16**) zu umgehen, wurden zwei weitere Möglichkeiten in Betracht gezogen. Zum einen könnte die Anzahl an zu substituierenden Benzylpositionen reduziert werden, indem erst das Dihydropyracylen (**39**) hergestellt und anschließend die verbliebenen Benzylpositionen bromiert werden. Zum anderen bietet sich die Nutzung der Ramberg-Bäcklund-Reaktion an, mit deren Hilfe sich auch stark gespannte Olefine herstellen lassen.<sup>[75]</sup>

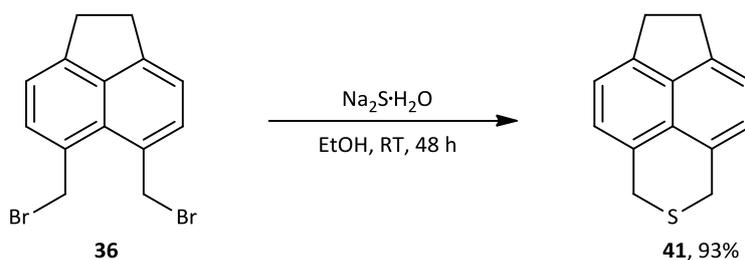
Eine gebräuchliche Möglichkeit zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Olefinen stellt die Verwendung von elektronenarmen Chinonen wie Chloranil oder Dichlordicyanochinon (DDQ) dar. Literaturrecherche liefert aber bei der Oxidation nur relativ schlechte Ausbeuten von 10-15%.<sup>[73]</sup> Es bietet sich daher die Verwendung einer Deprotonierungs-Oxidations-Sequenz nach HARVEY *et al.* an.<sup>[76]</sup> Dabei wird durch den Einsatz von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-1,2-diamin monomeres *n*-Butyllithium erzeugt, welches nun *in situ* Pyracen (**16**) doppelt in Benzylposition deprotonieren kann. Das so erzeugte Dianion kann durch ein geeignetes Oxidationsmittel wie Cadmiumchlorid zum 1,2-Dihydropyracylen oxidiert werden. Wegen der Giftigkeit von Cadmiumchlorid wurde wie empfohlen auf Kupfer(II)-acetylacetonat zurückgegriffen und die Oxidation mit 65% Ausbeute durchgeführt.<sup>[73]</sup> Die anschließende radikalische Bromierung an den Benzylpositionen lieferte jedoch ein Gemisch Kern- und Seitenketten-bromierter Produkte, so dass eine Umgehung der ursprünglichen Problematik nicht möglich war. Dennoch ist die durchgeführte Oxidation zum Dihydropyracylen **39** eine gute Alternative zum Ersatz von DDQ/Chloranil und zur weiteren Verwendung geeignet.

**Schema 3.11:** Oxidation von Pyracen (**16**) und versuchte radikalische Bromierung von 1,2-Dihydropyracylen (**39**)



Für die Route über eine Ramberg-Bäcklund-Reaktion, bei der der zweite Fünfring gebildet wird, müssen in der Reaktionssequenz früher Änderungen vorgenommen werden. Die benötigte Sulfongruppe wird in zwei Stufen hergestellt. Zunächst wird das schon vorhandene Dibromid **36** mit Natriumsulfid in Ethanol umgesetzt.<sup>[77]</sup> Durch nucleophilen Angriff des Sulfidions am Benzylbromid entsteht zunächst ein Thiol, welches in einer weiteren intramolekularen Substitution den Ringschluss zum Thioether, und damit die Bildung von 1,3,6,7-Tetrahydroindeno[6,7,1-def]isothiochromen (**41**) mit 93% Ausbeute ermöglicht.

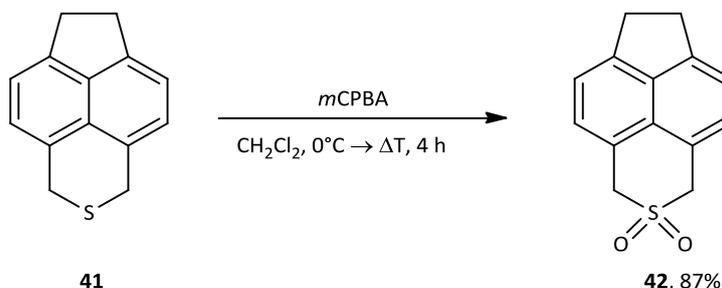
**Schema 3.12:** Cyclisierung von 5,6-Bisbrommethylacenaphthens (**36**)



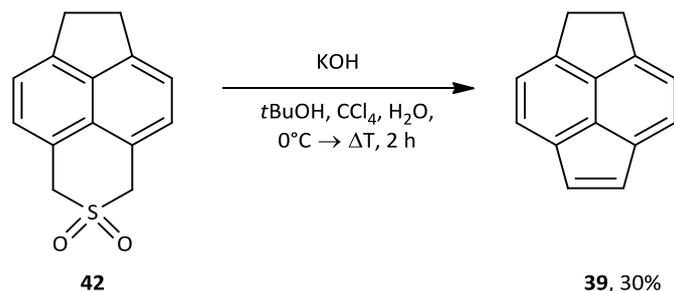
Darauf folgt die Oxidation vom Thioether zum Sulfon. Klassischerweise wird diese Reaktion mit Peroxiden ausgeführt. Die Wahl fiel auf die kommerziell erhältliche *meta*-Chlorperoxobenzoesäure (*m*-CPBA), die sehr gut geeignet ist, um Sulfoxide und Sulfone aus Thioethern herzustellen.<sup>[78]</sup> Dadurch konnte

1,3,6,7-Tetrahydroindeno[6,7,1-def]isothiochromen-2,2-dioxid (**42**) in 87% Ausbeute erhalten werden.

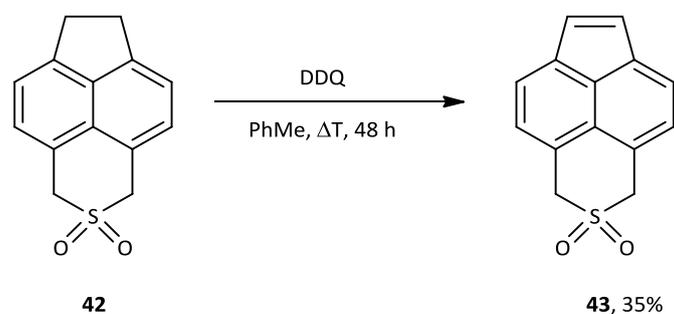
**Schema 3.13:** Oxidation von 1,3,6,7-Tetrahydroindeno[6,7,1-def]isothiochromen (**41**)



Die Bromierung des erhaltenen Sulfons **42** mit *n*-BuLi als Base und elementarem Brom als Elektrophil nach Lit.<sup>[79]</sup> führte leider nicht zum gesuchten  $\alpha$ -Bromsulfon. Auch das Vertauschen der Reihenfolge von Halogenierung und Oxidation führte nicht zum Erfolg. Es wurde versucht, Thioether **41** mit *N*-Chlorsuccinimid (NCS) analog einer bekannten Reaktion in  $\alpha$ -Position zu halogenieren, es konnte jedoch kein Produkt isoliert werden.<sup>[80]</sup> Als Ausweg bot sich eine klassische Variante der Ramberg-Bäcklund-Reaktion nach MAYERS an. Dabei wurde in der Literatur schon Acenaphthylen mit 45% Ausbeute aus dem passendem Vorläufersulfon hergestellt.<sup>[81]</sup> Hierbei wird mit diesem Verfahren die *in situ* ablaufende Chlorierung des Sulfons durchgeführt. Nach anschließender Deprotonierung erfolgt die intramolekulare nucleophile Substitution zum Episulfon, gefolgt von der Eliminierung von Schwefeldioxid. Dabei wird alles in einer Eintopfreaktion durchgeführt. Die Reaktion lieferte mit 30% Ausbeute ein relativ schlechtes Resultat. Eine Ursache dafür konnte nicht ermittelt werden.

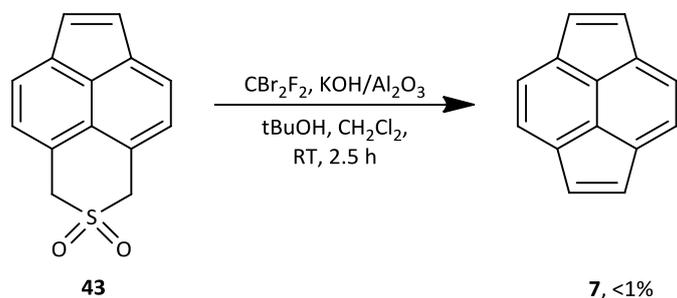
**Schema 3.14:** Ramberg-Bäcklund-Reaktion des 1,3,6,7-Tetrahydroindeno-[6,7,1-def]isothiochromen-2,2-dioxid (**42**)

Nachdem die Umsetzung des Testsystems **42** zum Dihydropyracylen (**39**) funktionierte, ist nun die Oxidation der Ethylenbrücke in **42** nötig, um abschließend zum gewünschten Pyracylen zu gelangen. Die Reaktion wurde mit einem elektronenarmen Chinon als klassischem Dehydrierungsreagenz durchgeführt. Dabei wird das Sulfon **42** mit DDQ in Toluol refluxiert. Die dabei erhaltene maximale Ausbeute des Olefins **43** waren mit 35% zwar akzeptabel, aber insgesamt stark schwankend. Pyracen (**16**) zeigt ein ähnliches Verhalten.<sup>[73]</sup> Eine verbesserte Oxidationsmethode konnte in der Literatur nicht gefunden werden, wobei in der Literatur auch Ausbeuten bis 80% für ähnliche Systeme angegeben werden.<sup>[54]</sup> Das Ergebnis ist aber nach folgenden Befunden obsolet geworden.

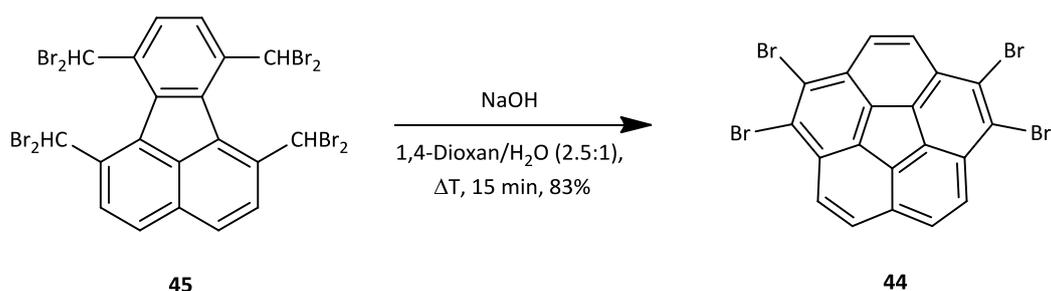
**Schema 3.15:** Oxidation von 1,3,6,7-Tetrahydroindeno-[6,7,1-def]isothiochromen-2,2-dioxid (**42**)

Die folgende finale Ramberg-Bäcklund-Reaktion des Vorläufers **43** zum Pyracylen (**7**) lieferte für die Meyers-Variante kein Produkt. Eine mögliche Erklärung kann die Addition des bei diesen Reaktionsbedingungen entstehenden Dichlorcarbens an die reaktiven Doppelbindungen des Pyracylens (**7**) sein. Es bot sich daher die Verwendung von Dibromdifluormethan ( $\text{CF}_2\text{Br}_2$ ) als alternatives Halogenierungsreagenz an. Dieses von CHAN *et al.* vorgeschlagene Reagenz generiert während der Reaktion das im Vergleich zum Dichlorcarben stabilere und damit unreaktivere Difluorcarben. Ebenfalls ist die Verwendung von Kaliumhydroxid, immobilisiert auf Aluminiumoxid, von großem Vorteil, da Kaliumhydroxid nicht gemörsert werden muss und so Feuchtigkeit aufnimmt.<sup>[82]</sup> Die Reaktion wurde nach diesem Verfahren durchgeführt und in der Tat konnte Pyracylen (**7**) isoliert werden. Allerdings lag die Ausbeute dabei <1% und die absolute Menge war kleiner als 2 mg. Auch weitere Optimierungsbemühungen wie Variation der Stöchiometrie, Reaktionstemperatur und Zeit blieben ohne Erfolg. Grund für diese schlechte Ausbeute dürfte in der Antiaromatizität in Form des 12- $\pi$ -Perimeters des Pyracylens (**7**) liegen. Dadurch ist die Reaktivität gegenüber Carbenen im Vergleich zum Dihydropyracylen **39** erheblich gesteigert und reicht im Falle des Difluorcarbens gerade noch, um Spuren des gewünschten Produkts zu isolieren. An dieser Stelle wurden weitere Versuche zur Verwendung der Ramberg-Bäcklund-Reaktion zur Darstellung der Ethylenverbrückung von Peri-positionen in PAKs eingestellt.

**Schema 3.16:** Ramberg-Bäcklund-Reaktion von 1,3-Dihydroindeno[6,7,1-def]-isothiochromen-2,2-dioxid (**43**)



Die Darstellung gespannter Fünfringe in PAKs ist jedoch weiterhin von großer Bedeutung. Dies lässt sich auch am Beispiel des Corannulens zeigen. Hier wurden von SIEGEL *et al.* und RABIDEAU *et al.* neue effiziente nasschemische Multigramm-Synthesen für Corannulen(-derivate) **44** nach dem Prinzip der intramolekularen nucleophilen Substitution, wie bei der Darstellung von Pyracen (**16**) aus 5,6-Bisbromomethylacenaphthen (**36**) mit Phenyllithium, berichtet.<sup>[83,84]</sup>

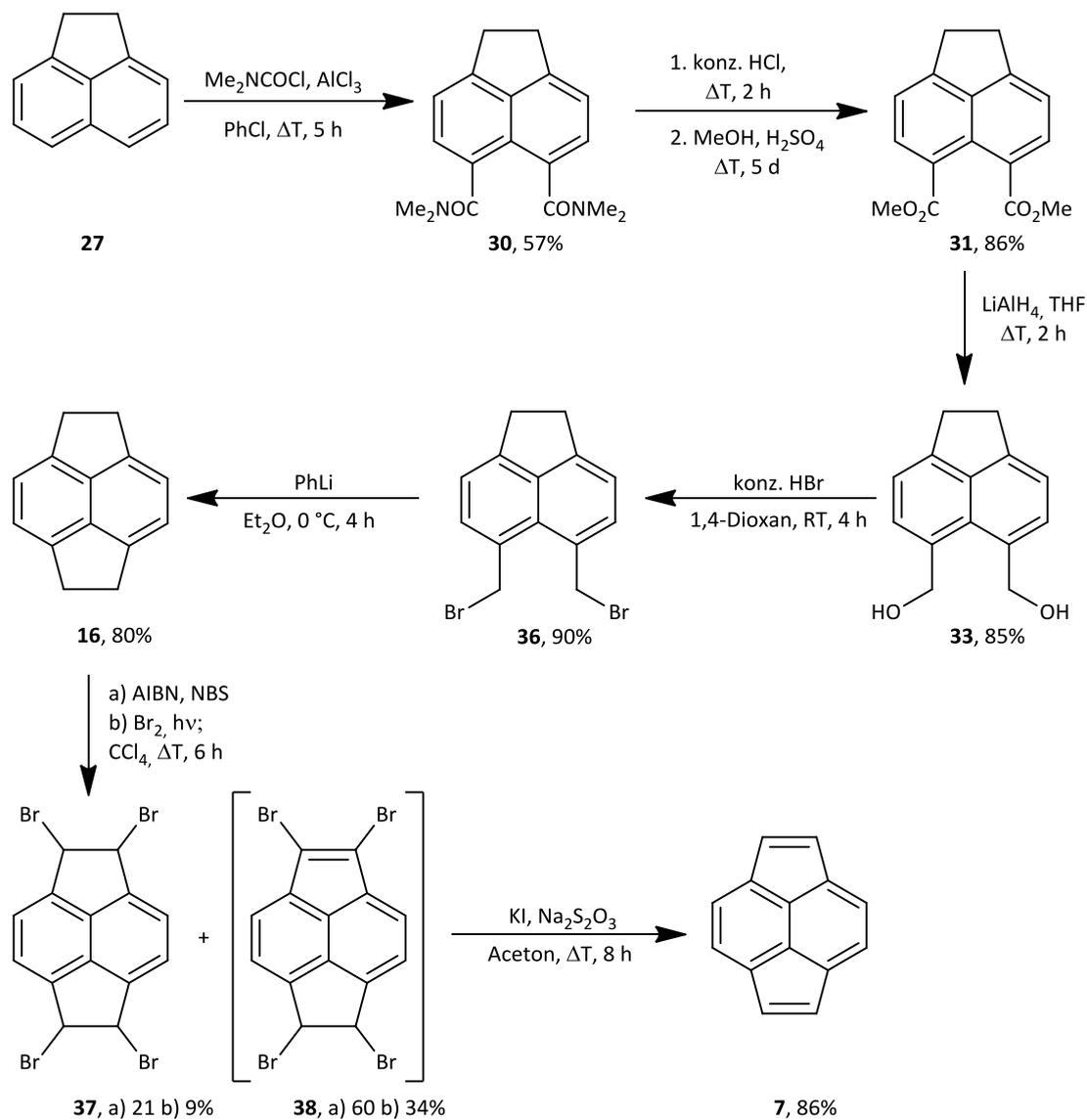


**Abbildung 3.4:** Entscheidender Schritt der Darstellung von Corannulen **1** nach RABIDEAU *et al.*<sup>[84]</sup>

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen werden noch einige weitere Möglichkeiten zur Fünfringsynthese erwogen. An dieser Stelle sei jedoch noch einmal die Zugänglichkeit des Pyracen (**16**) im 10 g-Maßstab mit Hilfe der Synthese nach TROST *et al.* hervorgehoben - was Basis für weitergehende

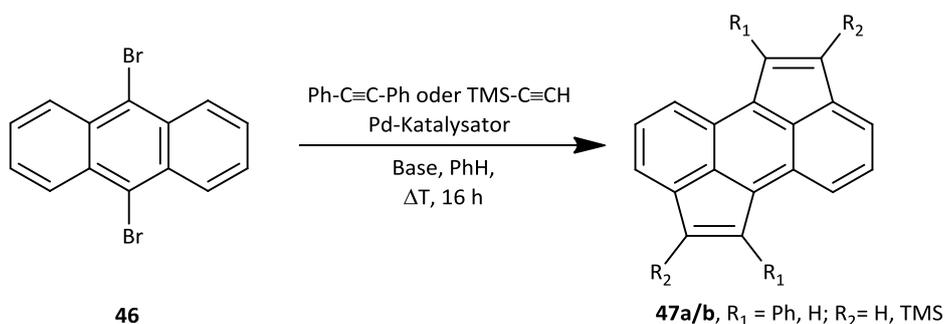
Arbeiten ist – auch wenn keine Optimierung der Darstellung von Pyracylen (**7**) mittels Ramberg-Bäcklund-Reaktion gelang.<sup>[58]</sup> Es folgt mit Schema 3.17 eine kurze Zusammenfassung der bisher erreichten Syntheseroute.

**Schema 3.17:** Übersicht über die Synthese von Pyracen (**16**) und Pyracylen (**7**)



### 3.3 Zur Synthese des Dicyclopenta[fg,op]tetracens (10)

Für die Darstellung des Dicyclopentatetracens **10** eignen sich, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, zwei alternative Synthesewege. Insbesondere die auf der finalen Heck-Reaktion als Cyclisierung basierende Reaktionsfolge bietet sich als schneller Zugang an. Startpunkt dafür sind die bekannten Synthesen für Tetracene, die über die entsprechenden *para*-Chinone laufen, z.B. die Synthese von Tetracen-5,12-dion, die auch erfolgreich ausprobiert wurde.<sup>[85]</sup> Für die weitere Synthese wurde unbedingt ein in 6,11-Position disubstituiertes Tetracen benötigt. Wie die Arbeiten von MÜLLEN *et al.* und PLUNKETT zeigen, führt die Einführung von Cyclopenten-Einheiten an PAKs niemals zu Pyracylenderivaten. Ursache ist vermutlich der antiaromatische Charakter des Pyracylens (**7**).<sup>[86,87]</sup> Für die passende Cyclisierung muss daher schon eine Abgangsgruppe an den entscheidenden *peri*-Positionen im Molekül vorhanden sein, um den Ringschluss an diesen Stellen zu begünstigen.

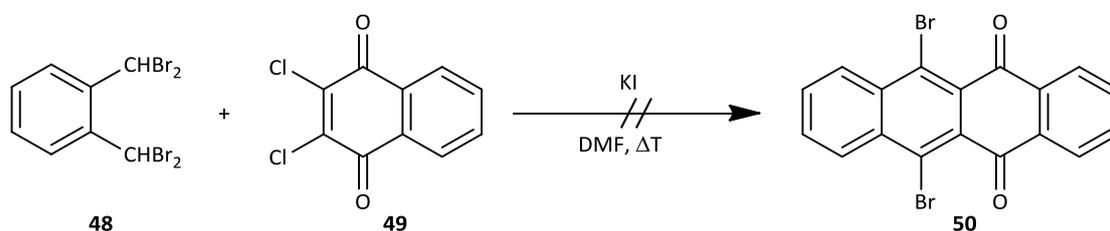


**Abbildung 3.5:** Pentaanellierungen von 5,10-Dibromantracen (**46**) nach MÜLLEN *et al.* (R<sub>1</sub> = Ph) und PLUNKETT (R<sub>2</sub> = TMS)<sup>[86,87]</sup>; die entsprechenden Pyracylenderivate **47a/b** wurden nicht gefunden.

Zunächst wurde die Reaktion von  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol (**48**) mit 2,3-Dichlor-1,4-Naphthochinon (**49**) untersucht. Dieses System scheint geeignet, um nach Addition des *ortho*-Chinodimethans – gebildet durch Eliminierung aus

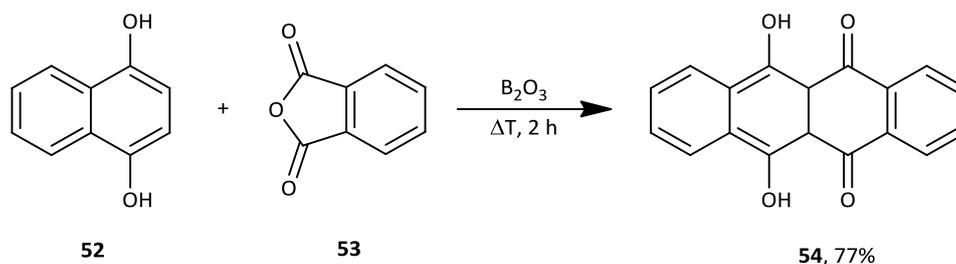
dem Xylol **48** – mit dem Naphthochinon die Eliminierung von Bromwasserstoff zu vermeiden. Erst die Eliminierung von Chlorwasserstoff aus dem primären Diels-Alder-Addukt soll dann zum rearomatisierten Produkt **50** führen. Die Reaktion lieferte jedoch kein Produkt. Vermutlich ist das eingesetzte Naphthochinon **49** zu unreaktiv und es wurde keine Umsetzung des Chinons **49** beobachtet.

**Schema 3.18:** Versuchte Diels-Alder Reaktion mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**49**) und einem *ortho*-Chinodimethan



Um dieses Problem zu umgehen, bot sich die Synthese des 6,11-Dichlortetracen-5,12-dions (**51**) an, welches in der Literatur beschrieben ist.<sup>[88]</sup> Dafür wird in einer doppelten Friedel-Crafts-Reaktion von Naphtho-1,4-hydrochinon (**52**) mit Phthalsäureanhydrid (**53**) und Bortrioxid als Lewis-Säure in der Schmelze zum 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion (**54**) umgesetzt.

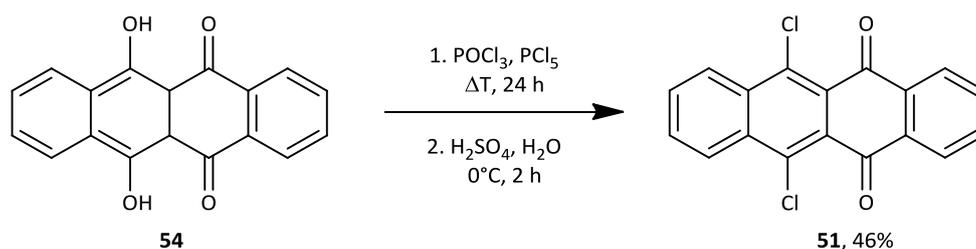
**Schema 3.19:** Doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Naphtho-1,4-hydrochinon (**52**) mit Phthalsäureanhydrid (**53**)



Durch die Wasserstoffbrückenbildung zwischen Hydroxy- und Ketofunktionen, die hier eine chemische Verschiebung von über 15.2 ppm bewirkt, befinden sich die so verbrückenden Wasserstoffatome in einer symmetrischen Wasserstoffbrückenbindung und sind stark magnetisch entschirmt. Außerdem erhält das Molekül eine weitere Spiegelebene. Die Reaktion konnte mit 77% Ausbeute die Literatur reproduzieren.<sup>[89]</sup>

Im Anschluss wird das 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion (**54**) mit Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid gelöst. Diese drastischen Reaktionsbedingungen führen zum Austausch aller Sauerstofffunktionen durch Chloratome. Es lässt sich das intermediär gebildete 5,5,6,11,12,12-Hexachloro-5,12-dihyrotetracen (**55**) isolieren. Bei der wässrig-sauren Aufarbeitung wird jedoch das gebildete doppelt geminale Dichlorid zum Teil schon wieder zum Keton hydrolysiert. Es ist daher zweckmäßiger gleich in schwefelsaurer Lösung zu hydrolysieren um das gesuchte 6,11-Dichlortetracen-5,12-dion (**51**) in 46% Ausbeute zu erhalten.<sup>[88]</sup>

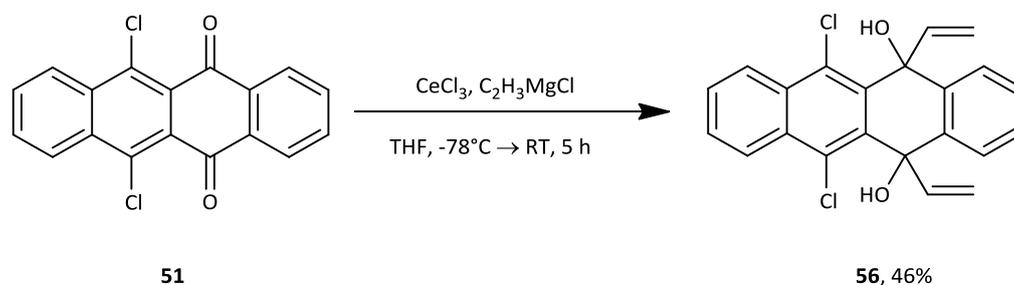
**Schema 3.20:** Chlorierung des 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dions (**54**)



Die weitere Funktionalisierung besteht in der doppelten Einführung einer Vinylgruppe. Ein Problem bei dieser Umsetzung ist, dass das benutzte Vinylmagnesiumchlorid nicht nur an der Ketofunktion angreifen kann, sondern auch in  $\beta$ -Position. Da die Dearomatisierung des Naphthalinteils des Moleküls leichter zu überwinden ist als die des benzoiden Teils, kann ein nucleophiler Angriff des Grignard-Reagenz auch an diesem „versteckten“ Michael-System

erfolgen. Es resultiert dann ein Gemisch an unterschiedlichen Produkten durch Nebenreaktionen wie Substitution oder 1,2-Addition. Durch den Einsatz von Cer(III)-chlorid kann jedoch die Elektrophilie der Ketofunktionen erhöht werden, um analog zur Luche-Reduktion eine bessere Selektivität zu erreichen.<sup>[90]</sup> Durch diese Modifikation war es möglich, die doppelte Addition der Vinylgruppe an Edukt **51** zum 6,11-Dichlor-5,12-divinyl-5,12-dihydro-tetracen-5,12-diol (**56**) in 46% Ausbeute durchzuführen.

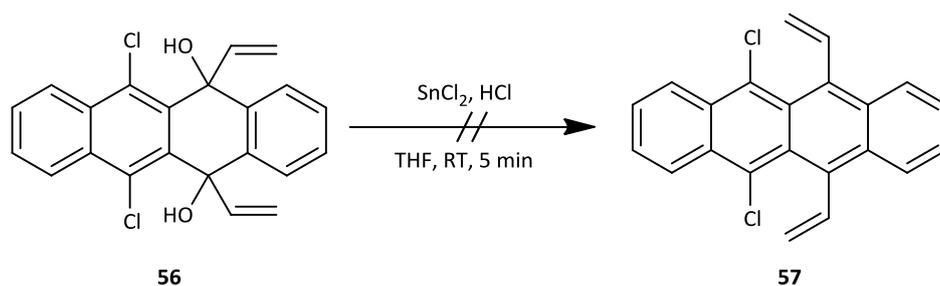
**Schema 3.21:** Addition von Vinylmagnesiumchlorid an 6,11-Dichlortetracen-5,12-dion (**51**) mit Hilfe von Cer(III)-chlorid



Die nachfolgende Reduktion des Diols **56** zum gesuchten 6,11-Dichlor-5,12-divinyltetracen (**57**) bereitete große Probleme. Die übliche Reduktion mit Zinn(II)-chlorid lieferte nicht reproduzierbare einstellige Ausbeuten des zersetzlichen Tetracens **57**. Zwar ist immer die Bildung des kräftig pink gefärbten Produktes zu beobachten, aber die Variation der Reaktionsbedingungen wie Reaktionsdauer, Temperatur, Konzentration oder die Verwendung von Schutzgas brachten keine Ausbeutesteigerung. Der Einsatz anderer gebräuchlicher Reduktionsmittel zur Darstellung von Acenen, wie Iodwasserstoff oder Natriumhypophosphit, lieferte kein Produkt.<sup>[91,92]</sup> Es konnte daher keine Verbesserung der Ausbeuten erreicht werden. Über die Ursache kann man nur spekulieren. Die eingesetzten Reagenzien besitzen in jedem Falle eine ausreichende Reduktionskraft. Sie sind auch zur Darstellung

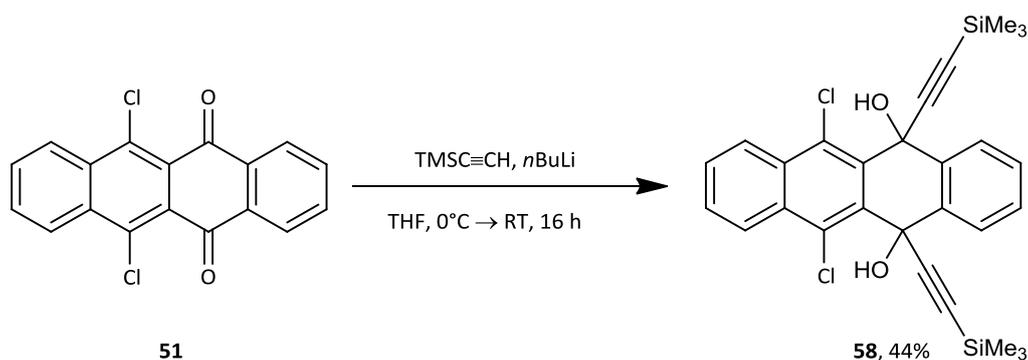
von Pentacenen und Hexacenen geeignet. Vinylsubstituenten könnten aber eine mangelnde Stabilität besitzen, dadurch dass sie thermisch oder lichtinduziert dimerisieren und gegebenenfalls auch polymerisieren.<sup>[93]</sup>

**Schema 3.22:** Versuchte Reduktion von 6,11-Dichlor-5,12-divinyl-5,12-dihydro-tetracen-5,12-diol (**56**)



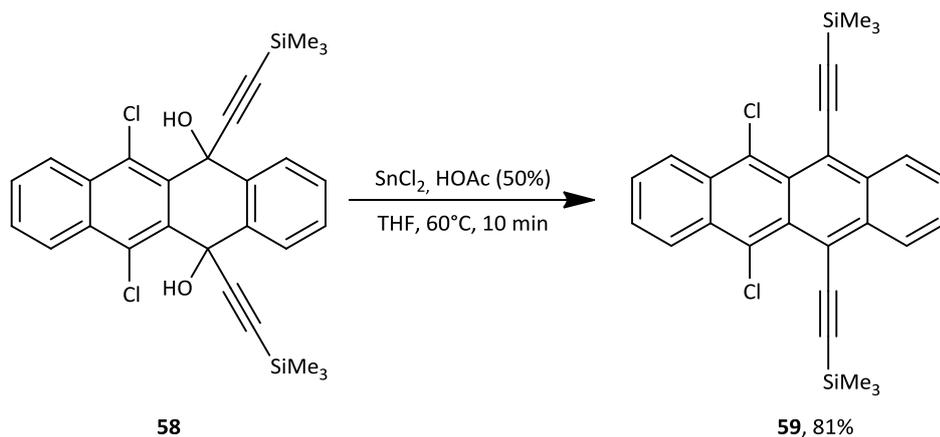
Es wurde auch geprüft, ob sich der Einsatz von Alkinsubstituenten eignet, um diese Reduktionsbedingungen zu umgehen. Die Literatur bot dafür einen geeigneten Ansatz.<sup>[94]</sup> Dafür wurde das käufliche Trimethylsilylacetylen als Alkin zunächst mit *n*-Butyllithium deprotoniert, um anschließend nucleophil am Carbonylkohlenstoffatom des Tetracendions **51** anzugreifen. Dabei erhielt man das Addukt **58** in 44% Ausbeute. Bemerkenswert ist dabei, dass auf den Einsatz von Cer(III)-chlorid verzichtet werden konnte, was auf das härtere Nucleophil im Vergleich zu Vinylmagnesiumchlorid zurückzuführen ist.

**Schema 3.23:** Addition von TMS-Acetylen an das Tetracendion **51**



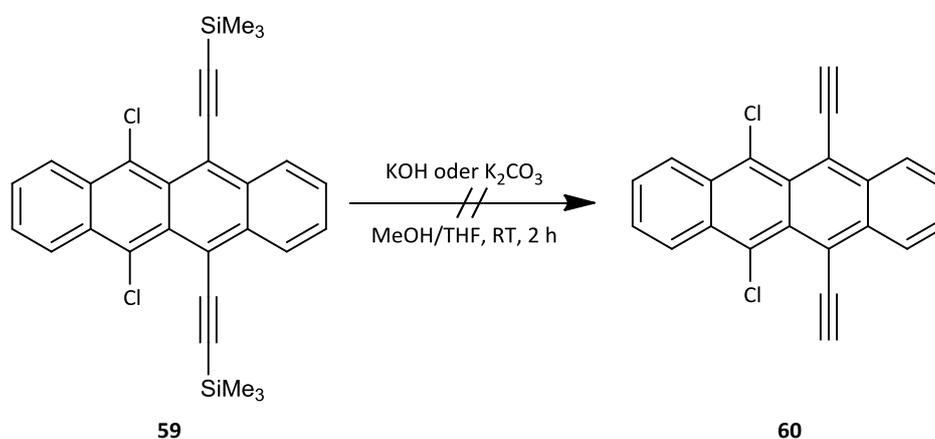
Das erhaltene Diol **58** konnte unter den gewöhnlichen Reduktionsbedingungen mit Zinn(II)-chlorid in Essigsäure zum gesuchten tiefvioletten Dichlordi(trimethylsilylethynyl)tetracen **59** in 81% Ausbeute umgesetzt werden.<sup>[94]</sup>

**Schema 3.24:** Reduktion von 6,11-Dichlor-5,12-bis((trimethylsilyl)ethynyl)-5,12-dihydrotetracen-5,12-diol (**58**)



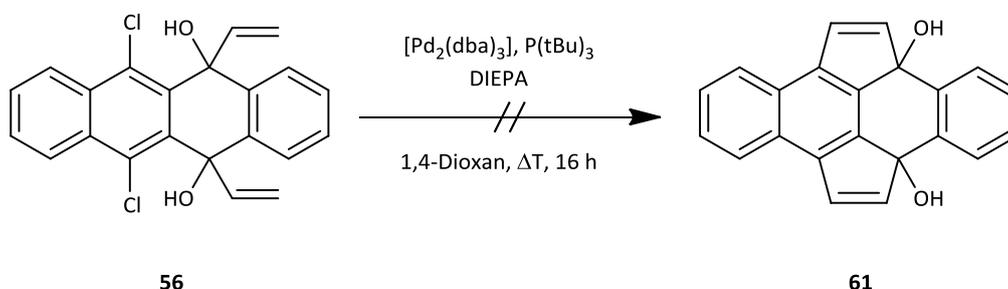
Die anschließende Entfernung der Trimethylsilylschutzgruppen, um das so generierte Alkin **60** per Lindlar-Reduktion zum gesuchten Alken **57** umzusetzen, schlug jedoch wieder fehl. Das erhaltene Produkt ist ebenfalls instabil wie 6,11-Dichlor-5,12-divinyltetracen (**57**), vermutlich aus den gleichen Gründen.

**Schema 3.25:** Versuchte Entschützung von 6,11-Dichlor-5,12-di(trimethylsilylethynyl)tetracen (**59**)



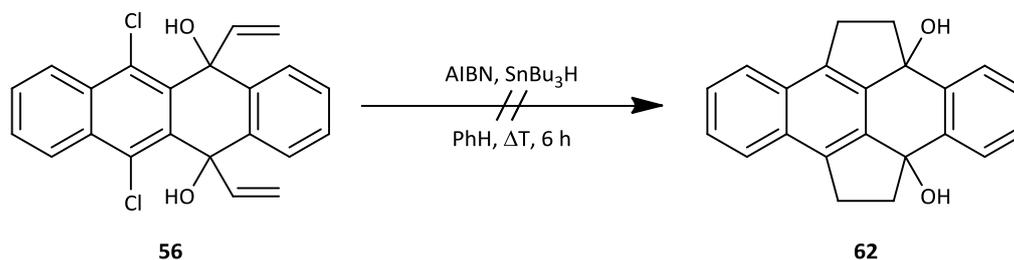
Um das Dichlordivinyltetracen **57** zu umgehen, bot sich der direkte Einsatz seines Vorläufers **56** in einer Cyclisierungsreaktion an. Die Heck-Reaktion mit dem sehr aktiven Palladiumpräkatalysator und sehr sperrigem Tri-*tert*-butylphosphin als Ligand eignet sich laut Literatur zum Umsatz von Arylchloriden mit Olefinen.<sup>[95]</sup> Dennoch konnte bei der Umsetzung kein gesuchtes Cyclisierungsprodukt **61** gefunden werden, ja nicht einmal ein Reaktionsfortschritt beobachtet werden.

**Schema 3.26:** Versuchte Heck-Reaktion zur Cyclisierung des 6,11-Dichlor-5,12-divinyl-5,12-dihydro-tetracen-5,12-diol (**56**)



Um mangelndes Reaktionsvermögen des benutzten Katalysators zu umgehen, wurde auch die radikalische Dehalogenierung mit Tributylzinnhydrid ausprobiert.<sup>[96,97,98]</sup> Dabei konnte aber kein Cyclisierungsprodukt **62** isoliert werden. Ursache für den Fehlschlag der beiden Cyclisierungsreaktionen könnte an einem ungeeigneten 5-endo-trig Übergangszustand der Reaktion liegen. Eine mögliche günstigere 4-exo-trig-Variante baut vermutlich zu viel Spannung im Molekül auf.

**Schema 3.27:** Versuchte radikalische Cyclisierung des 6,11-Dichlor-5,12-divinyl-5,12-dihydro-tetracen-5,12-diol (**56**)

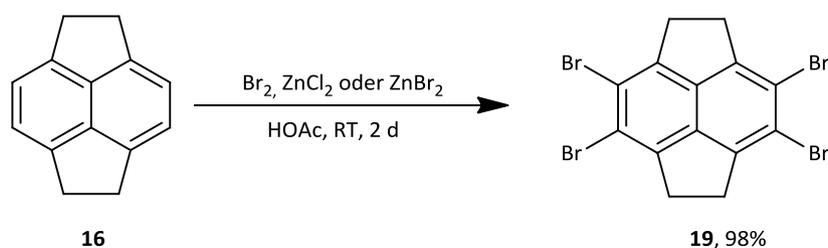


Die direkte Synthese eines Tetracens, mit dem im Anschluss die direkte Einführung von Fünfringen stattfinden soll, ist damit gescheitert. Auf eine tiefer gehende Untersuchung dieser Reaktion wurde verzichtet, weil die parallelen Arbeiten der oben beschriebenen Reaktionssequenz über eine Arin-Zwischenstufe von Pyracen (**16**) erfolgreicher verliefen, was im Folgenden beschrieben wird.

Für die Darstellung des Tetracens mittels Arin-Zwischenstufe bot sich der vollständige Austausch der aromatischen Protonen des Pyracens (**16**) durch Bromatome an. Problematisch ist dabei das Auftreten von nicht vollständig bromierten Pyracenen **64**, die sich nur durch mehrfaches Umkristallisieren entfernen lassen. Dabei sinkt folglich auch die Ausbeute an 3,4,7,8-Tetrabrompyracen **19** deutlich ab. Das erhaltene Produkt ist zudem in gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, nur siedendes Toluol oder Chloroform vermögen es zu lösen, besitzen aber eine zu hohe Elutionskraft, so dass dadurch eine chromatographische Reinigung unmöglich ist. Nach zahlreichen Versuchen, die in Tabelle 3.1 dargestellt sind, konnten geeignete Bedingungen gefunden werden. Der Einsatz von Zinkhalogeniden als unterstützende Lewis-Säure und Brom in Essigsäure ergaben nahezu quantitative Ausbeuten. Das Rohprodukt konnte so, nach Waschen mit Wasser und Trocknen, direkt ohne weiteres Umkristallisieren weiter verwendet werden. Es bleibt jedoch anzumerken, dass auch unter diesen Bedingungen immer noch Spuren des

tribromierten Pyracen **64** gefunden wurden. Die Reinheit beträgt ca. 95%. Ein Überschuss an Bromierungsreagenz oder Erhöhung der Reaktionsdauer auf bis zu zwei Wochen brachten keine signifikant besseren Ergebnisse.

### Schema 3.28: Bromierung von Pyracen (**16**)



**Tabelle 3.1:** Bromierung von Pyracen (**16**)

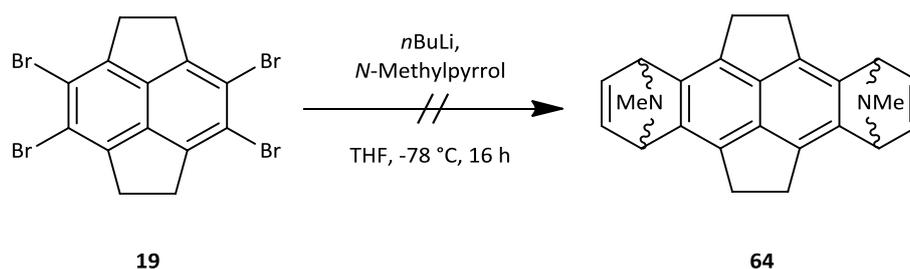
Variante	Reagenzien (Äq.)	Lösungs- mittel	Reaktions- bedingungen	Dauer	Ausbeute (an <b>16</b> ca.)
a <sup>[99]</sup>	NBS (4.40)	DMF	0°C, Lichtausschluss	18 h	30%
b <sup>[100]</sup>	NBS, TFA (4.40/1.00)	MeCN	RT, Lichtausschluss	72 h	40%
c <sup>[101]</sup>	DBI (2.05)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	RT	2 h	0%, Zers.
d <sup>[102]</sup>	DBI (2.05)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20% SO <sub>3</sub> )	RT	15 min	0%, Zers.
e <sup>[103]</sup>	Br <sub>2</sub> (4.05)	HOAc	RT	5 h	80%
f <sup>[104]</sup>	Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> (4.05/kat.)	CCl <sub>4</sub>	0°C, Lichtausschluss	4 h	Komplexes Gemisch
g <sup>[105]</sup>	Br <sub>2</sub> , AlBr <sub>3</sub> (4.10/kat.)	abs. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0°C, Lichtausschluss	4 h	40%
h <sup>[106]</sup>	CuBr <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (exc.)	CCl <sub>4</sub>	reflux	4.5 h	45%

Variante	Reagenzien (Äq.)	Lösungs- mittel	Reaktions- bedingungen	Dauer	Ausbeute (an 16 ca.)
i <sup>[107]</sup>	KBrO <sub>3</sub> /HBr (1.33/7.00)	HOAc	RT	3 h	Zers.
j <sup>[108]</sup>	Br <sub>2</sub> /Fe (4.20/kat.)	abs. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0°C, Lichtausschluss	2.5 h	22%
k	Br <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> (4.70/5.90)	HOAc	RT, Lichtausschluss	2 d	98% (ca. 95%ig)

Durch diesen effizienten Zugang zum Tetrabrompyracen **19** ist nun die weitere Umsetzung zum gesuchten Tetracen **18** möglich. Die Generierung der Arine gelang nicht *ad hoc*, sondern es war eine Optimierung der Reaktionsbedingungen nötig. Die Addukte mit Furan oder *N*-Alkyl-substituierten Pyrrolen boten sich an, da für diese Reduktionen zu deren aromatischen Stammsystemen bekannt sind. Für Furane folgt auf die Hydrierung der isoliert entstehenden Doppelbindung die saure Eliminierung zum gesuchten Aromaten.<sup>[104]</sup> Die Pyrroladdukte lassen sich durch Pyrolyse oder Oxidation zum *N*-Oxid mit einer Peroxosäure wie *m*-CPBA und einer anschließenden Cope-Eliminierung ebenfalls reduzieren.<sup>[109]</sup>

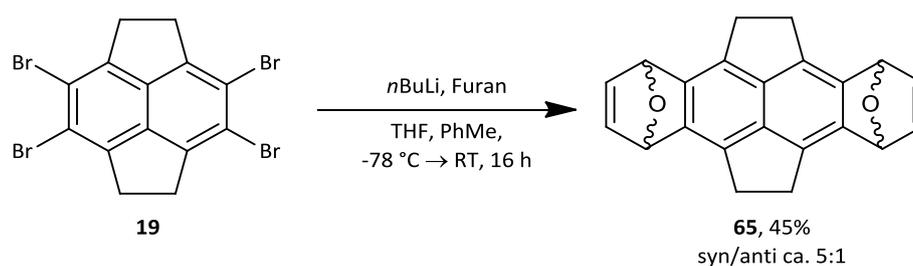
Die Umsetzung mit *N*-Methylpyrrol und *n*-Butyllithium in THF war nicht erfolgreich und lieferte neben Zersetzungsprodukten nur Spuren des gesuchten Adduktes **65**.

**Schema 3.29:** Versuchte Diels-Alder Reaktion mit *N*-Methylpyrrol



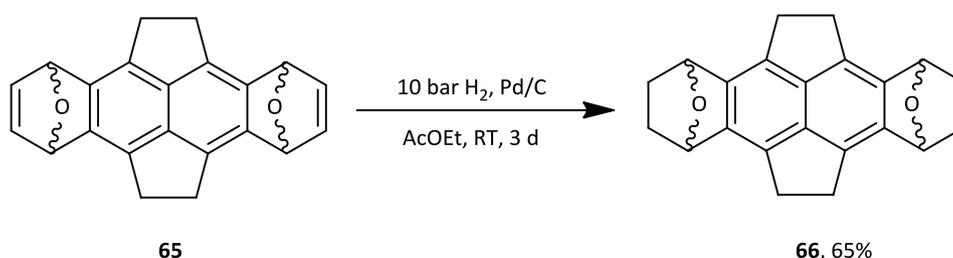
Die Umsetzung mit Furan verlief dagegen erfolgreicher. Hier konnte das gesuchte Produkt als Gemisch von *syn*- und *anti*-Addukt **66** isoliert werden. Das Verhältnis der Addukte zueinander war schwankend, aber eines der Isomere war dominierend mit ca. 5:1. Eine absolute Zuordnung mittels NMR war nicht möglich, da keine Kopplung/NOE-Effekt der *cis*-ständigen olefinischen Protonen im *syn*-Addukt zu beobachten war. Auch das Züchten eines Einkristalls zur Röntgenstrukturanalyse gelang nicht. Zur Steigerung der Ausbeute wurden die Reaktionsparameter variiert. Als besonders wichtig erwies sich die langsame Zugabe des *n*-Butyllithiums, um einen doppelten Halogen-Metallaustausch an einer Seite des Tetrabrompyracens **16** zu vermeiden. Dafür wurde die verwendete käufliche Lösung des *n*-Butyllithiums nochmals mit trockenem *n*-Hexan verdünnt und die Zeitdauer des Zutropfens zur Reaktionsmischung auf mindestens 2 h erhöht. Ebenfalls erwies sich der Einsatz von Toluol als Cosolvens als wichtig, um die Löslichkeit des Tetrabrompyracens **16** zu erhöhen. Das eingesetzte Furan wurde über Calciumhydrid getrocknet. Was die optimale Reaktionstemperatur ist, konnte nicht abschließend geklärt werden da die Anzahl der durchgeführten Versuche zu gering war. Die Literatur zu vergleichbaren Reaktionen ist dabei etwas widersprüchlich mit Ihren Empfehlungen von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$ .<sup>[99,110,111,112]</sup> Dennoch konnte die Ausbeute reproduzierbar in den Bereich von 40-60% gesteigert werden.

**Schema 3.30:** Diels-Alderreaktion mit Furan und dem Arin aus Tetrabrompyracen **19**



Für die anschließende Reduktion zum zugrunde liegenden Tetracen **18** wurde zunächst mit Palladium auf Aktivkohle hydriert. Jedoch konnte keine vollständige Hydrierung der olefinischen Doppelbindungen erreicht werden. Dafür waren eine Reduktion bei erhöhtem Druck von 10 bar Wasserstoff und eine verlängerte Reaktionszeit von drei Tagen nötig. Auch die Ausbeuten an Produkt **67** bei dieser Reaktion war mit 65% deutlich niedriger als die gewohnte quantitative Umsetzung bei katalytischen Hydrierungen, die sonst üblich ist. Eine Ursache konnte aber nicht ermittelt werden.

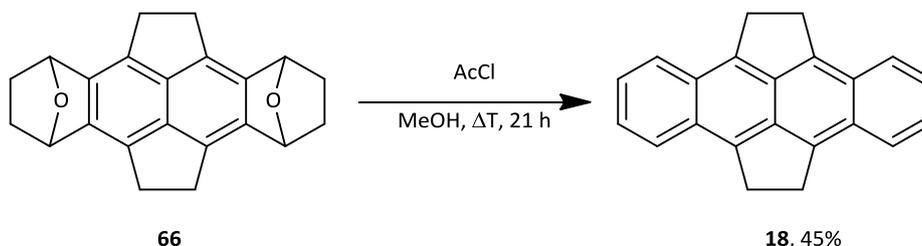
**Schema 3.31:** Katalytische Hydrierung des *syn/anti*-1,2,3,6,7,8,9,12-Octahydro-3,6:9,12-diepoxydicyclopenta[fg,op]tetracen (**66**)



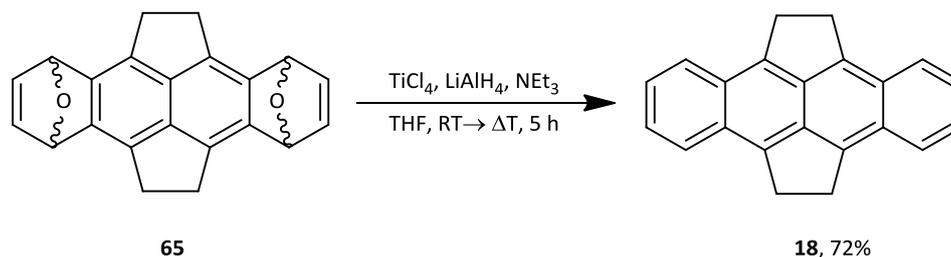
Das erhaltene reduzierte Addukt **67** konnte mit Hilfe von Salzsäure in Ethanol in Spuren zum gesuchten tiefroten Tetracen **18** umgesetzt werden. Dennoch erwiesen sich die Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel als ungeeignet. Das Produkt neigt zu Photooxidation, d. h. es zersetzt sich in Lösung in Gegenwart von Sauerstoff und Licht. Vermutlich reagiert das Acen als Photosensibilisator und erzeugt so Singulett-Sauerstoff, der in einer Diels-Alder-Reaktion das Molekül oxidiert.<sup>[52]</sup> Verbesserte Reaktionsbedingungen konnten durch den Einsatz von absolutem Methanol, Schutzgas und den Einsatz von Essigsäurechlorid gefunden werden. Dabei reagiert das Acetylchlorid zum Ester und generiert so eine methanolische Salzsäurelösung. Gleichzeitig werden Spuren von Wasser entfernt und die Ausbeute an Tetracen **18** stieg auf 45% an. Dennoch ist diese Methode nicht

optimal, da eine längere Reaktionszeit zur Zersetzung des Produktes führt, gleichzeitig die Konversion des Eduktes aber nicht abgeschlossen ist.

**Schema 3.32:** Säurekatalysierte Dehydratisierung von syn/anti-1,2,3,4,5,6,7,8-,9,10,11,12-Dodecahydro-3,6:9,12-diepoxydicyclopenta[fg,op]tetracen (**67**)

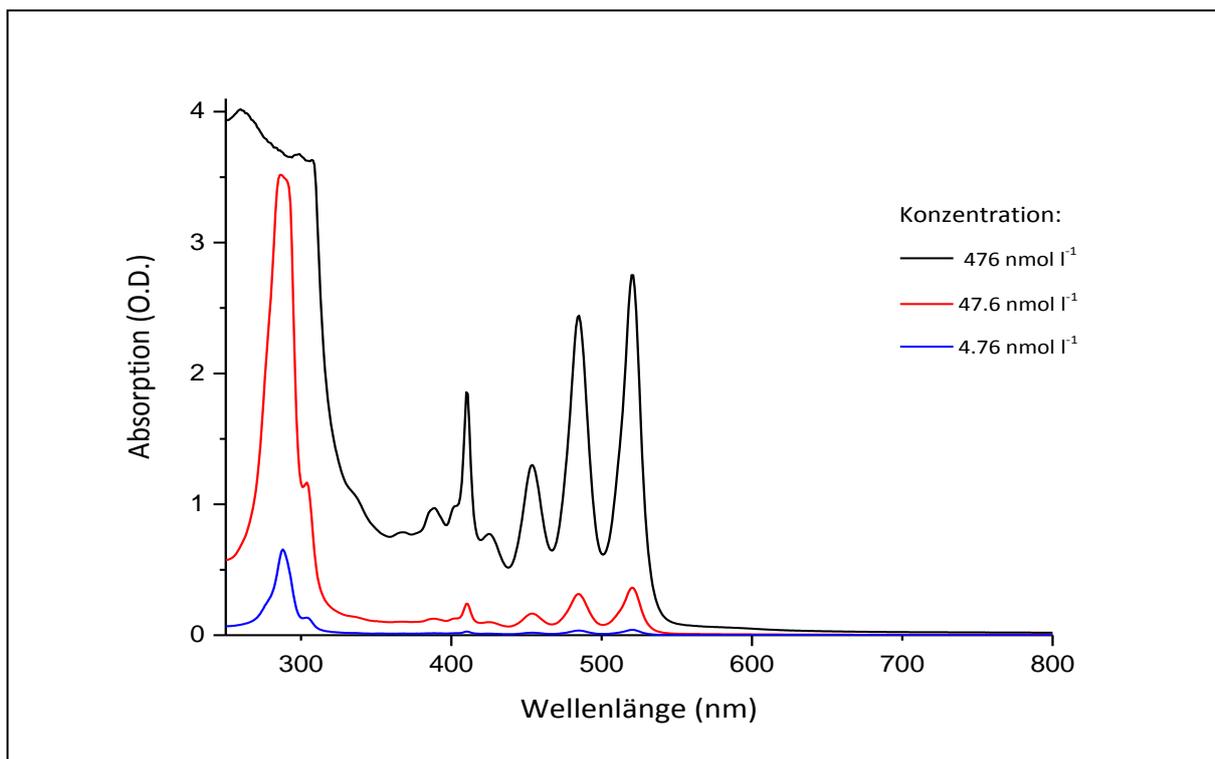


Als geeignetere Methode zur Darstellung des Tetracens **18** erwies sich die direkte Reduktion der Epoxybrücken mit niedervalentem Titan nach WONG.<sup>[113]</sup> Dabei wird Titan-tetrachlorid mit Lithiumaluminiumhydrid zunächst zu niedervalentem Titan reduziert. Anschließend wird das Epoxid **66** zugegeben und für mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung wird das Rohprodukt nur aus Dichlormethan/Methanol bei tiefer Temperatur umkristallisiert. Durch die Reduktion der Arbeitsschritte und konsequenten Ausschluss von Licht konnte das Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen in 72% Ausbeute im Gramm-Maßstab hergestellt werden. Es ergibt sich eine bessere Ausbeute im Vergleich zur Hydrierungs-Eliminierungs-Sequenz zur Synthese von **18** bei gleichzeitiger Einsparung eines Reaktionsschritts.

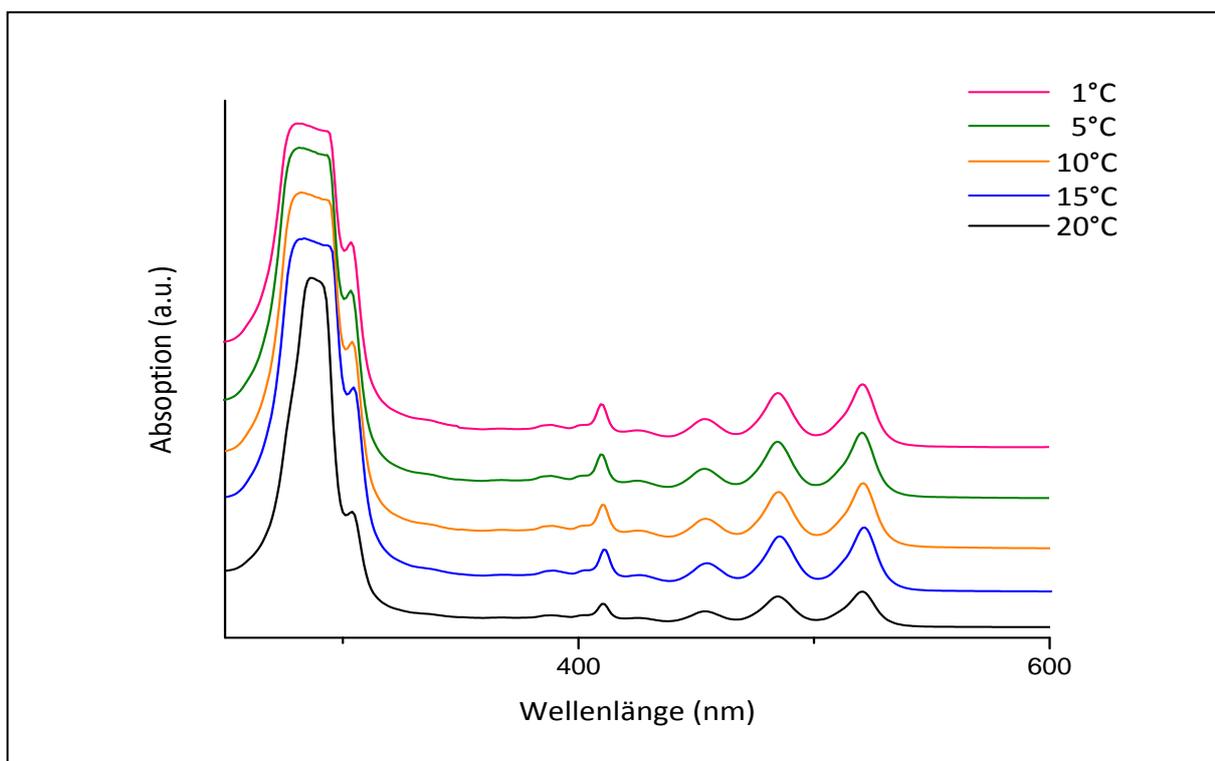
**Schema 3.33:** Reduktive Deoxigenierung von *syn/anti*-1,2,3,6,7,8,9,12-Octahydro-3,6:9,12-diepoxydicyclopenta[fg,op]tetracen (**66**)

Dieses erste doppelt anellierte Pyracen stellt einen wichtigen Meilenstein dar und ist durch die Position seiner Fünfringe einmalig. Dafür wurden wieder in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe FISCHER, Universität Würzburg, durch Untersuchung des Photoionisationsverhaltens die elektronischen Eigenschaften untersucht. Die Messungen wurden von M. Lang durchgeführt.<sup>[114]</sup> Die weiterhin gemessenen optischen Spektren sind auf der folgenden Seiten abgebildet.

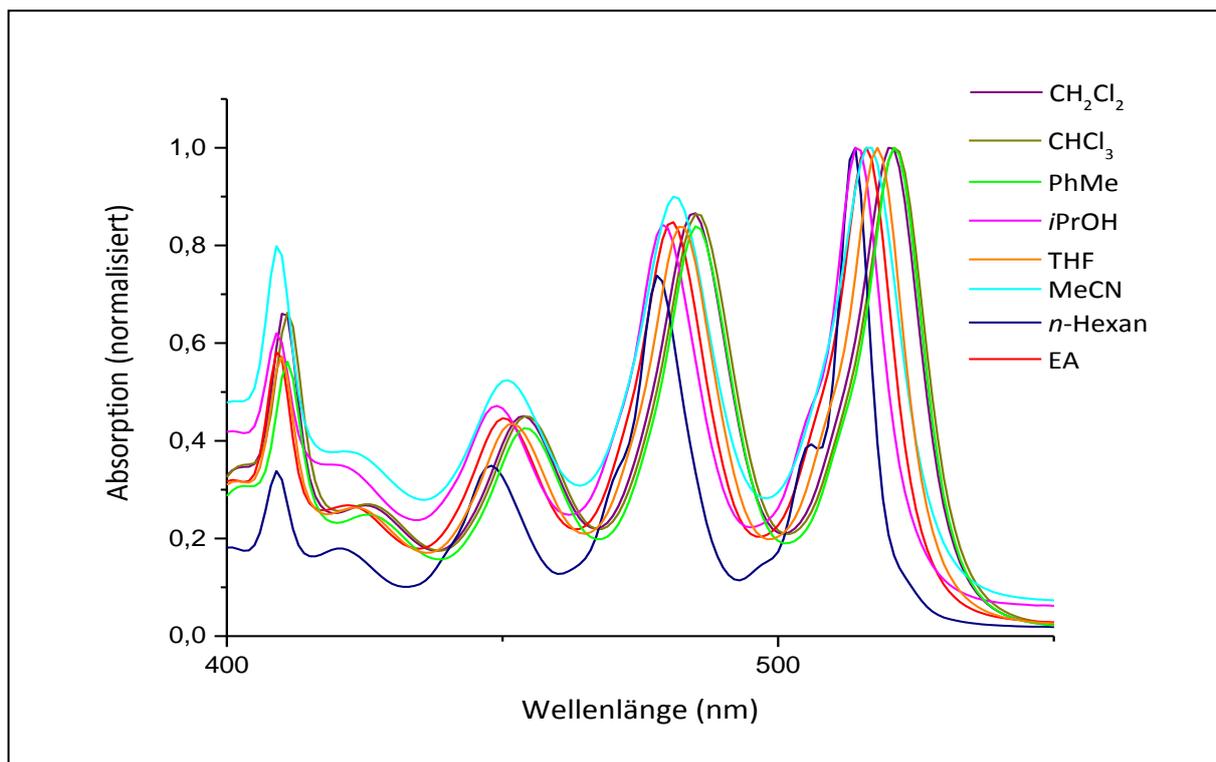
Eine kurze Anmerkung zu den Untersuchungen: Analog wurde auch mit dem 1-(Phenylethynyl)naphthalin **68** verfahren, welches mit 95% Ausbeute dargestellt wurde.<sup>[115]</sup> Solche Verbindungen sind, wie viele weitere PAKs, häufig Produkte von unvollständigen Verbrennungsreaktionen. Ein detailliertes Studium ist daher häufig von Interesse. Aus diesem Grunde sei hier auch noch einmal die Synthese zitiert und auf die Details im experimentellen Teil verwiesen.



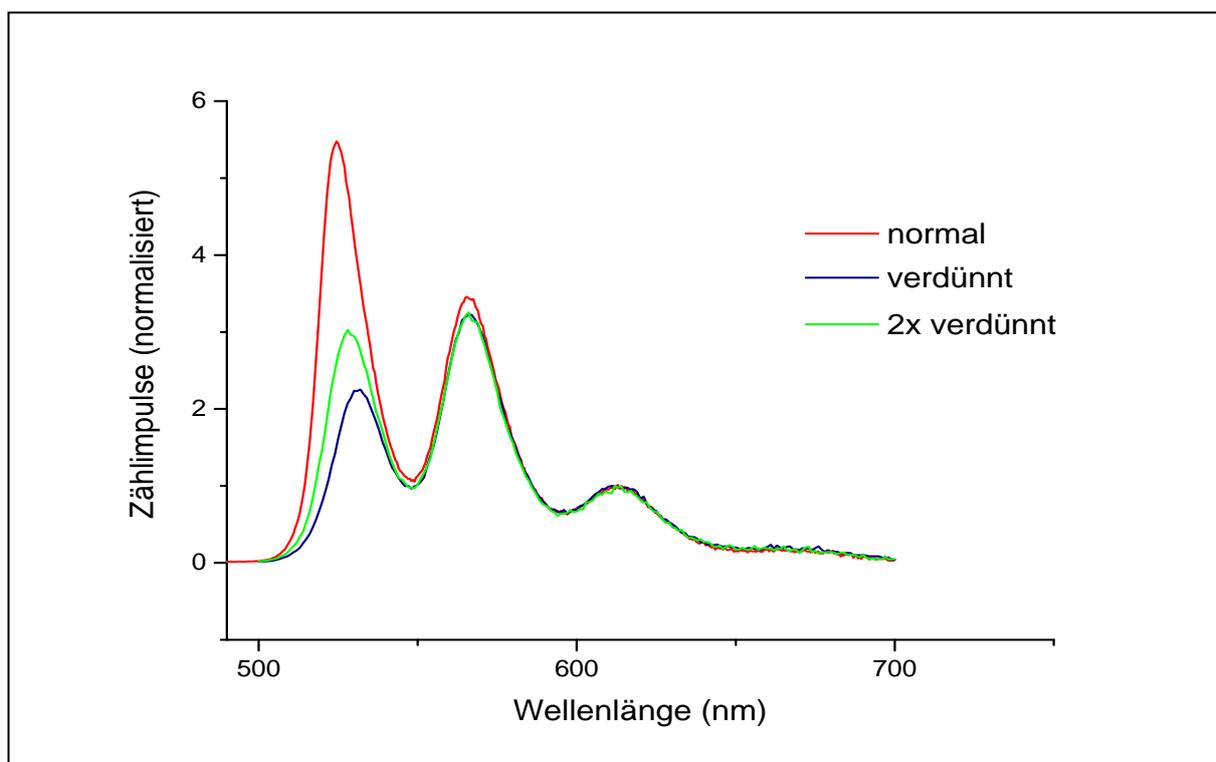
**Abbildung 3.6:** Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren von Tetrahydro-dicyclopenta[fg,op]tetracen (**18**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**Abbildung 3.7:** Temperaturabhängigkeit der Absorption von Verbindung **18** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $c = 106 \text{ nmol/l}$ )



**Abbildung 3.8:** Solvensabhängigkeit der Absorption von **18** (normalisiert)



**Abbildung 3.9:** Fluoreszenzspektrum von Verbindung **18** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Verdünnung jeweils auf ca. die halbe Konzentration)

Zunächst wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption von Licht im optischen und ultravioletten Bereich vermessen. Durch Änderungen im Absorptionsspektrum kann auf die Bildung von *J*- und *H*-Aggregaten rückgeschlossen werden.<sup>[116]</sup> Wie Abbildung 3.6 jedoch zeigt, liegt keine Änderung des Absorptionsverhaltens vor. Gleiches gilt für die Variation der Messtemperatur, was Abbildung 3.7 verdeutlicht. Als nächstes wurde das Tetracen **18** auf Solvatochromie untersucht. Das Molekül zeigt ein leicht positiv solvatochromes Verhalten (Abbildung 3.8), nur *n*-Hexan widerspricht diesem Trend, welches das gleiche Verhalten wie Isopropanol zeigt. Generell ist aber der Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsbanden sehr gering und liegt im Bereich weniger Nanometer. Ein deutlich größerer Einfluss des Solvens war für ein unpolares Acen auch nicht zu erwarten.

Die Untersuchung des Fluoreszenzspektrums von Tetracen **18** wurde auch im Hinblick auf die Ermittlung der Quantenausbeute ( $\Phi$ ) durchgeführt. Dafür wurde nicht nur das „normale“ Fluoreszenzspektrum gemessen, sondern auch der Korrekturfaktor ( $a$ ) für die Eigenabsorption mit der Methode der sphärischen Integration nach BARDEEN *et al.* bestimmt.<sup>[117]</sup> Unterschiedlich konzentrierte Proben zeigen eine umso größere Änderung der Absorption mit kleiner werdender Wellenlänge. Abbildung 3.9 zeigt daher nicht nur das normale Fluoreszenzspektrum, sondern auch das der (willkürlich, ca. Faktor 2) verdünnten Proben. Aus der Integration der Flächen unter den Absorptionskurven lässt sich direkt der Korrekturfaktor  $a$  nach folgender Formel berechnen:

$$\frac{\int_0^{\infty} F_{normal}(\lambda)d\lambda}{\int_0^{\infty} F_{verdünnt}(\lambda)d\lambda} = 1 - a$$

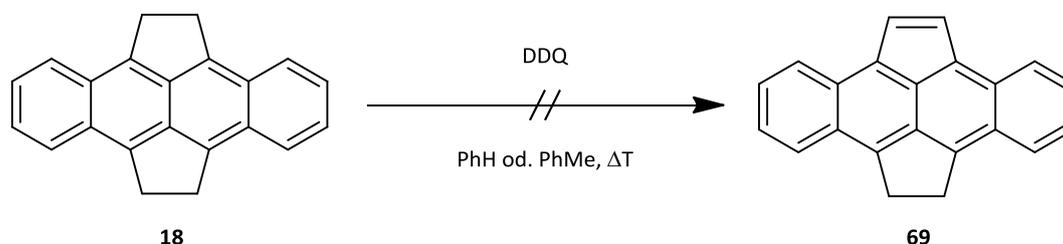
Mit dem so ermittelten Korrekturfaktor ergibt sich die Quantenausbeute nach der Formel:

$$\Phi_{\text{korrigiert}} = \frac{\Phi_{\text{beobachtet}}}{1 - a + a\Phi_{\text{beobachtet}}}$$

Gemittelt aus zwei Messungen ergab sich eine Quantenausbeute für das Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**18**) von  $\Phi = 56,7\%$ . Die Quantenausbeute liegt damit im üblichen Bereich für Tetracene, die teilweise je nach Substituenten große Schwankungen zeigen.<sup>[118]</sup> Die Struktur und Lage der Banden in den Absorption- und Emissionsspektren entsprechen im Übrigen denen für normales Tetracen (**63**).<sup>[119]</sup>

Für die weitere Oxidation des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**18**) zum gesuchten Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**10**) wurden verschiedene literaturbekannte Methoden getestet, die hier im Folgenden beschrieben werden.<sup>[120]</sup> Als geeignet erschien die Oxidation mit DDQ.<sup>[121]</sup> Dafür wurde Tetracen **18** in trockenem Toluol mit dem elektronenarmen Chinon zum Sieden erhitzt. Dabei entstand ein unlöslicher schwarzer Feststoff, der sich einer weiteren Analyse entzog und auch in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel (Toluol, *o*-Dichlorbenzol, DMF, Pentan, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) löslich war. Bei der Wiederholung des Versuches wurde das niedriger siedende Benzol verwendet, um mildere Reaktionsbedingungen zu testen. Dabei konnte das Entstehen des schwarzen Produktes in einer schlagartigen Reaktion beobachtet werden. Möglicherweise polymerisiert das Edukt/Produkt unter diesen Bedingungen und man kann daher keine definierten Produkte isolieren.

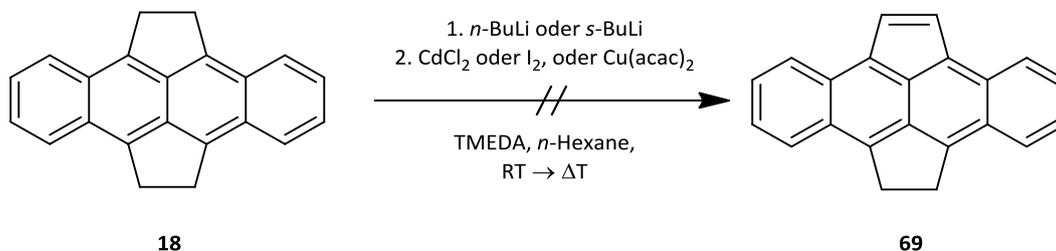
**Schema 3.34:** Versuchte Oxidation von Tetracen **18** mit DDQ



Daraufhin wurde die schon für die Oxidation von Acenaphthen bewährten Methode der Oxidation über das Dianion nach HARVEY *et al.* versucht.<sup>[76]</sup> Dabei wird das Tetracen noch erfolgreich deprotoniert, was an der Farbänderung der rot-orangen Suspension in eine tiefviolette Lösung des Dianions bei Zugabe der Base ersichtlich ist. Für die abschließende Oxidation zum Olefin konnte jedoch kein geeigneter Akzeptor gefunden werden. Die Verwendung von Kupfer(II)-acetylacetonat, Iod oder des laut Literatur am besten geeigneten

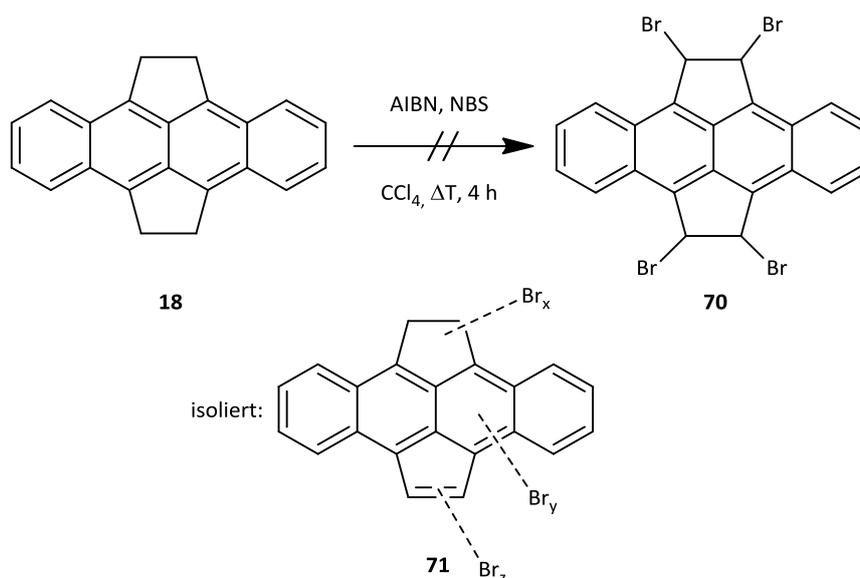
Cadmiumchlorids führten unter Verfärbung ins Braun-schwarze zur Zersetzung, so dass kein Produkt isoliert werden konnte.<sup>[76]</sup>

**Schema 3.35:** Versuchte Oxidation von Tetracen **18** über sein Dianion



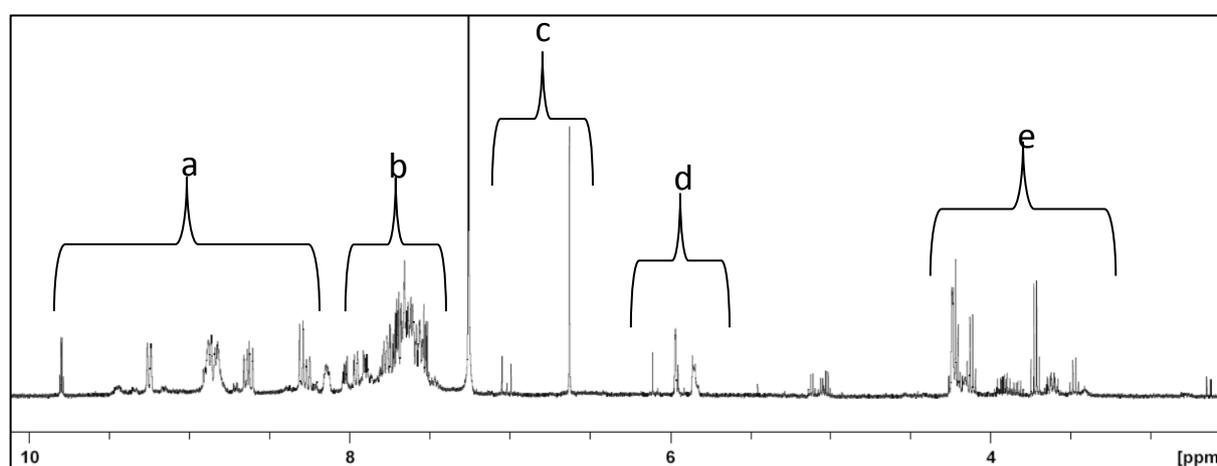
Als nächstes wurde eine Sequenz analog zur Synthese von Pyracen (**7**) untersucht. Dafür wurden mittels Wohl-Ziegler-Bromierung die Benzylpositionen bromiert. Die Reaktion wies leider nicht die erforderliche Selektivität auf und führte zur Bildung eines komplexen Gemisches an Produkten.

**Schema 3.36:** Versuchte radikalische Bromierung von Tetracen **18**



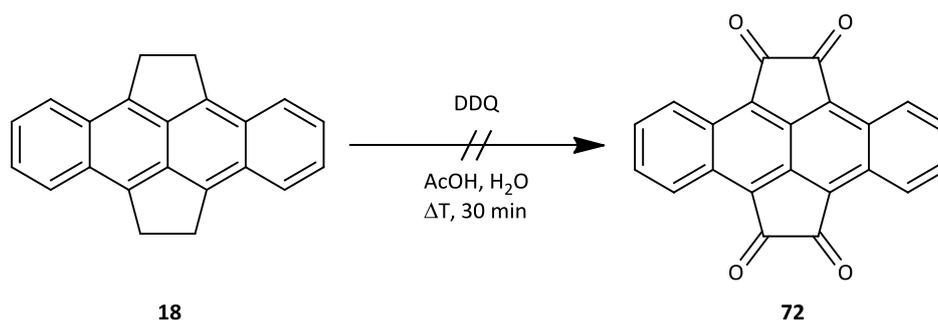
Eine chromatographische Aufreinigung und Isolierung war aufgrund des gleichen Retentionsverhaltens der einzelnen Produkte nicht möglich. Die

Analyse des Gemisches mittel  $^1\text{H-NMR}$  deutet jedoch auf die Bildung verschiedener Substitutionsprodukte hin (siehe Abbildung 3.10). Sowohl die Kernbromierung (Bereich *a*), als auch die Substitution in Benzylposition (*d*) scheint aufgetreten zu sein. Ebenfalls scheint das Succinimid als Base bereits durch Eliminierungen in Benzylposition zu Olefinen zu führen (Bereich *c*). Die Bereiche *b* und *e* repräsentieren unveränderte Wasserstoffatome in aromatischer oder Benzylposition.

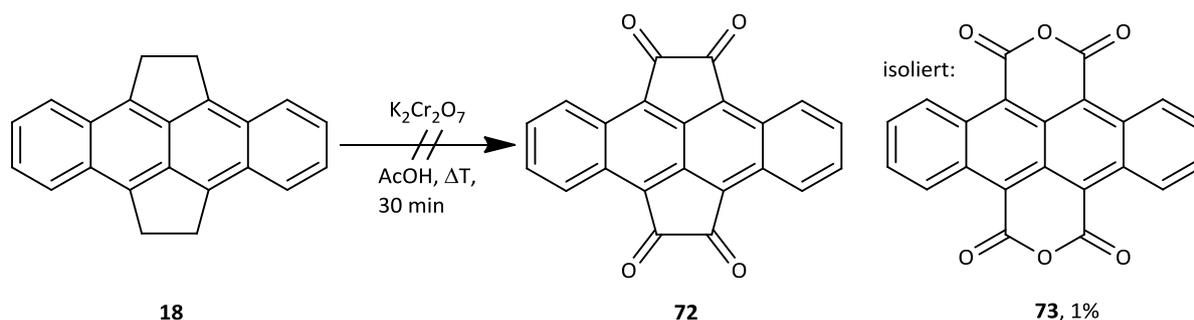


**Abbildung 3.10:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) des Produktgemisches **71** nach der Bromierung von Tetracen **18** mit NBS/AIBN

Als alternativer Zugang zum gesuchten Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**10**) war die Einführung von Ketofunktionen in den Ethylenbrücken denkbar. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, Abgangsgruppen für die Eliminierung zum Olefin zu generieren, zum Beispiel per Reduktion mit Natriumborhydrid und nachfolgender Tosylierung der Alkoholfunktion. Es wurde die Oxidation mittels DDQ in wässrig-saurem Reaktionsmedium zum Dicyclopenta[fg,op]tetracen-1,2,7,8-tetraon (**72**) versucht, jedoch konnte kein Produkt isoliert werden.<sup>[122]</sup> Vermutlich war das Oxidationsvermögen nicht groß genug.

**Schema 3.37: Versuchte Oxidation von Tetracen **18** DDQ/AcOH**


Ein anderes Ergebnis wurde für die Oxidation mit Kaliumdichromat erhalten. Dafür wurde das Tetracen **18** in Essigsäure mit einem geringen Überschuss des Chromsalzes zum Sieden erhitzt. Nach Extraktion und Säulenchromatographie an Kieselgel wurde eine geringe Menge (<3%) eines definierten Produktes isoliert. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutete auf ein Tetracen hin, ebenso wie die neongelbe Farbe. Erst im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte die Struktur endgültig aufgeklärt werden. Die chemische Verschiebung der „Keto“-Funktionen lag nicht wie erwartet im Bereich 190-200 ppm, sondern bei 163 ppm. Das ist der eindeutige Beweis, dass eine vollständige Oxidation der Benzyldposition zur Carbonsäure unter C-C-Bindungsspaltung stattgefunden hat. Somit wurde nicht das gesuchte Produkt Dicyclopenta[fg,op]tetracen-1,2,7,8-tetraon (**72**), sondern das Tetracen-5,6,11,12-tetracarbonsäurebisanhydrid (**73**) isoliert. Die geringe Ausbeute lag vermutlich an der Reaktion des Anhydrids mit Kieselgel.

**Schema 3.38: Oxidation von Tetracen **18** mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$** 


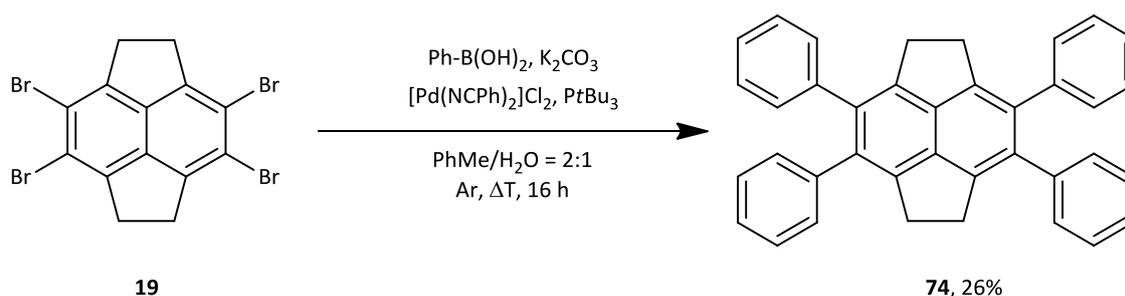
Damit blieben vorerst alle Versuche zur Oxidation des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**18**) zum gesuchten Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**10**) erfolglos. Die gesammelten Erfahrungen zeigen aber noch verbleibende Lösungsmöglichkeiten auf, die in Zukunft zum gesuchten Produkt führen können. Bessere Bedingungen für die Bromierung (Schema 3.36) oder mildere Oxidationsmittel als Kaliumdichromat bieten gegebenenfalls einen Zugang zu weiteren Derivaten des Tetracens **18**, die dann zum Beispiel mittels Corey-Winter-Olefinierung zum gesuchten Produkt führen können.<sup>[123]</sup>

### 3.4 Synthese arylsubstituierter Pyracene und ihr Verhalten in Scholl-Reaktionen

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, stellt die Scholl-Reaktion einen wichtigen Ansatz zum Aufbau größerer Graphenausschnitte dar. Im Folgenden werden die Untersuchungen zum Einsatz dieser oxidativen aromatischen Kupplungsreaktion zum Einbau des Pyracylens in ein „Nanographen“ beschrieben.

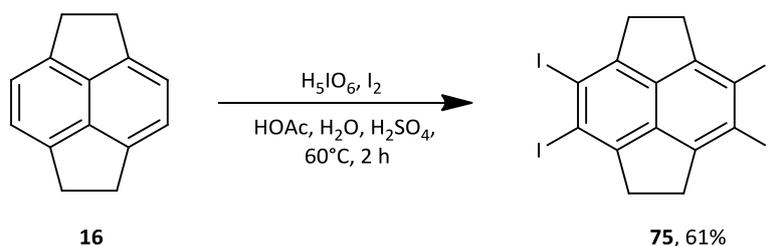
Als Ausgangspunkt bietet sich wieder das vollständig kernbromierte Pyracen **19** an. Mit Hilfe der Suzuki-Kupplung lässt sich so ein vollständiger Austausch der Halogenatome durch Phenylgruppen durchführen. Es wurde dabei ein Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid und Tri-*tert*-butylphosphin verwendet. Das dabei erhaltene Produkt 3,4,7,8-Tetraphenylpyracen (**74**) war nur in heißem Toluol löslich. Die bei dieser Reaktion erhaltene Ausbeute an Produkt lag zunächst nur im Bereich von 10-20%. Auch eine Änderung der käuflichen Phenylboronsäure zur elektronenreicheren 4-Methoxyphenylboronsäure und einer Verdreifachung der Reaktionsdauer ergaben keine Änderung in der Ausbeute, aber durch die Methoxyseitenketten wird die Löslichkeit in Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform auch bei Raumtemperatur erhöht.

**Schema 3.39:** Suzuki-Kupplung von Tetrabrompyracen **19** mit Phenylboronsäure



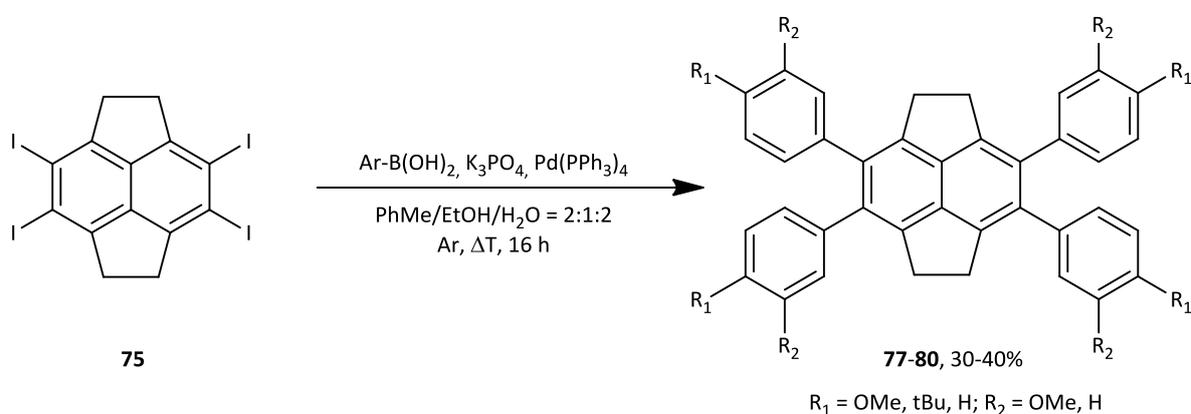
Als deutlich besserer Zugang zu 3,4,7,8-tetraarylsubstituierten Pyracenen erweist sich die Verwendung des 3,4,7,8-Tetraiodpyracens (**75**). Aryliodide zeigen normalerweise das beste Reaktionsverhalten in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen. Die Darstellung bereitete zunächst ähnliche Probleme wie die des Tetrabrompyracens **19**. Die Umsetzung mit *N*-Iodsuccinimid und Trifluor-essigsäure lieferte keine (teil-)iodierten Produkte.<sup>[100]</sup> Die direkte aromatische Iodierung ist im Allgemeinen nicht möglich, da Iod ein zu schwaches Elektrophil ist. Reaktionen die gleichzeitig ein starkes Oxidationsmittel enthalten, können jedoch das entstehende Iodid aus dem Reaktionsgleichgewicht zu Iod rückoxidieren. Dadurch kann das Reaktionsgleichgewicht zu Gunsten des Iodaromaten verschoben werden. Die Reaktion mit Iod und Oxone<sup>®</sup> als Reoxidator lieferte kein Produkt.<sup>[124,125]</sup> Vermutlich war die Qualität des Oxidators nicht mehr gegeben. Als geeignet erwies sich ein Protokoll zur Iodierung elektronenreicher Aromaten mit dem System Iod/Periodsäure in Eisessig mit Schwefelsäure als Katalysator.<sup>[126]</sup> Die Ausbeute des periodierten Pyracens liegt im Bereich von 50-60% und damit deutlich schlechter als bei der erschöpfenden Bromierung. Eine verlängerte Reaktionszeit führte aber nur zur Zersetzung des Aromaten und deutlich schlechteren Ausbeuten. Ebenfalls lässt es sich nicht vermeiden, dass noch Spuren von 3,4,7-Trisiodpyracens (**76**) enthalten sind, die sich auch durch mehrfaches Umkristallisieren, analog zum Tetrabrompyracen (**19**) nicht vollständig entfernen lassen.

### Schema 3.40: Aromatische Iodierung von Pyracen (**16**)



Durch den Zugang zum Tetraiodpyracen **75** gelang es auch, einige Probleme mit der Suzuki-Kupplung (Schema 3.39) zu umgehen. Obwohl das Erhitzen notwendig ist um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu garantieren - sonst ist das halogenierte Pyracen unlöslich - ist dasselbe kontraproduktiv, da sich der aus Bisbenzotrillpalladium(II)-chlorid und Tri-*tert*-butylphosphin gebildete Katalysator bei höherer Temperatur langsam zersetzt. Der iodierter Aromat lässt sich dagegen mit dem weniger aktiven Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) umsetzen. Dieser weist den Vorteil einer höheren thermischen Stabilität auf. Eine Inaktivierung des Katalysators durch zu langes Erhitzen der Reaktion konnte so vermieden werden. Gleichzeitig ist die Reaktion „über Nacht“ erfolgt. Durch diese Verbesserungen konnte eine ganze Reihe von verschiedenen tetraarylsubstituierten Pyracenen synthetisiert werden. Die eingesetzten Boronsäuren besaßen dabei in *para*- und/oder *meta*-Position Methoxy- oder *tert*-Butylgruppen. Die Ausbeuten lagen im Bereich von 30-40%, was für den einzelnen Kupplungsschritt einer Ausbeute von ca. 75-80% entspricht.

**Schema 3.41:** Suzuki-Kupplung mit Tetraiodpyracen **75** und verschiedenen Arylboronsäuren



Die dabei erhaltenen Nebenprodukte sind im Falle der polaren Seitenketten per Chromatographie an Kieselgel zu entfernen. Im Falle der unpolaren Seitenketten ist eine Umkristallisation nötig. Dabei wird der Löslichkeitsunterschied, insbesondere zwischen den dreifach substituierten Pyracenen und den gesuchten Produkten, ausgenutzt. Erstere sind aufgrund der unvollständigen Halogenierung des Pyracens (**16**) ein dominierendes Nebenprodukt. Alle arylierten Pyracene lassen sich aber mit dieser Prozedur aufreinigen. Nachfolgende Tabelle gibt eine kurze Übersicht über die synthetisierten Verbindungen.

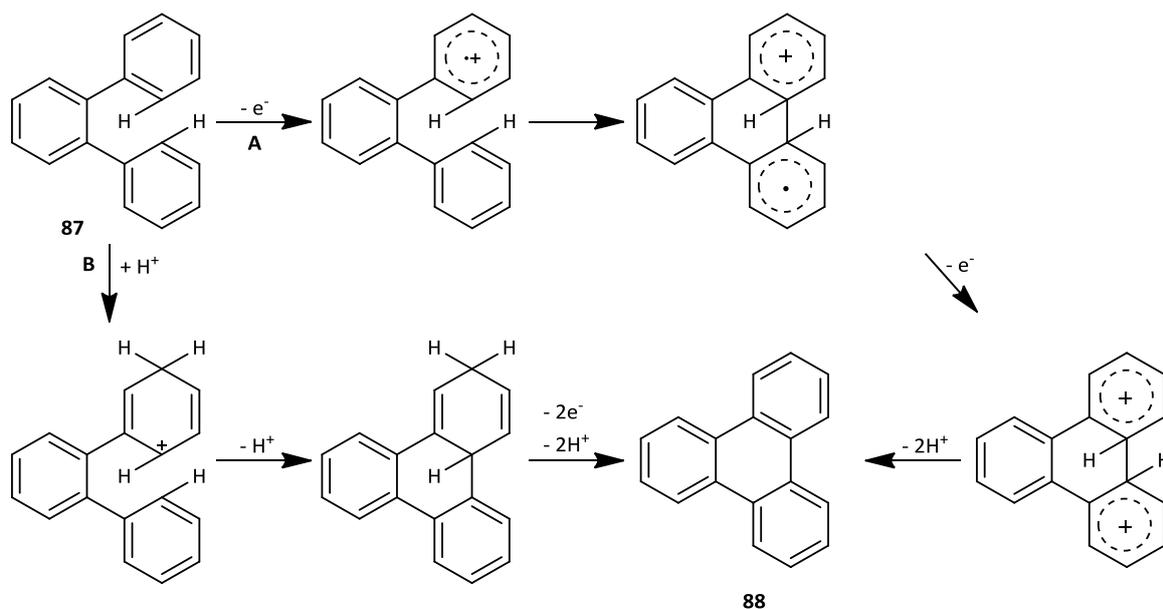
**Tabelle 3.2:** Suzukikupplungsprodukte von 3,4,7,8-Tetraiodpyracen (**75**)

Boronsäure	Produkt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute
Phenylboronsäure ( <b>81</b> )	3,4,7,8-Tetraphenylpyracen ( <b>74</b> )	H	H	26% <sup>[127]</sup>
3-Methoxyphenylboronsäure ( <b>82</b> )	3,4,7,8-Tetra(3-methoxyphenyl)pyracen ( <b>77</b> )	H	OMe	34%
4-Methoxyphenylboronsäure ( <b>83</b> )	3,4,7,8-Tetra(4-methoxyphenyl)pyracen ( <b>78</b> )	OMe	H	16% <sup>[127]</sup>
3,4-Dimethoxyphenylboronsäure ( <b>84</b> )	3,4,7,8-Tetra(3,4-dimethoxyphenyl)pyracen ( <b>79</b> )	OMe	OMe	41%
4- <i>tert</i> -Butylphenylboronsäureethylenglycolester ( <b>85</b> )	3,4,7,8-Tetra(4- <i>tert</i> -butylphenyl)pyracen ( <b>80</b> )	<i>t</i> Bu	H	43%

Die eingeführten Seitenketten sind wichtig für die folgende Scholl-Reaktion zur Bildung einer geschlossenen Aromatensphäre. Diese ist, wie ein neuerer Übersichtsartikel von GRZYBOWSKI *et al.* sinngemäß schreibt, eine sehr alte Reaktion, die bisher aber nur von begrenzter Relevanz war. Hauptgrund waren

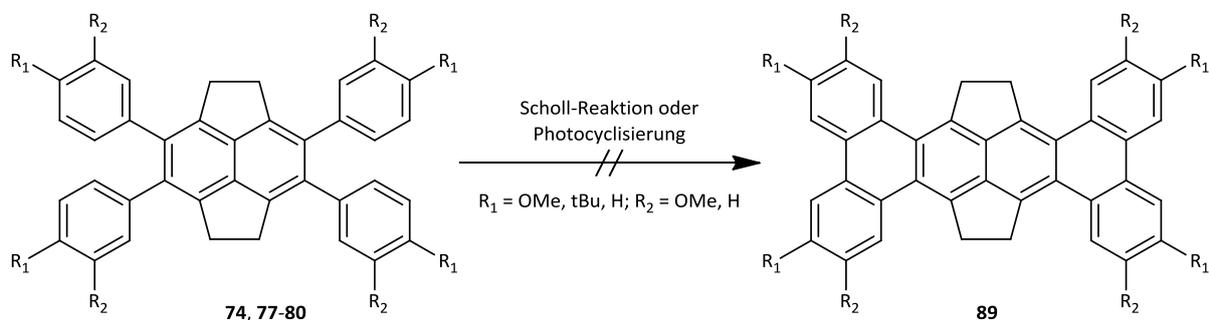
entweder harsche Bedingungen wie NaCl/AlCl<sub>3</sub>-Schmelze oder geringe Ausbeuten im einstelligen Prozentbereich.<sup>[60]</sup> Die neueren Arbeiten von KING *et al.* und RATHORE *et al.* zeigen jedoch neue Ansätze zur Nutzbarkeit dieser C-C-Verknüpfungsreaktion. Dabei wird insbesondere die Oligomerisierung der eingesetzten Stoffe durch Einsatz von Blockgruppen wie *tert*-Butylgruppen vermieden oder ein *ortho/para*-Dirigieren durch elektronenreiche Gruppen, wie Methoxy-Seitenketten, erreicht.<sup>[128,129]</sup> Die beabsichtigte Anwendung dieser Prinzipien erklärt die Auswahl an synthetisierten Tetraarylpyracenen. Der Mechanismus der Scholl-Reaktion ist immer noch nicht vollständig geklärt. Zwei gegensätzliche Ansätze zur Erklärung werden in der Literatur diskutiert. In einem Ansatz erfolgt die C-C-Bindungsknüpfung über ein Radikalkation, im anderen über ein Areniumion. Welche Intermediate tatsächlich beteiligt sind, ist wohl in der Praxis von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Stöchiometrie, Säurestärke) abhängig. Ebenfalls von großer Bedeutung ist wohl, ob die eingesetzte Lewis-Säure gleichzeitig ein Oxidationsmittel ist (vgl. Eisen(III)-chlorid gegen Aluminiumchlorid).<sup>[60]</sup> Abbildung 3.11 zeigt am Beispiel der Cyclisierung des *o*-Terphenyls **87** zum Triphenylens **88** die beiden vorgeschlagenen Mechanismen.

Im Folgenden wurden zahlreiche Versuche, die Scholl-Reaktion von tetraarylsubstituierten Pyracenen zu Tetrahydrotetrabenzo[a,c,j,l]dicyclopenta[fg,op]-tetracenen **89** durchgeführt (Schema 3.42). Tabelle 3.3 gibt eine Übersicht über alle getesteten Reaktionsbedingungen und die zu Grunde liegende Literatur. Weitere Reaktionsdetails sind im Experimentalteil in Kapitel 6.6 gegeben. In keinem Fall konnte ein definiertes Produkt isoliert werden. Im Allgemeinen war mittels Dünnschichtchromatographie ein schneller Verbrauch der Edukte zu beobachten, gleichzeitig wurde eine große Anzahl an neuen Produkten beobachtet, aber ohne dass ein Hauptprodukt zu identifizieren war.



**Abbildung 3.11:** Vorgeschlagene Mechanismen der Scholl-Reaktion von *o*-Terphenyl **87** zu Triphenylen **88**. Weg A: über ein Radikalkation; Weg B: über ein Areniumion.<sup>[60]</sup>

**Schema 3.42:** Versuchte Scholl-Reaktion der tetraarylsubstituierten Pyracene



In Verbindung mit dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isolierten Rohproduktgemische – es wurden keine erwarteten definierten Signale, sondern breite Banden beobachtet – kann auf eine Oligomerisierung geschlossen werden. Die daraus resultierende breite Produktpalette, vermutlich auch sehr ähnlicher Verbindungen, machte es unmöglich, ein definiertes Produkt zu erhalten.

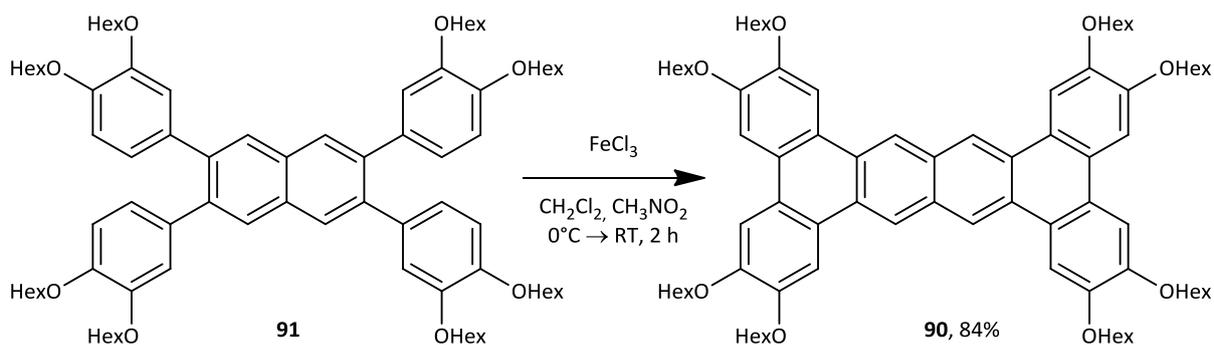
**Tabelle 3.3:** Getestete Reaktionsbedingungen zur Scholl-Reaktion

Variante	Pyracenderivat	Reagenzien (Äq.)	Lösungsmittel
a <sup>[129]</sup>	<b>79</b>	DDQ (1.00)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (9:1)
b <sup>[129]</sup>	<b>79</b>	o-Chloranil (1.00)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (9:1)
c <sup>[129]</sup>	<b>79</b>	o-Chloranil (2.80)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (9:1)
d <sup>[130]</sup>	<b>79</b>	AlCl <sub>3</sub> (10.0)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (99:1)
e	<b>79</b>	AlCl <sub>3</sub> (10.0)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , EtOH (99:1:2)
f <sup>[131]</sup>	<b>79</b>	DDQ (2.20)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (9:1)
g <sup>[132]</sup>	<b>79</b>	FeCl <sub>3</sub> (7.50)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
h <sup>[133]</sup>	<b>79</b>	VOF <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub> (8.00/8.00)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
i <sup>[132]</sup>	<b>74</b>	FeCl <sub>3</sub> (7.50)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
j <sup>[129]</sup>	<b>80</b>	DDQ (2.00)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (9:1)
k <sup>[131]</sup>	<b>77</b>	DDQ (2.05)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (9:1)

Als verwandte Reaktion zur getesteten Scholl-Reaktion sind oxidative Photocyclisierungen zu verstehen. In diesen wird durch Lichtanregung eine nach den Woodward-Hoffman-Regeln thermisch verbotene electrocyclische Reaktion induziert. Die dadurch erhaltenen cyclischen Dihydroverbindungen werden durch milde Oxidationsmittel wie Iod oder Sauerstoff zu den entsprechenden aromatischen Verbindungen oxidiert. Klassische Beispiele sind

Photocyclisierungen von Stilbenen zu Phenanthrenen.<sup>[134,135]</sup> Für die praktische Anwendung der Reaktion wurden 3,4,7,8-Tetraphenylpyracen **74** und 3,4,7,8-Tetra(3,4-dimethoxyphenyl)pyracen **79** jeweils in einer Photozelle bestrahlt. Als Lösungsmittel diente Benzol, als Oxidator wurde in beiden Fällen Iod eingesetzt, das durch Epoxybutan oder Sauerstoff regeneriert wurde. In keinem Fall gelang es ein definiertes Produkt zu isolieren. Ein möglicher Grund dafür könnte ein mangelnder Überlapp der Orbitale der beiden zu verbindenden C-Atome wie in 2,3-Diphenylnaphthalin sein.<sup>[134]</sup>

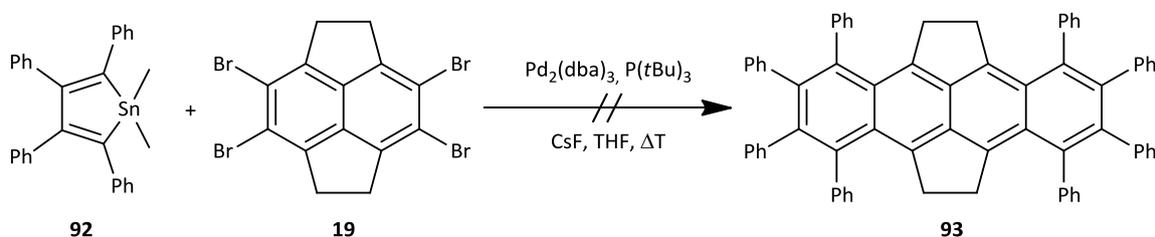
Über die genauen Gründe des Misslingens der Cyclisierung der tetraarylsubstituierten Pyracene **74**, sowie **77-80**, sowohl in der Scholl-Rektion als auch in der Photocyclisierung, lässt sich nur spekulieren. Dass die gesuchten Tetrabenzotetracene auf diesem Wege synthetisierbar sind, zeigte nachträglich ein neu veröffentlichtes Patent, das die Synthese von 2,3,6,7,12,13,16,17-Octahexyloxytetrabenz[a,c,j,l]tetracen (**90**) beschreibt.<sup>[136]</sup> Die Synthesestrategie ist dabei zum hier durchgeführten Ansatz identisch, das heißt 2,3,6,7-Tetrabromonaphthalin wird mittels Kreuzkupplung ebenfalls aryliert. Anschließend wird mit „klassischen“ Scholl-Reaktionsbedingungen (Eisen(III)-chlorid) Verbindung **90** mit 84% Ausbeute cyclisiert (Abbildung 3.12). Fundamentalere Unterschied ist also nur das Vorhandensein der Ethylenbrücken im Pyracenderivat **79** im Vergleich zum Naphthalinderivat **91**. Das unterschiedliche Verhalten resultiert vermutlich aus dem Vorhandensein von Benzylprotonen, die andere Reaktionskanäle eröffnen. Dass das Pyracenderivat **79** durch die +I-Effekte der Benzylprotonen elektronenreicher als das Naphthalinderivat **91** ist, kommt normalerweise der Scholl-Reaktion entgegen und ist daher wohl nicht der Grund für die unterschiedliche Reaktivität.<sup>[60]</sup>



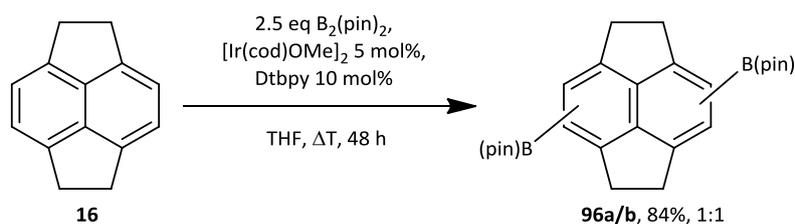
**Abbildung 3.12:** Erfolgreiche Synthes eines Tetrabenzotetracens nach Lit.<sup>[136]</sup>

Um das Ziel, eines in eine Aromatenperipherie eingebetteten Pyracylens **7** doch noch zu erreichen, wurden noch zwei weitere Ansätze ausprobiert. Der erste verfolgte die Umsetzung von Tetrabrompyracen **19** in einer doppelten Stille-Reaktion mit 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**92**) zum gesuchten Addukt **93**. Eine Vergrößerung der Aromatenperipherie wäre dann analog zur Synthese von Hexabenzocoronenen mit der Scholl-Reaktion möglich.<sup>[137]</sup> In der Literatur sind sowohl Umsetzungen zu Borolen als auch die Reaktion von den verwandten 9-Stannafluorenen mit Dibromiden bekannt.<sup>[138,139]</sup> Das Stannol **92** konnte jedoch nicht zur Reaktion gebracht werden. Auch der sonst nützliche Zusatz von Fluorid zur Beschleunigung der Reaktion brachte keinen Erfolg und es wurde kein Reaktionsfortschritt beobachtet.

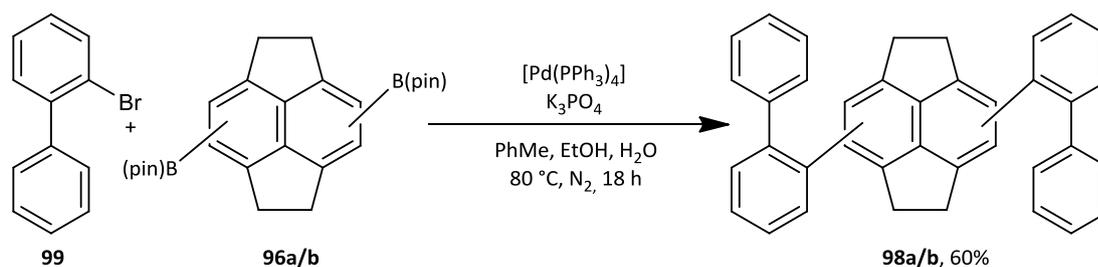
**Schema 3.43:** Versuchte Stille-Kupplung von Tetrabrompyracen **19**



Der zweite Ansatz beruht auf einem Wechsel der zu kuppelnden aromatischen Gruppen in der Scholl-Reaktion. Letztere zeigte sich ja sehr sensitiv gegenüber der molekularen Geometrie der verwendeten Aromaten (vgl. Schema 3.42 mit Abbildung 3.12). Dafür soll statt je zwei (substituierten) Phenylgruppen pro Seite eine Biphenylgruppe angebunden werden. Deswegen ist es notwendig, das Pyracen (**16**) selektiv mit je einer funktionellen Gruppe pro Molekülhälfte ( $\sigma_d$ -Spiegelebene) zu versehen. Da Halogenierungsreaktionen sich bisher schon als problembehaftet erwiesen haben, bot sich an eine alternative Reaktion auszuprobieren. Die Wahl fiel auf die direkte aromatische Borylierung. Diese Reaktion wurde von HARTWICH *et al.* erstmals beschrieben und kann mit Hilfe eines Iridium(I)-katalysators und eines Diborans wie Bis(pinacolato)diboran [(**94**),  $B_2(\text{pin})_2$ ] unter C-H-Bindungsaktivierung direkt eine Boronsäurefunktion an aromatischen Systemen einführen.<sup>[140]</sup> Eine vorherige Funktionalisierung wie bei der Miyaura-Borylierung ist nicht notwendig.<sup>[141]</sup> Die Reaktion ist insbesondere empfindlich auf sterische Hinderung. Dadurch ist gewährleistet, dass nur eine Boronsäurefunktion pro Benzolring eingeführt wird. Da im Pyracen (**16**) jedoch keine stark elektronenschiebenden Funktionen enthalten sind, ist eine Steuerung der Regioselektivität nicht möglich. Durch die anstehende Scholl-Reaktion wird jedoch eine Symmetrisierung erreicht und das Problem so umgangen. Die Durchführung der Reaktion gelang zunächst nicht, da die verwendeten Liganden 2,2'-Bipyridin oder Phenanthrolin sich als ungeeignet erwiesen. Nach dem Wechsel auf das in der Literatur empfohlene 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (Dtbpy, **95**) lieferte die Reaktion auf Anhieb das 1:1-Gemisch der beiden regioisomeren 3,7- und 3,8-Pyracenbis(boronsäurepinacolester) (**96a/b**) in 80-90% Ausbeute.<sup>[142]</sup>

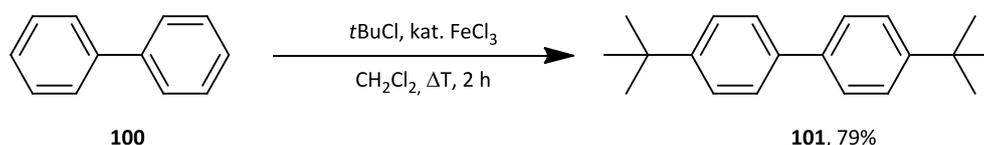
**Schema 3.44:** Direkte aromatische Borylierung von Pyracen (**16**)

Die Darstellung des 3-Pyracenboronsäurepinacolesters (**97**) gelang auch, indem statt eines Überschusses an Diboran **94** mit nur einem Äquivalent desselben gearbeitet wird. Dabei sinkt aber die Ausbeute an Borierungsprodukt mit 32% deutlich ab. Die Umsetzung verläuft nicht vollständig, sondern statistisch, da sowohl das gesuchte Produkt, als auch doppelt boryliertes Pyracen **96** und unreaktiertes Pyracen gebildet wird. Alle Produkte lassen sich isolieren. Für die weiteren Umsetzungen wird ein passendes Biaryl benötigt. 2-Brombiphenyl konnte käuflich erworben werden. Dessen weitere Umsetzung mit Hilfe einer Suzuki-Kupplung gelang, wenn auch die Ausbeute an 3,7- und 3,8-Di([1,1'-biphenyl]-2-yl)pyracen (**98a/b**) mit 60% nicht ganz optimal war. Ursächlich kann wohl eine zu früh abgebrochene Reaktion und ein geringer Überschuss des teuren 2-Brombiphenyls **99** gewesen sein. Eine weitere Optimierung wurde aber mangels Eignung für die Scholl-Reaktion nicht durchgeführt, sondern die erhaltene Mengen an **98** nur für einige Testreaktion verwendet.

**Schema 3.45:** Suzuki-Kupplung von 3,7- und 3,8-Pyracenbis(boronsäurepinacolester) (**96a/b**) mit 2-Brombiphenyl (**99**)

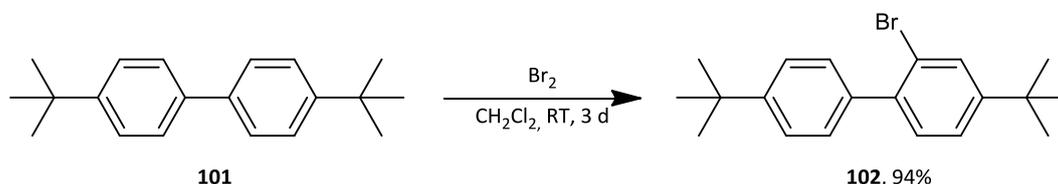
Für die weitere Nutzbarkeit ist die Einführung von Blockgruppen in die Biaryleinheiten nötig. Die Wahl fiel auf die einfach einzuführenden *tert*-Butyl-Gruppen. Zunächst wurde Biphenyl **100** in einer bekannten Friedel-Crafts-Alkylierung mit *tert*-Butylchlorid und Eisen(III)-chlorid als Katalysator selektiv zum 4,4'-Di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl (**101**) alkyliert. Die Literaturliteraturausbeute von 70% konnte mit 79% knapp überboten werden.<sup>[143]</sup>

**Schema 3.46:** Friedel-Crafts-Alkylierung von Biphenyl (**100**)



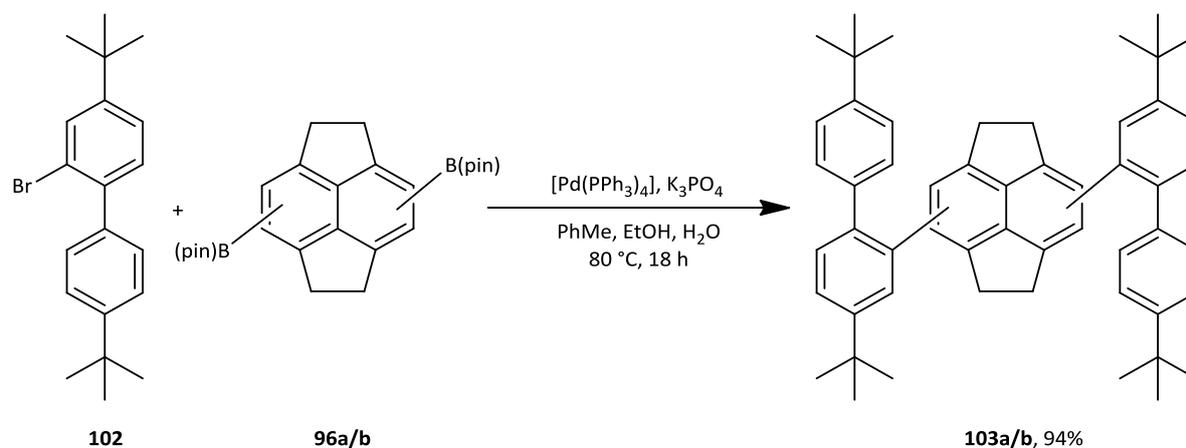
Durch die eingeführten *tert*-Butyl-Gruppen ist es nun möglich, Biphenyl **101** selektiv in 2-Position zu bromieren, da die sterische Hinderung die Einführung eines Bromatoms in der *ortho*-Position hemmt. Die Bromierung findet bei diesem elektronenreichen Aromaten ohne Katalysator statt. Die Ausbeute an 2-Brom-4,4'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl (**102**) war mit 95% deutlich höher im Vergleich zur Literatur (73%).<sup>[144]</sup>

**Schema 3.47:** Bromierung von 4,4'-Di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl (**101**)



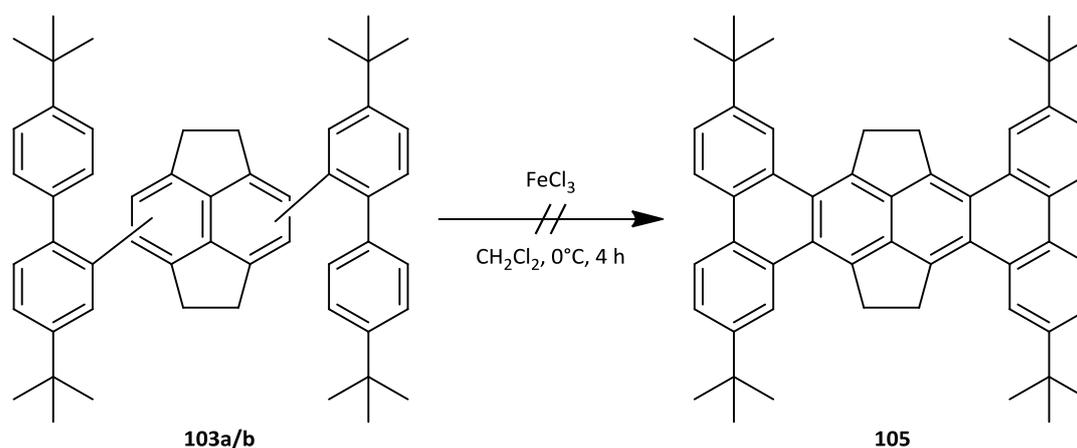
Mit diesem Bromobiaryl **102** konnte die doppelte Suzuki-Kupplung auch durchgeführt werden. Die Reaktion verlief ohne Probleme und lieferte 94% Ausbeute der regioisomeren 3,7- und 3,8-Bis(4,4'-di-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)pyracen (**103a/b**).

**Schema 3.48:** Suzuki-Kupplung von 3,7- und 3,8-Pyracenbis(boronsäurepinacolester) (**96a/b**) mit 2-Brom-4,4'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl (**102**)



Mit diesem Molekül konnte die Scholl-Reaktion untersucht werden. Im Gegensatz zu den tetraarylsubstituierten Pyracen **74**, sowie **77-80**, konnte bereits beim ersten Versuch ein definiertes Produkt **104** in 40% Ausbeute erhalten werden. Dabei kamen die Standardbedingungen, Eisen(III)-chlorid in Dichlormethan, zum Einsatz. Dennoch zeigte sich nach Isolierung und Reinigung des erhaltenen Produktes, dass es sich nicht um das gesuchte 2,7,12,17-Tetra-*tert*-butyl-9,10, 19,20-tetrahydrotetrabenzo[*a,c,j,l*]dicyclopenta[*fg,op*]tetracen (**105**) handelt. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigte dabei nicht nur eine kleine Anzahl von fünf erwarteten Signalen, sondern dreiundzwanzig isolierte Signale.

**Schema 3.49:** Versuchte Darstellung des Tetracens **105**



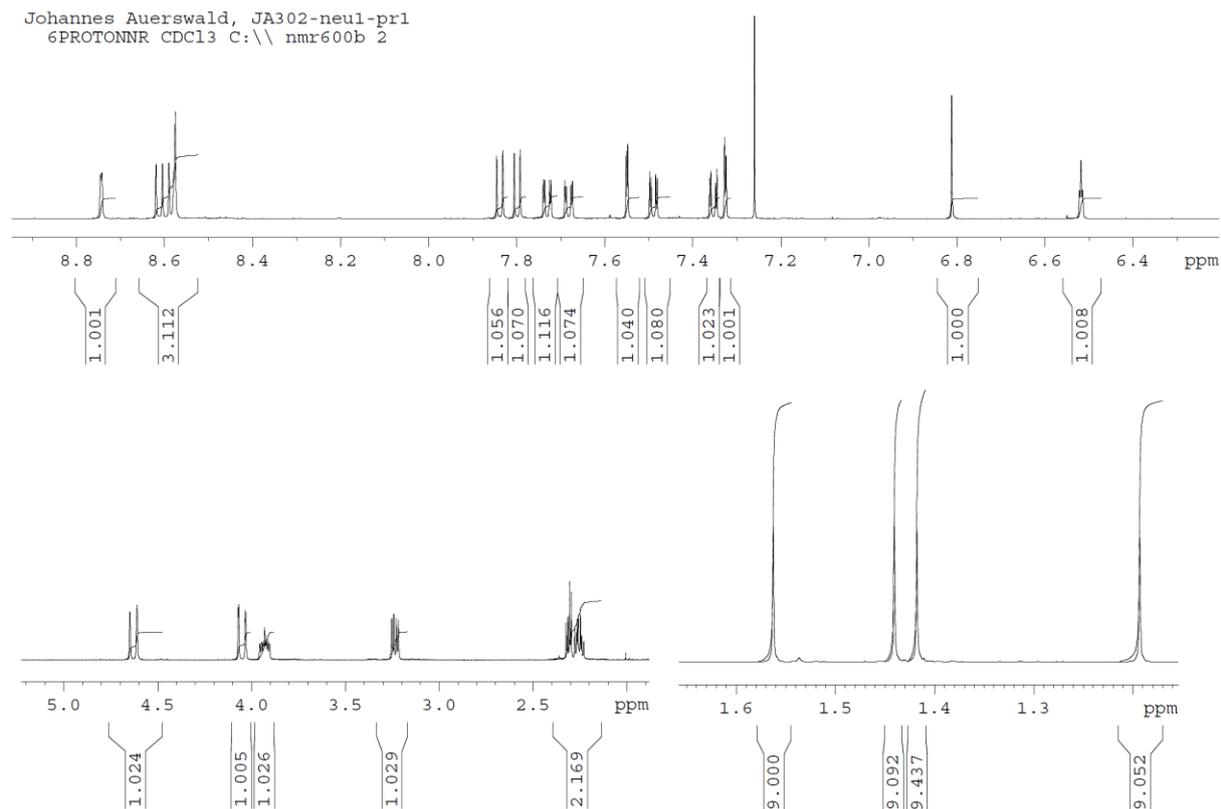


Abbildung 3.13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (wichtige Auszüge) von Verbindung **104**

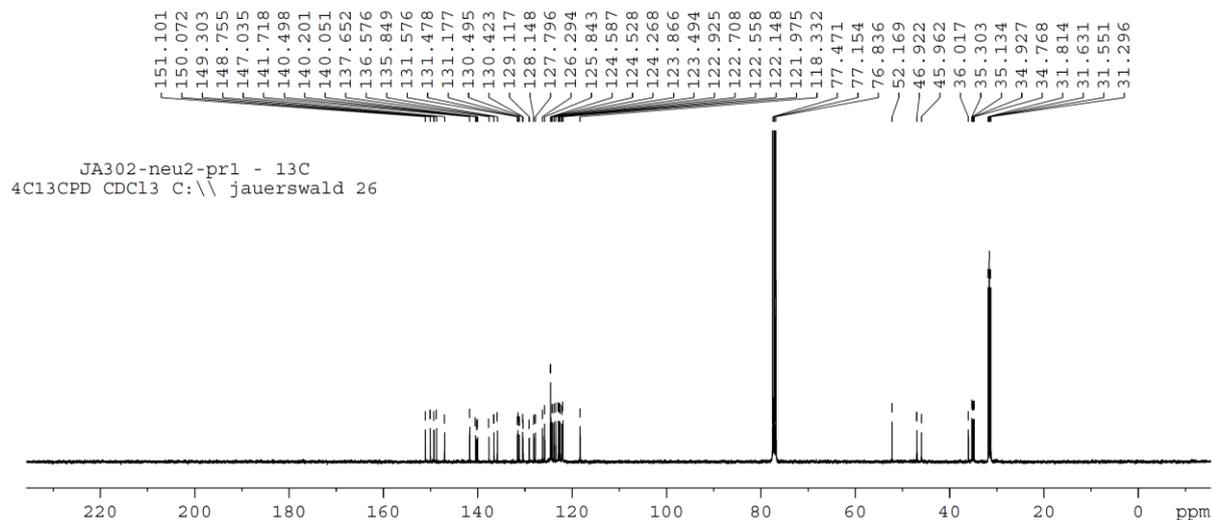
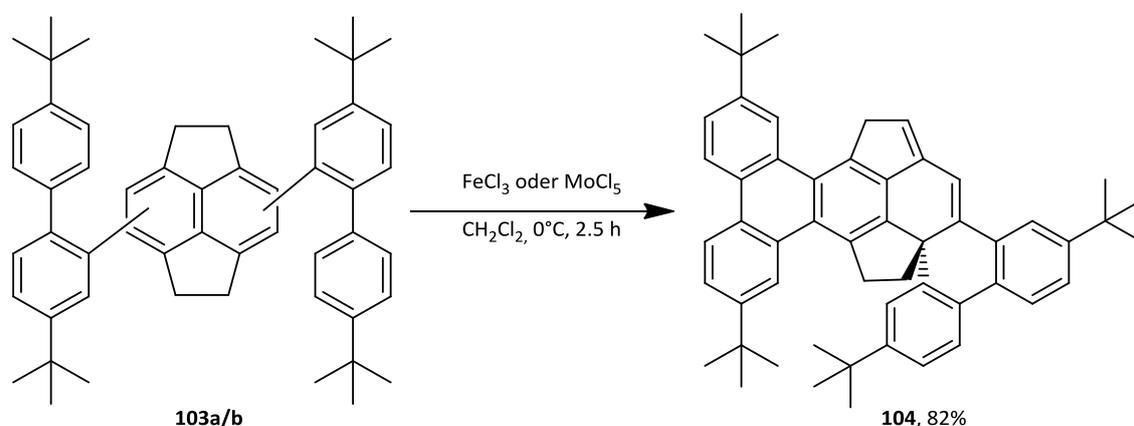


Abbildung 3.14:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Übersicht) von Verbindung **104**

Zunächst wurde eine mögliche Verzerrung des Moleküls **105** untersucht. Dadurch könnte gegebenenfalls eine Aufspaltung der Signale resultieren. Es gelang leider nicht, Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten, um

so die Struktur des Produktes aufzuklären. Eine ausgiebige Analyse mit allen verfügbaren NMR-spektroskopischen Methoden lieferte dann die Struktur. Das  $^1\text{H}$ - und das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum ist in Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14 dargestellt. Besonders auffällig sind folgende Punkte: Im  $^1\text{H}$ -Spektrum lassen sich vier unabhängige 1,2,4-Wasserstoff tragende Kopplungssysteme im aromatischen Bereich beobachten; ebenso vier in 3-Position daran haftende *tert*-Butylgruppen. Besonders auffällig sind die zwei (olefinischen) Signale bei 6.8 und 6.5 ppm und die starke Aufspaltung der Signale der Ethylenbrücken von 2.5-4.5 ppm. Letztere integrieren sogar nur zu sechs Protonen. Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum zeigt 45 verschiedene Kohlenstoffatome (Erwartungswert 46; eine zufällige Isochronie liegt vor), ebenso wie nur drei Signale für die Kohlenstoffe, die die sechs Protonen der Methylenheiten tragen und ein quartärer Kohlenstoff bei 52.1 ppm. Berücksichtigt man nun alle Informationen, auch die aus den  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationspektren, gelangt man zur endgültigen Struktur: 3,9,14,19-Tetra-*tert*-butyl-16,17-dihydro-5H-tetra-benzo[*a,c,k,m*]dicyclopenta-[*gh,pq*]tetraphen (**104**) als einziges Produkt aus dem eingesetzten Regioisomerengemisch.

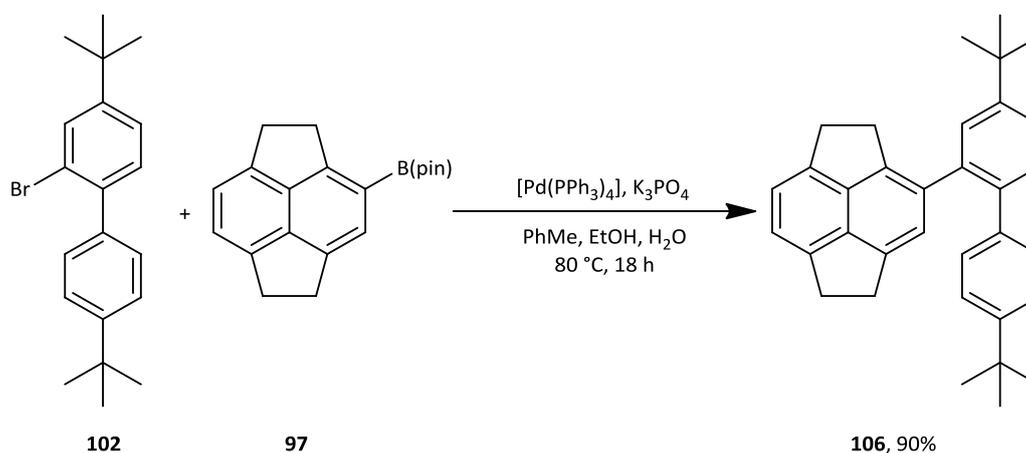
**Schema 3.50:** Scholl-Reaktion von 3,7- und 3,8-Bis(4,4'-di-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)pyracen (**103a/b**) mit Eisen(III)-chlorid



Das Ergebnis überrascht, denn die Reaktion hat nicht zum rearomatisierten Produkt **105** geführt, sondern der Naphthalinkern hat mit dem Biarylflügel unter Addition, nicht Substitution, reagiert. Besonders auffällig sind zwei Punkte: Erstens hat ein Biarylsubstituent, wie in der Scholl-Reaktion erwartet, zu einem Triphenylen reagiert. Und zweitens befindet sich eine neue Doppelbindung im Fünfringteil. Dies spricht dafür, dass nach der Addition des Flügels auf den Naphthalinkern zur Stabilisierung in Benzylposition ein Proton eliminiert wird. Die Reaktion wurde im 500 mg -Maßstab wiederholt und lieferte 82% Ausbeute an **104**, mit Molybdänpentachlorid wurde in 55% Ausbeute das gleiche Produkt isoliert. Die Reaktion mit dem bekannten DDQ/Methan-sulfonsäure-System lieferte keinen Umsatz. Die Reaktion ist also unabhängig vom gewählten Oxidator, sofern er stark genug ist.

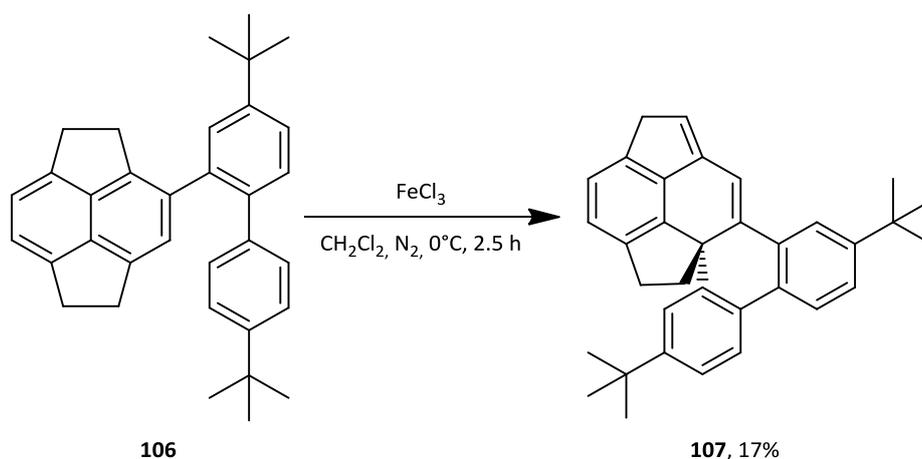
Interessant ist auch die Frage, warum die beiden identischen Seiten unterschiedlich reagieren. Dafür wurde das Pyracen mit nur einem Biarylflügel dargestellt. Wieder wurde mit Hilfe der Suzuki-Kupplung der 3-Pyracenboronsäurepinacolester (**97**) mit dem Brombiphenyl **102** und Palladiumkatalysator in 90% Ausbeute zum 3-(4,4'-Di-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)pyracen (**106**) umgesetzt.

**Schema 3.51:** Suzuki-Kupplung von 3-Pyracenboronsäurepinacolester (**97**) mit Brombiphenyl **102**



Die weitere Umsetzung des erhaltenen Produkts **106** in der Scholl-Reaktion mit Eisen(III)-chlorid lieferte ebenfalls kein Tetraphenderivat, sondern das Chrysenderivat 2,7-Di-*tert*-butyl-14,15-dihydro-11H-benzo[*g*]dicyclopenta[*de,q*]chrysen (**107**) in 17% Ausbeute.

**Schema 3.52:** Scholl-Reaktion von 3-(4,4'-Di-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)pyracen (**106**) mit Eisen(III)-chlorid

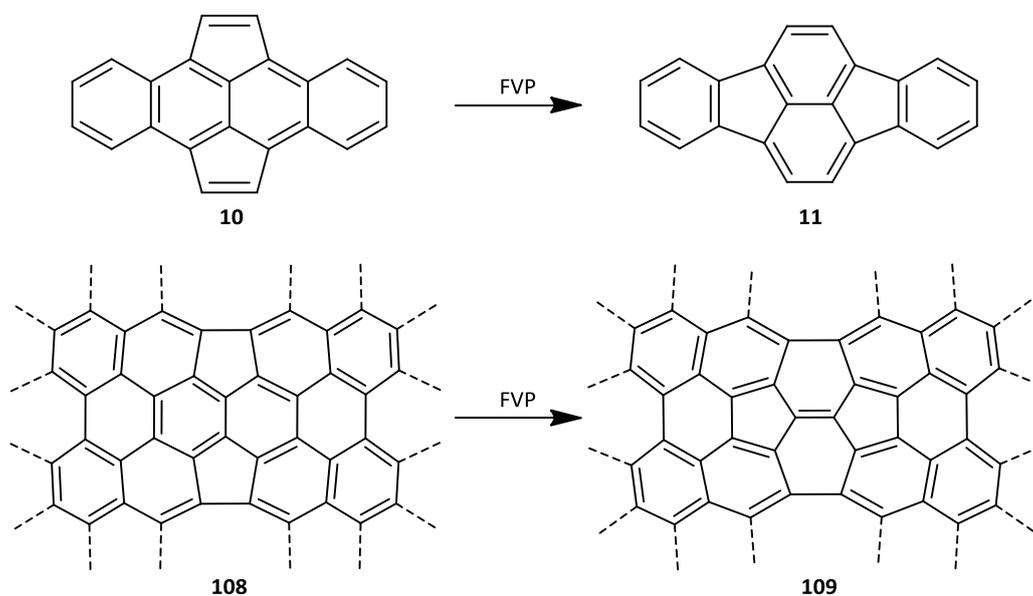


Dieses Ergebnis unterstreicht das generell andere Reaktionsverhalten von Pyracenen in Scholl-Reaktionen im Vergleich zu Naphthalinderivaten. Von generellem Interesse ist, ob ein 1,4-Dimethylnaphthalin-Derivat mit Biarylflügel ein gleiches Reaktionsverhalten zeigt und ob generell ein anderes Reaktionsverhalten in Scholl-Reaktionen alkylsubstituierten Naphthalinen vorliegt. Für eine Erklärung dieses Verhaltens, im Übrigen bis jetzt einzigartig in der Literatur, sind weitere theoretische Untersuchungen in Zusammenarbeit mit dem AK ENGELS (Universität Würzburg) im Gange. Erste Rechnungen zeigen aber, dass das Tetracen **105** eigentlich das stabilere Produkt ist.<sup>[145]</sup> Für die weitere Synthesepanung ist aber ein solches Reaktionsverhalten hinderlich. Deshalb muss ein ganz neuer Ansatz entwickelt werden. Ein Ausblick darauf wird im nächsten Kapitel gegeben.



## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese geeigneter Modellsysteme für die Untersuchung gekrümmter Graphenfragmente. Dafür bot sich die Synthese von substituierten Pyracylenen an. Diese sollten in eine Aromatensphäre eingebunden sein, um so den Einfluss der Graphenumgebung zu simulieren. Ein geeignetes einfaches Untersuchungsobjekt stellt das Bisbenzo[d,j]pyracylen/Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**10**) dar. Auch die Einbettung in größere „Nanographene“ ist ein lohnendes Synthesziel zur Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Gegebenenfalls kann nach erfolgreicher Darstellung auch das Auftreten der Stone-Wales-Umlagerung untersucht werden. Das heißt, die Systeme sollen mit Hilfe der FVP auf ihr Vermögen zur Kohlenstoffgerüstumlagerung untersucht werden. Die folgende Abbildung zeigt die Zielmoleküle und mögliche Stone-Wales-Umlagerung.

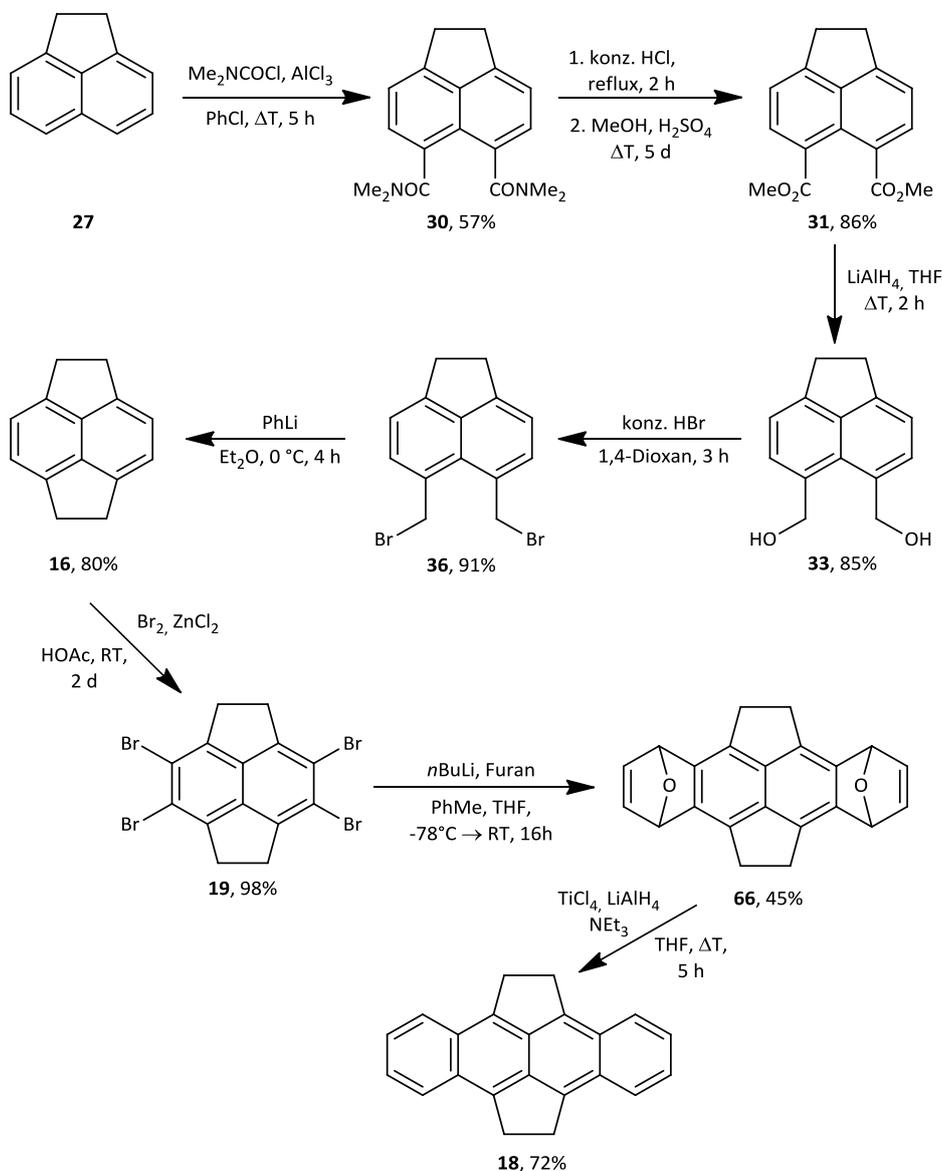


**Abbildung 4.1:** Zielstrukturen (**10**, **108**) und deren postulierte Stone-Wales-Umlagerung unter FVP-Bedingungen

Für die Synthese der Zielstrukturen wurde zunächst die Darstellung des Pyracens (**16**) und Pyracylens (**7**) untersucht. Eine Verbesserung der Syntheseroute unter Nutzung der Ramberg-Bäcklund-Reaktion gelang nicht, da die Ausbeuten in der entscheidenden finalen Umlagerung <1% waren. Auch andere Ansätze, wie die Benutzung der kombinierten Friedel-Crafts-Acylierung/Alkylierung mit Chloressigsäurechlorid, waren nicht erfolgreich (Schema 3.2). Deshalb wurde auf die bekannte Syntheseroute nach TROST *et al.* zurückgegriffen, um das Pyracen (**16**) zu synthetisieren.<sup>[58]</sup> Eine Optimierung dieser Synthesefolge gelang, so dass das Pyracen (**16**) als wichtiger Ausgangspunkt für die weiteren synthetischen Arbeiten im 10 g-Maßstab zugänglich war (Schema 3.17). Die Gesamtausbeute betrug dabei durchschnittlich ca. 30% für fünf Stufen.

Anschließend wurde das Pyracen (**16**) weiter funktionalisiert. Durch erschöpfende Bromierung der aromatischen Kohlenstoffatome gelang es mit 3,4,7,8-Tetrabrompyracen (**19**) einen geeigneten Vorläufer für die Generierung von Arinen zu gewinnen. Durch den Einsatz von *n*-Butyllithium konnte nun das Kohlenstoffgerüst in einer Diels-Alder-Reaktion mit Furan erweitert werden. Die Rearomatisierung mit Hilfe von niedervalentem Titan lieferte das Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**18**), ebenso wie eine Hydrierung-Eliminierungs-Sequenz (Schema 3.31 und Schema 3.32), wenngleich letztere weniger effizient war. Die folgende Abbildung verdeutlicht noch einmal die Reaktionssequenz. Die Gesamtausbeute betrug in der optimierten Variante ca. 10% in acht Stufen. Das erhaltene Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen **18** konnte genauer spektroskopisch untersucht werden. Dabei zeigte sich ein Verhalten im UV/Vis, das dem von normalem Tetracen **63** sehr ähnlich ist (Abbildung 3.6 bis Abbildung 3.9). Die Quantenausbeute der Fluoreszenz wurde mit  $\Phi = 56,7\%$  bestimmt. In Zusammenarbeit mit dem AK FISCHER, Universität Würzburg, konnte auch ein Schwellenwert-Photoelektronenspektrum

aufgenommen werden. Die Ionisationsenergie des Tetracens **18** wurde mit  $E_{\text{ion}} = 6.40 \text{ eV}$  bestimmt.<sup>[114]</sup>

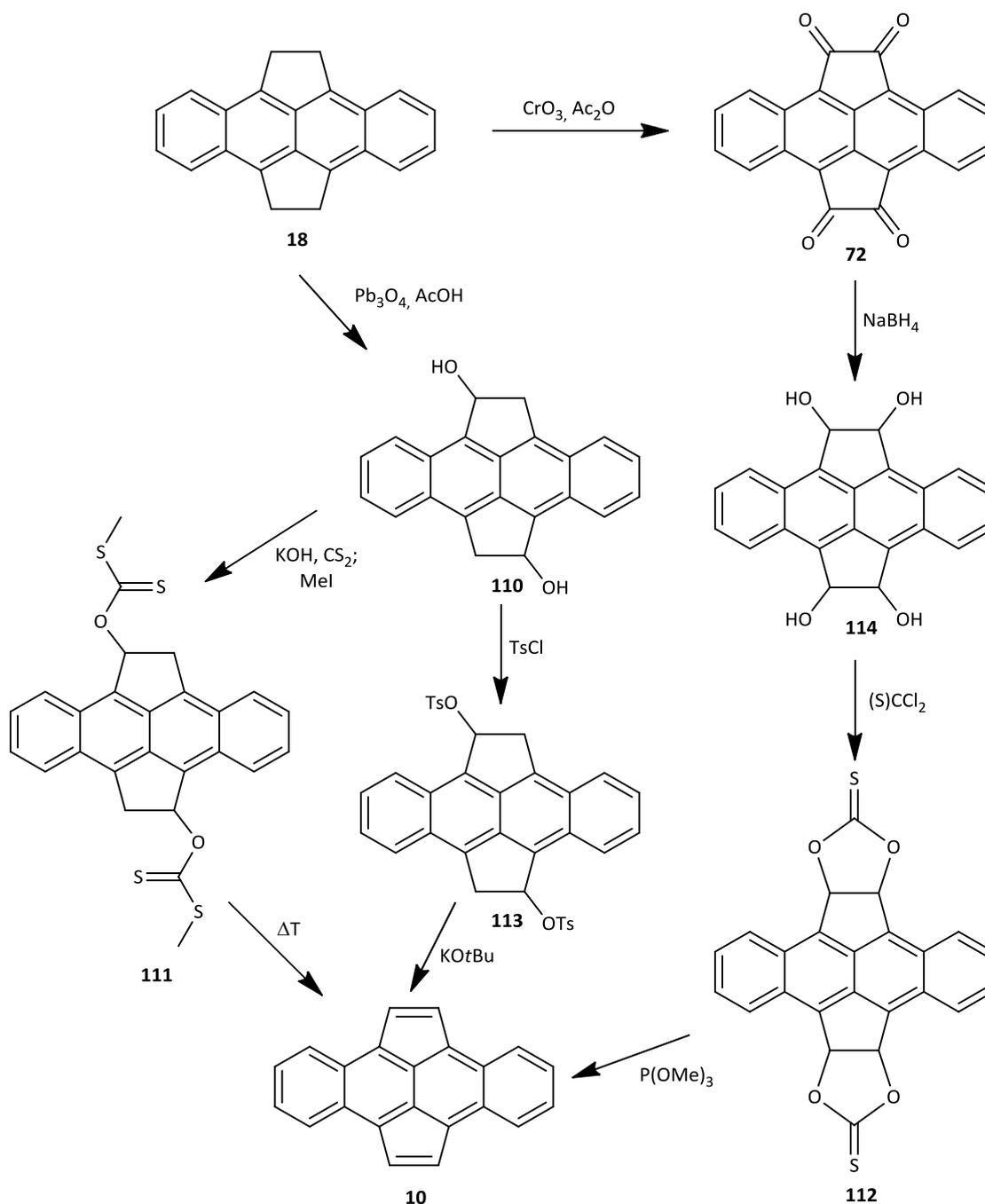


**Abbildung 4.2:** Erfolgreiche Darstellung von Tetrahydrocyclopenta[fg,op]-tetracen (**18**)

Eine Oxidation des Tetracens **18** mit Hilfe von DDQ gelang nicht und führte zur Bildung eines nicht identifizierbaren schwarzen Rückstands, ebenso wie der Versuch der Oxidation des Tetracyclopenta[fg,op]-tetracendianions (Schema 3.34 und Schema 3.35). Auch alternative Reaktionen wie die Bromierung der Benzylpositionen führte

zu keinem brauchbaren Ergebnis (Schema 3.36). Lediglich die Oxidation mit Kaliumdichromat lieferte Hinweise auf ein definiertes Produkt, das jedoch nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnte (Schema 3.38). Diese Reaktion bietet einen geeigneten Ansatz für zukünftige Arbeiten. Mildere Oxidationsmittel, die nicht die Spaltung der Ethylenbrücke bewirken, könnten Keto- und Hydroxyfunktionen einführen. So kann die bekannte Oxidation von Benzylpositionen mit Blei(II,IV)-oxid den Zugang zu hydroxy-substituierten Tetracenen **110** ermöglichen.<sup>[146]</sup> Dadurch bietet sich die Möglichkeit, in klassischer Weise diese Hydroxyfunktionen zu tosylieren. Die so gebildeten Abgangsgruppen könnten mit einer nicht-nucleophilen Base zum gesuchten Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**10**) eliminieren. Auch der Einsatz der Tschugajew-Reaktion könnte nützlich sein. Dafür müsste der Bisalkohol **110** zum Xanthogensäuremethylester **111** umgesetzt werden. Dies kann anschließend in einer thermischen *syn*-Eliminierung das gesuchte Produkt **10** liefern. Ein solcher Vorläufer bietet außerdem den Vorteil, sollte das Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**10**) instabil sein, erst nach dem Sublimieren in der Gasphase das gesuchte Molekül in einer unimolekularen Reaktion zu liefern. Dadurch kann ein Abreagieren mit anderen Substanzen vermieden werden und dennoch das Molekül in der Gasphase untersucht werden. Gegebenenfalls kann auch die Stone-Wales-Umlagerung mittels FVP untersucht werden. Als letztes sei noch die Oxidation mittels anderer Chromreagenzien erwähnt. Zum Beispiel könnte Chrom(VI)-oxid in wasserfreiem Acetanhydrid nur die Oxidation der Benzylkohlenstoffe zu Ketonen, nicht aber zu Carbonsäurefunktionen bewirken.<sup>[147]</sup> Das so gewonnene Dicyclopenta[fg,op]tetracen-1,2,7,8-tetraon (**72**) kann nach Reduktion zum Alkohol mit Thiophosgen oder Thiocarbonyldiimidazol umgesetzt werden. Das so generierte cyclische Thiocarbonat (**112**) könnte dann in einer Corey-Winter-Reaktion das gesuchte Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**10**) liefern.<sup>[148]</sup> Es gibt also noch eine ganze Reihe

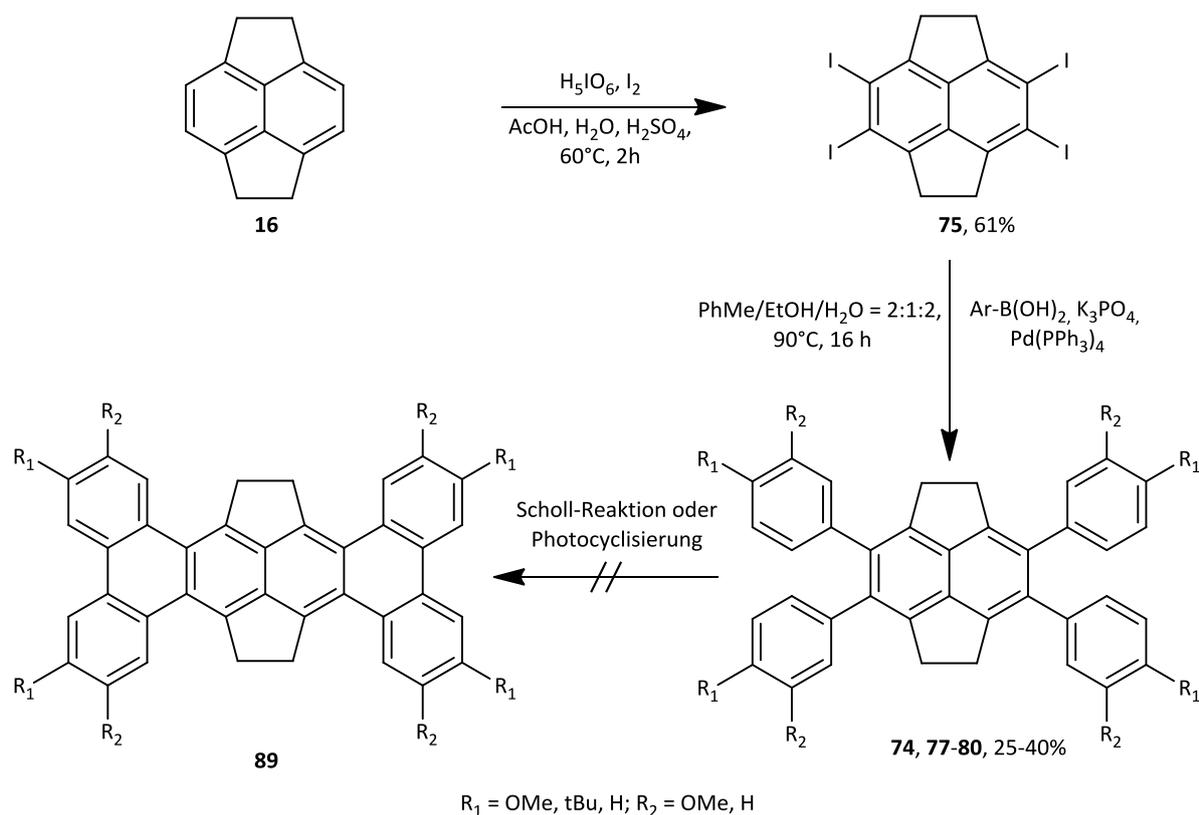
an Möglichkeiten, die noch nicht ausgeschöpft wurden und erfolgversprechend sind. Die Abbildung 4.3 gibt eine Übersicht über die noch zu beschreitenden Reaktionsschritte.



**Abbildung 4.3:** Mögliche Synthesen zum gesuchten Dicyclopenta[fg,op]-tetracen (10)

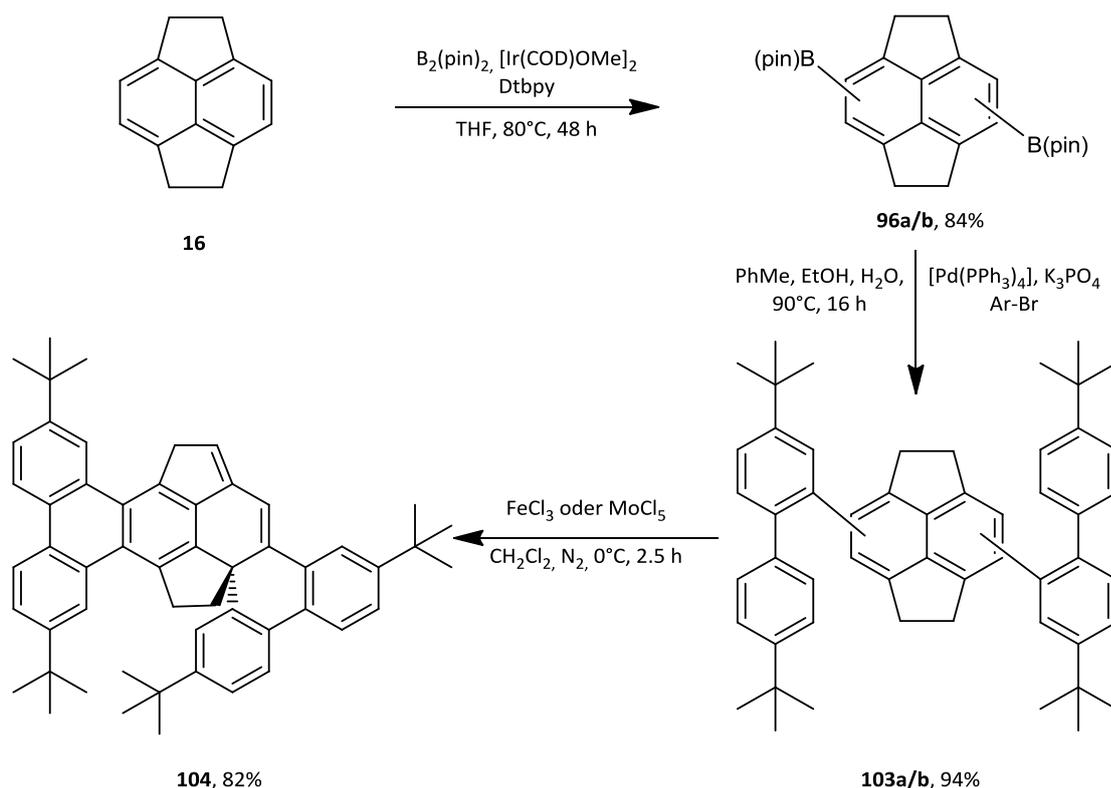
Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde auch die oben beschriebene Einbettung des Pyracylens in eine größere Aromatensphäre untersucht. Dafür wurde das bereits synthetisierte 3,4,7,8-Tetrabrompyracen (**19**) mit Hilfe der Suzuki-Kupplung vollständig aryliert. Als zweckmäßiger erwies es sich aber, auf das Tetraiodderivat **75** zurückzugreifen. Dieses 3,4,7,8-Tetraiodpyracen (**75**) konnte durch eine elektrophile aromatische Substitution mit dem System Iod/Periodsäure dargestellt werden.

Die nach palladiumkatalysierter Kupplung mit Arylboronsäuren erhaltenen tetraarylsubstituierten Pyracene sollten nun im entscheidenden Schritt intramolekular ringgeschlossen werden. Dafür wurde sowohl die Anwendung der Scholl-Reaktion als auch die der oxidativen Photocyclisierung untersucht. Die zahlreichen durchgeführten Reaktionen führten dabei leider zu keinem Erfolg (Tabelle 3.3). Eine Ursache für den Fehlschlag dieser Reaktionen kann nur vermutet werden. Selbst die Einführung steuernder Substituenten, wie Methoxy-Reste in Molekül **77** oder sterisch anspruchsvoller Substituenten, wie *tert*-Butyl-Reste in Verbindung **80** führte, im Gegensatz zur Literatur für verwandte Systeme, nicht zum Erfolg.<sup>[128,129]</sup> Der Zugang zu Tetrabenz[a,c,j,l]-tetracen ist aber prinzipiell über die gewählte Syntheseroute möglich (Abbildung 3.12). Jedoch ermöglicht der Einfluss der Fünfringstruktur im tetraarylsubstituierten Pyracen mit ihren Benzylpositionen wohl ein anderes Reaktionsverhalten. Die synthetisierten Pyracenderivate **74**, **77**, **79** und **80** wurden bis dahin in einer Gesamtausbeute von 5-8% über sieben Stufen erhalten.



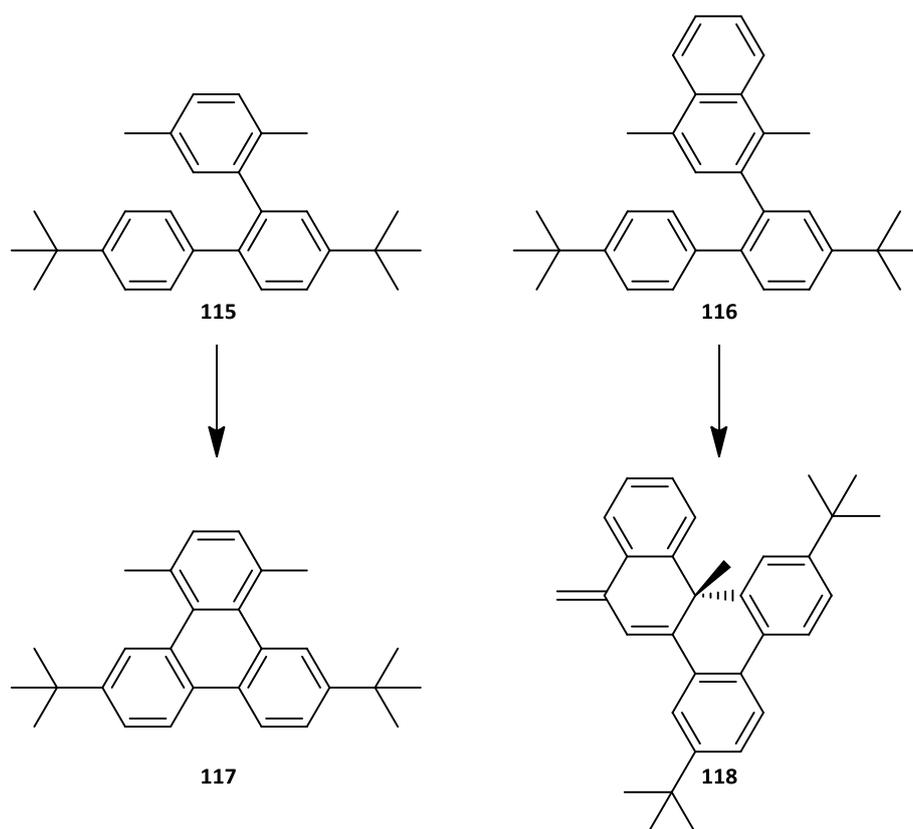
**Abbildung 4.4:** Darstellung der tetraarylsubstituierten Pyracene (**77**, **79**, **80**); Fehlschlag der Cyclisierung mit Hilfe der Scholl-Reaktion oder Photocyclisierung

Zur Umgehung der Probleme bei der Scholl-Reaktion von Tetraarylsubstituierten Pyracenen wurde ein alternativer Zugang untersucht. Hierfür wurde Pyracen (**16**) einer direkten Iridium-katalysierten Borylierung unterzogen. Durch den großen sterischen Anspruch dieser Reaktion konnte selektiv ein diboryliertes Pyracen **96** als Regioisomergemisch erhalten werden. Dieses konnte mit Hilfe der Suzuki-Kupplung mit Biaryl-Seitengruppen versehen werden. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff **103** konnte in der nachfolgenden Scholl-Reaktion nicht zum gewünschten planaren Tetrabenzo[a,c,j,l]tetracen (**105**) umgesetzt werden. Stattdessen wurde die Spiroverbindung **104** als Produkt in bis zu 82% Ausbeute erhalten. Dies war ein unerwarteter Befund, zumal eine Biarylgruppe des Moleküls **103** wie erwartet in einer Scholl-Reaktion zum Triphenylenteil in Verbindung **104** reagiert hat.



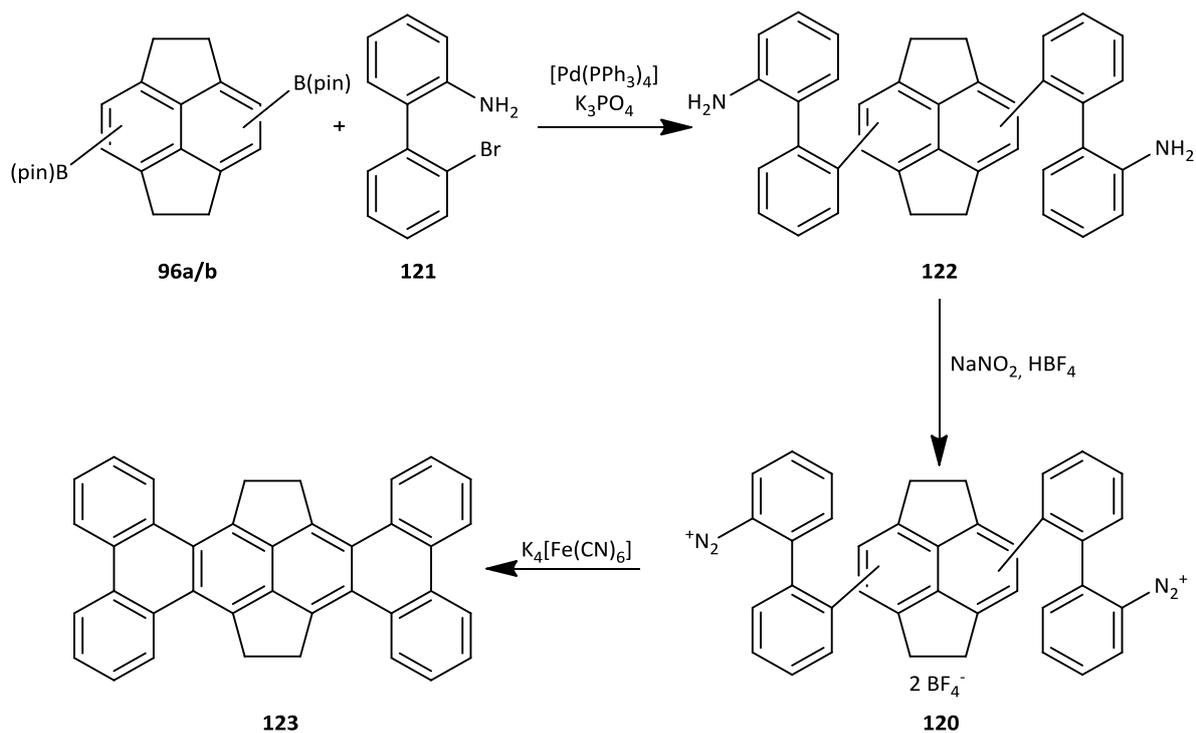
**Abbildung 4.5:** Erfolgreiche Scholl-Reaktion des biarylsubstituierten Pyracens (**103a/b**)

Die Reaktionssequenz wurde mit dem monoborylierten Pyracen **97** wiederholt. Nach erfolgter Kreuzkupplung mit dem Biaryl **102** erhielt man auch mit dem resultierenden Kohlenwasserstoff **106** in der Cyclisierung nach Scholl die unerwartete Spiroverbindung, wenn auch in deutlich schlechterer Ausbeute (Schema 3.52). Dieses Resultat verdeutlicht, dass für den Erhalt der Spiroverbindungen **107** und **104** sowohl die Naphthalinkerne als auch die Benzylpositionen entscheidend für das Reaktionsverhalten in der Scholl-Reaktion sind. Der Vergleich mit zwei Testsystemen wie in Abbildung 4.6 wäre geeignet dieses Verhalten zu bestätigen.



**Abbildung 4.6:** Vorhersage des Reaktionsverhalten in der Scholl-Reaktion der Verbindungen **115** und **116** mit  $\text{FeCl}_3$

Um dennoch zum gesuchten Tetrabenz[a,c,j,l]dicyclopenta[fg,op]tetracen (**119**) zu gelangen, könnten weitere Arbeiten an eine Pschorr-Cyclisierung anknüpfen. Diese Reaktion ist eine intramolekulare Variante der Gomberg-Bachmann-Reaktion, also eine elektrophile aromatische Substitution mit einem Diazoniumsalz als Elektrophil.<sup>[149]</sup> Eine moderne Variante verwendet Eisen(II)-salze als Katalysator und erzielt damit deutlich bessere Ergebnisse.<sup>[150]</sup> Dadurch ist eine Alternative zur Scholl-Reaktion gegeben. Das einmal synthetisierte Diazoniumsalz **120** lässt sich ggf. auch in einer Heck-Matsuda-Reaktion cyclisieren.<sup>[151]</sup> Anschließend werden noch die Fünfringe zum Olefin oxidiert.

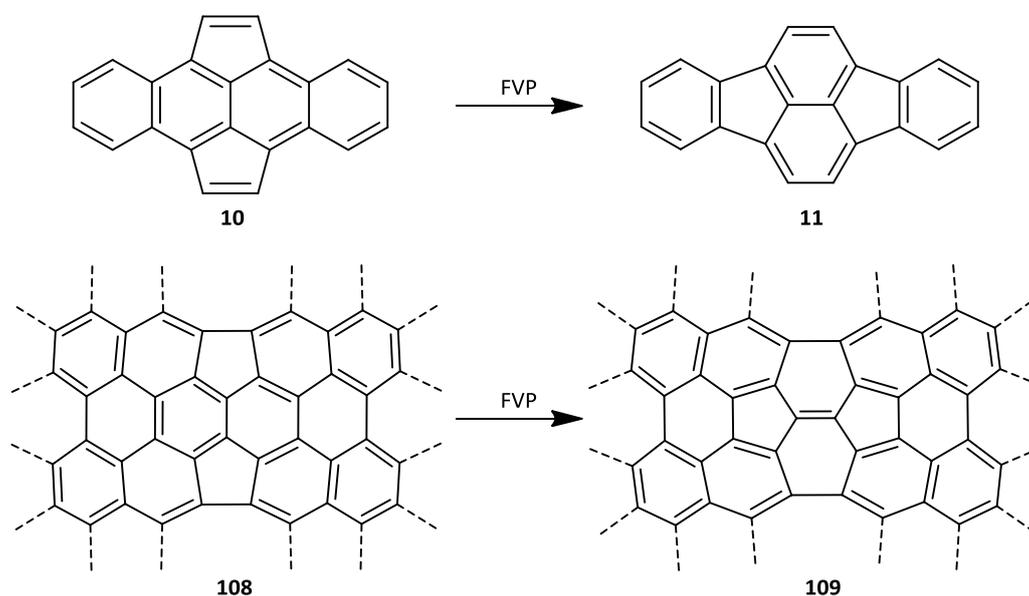


**Abbildung 4.7:** Mögliche Alternative zur Scholl-Reaktion – Diazotierung und Pschorr-Cyclisierung von Diazoniumsalz **120**

Die gezeigten Arbeiten stellen die Basis für weitere Synthesen dar. Die vorangegangenen Ausführungen zeigen ebenso, dass die Totalsynthese des Dicyclopenta[fg,op]tetracen (**10**) in Reichweite ist. Mit der Synthese des Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (**18**) gelang es erstmals, ein Tetracen mit Pyracengrundkörper darzustellen und genauer zu untersuchen. Die Arbeiten zur Scholl-Reaktion lieferten ein unerwartetes und bis dato einmaliges Ergebnis, stellen somit die Basis für weitere Untersuchungen dieser Reaktion dar und können zu ihrem weiteren mechanistischen Verständnis beitragen.

## 5 Summary and Outlook

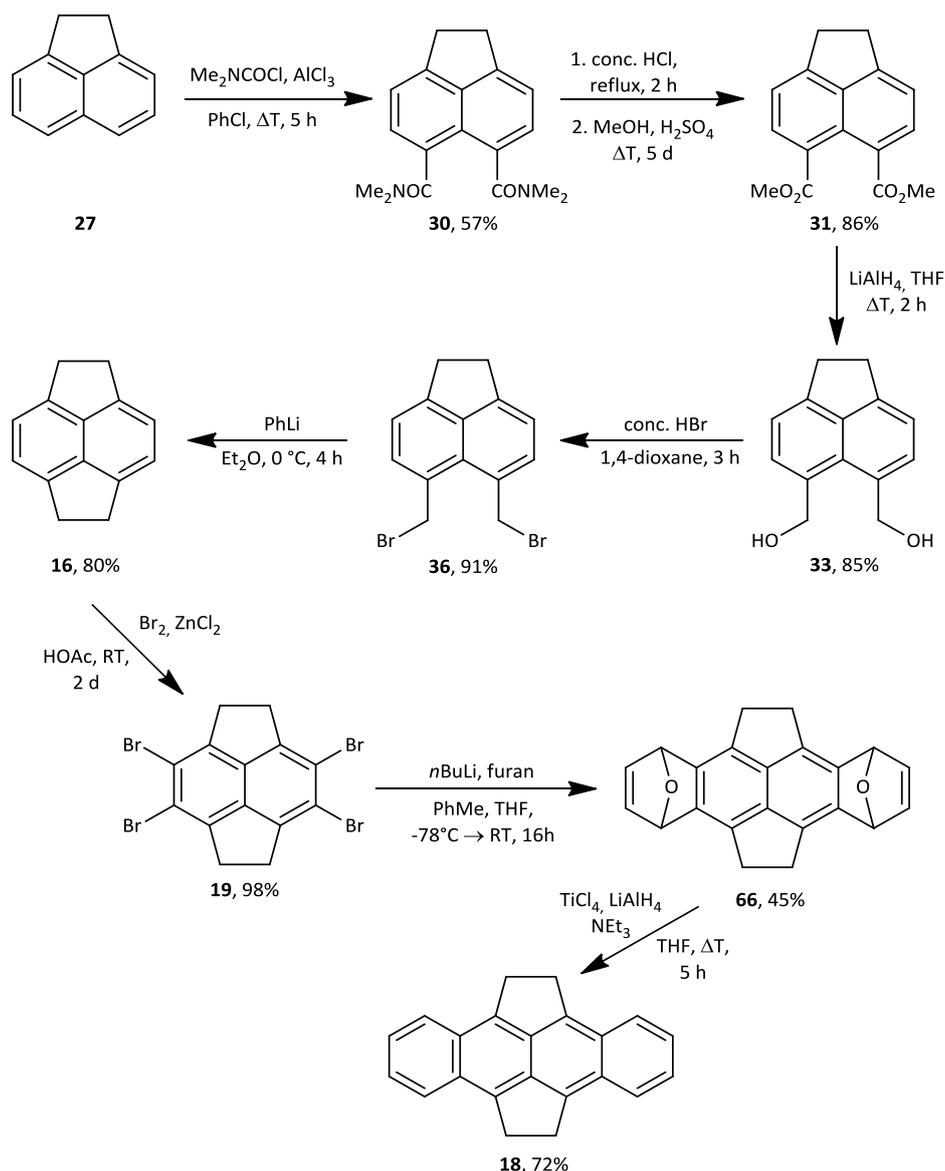
The aim of this work was the synthesis of suitable model systems for the study of curved graphene fragments; more specifically the synthesis of substituted pyracylenes. These should be integrated into an aromatic network, to simulate the influence of the graphene environment. Bisbenzo[d,j]pyracylene/dicyclopenta[fg,op]tetracene (**10**) is a suitable simple synthetic aim. Embedding this molecule into larger "nanographenes" is a rewarding synthetic target for the investigation of structure-property relationships. After successful preparation, the occurrence of the Stone-Wales rearrangement, if present, may be studied. This means the systems will be studied with the help of FVP on their ability to rearrange their carbon skeleton. The following figure shows the target molecules and possible Stone-Wales rearrangement.



**Figure 5.1:** Target structures (**10**, **108**) and the postulated Stone-Wales rearrangement under FVP conditions

For the synthesis of the target structures, the making of the pyracene (**16**) and Pyracylenes (**7**) was examined. An improvement of the synthesis route using the Ramberg-Bäcklund reaction was not achieved, since the yields in the important final rearrangement were below 1%. Other approaches such as the use of the combined Friedel-Crafts acylation/alkylation with chloroacetic acid chloride have not been successful (Scheme 3.2). Therefore, it was the well-known synthesis route according to TROST *et al.* that yielded to pyracene (**16**).<sup>[58]</sup> An optimization of this synthetic sequence was achieved, so that pyracene (**16**) was available as an important starting point for further synthetic work on a 10 g scale (Scheme 3.17). The total yield amounted to an average of about 30% over five steps.

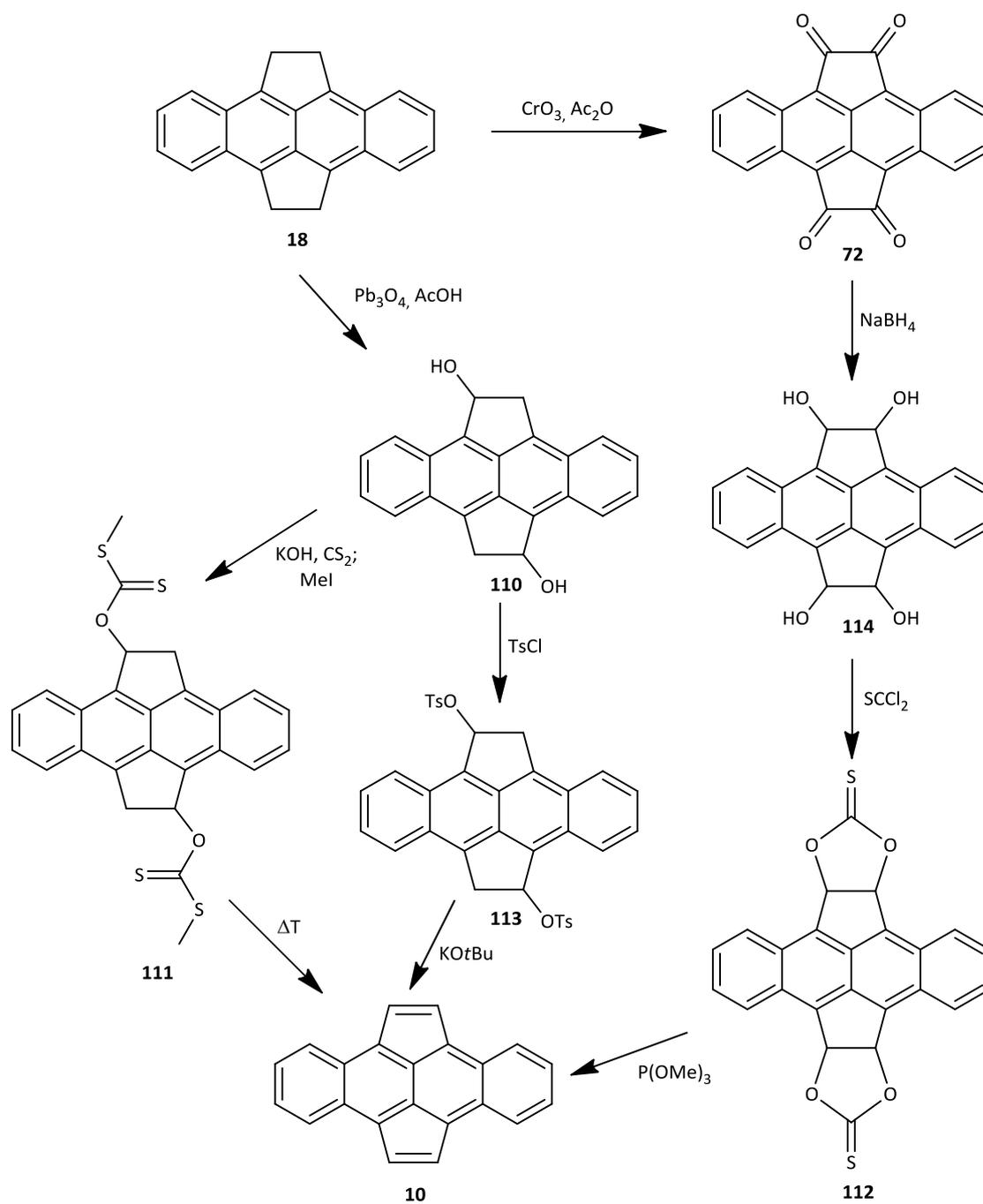
Subsequently, the pyracene (**16**) was further functionalized by multiple bromination of the benzene rings to obtain 3,4,7,8-tetrabromopyracene (**19**) as a suitable precursor for the generation of arynes. By the use of *n*-butyllithium, the carbon skeleton was expanded in a Diels-Alder reaction with furan. The rearomatisation with the help of low-valent titanium afforded tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracene (**18**), as well as a hydrogenation-elimination sequence (Scheme 3.31 to Scheme 3.33), although the latter was less efficient. The following figure illustrates once again the reaction sequence. The overall yield in the optimized version is about 10 % over eight steps. The obtained tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracene (**18**) could be studied more accurately by several spectroscopic methods. The UV/Vis spectrum is very similar to tetracene **63** (Figure 3.6 to Figure 3.9). The fluorescence quantum yield was determined with  $\Phi = 56.7\%$ . In cooperation with the FISCHER research group, University of Würzburg, a threshold photoelectron spectrum could be recorded. The ionisation energy of tetracene **18** was determined  $E_{\text{ion}} = 6.40 \text{ eV}$ .<sup>[114]</sup>



**Figure 5.2:** Successful preparation of tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracene (**18**)

Oxidation of tetracene **18** using DDQ failed and resulted in the formation of an unidentified black residue. A similar result was observed when attempting to oxidise the tetracene dianions (Scheme 3.34 and Scheme 3.35). Alternative approaches such as bromination of the benzylic positions were also unsuccessful (Scheme 3.36). Only the oxidation with potassium dichromate resulted in the formation of a defined product, but the exact structure has not been fully identified (Scheme 3.38). This reaction is an area for future work.

Milder oxidizing agents that do not cause cleavage of the ethylene bridge could introduce keto and hydroxyl functions. Thus, the known oxidation of benzylic carbons with red lead (II/IV) oxide may provide access to hydroxy substituted tetracenes **110**.<sup>[146]</sup> This provides an opportunity to tosylate these hydroxyl functions in a conventional way. The leaving groups formed could eliminate to dicyclopenta [fg,op]tetracene (**10**) with the help of a non-nucleophilic base. The use of Chugaev elimination could also be useful. For this reaction the bisalcohol **110** has to be converted to the methyl thionocarbamate **111**. This can then provide the desired product **10** in a thermal *syn*-elimination. Such a precursor yields the desired molecule in a unimolecular reaction. A further advantage is that the molecule can be studied in the gas phase, avoiding any side reactions. It may be possible to test the Stone-Wales rearrangement by FVP. As a last resort, the use of other chromium reagents for oxidation has to be tested. For example chromium(VI) oxide in anhydrous acetic anhydride can only oxidise the benzylic carbon atoms to ketones, but not to carboxylic acids.<sup>[147]</sup> Thus the obtained dicyclopenta[fg,op]tetracene-1,2,7,8- tetraone (**72**), after reduction to the corresponding alcohol, is reacted with thiophosgene or thiocarbonyl-diimidazole. The resulting cyclic thiocarbonate (**112**) could be used for a Corey-Winter reaction to yield the desired dicyclopenta[fg,op]tetracene (**10**).<sup>[148]</sup> There is still a whole range of possibilities that have not been exhausted yet and that are very promising. Figure 5.3 shows an overview of the possible reaction steps.

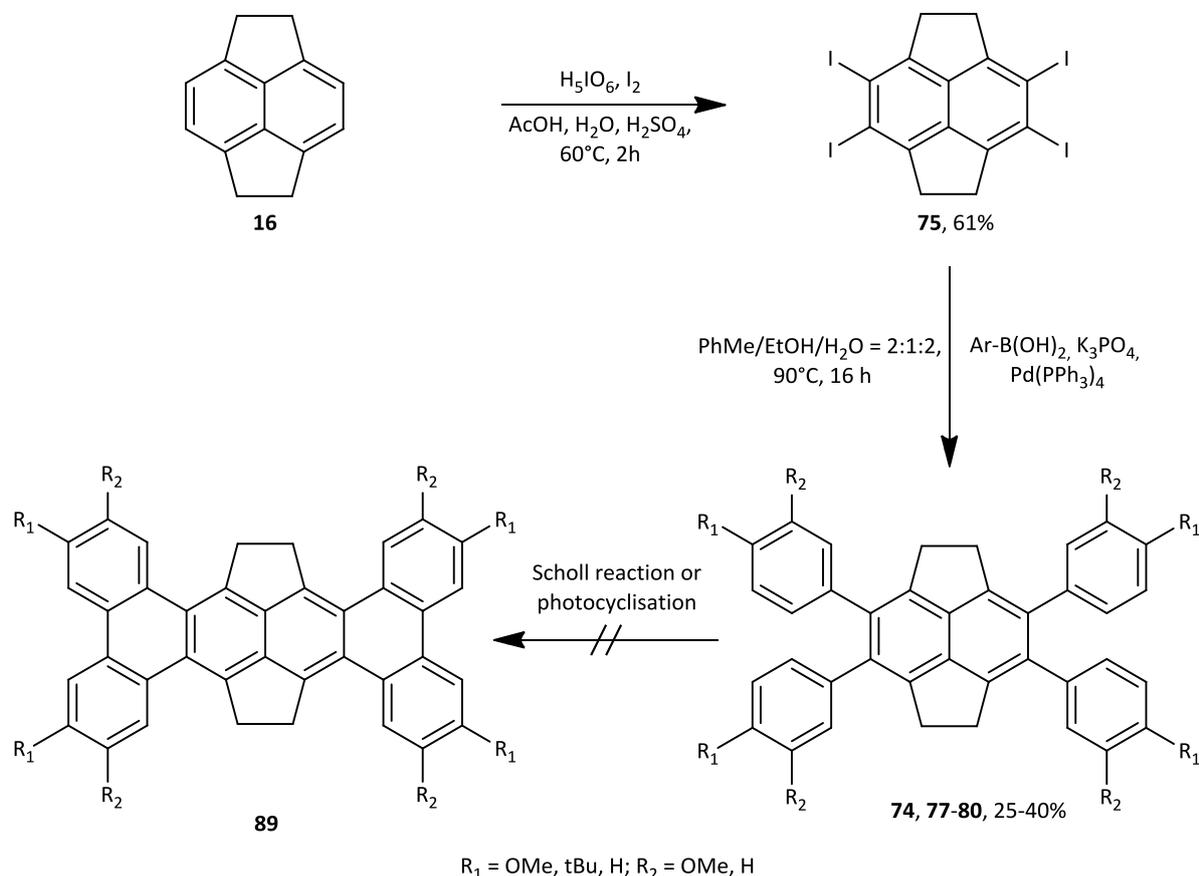


**Figure 5.3:** Possible synthetic routes to the desired dicyclopenta[fg,op]-tetracene (**10**)

Further work was done to incorporate pyracylene in a larger aromatic network. The already synthesized 3,4,7,8-tetrabromopyracene (**19**) was completely arylated using the Suzuki coupling. Advantageous results were found by using the tetraiodo derivative **75**. This 3,4,7,8-tetraiodopyracene (**75**) could be formed by an electrophilic aromatic substitution using an iodine/periodic acid system. After coupling with arylboronic acids by palladium catalysed cross coupling the obtained tetraaryl substituted pyracenes should now be cyclised intramolecularly in the key step. Therefore the use of the Scholl reaction as well as the oxidative photocyclization were studied. Unfortunately, the numerous reactions performed were unsuccessful (Table 3.3). The reason for the failure of these reactions is unclear. Even the introduction of controlling substituents, such as methoxy groups in molecule **77** or sterically demanding substituents, such as *tert*-butyl groups in compound **80** did not yield any products, in contrast to the literature for related systems.<sup>[128,129]</sup> Access to tetrabenzo[a,c,j,l]tetracenes is in principle possible via the selected synthetic route (Figure 3.12). However, the influence of the five-membered ring structures in these tetraaryl substituted pyracenes with their benzylic positions probably led to a different reaction behaviour. Synthesised pyracene derivatives **77**, **79**, **80** and **74** were obtained in a total yield of 5-8% over seven steps.

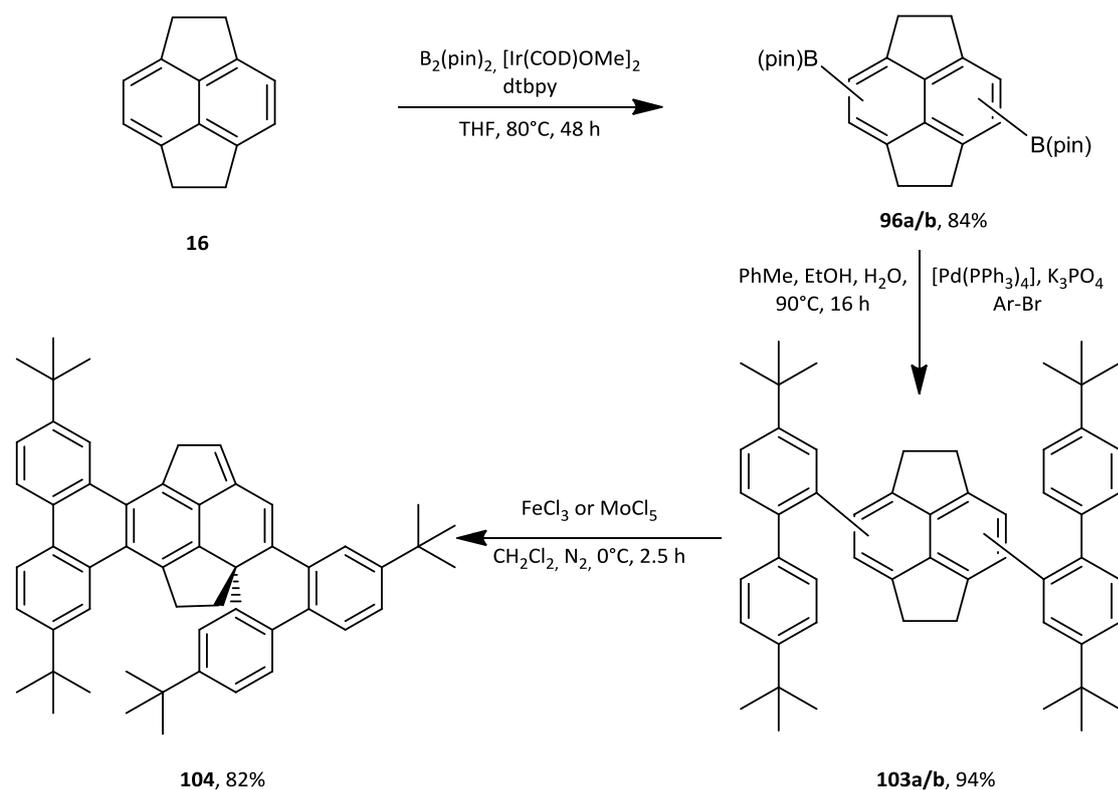
To overcome the problems of the Scholl reaction of tetraaryl substituted pyracenes, an alternative approach was investigated. Pyracene (**16**) was subjected to an iridium-catalyzed direct borylation. Due to the large steric strain of this reaction a double borylated pyracene **96** could be obtained selectively as a mixture of regioisomers. Using a Suzuki coupling biaryl, groups were attached. The so obtained hydrocarbon **103** was used in the subsequent Scholl reaction, but the generation of the desired planar tetrabenzo[a,c,j,l]tetracene (**105**) failed. Instead, the spiro compound **104** was

obtained as the only product in up to 82% yield. This was an unexpected finding, as one of the biaryl groups in the molecule **103** reacts as expected in a Scholl reaction to form the triphenylene part in compound **104**.

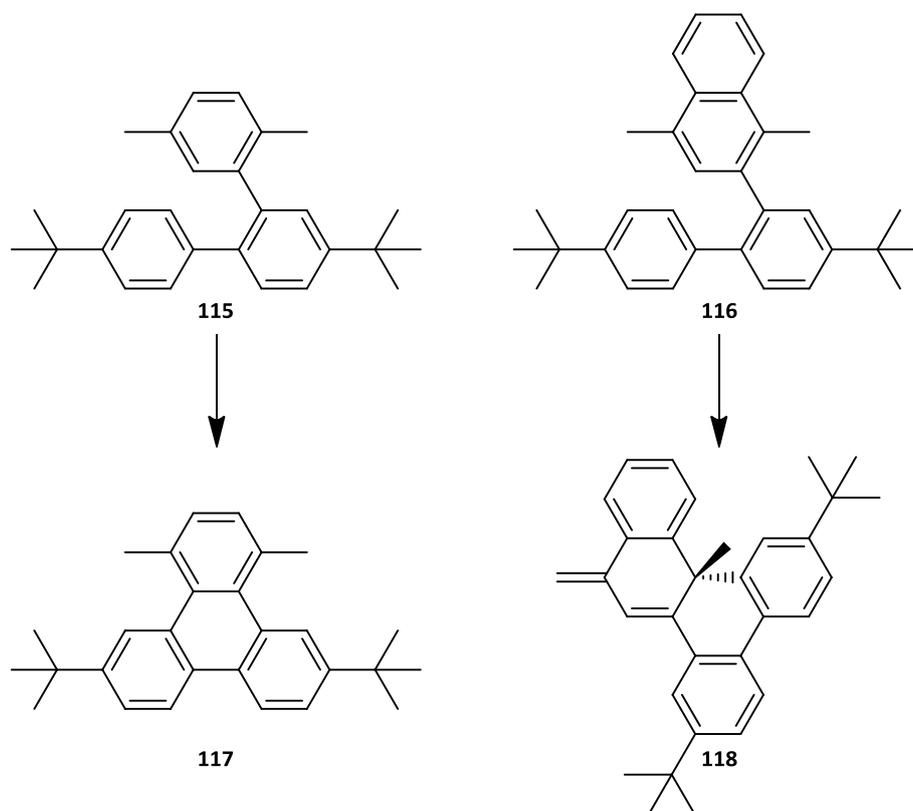


**Figure 5.4:** Synthesis of the tetraaryl substituted pyracenes (**77, 79, 80**); Failure of their cyclisation by using Scholl reaction or oxidative photocyclisation

The reaction sequence was repeated with the mono borolated pyracene **97**. After the cross-coupling with the biaryl **102** a similar unexpected spiro compound is formed by using the obtained hydrocarbon **106** in the Scholl cyclisation, although in much lower yield (Scheme 3.52). This result shows that for the formation of the spiro compounds **107** and **104**, both the naphthalene and the benzylic positions are crucial for the reaction pathway in the Scholl cyclisation. A comparison with two test systems, such as in Figure 4.6 would be useful to confirm this behavior.

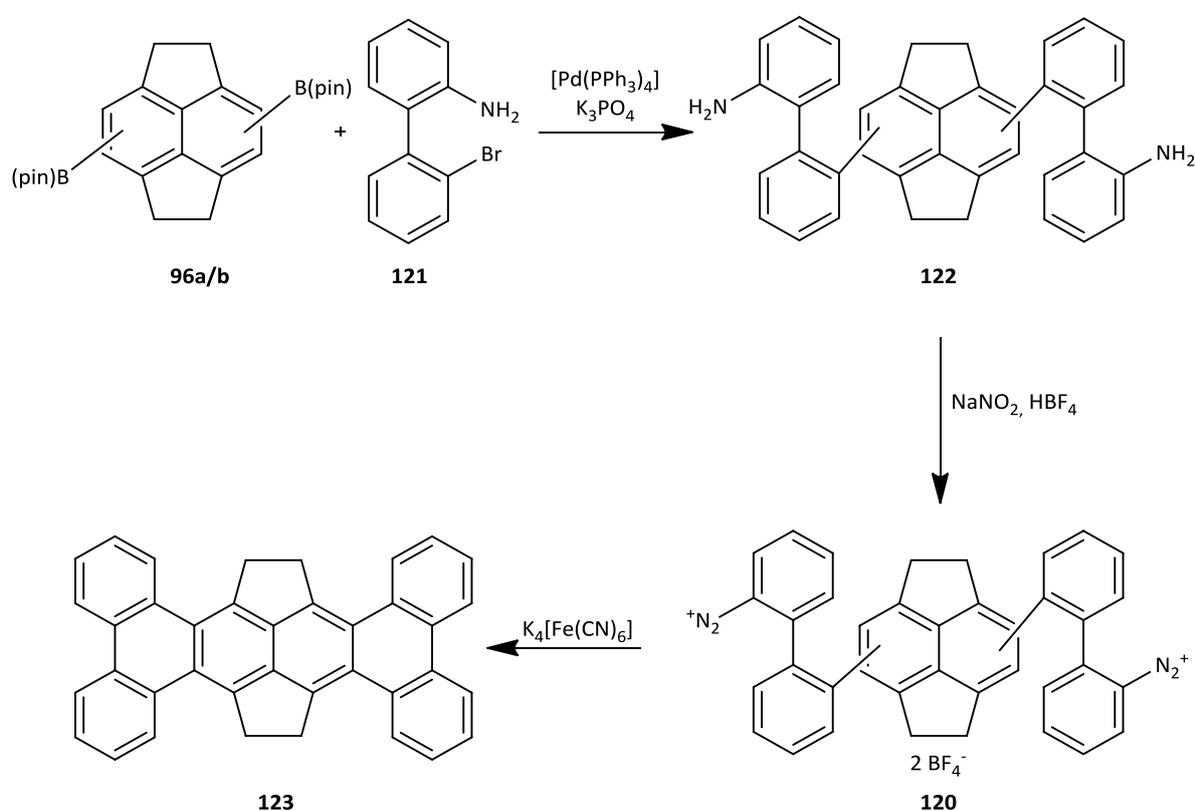


**Figure 5.5:** Successful Scholl reaction of the biaryl substituted pyracyne (103)



**Figure 5.6:** Predicted reaction products of the Scholl reaction of compounds 115/116 with  $\text{FeCl}_3$

To get the tetrabenzo[*a,c,j,l*]dicyclopenta[*fg,op*]tetracene (**119**), further work could build on a Pschorr cyclisation. This reaction is an intramolecular variant of the Gomberg-Bachmann reaction, an electrophilic aromatic substitution with a diazonium salt as the electrophile.<sup>[149]</sup> A modern variation uses iron(II) salts as catalysts and thus achieves significantly better yields.<sup>[150]</sup> So there is an alternative to the Scholl reaction given. Also, the diazonium salt **120** could possibly cyclize in a Heck-Matsuda reaction,<sup>[151]</sup> subsequently followed by the oxidation of the five membered rings like in Figure 5.3.



**Figure 5.7:** Alternatives to the Scholl reaction – diazotization and Pschorr cyclisation of diazonium salt **120**

This work forms the basis for further study. The previous discussion also demonstrates that the total synthesis of dicyclopenta[*fg,op*]tetracene (**10**) is conceivable. With the synthesis of tetrahydrodicyclopenta[*fg,op*]tetracene (**1**), it is possible to present a tetracene with pyracene core for the first time and to

investigate it in detail. The investigated Scholl reactions yielded an unexpected and unique result, which has not been observed till now. This forms the basis for further investigations of this reaction and its mechanism.

---

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeits- und Messtechniken

#### Vorbehandlung der Chemikalien:

Soweit nicht anders angegeben, wurden verwendete Chemikalien ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungsmittel wurden durch Destillation im Vakuum gereinigt oder, sofern vermerkt, nach Standardmethoden unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Die getrockneten Lösungsmittel wurden abdestilliert und sofort eingesetzt.

#### Schutzgas:

Als Schutzgas wurde Stickstoff (99.996 %) bzw. Argon (99.998 %) der Firma *Linde* verwendet. Dieses wurde zuvor über Kaliumhydroxid und Orangegel getrocknet.

#### Vakuumpumpen:

*Vacuubrand* Membranpumpen verschiedener Typen

*Leybold* Ölpumpen verschiedener Typen

### Dünnschichtchromatographie (DC):

Die Reaktionen wurden soweit möglich mittels DC auf *Macherey-Nagel* DC-Fertigfolien ALUGRAM® Xtra SIL G/UV<sub>254</sub> Kieselgel F60 (Schichtdicke 0.20 mm) kontrolliert. Je nach Anforderung erfolgte die Detektion durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm, Anregung der Eigenfluoreszenz bei 365 nm oder durch Anfärben mit geeigneten Färbereagenzien. Lösungsmittelgemische, die für die Chromatographie verwendet wurden, sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben.

### Säulenchromatographie:

*Merck* Kieselgel, Korngröße: 0.04-0.063 mm

*Macherey-Nagel* Aluminiumoxid 90 neutral, Korngröße: 0.05-0.2 mm

Säulenchromatographie wurde an Kieselgel bzw. Aluminiumoxid mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch und auf Säulen von unterschiedlichem Durchmesser und Länge durchgeführt. Lösungsmittelgemische, die für die Chromatographie verwendet wurden, sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben. Die Säulen wurden nass befüllt.

Präparative „Medium Pressure Liquid Chromatography“ (MPLC):

*Büchi* Pump Module C-605

*Büchi* Pump Manager C-615

*Büchi* UV Photometer C-635

*Büchi* Fraction Collector C-660

*Merck* Kieselgel, Korngröße: 0.04-0.063 mm

MPLC wurde an Kieselgel mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch und auf Säulen von unterschiedlichem Durchmesser und Länge durchgeführt. Lösungsmittelgemische, die für die Chromatographie verwendet wurden, sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben. Die Säulen wurden trocken befüllt.

Kernresonanzspektroskopie:

*Bruker* AVANCE 400 FT-NMR-Spektrometer ( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz)

*Bruker* DMX 600 FT-NMR-Spektrometer ( $^1\text{H}$ : 600 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 150 MHz)

Die Spektren wurden bei 25°C (600 MHz) bzw. 27°C (400 MHz) aufgenommen. Die Angaben der chemischen Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) erfolgen in ppm, Kopplungen in Hz. Als interner Standard dienen die Resonanzsignale der Restprotonen des verwendeten deuterierten Lösungsmittels bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$   $\delta = 7.26$ ;  $[\text{d}_6]\text{DMSO}$   $\delta = 2.50$ ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   $\delta = 5.32$ ;  $\text{CD}_3\text{OD}$   $\delta = 3.31$  ppm), bzw. ihre  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77.16$ ;  $[\text{d}_6]\text{DMSO}$   $\delta = 39.52$ ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   $\delta = 53.84$ ;  $\text{CD}_3\text{OD}$   $\delta = 49.00$  ppm).<sup>[152]</sup> Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d

= Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett oder daraus resultierende Kombinationen. Verbreiterte Signale wurden durch den Zusatz br gekennzeichnet. Die Zuordnung der Signale wurde im Falle von literaturunbekannten Substanzen soweit möglich durch COSY-, DEPT-, HSQC-, HMBC, sowie teilweise NOESY-, ROESY-Spektren belegt.

#### Schmelzpunkte:

*Reichert Austria* Kofler Heizbank

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

#### FT-Infrarotspektroskopie (FT-IR):

*Jasco* FT-IR-410 mit ATR-Aufsatz

*Jasco* FT-IR-430 mit ATR-Aufsatz

Die Lage der Banden wurde in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben. Die Bandenintensitäten wurden mit vs = very strong, s = strong, m = medium und w = weak bezeichnet. Es wurde der Bereich  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  vermessen.

Massenspektrometrie:

Elektronenstoß-Ionisation (EI): *Finnigan* MAT Incos 500, MAT 90

*Varian* MS 320

Matrix-unterstützte Laser-

Desorption/Ionisation (MALDI): *Bruker Daltonics* autoflex II

Die Massenspektren wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg aufgenommen. Die exakten Massen wurden mit einem Massenauflösungsvermögen (FWHM)  $m/\Delta m > 10000$  (EI) bestimmt. Die Massengenauigkeit beträgt  $< 2$  ppm (EI).

UV/Vis-Spektroskopie:

*Jasco* V-670

*Kontron* Instruments Uvikon 943

Die Spektren wurden in Dichlormethan im Bereich 250-800 nm aufgenommen. Es sind die Absorptionsmaxima und die zugehörigen dekadisch logarithmierten Extinktionskoeffizienten  $\log_{10}\epsilon$  angegeben. Zur weiteren Beschreibung der Spektrenform wurde gegebenenfalls die Begriffe *broad* (*br.*) und *shoulder* (*sh.*) verwendet. Die Messungen zum 1,2,7,8-Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]-tetracen wurden zur Untersuchung von Solvatochromie an einem *Agilent Technologies* Cary 5000 Spektrometer mit folgenden Lösemitteln aufgenommen: *n*-Hexan, THF,  $\text{CHCl}_3$ , Toluol, EtOAc, *i*PrOH, MeCN,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Elementaranalyse:

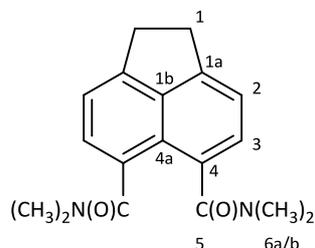
*Elementar Vario Micro Cube*

*HekaTech Euro EA 3000*

Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Zusammensetzung literaturunbekannter Verbindungen wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Zur Verbesserung des Verbrennungsverhaltens wurde der Probe gegebenenfalls  $V_2O_5$  beigemischt. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) zeigen oft einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung und Bildung von Ruß. Ein entsprechender Reinheits- und Identitätsnachweis dieser Verbindungen wird dann über deren exakte Masse und zugehörigem  $^1H$ -NMR-Spektrum (Abbildungen im Anhang) geführt und ist entsprechend gekennzeichnet.<sup>[153]</sup>

## 6.2 Synthese von Pyracen (16)

### *N, N, N', N'*-Tetramethylacenaphthen-5,6-dicarbonsäureamid (**30**)<sup>[57]</sup>



In einem trockenem Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden unter Stickstoff 20.0 g (130 mmol) Acenaphthen **27** in 100 ml trockenem Chlorbenzol gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 32.0 ml (27.4 g, 255 mmol) Dimethylcarbamoylchlorid versetzt. Innerhalb von 5 min werden 48.0 g (360 mmol) wfr. Aluminiumchlorid zugegeben und für 3 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird wieder auf 0°C gekühlt und eine weitere Portion Dimethylcarbamoylchlorid (14.0 ml, 12.0 g, 111 mmol) und 28.8 g (220 mmol) Aluminiumchlorid zugegeben und für 2.5 h zum Sieden erhitzt. Die resultierende schwarze Reaktionsmischung wird nach dem Abkühlen auf 600 ml 5%ige eisgekühlte Salzsäure gegeben. Die Mischung wird mit Chloroform (3×200 ml) extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser (2×100 ml) und ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 ml) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach sorgfältigem Trocknen wird aus Ethanol-Wasser (20 ml/32 ml) umkristallisiert, um das Bisamid **30** als blassgelbe Nadeln zu erhalten.

**Ausbeute:** 21.9 g (73.9 mmol, 57%) Lit.: 73%<sup>[57]</sup>

**Schmp.:** 112-120°C (EtOH/H<sub>2</sub>O), Lit.: 112-114°C (EtOH/H<sub>2</sub>O)<sup>[58]</sup>

**R<sub>f</sub>**: 0.20 (EtOAc)

**UV/Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log  $\epsilon$ ) = 307 (3.87) nm.

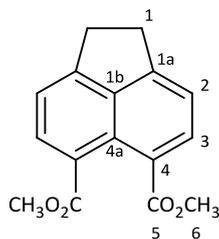
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [d<sub>6</sub>]-DMSO):  $\delta$  = 7.35 (2H, d,  $^3J_{2,3}$  = 7.2 Hz, H-2), 7.33 (2H, d,  $^3J_{3,2}$  = 7.1 Hz, H-3), 3.39 (4H, s, H-1), 2.93 (s, 6H, H-6a/b), 2.74 (s, 6H, H-6a/b) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [d<sub>6</sub>]-DMSO):  $\delta$  = 170.1 (C<sub>s</sub>, C-5), 147.1 (C<sub>q</sub>, C-1a), 139.0 (C<sub>q</sub>, C-1b), 129.9 (C<sub>t</sub>, C-3), 127.1 (C<sub>t</sub>, C-4), 124.6 (C<sub>q</sub>, C-4a), 119.2 (C<sub>t</sub>, C-2), 38.7 (C<sub>p</sub>, C-6a/b), 34.3 (C<sub>p</sub>, C-6a/b), 29.7 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3420 (br. w), 2933 (w,  $\nu$ (C-H)), 1623 (s,  $\nu$ (C=O)), 1507 (m), 1486 (m), 1387 (s), 1176 (m), 1100 (m), 846 (s), 640 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 296.3 ([M<sup>+</sup>], 22), 253.3 ([M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>CNCH<sub>3</sub>], 100), 209.2 (42), 181.2 ([M<sup>+</sup>-2 C(O)NMe<sub>2</sub>], 53), 152.2 (73), 72.2 (12), 42.2 (21).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, MS, Schmp.) belegt.<sup>[57,58]</sup>

**Acenaphthen-5,6-dicarbonsäuredimethylester (31)**<sup>[57]</sup>

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler werden 40.5 g (137 mmol) Bisamid **30** in 400 ml konz. Salzsäure gelöst und für 2 h zum Sieden erhitzt. Der resultierende gelbliche Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird der Rückstand in 600 ml Methanol suspendiert und vorsichtig(!) mit 60 ml konz. Schwefelsäure versetzt und für 4 d refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit 300 ml Wasser versetzt und mit Chloroform (3×300 ml) extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser (2×200 ml), ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (200 ml) und ges. NaCl-Lösung (200 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Rückstand wird aus 1,4-Dioxan umkristallisiert und im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet, um **31** als blassgelbe Nadeln zu erhalten.

**Ausbeute:** 31.8 g (118 mmol, 86%)

**Schmp.:** 179-186°C (Dioxan), Lit.: 171-177°C (Dioxan)<sup>[56]</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.30 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 321 (3.97) nm.

**EA:** gem.: C 70.84, H 5.25; ber. für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>: C 71.10, H 5.22 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.97 (2H, d,  $^3J_{3,2}$  = 7.3 Hz, H-3), 7.33 (2H, d,  $^3J_{2,3}$  = 7.2 Hz, H-2), 3.90 (6H, s, H-6), 3.40 (4H, s, H-1) ppm.

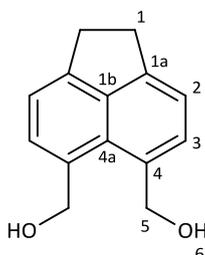
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 169.4 ( $\text{C}_s$ , C-5) 151.1 ( $\text{C}_q$ , C-1a), 139.9 ( $\text{C}_q$ , C-1b), 132.4 ( $\text{C}_t$ , C-3), 126.1 ( $\text{C}_q$ , C-4a), 125.8 ( $\text{C}_q$ , C-4), 119.4 ( $\text{C}_t$ , C-2), 52.0 ( $\text{C}_p$ , C-6), 30.5 ( $\text{C}_s$ , C-1) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3030 (w,  $\nu$  ( $\text{C-H}_{\text{arom}}$ )), 2956 (w,  $\nu$ (C-H)), 2846 (w,  $\nu$ (C-H)), 1714 (s,  $\nu$ (C=O)), 1598 (m), 1442 (m), 1277 (s), 1213 (s), 1112 (s), 1066 (m), 963 (m), 850 (m), 767 (m), 744 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 270.1 ( $[\text{M}^+]$ , 39), 239.1 ( $[\text{M}^+-\text{OCH}_3]$ , 100), 196.1 (12), 180.1 (12), 152.1 (17), 149.1 (26), 139.1 (11).

Die Substanz wurde nach einer modifizierten Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS, Schmp.) belegt.<sup>[58]</sup>

### ***5,6-Dihydroxymethylacenaphthen (33)***<sup>[56,58]</sup>



In einem trockenem Dreihalskolben werden unter Argonatmosphäre 6.74 g (178 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml abs. THF bei 0°C vorgelegt und

32.0 g (118 mmol) des Bisesters **31** werden in kleinen Portionen vorsichtig(!) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei RT und 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen mittels Eisbad wird durch langsame Zugabe eines THF/Wasser-Gemisches (300 ml/150 ml) das überschüssige Reduktionsmittel (H<sub>2</sub>-Entwicklung!) zersetzt und der anfallende weiße Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wird destillativ vom THF befreit und der neu anfallende Niederschlag abfiltriert. Beide Feststoffe werden vereinigt, mit Wasser gewaschen und über Orangegel getrocknet. Nach Umkristallisieren des grauen Feststoffs aus 1,4-Dioxan und Trocknen im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, erhält man das Diol **33** als farblose reinweiße Fasern.

**Ausbeute:** 21.6 g (101 mmol, 85%), Lit.: 86-88%<sup>[56,58]</sup>

**Schmp.:** Zers. 198-202°C (Dioxan), Lit.: Zers. 200-202°C (Dioxan)<sup>[56]</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.63 (EtOAc)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 300 (4.93) nm.

**EA:** gem.: C 78.28, H 6.58; ber. für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: C 78.48, H 6.59 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [d<sub>6</sub>]-DMSO): δ = 7.50 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 7.2 Hz, H-3), 7.25 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.1 Hz, H-2), 5.18 (2H, t, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 5.3 Hz, H-6), 5.00 (4H, d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 5.3 Hz, H-5), 3.31 (4H, br s, H-1) ppm.

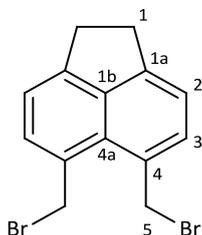
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [d<sub>6</sub>]-DMSO): δ = 145.6 (C<sub>q</sub>, C-1a), 140.2 (C<sub>q</sub>, C-1b), 134.4 (C<sub>q</sub>, C-4), 129.4 (C<sub>t</sub>, C-3), 128.5 (C<sub>q</sub>, C-4a), 118.8 (C<sub>t</sub>, C-2), 63.0 (C<sub>p</sub>, C-5), 29.4 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3340 (br m,  $\nu$  (O-H)), 3244 (br m,  $\nu$ (O-H)), 3046 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 2923 (w,  $\nu$ (C-H)), 2887 (w,  $\nu$ (C-H)), 2836 (w,  $\nu$ (C-H)), 1604 (m,  $\nu$ (C=C)), 1418 (m), 1095 (m), 1044 (s), 1017 (s), 995 (s), 827 (s), 653 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 214.1 ( $[\text{M}^+]$ , 27), 196.1 ( $[\text{M}^+-\text{OH}]$ , 100), 167.1 (67), 153.1 (50), 152.1 (62), 29.1 (20).

Die Substanz wurde einmal auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten (UV/Vis, Schmp.) belegt.<sup>[56]</sup>

### **5,6-Dibrommethylacenaphthen (36)**<sup>[56,58]</sup>



In einem Rundkolben werden 21.5 g (100 mmol) Diol **33** in 110 ml konz. Bromwasserstoffsäure (48%) und 220 ml 1,4-Dioxan suspendiert. Die Reaktionsmischung wird für 4 h bei RT gerührt, wobei das farblose Edukt sich auflöst und ein gelb-grüner Feststoff entsteht. Nach Zugabe von 700 ml Wasser wird am Büchnertrichter abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Das erhaltene gelb-grüne Pulver kann im Exsikkator über Orangegel getrocknet und direkt weiter verwendet werden.<sup>[154]</sup> Eine analytische Probe wird durch Umkristallisieren aus Toluol gewonnen, wobei man Dibromid **36** als oliv-grüne Nadeln erhält.

**Ausbeute:** 30.8 g (90.6 mmol, 90%), Lit.: 86-94%<sup>[56,58]</sup>

**Schmp.:** Zers. 161-163°C (Toluol), Lit.: Zers. 157-159°C (Benzol-Ligroin)<sup>[56]</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.45 (n-Pentan/Toluol 9:1) zers.

**UV/Vis:**  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log  $\epsilon$ ) = 334 (3.80) nm.

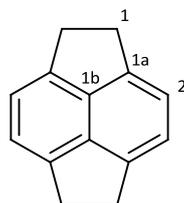
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.56 (2H, d,  $^3J_{3,2}$  = 7.1 Hz, H-3), 7.28 (2H, d,  $^3J_{2,3}$  = 7.1 Hz, H-2), 5.28 (4H, s, H-5), 3.37 (4H, s, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149.6 (C<sub>q</sub>, C-1a), 141.5 (C<sub>q</sub>, C-1b), 134.2 (C<sub>q</sub>, C-3), 129.7 (C<sub>t</sub>, C-4), 127.6 (C<sub>q</sub>, C-4a), 120.2 (C<sub>t</sub>, C-2), 37.0 (C<sub>p</sub>, C-5), 30.4 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3038 (w,  $\nu$ (=C-H<sub>arom</sub>)), 2996 (w,  $\nu$ (C-H)), 2916 (w,  $\nu$ (C-H)), 2829 (w,  $\nu$ (C-H)), 1596 (m,  $\nu$ (C=C)), 1440 (m), 1420 (m), 1277 (m), 1192 (s), 844 (s), 762 (m), 654 (s, C-Br) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 342.0 ([M<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>12</sub><sup>81</sup>Br<sup>81</sup>Br], 6), 340.0 ([M<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>12</sub><sup>81</sup>Br<sup>79</sup>Br], 11), 338.0 ([M<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>12</sub><sup>79</sup>Br<sup>79</sup>Br], 6), 261.0 ([M<sup>+</sup>-<sup>79</sup>Br], 98), 259.0 ([M<sup>+</sup> - <sup>81</sup>Br], 100), 180.2 ([M<sup>+</sup> - 2 <sup>79</sup>Br], 58), 179.2 ([M<sup>+</sup>-<sup>81</sup>Br, -H<sup>79</sup>Br], 40), 178 ([M<sup>+</sup>-H<sup>81</sup>Br,-H<sup>81</sup>Br, 30), 167 (32), 165 (30), 149.1 ([M<sup>+</sup>-<sup>81</sup>Br,-H<sup>79</sup>Br, -C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>], 84).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten (Schmp.) belegt.<sup>[56,58]</sup>

**Pyracen (16)**<sup>[72,73]</sup>

In einem trockenem Schlenk-Kolben werden unter Argonatmosphäre 30.8 g (90.6 mmol) Dibromid **36** in 450 ml abs. Diethylether suspendiert. Anschließend wird mittels Eisbad gekühlt und 55.4 ml (99.6 mmol, 1.8 N) Phenyllithium-Lösung in Di-*n*-butylether werden langsam zugetropft. Es wird für 4 h weiter bei 0°C gerührt. Anschließend wird mit 100 ml Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (500 ml + 4×200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus 1,4-Dioxan umkristallisiert und im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Man erhält Pyracen (**16**) als farbloses Pulver. Eine analytische Probe wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (100% Cyclohexan) erhalten werden. Alternativ kann Pyracen (**16**) auch sublimiert werden.

**Ausbeute:** 13.2 g (73.4 mmol, 81%), Lit.: 93%<sup>[72]</sup>

**Schmp.:** 205-209°C (Dioxan), Lit.: 210-214°C (1,2-Dimethoxyethan-Wasser)<sup>[56]</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.73 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 330 (3.64), 315 (3.68), 309 (3.78), 297 (3.90), 293 (3.80) nm.

**EA:** gem.: C 92.89, H 6.83; ber. für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>: C 93.29, H 6.71 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.20 (4H, s, H-2), 3.44 (8H, s, H-1) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.0$  ( $\text{C}_q$ , C-1a), 138.5 ( $\text{C}_q$ , C-1b), 120.5 ( $\text{C}_t$ , C-2), 31.8 ( $\text{C}_s$ , C-1) ppm.

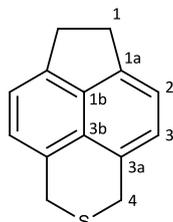
**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3062$  (w,  $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom}})$ ), 3029 (w,  $\nu(\text{=C-H}_{\text{arom}})$ ), 2919 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2834 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1842 (w), 1651 (w), 1573 (w,  $\nu(\text{C=C})$ ), 1418 (m), 1206 (w), 840 (s), 784 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 180.1 ( $\text{M}^+$ , 100), 179.1 (44), 165.1 (35), 152.1 (15), 89.1 (10), 76.1 (10).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS, Schmp.) belegt.<sup>[56,58,72]</sup>

### 6.3 Synthese von Pyracylen (7)

#### **1,3,6,7-Tetrahydroindeno[6,7,1-def]isothiochromen (41)**



In einem Rundkolben werden 2.00 g (5.88 mmol) Dibromid **36** in 60 ml Ethanol suspendiert, mit 2.82 g (29.4 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$  versetzt und bei RT für 6 d gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit  $2\times 30$  ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mittels einer Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ $\text{CHCl}_3$  2:1) gereinigt und im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um Thioether **41** als farbloses Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 1.16 g (5.46 mmol, 93%)

**Schmp.:** 174-180°C

**R<sub>f</sub>:** 0.17 (Cyclohexan/ $\text{CHCl}_3$  4:1)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\log \epsilon$ ) = 305 (4.01) nm.

**EA:** gem.: C 79.11, H 5.67 S 14.82; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$ : C 79.20, H 5.70 S 15.10 %.

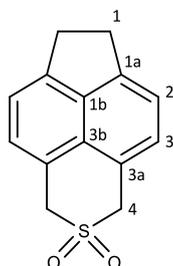
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.22 (2H, d,  $^3J_{3,2}$  = 7.2 Hz, H-3), 7.17 (2H, d,  $^3J_{2,3}$  = 7.1 Hz, H-2), 4.12 (4H, s, H-4), 3.37 (4H, s, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =145.4 ( $\text{C}_q$ , C-1a), 139.8 ( $\text{C}_q$ , C-1b), 128.3 ( $\text{C}_q$ , C-3b), 127.1 ( $\text{C}_q$ , C-3a), 125.1 ( $\text{C}_t$ , C-3), 118.7 ( $\text{C}_t$ , C-2), 32.1 ( $\text{C}_s$ , C-4), 30.6 ( $\text{C}_s$ , C-1) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3104 (w,  $\nu$  ( $=\text{C-H}_{\text{arom}}$ )), 3065 (w,  $\nu$  ( $\text{C-H}_{\text{arom}}$ )), 3013 (w,  $\nu$  ( $\text{C-H}_{\text{arom}}$ )), 2970 (w,  $\nu$  ( $\text{C-H}$ )), 2919 (w,  $\nu$  ( $\text{C-H}$ )), 2833 (w,  $\nu$  ( $\text{C-H}$ )), 1870 (w), 1586 (m,  $\nu$  ( $\text{C}=\text{C}$ )), 1497 (w), 1421 (m), 1388 (m), 1278 (m), 1227 (w), 1176 (m), 1100 (w), 884 (m), 843 (s), 823 (s), 778 (m), 755 (m), 735 (m), 618 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 212.1 ( $\text{M}^+$ , 100), 178.1 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{S}$ , 56), 165.1 (21), 152.1 (14).

### **1,3,6,7-Tetrahydroindeno[6,7,1-def]isothiochromen-2,2-dioxid (42)**



In einem Rundkolben werden 1.13 g (5.32 mmol) Thioether **41** in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 2.89 g (11.7 mmol) *m*-CPBA wird für 30 min gerührt. Es wird für 30 min auf RT erwärmt und für 3 h refluxiert. Anschließend werden nochmal 656 mg (2.66 mmol) *m*-CPBA zugegeben und für 1 h weiter zum Sieden erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 20 ml Wasser und 20 ml 1 N NaOH-Lösung beendet. Die Phasen werden getrennt und mit  $2 \times 15$  ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über

MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mittels einer Säulenchromatographie an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt und im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um Sulfon **42** als farbloses Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 1.13 g (4.63 mmol, 87%)

**Schmp.:** 268-284°C

**R<sub>f</sub>:** 0.39 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 304 (3.96) nm.

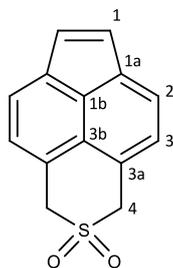
**EA:** gem.: C 68.69, H 4.99, S 13.15; ber. für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S: C 68.83, H 4.95 S 13.12 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.31-7.26 (4H, m, H-2,3), 4.53 (4H, s, H-4), 3.41 (4H, s, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 147.5 (C<sub>q</sub>, C-1a), 129.0 (C<sub>t</sub>, C-3), 123.0 (C<sub>q</sub>, C-3a), 120.4 (C<sub>t</sub>, C-2), 55.3 (C<sub>s</sub>, C-4), 30.9 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3072 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 3031 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 2957 (m, ν(C-H)), 2916 (w, ν(C-H)), 2843 (w, ν(C-H)), 1881 (w), 1680 (w), 1591 (m, ν(C=C)), 1498 (w), 1427 (w), 1387 (w), 1306 (s), 1260 (s), 1234 (m), 1171 (s), 1107 (vs), 1017 (s), 923 (w), 877 (m), 845 (s), 790 (vs), 622 (m), 602 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 244.1 (M<sup>+</sup>, 30), 180.1 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>, 100), 165.1 (38), 152.1 (19).

**1,3-Dihydroindeno[6,7,1-def]isothiochromen-2,2-dioxid (43)**

In einem Rundkolben werden 294 mg (1.20 mmol) Sulfon **42** und 410 mg (1.81 mmol) DDQ in 30 ml Benzol gelöst und 48 h zum Sieden erhitzt. Anschließend werden weitere 137 mg (0.60 mmol) DDQ zugegeben und für weitere 24 h refluxiert. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, der erhaltene Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mittels einer Säulenchromatographie an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt. Es wird im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, um Sulfon **43** gelbes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 103 mg (0.43 mmol, 35%)

**Schmp.:** Zers. 230°C

**R<sub>f</sub>:** 0.45 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\log \epsilon$ ) = 352 (3.73), 330 (4.02) nm.

**EA:** gem.: C 69.14, H 4.12, S 12.68; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ : C 69.40, H 4.16 S 13.23 %.

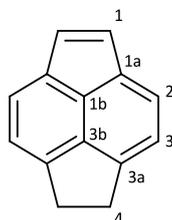
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.66 (2H, d,  $^3J_{2,3}$  = 7.0 Hz, H-2), 7.36 (2H, d,  $^3J_{3,2}$  = 7.1 Hz, H-3), 7.07 (2H, s, H-1), 4.61 (4H, s, H-4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 140.3 ( $\text{C}_q$ , C-1a), 130.1 ( $\text{C}_t$ , C-1), 128.8 ( $\text{C}_q$ , C-1b), 128.4 ( $\text{C}_t$ , C-3), 127.6 ( $\text{C}_q$ , C-3a), 124.8 ( $\text{C}_t$ , C-2), 122.4 ( $\text{C}_q$ , C-3a), 55.3 ( $\text{C}_s$ , C-4) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3112 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 3034 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2970 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2954 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2912 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1612 (w,  $\nu(\text{C=C})$ ), 1486 (m), 1442 (m), 1371 (w), 1302 (s), 1280 (m), 1171 (m), 1105 (s), 960 (w), 927 (m), 884 (m), 842 (s), 785 (w), 730 (m), 648 (s), 618 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 242.0 ( $\text{M}^+$ , 19), 177.1 ( $\text{M}^+ - \text{SO}_2$ , 100), 150.0 (10).

### **1,2-Dihydropyracylen (39)**<sup>[72]</sup>



#### Variante A:

In einem Rundkolben werden 150 mg (610  $\mu\text{mol}$ ) Sulfon **42** in 4 ml  $\text{CCl}_4$ , 4 ml  $t\text{BuOH}$  und 0.7 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 0.75 g (13.3 mmol) zerstoßenem KOH versetzt. Die entstehende dunkelgrüne Lösung wird für 3 h refluxiert. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, der erhaltene Rückstand in 200 ml PE aufgenommen und mittels einer Säulenchromatographie an Kieselgel ( $n$ -Pentan) gereinigt. Es wird im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, um Dihydropyracylen (**39**) als gelbes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 33.0 mg (185  $\mu$ mol, 30%)

Variante B:

In einem trockenem Schlenk-Kolben werden unter Argonatmosphäre 1.00 g (5.55 mmol) Pyracen (**16**) in 100 ml abs. Cyclohexan gelöst und 7 ml abs. TMEDA zugegeben. Nach 5 min Rühren werden vorsichtig 5.60 ml (12.8 mmol, 2.3 N) *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan zugegeben und für 1.5 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT werden 3.63 g (13.9 mmol) Cu(acac)<sub>2</sub> zugegeben und für weitere 30 min zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit *n*-Pentan über basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivitätsstufe I) filtriert. Das Filtrat wird destillativ vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) gereinigt und im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet, um Dihydropyracylen (**39**) als gelbes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 647 mg (3.63 mmol, 65%), Lit.: 74%<sup>[72]</sup>

**Schmp.:** 159-160°C, Lit.: 154-156°C<sup>[72]</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.65 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log  $\epsilon$ ) = 362 (2.81, sh), 347 (2.94), 322 (3.01) nm.

**EA:** gem.: C 94.51, H 5.48; ber. für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>: C 94.34, H 5.66 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.76 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.0 Hz, H-2), 7.36 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 7.0 Hz, H-3), 7.13 (2H, s, H-1), 3.50 (4H, s, H-4) ppm.

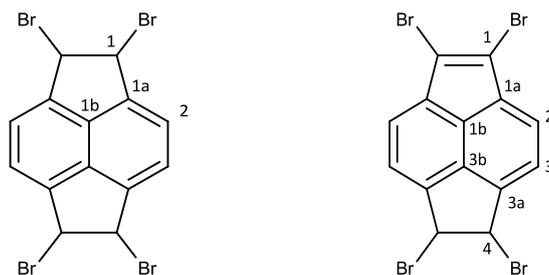
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 147.4 (C<sub>q</sub>, C-3a), 135.6 (C<sub>q</sub>, C-1b,3b), 135.4 (C<sub>q</sub>, C-1b,3b), 128.5 (C<sub>t</sub>, C-1), 127.3 (C<sub>q</sub>, C-1b), 126.5 (C<sub>t</sub>, C-2), 120.9 (C<sub>t</sub>, C-3), 32.8 (C<sub>s</sub>, C-4) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3084 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 3039 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2942 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2917 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2812 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1877 (w), 1612 (m,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1466 (m), 1421 (s), 1375 (m), 1333 (m), 1219 (m), 1126 (m), 1070 (m), 933 (m), 834 (s), 770 (w), 718 (s), 623 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 178.1 ( $\text{M}^+$ , 100), 151.1 (9), 88.1 (14), 76.2 (10).

Die Substanz wurde auf eine neue Weise (Variante A) und mit einer literaturbekannten Methode (Variante B) synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, Schmp.) belegt.<sup>[72]</sup> Die analytischen Daten der Produkte beider Varianten sind identisch.

### **1,2,5,6-Tetrabrompyracen (37) und 1,2,5,6-Tetrabrom-1,2-dihydropyacylen (38)<sup>[58]</sup>**



In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und nachgeschalteter Waschflasche (mit KOH-Lösung) werden unter Argonatmosphäre 644 mg (3.57 mmol) Pyracen (**16**) in 300 ml abs.  $\text{CCl}_4$  gelöst und zum Sieden erhitzt. Anschließend werden 750  $\mu\text{l}$  (14.5 mmol) Brom in 30 ml abs.  $\text{CCl}_4$  gelöst und über 1.5 h langsam zugetropft. Dabei wird die Reaktionsmischung mit einer 500 W Tageslichtlampe bestrahlt und Argon

durch die Reaktionsmischung geleitet. Nach Abschluss des Zutropfens wird für eine weitere Stunde refluxiert und bestrahlt bis kein Bromwasserstoff mehr aus der Reaktionsmischung ausgetragen wird (mit pH-Papier testen!). Nach Abkühlen auf RT werden 100 ml (5 N)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 100 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$  und 100 ml Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) gereinigt. Dabei können die beiden Substanzen getrennt und gereinigt werden. Beide werden im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um die Tetrabromide **37** und **38** als blassgelbes bzw. als oranges Pulver zu erhalten.

**Ausbeute (37):** 159 mg (0.32 mmol, 9%) Lit.: 20%<sup>[58]</sup>

**Schmp.:** Zers. 200°C, Lit.: Zers. 192-205°C<sup>[58]</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.38 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , log  $\epsilon$ ) = 339 (4.13, sh), 324 (4.23) nm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.66 (4H, s, H-2), 6.03 (4H, s, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 139.6 ( $\text{C}_q$ , C-1a), 133.3 ( $\text{C}_q$ , C-1b), 125.0 ( $\text{C}_t$ , C-2), 55.8 ( $\text{C}_t$ , C-1) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3040 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2988 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2957 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2921 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1883 (w), 1727 (w), 1681 (w), 1623 (w), 1484 (w), 1460 (m), 1432 (m), 1364 (w), 1255 (m), 1202 (m), 1166 (w), 1132 (m), 1087 (w), 959 (s), 875 (w), 830 (m), 789 (w), 743 (m), 697 (s), 650 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 499.5 ( $[M^+ C_{14}H_8^{81}Br_4]$ , 1), 497.9 ( $[M^+ C_{14}H_8^{81}Br_3^{79}Br]$ , 2), 495.5 ( $[M^+ C_{14}H_8^{81}Br_2^{79}Br_2]$ , 3), 419.6 ( $[M^+ C_{14}H_8^{81}Br_3 -Br]$ , 2), 419.6 ( $[M^+ C_{14}H_8^{81}Br_3 -Br]$ , 1), 257.9 ( $[M^+ -3Br]$ , 18), 255.9 ( $[M^+ -3Br]$ , 19), 176.1 ( $[M^+ -4Br]$ , 100), 88.1 (26).

Die Substanz wurde auf eine literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten ( $^1H$ -NMR, UV/Vis, MS, Schmp.) belegt.<sup>[58]</sup>

**Ausbeute (38):** 596 mg (1.21 mmol, 34%) Lit.: 56%<sup>[58]</sup>

**Schmp.:** Zers. 185-193°C, Lit.: Zers. 178-180°C (MeOH)<sup>[58]</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.55 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log  $\epsilon$ ) = 430 (2.91, br, sh), 377 (3.80, sh), 360 (3.98), 342 (4.07) nm.

**EA:** gem.: C 34.73, H 1.18; ber. für C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>: C 34.05, H 1.22.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.77 (2H, d,  $^3J_{2,3}$  = 7.2 Hz), 7.60 (2H, d,  $^3J_{3,2}$  = 7.2 Hz), 5.96 (2H, s, H-4) ppm.

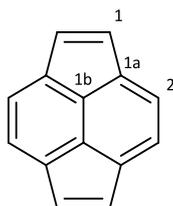
**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 142.2 (C<sub>q</sub>, C-3a), 136.2 (C<sub>q</sub>, C-1a), 129.9 (C<sub>q</sub>, C-3b), 126.3 (C<sub>t</sub>, C-2), 124.0 (C<sub>t</sub>, C-3), 122.2 (C<sub>q</sub>, C-1), 55.4 (C<sub>t</sub>, C-4) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3041 (w,  $\nu$ (=C-H<sub>arom</sub>)), 2958 (w,  $\nu$ (C-H)), 2922 (w,  $\nu$ (C-H)), 1884 (w), 1728 (w), 1682 (w), 1623 (w), 1484 (w), 1459 (m), 1443 (m), 1432 (m), 1365 (w), 1255 (m), 1202 (m), 1166 (w), 1152 (w), 1132 (m), 1087 (w), 959 (s), 874 (w), 830 (m), 789 (w), 743 (m), 697 (vs), 651 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 497.7 ( $[M^+ C_{14}H_6^{81}Br_4]$ , 2), 495.7 ( $[M^+ C_{14}H_6^{81}Br_3^{79}Br]$ , 6), 493.7 ( $[M^+ C_{14}H_6^{81}Br_2^{79}Br_2]$ , 10), 491.7 ( $[M^+ C_{14}H_6^{81}Br_1^{79}Br_3]$ , 6), 489.7 ( $[M^+ C_{14}H_6^{79}Br_4]$ , 2), 414.8 ( $[M^+-^{79}Br]$ , 25), 412.8 ( $[M^+-^{81}Br]$ , 25), 333.9 ( $[M^+-2 Br]$ , 100), 174.0 ( $[M^+-4 Br]$ , 60), 149.0 (37), 87.1 (25).

Die Substanz wurde auf eine literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten (Schmp.) belegt.<sup>[58]</sup>

### ***Pyracylen (7)***<sup>[58]</sup>



#### Variante A:

In einem Rundkolben werden 200 mg (830  $\mu$ mol) Sulfon **43** in 5 ml  $CH_2Cl_2$  und 5 ml *t*BuOH gelöst. Es wird mit 1.60 g (25%) KOH auf neutralem  $Al_2O_3$  versetzt. Anschließend werden 292  $\mu$ l (3.20 mmol)  $CF_2Br_2$  langsam zugetropft. Die entstehende dunkelgrüne Lösung wird für 2.5 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite abfiltriert und mit  $CH_2Cl_2$  und Aceton gewaschen. Das Filtrat wird destillativ vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/ $CH_2Cl_2$  3:1) gereinigt, um geringe Mengen von Pyracylen (**7**) als rot-violettes Pulver zu erhalten. Das Produkt ist instabil und wird zur Vermeidung der Zersetzung bei  $-30^\circ C$  gelagert.

**Ausbeute:** ca. 2. mg (11.4  $\mu\text{mol}$ , <1%)

Variante B:

In einem Rundkolben werden 159 mg (0.32 mmol) 1,2,7,8-Tetrabrompyracen (**37**) in 60 ml Aceton gelöst und mit 3.00 g (18.2 mmol) KI und 3.00 g (12.1 mmol)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 8.5 h refluxiert, wobei Argon über die Reaktion geleitet wird. Nach Abkühlen auf RT wird mit *n*-Pentan über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird destillativ vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) gereinigt, um Pyracen (**7**) als rot-violettes Pulver zu erhalten. Das Produkt ist instabil und wird zur Vermeidung der Zersetzung bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert.

**Ausbeute:** ca. 50.0 mg (0.28 mmol, 88%) Lit.<sup>[155]</sup>

**Schmp.:** Zers.  $125^\circ\text{C}$ , Lit.<sup>[156]</sup>: Zers.  $130^\circ\text{C}$

**R<sub>f</sub>:** 0.58 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\log \epsilon$ ) = 427 (2.94), 406 (3.22), 391 (3.34), 359 (4.08), 342 (4.16), 330 (4.06) nm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.64 (4H, s, H-2), 6.13 (4H, s, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 142.2 ( $\text{C}_q$ , C-1a), 132.7 ( $\text{C}_t$ , C-1), 131.9 ( $\text{C}_q$ , C-1b), 125.0 ( $\text{C}_t$ , C-2) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3088 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 3047 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 1731 (w,  $\nu(\text{C=C})$ ), 1686 (m,  $\nu(\text{C=C})$ ), 1601 (w,  $\nu(\text{C=C})$ ), 1463 (w), 1426 (w), 1391 (w), 1317 (w),

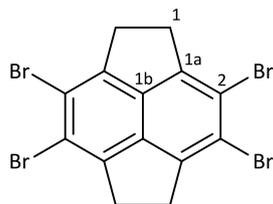
1254 (w), 1215 (w), 1163 (w), 1076 (w), 936 (w), 839 (s), 803 (w), 731 (w), 658 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (MALDI,+):  $m/z$  (%) = 176.066 ( $M^+$ , 100).

Die Substanz wurde auf eine neue Art (Variante A) und auf literaturbekannte Weise (Variante B) synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten ( $^1\text{H-NMR}$ , UV/Vis, MS) belegt.<sup>[58,156]</sup> Die Bestimmung der Elementzusammensetzung war aufgrund der Zersetzlichkeit des Produktes nicht möglich. Die Reinheit wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$  belegt (siehe Anhang). Bei Variante A konnte aufgrund der geringen Mengen an Produkt nur eine Identifizierung mit  $^1\text{H-NMR}$  durchgeführt werden.

## 6.4 Synthese von 1,2,7,8-Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (18)

### 3,4,7,8-Tetrabrompyracen (19)



In einem Rundkolben werden 3.74 g (20.7 mmol) Pyracen (**16**) in 300 ml Eisessig suspendiert. Nach Zugabe von 16.7 g (122 mmol)  $\text{ZnCl}_2$  wird für 10 min bei RT gerührt. Anschließend wird unter Lichtausschluss 5 ml (15.6 g, 97.6 mmol) Brom zugegeben und die Reaktionsmischung 2 d gerührt. Anschließend wird die Mischung mit 500 ml ges.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung versetzt und für 30 min weitergerührt. Der ausgefallene gelb-grüne Niederschlag wird durch Vakuumfiltration am Büchnertrichter abgesaugt, mit viel Wasser nachgewaschen und im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Das Rohprodukt ist ca. 95%ig und enthält nicht entfernbare Spuren von Tribromid **64**. Mehrfaches Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$  liefert nur Co-Kristalle der Bromide **19** und **64** mit der Zusammensetzung von 4:1 (Ber. aus Elementaranalyse). Eine Reinigung mittels Säulenchromatographie oder Sublimation gelang nicht.<sup>[157]</sup>

**Ausbeute:** 10.1 g (20.4 mmol, 98%; ca. 95% Reinheit)

**Schmp.:**  $>300^\circ\text{C}$  ( $\text{CHCl}_3$ )

**R<sub>f</sub>:** 0.65 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\log \epsilon$ ) = 344 (3.06), 300 (3.28), 250 (4.30) nm.

**EA:** gem.: C 35.27, H 1.70; ber. für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>: C 33.91, H 1.63 %.<sup>[158]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 3.40 (8H, s, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 144.1 (C<sub>q</sub>, C-1b), 134.8 (C<sub>q</sub>, C-1a), 118.1 (C<sub>t</sub>, C-2), 34.1 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2917 (m,  $\nu$ (C-H)), 2855 (w,  $\nu$ (C-H)), 2814 (w,  $\nu$ (C-H)), 1540 (m,  $\nu$ (C=C)), 1434 (m), 1339 (m), 1253 (m), 1176 (m), 1120 (m), 977 (s), 801 (m), 763 (m), 700 (m), 659 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 499.5 ([M<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>81</sup>Br<sub>4</sub>], 12), 497.9 ([M<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>81</sup>Br<sub>3</sub><sup>79</sup>Br], 45), 495.5 ([M<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>81</sup>Br<sub>2</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>], 70), 419.6 ([M<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>81</sup>Br<sub>3</sub>-Br], 16), 419.6 ([M<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>81</sup>Br<sub>3</sub>-Br], 19), 417.6 ([M<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>81</sup>Br<sub>2</sub><sup>79</sup>Br-Br], 57), 415.6 ([M<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>81</sup>Br<sup>79</sup>Br<sub>2</sub>-Br], 62), 413.6 ([M<sup>+</sup> C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>79</sup>Br<sub>3</sub>-Br], 26), 337.7 ([M<sup>+</sup>-3Br], 20), 335.7 ([M<sup>+</sup>-2Br], 35), 333.7 ([M<sup>+</sup>-2Br], 19), 257.9 ([M<sup>+</sup>-3Br], 24), 255.9 ([M<sup>+</sup>-3Br], 39), 253.8 ([M<sup>+</sup>3Br], 16), 176.0 ([M<sup>+</sup>-4Br], 100), 175.0 (33), 174.0 (33), 88.0 (47), 87.0 (28).

**HRMS** (EI): gem. 491.73505; ber. für [C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 491.73540.

### ***Weitere Versuche zur Darstellung von 3,4,7,8-Tetrabrompyracen (19)***

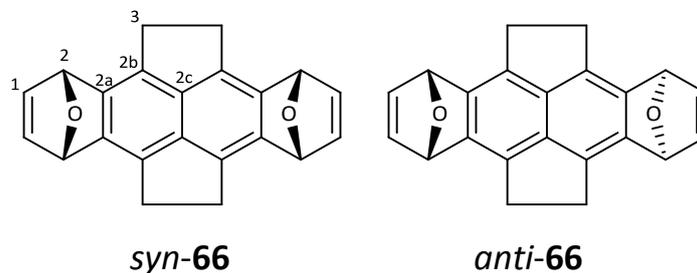
Im Folgenden ist eine tabellarische Übersicht über die durchgeführten Versuche zur Darstellung des vollständig bromierten Pyracens **19** gezeigt. Die Ansatzgröße beträgt im Allgemeinen 100 mg (555  $\mu$ mol) Pyracen (**16**). Hauptsächliche Nebenprodukte sind unvollständig bromierte Pyracene. Auf eine Trennung und Aufreinigung wurde verzichtet, da eine Reinigung mittels Chromatographie oder Umkristallisation nicht möglich war. Die Ausbeuten

wurden daher aus der Masse des Produktgemisches und den Peakflächenverhältnissen in den zugehörigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spekren geschätzt.

**Tabelle 6.1:** Getestete Reaktionsbedingungen zur Bromierung von Pyracen (**16**)

Variante	Reagenzien (Äq.)	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen	Dauer	Ausbeute (ca.)
a	NBS (4.40)	DMF	0°C, Lichtausschluss	18 h	30%
b	NBS, CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (4.40/1.00)	MeCN	RT, Lichtausschluss	72 h	40%
c	DBI (2.05)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	RT	2 h	0%, Zers.
d	DBI (2.05)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20% SO <sub>3</sub> )	RT	15 mi n	0%, Zers.
e	Br <sub>2</sub> (4.05)	HOAc	RT	5 h	80%
f	Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> (4.05/kat.)	CCl <sub>4</sub>	0°C, Lichtausschluss	4 h	Komplexes Gemisch
g	Br <sub>2</sub> , AlBr <sub>3</sub> (4.10/kat.)	abs. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0°C, Lichtausschluss	4 h	40%
h	CuBr <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (exc.)	CCl <sub>4</sub>	reflux	4.5 h	45%
i	KBrO <sub>3</sub> /HBr (1.33/7.00)	HOAc	RT	3 h	Zers.
j	Br <sub>2</sub> /Fe (4.20/kat.)	abs. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0°C, Lichtausschluss	2.5 h	22%

***syn/anti-1,2,3,6,7,8,9,12-Octahydro-3,6:9,12-diepoxydicyclopenta[fg,op]-tetracen (66)***



In einem trockenem Schlenk-Kolben werden unter Argonatmosphäre 12.1 g (24.4 mmol) Tetrabrompyracen **19** in einer Mischung von 250 ml abs. THF, 106 ml abs. Furan und 500 ml abs. Toluol suspendiert und mittels Aceton/Trockeneisbad auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Innerhalb von 3.5 h werden 22.5 ml (58.5 mmol, 2.6 N) *n*-BuLi in *n*-Hexan, die mit zusätzlichen 40 ml abs. *n*-Hexan verdünnt wurden, langsam zugetropft. Die resultierende dunkelbraune Lösung wird über Nacht langsam auf RT erwärmt. Anschließend wird mit 250 ml Wasser versetzt und mit  $\text{CHCl}_3$  (4×200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl- und ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene braun-schwarze Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) gereinigt und im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um *syn*- und *anti*-Bisether **66** als blassgelbes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 3.40 g (10.9 mmol, 45%) *syn/anti*-Gemisch<sup>[159]</sup>

**Schmp.:**  $255\text{-}256^{\circ}\text{C}$  ( $\text{CHCl}_3$ /*n*-Hexan)

**R<sub>f</sub>:** 0.15 ( $\text{CHCl}_3$ )

**UV/Vis:**  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log  $\epsilon$ ) = 349 (3.69), 333 (3.43), 285 (4.07, sh), 256 (3.80) nm.

**EA:** gem.: C 83.91, H 5.34; ber. für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>: C 84.59, H 5.16 %.

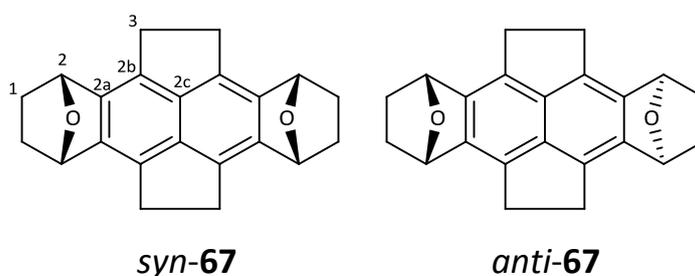
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 6.97-6.94 (4H, m, H-1), 5.77-5.76 (4H, m, H-2), 3.45-3.20 (8H, m, H-3) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 142.0 (C<sub>t</sub>, C-1), 139.9 (C<sub>q</sub>, C-2a), 135.6 (C<sub>q</sub>, C-2c), 132.0 (C<sub>q</sub>, C-2b), 80.1 (C<sub>t</sub>, C-2), 30.2 (C<sub>s</sub>, C-3) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3083 (w,  $\nu$ (=C-H)), 3065 (w,  $\nu$ (=C-H)), 3039 (w,  $\nu$ (=C-H)), 2995 (w,  $\nu$ (C-H)), 2935 (w,  $\nu$ (C-H)), 2837 (m,  $\nu$ (C-H)), 1597 (m,  $\nu$ (C=C)), 1518 (m,  $\nu$ (C=C)), 1447 (m), 1408 (m), 1352 (s), 1322 (s), 1270 (s), 1251 (s), 1220 (s), 1174 (s), 1139 (s), 1024 (s), 907 (m), 875 (m), 823 (m), 742 (s), 713 (s) 616 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 312.1 (M<sup>+</sup>, 100), 296.1 (M<sup>+</sup>-O, 60), 286.1 (M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 31), 257.1 (54), 256.1 (41), 255.1 (54), 239.1 (22), 131.6 (13), 119.6 (13), 113.1 (14).

***syn/anti-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-Dodecahydro-3,6:9,12-diepoxydicyclopenta[fg,op]tetracen (67)***



In einem Bombenrohr werden 800 mg (2.56 mmol) *syn/anti*-Olefin **66** in 50 ml EtOAc suspendiert und mit 300 mg Pd/C (10% Pd) versetzt. Es wird mit H<sub>2</sub> (10 bar) bei RT 72 h hydriert. Dabei wird zunächst dreimal mit Wasserstoff beladen und nach 24 h erneut 300 mg Pd/C zugesetzt und die Restzeit ebenfalls mit H<sub>2</sub> (10 bar) hydriert. Nach Abschluss der Reaktion wird mit Stickstoff überschüssiger Wasserstoff entfernt und die Reaktionsmischung mit CHCl<sub>3</sub> über Celite abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol/*n*-Heptan umkristallisiert und im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet, um Bisether **67** als farbloses Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 530 mg (1.67 mmol, 65%) *syn/anti*-Gemisch

**Schmp.:** Zers. 250-252°C (Toluol/*n*-Heptan)

**R<sub>f</sub>:** 0.61 (CHCl<sub>3</sub>)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 331 (3.33), 288 (3.91) nm.

**EA:** gem.: C 83.44, H 6.83; ber. für C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>: C 83.51, H 6.37 %.

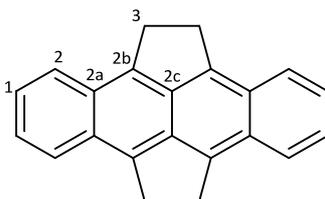
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 5.48-5.47 (4H, m, H-2), 3.47-3.29 (8H, m, H-3), 2.13-2.08 (4H, m, H-1), 1.47-1.43 (4H, m, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 138.8 (C<sub>q</sub>, C-2a), 137.6 (C<sub>q</sub>, C-2c), 130.1 (C<sub>q</sub>, C-2b), 77.4 (C<sub>t</sub>, C-2), 30.5 (C<sub>s</sub>, C-3), 27.0 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2979 (m, ν(C-H)), 2942 (m, ν(C-H)), 2866 (w, ν(C-H)), 2841 (w, ν(C-H)), 1627 (w, ν(C=C)), 1493 (m, ν(C=C)), 1448 (m), 1385 (m), 1297 (m), 1273 (m), 1204 (w), 1171 (m), 1104 (w), 993 (s), 917 (s), 880 (m), 855 (s), 819 (s), 763 (w), 731 (w), 695 (w) 614 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 316.1 ( $M^+$ , 24), 288.1 ( $M^+ - C_2H_4$ , 100), 260.1 ( $M^+ - 2C_2H_4$ , 73), 202.1 (13), 167.1 (24), 149 (70), 130.1 (18), 70.2 (10), 57.2 (15).

***1,2,7,8-Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (18)***



Variante A:

In einem trockenem Dreihalskolben mit Schutzgasaufsatz und Rückflusskühler werden unter Argonatmosphäre 9.11 g (4.86 ml, 48.0 mmol)  $TiCl_4$  in 150 ml abs. THF gelöst. Die resultierende gelbe Lösung wird mit 607 mg (16.0 mmol)  $LiAlH_4$  und 713 mg (976  $\mu$ l, 7.05 mmol)  $NEt_3$  versetzt und für 30 min zum Sieden erhitzt. Die resultierende schwarzgrüne Lösung wird bei RT mit 1.00 g (3.20 mmol) Bisepoxid **66** versetzt und für 4.5 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT wird vorsichtig mit 250 ml Wasser versetzt und mit  $CH_2Cl_2$  (4×200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene tiefrote Rückstand wird aus  $CH_2Cl_2/MeOH$  bei  $-78^\circ C$  umkristallisiert, mit wenig kaltem MeOH und *n*-Pentan gewaschen und im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um Tetracen **18** als rotes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 650 mg (2.31 mmol, 72%)

Variante B:

In einem trockenem Dreihalskolben mit Schutzgasaufsatz und Rückflusskühler wird unter Argonatmosphäre 30 ml abs. MeOH mit 3.00 ml (3.30 g, 42.0 mmol) Acetylchlorid versetzt. Die resultierende Lösung wird kurz zum Sieden erhitzt. Anschließend werden bei RT mit 100 mg (316  $\mu\text{mol}$ ) Bisepoxid **67** zugegeben und für 16 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT wird vorsichtig mit 30 ml Wasser versetzt und der erhaltene Rückstand wird am Büchnertrichter abgesaugt und mit wenig Wasser, MeOH und Pentan gewaschen. Es wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert, mit wenig kaltem MeOH und *n*-Pentan gewaschen und im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um Tetracen **18** als rotes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** ca. 40 mg (143  $\mu\text{mol}$ , 45%)

**Schmp.:** Zers.  $>230^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ )

**R<sub>f</sub>:** 0.40 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\log \epsilon$ ) = 523 (3.72), 487 (3.69), 457 (3.40), 412 (3.55), 288 (5.02) nm.

**EA:** gem.: C 94.35, H 5.82; ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}$ : C 94.25, H 5.75 %.

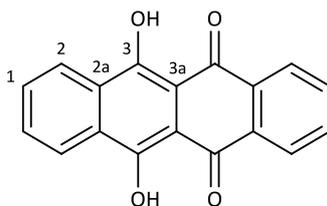
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  = 8.05-8.02 (4H, m, H-2), 7.41-7.37 (4H, m, H-1), 3.97 (8H, s, H-3) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  = 139.0 ( $\text{C}_q$ , C-2b), 128.1 ( $\text{C}_q$ , C-2a), 126.5 ( $\text{C}_t$ , C-2), 124.0 ( $\text{C}_t$ , C-1), 30.1 ( $\text{C}_s$ , C-3) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 3032 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2958 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2905 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2869 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2831 (w, C-H), 1615 (m,  $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$ ), 1475 (w), 1457 (w), 1437 (w), 1396 (m), 1362 (w), 1327 (w), 1260 (w), 1235 (w), 1204 (w), 1130 (w), 1005 (m), 818 (m), 733 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 280.1 ( $\text{M}^+$ , 100), 252.1 (8), 138,0 (10).

### **6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion (54)**<sup>[89]</sup>



In einem Rundkolben werden 18.0 g (112 mmol) 1,4-Naphthohydrochinon, 25.0 g (169 mmol) Phthalsäureanhydrid und 11.7 g (169 mmol)  $\text{B}_2\text{O}_3$  als Feststoffe vermischt und für 2 h auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt. Der resultierende rote Schmelzkuchen wird nach dem Abkühlen auf RT auf eine Glasfritte aufgebracht und mit 2 l heißem Wasser portionsweise gewaschen. Der Rückstand wird in einer Lösung von ca. 52 g Kaliumnatriumtetrat in 500 ml Wasser 12 h zum Sieden erhitzt. Es wird erneut abfiltriert und mit Wasser und Aceton neutral gewaschen. Der erhaltene rot-braune Rückstand wird im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, um Tetracendion **54** als rot-braunes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 25.1 g (86.4 mmol, 77%) Lit.: 76%<sup>[89]</sup>

**Schmp.:**  $>320^\circ\text{C}$  (maximale Heiztemperatur), Lit.<sup>[89]</sup>:  $345^\circ\text{C}$  ( $\text{PhNO}_2$ )

**R<sub>f</sub>**: 0.75 (Aceton)

**UV/Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log  $\epsilon$ ) = 523 (3.52), 498 (3.56), 462 (3.39), 266 (4.21) nm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 15.2 (2H, br s, OH), 8.51-8.49 (4H, m, H-2), 7.84-7.82 (4H, m, H-1) ppm.

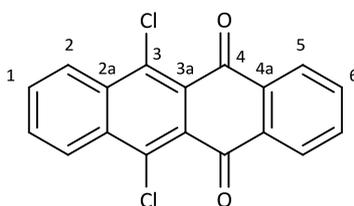
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 172.7 (C<sub>q</sub>, C-3), 132.8 (C<sub>t</sub>, C-1), 132.3 (C<sub>q</sub>, C-2a), 126.3 (C<sub>t</sub>, C-2) ppm.<sup>160</sup>

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3432 (w,  $\nu$ (O-H)), 3191 (br m,  $\nu$ (O-H)), 3104 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 3069 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 1624 (w,  $\nu$ (C=C<sub>arom</sub>)), 1573 (s,  $\nu$ (C=C<sub>arom</sub>)), 1496 (s), 1464 (w), 1367 (br s), 1268 (br s), 1045 (m), 862 (m), 781 (m), 722 (vs), 639 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 290.0 (M<sup>+</sup>, 100).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten (<sup>1</sup>H-NMR, Schmp.) belegt.<sup>[89,161]</sup>

### **6,11-Dichlortetracene-5,12-dion (51)**



In einem Rundkolben werden 4.70 g (16.2 mmol) Dihydroxytetracendion **54** mit 23.5 g (113 mmol) PCl<sub>5</sub> vermischt und vorsichtig 60 ml Phosphorylchlorid zugetropft. Anschließend wird für 24 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf

RT wird die Lösung durch eine Glasfritte filtriert und der Rückstand mit 300 ml HOAc und 500 ml Pentan gewaschen. Der erhaltene Rückstand wird in 100 ml konz. Schwefelsäure gelöst und bei 70°C für 2.5 h gerührt. Anschließend wird die Suspension auf 500 g Eiswasser gegeben und mit 1.5 l CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wird aus Toluol umkristallisiert und im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet, um Tetracendion **51** als dunkelrote Kristalle zu erhalten.

**Ausbeute:** 2.43 g (7.45 mmol, 46%) Lit.<sup>[88]</sup>: 73%

**Schmp.:** 259-270°C (Toluol), Lit.<sup>[88]</sup>: 252-254°C (Toluol)

**R<sub>f</sub>:** 0.75 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 524 (3.45), 490 (3.51), 462 (3.40), 400 (3.75), 299 (4.43), 265 (4.58) nm.

**EA:** gem.: C 66.77, H 2.59; ber. für C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 66.08, H 2.46 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.77-8.73 (2H, m, H-2), 8.24-8.20 (2H, m, H-5), 7.88-7.84 (2H, m, H-1), 7.81-7.77 (2H, m, H-6) ppm.

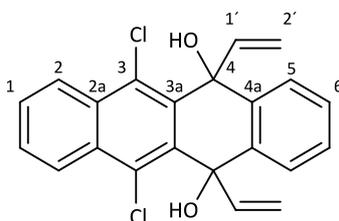
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 182.9 (C<sub>s</sub>, C-4), 135.1 (C<sub>q</sub>, C-4a), 134.2 (C<sub>q</sub>, C-2a), 134.1 (C<sub>t</sub>, C-6), 131.1 (C<sub>t</sub>, C-1), 128.0 (C<sub>q</sub>, C-3), 127.5 (C<sub>t</sub>, C-2), 127.0 (C<sub>t</sub>, C-5) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3104 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 3062 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 3042 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 3019 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 1676 (s, ν(C=O)), 1585 (m, ν(C=C<sub>arom</sub>)), 1477 (m), 1383 (m), 1327 (m), 1253 (s), 1166 (w), 1105 (w), 1077 (w), 1045 (m), 993 (m), 959 (m), 845 (w), 756 (s), 713 (vs), 648 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 326.0 ( $M^+$ , 100), 298.0 ( $M^+ - CO$ , 41), 290.0 ( $M^+ - Cl$ , 62), 270.0 (26), 235.0 (14), 200.0 (56), 100.1 (14).

Die Substanz wurde auf eine literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten ( $^1H$ -NMR, IR, Schmp.) belegt.<sup>[88,161]</sup>

### **6,11-Dichlor-5,12-divinyl-5,12-dihydrotetracen-5,12-diol (56)**



In einem trockenem Dreihalskolben mit Schutzgasaufsatz und Rückflusskühler werden unter Argonatmosphäre 1.00 g (3.06 mmol) Tetracendion **51** in 100 ml abs. THF gelöst, mit 2.26 g (9.17 mmol) wfr.  $CeCl_3$  versetzt und für 30 min gerührt. Die resultierende Lösung wird auf  $-78^\circ C$  mittels eines Aceton/Trockeneis-Bades gekühlt und mit 11.5 ml (9.17 mmol, 0.80 N) Vinylmagnesiumbromid-Lösung in THF versetzt und für 2 h gerührt. Nach dem Auftauen auf RT wird für weitere 3 h gerührt und anschließend vorsichtig mit 100 ml ges.  $NH_4Cl$ -Lösung versetzt. Es wird mit  $CH_2Cl_2$  (2×200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel ( $CH_2Cl_2$ ) gereinigt und im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um Diol **56** als graues Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 540 mg (1.41 mmol, 46%)

**Schmp.:** 162-166°C

**R<sub>f</sub>:** 0.75 (CHCl<sub>3</sub>)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 300 (3.83, sh) nm.

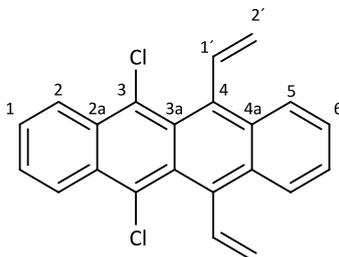
**EA:** gem.: C 69.06, H 4.28; ber. für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 68.94, H 4.21 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.51-8.46 (2H, m, H-2), 7.72-7.67 (4H, m, H-1,5), 7.40-7.36 (2H, m, H-6), 6.33 (2H, dd, <sup>3</sup>J<sub>1',2'/trans</sub> = 17.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1',2'/cis</sub> = 10.6 Hz, H-1'), 5.13 (2H, <sup>3</sup>J<sub>2',1'/cis</sub> = 10.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>2',2'</sub> = 0.4 Hz, H-2'), 5.10 (2H, <sup>3</sup>J<sub>2',1'/trans</sub> = 17.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>2',2'</sub> = 0.4 Hz, H-2'), 4.42 (2H, s, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 145.4 (C<sub>t</sub>, C-1'), 136.4 (C<sub>q</sub>, C-4a), 135.6 (C<sub>q</sub>, C-3a), 132.3 (C<sub>q</sub>, C-2a,3), 131.7 (C<sub>t</sub>, C-2a,3), 128.8 (C<sub>t</sub>, C-1), 128.3 (C<sub>t</sub>, C-5,6), 128.3 (C<sub>t</sub>, C-5,6), 125.0 (C<sub>t</sub>, C-2), 112.9 (C<sub>s</sub>, C-2'), 75.0 (C<sub>t</sub>, C-4) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3548 (w, ν(O-H)), 3505 (w, ν(O-H)), 3397 (m, ν(O-H)), 3065 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 3016 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 1631 (w, ν(C=C)), 1554 (w, ν(C=C<sub>arom</sub>)), 1478 (m), 1443 (w), 1401 (w), 1359 (w), 1297 (m), 1250 (m), 1173 (m), 1039 (m), 988 (m), 915 (m), 757 (s), 713 (m), 657 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 382.1 (M<sup>+</sup>, 20), 355.0 (M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, 76), 337.0 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O - C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, 100), 303.1 (53), 267.1 (38), 239.1 (40), 200.1 (36), 149.1 (24), 119.6 (12), 100.1 (11).

**6,11-Dichlor-5,12-divinyltetracen (57)**

In einem Rundkolben werden 400 mg (1.04 mmol) Tetracendiol **56** in 20 ml THF gelöst, mit 10 ml ges.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung in konz. Salzsäure versetzt und für 30 min gerührt. Die resultierende pinke Lösung wird mit 50 ml Wasser versetzt. Es wird mit 300 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, die organische Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  (3×100 ml), HCl-Lösung (2 N, 100 ml) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) gereinigt und im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um **57** als rot-violettes Pulver zu erhalten. Das Produkt ist zersetzlich.

**Ausbeute:** 30 mg (85.9  $\mu\text{mol}$ , 8%) Zers.

**Schmp.:** >300°C

**R<sub>f</sub>:** 0.56 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\log \epsilon$ ) = 539 (4.21), 503 (3.92), 296 (5.08) nm.

**EA:** aufgrund der Zersetzung und geringen Mengen des Produktes konnte keine passende EA erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.53-8.48 (2H, m, H-2), 8.32-8.27 (2H, m, H-5), 8.00 (2H, dd,  $^3J_{1',2'}/\text{trans}$  = 17.3 Hz,  $^3J_{1',2'}/\text{cis}$  = 10.9 Hz, H-1'), 7.54-7.50 (4H, m, H-1),

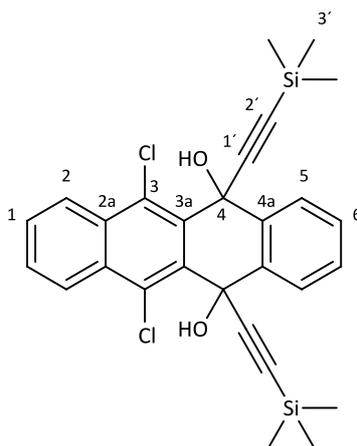
7.43-7.39 (2H, m, H-6), 5.71 (2H,  $^3J_{2',1'/cis} = 11.3$  Hz,  $^2J_{2',2'} = 1.9$  Hz, H-2'), 5.04 (2H,  $^3J_{2',1'/trans} = 17.5$  Hz,  $^2J_{2',2'} = 2.0$  Hz, H-2') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 138.2$  ( $\text{C}_t$ , C-1'), 134.3 ( $\text{C}_q$ , C-4), 131.0 ( $\text{C}_q$ , C-4a), 129.9 ( $\text{C}_q$ , C-2a), 128.1 ( $\text{C}_q$ , C-3,3a), 127.4 ( $\text{C}_q$ , C-3,3a), 127.2 ( $\text{C}_t$ , C-1), 126.8 ( $\text{C}_t$ , C-5), 126.1 ( $\text{C}_t$ , C-6), 125.5 ( $\text{C}_t$ , C-2), 119.7 ( $\text{C}_s$ , C-2') ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3072$  (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2922 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2852 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1670 (w,  $\nu(\text{C=C})$ ), 1620 (w,  $\nu(\text{C=C})$ ), 1556 (m,  $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$ ), 1377 (w), 1307 (m), 1253 (m), 1159 (w), 959 (m), 911 (m), 758 (s), 733 (m), 605 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (MALDI, +):  $m/z$  (%) = 348.029 ( $\text{M}^+$ , 100), 350.039 ( $\text{M}^+$ , 56).

**6,11-Dichlor-5,12-bis(trimethylsilyl)ethynyl)-5,12-dihydrotetracene-5,12-diol**  
(58)



In einem trockenem Stickstoffkolben werden unter Argon 1.73 ml (1.20 g, 12.2 mmol) Trimethyl-silylacetylen in 30 ml trockenem Toluol auf 0°C gekühlt, mit 5.45 ml (12.8 mmol, 2.35 N) *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan versetzt und für

20 min bei RT gerührt. Die resultierende Lösung wird wieder mittels Eisbad gekühlt, mit 1.00 g (3.06 mmol) Tetracendion **51** versetzt und 16 h bei RT gerührt. Anschließend wird für weitere 2 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT wird vorsichtig mit 40 ml ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt. Es wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2×200 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1-1:1-1:3) gereinigt und im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um **58** als hellgraues Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 725 mg (1.36 mmol, 44%)

**Schmp.:** 209-210°C

**R<sub>f</sub>:** 0.40 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 310 (3.74) nm.

**EA:** gem.: C 64.61, H 5.37; ber. für C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: C 64.23, H 5.39 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.56-8.51 (2H, m, H-2), 8.02-7.97 (2H, m, H-5), 7.74-7.70 (2H, m, H-1), 7.52-7.48 (2H, m, H-6), 4.70 (2H, s, OH), 0.10 (18H, s, H-3') ppm.

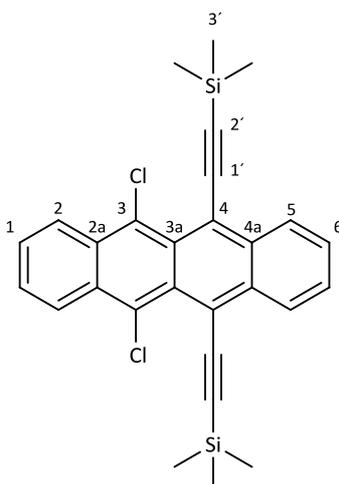
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 134.6 (C<sub>q</sub>, C-4a), 132.6 (C<sub>t</sub>, C-3), 132.3 (C<sub>q</sub>, C-2a,3a), 132.3 (C<sub>q</sub>, C-2a,3a), 129.2 (C<sub>t</sub>, C-6), 128.9 (C<sub>t</sub>, C-1), 128.3 (C<sub>t</sub>, C-5), 125.3 (C<sub>t</sub>, C-2), 106.9 (C<sub>q</sub>, C-2'), 91.5 (C<sub>q</sub>, C-1'), 66.5 (C<sub>t</sub>, C-4), -0.2 (C<sub>p</sub>, C-3') ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3545 (w, ν(O-H)), 3437 (w, ν(O-H)), 3067 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 2959 (w, ν(C-H)), 2900 (w, ν(C-H)), 2165 (w, ν(C≡C)), 1557 (w, ν(C=C)), 1479 (w),

1446 (w), 1362 (w), 1300 (w), 1248 (m), 1167 (w), 1036 (m), 984 (w), 949 (w), 838 (s), 759 (s), 701 (w), 634 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 521.9 ( $M^+$ , 20), 506.9 ( $M^+ - \text{CH}_3$ , 16), 487.9 ( $M^+ - 2 \times \text{OH}$ , 13), 379.0 (13), 327.9 ( $M^+ - 2 \times \text{C}_5\text{H}_9\text{Si}$ , 55), 300.0 (13), 250.1 (14), 93.1 (14), 83.1 (12), 73.1 ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ , 100).

### **6,11-Dichlor-5,12-di(trimethylsilylethynyl)tetracen (59)**



In einem Rundkolben werden 285 mg (544  $\mu\text{mol}$ ) Tetracendiol **58** in 3 ml EtOH gelöst und mit 244 mg (1.08 mmol)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 0.65 ml AcOH (50%), versetzt. Die resultierende Lösung wird für 10 min auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und es wird mit  $4 \times 100$  ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  6:1) gereinigt und im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um **59** als violettes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 215 mg (439  $\mu\text{mol}$ , 81%)

**Schmp.:** 134-140°C

**R<sub>f</sub>:** 0.28 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\log \epsilon$ ) = 580 (4.31), 540 (4.15), 507 (3.73), 303 (5.11) nm.

**EA:** gem.: C 68.38, H 5.66; ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ : C 68.69, H 5.35 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.76-8.72 (2H, m, H-2), 8.62-8.57 (2H, m, H-5), 7.62-7.57 (4H, m, H-1,6), 0.40 (18H, s, H-3') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 134.9 ( $\text{C}_q$ , C-3a), 130.5 ( $\text{C}_q$ , C-4a), 129.2 ( $\text{C}_q$ , C-2a,3), 128.5 ( $\text{C}_q$ , C-2a,3), 128.2 ( $\text{C}_t$ , C-1), 127.9 ( $\text{C}_t$ , C-6), 127.8 ( $\text{C}_t$ , C-2), 125.8 ( $\text{C}_t$ , C-5), 117.8 ( $\text{C}_q$ , C-4), 116.2 ( $\text{C}_q$ , C-1'), 104.0 ( $\text{C}_q$ , C-2'), -0.11 ( $\text{C}_p$ , C-3') ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3080 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2955 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2923 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2853 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2116 (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ), 1618 (w,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1455 (w), 1381 (m), 1351 (m), 1308 (m), 1247 (m), 1031 (w), 964 (w), 859 (s), 836 (s) 768 (m), 745 (s) 700 (m), 668 (w), 635 (m), 616 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 488.0 ( $\text{M}^+$ , 100), 302.1 (17).

**Versuch zur Darstellung von 6,11-Dichlor-5,12-bisethinyltetracen (60)**Variante A:

In einem Rundkolben werden 100 mg (204  $\mu\text{mol}$ ) Tetracen **59** in 5 ml THF und 5 ml MeOH gelöst und im Eisbad gekühlt. Es werden 42.0 mg (306  $\mu\text{mol}$ )  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugegeben und für 2 h gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 30 ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beendet. Es wird mit 3×20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die organische Phase mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und destillativ vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mittels  $^1\text{H-NMR}$  untersucht. Es konnte kein Produkt gefunden werden.

Variante B:

In einem Rundkolben werden 100 mg (204  $\mu\text{mol}$ ) Tetracen **59** in 1.4 ml THF und 1.4 ml MeOH gelöst und im Eisbad gekühlt. Es werden 0.60 ml (600  $\mu\text{mol}$ , 1 N) KOH-Lösung zugegeben und für 3 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand wird mittels  $^1\text{H-NMR}$  untersucht. Es konnte kein Produkt gefunden werden.

**Versuch zur Darstellung von 2a,6b-Dihydrodicyclopenta[fg,op]tetracen-2a,6b-diol (61)**

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (522  $\mu\text{mol}$ ) Bisolefin **56** und 200  $\mu\text{l}$  (148 mg, 1.15 mmol) Hünig-Base (DIPEA) in 15 ml Dioxan gelöst. Die Reaktionsmischung wird anschließend zweimal durch *freeze-pump*-Zyklen entgast. Es werden im Argonstrom 10.0 mg (26.1  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$  und 52.2  $\mu\text{l}$  (52.2  $\mu\text{mol}$ , 1 N)  $\text{P}(\text{tBu})_3$ -Lösung in Toluol zugegeben und ein weiteres

Mal entgast. Anschließend wird 4 d bei 100°C gerührt. Es konnte kein Reaktionsfortschritt beobachtet werden.

***Versuch zur Darstellung von 1,2,2a,6b,7,8-Hexahydrodicyclopenta[fg,op]-tetracen-2a,6b-diol (62)***

In einem trockenen Rundkolben werden 100 mg (261 µmol) Bisolefin **56** in 20 ml abs. Benzol gelöst. Nach Zugabe von 180 µl (198 mg, 680 µmol)  $n\text{Bu}_3\text{SnH}$  und ca. 2 mg AIBN wird für 6 h zum Sieden erhitzt. Es konnte kein Reaktionsfortschritt beobachtet werden.

## 6.5 Versuche zur Oxidation von Tetrahydrodicyclopenta[fg,op]-tetracen (18)

### *Versuch zur Darstellung von 1,2-Dihydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (69)*

#### Variante A:

In einem Schlenk-Kolben werden unter Argonatmosphäre 100 mg (357  $\mu\text{mol}$ ) Tetracen **18** in 20 ml abs. CyH und 5 ml TMEDA suspendiert. Es wird vorsichtig bei RT 1.00 ml (1.79 mmol, 1.8 N) *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan zugetropft. Die entstehende tiefviolette Lösung wird für 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT werden 380 mg (1.45 mmol)  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  zugegeben und die resultierende braune Lösung wird für 15 min zum Sieden erhitzt. Dabei wird eine Grünfärbung beobachtet. Nach Abkühlen auf RT wird 1 ml MeOH zugegeben, die Reaktionsmischung über neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert und mit Toluol nachgewaschen. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mittels  $^1\text{H-NMR}$  untersucht. Es konnte(n) kein(e) Produkt(e) identifiziert werden.

#### Variante B:

In einem Schlenk-Kolben werden unter Argonatmosphäre 100 mg (357  $\mu\text{mol}$ ) Tetracen **18** in 20 ml abs. *n*-Hexan und 15 ml TMEDA suspendiert. Es werden vorsichtig bei RT 2.50 ml (3.25 mmol, 1.3 N) *s*-BuLi-Lösung in Hexan zugetropft. Die entstehende tiefviolette Lösung wird für 2.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT werden 520 mg (2.80 mmol)  $\text{CdCl}_2$  zugegeben und die

resultierende dunkelgrüne Lösung wird für 20 min zum Sieden erhitzt. Dabei wird eine Schwarzfärbung beobachtet. Nach Abkühlen auf RT wird die Reaktion durch Zugabe von je 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Wasser beendet. Die organische Phase wird abgetrennt, destillativ vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mittels <sup>1</sup>H-NMR untersucht. Es konnte(n) kein(e) Produkt(e) identifiziert werden.

#### Variante C:

In einem Schlenk-Kolben werden unter Stickstoffatmosphäre 100 mg (357 µmol) Tetracen **18** in 30 ml abs. Toluol gelöst. Es werden 178 mg (785 µmol) DDQ zugegeben und für 3 h zum Sieden erhitzt. Es bildet sich ein schwarzer Feststoff, der abfiltriert werden kann, sich aber einer genaueren Analyse entzog da er unlöslich in allen Lösungsmitteln blieb.

#### Variante D:

In einem Schlenk-Kolben werden unter Stickstoffatmosphäre 100 mg (357 µmol) Tetracen **18** in 30 ml abs. Benzol gelöst. Es werden 178 mg (785 µmol) DDQ zugegeben und für 30 min zum Sieden erhitzt. Es bildet sich ein schwarzer Feststoff, der abfiltriert werden kann, sich aber einer genaueren Analyse entzog da er unlöslich in allen Lösungsmitteln blieb.

**Versuch zur Darstellung von Dicyclopenta[fg,op]tetracen-1,2,7,8-tetraon (72)**Variante A:

In einem Rundkolben werden 104 mg (369  $\mu\text{mol}$ ) Tetracen **18** in 85 ml AcOH suspendiert und mit 555 mg (1.89 mmol)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  versetzt. Die Lösung wird für 45 min refluxiert und nach dem Abkühlen auf RT die Reaktion durch Zugabe von je 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Wasser beendet. Die organische Phase wird abgetrennt und destillativ vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird wieder in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingengt und mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR untersucht. Man erhält ca. 2 mg eines neongelben Feststoffes. Die spektroskopischen Daten (Abbildung 9.8 im Anhang) deuten auf die Bildung von Tetracen-5,6,11,12-tetracarbonsäuredianhydrid (**73**) hin. Aufgrund dessen und der sehr geringen Ausbeute wurde auf eine Reinigung verzichtet.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.05-8.02 (4H, m), 7.92-7.90 (4H, m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 162.9 ( $\text{C}_q$ , COO), 136.2 ( $\text{C}_t$ , CH), 125.9 ( $\text{C}_t$ , CH) ppm.

Variante B:

In einem Rundkolben werden 104 mg (357  $\mu\text{mol}$ ) Tetracen **18** in 10 ml AcOH und 2 ml Wasser suspendiert und mit 970 mg (4.20 mmol) DDQ versetzt. Die Lösung wird für 2 h refluxiert und nach dem Abkühlen auf RT die Reaktion durch Zugabe von je 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Wasser beendet. Die organische Phase wird

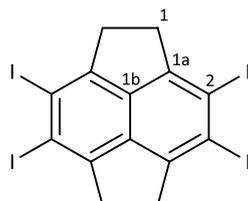
abgetrennt, destillativ vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mittels  $^1\text{H}$ -NMR untersucht. Es konnte kein Produkt identifiziert werden.

***Versuch zur Darstellung von 1,2,7,8-Tetrabrom-1,2,7,8-tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracene (70)***

In einem Rundkolben werden 102 mg (361  $\mu\text{mol}$ ) Tetracen **18** in 40 ml  $\text{CCl}_4$  suspendiert und zum Sieden erhitzt. Es werden 265 mg (1.49 mmol) NBS und 6.30 mg (38.0  $\mu\text{mol}$ ) AIBN zugegeben und für 4 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT wird destillativ vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und destillativ vom Lösungsmittel befreit. Der schwarzgrüne Rückstand (ca. 110 mg) wird mittels  $^1\text{H}$ -NMR untersucht. Es wird ein komplexes Gemisch erhalten aus dem keine einzelnen Produkte isoliert werden konnten.

## 6.6 Synthese tetraarylstibstituierter Pyracene und ihr Verhalten in Scholl-Reaktionen und Photocyclisierungen

### 3,4,7,8-Tetraiodpyracen (**75**)



In einem Rundkolben werden 2.53 g (10.0 mmol) Iod und 1.14 g (4.99 mmol)  $\text{H}_5\text{IO}_6$  in 30 ml Eisessig, 6 ml Wasser und 0.9 ml konz. Schwefelsäure suspendiert. Nach Zugabe von 1.00 g (5.55 mmol) Pyracen (**16**) wird für 17 h bei  $75^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird mit 150 ml Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag am Büchnertrichter abgesaugt. Dieser wird mit Wasser, MeOH und *n*-Pentan gewaschen, bis die Färbung des Filtrats durch überschüssiges Iod verschwindet. Das hellbraune Rohprodukt wird im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet und kann direkt weiter verwendet werden. Das Rohprodukt ist ca. 95% und enthält nicht entfernbare Spuren von Trisiodid **76**. Mehrfaches Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$  liefert nur Co-Kristalle der Iodide **75** und **76** als gelb-orangen Nadeln mit der Zusammensetzung von 4:1 (Ber. aus Elementaranalyse). Eine Reinigung mittels Säulenchromatographie oder Sublimation gelang nicht.<sup>[157]</sup>

**Ausbeute:** 2.30 g (3.36 mmol, 61%)

**Schmp.:** Zers.  $252\text{-}271^\circ\text{C}$

**R<sub>f</sub>:** 0.75 (*n*-Pentan/Toluol 5:1)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log  $\epsilon$ ) = 355 (3.82), 263 (4.95) nm.

**EA:** gem.: C 26.72, H 1.35; ber. für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>I<sub>4</sub>: C 24.59, H 1.18 %.<sup>[162]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 3.30 (8H, s, H-1) ppm.

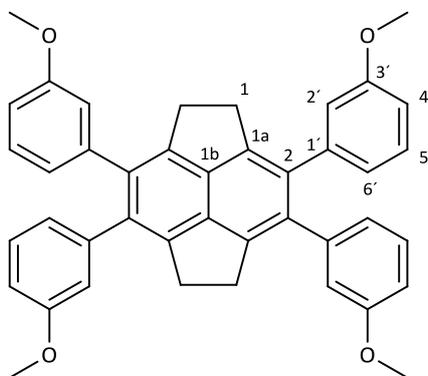
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 149.7 (C<sub>q</sub>, C-1b), 134.6 (C<sub>q</sub>, C-1a), 101.6 (C<sub>t</sub>, C-2), 38.4 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2909 (m,  $\nu$ (C-H)), 2854 (w,  $\nu$ (C-H)), 2822 (w,  $\nu$ (C-H)), 1719 (w), 1673 (w), 1594 (w), 1525 (m,  $\nu$ (C=C)), 1454 (m), 1431 (s), 1407 (m), 1385 (w), 1328 (s), 1249 (s), 1137 (w), 1117 (w), 1088 (m), 969 (s), 951 (vs), 853 (w), 812 (s), 796 (s), 729 (s), 687 (m), 622 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 683.7 ([M<sup>+</sup>, 100), 557.8 ([[(M+H)<sup>+</sup>-I], 40), 429.9 ([M<sup>+</sup>-2I], 29), 304.0 ([[(M+H)<sup>+</sup>-3I], 16), 176.1 ([M<sup>+</sup>-4I, 36), 88.6 (18).

**HRMS** (EI): gem. 683.67973; ber. für [C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>I<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 683.67992.

### ***3,4,7,8-Tetra(3-methoxyphenyl)pyracen (77)***



In einem Schlenk-Kolben werden 700 mg (1.02 mmol) Tetraiodpyracen **75**, 934 mg (6.14 mmol) 3-Methoxyphenylboronsäure und 2.61 g (12.3 mmol)  $K_3PO_4$  in einem Gemisch aus 25 ml Toluol, 10 ml EtOH und 10 ml Wasser suspendiert. Die Reaktionsmischung wird anschließend zweimal durch *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Es werden im Stickstoffstrom 59.1 mg (51.2  $\mu$ mol)  $[Pd(PPh_3)_4]$  zugegeben und ein weiteres Mal entgast. Anschließend wird 16 h bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml 4%iger NaOH-Lösung, 100 ml ges.  $NaHCO_3$ -Lösung und 100 ml Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/ $CH_2Cl_2$  2:1-1:1-1:2-1:4) gereinigt und im Exsikkator über  $P_4O_{10}$  getrocknet, um Pyracenderivat **77** als farbloses Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 210 mg (347  $\mu$ mol, 34%)

**Schmp.:** 267-274°C

**R<sub>f</sub>:** 0.20 (*n*-Pentan/ $CH_2Cl_2$  1:1)

**UV/Vis:**  $\lambda_{max}$  ( $CH_2Cl_2$ , log  $\epsilon$ ) = 362 (3.87), 280 (4.81) nm.

**EA:** gem.: C 83.92, H 6.16; ber. für  $C_{42}H_{36}O_4$ : C 83.42, H 6.00 %.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.14 (4H, t,  $^3J_{5',6',4'} = 7.9$  Hz, H-5'), 6.82 (4H, dt,  $^3J_{6',5'} = 7.8$  Hz,  $^4J_{6',2'} = 1.3$  Hz, H-6'), 6.72-6.69 (8H, m, H-2',4'), 3.62 (12H, s,  $OCH_3$ ), 3.41 (8H, s, H-1) ppm.

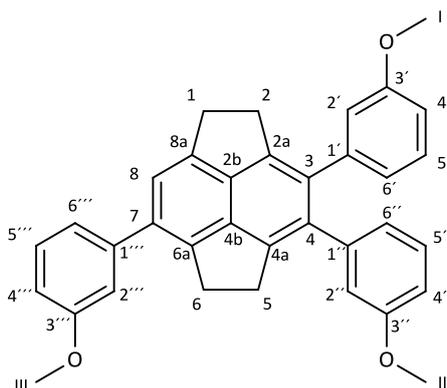
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 159.2 ( $\text{C}_t$ , C-3'), 142.0 ( $\text{C}_q$ , C-2), 140.7 ( $\text{C}_q$ , C-1b), 136.0 ( $\text{C}_t$ , C-1a), 135.5 ( $\text{C}_t$ , C-2), 128.8 ( $\text{C}_t$ , C-5'), 122.9 ( $\text{C}_t$ , C-6'), 115.8 ( $\text{C}_t$ , C-2',4'), 112.2 ( $\text{C}_t$ , C-2',4'), 55.3 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 32.3 ( $\text{C}_s$ , C-1) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3019 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2923 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2829 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1604 (s,  $\nu(\text{C=C})$ ), 1580 (s,  $\nu(\text{C=C})$ ), 1486 (m), 1465 (m), 1430 (m), 1388 (w), 1285 (s), 1240 (m), 1206 (s), 1167 (m), 1041 (s), 874 (s), 782 (s), 744 (s), 691 (s), 611 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 604.3 ( $\text{M}^+$ , 100), 498.2 ( $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ , 11).

Folgendes Produkt wurde ebenfalls bei der chromatographischen Aufreinigung isoliert und charakterisiert:

### **3,4,7-Tri(3-methoxyphenyl)pyracen (86)**



**Ausbeute:** 201 mg (404  $\mu\text{mol}$ , 40%)

**Schmp.:** 60-65°C

**R<sub>f</sub>:** 0.45 (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log  $\epsilon$ ) = 361 (3.87, sh), 276 (4.72) nm.

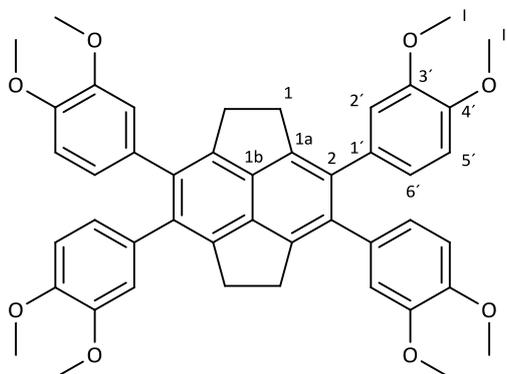
**EA:** gem.: C 84.04, H 6.38; ber. für C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>: C 84.31, H 6.06 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.42-7.37 (2H, m, H-8,5'''), 7.25-7.23 (1H, m, H-6'''), 7.19-7.18 (1H, m, H-2'''), 7.16-7.12 (2H, m, H-5',5''), 6.91-6.89 (1H, m, H-4'''), 6.82-6.79 (2H, m, H-6',6''), 6.73-6.67 (4H, m, H-2',4',2'',4''), 3.89 (3H, s, H-III), 3.63 (6H, br s, H-I,II), 3.59-3.40 (8H, m, H-1,2,5,6) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 159.9 (C<sub>t</sub>, C-3'''), 159.2 (C<sub>t</sub>, C-3',3''), 159.2 (C<sub>t</sub>, C-3',3''), 143.5 (C<sub>q</sub>, C-1'''), 142.5 (C<sub>q</sub>, C-8a), 142.1 (C<sub>q</sub>, C-1'/1''), 142.0 (C<sub>q</sub>, C-1',1''), 140.7 (C<sub>q</sub>, C-2b,4b), 140.3 (C<sub>q</sub>, C-2b,4b), 138.5 (C<sub>q</sub>, C-2a,4a,6a), 137.3 (C<sub>q</sub>, C-2a,4a,6a), 136.6 (C<sub>q</sub>, C-2a,4a,6a), 135.4 (C<sub>q</sub>, C-2,3,7), 135.4 (C<sub>q</sub>, C-2,3,7), 135.1 (C<sub>q</sub>, C-2,3,7), 129.6 (C<sub>t</sub>, C-5'''), 128.8 (C<sub>t</sub>, C-5',5''), 128.8 (C<sub>t</sub>, C-5',5''), 122.8 (C<sub>t</sub>, C-6',6''), 122.1 (C<sub>t</sub>, C-8), 121.1 (C<sub>t</sub>, C-6'''), 115.8 (C<sub>t</sub>, C-2',4',2'',4''), 115.7 (C<sub>t</sub>, C-2',4',2'',4''), 114.3 (C<sub>t</sub>, C-2'''), 112.3 (C<sub>t</sub>, C-2',4',2'',4''), 112.3 (C<sub>t</sub>, C-2',4',2'',4''), 112.2 (C<sub>t</sub>, C-4'''), 55.5 (C<sub>p</sub>, C-III), 55.3 (C<sub>p</sub>, C-I,II), 32.5 (C<sub>s</sub>, C-2,5,6), 32.5 (C<sub>s</sub>, C-2,5,6), 32.4 (C<sub>s</sub>, C-2,5,6), 31.6 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3025 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 2932 (w,  $\nu$ (C-H)), 2832 (w,  $\nu$ (C-H)), 1597 (s,  $\nu$ (C=C)), 1577 (s,  $\nu$ (C=C)), 1485 (m), 1462 (m), 1426 (m), 1370 (w), 1284 (s), 1210 (s), 1166 (s), 1041 (vs), 865 (s), 779 (s), 735 (s), 696 (s), 636 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 498.3 (M<sup>+</sup>, 100).

**3,4,7,8-Tetra(3,4-dimethoxyphenyl)pyracen (79)**

In einem Schlenk-Kolben werden 1.25 g (1.87 mmol) Tetraiodpyracen **75**, 2.00 g (11.0 mmol) 3,4-Dimethoxyphenylboronsäure und 4.66 g (21.9 mmol)  $K_3PO_4$  in einem Gemisch aus 30 ml Toluol, 20 ml EtOH und 15 ml Wasser suspendiert. Die Reaktionsmischung wird anschließend zweimal durch *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Es werden im Stickstoffstrom 106 mg (91.4  $\mu$ mol)  $[Pd(PPh_3)_4]$  zugegeben und ein weiteres Mal entgast. Anschließend wird 16 h bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml 4%iger NaOH-Lösung, 100 ml ges.  $NaHCO_3$ -Lösung und 100 ml Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel ( $CH_2Cl_2/MeOH$  98:2) gereinigt, nochmals aus Toluol/*n*-Heptan umkristallisiert und im Exsikkator über  $P_4O_{10}$  getrocknet, um Pyracenderivat **79** als gelbes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 550 mg (759  $\mu$ mol, 41%)

**Schmp.:** Zers. 280-280°C (Toluol/*n*-Heptan)

**R<sub>f</sub>:** 0.33 ( $CHCl_3$ )

**UV/Vis:**  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log  $\epsilon$ ) = 366 (3.72), 300 (4.85) nm.

**EA:** gem.: C 76.74, H 6.34; ber. für C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>: C 76.22, H 6.12 %.

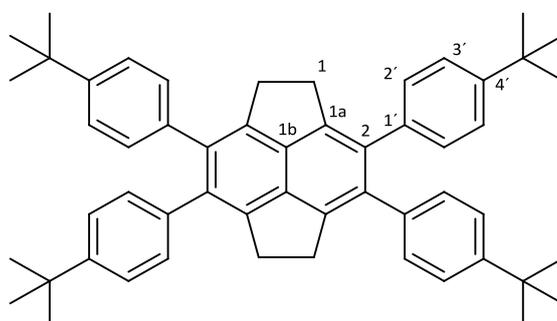
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 6.85-6.77 (8H, m, H-5',6'), 6.60 (4H, d, <sup>4</sup>J<sub>2',6'</sub> = 1.9 Hz, H-2'), 3.86 (12H, s, H-II), 3.61 (12H, s, H-I), 3.42 (8H, s, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 148.4 (C<sub>t</sub>, C-3'), 147.5 (C<sub>t</sub>, C-4'), 140.5 (C<sub>q</sub>, C-1b), 135.9 (C<sub>q</sub>, C-1a), 135.3 (C<sub>q</sub>, C-2), 133.5 (C<sub>q</sub>, C-1'), 122.4 (C<sub>t</sub>, C-6'), 114.3 (C<sub>t</sub>, C-2'), 110.8 (C<sub>t</sub>, C-5'), 56.0 (C<sub>p</sub>, C-I,II), 55.9 (C<sub>p</sub>, C-I,II), 32.4 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3000 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 2920 (w,  $\nu$ (C-H)), 2834 (w,  $\nu$ (C-H)), 1602 (w,  $\nu$ (C=C)), 1584 (w,  $\nu$ (C=C)), 1510 (s), 1453 (m), 1412 (m), 1387 (w), 1300 (w), 1248 (s), 1167 (m), 1136 (s), 1118 (m), 1026 (s), 1002 (m), 888 (m), 867 (m), 840 (m), 804 (m), 767 (m), 748 (m), 735 (m), 716 (m), 698 (m), 609 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 724.0 (M<sup>+</sup>, 100), 588.0 (M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, 65).

### **3,4,7,8-Tetra(4-tert-butylphenyl)pyracen (80)**



In einem Schlenk-Kolben werden 1.68 g (2.45 mmol) Tetraiodpyracen **75**, 3.00 g (14.7 mmol) 4-*tert*-Butylphenylboronsäureethylenglykolester (**85**) und 6.24 g

(29.4 mmol)  $K_3PO_4$  in einem Gemisch aus 40 ml Toluol, 20 ml EtOH und 20 ml Wasser suspendiert. Die Reaktionsmischung wird anschließend zweimal durch *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Es werden im Stickstoffstrom 141 mg (122  $\mu$ mol)  $[Pd(PPh_3)_4]$  zugegeben und ein weiteres Mal entgast. Anschließend wird 16 h bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml 4%ige NaOH-Lösung, 100 ml ges.  $NaHCO_3$ -Lösung und 100 ml Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird über Kieselgel mit  $CH_2Cl_2$  filtriert und nochmals aus Toluol/*n*-Heptan umkristallisiert und im Exsikkator über  $P_4O_{10}$  getrocknet, um Pyracenderivat **80** als graues Pulver zu erhalten. Für eine analytische Probe wird noch einmal aus *n*-Heptan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 750 mg (1.05 mmol, 43%)

**Schmp.:** Zers. >300°C (*n*-Heptan)

**R<sub>f</sub>:** 0.19 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{max}$  ( $CH_2Cl_2$ , log  $\epsilon$ ) = 363 (3.77), 286 (5.00) nm.

**EA:** gem.: C 91.41, H 8.65; ber. für  $C_{54}H_{60}$ : C 91.47, H 8.53 %.

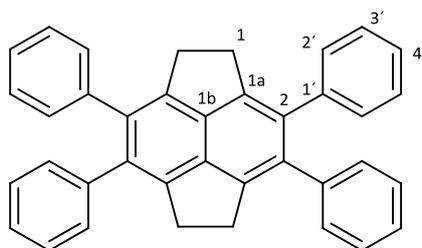
**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.17 (8H, d,  $^3J_{3',2'} = 8.6$  Hz, H-3'), 7.04 (8H, d,  $^3J_{2',3'} = 8.6$  Hz, H-2'), 3.42 (8H, s, H-1), 1.27 (36H, s,  $CH_3$ ) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 148.7 ( $C_q$ , C-4'), 140.3 ( $C_q$ , C-1b), 137.7 ( $C_q$ , C-1'), 135.9 ( $C_q$ , C-1a), 135.7 ( $C_q$ , C-2), 130.0 ( $C_t$ , C-2'), 124.4 ( $C_t$ , C-3'), 34.5 ( $C_q$ , C- $CH_3$ ), 32.3 ( $C_s$ , C-1), 31.5 ( $C_p$ ,  $CH_3$ ) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3083 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 3051 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 3028 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2948 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2864 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1905 (w), 1513 (m), 1458 (m), 1386 (m), 1362 (m), 1269 (m), 1114 (m), 1016 (m), 984 (w), 837 (s), 815 (m), 773 (m), 723 (w), 686 (s), 641 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 708.2 ( $\text{M}^+$ , 100), 576.1 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8$ , 16), 57.2 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 15).

### **3,4,7,8-Tetraphenylpyracen (74)**



In einem Schlenk-Kolben werden 500 mg (1.01 mmol) Tetrabrompyracen **19**, 983 mg (8.09 mmol) Phenylboronsäure und 3.42 g (16.1 mmol)  $\text{K}_3\text{PO}_4$  in einem Gemisch aus 15 ml Toluol und 10 ml Wasser suspendiert. Die Reaktionsmischung wird anschließend zweimal durch *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Es werden im Stickstoffstrom 117 mg (101  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  zugegeben und ein weiteres Mal entgast. Anschließend wird 16 h bei  $100^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml 4%iger NaOH-Lösung, 50 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 50 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird über Kieselgel mit Toluol

filtriert und nochmals aus Toluol/*n*-Hexan umkristallisiert und im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet, um Pyracenderivat **74** als farbloses Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 126 mg (260 μmol, 26%)

**Schmp.:** >300°C (Toluol/*n*-Hexan)

**R<sub>f</sub>:** 0.68 (*n*-Pentan/Toluol 2:1)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 359 (3.87), 315 (4.13, sh), 275 (4.82) nm.

**EA:** gem.: C 93.88, H 5.58; ber. für C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>: C 94.18, H 5.82 %.

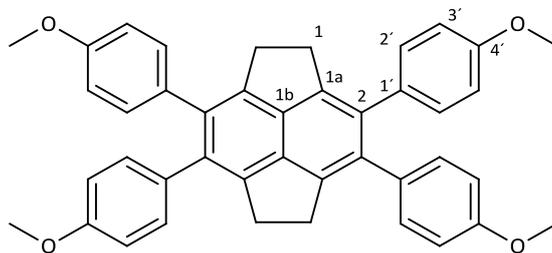
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.21-7.18 (10H, m, H-3'), 7.17-7.12 (15H, m, H-2',4'), 3.39 (8H, s, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 140.7 (C<sub>q</sub>, C-1a), 140.6 (C<sub>q</sub>, C-1'), 136.0 (C<sub>q</sub>, C-1b), 135.8 (C<sub>q</sub>, C-2), 130.3 (C<sub>t</sub>, C-2'), 127.8 (C<sub>t</sub>, C-3'), 126.1 (C<sub>t</sub>, C-4'), 32.2 (C<sub>s</sub>, C-1) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3079 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 3056 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 3028 (w, ν(C-H<sub>arom</sub>)), 2957 (m, ν(C-H)), 2914 (m, ν(C-H)), 2836 (m, ν(C-H)), 1599 (w, ν(C=C)), 1493 (m), 1441 (m), 1389 (w), 1221 (w), 1072 (m), 1028 (m), 982 (w), 917 (w), 850 (w), 708 (vs), 696 (vs), 631 (m), 621 (m), 607 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 484.1 (M<sup>+</sup>, 100), 408.1 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 10).

**HRMS** (EI): gem. 484.21869; ber. für [C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>]<sup>+</sup> 484.21855.

**3,4,7,8-Tetra(4-methoxyphenyl)pyracen (78)**

In einem Schlenk-Kolben werden 200 mg (403  $\mu\text{mol}$ ) Tetrabrompyracen **19**, 368 mg (2.42 mmol) 4-Methoxyphenylboronsäure und 446 mg (3.23 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in einem Gemisch aus 40 ml Toluol und 20 ml Wasser suspendiert. Die Reaktionsmischung wird anschließend zweimal durch *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Es werden im Stickstoffstrom 15.5 mg (40.4  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pd}(\text{NCPH})_2]\text{Cl}_2$  und 61.0  $\mu\text{l}$  (60.5  $\mu\text{mol}$ , 1 N)  $\text{PtBu}_3$ -Lösung in Toluol zugegeben und ein weiteres Mal entgast. Anschließend wird 66 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 $\times$ 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1-2:1-1:2-0:1) gereinigt und im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, um Pyracenderivat **78** als blassgelbes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 40.0 mg (66.1  $\mu\text{mol}$ , 16%)

**Schmp.:** 282-284°C

**R<sub>f</sub>:** 0.32 (Toluol)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , log  $\epsilon$ ) = 365 (3.77), 282 (4.79) nm.

**EA:** gem.: C 83.30, H 6.12; ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_4$ : C 83.42, H 6.00 %.

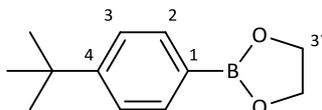
**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.07 (8H, d,  $^3J_{2',3'}$  = 8.7 Hz, H-2'), 6.76 (8H, d,  $^3J_{3',2'}$  = 8.8 Hz, H-3'), 3.78 (12H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.36 (8H, s, H-1) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 157.8 ( $\text{C}_q$ , C-4'), 140.5 ( $\text{C}_q$ , C-1a), 135.8 ( $\text{C}_q$ , C-1b), 135.2 ( $\text{C}_q$ , C-2), 133.2 ( $\text{C}_q$ , C-1'), 131.4 ( $\text{C}_t$ , C-2'), 113.3 ( $\text{C}_t$ , C-3'), 55.3 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 32.3 ( $\text{C}_s$ , C-1) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3023 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2993 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2924 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2829 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1605 (s,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1580 (s,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1487 (m), 1466 (m), 1448 (m), 1430 (s), 1380 (w), 1310 (m), 1285 (s), 1240 (m), 1205 (s), 1167 (s), 1093 (w), 1041 (vs), 1003 (w), 874 (s), 853 (w), 782 (s), 735 (vs), 690 (s), 640 (w), 615 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 604.1 ( $\text{M}^+$ , 100).

**2-(4-(tert-Butyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan oder 4-tert-Butylphenylboronsäureethylglycolester (85)**



In einem Rundkolben werden 3.07 g (17.2 mmol) 4-*tert*-Butylphenylboronsäure und 1.06 ml (1.18 g, 19.0 mmol) Ethylenglykol in 100 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von ca. 25 g 3Å-Molsieb wird für 18 h bei RT gerührt. Nach dem Abfiltrieren der Reaktionsmischung wird das Filtrat destillativ vom

Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Exsikkator über  $P_4O_{10}$  getrocknet, um **85** als farbloses Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 3.33 g (16.3 mmol, 95%)

**Schmp.:** 69-70°C (Toluol)

**R<sub>f</sub>:** 0.22 ( $CH_2Cl_2$ )

**UV/Vis:**  $\lambda_{max}$  ( $CH_2Cl_2$ ,  $\log \epsilon$ ) = 266 (2.73) nm.

**EA:** gem.: C, 70.52 H 8.34; ber. für  $C_{12}H_{17}BO_2$ : C 70.63, H 8.40 %.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.76 (2H, d,  $^3J_{3,2}$  = 8.4 Hz, H-1), 7.42 (2H, d,  $^3J_{2,3}$  = 8.4 Hz, H-3), 4.37 (4H, s, H-3') 1.33 (9H, s,  $CH_3$ ) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 154.9 ( $C_q$ , C-4), 134.9 ( $C_t$ , C-2), 125.0 ( $C_t$ , C-3), 66.1 ( $C_s$ , C-3'), 35.1 ( $C_q$ , C- $CH_3$ ), 31.3 ( $C_p$ ,  $CH_3$ ) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3085 (w,  $\nu(C-H_{arom})$ ), 3034 (w,  $\nu(C-H_{arom})$ ), 2966 (m,  $\nu(C-H)$ ), 2903 (m,  $\nu(C-H)$ ), 2867 (w,  $\nu(C-H)$ ), 1606 (m,  $\nu(C=C)$ ), 1482 (w), 1399 (s), 1365 (s), 1336 (s), 1265 (w), 1203 (s), 1116 (s), 1016 (m), 987 (w), 940 (m), 839 (s), 800 (w), 752 (w), 717 (w), 670 (m), 649 (vs), 635 (m)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 204.1 ( $M^+$ , 15), 189.1 ( $M^+-CH_3$ , 100), 161.1 ( $M^+-C_2H_3O$ , 14), 117.1 ( $C_9H_8^+$ , 11), 91.1 (14).

**Versuche zur Scholl-Reaktion tetraarylsubstituierter Pyracene**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem Schlenk-Kolben werden unter Argon 100 mg (1 Äq.) tetraarylsubstituiertes Pyracen in 50 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Es wird anschließend das Oxidationsmittel zugegeben und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden destillativ vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird mittels  $^1\text{H-NMR}$  untersucht.

Weitere Reaktionsdetails sind nachfolgender Tabelle 6.2 zu entnehmen. In allen Fällen entstand ein komplexes Gemisch aus dem keine Produkte isoliert werden konnten.

**Tabelle 6.2:** Getestete Reaktionsbedingungen zur Schollreaktion

Variante	Pyracen- derivat	Reagenzien (Äq.)	Lösungsmittel	Dauer
a	<b>79</b>	DDQ (1.00)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (9:1)	10 min
b	<b>79</b>	o-Chloranil (1.00)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (9:1)	10 min
c	<b>79</b>	o-Chloranil (2.80)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (9:1)	60 min
d	<b>79</b>	$\text{AlCl}_3$ (10.0)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CH}_3\text{NO}_2$ (99:1)	2 h

Variante	Pyracen- derivat	Reagenzien (Äq.)	Lösungsmittel	Dauer
e	<b>79</b>	AlCl <sub>3</sub> (10.0)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , EtOH (99:1:2)	24 h
f	<b>79</b>	DDQ (2.20)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (9:1)	30 min
g	<b>79</b>	FeCl <sub>3</sub> (7.50)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 h
h	<b>79</b>	VOF <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub> (8.00/8.00)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2h
i	<b>74</b>	FeCl <sub>3</sub> (7.50)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 h
j	<b>80</b>	DDQ (2.00)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (9:1)	2 h
k	<b>77</b>	DDQ (2.05)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (9:1)	1 h

**Versuche zur oxidativen Photocyclisierung tetraarylsubstituierter Pyracene**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem Photoreaktor werden 100 mg (1 Äq.) tetraarylsubstituiertes Pyracen in 400 ml Lösungsmittel gelöst. Es wird anschließend Iod und das Oxidationsmittel (im Falle von Sauerstoff wird dieser ständig durch die Reaktionsmischung geleitet) zugegeben und die Reaktion bestrahlt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen und destillativ vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird mittels  $^1\text{H-NMR}$  untersucht.

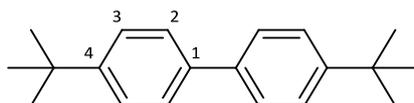
Weitere Reaktionsdetails sind nachfolgender **Tabelle 6.3** zu entnehmen. In allen Fällen erhielt man ein komplexes Gemisch aus dem keine Produkte isoliert werden konnten.

**Tabelle 6.3:** Getestete Reaktionsbedingungen zur oxidativen Photocyclisierung

Variante	Pyracene-derivat	Oxidationsmittel (Äq.)	Lösungsmittel	Lampe	Dauer
a	<b>74</b>	1,2-Epoxybutan, $\text{I}_2$ (8.34./1.33)	Benzol	150 W Hg-Niederdruck	16 h
b	<b>79</b>	$\text{O}_2, \text{I}_2$ (exc./1.08)	Benzol	450 W Hg-Hochdruck	12 h
c	<b>98</b>	$\text{O}_2, \text{I}_2$ (exc./4.00)	Hexan	450 W Hg-Hochdruck	12 h

## 6.7 Synthese der Scholl-Reaktionsprodukte biarylsubstituierter Pyracene und ihrer Vorläuferverbindungen

### **4,4'-Di-tert-butyl-1,1'-biphenyl (101)**<sup>[143]</sup>



Es werden 17.6 g (114 mmol) Biphenyl und 37.2 ml (31.7 g, 342 mmol) *tert*-Butylchlorid in 250 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und vorsichtig mit 700 mg (4.32 mmol) FeCl<sub>3</sub> versetzt. Die Reaktion setzt mit heftigem Aufschäumen ein. Anschließend wird noch für 40 min refluxiert, bis kein HCl mehr frei wird. Nach dem Abkühlen auf RT wird die organische Phase mit 2×250 ml (2 N) HCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert, mit wenig kaltem EtOH gewaschen und im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um **101** als blassgelbe Kristalle zu erhalten.

**Ausbeute:** 24.1 g (90.5 mmol, 79%); Lit.: 70%<sup>[143]</sup>

**Schmp.:** 130-131°C (EtOH), Lit.: 127-128°C (EtOH)<sup>[143]</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.45 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 262 (4.38) nm.

**EA:** gem.: C 90.27, H 10.00<sup>[163]</sup>; ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>: C 90.16, H 9.84 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56-7.53 (4H, m, H-3), 7.49-7.45 (4H, m, H-2), 1.38 (18H, s, CH<sub>3</sub>) ppm.

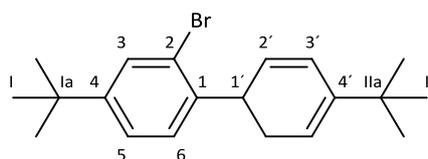
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 150.6 ( $\text{C}_q$ , C-4), 138.4 ( $\text{C}_q$ , C-1), 126.8 ( $\text{C}_t$ , C-3), 125.8 ( $\text{C}_t$ , C-2), 34.7 ( $\text{C}_q$ , C- $\text{CH}_3$ ), 31.5 ( $\text{C}_p$ ,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3085 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 3029 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2956 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2899 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2864 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1494 (m) 1559 (w), 1388 (w), 1361 (m), 1266 (m), 1203 (w), 1112 (m), 1031 (w), 1003 (w), 820 (s), 733 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 266.2 ( $\text{M}^+$ , 28), 251.1 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 100), 149.0 (18), 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 12).

Die Substanz wurde auf literaturbekannte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten (Schmp.) belegt.<sup>[143]</sup>

### **2-Brom-4,4'-di-tert-butyl-1,1'-biphenyl (102)**<sup>[in Anl. 144]</sup>



Es werden 20.0 g (75.1 mmol) Biphenyl **101** in 750 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, auf  $0^\circ\text{C}$  im Eisbad gekühlt und mit 476 mg (1,87 mmol) Iod versetzt. Es wird für 5 min gerührt. Anschließend werden 4.04 ml (12.6 g, 78.8 mmol) Brom langsam zugetropft und für 3 d unter Lichtausschluss gerührt. Es wird mit 250 ml ges.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung versetzt und für 30 min weitergerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 200 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das erhaltene

Rohprodukt wird aus MeOH umkristallisiert und im Exsikkator über Orangegel getrocknet, um **102** als blassgelbe Kristalle zu erhalten.

**Ausbeute:** 24.6 g (71.2 mmol, 95%); Lit.: 73%<sup>[144]</sup>

**Schmp.:** 95°C (MeOH), Lit.: 76-78°C (EtOH)<sup>[144]</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.42 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log  $\epsilon$ ) = 252 (4.16) nm.

**EA:** gem.: C 69.96, H 7.33; ber. für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>Br: C 69.56, H 7.30 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.66 (1H, d,  $^4J_{3,5}$  = 2.0 Hz, H-3), 7.46-7.42 (2H, m, H-2'), 7.38-7.34 (3H, m, H-3',5), 7.27 (1H, d,  $^3J_{6,5}$  = 8.0 Hz, H-6), 1.38 (9H, s, H-II), 1.36 (9H, s, H-I) ppm.

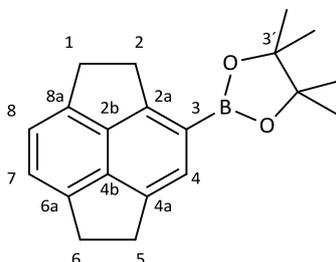
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 152.1 (C<sub>q</sub>, C-4), 150.4 (C<sub>q</sub>, C-4'), 139.6 (C<sub>q</sub>, C-1'), 138.2 (C<sub>q</sub>, C-1), 131.1 (C<sub>t</sub>, C-6), 130.3 (C<sub>t</sub>, C-3), 129.2 (C<sub>t</sub>, C-3'), 125.0 (C<sub>t</sub>, C-2'), 124.6 (C<sub>t</sub>, C-5), 122.6 (C<sub>t</sub>, C-2), 34.7 (C<sub>q</sub>, C-Ia,IIa), 31.5 (C<sub>p</sub>, C-II), 31.4 (C<sub>q</sub>, C-I) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3067 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 3034 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 2960 (m,  $\nu$ (C-H)), 2898 (w,  $\nu$ (C-H)), 2864 (w,  $\nu$ (C-H)), 1601 (w,  $\nu$ (C=C)), 1482 (m), 1381 (w), 1361 (w), 1270 (m), 1119 (w), 1065 (w), 1021 (w), 1000 (w), 881 (w), 841 (w), 822 (s), 724 (w), 615 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 346.2 (M<sup>+</sup>(<sup>81</sup>Br), 32), 344.2 (M<sup>+</sup>(<sup>79</sup>Br), 33), 331.1 (M<sup>+</sup>(<sup>81</sup>Br)-CH<sub>3</sub>, 100), 329.1 (M<sup>+</sup>(<sup>79</sup>Br)-CH<sub>3</sub>, 99), 57 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 18).

Die Substanz wurde auf modifizierte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten (<sup>1</sup>H-NMR) belegt.<sup>[144]</sup>

**4,4,5,5-Tetramethyl-2-(pyracen-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan oder 3-Pyracenboronsäurepinacolester (97)**



In einem trockenem Schlenk-Kolben werden unter Stickstoffatmosphäre 73.6 mg (111  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ , 62.5 mg (233  $\mu\text{mol}$ ) 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin und 380 mg (1.50 mmol) Bis(pinakolato)dibor in 50 ml trockenem THF vorgelegt und bei RT für 10 min gerührt. Die resultierende tiefschwarz-rote Lösung wird mit weiterem Bis(pinakolato)dibor (3.00 g, 11.8 mmol) und 2.00 g (11.1 mmol) Pyracen (**16**) versetzt. Anschließend wird für 24 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 100 ml Wasser versetzt ( $\text{H}_2!$ ) und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml 4%ige NaOH-Lösung und 100 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird per MPLC an Kieselgel (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1-4:1-2:1) gereinigt und im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, um **97** als farbloses Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 1.10 g (3.59 mmol, 32%)

**Schmp.:** 143-144°C

**R<sub>f</sub>:** 0.40 (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , log  $\epsilon$ ) = 348 (3.76), 333 (3.52), 311 (3.75), 300 (3.72) nm.

**EA:** gem.: C 78.24, H 7.67; ber. für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>BO<sub>2</sub>: C 78.45, H 7.57 %.

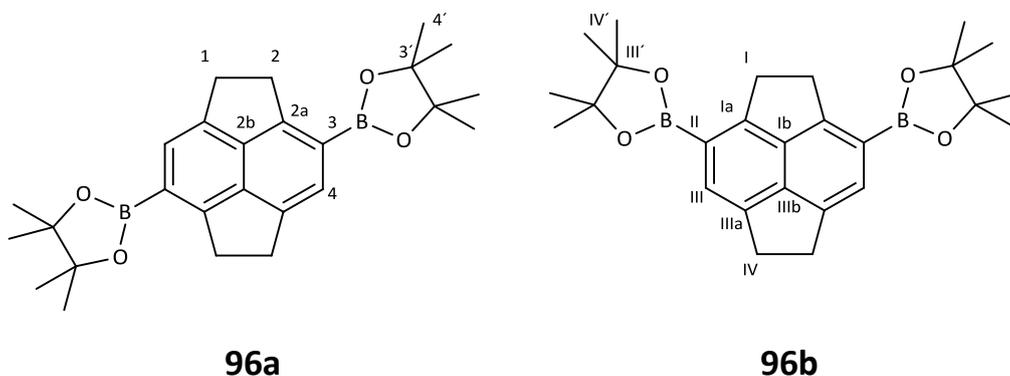
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.59 (1H, s, H-4), 7.24-7.19 (2H, m, H-7,8), 3.60-3.38 (8H, m, H-1,2,5,6), 1.37 (12H, s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 151.6 (C<sub>q</sub>, C-3), 142.3 (C<sub>q</sub>, C-8a,6a,4a,2a), 140.8 (C<sub>q</sub>, C-8a,6a,4a,2a), 140.2 (C<sub>q</sub>, C-8a,6a,4a,2a), 140.1 (C<sub>q</sub>, C-8a,6a,4a,2a), 137.8 (C<sub>q</sub>, C-4b,2b), 125.3 (C<sub>t</sub>, C-4), 121.9 (C<sub>t</sub>, C-5,6), 120.5 (C<sub>t</sub>, C-5,6), 83.4 (C<sub>t</sub>, C-3'), 33.6 (C<sub>s</sub>, C-2), 31.7 (C<sub>s</sub>, C-1,5,6), 31.7 (C<sub>s</sub>, C-1,5,6), 31.6 (C<sub>s</sub>, C-1,5,6), 25.2 (C<sub>p</sub>, CH<sub>3</sub>) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3033 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 2977 (m,  $\nu$ (C-H)), 2921 (m,  $\nu$ (C-H)), 2826 (w,  $\nu$ (C-H)), 1613 (w) 1557 (w), 1472 (m), 1382 (s), 1317 (s), 1238 (m), 1131 (s), 980 (m), 870 (m), 847 (m), 822 (m), 695 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 306.2 (M<sup>+</sup>, 100), 249.1 (M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O, 15), 206.1 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O, 42), 179.0 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>BO<sub>2</sub>, 28), 149.0 (14), 28 (14).

**3,7- und 3,8-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyracen oder und Pyracen-3,7- und -3,8-bis(boronsäurepinacolester) (96a/b)**



In einem trockenem Schlenk-Kolben werden unter Stickstoffatmosphäre 73.6 mg (111  $\mu$ mol)  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ , 62.5 mg (233  $\mu$ mol) 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin und 170 mg (0.67 mmol) Bis(pinakolato)dibor in 3 ml trockenem THF vorgelegt und bei RT für 10 min gerührt. Die resultierende tiefschwarze Lösung wird mit weiterem Bis(pinakolato)dibor (6.95 g, 27.4 mmol), 2.00 g (11.1 mmol) Pyracen (**16**) und 12 ml trockenem THF versetzt. Anschließend wird für 32 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 100 ml Wasser versetzt ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml 4%iger NaOH-Lösung und 100 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird per Säulenchromatographie an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt und im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, um **96** als farbloses Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 4.03 g (9.32 mmol, 84%) Regioisomerengemisch (ca. 1:1)

**Schmp.:** 240-241°C

**R<sub>f</sub>:** 0.13 (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , log  $\epsilon$ ) = 366 (3.65, sh), 354 (3.85), 314 (3.65), 300 (3.70) nm.

**EA:** gem.: C 72.47, H 8.04; ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{O}_4$ : C 72.26, H 7.93 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.63 (2H, s, H-4,III), 7.60-7.59 (2H, m, H-4,III), 3.59-3.36 (8H, m, H-1,2,I,IV), 1.37-1.36 (24H, m, H-4',IV') ppm.

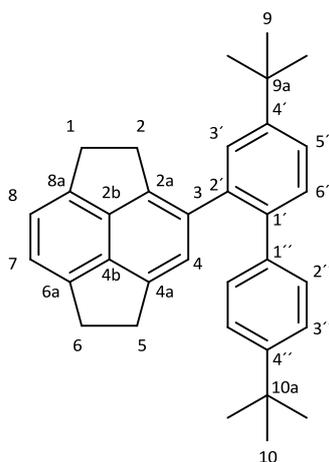
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.9 ( $\text{C}_q$ , C-3,II), 151.3 ( $\text{C}_q$ , C-3,II), 141.7 ( $\text{C}_q$ , C-2b,Ib,IIIb), 141.4 ( $\text{C}_q$ , C-2a,Ia), 140.0 ( $\text{C}_q$ , C-2a,Ia), 139.4 ( $\text{C}_q$ , C-2b,Ib,IIIb), 137.2 ( $\text{C}_q$ , C-2b,Ib,IIIb), 126.3 ( $\text{C}_t$ , C-4,III), 125.3 ( $\text{C}_t$ , C-4,III), 83.5 ( $\text{C}_t$ , C-3',III'), 83.4 ( $\text{C}_t$ ,

C-3',III'), 33.6 (C<sub>s</sub>, C-2,I), 33.5 (C<sub>s</sub>, C-2,I), 31.6 (C<sub>s</sub>, C-1,IV), 31.5 (C<sub>s</sub>, C-1/IV), 25.2 (C<sub>p</sub>, C-4',IV') ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2977 (m,  $\nu$ (C-H)), 2918 (m,  $\nu$ (C-H)), 2826 (w,  $\nu$ (C-H)), 1616 (w) 1577 (w), 1501 (w), 1440 (m), 1386 (s), 1317 (m), 1237 (m), 1131 (s), 1004 (m) 992 (m), 866 (m), 845 (m), 704 (m), 686 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 432.3 (M<sup>+</sup>, 100).

### **3-(4,4'-Di-tert-butyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)pyracen (106)**



In einem Schlenk-Kolben werden 1.00 g (3.27 mmol) Boronsäureester **97**, 1.41 g (4.08 mmol) 2-Brom-4,4'-di-tert-butyl-1,1'-biphenyl (**101**) und 1.73 g (8.16 mmol) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in einem Gemisch aus 30 ml Toluol, 10 ml EtOH und 20 ml Wasser gelöst. Die Reaktionsmischung wird anschließend zweimal durch *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Es werden im Stickstoffstrom 189 mg (163  $\mu$ mol) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] zugegeben und ein weiteres Mal entgast. Anschließend wird 24 h bei 90°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase mit 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

werden mit 100 ml 4%iger NaOH-Lösung und 100 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird per MPLC an Kieselgel (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1-3:1) gereinigt und im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, um **97** als farbloses Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 1.31 g (2.94 mmol, 90%)

**Schmp.:** 93-94°C

**R<sub>f</sub>:** 0.23 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , log  $\epsilon$ ) = 342 (3.61), 300 (3.97, sh) nm.

**EA:** gem.: C 91.96, H 8.15; ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}$ : C 91.84, H 8.16 %.

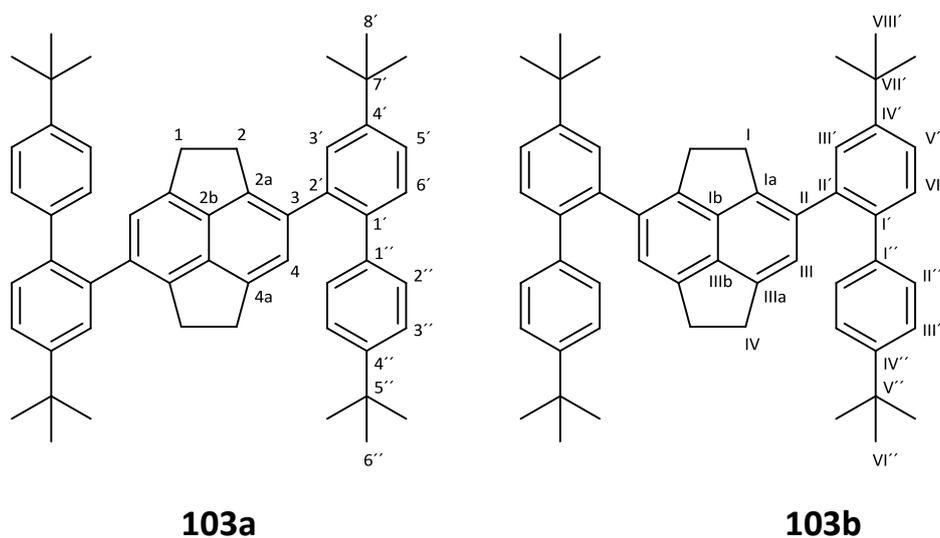
**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.46 (3H, m, H-6',5',3'), 7.18-7.15 (2H, m, H-7,8) teilweise überlagert von 7.15-7.14 (2H, m, H-3'',2''), 7.11-7.09 (2H, m, H-3'',2''), 7.01, (1H, s, H-4), 3.43-3.34 (4H, m, H-2,1), 3.22-3.21 (2H, m, H-5), 2.92 (2H, br s, H-6), 1.40 (9H, s, H-10), 1.40 (9H, s, H-9) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 149.8 ( $\text{C}_q$ , C-4''), 149.1 ( $\text{C}_q$ , C-4'), 141.2 ( $\text{C}_q$ , C-8a,6a,4b), 141.1 ( $\text{C}_q$ , C-8a,6a,4b), 140.8 ( $\text{C}_q$ , C-8a,6a,4b), 140.0 ( $\text{C}_q$ , C-3), 139.2 ( $\text{C}_q$ , C-4a), 138.7 ( $\text{C}_q$ , C-1''), 138.0 ( $\text{C}_q$ , C-2'), 137.9 ( $\text{C}_q$ , C-1'), 137.4 ( $\text{C}_q$ , C-2a), 135.9 ( $\text{C}_q$ , C-2b), 130.1 ( $\text{C}_t$ , C-6',5',3'), 129.3 ( $\text{C}_t$ , C-2''), 128.6 ( $\text{C}_t$ , C-6',5',3'), 124.9 ( $\text{C}_t$ , C-3''), 124.3 ( $\text{C}_t$ , C-6',5',3'), 123.9 ( $\text{C}_t$ , C-4), 120.6 ( $\text{C}_t$ , C-8,7), 120.2 ( $\text{C}_t$ , C-8,7), 34.8 ( $\text{C}_q$ , C-10a), 34.5 ( $\text{C}_q$ , C-9a), 31.9 ( $\text{C}_s$ , C-6,2,1), 31.8 ( $\text{C}_s$ , C-5), 31.7 ( $\text{C}_s$ , C-6,2,1), 31.6 ( $\text{C}_p$ , C-10), 31.5 ( $\text{C}_p$ , C-9) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3025 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2959 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2869 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2835 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1604 (w,  $\nu(\text{C=C})$ ), 1579 (w,  $\nu(\text{C=C})$ ), 1490 (m), 1362 (m), 1257 (m), 1119 (m), 1004 (w), 872 (m), 821 (s), 679 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 444.2 ( $\text{M}^+$ , 100), 429.2 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 13), 387.2 ( $\text{M}^+ - t\text{Bu}$ , 16), 331.1 ( $\text{M}^+ - 2t\text{Bu}$ , 10), 178.0 ( $\text{C}_{14}\text{H}_8^+$ , 20), 165 (17), 149.0 (36), 57 (22).

### 3,7- und 3,8-Bis(4,4'-di-tert-butyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)pyracen (103a/b)



In einem Schlenk-Kolben werden 1.00 g (2.31 mmol) Bisboronsäureester **96a/b**, 1.92 g (5.55 mmol) 2-Brom-4,4'-di-tert-butyl-1,1'-biphenyl (**101**) und 2.46 g (11.6 mmol)  $\text{K}_3\text{PO}_4$  in einem Gemisch aus 20 ml Toluol, 10 ml EtOH und 20 ml Wasser gelöst. Die Reaktionsmischung wird anschließend zweimal durch *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Es werden im Stickstoffstrom 134 mg (116  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  zugegeben und ein weiteres Mal entgast. Anschließend wird für 19 h bei 85°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen werden mit 100 ml 4%iger NaOH-Lösung und 100 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird per MPLC an Kieselgel (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:0-9:1-3:1) gereinigt und im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, um **103** als farblosen schaumigen Feststoff zu erhalten.

**Ausbeute:** 1.54 g (2.17 mmol, 94%) Regioisomerengemisch (ca. 1:1)

**Schmp.:** 152-154°C

**R<sub>f</sub>:** 0.50 (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , log  $\epsilon$ ) = 355 (4.65), 285 (4.51, sh) nm.

**EA:** gem.: C 90.22, H 8.53; ber. für  $\text{C}_{54}\text{H}_{60}$ : C 91.47, H 8.53 %.<sup>[153]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.50-7.49 (1H, m, H-3',III'), 7.46-7.45 (1H, m, H-3',III'), 7.44-7.41 (4H, m, H-5',6',V',VI'), 7.19-7.14 (4H, m, H-2'',3'',II'',III''), 7.13-7.06 (4H, m, H-2'',3'',II'',III''), 6.96-6.92, (2H, m, H-4,III), 3.29 (2H, s, H-1,2,I,IV), 3.15-3.12 (2H, m, H-1,2,I,IV), 2.93 (2H, br s, H-1,2,I,IV), 2.83 (2H, br s, H-1,2,I,IV), 1.40 (9H, s, H-8',VIII'), 1.38 (9H, s, H-8'/VIII'), 1.25 (18H, s, H-6''/VI'') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 149.8 ( $\text{C}_q$ , C-4',IV'), 149.8 ( $\text{C}_q$ , C-4',IV'), 149.1 ( $\text{C}_q$ , C-4'',IV''), 141.4 ( $\text{C}_q$ , C-2a,4a,IIa,IIIa), 140.8 ( $\text{C}_q$ , C-2a,4a,IIa,IIIa), 140.0 ( $\text{C}_q$ , C-2a,4a,IIa,IIIa), 139.3 ( $\text{C}_q$ , C-2',II'), 139.0 ( $\text{C}_q$ , C-1'',I''), 138.8 ( $\text{C}_q$ , C-1'',I''), 138.7 ( $\text{C}_q$ , C-2b,IIb,IIIb), 137.9 ( $\text{C}_q$ , C-2b,IIb,IIIb), 137.8 ( $\text{C}_q$ , C-1',I'), 137.6 ( $\text{C}_q$ , C-2b,IIb), 137.0 ( $\text{C}_q$ , C-2b,IIb,IIIb), 136.3 ( $\text{C}_q$ , C-2b,IIb,IIIb), 135.9 ( $\text{C}_t$ , C-6',VI'), 135.6 ( $\text{C}_t$ , C-6',VI'), 130.2 ( $\text{C}_t$ , C-5',V'), 130.1 ( $\text{C}_t$ , C-5',V'), 129.3 ( $\text{C}_t$ , C-2'',3'',II'',III''), 129.3 ( $\text{C}_t$ , C-2'',3'',II'',III''), 128.6 ( $\text{C}_t$ , C-3',III'), 128.5 ( $\text{C}_t$ , C-3',III'), 124.9 ( $\text{C}_t$ , C-2'',3'',II'',III''), 124.8 ( $\text{C}_t$ , C-2'',3'',II'',III''), 124.3, 124.0 ( $\text{C}_t$ , C-4,III), 123.7 ( $\text{C}_t$ , C-

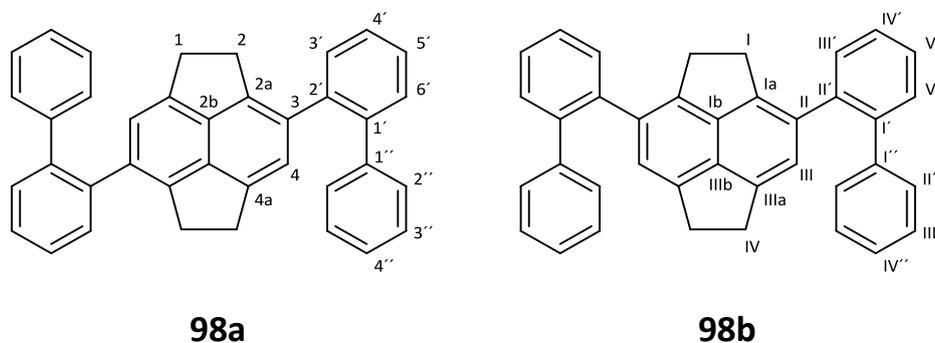
4,III), 34.8 (C<sub>q</sub>, C-7',VII'), 34.7 (C<sub>q</sub>, C-7',VII'), 34.5 (C<sub>q</sub>, C-5'',V''), 31.9 (C<sub>s</sub>, C-1,2,I,IV), 31.8 (C<sub>s</sub>, C-1,2,I,IV), 31.7 (C<sub>s</sub>, C-1,2,I,IV), 31.6 (C<sub>p</sub>, C-8',VIII'), 31.6 (C<sub>p</sub>, C-8',VIII'), 31.5 (C<sub>s</sub>, C-1,2,I,IV), 31.5 (C<sub>p</sub>, C-6'',VI'') ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3028 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 2959 (m,  $\nu$ (C-H)), 2867 (w,  $\nu$ (C-H)), 1603 (w,  $\nu$ (C=C)), 1490 (m), 1392 (w), 1362 (m), 1258 (m), 1200 (w), 1119 (m), 1025 (w), 1005 (w), 876 (w), 843 (w), 822 (s), 666 (w), 741 (w), 690 (w), 654 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 708.5 (M<sup>+</sup>, 100), 443.3 (M<sup>+</sup>-C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>, 8), 57 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 45).

**HRMS** (EI): gem. 708.46770; ber. für [C<sub>54</sub>H<sub>60</sub>]<sup>+</sup> 708.46895.

### 3,7- und 3,8-Bis([1,1'-biphenyl]-2-yl)pyracen (98a/b)



In einem Schlenk-Kolben werden 1.00 g (2.31 mmol) Bisboronsäureester **96a/b**, 925  $\mu$ l (1.29 g, 5.55 mmol) 2-Brom-1,1'-biphenyl und 2.46 g (11.6 mmol) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in einem Gemisch aus 30 ml Toluol, 5 ml EtOH und 20 ml Wasser gelöst. Die Reaktionsmischung wird anschließend zweimal durch *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Es werden im Stickstoffstrom 134 mg (116  $\mu$ mol) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] zugegeben und ein weiteres Mal entgast. Anschließend wird 19 h bei 85°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT werden die Phasen getrennt. Die wässrige

Phase wird mit 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml 4%iger NaOH-Lösung und 100 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird per MPLC an Kieselgel (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  95:5-9:1-4:1) gereinigt und im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, um **103** als farblosen schaumigen Feststoff zu erhalten.

**Ausbeute:** 653 mg (1.34 mmol, 58%) Regioisomerengemisch (ca. 1:1)

**Schmp.:** 110-112°C

**R<sub>f</sub>:** 0.31 (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , log  $\epsilon$ ) = 351 (3.72), 282 (4.43, sh) nm.

**EA:** gem.: C 90.27, H 5.91; ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{28}$ : C 94.18, H 5.82 %.<sup>[153]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.50-7.38 (8H, m, H-3',6',2'',III',VI',II''), 7.22-7.10 (10H, m, H-4',5',3'',4'',IV',V',III'',IV''), 7.02-6.99, (2H, m, H-4,III), 3.36 (2H, s, H-1,2,I,IV), 3.16-3.13 (2H, m, H-1,2,I,IV), 2.87 (2H, br s, H-1,2,I,IV), 2.61 (2H, br s, H-1,2,I,IV) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 141.9 ( $\text{C}_q$ , C-2b,1',2',1''), 141.8 ( $\text{C}_q$ , C-2b,1',2',1''), 141.5 ( $\text{C}_q$ , C-2a,4a,IIa,IIIa), 141.0 ( $\text{C}_q$ , C-2a,4a,IIa,IIIa), 140.9 ( $\text{C}_q$ , C-2b,1',2',1''), 140.8 ( $\text{C}_q$ , C-2b,1',2',1''), 140.7 ( $\text{C}_q$ , C-2b,1',2',1''), 140.6 ( $\text{C}_q$ , C-2b,1',2',1''), 139.3 ( $\text{C}_q$ , C-2a,4a,IIa,IIIa), 139.0 ( $\text{C}_q$ , C-2a,4a,IIa,IIIa), 137.0 ( $\text{C}_q$ , C-2b,1',2',1''), 135.2 ( $\text{C}_q$ , C-2a,4a,IIa,IIIa), 134.9 ( $\text{C}_q$ , C-2a,4a,IIa,IIIa), 132.3 ( $\text{C}_q$ , C-2b,1',2',1''), 132.2 ( $\text{C}_q$ , C-2b,1',2',1''), 131.4 ( $\text{C}_t$ , C-3',6',2'',III',VI',II''), 131.3 ( $\text{C}_t$ , C-3',6',2'',III',VI',II''), 130.5 ( $\text{C}_t$ , C-3',6',2'',III',VI',II''), 130.4 ( $\text{C}_t$ , C-3',6',2'',III',VI',II''), 129.7 ( $\text{C}_t$ , C-4',5',3'',4'',IV',V',III'',IV''), 129.6 ( $\text{C}_t$ , C-4',5',3'',4'',IV',V',III'',IV''), 128.0 ( $\text{C}_t$ , C-4',5',3'',4'',IV',V',III'',IV''), 127.9 ( $\text{C}_t$ , C-4',5',3'',4'',IV',V',III'',IV''), 127.4

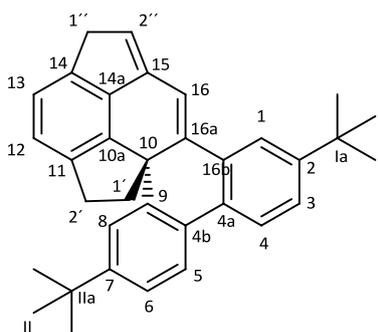
(C<sub>t</sub>, C-4',5',3'',4'',IV',V',III'',IV''), 127.3 (C<sub>t</sub>, C-3',6',2'',III',VI',II''), 127.2 (C<sub>t</sub>, C-3',6',2'',III',VI',II''), 126.5 (C<sub>t</sub>, C-4',5',3'',4'',IV',V',III'',IV''), 123.7 (C<sub>t</sub>, C-4,III), 123.4 (C<sub>t</sub>, C-4,III), 31.8 (C<sub>s</sub>, C-1,2,I,IV), 31.7 (C<sub>s</sub>, C-1,2,I,IV), 31.5 (C<sub>s</sub>, C-1,2,I,IV), 31.4 (C<sub>s</sub>, C-1,2,I,IV) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3052 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 3016 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 2916 (w,  $\nu$ (C-H)), 2833 (w,  $\nu$ (C-H)), 1596 (w,  $\nu$ (C=C)), 1581 (w,  $\nu$ (C=C)), 1477 (m), 1433 (w), 1364 (w), 1256 (w), 1198 (w), 1180 (w), 1159 (w), 1118 (w), 1073 (w), 1009 (w), 909 (w), 872 (w), 765 (m), 740 (s), 697 (s), 611 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 484.3 (M<sup>+</sup>, 100), 167.1 (27), 57 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 26).

**HRMS** (EI): gem. 484.21852; ber. für [C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>]<sup>+</sup> 484.21855.

### **2,7-Di-tert-butyl-14,15-dihydro-11H-benzo[g]dicyclopenta[de,qr]chrysen (107)**



In einem trockenen Schlenk-Kolben werden unter Stickstoffatmosphäre 250 mg (562  $\mu$ mol) des Pyracenderivats **106** in 250 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 548 mg (3.37 mmol) wfr. FeCl<sub>3</sub> zugegeben und es wird ein kontinuierlicher Stickstoffstrom über die Reaktionsmischung geleitet, um den entstehenden Chlorwasserstoff zu entfernen. Nach Rühren für

2.5 h bei 0°C wird die Reaktionsmischung mit 5 ml MeOH versetzt und über Kieselgel säulenfiltriert (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) um alle Salze zu entfernen. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel destillativ befreit und der erhaltene Rückstand wird per MPLC an Kieselgel (*n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 97:3-9:1) gereinigt und im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet, um **107** als blassgelbes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 42.0 mg (94.9 μmol, 17%)

**Schmp.:** 211-214°C

**R<sub>f</sub>:** 0.68 (*n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 337 (3.75, sh), 265 (4.52) nm.

**EA:** gem.: C 86.87, H 7.77; ber. für C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>: C 92.26, H 7.74 %.<sup>[153]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.76 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>4,3</sub> = 8.9 Hz, H-4), 7.70 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.2 Hz, H-5), 7.44 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>3,1</sub> = 2.0 Hz, H-3) überlagert von 7.44 (1H, s, H-1), 7.33 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 7.5 Hz, H-13), 7.28 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>6,8</sub> = 2.1 Hz, H-6), 7.16 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.5 Hz, H-12), 6.97 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>8,6</sub> = 2.0 Hz, H-8), 6.63 (1H, s, H-16), 6.25 (1H, t, <sup>3</sup>J<sub>2'',1''</sub> = 2.0 Hz, H-2''), 3.78 (1H, d, <sup>2</sup>J<sub>1'',1''</sub> = 23.3 Hz, H-1''), 3.48 (1H, dd, <sup>2</sup>J<sub>1'',1''</sub> = 23.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1'',2''</sub> = 2.6 Hz, H-1''), 3.15-3.07 (1H, m, H-2'), 2.52 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>2',2'</sub> = 15.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2',1'</sub> = 6.9 Hz, H-2'), 2.25-2.11 (2H, m, H-1'), 1.39 (9H, s, H-I), 1.22 (9H, s, H-II) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 151.0 (C<sub>q</sub>, C-2), 149.9 (C<sub>q</sub>, C-7), 147.9 (C<sub>q</sub>, C-16a), 144.0 (C<sub>q</sub>, C-10a,14a,15), 141.3 (C<sub>q</sub>, C-4a), 141.1 (C<sub>q</sub>, C-10a,14a,15), 139.1 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 139.0 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 137.5 (C<sub>q</sub>, C-10a,14a,15), 137.0 (C<sub>q</sub>, C-4b), 131.7 (C<sub>q</sub>, C-9), 130.3 (C<sub>q</sub>, C-16b), 125.8 (C<sub>t</sub>, C-2''), 125.7 (C<sub>t</sub>, C-3), 124.5 (C<sub>t</sub>, C-5), 123.5 (C<sub>t</sub>, C-6,13), 122.8 (C<sub>t</sub>, C-4), 121.8 (C<sub>t</sub>, C-1), 121.5 (C<sub>t</sub>, C-8), 121.2 (C<sub>t</sub>, C-12), 118.5 (C<sub>t</sub>,

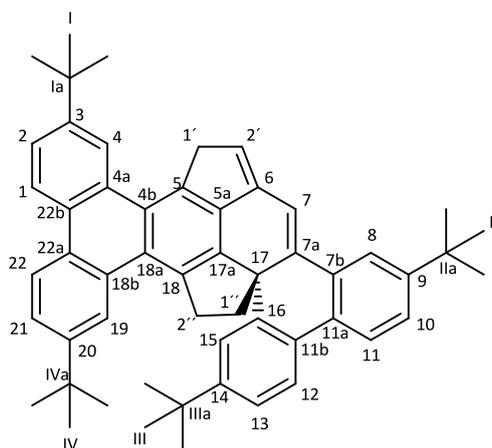
C-16), 51.8 (C<sub>q</sub>, C-10), 47.3 (C<sub>s</sub>, C-1'), 40.7 (C<sub>s</sub>, C-1''), 34.9 (C<sub>q</sub>, C-Ia), 34.7 (C<sub>q</sub>, C-IIa), 31.5 (C<sub>p</sub>, C-I), 31.4 (C<sub>p</sub>, C-II), 30.5 (C<sub>s</sub>, C-2') ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3056 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)) 3028 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 2957 (s,  $\nu$ (C-H)), 2900 (m,  $\nu$ (C-H)), 2869 (m,  $\nu$ (C-H)), 1650 (w,  $\nu$ (C=C)), 1609 (w,  $\nu$ (C=C)), 1480 (m), 1393 (m), 1361 (m), 1255 (m), 1200 (w), 1115 (w), 875 (m), 821 (s), 796 (m), 738 (w), 650 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 444.4 (100), 442.4 (M<sup>+</sup>, 52), 329.2 (M<sup>+</sup>-2×C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 17), 57.1 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 19).

**HRMS** (EI): gem. 442.26523; ber. für [C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>]<sup>+</sup> 442.26550.

***3,9,14,19-Tetra-tert-butyl-16,17-dihydro-5H-tetrabenzo[*a,c,k,m*]dicyclopenta[*gh,pq*]tetraphen (104)***



In einem trockenen Schlenk-Kolben werden unter Stickstoffatmosphäre 250 mg (353  $\mu$ mol) des Pyracenderivats **103** in 250 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und im Eisbad gekühlt. Anschließend werden 686 mg (4.23 mmol) wfr. FeCl<sub>3</sub> zugegeben

und es wird ein kontinuierlicher Stickstoffstrom über die Reaktionsmischung geleitet, um den entstehenden Chlorwasserstoff zu entfernen. Nach Rühren für 2.5 h bei 0°C wird die Reaktionsmischung mit 5 ml MeOH versetzt und über Kieselgel filtriert (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) um alle Salze zu entfernen. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel destillativ befreit und der erhaltene Rückstand wird per MPLC an Kieselgel (*n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 19:1-9:1-4:1) gereinigt und im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet, um **104** als gelbes Pulver zu erhalten.

**Ausbeute:** 205 mg (291 μmol, 82%)

**Schmp.:** Zers. >250°C

**R<sub>f</sub>:** 0.79 (*n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1)

**UV/Vis:** λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log ε) = 339 (4.00, sh), 276 (5.06) nm.

**EA:** gem.: C 89.84, H 7.96; ber. für C<sub>54</sub>H<sub>56</sub>: C 91.99, H 8.01 %.<sup>[153]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.74 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>4,2</sub> = 2.0 Hz, H-4), 8.61 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 8.7 Hz, H-1), 8.58 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>22,21</sub> = 7.3 Hz, H-22) teilweise überlagert von 8.57 (1H, s, H-19), 7.84 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 8.1 Hz, H-11), 7.80 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 8.2 Hz, H-12), 7.73 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 2.0 Hz, H-2), 7.68 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>21,22</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>21,19</sub> = 2.0 Hz, H-21), 7.55 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>8,10</sub> = 2.0 Hz, H-8), 7.49 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>10,8</sub> = 2.1 Hz, H-10), 7.35 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>13,15</sub> = 2.0 Hz, H-13), 7.33 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>15,13</sub> = 2.0 Hz, H-15), 6.81 (1H, s, H-7), 6.52 (1H, t, <sup>3</sup>J<sub>2',1'</sub> = 2.0 Hz, H-2'), 4.63 (1H, d, <sup>2</sup>J<sub>1',1'</sub> = 23.6 Hz, H-1'), 4.05 (1H, d, <sup>2</sup>J<sub>1',1'</sub> = 23.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1',2'</sub> = 2 Hz, H-1'), 3.96-3.91 (1H, m, H-2''), 3.24 (1H, dd, <sup>2</sup>J<sub>2'',2''</sub> = 15.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2'',1''</sub> = 6.72 Hz, H-2''), 2.32-2.23 (2H, m, H-1''), 1.56 (9H, s, H-I), 1.44 (9H, s, H-IV), 1.42 (9H, s, H-II), 1.19 (9H, s, H-III) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 151.1 (C<sub>q</sub>, C-9), 150.0 (C<sub>q</sub>, C-14), 149.3 (C<sub>q</sub>, C-3), 148.8 (C<sub>q</sub>, C-20), 147.0 (C<sub>q</sub>), 141.7 (C<sub>q</sub>), 140.5 (C<sub>q</sub>), 140.2 (C<sub>q</sub>), 140.0 (C<sub>q</sub>), 137.7 (C<sub>q</sub>), 136.6 (C<sub>q</sub>), 135.8 (C<sub>q</sub>), 131.6 (C<sub>q</sub>), 131.5 (C<sub>q</sub>, C-11b), 131.2 (C<sub>q</sub>), 130.5 (C<sub>q</sub>, C-11a), 130.4 (C<sub>q</sub>), 129.1 (C<sub>q</sub>), 128.1 (C<sub>q</sub>), 127.8 (C<sub>q</sub>), 126.3 (C<sub>t</sub>, C-2'), 125.9 (C<sub>t</sub>, C-10), 124.6 (2C<sub>t</sub>, C-12,19), 124.5 (C<sub>t</sub>, C-2), 124.3 (C<sub>t</sub>, C-21), 123.9 (C<sub>t</sub>, C-4), 123.5 (C<sub>t</sub>, C-13), 122.9 (C<sub>t</sub>, C-11), 122.7 (C<sub>t</sub>, C-22), 122.6 (C<sub>t</sub>, C-1), 122.2 (C<sub>t</sub>, C-15), 122.0 (C<sub>t</sub>, C-8), 118.3 (C<sub>t</sub>, C-7), 52.2 (C<sub>q</sub>, C-17), 46.9 (C<sub>s</sub>, C-1'') 46.0 (C<sub>s</sub>, C-1'), 36.0 (C<sub>s</sub>, C-2''), 35.3 (C<sub>q</sub>, C-Ia), 35.1 (C<sub>q</sub>, C-IVa), 34.9 (C<sub>q</sub>, C-IIa), 34.8 (C<sub>q</sub>, C-IIIa), 31.8 (C<sub>p</sub>, C-I), 31.6 (C<sub>p</sub>, C-IV), 31.5 (C<sub>p</sub>, C-II), 31.3 (C<sub>p</sub>, C-III) ppm.

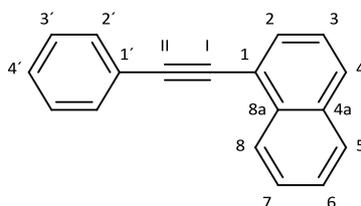
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3065 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)) 3031 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 2956 (s,  $\nu$ (C-H)), 2901 (m,  $\nu$ (C-H)), 2866 (m,  $\nu$ (C-H)), 1646 (w,  $\nu$ (C=C)), 1612 (w,  $\nu$ (C=C)), 1480 (m), 1393 (m), 1362 (m), 1260 (m), 1119 (w), 876 (m), 814 (s), 732 (w), 653 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 704.5 (M<sup>+</sup>, 100).

**HRMS** (EI): gem. 704.43554; ber. für [C<sub>54</sub>H<sub>56</sub>]<sup>+</sup> 704.43765.

## 6.8 Weitere Synthesen

### **1-(Phenylethynyl)naphthalin (68)**<sup>[in Anl. 164]</sup>



In einem trockenem Schlenk-Kolben werden unter Argon 6.71 ml (10.0 g, 48.3 mmol) 1-Bromnaphthalin in 150 ml Diisopropylamin gelöst. Die Reaktionsmischung wird anschließend zweimal durch *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Es werden im Argonstrom 185 mg (480  $\mu$ mol)  $[\text{Pd}(\text{NPh})_2]\text{Cl}_2$ , 0.96 ml (960  $\mu$ mol, 1 N)  $\text{PtBu}_3$ -Lösung in Toluol, 92.0 mg (480  $\mu$ mol)  $\text{CuI}$  und 5.57 ml (5.18 g, 50.7 mmol) Phenylacetylen zugegeben und ein weiteres Mal entgast. Anschließend wird 10 min bei RT gerührt, wobei eine weiße zähflüssige Suspension entsteht. Die Reaktionsmischung wird abfiltriert, der Rückstand mit 300 ml  $\text{CHCl}_3$  gewaschen und das Filtrat destillativ vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) gereinigt und im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet, um **68** als farblosen Feststoff zu erhalten.

**Ausbeute:** 10.5 g (46.0 mmol, 95%)

**Schmp.:** 47-51°C, Lit.: gelbes Öl<sup>[164]</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.22 (*n*-Pentan)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, log  $\epsilon$ ) = 338 (1.96), 318 (2.02, br), 268 (1.86), 258 (1.78) nm.

**EA:** gem.: C, 94.47 H 5.32; ber. für C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>: C 94.70, H 5.30 %.

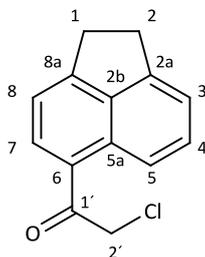
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.52 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>8-7</sub> = 8.3 Hz, H-8), 7.91 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>5-6</sub> = 8.7 Hz, H-5), teilweise überlagert von 7.88 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub> = 8.8 Hz, H-4), 7.82 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>2-3</sub> = 7.2 Hz, H-2), 7.73-7.69 (2H, m, H-2'), 7.67-7.63 (1H, m, H-7), 7.60-7.56 (1H, m, H-6), 7.52-7.48 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub> = 7.4 Hz, H-3), 7.47-7.39 (3H, m, H-3',4') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 133.4 (C<sub>q</sub>, C-4a,8a), 133.3 (C<sub>q</sub>, C-4a,8a), 131.8 (C<sub>t</sub>, C-2'), 130.5 (C<sub>t</sub>, C-2), 128.8 (C<sub>t</sub>, C-4), 128.5 (C<sub>t</sub>, C-3'), 128.5 (C<sub>t</sub>, C-4'), 128.4 (C<sub>t</sub>, C-5), 126.9 (C<sub>t</sub>, C-7), 126.5 (C<sub>t</sub>, C-6), 126.3 (C<sub>t</sub>, C-8), 125.4 (C<sub>t</sub>, C-3), 123.5 (C<sub>q</sub>, C-1'), 121.0 (C<sub>q</sub>, C-1), 94.4 (C<sub>q</sub>, C-II), 87.6 (C<sub>q</sub>, C-I) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3055 (br, w,  $\nu$ (C-H<sub>arom</sub>)), 2209 (w,  $\nu$ (C $\equiv$ C)), 1950 (w), 1598 (m,  $\nu$ (C=C<sub>arom</sub>)), 1585 (w), 1489 (m,  $\nu$ (C=C<sub>arom</sub>)), 1441 (m), 1396 (m), 796 (s), 770 (s), 752 (vs), 687 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 228 (M<sup>+</sup>, 100).

Die Substanz wurde auf modifizierte Weise synthetisiert und die Identität durch Vergleich mit Literaturdaten (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, IR) belegt. <sup>[115,164,165]</sup>

**5-(2-Chlor-1-oxoethyl)acenaphthen (29)**

In einem trocken Schlenk-Kolben werden unter Argon 15.00 g (97.3 mmol) Acenaphthen in 300 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mittels eines Eisbades gekühlt und mit 7.74 ml (11.1 g, 97.3 mmol) 2-Chloracetylchlorid versetzt. Es werden anschließend innerhalb von 30 min portionsweise 15.6 g (117 mmol)  $\text{AlCl}_3$  zugegeben und für weitere 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  und für 1 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 250 ml Eiswasser gegeben, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der erhaltene Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert und man erhält **29** als gelbe Prismen.

**Ausbeute:** 19.2 g (83.2 mmol, 85%)

**Schmp.:** 101-102°C (EtOH)

**R<sub>f</sub>:** 0.50 (*n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1)

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , log  $\epsilon$ ) = 349 (3.84), 258 (3.40) nm.

**EA:** gem.: C, 72.66 H 4.76; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}$ : C 72.89, H 4.81 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.87 (1H, d,  $^3J_{5,4}$  = 8.6 Hz, H-5), 8.01 (1H, d,  $^3J_{8,7}$  = 7.3 Hz, H-8), 7.63 (1H, dd,  $^3J_{4,5}$  = 8.6 Hz,  $^3J_{4,3}$  = 7.0 Hz, H-4), 7.40 (1H, d,  $^3J_{3,4}$  =

7.0 Hz, H-3), 7.32 (1H, d,  $^3J_{7,8} = 7.4$  Hz, H-7), 4.79 (2H, s, H-2'), 3.43 (4H, br s, H-1,2) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 192.6$  ( $\text{C}_s$ , C-1'), 154.6 ( $\text{C}_q$ , C-8a), 146.5 ( $\text{C}_q$ , C-2a), 139.9 ( $\text{C}_q$ , C-2b), 132.6 ( $\text{C}_t$ , C-8), 131.1 ( $\text{C}_t$ , C-4), 129.7 ( $\text{C}_q$ , C-5a), 127.0 ( $\text{C}_q$ , C-6), 122.3 ( $\text{C}_t$ , C-5), 120.9 ( $\text{C}_t$ , C-3), 118.2 ( $\text{C}_t$ , C-7), 47.4 ( $\text{C}_p$ , C-2'), 30.8 ( $\text{C}_s$ , C-1,2), 30.4 ( $\text{C}_s$ , C-1,2) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3120$  (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 3095 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 3052 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 2978(w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2925 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ), 1692 (s,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1592 (s,  $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$ ), 1496 (m), 1464 (w), 1394 (m), 1287 (w), 1213 (m), 1159 (s), 1064 (m), 984 (m), 837 (m), 812 (m), 789 (vs), 654 (m), 636 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 230.1 ( $\text{M}^+$ , 19), 181.1 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$ , 100), 153.1 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}$ , 39), 152.1 ( $\text{C}_{12}\text{H}_8$ , 44).

**Versuch zur Darstellung von 3,4,5,6,9,10,11,12-Octaphenyl-1,2,7,8-tetrahydrodicyclopenta[fg,op]tetracen (93)**

In einem trockenem Schlenk-Kolben werden unter Argon 100 mg (0.20 mmol) Tetrabromopyracen und 260 mg (495  $\mu\text{mol}$ ) 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1*H*-stannol<sup>[166]</sup> in 20 ml abs. THF suspendiert. Die Reaktionsmischung wird anschließend zweimal durch *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Es wird im Argonstrom ca. 10 mg (ca. 10  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  und ca. 20  $\mu\text{l}$  (ca 20  $\mu\text{mol}$ , 1 *N*)  $\text{PtBu}_3$ -Lösung in Toluol zugegeben und ein weiteres Mal entgast und bei 60°C für 16 h gerührt. Es konnte kein Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Auch eine Wiederholung des Versuchs unter Zusatz von exc. CsF zeigte ebenfalls keinen Reaktionsfortschritt.

---

## 7 Literatur- und Anmerkungsverzeichnis

- [1] E. Osawa, *Kagaku* **1970**, *25*, 854.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- [3] A. Globus, D. Baily, J. Han, R. Jaffe, C. Levot, R. Merkle, D. Srivastava, *J. Brit. Interplan. Soc.* **1998**, *51*, 145-152.
- [4] M. Koch, F. Ample, C. Joachim, L. Grill, *Nature Nanotech* **2012**, *7*, 713-717.
- [5] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, *339*, 535-539.
- [6] H. Y. Mao, S. Laurent, W. Chen, O. Akhavan, M. Imani, A. A. Ashkarran, M. Mahmoudi, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3407-3424.
- [7] T. D. Anthopoulos, D. M. de Leeuw, E. Cantatore, P. van't Hof, J. Alma, J. C. Hummelen, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 054504.
- [8] D. E. Nikov, I. A. Young, *arXiv:1302.0244*, **2013**.
- [9] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132-145.
- [10] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6156-6214.
- [11] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2329-2339.
- [12] L. T. Scott, E. A. Jackson, Q. Zhang, B. D. Steinberg, M. Bancu, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 107-110.
- [13] J. R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, I. Shorubalko, A. Mueller, M. Jansen, K. Amsharov, P. Ruffieux, R. Fasel, *Nature* **2014**, *512*, 61-64.
- [14] K. Müllen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6531-6541.
- [15] Y. Fogel, L. Zhi, A. Pouhanipour, D. Andrienko, H. J. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6878-6884.
- [16] L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472-1484.

- [17] M. Treier, C. A. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, *Nature. Chem.* **2011**, *3*, 61-67.
- [18] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640-7654.
- [19] L. D. Carr, M. T. Lusk, *Nature Nanotech.* **2010**, *5*, 326-329.
- [20] Y. Kirchwehm, Dissertation „Untersuchungen zur Synthese aromatisch anellierter Triquinacene“, Würzburg 2013.
- [21] J. Kotakoski, C. Mangler, J. C. Meyer, *Nature Commun.* **2014**, *5*, 3991.
- [22] A. J. Stone, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 501-503.
- [23] J. Song, H. Jiang, D.-L. Shi, X.-Q. Feng, Y. Huang, M.-F. Yu, K.-C. Hwang, *Int. J. Mech. Sci.* **2006**, *48*, 1464-1470.
- [24] G. J. Dienes, *J. Appl. Phys.* **1952**, *23*, 1194-1200.
- [25] M. Monthieux, J.-C. Charlier, *Carbon* **2014**, *75*, 1-4.
- [26] A. G. Anderson Jr., L. G. Kao, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3589.
- [27] A. G. Anderson Jr., E. D. Daus, L. G. Kao, J. F. Wang, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2961-2965.
- [28] L. T. Scott, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 291-300.
- [29] V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4868-4884.
- [30] J. M. Hawkins, M. Nambu, A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7642-7645.
- [31] P. W. Dunk, N. K. Kaiser, C. L. Hendrickson, J. P. Quinn, C. P. Ewels, Y. Nakanishi, Y. Sasaki, H. Shinohara, A. G. Marschall, H. W. Kroto, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 855.
- [32] R. W. Alder, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2490-2494.
- [33] M. R. Nimlos, J. Filley, J. T. McKinnon, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9896-9903.
- [34] Z. Slania, F. Uhlik, L. Adamowicz, S.-L. Lee, *J. Quant. Chem.* **2004**, *99*, 634-639.

- [35] A. J. M. Nascimento, R. W. Nunes, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 435707.
- [36] M. Kabir, S. Mukherjee, T. Saha-Dasgupta, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 205404.
- [37] W. I. Choi, G. Kim, S. Han, J. Ihm, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 113406.
- [38] I. N. Ioffe, A. A. Gorynkov, N. B. Tamm, L. N. Sidorov, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5904-5907.
- [39] I. N. Ioffe, O. N. Mazaleva, L. N. Sidorov, S. Yang, T. Wei, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11226-11228.
- [40] H. Zheng, J. Li, X. Zhao, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14281-14287.
- [41] J.-Y. Yi, J. Bernholc, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *403*, 359-362.
- [42] S. Marković, S. Stanković, S. Radenković, I. Gutman, *Monatsh. Chem.* **2009**, *140*, 153-156.
- [43] A. T. Balaban, T. G. Schmalz, H. Zhu, D. J. Klein, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1996**, *363*, 291-301.
- [44] S. Maruyama, Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 343-349.
- [45] J. Kotakoski, J. C. Meyer, S. Kurasch, D. Santos-Cottin, U. Kaiser, A. V. Krashennnikov, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245420.
- [46] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, M. Batzill, *Nature Nanotech.* **2010**, *5*, 326-329.
- [47] M. Solà, *Front. Chem.* **2013**, *1*, 22.
- [48] K. C. Majumdar, S. Samanta, B. Sinha, *Synthesis* **2012**, *44*, 817-847.
- [49] M. Smet, R. Shukla, L. Fülöp, W. Dehaen, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *12*, 2769-2773.
- [50] M. Smet, J. Van Dijk, W. Dehaen, *Synlett* **1999**, *4*, 495-497.
- [51] J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3199-3246.
- [52] A. Sy, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 7-9.
- [53] J. Lu, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. M. Kraml, S. Bernhard, N. Byrne, L. R. Kim, R. A. Pascal Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17043-17050.
- [54] N. Dost, K. van Nes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1951**, *70*, 403-411.

- [55] A. G. Anderson, R. H. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2274-2278.
- [56] L. A. Carpino, S. Gowecke, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2824-2830.
- [57] R. Barattin, A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *7*, 1022-1026.
- [58] B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart, D. Brittelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 737-745.
- [59] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [60] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900-9930.
- [61] G. Schaden, *J. Org. Chem.* **1983**, *29*, 5358-5386.
- [62] L. W. Jenneskens, M. Sarobe, J. W. Zwikker, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 219-224.
- [63] J. C. Olde Boerrigter, P. P. J. Mulder, A. van der Gen, G. R. Mohn, J. Cornelisse, J. Lugtenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, *108*, 79-80.
- [64] H. J. Richter, F. B. Stocker, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 366-367.
- [65] B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *71*, 918-923.
- [66] R. Sangaih, A. Gold, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3205-3211.
- [67] R. N. Zolotarv, V. V. Razin, *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 1139-1143.
- [68] V. Gonnot, C. Antheaume, M. Nicolas, C. Mioskowski, R. Baati, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6205-6210.
- [69] C. J. Adams, M. J. Earle, G. Roberts, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **1998**, 2097-2098.
- [70] E. Fischer, A. Speiter, *Chem. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*: 3252-3258.
- [71] Y. S. Gyoung, S. H. Ko, N. M. Yoon, *J. Korean. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 296-298.
- [72] W. D. Neudorff, D. Lentz, M. Anibarro, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2745-2757.
- [73] W. D. Neudorff, Dissertation „Arbeiten zu Synthese und Eigenschaften gürtelförmiger Fluoranthene“, FU Berlin, **2002**.

- [74] J. Auerswald, B. Engels, I. Fischer, T. Gerbich, J. Herterich, A. Krueger, M. Lang, H.-C. Schmitt, C. Schon, C. Walter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8151-8161.
- [75] L. A. Paquette, "The Ramberg-Bäcklund Rearrangement.", *Organic Reactions* **2005**, *25 (1)*, 1-71.
- [76] R. G. Harvey, L. Nazareno, H. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2376-2378.
- [77] S. F. Birch, R. A. Dean, E. V. Whitehead, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1449-1463.
- [78] S. Malashikhin N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12846-12847.
- [79] B. D. Lenihan, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2086-2093.
- [80] E. Vilsmaier, W. Sprüngel, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *747*, 151-157.
- [81] C. Y. Meyers, A. M. Malte, W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7510-7512.
- [82] T.-L. Chan, S. Fong, T.-O. Man, C.-D. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1771-1772.
- [83] T. J. Seiders, E. L. Elliott, G. H. Grube, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7804-7813.
- [84] A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6323-6324.
- [85] J. Laduranty, L. Lepage, Y. Lepage, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1161-1167.
- [86] C. Lütke Eversloh, Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12756-12762.
- [87] K. N. Plunkett, *Synthesis* **2013**, *24*, 898-902.
- [88] Y. E. Gerasimenko, *J. Org. Chem. USSR* **1980**, *16*, 1651-1657.
- [89] Ch. Weizmann, L. Haskelberg, T. Berlin, *J. Chem. Soc.* **1939**, 398-401.
- [90] V. Dimitrov, K. Kostova, M. Genov, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6787-6790.
- [91] J. A. Dodge, J. D. Bain, A. R. Chamberlin, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4190-4198.

- [92] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274-16286.
- [93] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.
- [94] D. P. Lydon, L. Porrès, A. Beeby, T. B. Marder, P. J. Low, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 972-976.
- [95] A. F. Littke, G. C. Fu, *Org. Syn.* **2005**, *81*, 63-76 oder *Org. Syn.* **2009 Coll. Vol. 11**, 373-383.
- [96] T. Ghosh, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5073-5085.
- [97] K. Ghosh, U. R. Ghatak, *J. Indian. Inst. Sci.* **2001**, *81*, 239-264.
- [98] D. L. J. Clive, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1192-1198.
- [99] S. W. Thomas III, T. M. Long, B. D. Pate, S. R. Kline, E. L. Thomas, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17976-17977.
- [100] A.-S. Castanet, F. Colobert, P.-E. Broutin, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5047-5048.
- [101] W. Gottardi, *Monatsh. Chem.* **1969**, *100*, 42-50.
- [102] C. Röger, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8070-8075.
- [103] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum*, Wiley-VCH, Berlin, **2000**, *21. Auflage*, 369-372.
- [104] J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4836-4841.
- [105] M. Becker, K. Voss, A. Villinger, A. Schulz, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 643-649.
- [106] M. Kodomari, H. Satoh, S. Yoshitomi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2093-2094.
- [107] P. F. Schatz, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 267.
- [108] C. S. LeHoullier, G. W. Gribble, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2364-2366.
- [109] G. W. Gribble, R. W. Allen, P. S. Anderson, M. E. Christy, C. D. Colton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *41*, 3673-3676.

- [110] W.-X. Niu, E.-Q. Yang, Z.-F. Shi, X.-P. Cao, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1422-1434.
- [111] P. R. Ashton, G. R. Brown, D. R. Smith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8337-8340.
- [112] K. Shahlai, S. O. Acquah, H. Hart, *Org. Synth.* **2004**, *Coll. Vol. 10*, 678-682; *Org. Synth.* **1998**, *Ann. Vol. 75*, 201-205.
- [113] H. N. C. Wong, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 145-152.
- [114] Eine Publikation der gesamten Ergebnisse ist in Vorbereitung.
- [115] P. Constantinidis, M. Lang, J. Herterich, I. Fischer, J. Auerswald, A. Krueger, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2915-2921.
- [116] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
- [117] T.-S. Ahn, R. Al-Kaysi, A. M. Müller, K. M. Wentz, C. J. Bardeen, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 86105.
- [118] C. Kitamura, *Chem. Rec.* **2012**, *12*, 506-514.
- [119] J. J. Burdett, A. M. Müller, D. Gosztola, C. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 144506.
- [120] P. P. Fu, R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 317-361.
- [121] E. A. Braude, A. G. Brook, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3569-3574.
- [122] H. Lee, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4587-4589.
- [123] E. J. Corey, R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2677-2678.
- [124] N. Narender, P. Srinivasu, S. J. Kulkarni, K. V. Raghavan, *Synth. Comm.* **2002**, *32*, 2319-2324.
- [125] Oxone®: Ist ein Salz mit der Zusammensetzung  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  und Handelsname der Firma *DuPont*
- [126] H. Suzuki, *Org. Synth.* **1988**, *Coll. Vol. 6*, 700-703; *Org. Synth.* **1971**, *Ann. Vol. 51*, 94-97.

- [127] Reaktion wegen eingeschränkter Verwendbarkeit der Substanzen nur mit Tetrabrompyracen (**19**) durchgeführt.
- [128] B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gotari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279-2288.
- [129] L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4748-4760.
- [130] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Müller, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424-1429
- [131] T.-A. Chen, R.-S. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8023-8027.
- [132] K. Mochida, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10716-10719.
- [133] S. R. Taylor, A. T. Ung, S. G. Pyne, B. W. Skelton, A. H. White, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11377-11385.
- [134] F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React.* **1984**, *30*, 1-456.
- [135] F. B. Mallory, C. S. Wood, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1973**, *5*, 952-956.
- [136] C. Kitamura, T. Kato, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2014**, JP 2014005220.
- [137] M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1607-1610
- [138] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379-385.
- [139] I. Nagao, M. Shimizui, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7709-7712.
- [140] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391.
- [141] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508-7510.
- [142] M. N. Eliseeva, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15169-15172.
- [143] D. Horne, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 246.
- [144] M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.* **1979**, *17*, 3037-3041.
- [145] Alle Berechnungen werden gesondert publiziert.
- [146] J. Cason, *Org. Synth. 1955, Coll. Vol. 3*, 3-4; *Org. Synth.* **1941**, *21*, 1-2.

- [147] M. Tesmer, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 5, 1183-1188.
- [148] E. J. Corey, R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2677-2678.
- [149] R. Pschorr, *Chem. Ber.* **1896**, 29, 496-501.
- [150] F. W. Wassmundt, W. F. Kiesman, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 196-201.
- [151] J. G. Taylor, A. V. Moro, C. R. D. Correia, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 8, 1403-1428.
- [152] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [153] Die Verbindung weist einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung und Bildung von Ruß auf. Es wurde zusätzlich die exakte Masse des Moleküls bestimmt und per  $^1\text{H-NMR}$  ein Reinheitsnachweis geführt. Das Spektrum befindet sich im Anhang.
- [154] Durch Umkristallisieren fällt die Ausbeute stark ab auf ca. 30%
- [155] Keine Angabe in der Originalliteratur<sup>[58]</sup>
- [156] B. Freiermuth, S. Gerber, A. Riesen, J. Wirz, M. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 738-744.
- [157] Charakterisiert wurde das Rohprodukt (ca. 95%ig) das noch Spuren des Trihalogens enthält
- [158] Spuren des Tribrompyracens **64** nicht entfernbar.
- [159] Ausbeute und Charakterisierung des syn/anti-Gemisches. Eine Unterscheidung der Isomeren war durch Peaküberlappung in den NMR-Spektren und mangels NOE-Effekt im syn-Isomer nicht möglich. Ein Isomer dominiert aber mit ca. 5:1.
- [160] Aufgrund der geringen Löslichkeit in gängigen NMR-Lösungsmitteln konnten nicht alle erwarteten Signale beobachtet werden.
- [161] E. Yagodkin, Y. Xia, V. Kalihari, D. Frisbie, C. J. Douglas, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 16544-16548.

- [162] Spuren des Trisiodpyracens **76** nicht entfernbar.
- [163] Die Überschreitung des Maximal möglichen Wertes von 100% liegt im Rahmen der Messgenauigkeit des Gerätes zur Bestimmung der Elementaren Zusammensetzung. S. Timmroth, Persönliche Mitteilung, Würzburg 2014.
- [164] K. G. Thakur, G. Sekar, *Synthesis* **2009**, *16*, 2785-2789.
- [165] R. Nishio, M. Sugiura, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 983-995.
- [166] Die Substanz wurde freundlicherweise von C. HÖRL (AK BRAUNSCHWEIG, Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg) zur Verfügung gestellt.

---

## 8 Abkürzungsverzeichnis

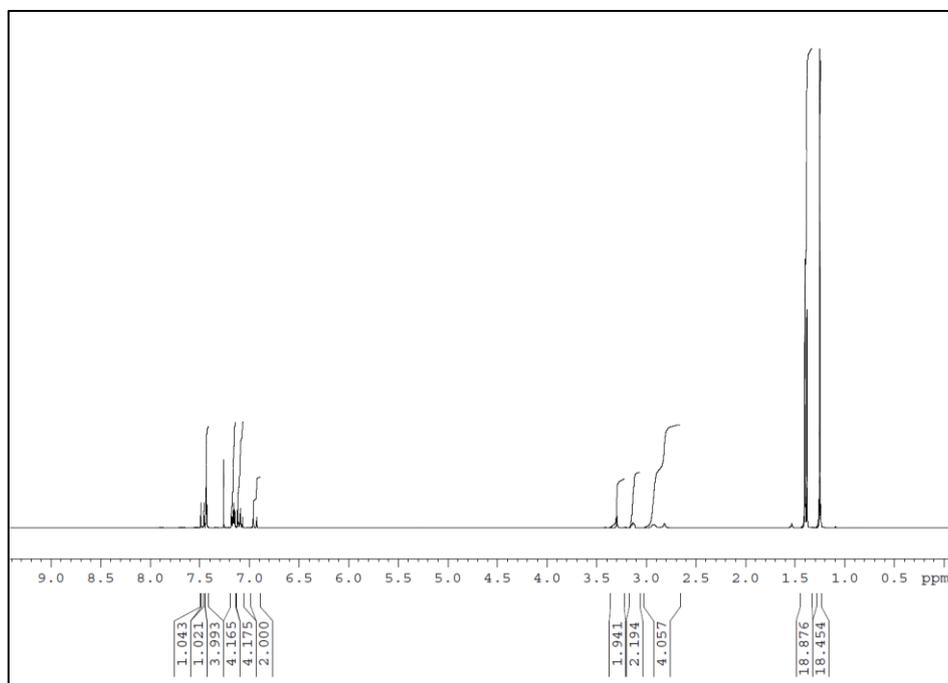
Abkürzungen, die zur Beschreibung der IR-, UV/Vis- und NMR-Spektren verwendet wurden, sind in Kapitel 6.1 zu finden.

Abb.	Abbildung	[EMIm]Cl	Ethylmethylimida-
abs.	absolutiert		zoliumchlorid
Ac	Acetyl	<i>et al.</i>	et alii
acac	Acetylacetonat	EtOAc	Ethylacetat
AIBN	Azo- <i>bis</i> -isobutyronitril	EtOH	Ethanol
arom.	aromatisch	exc.	<i>excess</i>
Äq.	Äquivalent(e)	FT-IR	Fourier-transformierte
ber.	berechnet		Infrarotspektroskopie
br(.)	<i>broad</i>	FVP	<i>flash vacuum pyrolysis</i>
ca.	circa	gem.	gemessen
CNT(s)	<i>carbon nano tube(s)</i>	ges.	gesättigt
COSY	correlated spectroscopy	HOAc	Essigsäure
CyH	Cyclohexan	HMBC	<i>heteronuclear multiple</i>
CyMe	Methylcyclohexan		<i>bond correlation</i>
dba	Dibenzylidenaceton	HSQC	<i>heteronuclear single</i>
DBI	<i>Dibromoisocyanuric</i>		<i>quantum coherence</i>
	<i>acid</i>	i. Anl.	in Anlehnung
DDQ	Dichlorodicyanobenzo-	kat.	katalytisch
	quinone	konz.	konzentriert
DIPEA	Diisopropylethylamin	LiAlH <sub>4</sub>	Lithiumaluminium-
DMF	Dimethylformamid		hydrid
EA	Elementaranalyse	Lit.	Literatur

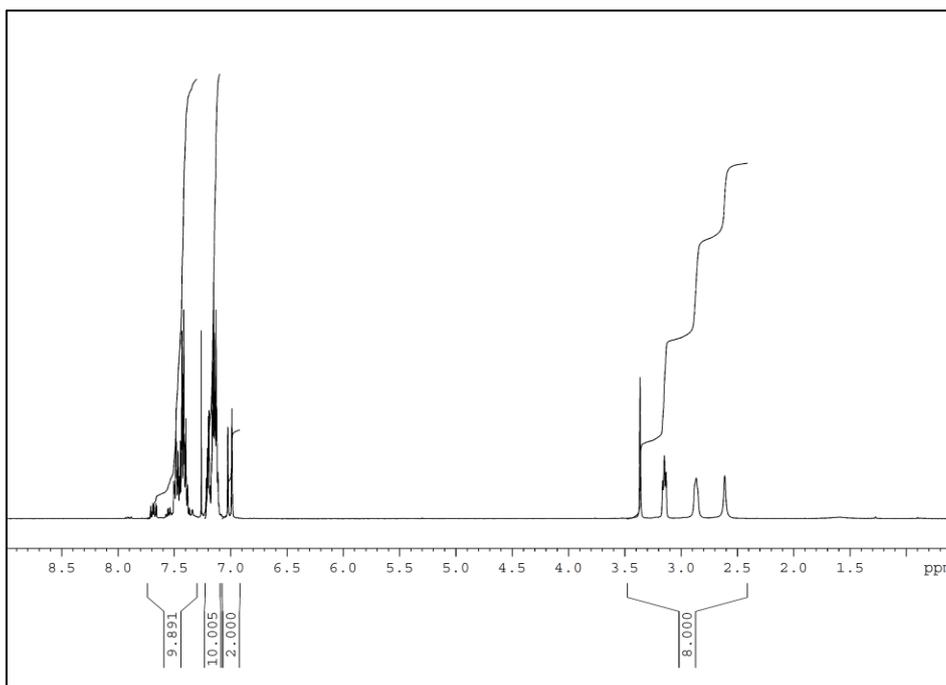
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Chloroperoxy- benzoic acid	PE	Petrolether
		Ph	Phenyl
MeCN	Acetonitril	ROESY	<i>rotating-frame nuclear</i>
MeOH	Methanol		<i>Over-hauser effect</i>
MPLC	medium pressure liquid chromatography		<i>spectroscopy</i>
		RT	Raumtemperatur
MS	Massenspektrometrie	Schmp.	Schmelzpunkt
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid	sh(.)	<i>Shoulder</i>
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	TFA	<i>Trifluoroacetic acid</i>
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin	THF	Tetrahydrofuran
NMR	nuclear magnetic resonance	TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- ethan-1,2-diamin
NOESY	nuclear Overhauser enhancement and exchange spectroscopy	UV/Vis	<i>Ultraviolett/Visible</i>
		vgl.	vergleich(e)
		wfr.	Wasserfrei, d.h. enthält kein Kristallwasser
O.D.	Optische Dichte		
PAK	Polyzyklische(r) aromatische(r) Kohlenwasserstoff(e)	Zers./zers	Zersetzung/zersetzlich

## 9 Anhang

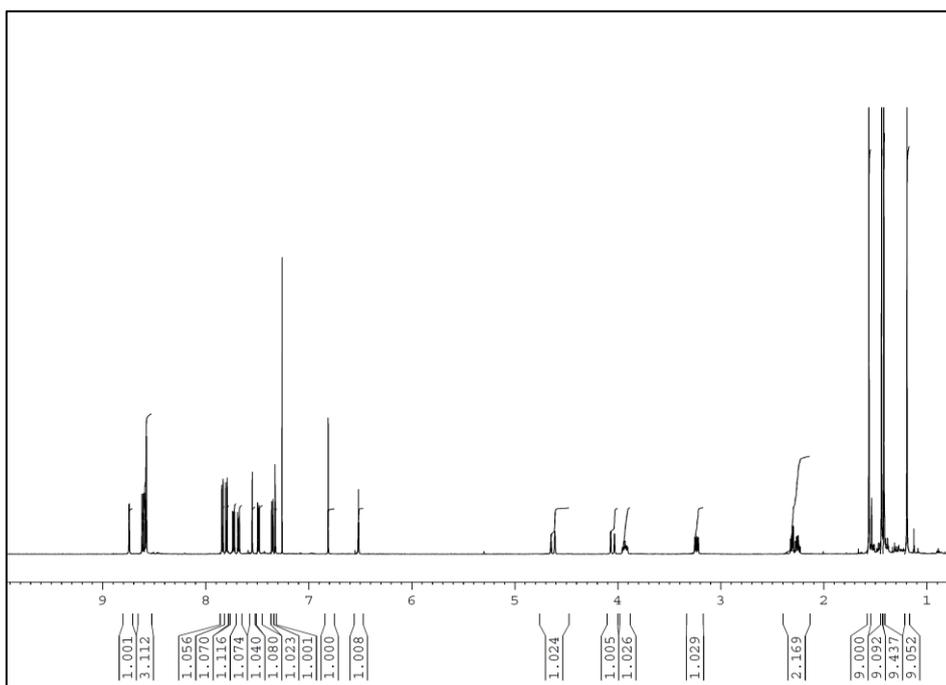
### A: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen zum Nachweis der Reinheit



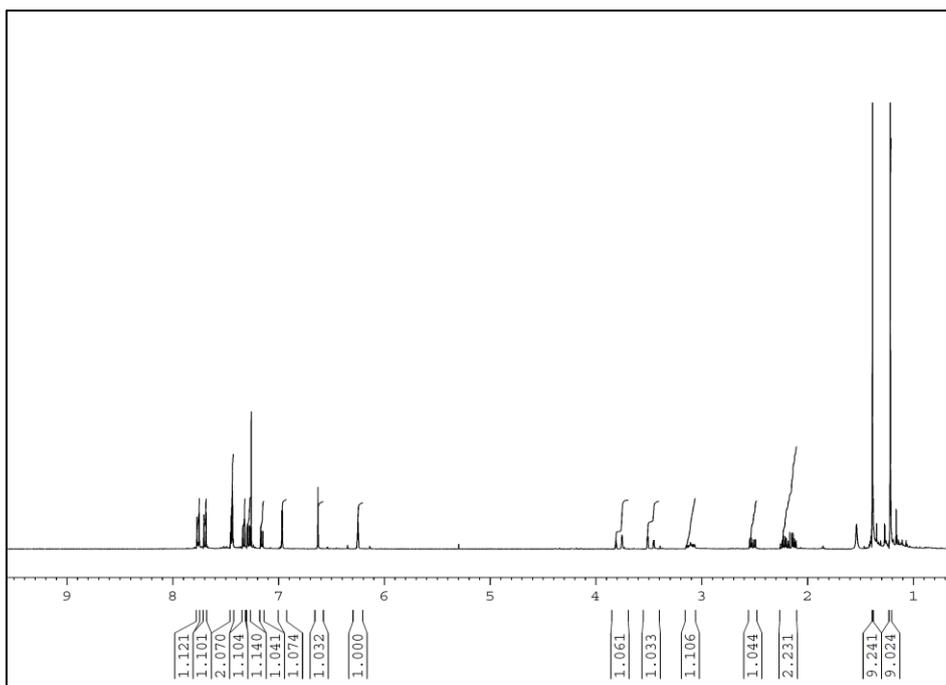
**Abbildung 9.1:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 3,7/8-Bis(4,4'-di-tert-butyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl) pyracen (**103**)



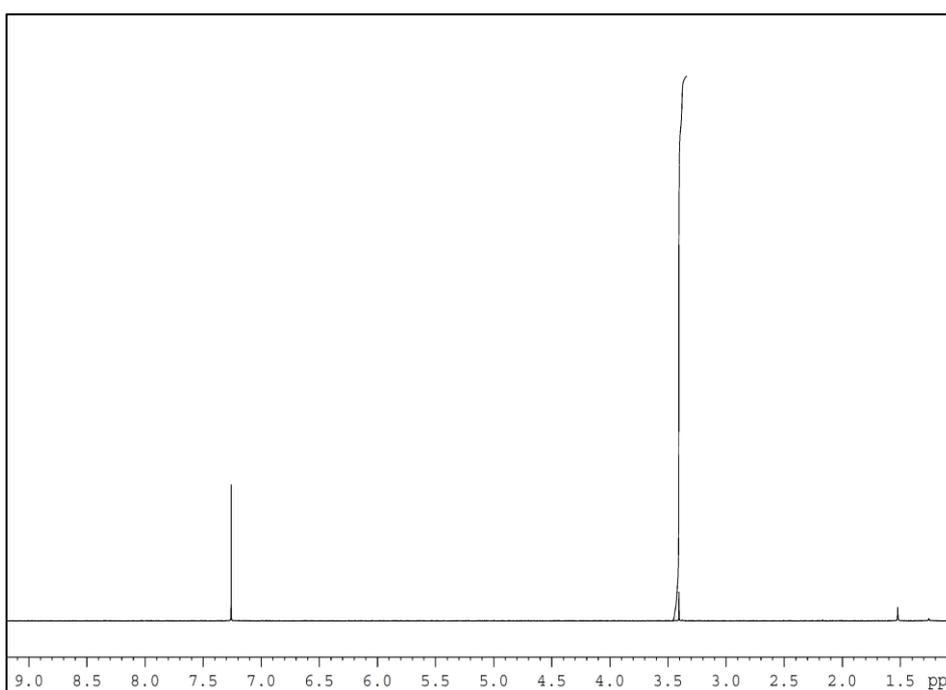
**Abbildung 9.2:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von 3,7/8-Bis([1,1'-biphenyl]-2-yl)pyracen (**98**)



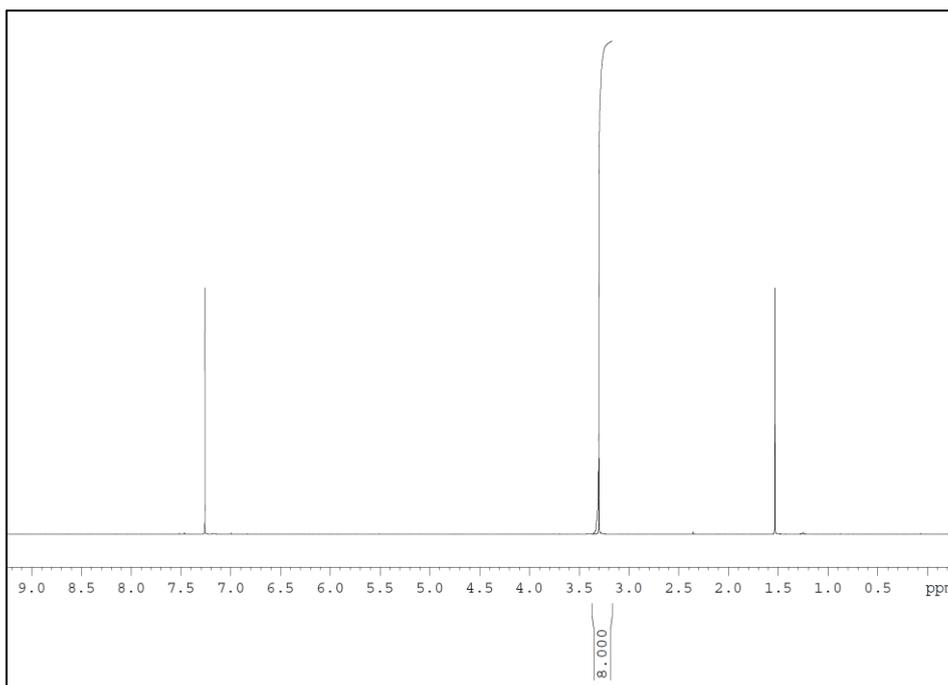
**Abbildung 9.3:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von 3,9,14,19-Tetra-tert-butyl-16,17-dihydro-5H-tetrabenzo[a,c,k,m]dicyclopenta[gh,pq]tetraphen (**104**)



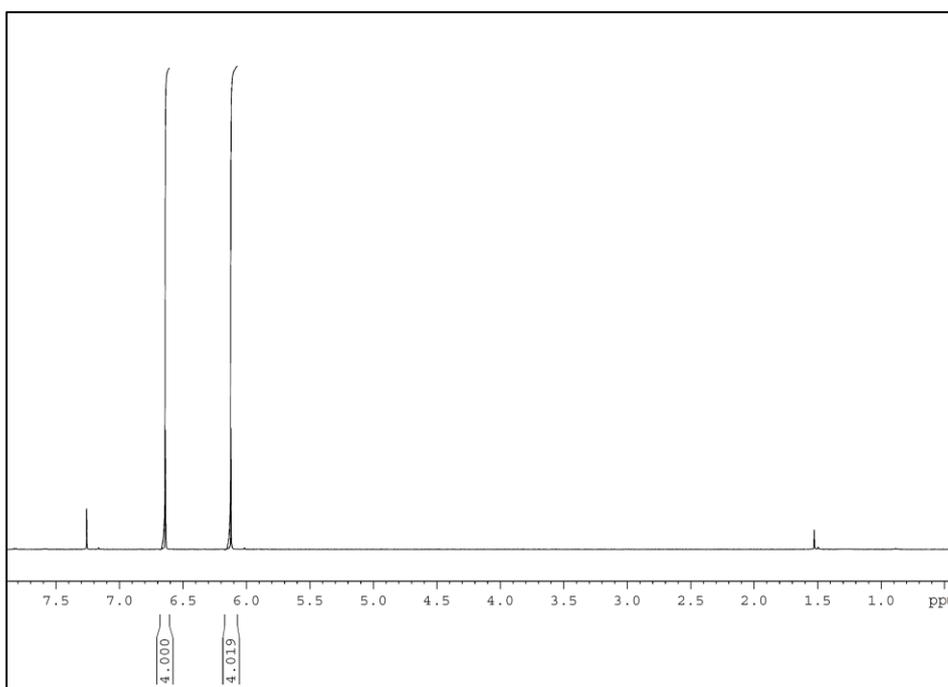
**Abbildung 9.4:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 2,7-Di-*tert*-butyl-14,15-dihydro-11H-benzo[g]dicyclopenta[de,qr]chrysen (**107**)



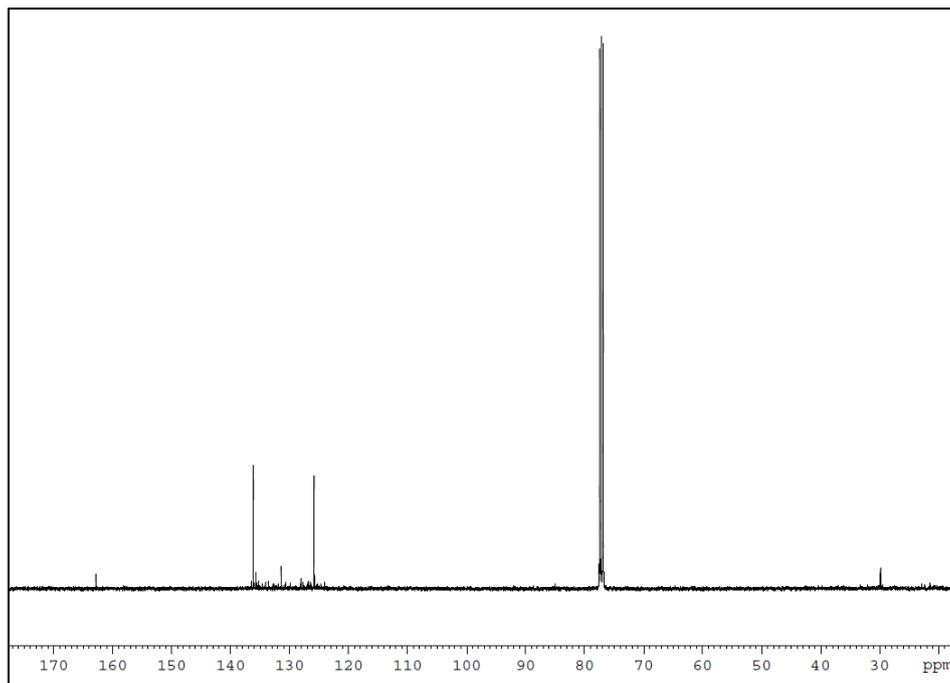
**Abbildung 9.5:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 3,4,7,8-Tetrabromopyracen (**19**)



**Abbildung 9.6:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 3,4,7,8-Tetraiodpyracen (**75**)

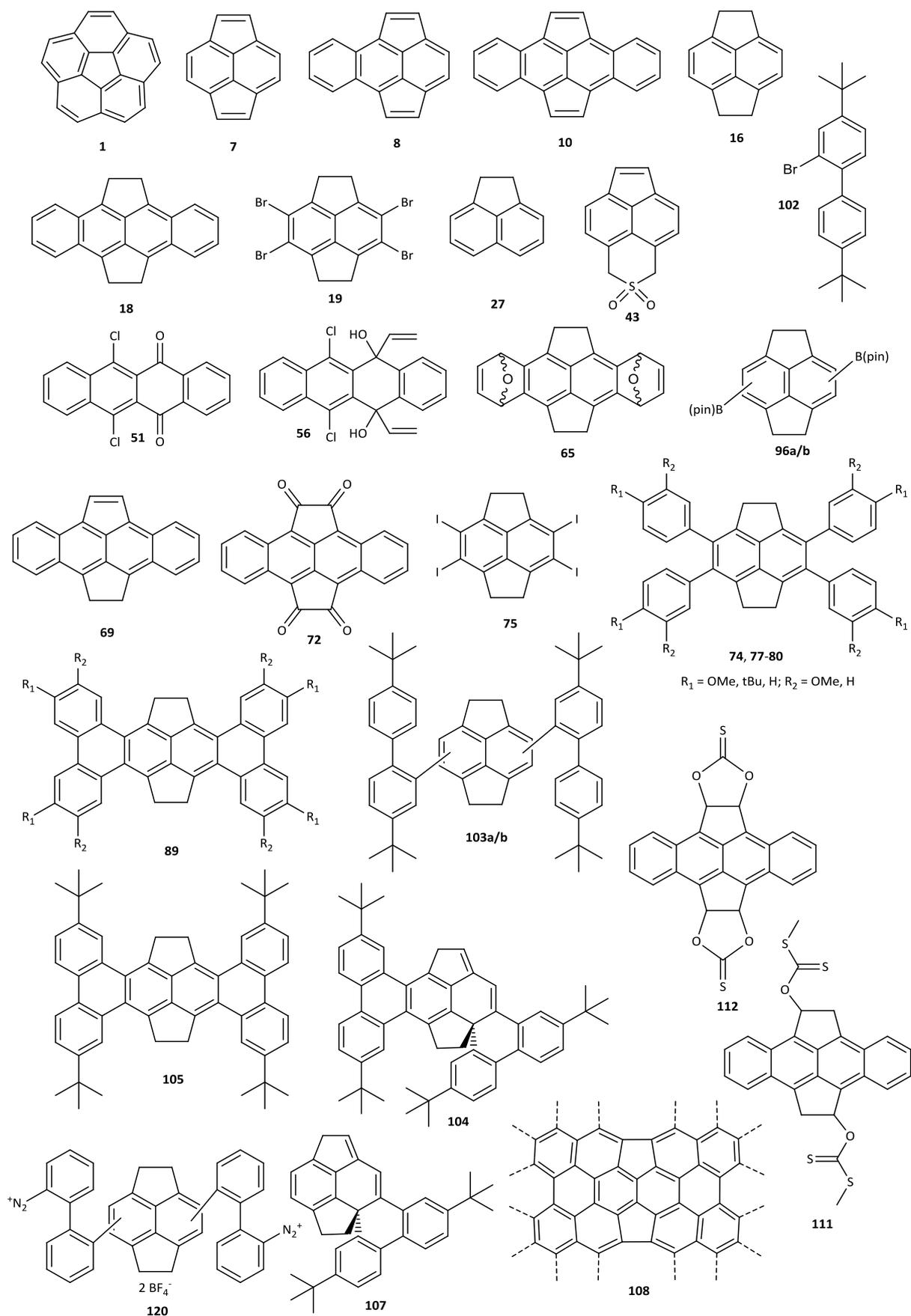


**Abbildung 9.7:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Pyracylen (**7**)

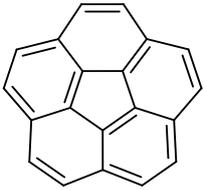


**Abbildung 9.8:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des vermutlichen Oxidationsproduktes Tetracen-5,6,11,12-tetracarbonsäuredianhydrid (**73**)

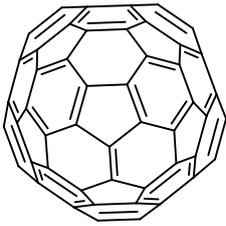
B: Zusammenstellung wichtiger Verbindungen zur Übersicht:



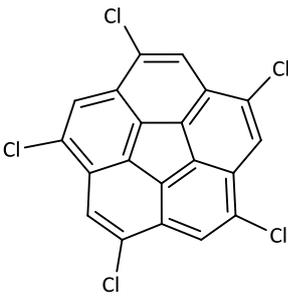
Nicht druckbarer Bereich beginnt hier!!!!!!



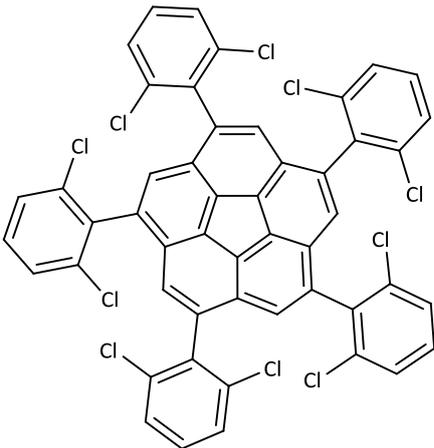
**1**



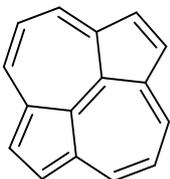
**2**



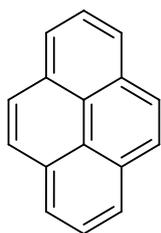
**3**



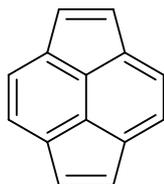
**4**



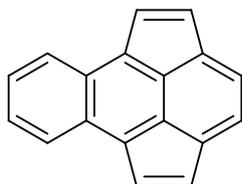
5



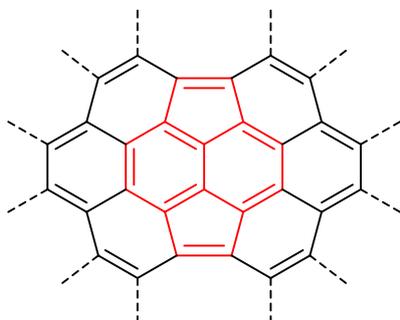
6



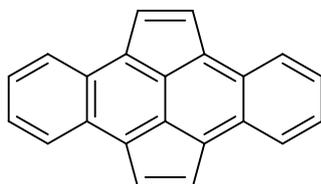
7



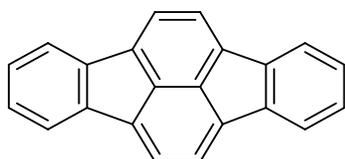
8



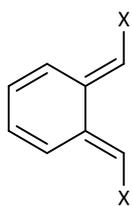
9



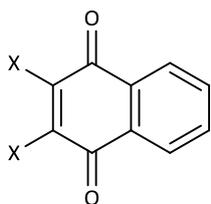
10



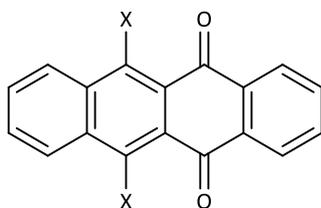
11



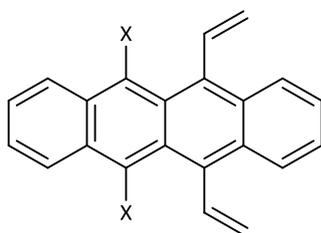
12



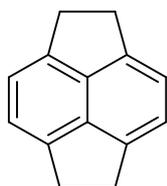
13



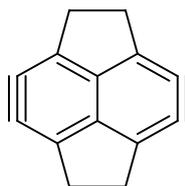
14



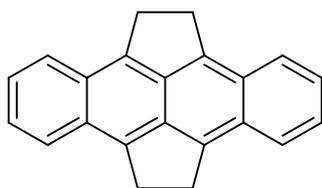
15



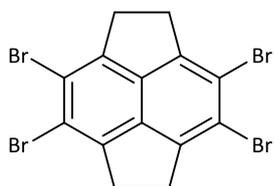
16



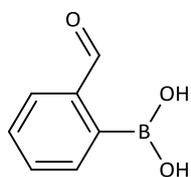
17



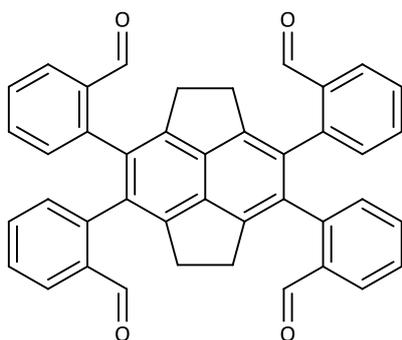
**18**



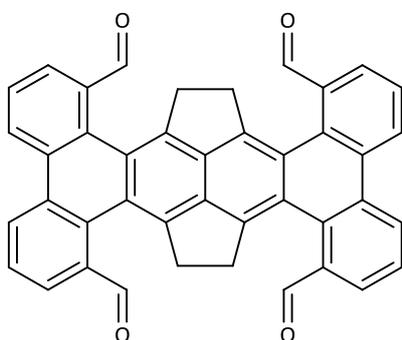
**19**



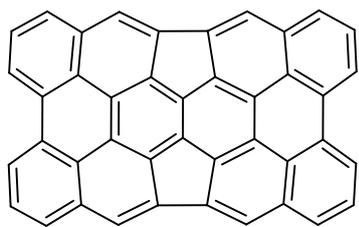
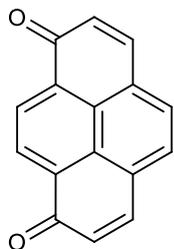
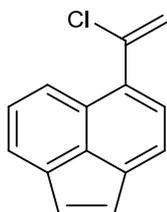
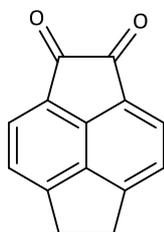
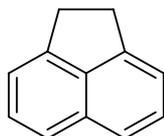
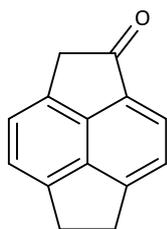
**20**

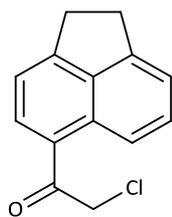


**21**

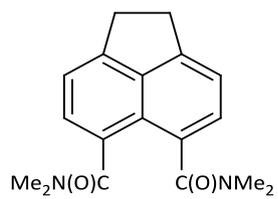


**22**

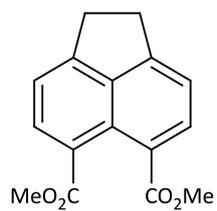
**23****24****25****26****27****28**



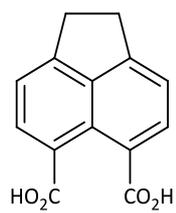
**29**



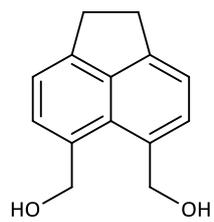
**30**



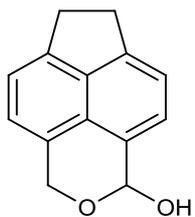
**31**



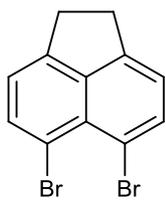
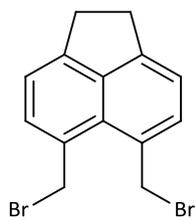
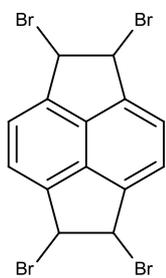
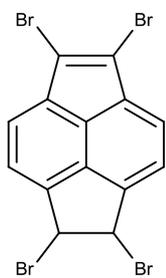
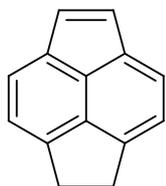
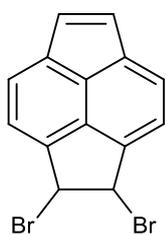
**32**



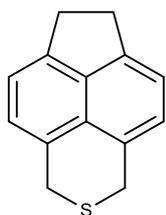
**33**



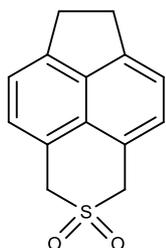
**34**

**35****36****37****38****39**

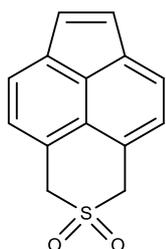
40



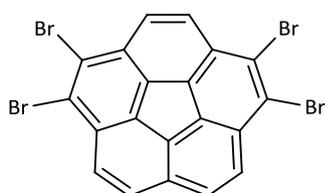
41



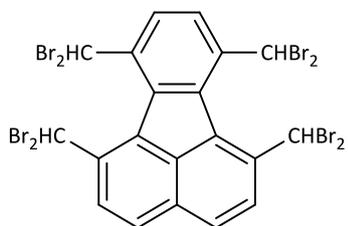
42



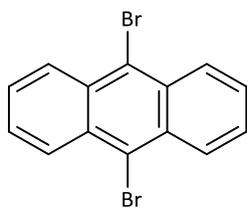
43



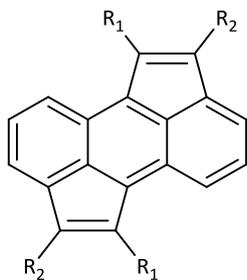
44



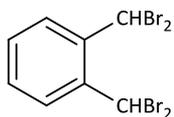
45



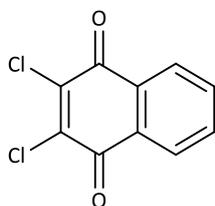
46



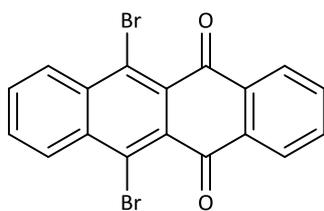
47



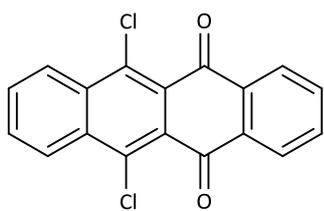
48



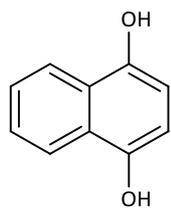
49



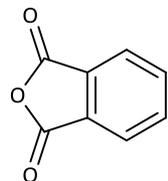
50



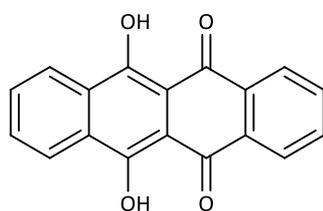
51



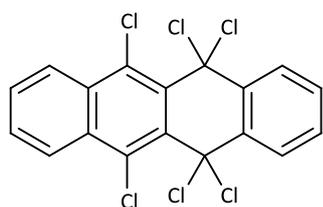
52



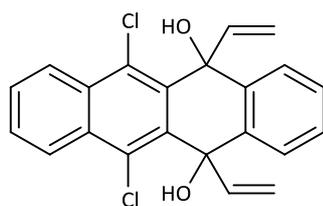
53



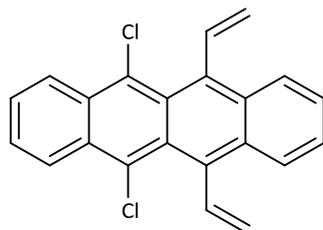
54



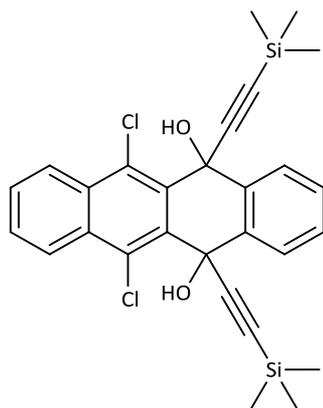
55



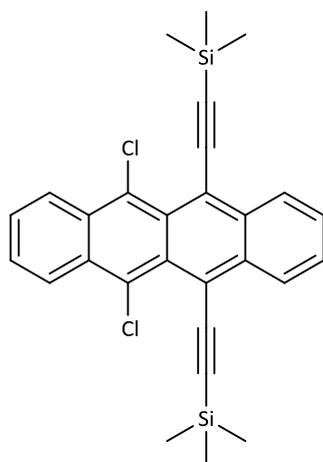
56



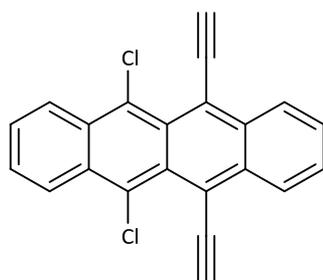
57



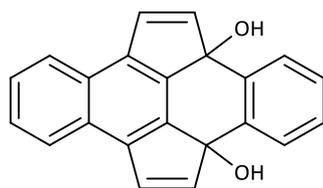
58



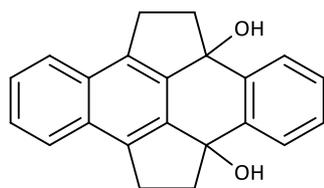
59



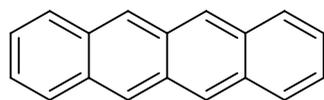
60



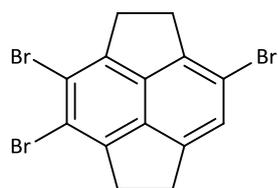
61



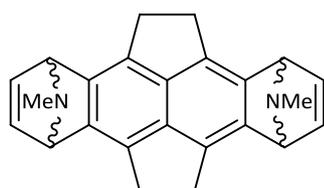
**62**



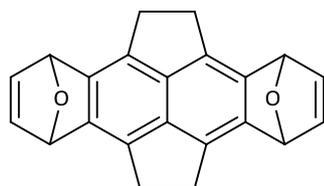
**63**



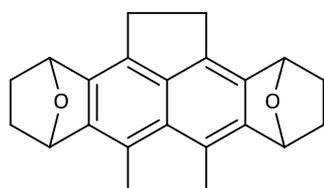
**64**



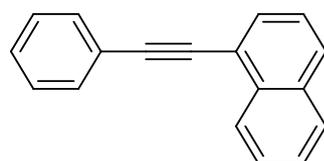
**65**



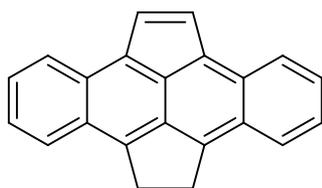
**66**



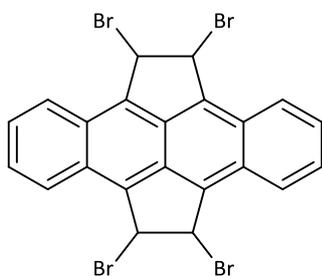
**67**



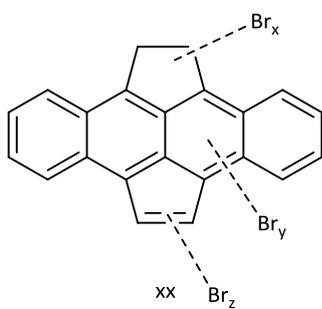
**68**



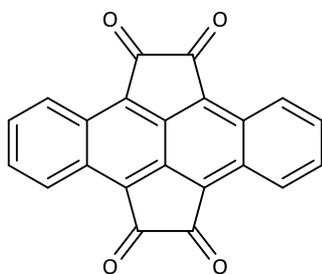
69



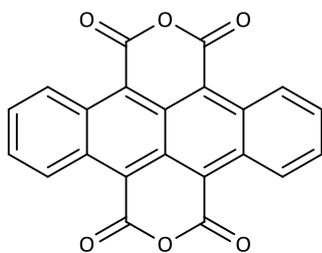
70



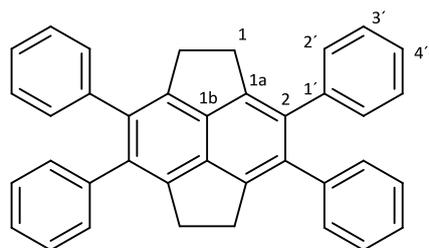
71



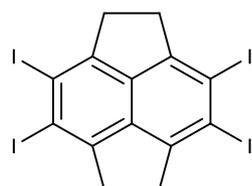
72



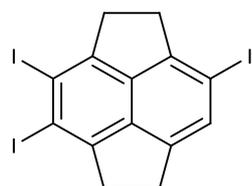
73



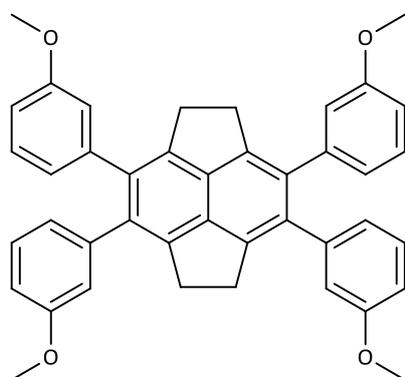
74



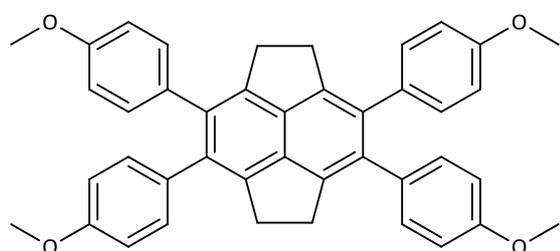
75



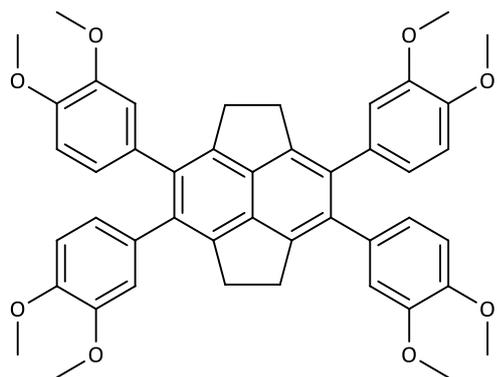
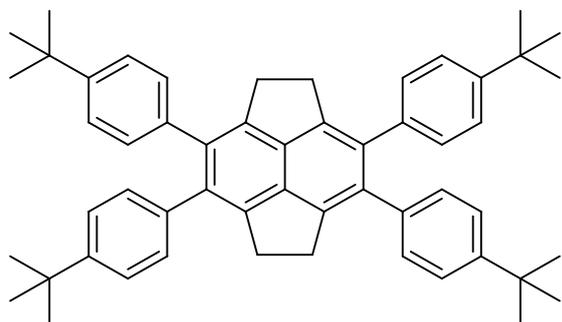
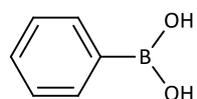
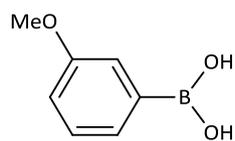
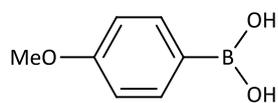
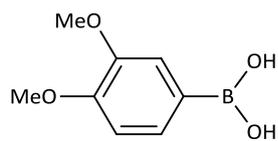
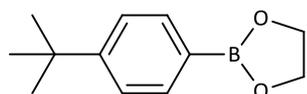
76



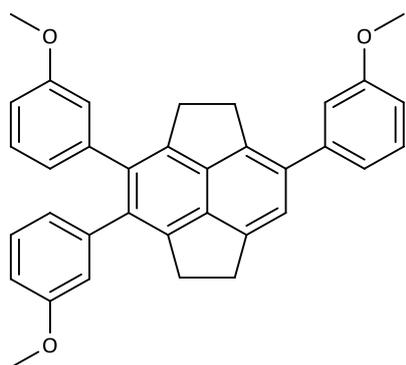
77



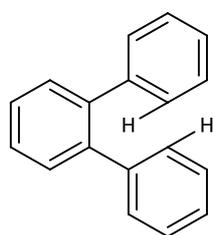
78

**79****80****81****82****83****84**

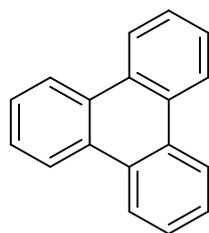
85



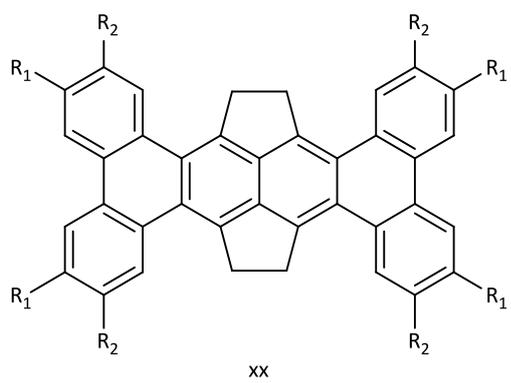
86



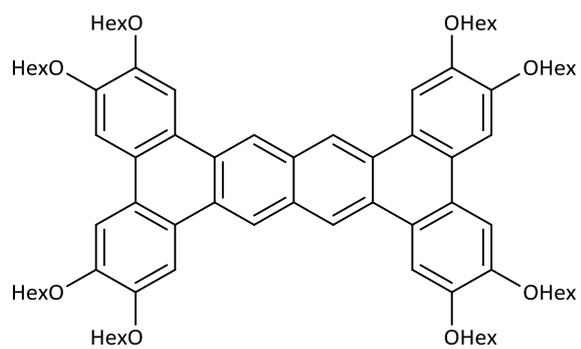
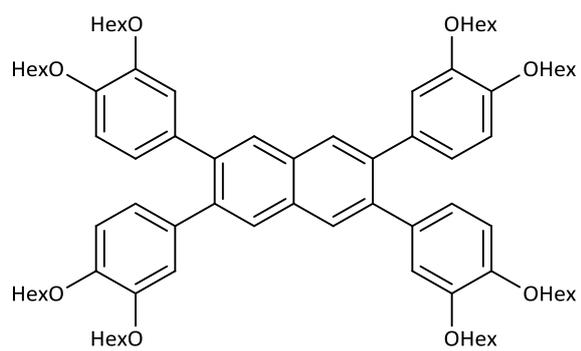
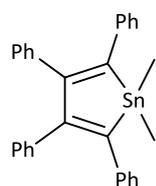
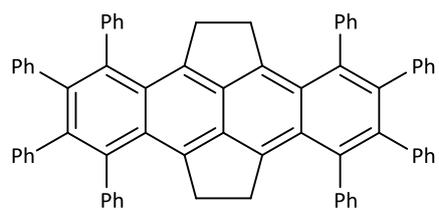
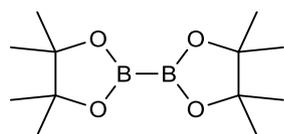
87

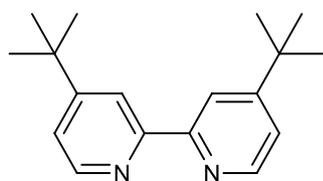


88



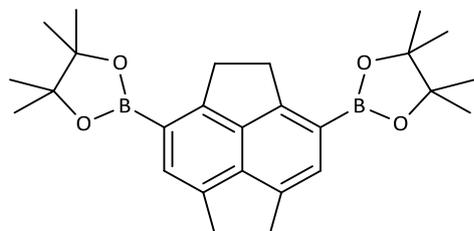
89

**90****91****92****93****94**

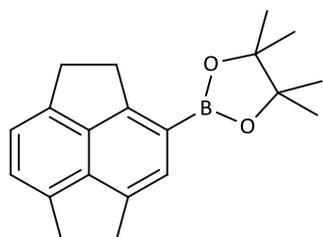


dtbpy

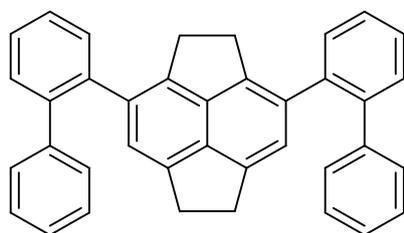
95



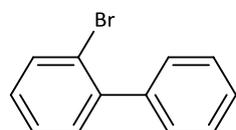
96



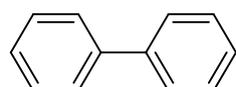
97



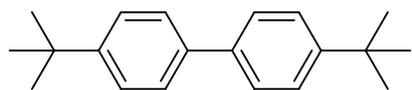
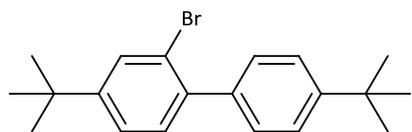
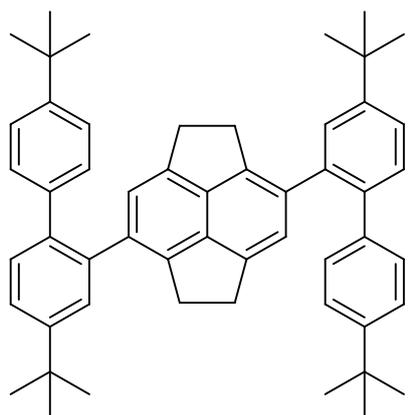
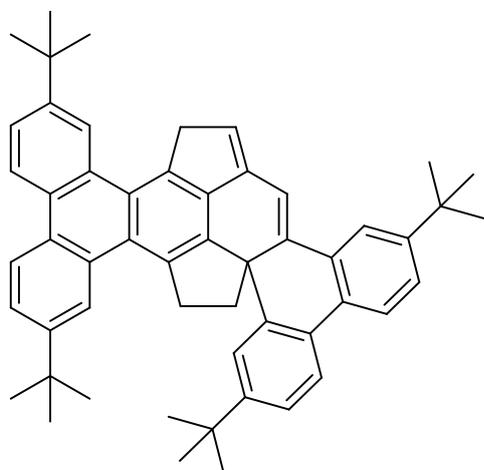
98

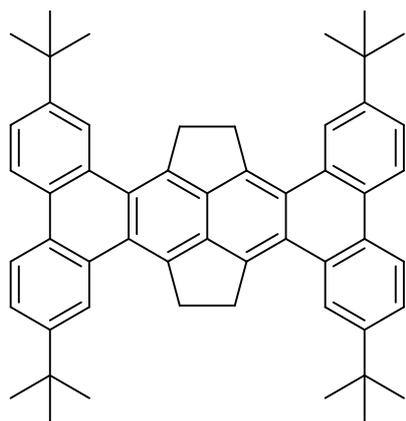


99

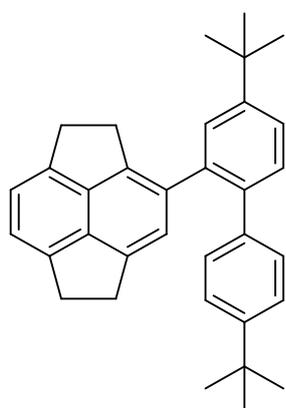


100

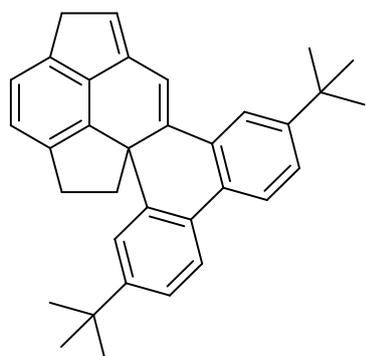
**101****102****103****104**



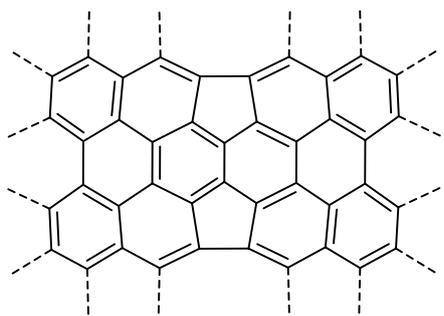
105



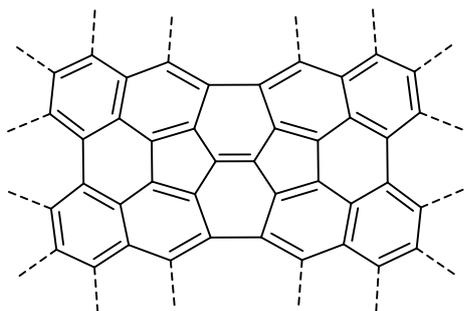
106



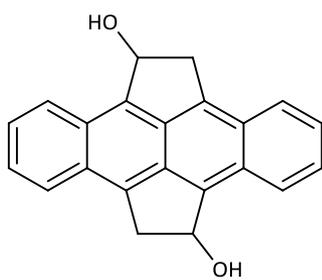
107



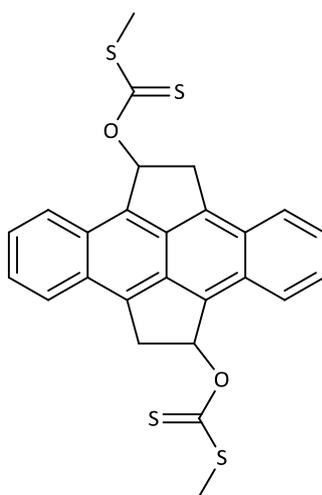
108



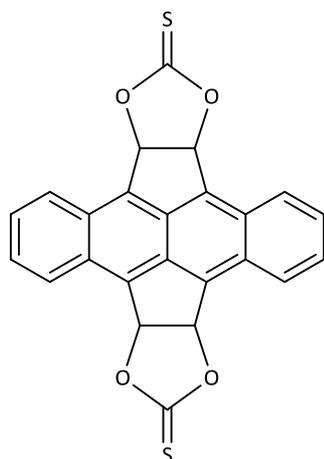
109



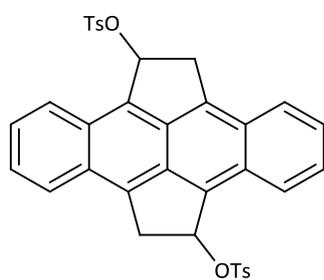
110



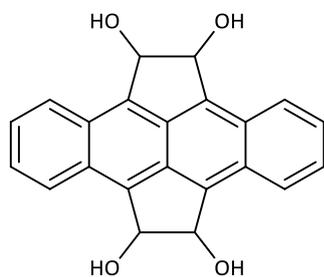
111



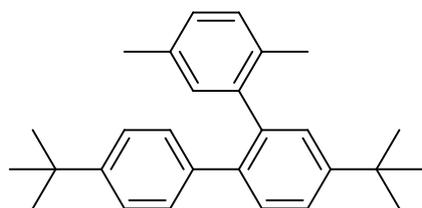
**112**



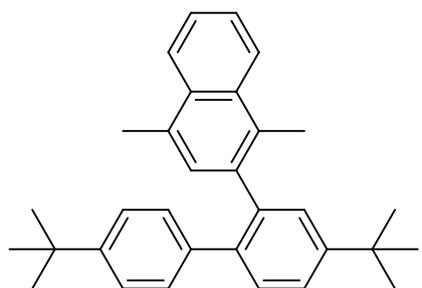
**113**



**114**

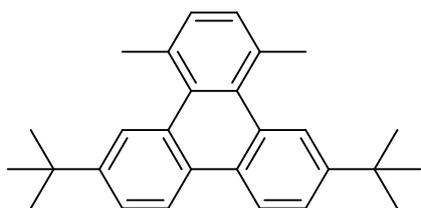


**115**

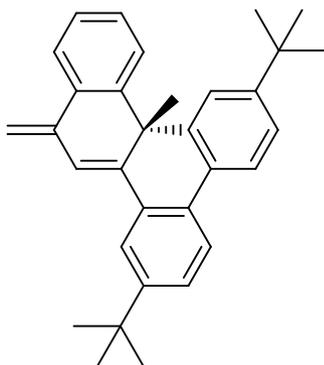


224

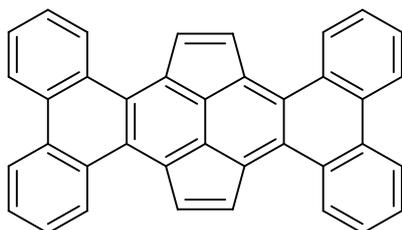
116



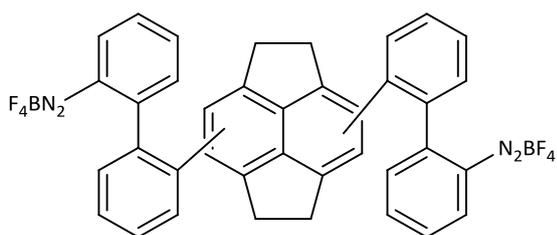
117



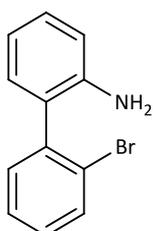
118



119

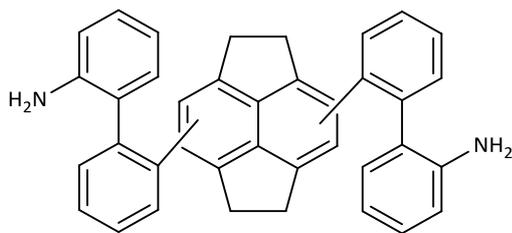
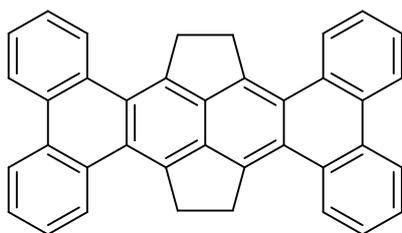


120



121



**122****123**

---

<sup>1</sup> E. Osawa, *Kagaku* **1970**, *25*, 854.

<sup>2</sup> H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.

<sup>3</sup> A. Globus, D. Baily, J. Han, R. Jaffe, C. Levot, R. Merkle, D. Srivastava, *J. Brit. Interplan. Soc.* **1998**, *51*, 145-152.

<sup>4</sup> M. Koch, F. Ample, C. Joachim, L. Grill, *Nature Nanotech* **2012**, *7*, 713-717.

<sup>5</sup> M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, *339*, 535-539.

<sup>6</sup> H. Y. Mao, S. Laurent, W. Chen, O. Akhavan, M. Imani, A. A. Ashkarran, M. Mahmoudi, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3407-3424.

<sup>7</sup> T. D. Anthopoulos, D. M. de Leeuw, E. Cantatore, P. van't Hof, J. Alma, J. C. Hummelen, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 054504.

<sup>8</sup> D. E. Nikov, I. A. Young, *arXiv:1302.0244*, **2013**.

<sup>9</sup> M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132-145.

- 
- <sup>10</sup> V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6156-6214.
- <sup>11</sup> Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2329-2339.
- <sup>12</sup> L. T. Scott, E. A. Jackson, Q. Zhang, B. D. Steinberg, M. Bancu, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 107-110.
- <sup>13</sup> J. R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, I. Shorubalko, A. Mueller, M. Jansen, K. Amsharov, P. Ruffieux, R. Fasel, *Nature* **2014**, *512*, 61-64.
- <sup>14</sup> K. Müllen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6531-6541.
- <sup>15</sup> Y. Fogel, L. Zhi, A. Pouhanipour, D. Andrienko, H. J. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6878-6884.
- <sup>16</sup> L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472-1484.
- <sup>17</sup> M. Treier, C. A. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, *Nature. Chem.* **2011**, *3*, 61-67.
- <sup>18</sup> L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640-7654.
- <sup>19</sup> L. D. Carr, M. T. Lusk, *Nature Nanotech.* **2010**, *5*, 326-329.
- <sup>20</sup> Y. Kirchwehm, Dissertation „Untersuchungen zur Synthese aromatisch anellierter Triquinacene“, Würzburg 2013.
- <sup>21</sup> J. Kotakoski, C. Mangler, J. C. Meyer, *Nature Commun.* **2014**, *5*, 3991.
- <sup>22</sup> A. J. Stone, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 501-503.
- <sup>23</sup> J. Song, H. Jiang, D.-L. Shi, X.-Q. Feng, Y. Huang, M.-F. Yu, K.-C. Hwang, *Int. J. Mech. Sci.* **2006**, *48*, 1464-1470.
- <sup>24</sup> G. J. Dienes, *J. Appl. Phys.* **1952**, *23*, 1194-1200.
- <sup>25</sup> M. Monthieux, J.-C. Charlier, *Carbon* **2014**, *75*, 1-4.
- <sup>26</sup> A. G. Anderson Jr., L. G. Kao, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3589.

- <sup>27</sup> A. G. Anderson Jr., E. D. Daus, L. G. Kao, J. F. Wang, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2961-2965.
- <sup>28</sup> L. T. Scott, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 291-300.
- <sup>29</sup> V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4868-4884.
- <sup>30</sup> J. M. Hawkins, M. Nambu, A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7642-7645.
- <sup>31</sup> P. W. Dunk, N. K. Kaiser, C. L. Hendrickson, J. P. Quinn, C. P. Ewels, Y. Nakanishi, Y. Sasaki, H. Shinohara, A. G. Marschall, H. W. Kroto, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 855.
- <sup>32</sup> R. W. Alder, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2490-2494.
- <sup>33</sup> M. R. Nimlos, J. Filley, J. T. McKinnon, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9896-9903.
- <sup>34</sup> Z. Slania, F. Uhlik, L. Adamowicz, S.-L. Lee, *J. Quant. Chem.* **2004**, *99*, 634-639.
- <sup>35</sup> A. J. M. Nascimento, R. W. Nunes, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 435707.
- <sup>36</sup> M. Kabir, S. Mukherjee, T. Saha-Dasgupta, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 205404.
- <sup>37</sup> W. I. Choi, G. Kim, S. Han, J. Ihm, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 113406.
- <sup>38</sup> I. N. Ioffe, A. A. Gorynkov, N. B. Tamm, L. N. Sidorov, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5904-5907.
- <sup>39</sup> I. N. Ioffe, O. N. Mazaleva, L. N. Sidorov, S. Yang, T. Wei, E. Kemnitz, S. I. Troyanov, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11226-11228.
- <sup>40</sup> H. Zheng, J. Li, X. Zhao, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14281-14287.
- <sup>41</sup> J.-Y. Yi, J. Bernholc, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *403*, 359-362.
- <sup>42</sup> S. Marković, S. Stanković, S. Radenković, I. Gutman, *Monatsh. Chem.* **2009**, *140*, 153-156.
- <sup>43</sup> A. T. Balaban, T. G. Schmalz, H. Zhu, D. J. Klein, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1996**, *363*, 291-301.
- <sup>44</sup> S. Maruyama, Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 343-349.

- 
- <sup>45</sup> J. Kotakoski, J. C. Meyer, S. Kurasch, D. Santos-Cottin, U. Kaiser, A. V. Krasheninnikov, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245420.
- <sup>46</sup> J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, M. Batzill, *Nature Nanotech.* **2010**, *5*, 326-329.
- <sup>47</sup> M. Solà, *Front. Chem.* **2013**, *1*, 22.
- <sup>48</sup> K. C. Majumdar, S. Samanta, B. Sinha, *Synthesis* **2012**, *44*, 817-847.
- <sup>49</sup> M. Smet, R. Shukla, L. Fülöp, W. Dehaen, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *12*, 2769-2773.
- <sup>50</sup> M. Smet, J. Van Dijk, W. Dehaen, *Synlett* **1999**, *4*, 495-497.
- <sup>51</sup> J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3199-3246.
- <sup>52</sup> A. Sy, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 7-9.
- <sup>53</sup> J. Lu, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. M. Kraml, S. Bernhard, N. Byrne, L. R. Kim, R. A. Pascal Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17043-17050.
- <sup>54</sup> N. Dost, K. van Nes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1951**, *70*, 403-411.
- <sup>55</sup> A. G. Anderson, R. H. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2274-2278.
- <sup>56</sup> L. A. Carpino, S. Gowecke, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2824-2830.
- <sup>57</sup> R. Barattin, A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *7*, 1022-1026.
- <sup>58</sup> B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart, D. Brittelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 737-745.
- <sup>59</sup> N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- <sup>60</sup> M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900-9930.
- <sup>61</sup> G. Schaden, *J. Org. Chem.* **1983**, *29*, 5358-5386.
- <sup>62</sup> L. W. Jenneskens, M. Sarobe, J. W. Zwikker, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 219-224.

- <sup>63</sup> J. C. Olde Boerrigter, P. P. J. Mulder, A. van der Gen, G. R. Mohn, J. Cornelisse, J. Lugtenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, *108*, 79-80.
- <sup>64</sup> H. J. Richter, F. B. Stocker, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 366-367.
- <sup>65</sup> B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *71*, 918-923.
- <sup>66</sup> R. Sangaih, A. Gold, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3205-3211.
- <sup>67</sup> R. N. Zolotarv, V. V. Razin, *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 1139-1143.
- <sup>68</sup> V. Gonnot, C. Antheaume, M. Nicolas, C. Mioskowski, R. Baati, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6205-6210.
- <sup>69</sup> C. J. Adams, M. J. Earle, G. Roberts, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **1998**, 2097-2098.
- <sup>70</sup> E. Fischer, A. Speiter, *Chem. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*: 3252-3258.
- <sup>71</sup> Y. S. Gyoung, S. H. Ko, N. M. Yoon, *J. Korean. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 296-298.
- <sup>72</sup> W. D. Neudorff, D. Lentz, M. Anibarro, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2745-2757.
- <sup>73</sup> W. D. Neudorff, Dissertation „Arbeiten zu Synthese und Eigenschaften gürtelförmiger Fluoranthene“, FU Berlin, **2002**.
- <sup>74</sup> J. Auerswald, B. Engels, I. Fischer, T. Gerbich, J. Herterich, A. Krueger, M. Lang, H.-C. Schmitt, C. Schon, C. Walter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8151-8161.
- <sup>75</sup> L. A. Paquette, “The Ramberg-Bäcklund Rearrangement.”, *Organic Reactions* **2005**, *25 (1)*, 1-71.
- <sup>76</sup> R. G. Harvey, L. Nazareno, H. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2376-2378.
- <sup>77</sup> S. F. Birch, R. A. Dean, E. V. Whitehead, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1449-1463.
- <sup>78</sup> S. Malashikhin N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12846-12847.
- <sup>79</sup> B. D. Lenihan, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2086-2093.
- <sup>80</sup> E. Vilsmaier, W. Sprüngel, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *747*, 151-157.

- 
- <sup>81</sup> C. Y. Meyers, A. M. Malte, W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7510-7512.
- <sup>82</sup> T.-L. Chan, S. Fong, T.-O. Man, C.-D. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1771-1772.
- <sup>83</sup> T. J. Seiders, E. L. Elliott, G. H. Grube, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7804-7813.
- <sup>84</sup> A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6323-6324.
- <sup>85</sup> J. Laduranty, L. Lepage, Y. Lepage, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1161-1167.
- <sup>86</sup> C. Lütke Eversloh, Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12756-12762.
- <sup>87</sup> K. N. Plunkett, *Synthesis* **2013**, *24*, 898-902.
- <sup>88</sup> Y. E. Gerasimenko, *J. Org. Chem. USSR* **1980**, *16*, 1651-1657.
- <sup>89</sup> Ch. Weizmann, L. Haskelberg, T. Berlin, *J. Chem. Soc.* **1939**, 398-401.
- <sup>90</sup> V. Dimitrov, K. Kostova, M. Genov, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6787-6790.
- <sup>91</sup> J. A. Dodge, J. D. Bain, A. R. Chamberlin, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4190-4198.
- <sup>92</sup> I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274-16286.
- <sup>93</sup> J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.
- <sup>94</sup> D. P. Lydon, L. Porrès, A. Beeby, T. B. Marder, P. J. Low, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 972-976.
- <sup>95</sup> A. F. Littke, G. C. Fu, *Org. Syn.* **2005**, *81*, 63-76 oder *Org. Syn.* **2009 Coll. Vol. 11**, 373-383.
- <sup>96</sup> T. Ghosh, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5073-5085.
- <sup>97</sup> K. Ghosh, U. R. Ghatak, *J. Indian. Inst. Sci.* **2001**, *81*, 239-264.
- <sup>98</sup> D. L. J. Clive, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1192-1198.

- <sup>99</sup> S. W. Thomas III, T. M. Long, B. D. Pate, S. R. Kline, E. L. Thomas, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17976–17977.
- <sup>100</sup> A.-S. Castanet, F. Colobert, P.-E. Broutin, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5047-5048.
- <sup>101</sup> W. Gottardi, *Monatsh. Chem.* **1969**, *100*, 42-50.
- <sup>102</sup> C. Röger, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8070-8075.
- <sup>103</sup> H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum*, Wiley-VCH, Berlin, **2000**, *21. Auflage*, 369-372.
- <sup>104</sup> J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4836-4841.
- <sup>105</sup> M. Becker, K. Voss, A. Villinger, A. Schulz, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 643-649.
- <sup>106</sup> M. Kodomari, H. Satoh, S. Yoshitomi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2093-2094.
- <sup>107</sup> P. F. Schatz, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 267.
- <sup>108</sup> C. S. LeHoullier, G. W. Gribble, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2364-2366.
- <sup>109</sup> G. W. Gribble, R. W. Allen, P. S. Anderson, M. E. Christy, C. D. Colton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *41*, 3673-3676.
- <sup>110</sup> W.-X. Niu, E.-Q. Yang, Z.-F. Shi, X.-P. Cao, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1422-1434.
- <sup>111</sup> P. r. Ashton, G. R. Brown, D. R. Smith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetraherdon Lett.* **1993**, *34*, 8337-8340.
- <sup>112</sup> K. Shahlai, S. O. Acquaah, H. Hart, *Org. Synth.* **2004**, *Coll. Vol. 10*, 678-682; *Org. Synth.* **1998**, *Ann. Vol. 75*, 201-205.
- <sup>113</sup> H. N. C. Wong, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 145–152.
- <sup>114</sup> Eine Puplikation der gesamten Ergebnisse ist in Vorbereitung.
- <sup>115</sup> P. Constantinidis, M. Lang, J. Herterich, I. Fischer, J. Auerswald, A. Krueger, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2915-2921.

- <sup>116</sup> F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
- <sup>117</sup> T.-S. Ahn, R. Al-Kaysi, A. M. Müller, K. M. Wentz, C. J. Bardeen, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 86105.
- <sup>118</sup> C. Kitamura, *Chem. Rec.* **2012**, *12*, 506-514.
- <sup>119</sup> J. J. Burdett, A. M. Müller, D. Gosztola, C. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 144506.
- <sup>120</sup> P. P. Fu, R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 317-361.
- <sup>121</sup> E. A. Braude, A. G. Brook, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3569-3574.
- <sup>122</sup> H. Lee, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4587-4589.
- <sup>123</sup> E. J. Corey, R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2677-2678.
- <sup>124</sup> N. Narender, P. Srinivasu, S. J. Kulkarni, K. V. Raghavan, *Synth. Comm.* **2002**, *32*, 2319-2324.
- <sup>125</sup> Oxone®: Ist ein Salz mit der Zusammensetzung  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  und Handelsname der Firma *DuPont*
- <sup>126</sup> H. Suzuki, *Org. Synth.* **1988**, Coll. Vol. 6, 700-703; *Org. Synth.* **1971**, Ann. Vol. 51, 94-97.
- <sup>127</sup> Reaktion wegen eingeschränkter Verwendbarkeit der Substanzen nur mit Tetrabrompyracen (**19**) durchgeführt.
- <sup>128</sup> B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gotari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279-2288.
- <sup>129</sup> L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4748-4760.
- <sup>130</sup> C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Müller, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424-1429

- <sup>131</sup> T.-A. Chen, R.-S. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8023-8027.
- <sup>132</sup> K. Mochida, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10716-10719.
- <sup>133</sup> S. R. Taylor, A. T. Ung, S. G. Pyne, B. W. Skelton, A. H. White, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11377-11385.
- <sup>134</sup> F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React.* **1984**, *30*, 1-456.
- <sup>135</sup> F. B. Mallory, C. S. Wood, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1973**, *5*, 952-956.
- <sup>136</sup> C. Kitamura, T. Kato, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2014**, JP 2014005220.
- <sup>137</sup> M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1607-1610
- <sup>138</sup> J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379-385.
- <sup>139</sup> I. Nagao, M. Shimizui, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7709-7712.
- <sup>140</sup> T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaoura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391.
- <sup>141</sup> T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508-7510.
- <sup>142</sup> M. N. Eliseeva, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15169-15172.
- <sup>143</sup> D. Horne, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 246.
- <sup>144</sup> M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.* **1979**, *17*, 3037-3041.
- <sup>145</sup> Alle Berechnungen werden gesondert publiziert.
- <sup>146</sup> J. Cason, *Org. Synth.* **1955**, *Coll. Vol. 3*, 3-4; *Org. Synth.* **1941**, *21*, 1-2.
- <sup>147</sup> M. Tesmer, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *5*, 1183-1188.
- <sup>148</sup> E. J. Corey, R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2677-2678.
- <sup>149</sup> R. Pschorr, *Chem. Ber.* **1896**, *29*, 496-501.
- <sup>150</sup> F. W. Wassmundt, W. F. Kiesman, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 196-201.
- <sup>151</sup> J. G. Taylor, A. V. Moro, C. R. D. Correia, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *8*, 1403-1428.

---

<sup>152</sup> G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.

<sup>153</sup> Die Verbindung weist einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung und Bildung von Ruß auf. Es wurde zusätzlich die exakte Masse des Moleküls bestimmt und per <sup>1</sup>H-NMR ein Reinheitsnachweis geführt. Das Spektrum befindet sich im Anhang.

<sup>154</sup> Durch Umkristallisieren fällt die Ausbeute stark ab auf ca. 30%

<sup>155</sup> Keine Angabe in der Originalliteratur<sup>[58]</sup>

<sup>156</sup> B. Freiermuth, S. Gerber, A. Riesen, J. Wirz, M. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 738-744.

<sup>157</sup> Charakterisiert wurde das Rohprodukt das noch Spuren des Trihalogens enthält (ca. 95%)

<sup>158</sup> Spuren des Tribromopyracens **64** nicht entfernbar.

<sup>159</sup> Ausbeute und Charakterisierung des syn/anti-Gemisches. Eine Unterscheidung der Isomeren war durch Peaküberlappung in den NMR-Spektren und mangels NOE-Effekt im syn-Isomer nicht möglich. Ein Isomer dominiert aber mit ca. 5:1.

<sup>160</sup> Aufgrund der geringen Löslichkeit in gängigen NMR-Lösungsmitteln konnten nicht alle erwarteten Signale beobachtet werden.

<sup>161</sup> E. Yagodkin, Y. Xia, V. Kalihari, D. Frisbie, C. J. Douglas, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16544-16548.

<sup>162</sup> Spuren des Trisiodopyracens **76** nicht entfernbar.

<sup>163</sup> Die Überschreitung des Maximal möglichen Wertes von 100% liegt im Rahmen der Messgenauigkeit des Gerätes zur Bestimmung der Elementaren Zusammensetzung. S. Timmroth, Persönliche Mitteilung, Würzburg 2014.

<sup>164</sup> K. G. Thakur, G. Sekar, *Synthesis* **2009**, *16*, 2785-2789.

<sup>165</sup> R. Nishio, M. Sugiura, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 983-995.

<sup>166</sup> Die Substanz wurde freundlicherweise von C. Hörl (AK Braunschweig, Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg) zur Verfügung gestellt.