

Über die Reaktivität Großer Acene

—

In Lösung, in Matrix und unter sauer-oxidativen Bedingungen

Dissertation

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

vorgelegt von
Ralf Einholz
aus Timișoara/Rumänien

Tübingen
2016

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

Tag der mündlichen Qualifikation: 28.04.2016

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Holger F. Bettinger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Bernd Speiser

Für alle
schrägen Figuren,
die mein Leben bereichern

Dankesworte

Ich möchte hier allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben meinen Dank aussprechen!

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Prof. Dr. Holger F. Bettinger herzlichst bedanken, dass er es ermöglicht hat diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Die Diskussionen und sein Ideenreichtum waren stets eine Inspiration. Besonders zu schätzen weiß ich die Freiheit die er mir immer gelassen hatte, auch kleine Projekte abseits des eigentlichen Themas nach meinen eigenen Vorstellungen zu bearbeiten.

Weiterhin gilt mein Dank auch Prof. Dr. Bernd Speiser für hilfreichen Diskussionen und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke außerdem allen derzeitigen und früheren Mitarbeitern des Arbeitskreises Bettinger, für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre und Danke auch, dass sie mich mit allen meinen Macken und Launen die letzten fünf Jahre ertragen haben. Ich hatte immer den Eindruck in und mit einem guten Team zu arbeiten. Ein besonderer Dank gilt hier Matthias Krieg (geb. Müller) für zahlreiche Diskussionen über chemisches und nichtchemisches bis zum Sonnenaufgang, danke für die Hilfestellungen, Anregungen, für seine Freundschaft. Danke auch an Rafael für viele hilfreichen Tipps bei meinen Synthesen und für viele schlechte Witze.

Danke an Frau Dr. Dorothee Wistuba und Herrn Dr. Peter Haiss für das Messen der Massenspektren, die hilfreichen Diskussionen und ihr Engagement welches es letztendlich manchmal doch möglich gemacht haben, das unmögliche nachzuweisen.

Besonderer Dank gilt der Firma Bruker für das Messen der hoch-

aufgelösten Massenspektren auf Aluminiumfolie.

Danke an Paul Schuler für die Messung der ESR-Spektren, der Hochfeld-NMR-Spektren und für seine freundliche und hilfsbereite Art.

Simon Schundelmeier danke ich dafür, dass er sich die Zeit genommen hat meine elektrochemischen Fragen zu beantworten und bereit war Elektrochemie unter höchst ungewöhnlichen Bedingungen auszuprobieren. Schade, dass der Spaß für mich nun aufhören muss.

Ich danke auch allen meinen Praktikanten, Bachelorstudenten und Hiwis: Tatjana, Kathrin, Anniki, Sebastian, Peter, Marius, Konstantin, Fatima, Philipp, Marie und Marc. Sie haben einen nicht unwesentlichen Teil der Synthesen für diese Arbeit durchgeführt.

Danke den (ehemaligen) Mitarbeitern des Arbeitskreises Chassé. Mit euch war immer Spaß und Unsinn angesagt und meistens auch ein wenig Wissenschaft.

Danke an das grüne Nilpferd, dass es mich immer begleitet hat und mich stets für Forschung begeistert.

Danke an Sabine, Nora, Thomas, Peter und an meine Mutter für das Korrekturlesen dieser Arbeit, sie haben versucht auch das letzte fehlende Komma zu finden.

Ich Danke meinen Eltern für ihre immerwährende Unterstützung, ohne sie wäre all das hier nie möglich gewesen.

Zu guter Letzt danke ich all meinen Freunden, die das Leben lebenswert machen und meiner Frau Nora, für ihre schier unendliche Geduld und den Rückhalt, vor allem während des letzten Jahres.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-------------|
| Abbildungsverzeichnis | V |
| Verzeichnis der Schemata | XI |
| Tabellenverzeichnis | XVII |
| Eine Einführung in diese Arbeit | 1 |
| 1 Konzepte und Grundlagen | 5 |
| 1.1 Ein kurzer historischer Abriss über Acene | 5 |
| 1.2 Das Clar-Sextett | 9 |
| 1.3 Elektronische Leitfähigkeit der Acene | 11 |
| 1.4 Zu den optischen Spektren der Acene | 13 |
| 1.5 Diels-Alder-Reaktivität | 14 |
| 1.6 Reaktion der Acene mit Sauerstoff | 16 |
| 1.7 Photochemie der Acene | 20 |
| 1.8 Acen-Dimere | 22 |
| 1.9 Arenium-Ionen und Wheland-Komplexe | 24 |
| 1.10 Starke Säuren und Supersäuren | 27 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2 | Synthesestrategien für große Acene | 35 |
| 2.1 | Pentacen | 36 |
| 2.2 | Hexacen | 41 |
| 2.3 | Heptacen | 44 |
| 3 | Acene in Lösung | 49 |
| 3.1 | Clars und Marschalks Heptacen | 50 |
| 3.2 | Acene aus Acenchinonen | 60 |
| 3.3 | Acene aus ihren verbrückten α -Diketonen 15, 16 und 17 | 79 |
| 3.4 | Zusammenfassung und Stellungnahme | 102 |
| 4 | Acene unter kryogenen Bedingungen | 107 |
| 4.1 | Matrixisolation – eine kurze Einführung | 109 |
| 4.2 | 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen (19) im organischen Glas . | 114 |
| 4.3 | Hexacen im organischen Glas | 115 |
| 4.4 | Heptacen im organischen Glas | 119 |
| 4.5 | Heptacen in Argonmatrix | 125 |
| 4.6 | Ein Hinweis auf Heptacen bei Normalbedingungen? . | 130 |
| 4.7 | Zusammenfassung und Ausblick | 134 |
| 5 | Dikationen und Radikalkationen großer Acene | 137 |
| 5.1 | Die Dikationen der Acene | 140 |
| 5.2 | Dikationen großer Acene aus Dihydrodihydroxyacenen | 146 |
| 5.3 | Die Radikalkationen der Acene | 154 |
| 5.4 | Mechanismus der Radikalkationen- und Dikationen- bildung | 174 |
| 5.5 | Zusammenfassung und Ausblick | 187 |
| 6 | Abschließende Betrachtungen und Ausblick | 191 |

| | |
|---|----------------|
| 7 Experimenteller Teil | 197 |
| 7.1 Große Acene nach Clar und Marschalk | 197 |
| 7.2 Synthese der Chinone höherer Acene | 200 |
| 7.3 Reduktion der Acenchinone | 210 |
| 7.4 Aufbau der Heptacen-Photovorstufe | 225 |
| 7.5 Photovorläufer des Pentacen und Tetrafluorpentacen . | 242 |
| 7.6 Aufbau der Hexacen-Photovorstufe | 245 |
| 7.7 Photochemie in Lösung | 249 |
| 7.8 Photochemie in organischen Gläsern | 251 |
| 7.9 Radikalkationen und Dikationen von 3, 4, 5, 6, 7 und 19 | 253 |
| Literaturverzeichnis | 259 |
| A Spektrenanhang | 281 |
| A.1 UV/Vis-Spektren | 281 |
| A.2 NMR- und IR-Spektren | 286 |
| A.3 Massenspektren | 301 |
| B Weitere Synthesen | 313 |
| Publikationen, Tagungen, Lebenslauf | 315 |
| Publikationen | 315 |
| Konferenzteilnahmen / Posterbeiträge | 316 |
| Lebenslauf | 317 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 0.1 | Heptacen, das wichtigste und somit tragende Molekül dieser Arbeit. Ebenfalls veranschaulicht, die Nummerierung der Ringe und Kohlenstoffatome im Heptacen | 2 |
| 1.1 | AFM-Bilder von Tetrafluorpentacen einer 120 Å dicken Schicht auf einer Au(111)-Oberfläche. | 12 |
| 1.2 | α -, β - und p-Banden von Anthracen, Tetracen und Pentacen | 14 |
| 1.3 | Elektronendichteverteilung im Heptacen | 16 |
| 1.4 | UV/Vis-Spektren der Radikalanionen und Radikalkationen von Anthracen 3 und Tetracen 4 | 26 |
| 2.1 | Die verbrückten α -Diketone 15 , 16 , 17 und 18 | 35 |
| 3.1 | ^{13}C -NMR CP-MAS des Produktes aus der modifizierten MPV-Reduktion von 27 | 70 |
| 3.2 | Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum der Dimermischung 14 | 73 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.3 | Veranschaulichung der unterschiedlichen Chromophore in Diheptacen 14b | 76 |
| 3.4 | Absorptionsspektren von 14 , 66a und 66b in Trichlorbenzol im Vergleich | 77 |
| 3.5 | Die verbrückten α -Diketone 15 , 16 und 17 | 79 |
| 3.6 | Belichtung des α -Diketons 17 in mit O ₂ gesättigtem <i>o</i> -Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei Zimmertemperatur | 82 |
| 3.7 | Belichtung des α -Diketons 17 in mit O ₂ gesättigtem <i>o</i> -Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei 95 °C | 82 |
| 3.8 | UV/Vis-Spektrum des Photoproduktes aus der Belichtung des α -Diketons 17 in Gegenwart von Sauerstoff, gemessen in <i>o</i> -Dichlorbenzol | 85 |
| 3.9 | EI-Massenspektrum des Photoproduktes der Belichtung von 17 in Gegenwart von Sauerstoff | 89 |
| 3.10 | Belichtung des α -Diketons 17 in <i>o</i> -Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei Zimmertemperatur unter Argonatmosphäre | 92 |
| 3.11 | Belichtung des α -Diketons 17 in <i>o</i> -Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei 95 °C unter Argonatmosphäre | 92 |
| 3.12 | Belichtung des α -Diketons 15 in <i>o</i> -Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei 95 °C unter Argonatmosphäre | 95 |
| 3.13 | UV/Vis-Spektrum des Photoprodukts 14 in <i>o</i> -Dichlorbenzol. | 97 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.14 | Festkörper CP-MAS ^{13}C -NMR-Spektrum des Produk- tes 14 aus der Photolyse von 17 | 98 |
| 3.15 | Belichtung des α -Diketons 16 in entgastem Benzol mit einer Wellenlänge von 435–450 nm bei Zimmertempe- ratur | 100 |
| 3.16 | UV/Vis-Spektrum des thermischen Produktes im Ver- gleich mit dem Photoprodukt 14 in DMC. | 104 |
| 4.1 | Prinzip der Matrixisolation: Das starre Wirtsgitter um- schließt reaktive Moleküle | 109 |
| 4.2 | Schematische Schnittzeichnung des Oxford-Kryostaten | 111 |
| 4.3 | Schematische Schnittzeichnung des Matrix-Isolations- Probenkopfes | 113 |
| 4.4 | Photolyse von 18 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 420$ – 500 nm bei 97 K in EPA | 114 |
| 4.5 | Photolyse von 16 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 420$ – 630 nm bei 97 K in 2-Methyl-THF | 115 |
| 4.6 | Langsames Erwärmen von Hexacen (6) in 2-Methyl- THF-Glases von 97 K auf Zimmertemperatur | 116 |
| 4.7 | Langsames Erwärmen von Hexacen (6) in 2-Methyl- THF-Glas von 97 K auf Zimmertemperatur | 118 |
| 4.8 | Photolyse von 17 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 420$ – 630 nm bei 97 K in 2-Methyl-THF | 119 |
| 4.9 | Photolyse von 17 in EPA-Glas mit Licht der Wellen- länge $\lambda = 420$ –630 nm bei 97 K und anschließendes Er- wärmen auf 117 K | 121 |
| 4.10 | Ausschnitt des UV/Vis-Spektrums von 7 in EPA-Glas bei 97 K und anschließendem Erwärmen auf zunächst 117 K dann 127 K und schließlich auf 137 K | 121 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.11 | Photolyse von 17 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 420\text{--}630$ nm bei 97K in EPA. Zunächst entsteht 7 welches bei längerer Bestrahlung zum Dimerisieren neigt . . . | 124 |
| 4.12 | Das von Scheibe und Jelly untersuchte 1,1'-Diethyl-2,2'-cyaninchlorid (85) | 126 |
| 4.13 | Vergleich der UV/Vis-Spektren von Heptacen (7) aus der Photolyse des α -Diketons 17 und aus thermischer Spaltung von 14 in Argon bei 30K | 127 |
| 4.14 | Abfangen von Heptascen (7) in Argon bei 30K | 129 |
| 4.15 | UV/Vis-Spektren der Sublimation von Heptascen (7) aus der thermischen Spaltung der Dimermischung 14 auf ein kaltes Saphirfenster bei 16K und anschließendes Erwärmen auf 77K | 131 |
| 4.16 | UV/Vis-Spektren von langsamen Erwärmen von Heptacen (7) auf einem Saphirfenster von 16K auf Zimmertemperatur | 132 |
| 4.17 | Sublimate aus der thermischen Spaltung von Diheptacen (14) auf Alufolie. A und B waren an unterschiedlichen Positionen angebracht | 133 |
| 5.1 | HOMO-LUMO-Abstände der Acendikationen in rauchender Schwefelsäure aus eigenen Messungen | 141 |
| 5.2 | UV/Vis-NIR-Spektrum der Acendikationen von Tetracen bis Heptacen in rauchender Schwefelsäure | 141 |
| 5.3 | ^1H -NMR-Spektren von A: 5⁺⁺ , B: 6⁺⁺ , C: 7⁺⁺ und D: 19⁺⁺ in D_2SO_4 . Es werden jeweils nur die relevanten Ausschnitte gezeigt | 147 |
| 5.4 | Vis-NIR-Spektrum der Dikationen 5⁺⁺ und 19⁺⁺ in Oleum | 148 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.5 | SOMO–1 → SOMO Übergänge der Acen-Radikalkationen in Lösung und in kryogenen Edelgasmatrices. . | 155 |
| 5.6 | ESR-Spektren von $4^{\bullet+}$ | 160 |
| 5.7 | UV/Vis-Spektrum von Pentacen gelöst in 80%iger Schwefelsäure verfolgt über einen Zeitraum von 60 Minuten. . | 163 |
| 5.8 | Pentacen in 80%iger Schwefelsäure. Auftragung der Intensitäten gegen die Zeit | 163 |
| 5.9 | Vis-NIR-Spektrum der Radikalkationen $5^{\bullet+}$ und $19^{\bullet+}$ jeweils in 2M Methansulfonsäure/Nitrobenzol-Lösung | 164 |
| 5.10 | ESR-Spektren von $5^{\bullet+}$ | 166 |
| 5.11 | ESR-Spektren von $19^{\bullet+}$ | 167 |
| 5.12 | UV/Vis-Spektrum von Hexacen gelöst in destillierter Methansulfonsäure bei einer Temperatur von 40 °C . . | 170 |
| 5.13 | ESR-Spektren von $6^{\bullet+}$ | 172 |
| 7.1 | Verwendeter Aufbau für Photoexperimente in Lösung | 249 |

Verzeichnis der Schemata

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Erste Pentacensynthese nach Clar und John | 6 |
| 1.2 | Photolytische Umsetzung des α -Diketons 16 zu Hexacen, welches unter diesen Bedingungen in Lösung spontan zum Dimerisieren neigt | 7 |
| 1.3 | Benz-1,2-hexacen (21) aus Clars 32 | 8 |
| 1.4 | Diels-Alder-Reaktion zwischen Anthracen und Maleinsäureanhydrid | 15 |
| 1.5 | Bildung von Singulett- und Triplett-Sauerstoff aus den Endoperoxiden 38a und 38b beim Erwärmen in Dioxan | 17 |
| 1.6 | Übersicht über die Produkte die nach Rigaudy <i>et al.</i> beim Erhitzen des Endoperoxids 39 entstehen können | 18 |
| 1.7 | Mögliche Reaktionsprodukte nach Erhitzen des Endoperoxids 45 | 18 |
| 1.8 | Photooxygenierung von 20 zu den beiden möglichen Endoperoxiden 48a und 48b | 20 |
| 1.9 | Mechanismus der photochemischen Dimerisierung von Acenen am Beispiel von Anthracen | 21 |

| | | |
|------|--|----|
| 1.10 | Schema der Photodimerisierung und -dimerenspaltung nach Bendig | 21 |
| 1.11 | Photolytische Dimerisierung von Anthracen (3) zu Di-anthracen 10 und seine thermische Rückreaktion . . . | 22 |
| 1.12 | Die beiden möglichen Tetracen-Dimere 11a und 11b . | 24 |
| 1.13 | Die beiden möglichen Pentacen-Dimere 12a und 12b . | 24 |
| 1.14 | Das Benzonium- (1H^+) und Naphthaleniumion (2H^+) . | 27 |
| 2.1 | Erste erfolgreiche Pentacensynthese nach E. Clar und Fr. John | 36 |
| 2.2 | Pentacensynthese nach Bailey und Madoff | 37 |
| 2.3 | Rieds und Anthöfers 6,13-Pentacenchinon (25) das anschließend nach Brückner <i>et al.</i> zu Pentacen umgesetzt wird | 37 |
| 2.4 | Beispiele für die Verwendung der Strating-Zwanenburg-Reaktion bei der Synthese von (substituierten) Pentacenen | 39 |
| 2.5 | Umsetzung der Ethenopentacene 52 , 53 und 54 nach Bula <i>et al.</i> wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird. | 39 |
| 2.6 | Syntheseroute der (substituierten) Pentacene 5 und 58 nach Ono <i>et al.</i> wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit für das 2,3,9,10-Tetrafluoropentacen (19) verwendet wird. | 40 |
| 2.7 | Hexacensynthese nach Erich Clar | 41 |
| 2.8 | Hexacensynthese nach Charles Marschalk | 42 |
| 2.9 | Hexacensynthese nach Mondal <i>et al.</i> | 43 |
| 2.10 | Hexacensynthese nach Wantanabe <i>et al.</i> | 44 |
| 2.11 | Heptacensynthese nach E. Clar | 45 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.12 | »Heptacensynthese« nach T. Fang | 46 |
| 2.13 | Darstellung von Heptacen in PMMA-Matrix nach Mondal <i>et al.</i> | 47 |
| 3.1 | Produkte aus der Zinkstaubschmelze von 32 nach Clar und Marschalk | 51 |
| 3.2 | Marschalks Tetra-(Hexa)-hydroheptacensynthese . . . | 51 |
| 3.3 | Übersicht über Clars und Marschalks Versuche zur Synthese von Heptacen (7) | 53 |
| 3.4 | Die Reduktion von 67 mit Zink in wässriger NaOH-Soda-Lösung nach Clar | 56 |
| 3.5 | Produkte der Zinkstaubschmelze der Chinone 23 und 72 | 58 |
| 3.6 | Produkte der Zinkstaubschmelze des Pentacenchinons 25 | 59 |
| 3.7 | Zinkstaubschmelze des Hexacenchinons 26 | 59 |
| 3.8 | Fragmentierung von Acenchinonen im EI-Massenspektrometer am Beispiel von 9,10-Anthrachinon | 62 |
| 3.9 | MPV-Reduktion von 25 mit und ohne Zugabe von CCl ₄ | 65 |
| 3.10 | Die beiden Dihexacene 13a und 13b aus der MPV-Reduktion von 26 | 67 |
| 3.11 | Thermische Spaltung des Dihexacens 13 zu Hexacen 6 | 68 |
| 3.12 | Produkte aus der modifizierten MPV-Reduktion des Heptacenchinons 27 | 71 |
| 3.13 | Mögliche Folgeprodukte bei der Photolyse von Anthracen in warmen Lösungen in Gegenwart von Sauerstoff | 84 |
| 3.14 | Mögliche Produkte und ihre Folgeprodukte aus der Photolyse von 17 in sauerstoffgesättigter Lösung bei 95 °C | 90 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.15 | Bisdecarbonylierung des Pentacen-Diketons 15 zu Pentacen | 94 |
| 3.16 | Photolyse von 17 in Lösung | 96 |
| 3.17 | Wasserstoffübertragung von Dihydroxyheptacen 83 auf Heptacen unter den Bedingungen des EI-Masssenspektrometers | 102 |
| 4.1 | Hexacensynthese nach Wantanabe <i>et al.</i> | 108 |
| 4.2 | Bildung von Heptacen (7) in EPA und Weiterreaktion zum Dimer 14 | 123 |
| 4.3 | Photolytische Erzeugung von Heptacen (7) unter Matrix-Isolations-Bedingungen. | 125 |
| 4.4 | Photolytische und thermische Erzeugung von Heptacen (7) unter Matrixisolations-Bedingungen. | 128 |
| 5.1 | Anthracen mit einem Clar-Sextett; Anthracendikation ohne und mit zwei Clar-Sextetten | 138 |
| 5.2 | Die Photobisdecarbonylierung des α -Diketons 17 führt zum Heptacendimer 14 aus welchem das Dikation 7^{++} unter stark sauren und oxidierenden Bedingungen erzeugt werden kann | 144 |
| 5.3 | Erzeugung von Dikationen aus Dihydrodihydroxyacenen am Beispiel des Pentacendikations 5^{++} aus 6,13-Dihydroxy-6,13-dihdropentacen (77) | 149 |
| 5.4 | Darstellung von 6,13-Dihydroxy-6,13-dihdropentacen (77) | 149 |
| 5.5 | Darstellung von 7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen (87) | 151 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.6 | Darstellung des Pentacendikations (5^{++}) aus 6,13-Dihydroxy-6,13-dihydropentacen (77) | 152 |
| 5.7 | Darstellung des Heptacendikations (7^{++}) aus 7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen(87) | 153 |
| 5.8 | Schematische Darstellung der Versuche $7^{\bullet+}$ aus Diheptacen 14 zu erzeugen. Die aufgeführten Reaktionsbedingungen führen allesamt nicht zum Radikalkation . | 157 |
| 5.9 | Verlauf des H/D-Austausches am Tetracen-Radikalkation in D_2SO_4 | 159 |
| 5.10 | Reaktionsschema der Bildung von $5^{\bullet+}$ und 5^{++} in konz. Schwefelsäure | 162 |
| 5.11 | Vorschlag für die Bildung von Acenradikalkationen nach Aalbersberg <i>et al.</i> | 174 |
| 5.12 | Oxidation von 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decamethyldiphenylmethan (90) zum Radikalkation $91^{\bullet+}$ in TFA | 177 |
| 5.13 | Vorschlag für den Bildungsmechanismus der Acen-Radikalkationen am Beispiel von Tetracen | 180 |
| 5.14 | Veranschaulichung der Oxidationspotentiale von $4H^+$ und SO_3 am Beispiel von Tetracen (4), nicht maßstäblich | 183 |
| 5.15 | Schrittweise Ein-Elektronen-Oxidation von Tetracen (4) zu dessen Radikalkation und dessen Dikation | 185 |
| 5.16 | Vorschläge für die Hydridabstraktion und Bildung der Acen-Dikationen am Beispiel von Tetracen | 186 |
| 5.17 | Vorschlag für den Bildungsmechanismus der Acen-Radikalkationen am Beispiel von Tetracen | 189 |
| 7.1 | Syntheseroute der Acenchinone 25 , 26 , 27 und 29 | 200 |
| 7.2 | Synthese von Naphthalin-2,3-dialdehyd (102) und Anthracen-2,3-dialdehyd (89) | 204 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 7.3 | Oben: Fangs Syntheseroute für den Aufbau des 7,18-Octacenchinons 28 . Unten: Aufbau von 1,4-Tetracenchinon (107) nach Patney mit anschließender Reduktion zu 1,4-Dihydroxytetracen | 208 |
| 7.4 | Reduktion der Acene 5 und 6 . Reaktionsbedingungen: a.) Zn, ZnCl ₂ , NaCl; b.) Al, HgCl ₂ , CBr ₄ , Cyclohexanol; c.) NaBH ₄ , THF | 210 |
| 7.5 | Syntheseroute der Heptacenphotovorstufe 17 | 226 |
| 7.6 | Syntheseroute der Pentacenphotovorstufen 15 und 18 . | 242 |
| 7.7 | Syntheseroute der Hexacenphotovorstufe 16 | 245 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|-----|
| 1.1 | Übersicht über die H_0 -Werte einiger starken Säuren . . . | 30 |
| 3.1 | Charakteristische chemische Verschiebungen der Dihydroheptacene 14a , 14b und der Dihydroheptacene 66a , 66b | 72 |
| 3.2 | Bandenlage des Produktgemisches 14 aus der MPV-Reduktion in unterschiedlichen Lösemitteln | 74 |
| 3.3 | Übersicht über die Molekül- und Fragment-Ionen der Heptacen Mono-, Di- und Trichinone und ihrer gemischten <i>para</i> -Hydroxyacenone | 88 |
| 5.1 | Auflistung der Versuche das Radikalkation $7^{\bullet+}$ aus 14 zu erzeugen. Abkürzungen.: Methansulfonsäure (MSS), Trifluoressigsäure (TFA), 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeClEt), Tetracyano-p-chinodimethan (TCNQ) | 156 |
| 5.2 | Übersicht der Kopplungskonstanten a_H und a_D von $4^{\bullet+}$ in H_2SO_4 und D_2SO_4 | 161 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 5.3 | Übersicht der Kopplungskonstanten a_H oder a_D und der Spindichten σ_μ von $5^{\bullet+}$ in H_2SO_4 , Methansulfonsäure (MSS) und Deuteromethansulfonsäure (deuteromss) | 165 |
| 5.4 | Kopplungskonstanten a_H und Spindichte σ_μ der Radikalkationen $5^{\bullet+}$ und $19^{\bullet+}$ | 169 |
| 5.5 | Kopplungskonstanten a_H und Spindichte σ_μ des Hexacenradikalkations | 171 |
| 5.6 | Oxidationspotentiale verschiedener polycyclischer Kohlenwasserstoffe in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Potentiale sind in Volt angegeben | 182 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------|--|
| abs. | absolut |
| Ac | Acetat- |
| AFM | Rasterkraftmikroskopie, <i>atomic force microscopy</i> |
| APPI | Photoionisation bei Atmosphärendruck, <i>atmospheric pressure photoionization</i> |
| aq. | wässrig, <i>aqueous</i> |
| Ar | Aryl- |
| Bn | Benzoyl- |
| Bu | Butyl- |
| COSY | <i>correlated spectroscopy</i> |
| CP | Kreuzpolarisation, <i>cross polarisation</i> |
| CV | Cyclovoltammetrie |
| DCM | Dichlormethan |

| | |
|-----------------|--|
| DDQ | 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| EI | Elektronenstoßionisation |
| EPA | Diethyl- <u>E</u> ther/ <i>iso</i> - <u>P</u> ropanol/Ethyl- <u>A</u> lkohol im Verhältnis 5:5:2 |
| EPO | Endoperoxid |
| ESR | Elektronenspinresonanz |
| Et | Ethyl- |
| et al. | und andere, lat. <i>et alia</i> |
| FAB | <i>fast atom bombardment</i> |
| Fc | Ferrocen |
| Fc ⁺ | Ferrocenium |
| Gs | Gauß = 0,1 mT |
| GKE | gesättigte Kalomel-Elektrode |
| H/D-Austausch | Wasserstoff-Deuterium-Austausch |
| HOMA | <i>harmonic oscillator model of aromaticity</i> |
| HOMO | höchstes besetztes Molekülorbital, <i>highest occupied molecular orbital</i> |
| IR | infrarot |
| konz. | konzentriert(e) |
| XX | |

| | |
|-------|--|
| LDI | <i>laser desorbtion ionisation</i> |
| LUMO | niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>) |
| MALDI | <i>matrix assisted laser desorbtion ionisation</i> |
| MAS | Rotation um den magischen Winkel, <i>magic angle spinning</i> |
| Me | Methyl- |
| MPV | Meerwein-Ponndorf-Verley |
| MS | Massenspektrometrie |
| MSS | Methansulfonsäure |
| nBuLi | <i>n</i> -Butyllithium |
| NHE | Normalwasserstoffelektrode |
| NICS | <i>nuclear independent chemical shift</i> |
| NMR | Kernspinresonanz, <i>nuclear magnetic resonance</i> |
| NOESY | <i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i> |
| OFET | organischer Feldeffekttransistor |
| OLED | organische Leuchtdioden |
| ox | Oxidation |
| PAK | polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff |
| Ph | Phenyl- |

| | |
|------------|---|
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| ppm | <i>parts per million</i> |
| PVT | <i>physical vapor transport</i> |
| red | Reduktion |
| SOMO | einzel besetztes Molekülorbital, <i>singly occupied molecular orbital</i> |
| tBu | <i>tert</i> -Butyl- |
| TeClEt | 1,1,2,2-Tetrachlorethan |
| TFA | Trifluoressigsäure, <i>trifluoroacetic acid</i> |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TIPS | Trisisopropylsilyl- |
| TOF | Flugzeit, <i>time of flight</i> |
| UCLA | <i>University of California, Los Angeles</i> |
| UV | ultraviolett |
| VB-Theorie | Valence-Bond-Theorie |
| Vis | sichtbarer Wellenlängenbereich, <i>visible</i> |

Eine Einführung in diese Arbeit

Diese Arbeit setzt sich auseinander mit der Synthese, Charakterisierung und vor allem mit der Reaktivität der (großen) Acene in Lösung, in organischen Gläsern, in kryogenen Edelgasmatrices und unter sauer-oxidierenden Bedingungen. Ein besonderes Augenmerk wurde hierbei auf das Verhalten von Heptacen (7) (Abbildung 0.1) gelegt, über welches bislang nur sehr wenig bekannt war. Gründe dafür sind vor allem, dass es bislang noch nicht zweifelsfrei in Substanz isoliert werden konnte. In allen Kapiteln werden die erhaltenen Ergebnisse von Heptacen jeweils mit den der bisher bekannten kleineren Homologen wie Pentacen und Hexacen verglichen. Diese Arbeit bot die Möglichkeit mehr über ein hochreaktives Molekül, dessen kleinere Homologen bereits in modernen technischen Anwendungen vertreten sind, zu erfahren. Das Wissen um dessen Reaktivität trägt unter anderem zum Verständnis der Reaktivität kleinerer Homologen, sowie des Konzeptes der sogenannten aromatischen Stabilität, bei. Außerdem kann es für zukünftige Generationen bei der Entwicklung von organischen Halbleitern auf Basis von Acenen hilfreich sein.

Das erste Kapitel soll in das Thema einführen. Es gibt einen kurz-

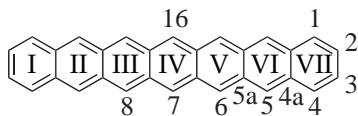


Abbildung 0.1 Heptacene, das wichtigste und somit tragende Molekül dieser Arbeit. Ebenfalls veranschaulicht, die Nummerierung der Ringe und Kohlenstoffatome im Heptacene.

en Überblick über die Geschichte der Acene. Weiterhin werden dem Leser wichtige Konzepte und Hintergrundinformationen, die zum weiteren Verständnis der Arbeit notwendig sind, näher gebracht. Das zweite Kapitel gibt eine Übersicht über die historischen und modernen Synthesen für Pentacene, Hexacene und Heptacene wieder.

Das dritte Kapitel setzt sich mit dem Verhalten der Acene in organischen Lösemitteln auseinander. Ein besonderes Augenmerk lag hier auf dem Verhalten von Heptacene, welches schon in meiner Diplomarbeit untersucht wurde. Die dort erhaltenen Daten konnten erst viel später verstanden und weitestgehend interpretiert werden. Vor Beginn dieser Arbeit konnte Heptacene zumindest aus einem geeigneten Photovorläufer, einem verbrückten α -Diketon in einem Polymerfilm und kryogenen Edelgasmatrices, erzeugt werden. Deshalb wurde untersucht, ob Heptacene in organischen Lösemitteln darstellbar sei und falls nicht, was dann mit ihm passieren würde. Hierzu gehört auch die kritische Auseinandersetzung mit den historischen Synthesen des Hexacens und Heptacens, vor allem die der 1940er und 1950er Jahre und deren Bewertung hinsichtlich ihrer Machbarkeit und Reproduzierbarkeit, sowie der Vergleich mit den modernen Synthesen nach heutigem Standard. Zwei Diheptacene konnten dabei eindeutig identifiziert werden.

Das vierte Kapitel handelt von großen Acenen unter den Bedingungen der Matrixisolationstechnik. Dazu gehörte zunächst die Untersuchung des Verhaltens von Pentacen, Hexacen, Heptacen und 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen in organischen Gläsern, also erstarrten organischen Lösemitteln bei tiefen Temperaturen. Auch hier lag ein besonders Augenmerk auf Heptacen, welches unter Matrixisolationsbedingungen, unabhängig der verwendeten Technik, ein ungewöhnliches Absorptionsspektrum zeigt. Für diese Untersuchung war es unter anderem notwendig eine alternative Quelle zu den bislang verwendeten α -Diketonen für Heptacen zu finden. Diese konnte mit den in Kapitel 3 beschriebenen Diheptacenen gefunden werden.

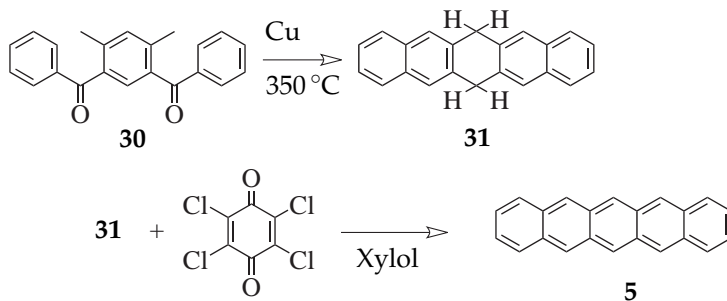
Das fünfte Kapitel handelt von Dikationen und Radikalkationen der Acene. Dazu gehören unter anderem das im Rahmen dieser Arbeit neu entdeckte und vollständig charakterisierte Heptacendikation. Zudem wurde mithilfe der kleineren und einfacher zugänglichen Acene den Bildungsmechanismus von Dikationen und Radikalkationen zu entschlüsseln.

Konzepte und Grundlagen

1.1 Ein kurzer historischer Abriss über Acene

Acene gehören zur Klasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Sie sind seit fast 200 Jahren, wenn auch mit Unterbrechungen, Gegenstand der Forschung und bieten Ansätze für (theoretische) Chemiker, Materialwissenschaftler und sogar für Astrophysiker – Anthracen kann auch im interstellaren Raum gefunden werden.¹ Naphthalin (2), Anthracen (3) und Tetracen (4) können z.B. in über Holzkohle gegrilltem Rindfleisch nachgewiesen werden.² Sogar die atomare Struktur eines einzelnen Pentacenmoleküls auf einer Cu(111)-Oberfläche konnte 2009 in den IBM Forschungslaboratorien mittels Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskopie betrachtet werden.³ Die praktischen Anwendungen für Acene reichen von der Verwendung in Mottenkugeln (Naphthalin und Anthracen),⁴ über Verwendung als Grundbausteine für Farbstoffe, später zur Synthese von Insektiziden bis hin zur modernen Anwendung von (substituierten) Pentacenen als organische Halbleiter, in organischen Solarzellen,⁵ organische Dünnschichtfeldeffekttransistoren (OFETs)⁶⁻⁸ und Leuchtdioden (OLED)⁹ oder als Fluorophore.¹⁰⁻¹²

Während Naphthalin (2) und Anthracen (3) bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts aus Steinkohlenteer isoliert werden konnten, müssen die höheren Homologen erst aufwendig synthetisiert werden. Dies gelang bei Tetracen (4)^a bereits um die vorletzte Jahrhundertwende,¹⁴⁻¹⁶ bei Pentacen (5) erst in den 1930er Jahren unter Bemühen von Erich Clar.¹⁷⁻²¹ Mittels einer modifizierten Elbs-Reaktion kann das 4,6-Dimethyl-1,3-phenylen-bis(phenylmethanon) **30** über heißem Kupfer im Vakuum zu 6,13-Dihydropentacen **31** umgesetzt werden, welches anschließend mit Chloranil zu **5** dehydriert wird. 1953 lieferten Ried und Anthöfer eine noch effizientere Synthese für **5** die auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird.²² Beide Syntheserouten werden in Abschnitt 2.1.1 detaillierter besprochen.

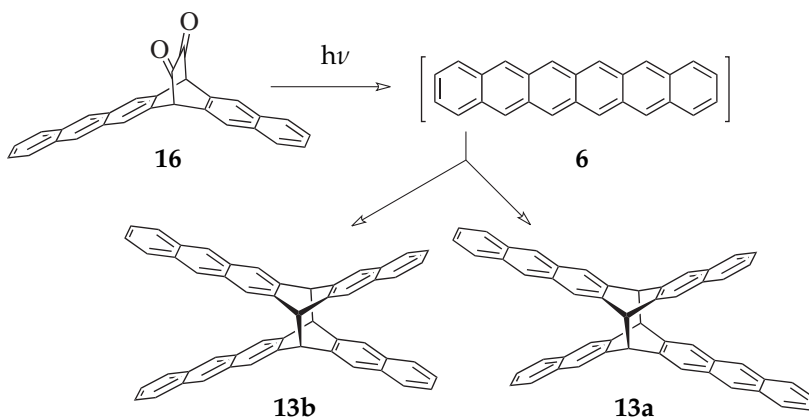


Schema 1.1 Erste erfolgreiche Pentacensynthese nach Clar und John.¹⁷

Für die noch größeren Homologen, Hexacen (6) und Heptacen (7), präsentierte ebenfalls Clar mögliche Synthesewege.²³⁻²⁵ Hexacen beschreibt er als tief-grünen Kristall mit stahlblauem Oberflächenreflex,

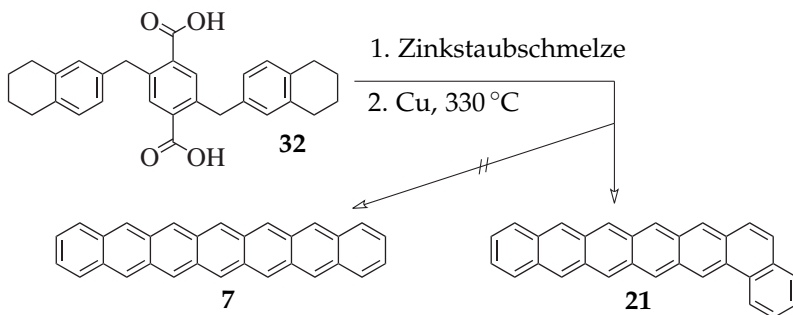
^aBereits 1939 schlugen Clar und John eine streng systematische Nomenklatur vor: Triacen, Tetracen, Pentacen, Hexacen usw.¹³ Im Rahmen dieser Arbeit wird der Name Tetracen und nicht der von IUPAC bevorzugte Naphthacen verwendet, um Verwechslungen mit Naphthalin zu vermeiden.

dessen grüne Lösungen sich in Gegenwart von Luft und Licht sofort entfärben.²³ Bailey und Liao erhalten ebenfalls einen bläulich-grünen Kristall.²⁶ Das optische Absorptionsspektrum von Hexacen in Silikonöl bei 250–300 °C wird erst 1982 von Angliker *et al.* veröffentlicht.²⁷ Mondal *et al.* hinterfragen 2007 in einer Studie die Stabilität von Hexacen.²⁸ Aus ihrem Artikel geht hervor, dass bei der Belichtung der von ihnen verwendeten Hexacen-Photovorstufe **16** in Lösung zwar in den Anfangsstadien Hexacen entsteht, dieses aber sofort mit einem weiteren Hexacenmolekül Dihexacene **13a,b** bildet. Den unbestreitbaren Beweis, dass Hexacen trotz allem eine stabile und isolierbare Verbindung ist, erbringen Wantanabe *et al.*^{29,30} Neben einer überzeugenden, lösemittelfreien Synthese präsentieren sie unter anderem eine Kristallstruktur von Hexacen (**6**) und messen dessen elektrische Transporteigenschaften.



Schema 1.2 Photolytische Umsetzung des α -Diketons **16** zu Hexacen, welches unter diesen Bedingungen in Lösung spontan zum Dimerisieren neigt.

Was Heptacen (**7**) betrifft, so wurden im Laufe der Zeit immer wieder Bedenken geäußert, ob Clar es jemals in seinen Händen gehalten haben mag. Bereits 1943 erhob einer von Clars Kollegen, Charles Marschalk, Einwände an der Durchführ- und Reproduzierbarkeit der von Clar publizierten Heptacensynthese.³¹ Auch Bailey und Liaos Veröffentlichung bezüglich ihrer Heptacensynthese ist von zweifelhafter Richtigkeit – geben diese lediglich eine Elementaranalyse und eine dunkelgrüne Farbe ihres Heptacens als analytische Daten an.²⁶ In einer gemeinsamen Arbeit von Clar und Marschalk erläutern die beiden, dass Clar vermutlich Benz-1,2-hexacen (**21**) anstelle von Heptacen synthetisiert hatte. Die Zweifel an Clars »Heptacen« blieben während der letzten vier Jahre, in denen die vorliegende Arbeit angefertigt wurde, weitestgehend erhalten. Nicht jedoch daran, dass Heptacen in Substanz nicht nachweisbar wäre!



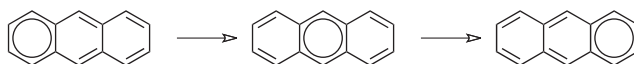
Schema 1.3 Aus Clars Terephthalsäure **32** entsteht nicht Heptacen **7** sondern Benz-1,2-hexacen (**21**).^{25,31,32}

Die beiden größten Homologen, Octacen (**8**) und Nonacen (**9**) konnten bislang, nebst ihrer Radikal-Ionen, nur in stabilisierenden, kryogenen Edelgasmatrices erzeugt und mittels optischer Spektroskopie

untersucht werden.³³

1.2 Das Clar-Sextett und sein Einfluss auf die Interpretation der Reaktivität der Acene

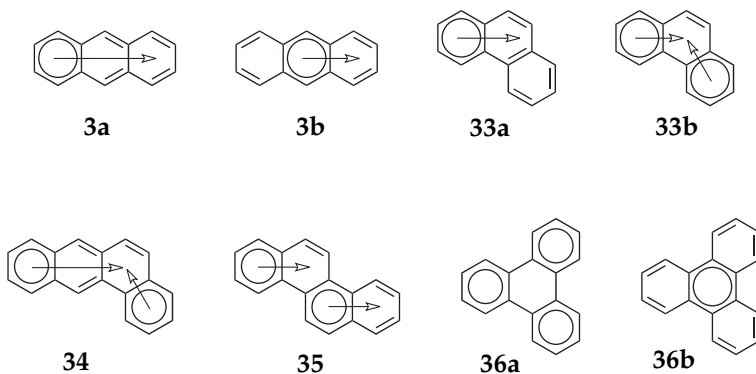
Benzol (**1**) ist eine, im Vergleich zu Olefinen, ungewöhnlich unreaktiver Kohlenwasserstoff. Sir Robert Robinson führte 1925 für Benzol die Schreibweise mit Ring, anstelle der von Kekulé vorgeschlagenen Doppelbindungen, ein um zu verdeutlichen, dass die Elektronen delokalisiert sind und somit alle sechs C-C-Bindungen gleich lang und chemisch äquivalent sind.³⁴ Befinden sich sechs π -Elektronen in einem monocyclischen System, tritt bei diesem die sogenannte »aromatische« oder benzoide Stabilisierung auf. Die Anwendung des einfachen Konzeptes von aromatischen Sextetten auf polycyclische Systeme erlaubt oft schon solide Aussagen über die Reaktivität sowie die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen.^{35,36}



Acene, eine Unterkategorie der polycyclischen Kohlenwasserstoffe, besitzen ein über das gesamte Molekül ausgedehntes, konjugiertes π -System. Jedoch weisen sie, unabhängig von ihrer Größe, nur ein sogenanntes aromatisches Clar-Sextett,^{21,36-38} wie am Beispiel von Anthracen (**3**) zu sehen ist, auf. Dies bedeutet, dass sich die sogenannte aromatische Stabilisierungsenergie mit zunehmendem Annelierungsgrad auf immer mehr Ringe verteilen muss und die Stabilität der Acene folglich mit deren zunehmender Größe abnimmt. Sie

verlieren ihren »aromatischen« Charakter und verhalten sich zunehmend wie cyclische Polyene.³⁸

Dies wird deutlich wenn man Anthracen mit Phenanthren (**33**) vergleicht. Die angulare Anellierung **33a** führt dazu, dass nun ein zweiter Ring mit drei Doppelbindungen, sechs π -Elektronen, auftritt. Dieser kann ebenfalls als Clar-Sextett aufgefasst werden, wie in der Strukturformel **33b** zu sehen ist. Folglich muss Phenanthren stabiler als Anthracen sein. Die Struktur **33b** legt nahe, dass Phenanthren eine lokalisierte Doppelbindung zwischen den beiden Sextetten besitzt. In der Tat reagieren die 9,10-Positionen des Phenanthrens ähnlich einem Olefin – sie addieren zum Beispiel Brom.



Spielt man dasselbe Gedankenspiel mit Tetracen (**4**), so gelangt man über Tetraphen (**34**) und Chrysen (**35**) mit jeweils zwei Clar-Sextetten, schließlich zu Triphenylen (**36**), welches sogar mit drei Clar-Sextetten formuliert werden kann. Laut VB-Theorie³⁹ kann man für **36** neun unterschiedliche Resonanzstrukturen formulieren. Acht davon sind in **36a** mit den drei Sextetten enthalten, während die neunte **36b** entspricht. Sie hat zwar genau wie auch Tetracen nur

ein einziges Clar-Sextett, trägt aber nur einen geringen Anteil zum Grundzustand des Triphenylens (**36**) bei. Aus thermischen Daten geht hervor, dass **36** um 6-7 kcal stabiler ist als Tetracen.^{40,41} **36** ist sogar derart unreaktiv, dass es sich selbst in konzentrierter Schwefelsäure nicht sulfonieren oder protonieren lässt.⁴²

1.3 Elektronische Leitfähigkeit der Acene

Graphit, der praktisch größte PAK, stellt einen guten elektrischen Leiter dar. Die hohe elektrische Leitfähigkeit resultiert aus den π -Elektronen innerhalb einer molekularen (Graphen-)Ebene. Innerhalb einer solchen Ebene besitzt Graphit keine elektronische Bandlücke, deshalb kommt es der Leitfähigkeit von Metallen nahe. Die Leitfähigkeit senkrecht zu diesen Ebenen ist um ein Zehntausendfaches geringer, da hier kein entsprechender Ladungstransportmechanismus existiert.

Die elektronische Leitfähigkeit von PAK, wie z.B. Acenen, nähern sich schrittweise, mit zunehmender Größe, derjenigen von Graphit. PAK weisen im Gegensatz zu Graphit immer eine elektronische Bandlücke auf. Verbindungen mit Bandlücken größer als 4 eV, wie zum Beispiel Naphthalin (**2**) und Anthracen (**3**), gelten als Isolatoren. Verbindungen die eine Bandlücke zwischen 4 und 0,1 eV besitzen, gelten als Halbleiter. In diesen Bereich fallen u.a. auch Tetracen (**4**) und Pentacen (**5**). Von **5** ist bekannt, dass die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ansteigt.

Pentacen (**5**) ist als Grundstoff für organo-elektronische Bauteile eines der meist- und bestuntersuchten Moleküle auf diesem Gebiet. Gründe hierfür sind die erfolgreiche Anwendung von **5** in organi-

schen Feldeffekttransistoren (OFET)⁴³ die durch seine hohe Ladungsträgermobilität ($5\text{cm}^2/V\text{s}$) in der kristallinen Phase,⁴⁴ sowie seiner Eigenschaft hoch geordnete Schichten auszubilden, ermöglicht wird.⁴⁵ Sogar eine Ladungsträgerbeweglichkeit bis $10000\text{cm}^2/V\text{s}$ bei $1,4\text{K}$ wurde angeblich schon gemessen.⁴⁶

Pentacen/ C_{60} gilt als Referenzsystem eines p-n-Halbleiter-Systems auf dem Gebiet der Forschung an organischen Solarzellen.^{5,47,48} Die Verwendung von Acenen größer als Pentacen in elektronischen Bauteilen erscheint verlockend. Rechnungen sagen eine weitere Abnahme der Bandlücke⁴⁹ und bessere Transporteigenschaften voraus. Hexacen zeigt im Festkörper noch deutlich bessere Lochladungseigenschaften, als seine kleineren Homologen.^{29,50}

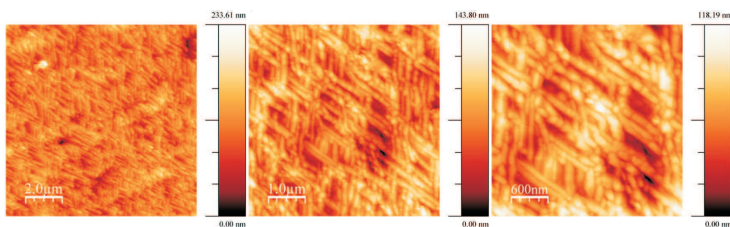


Abbildung 1.1 AFM-Bilder von Tetrafluoropentacenen (**19**) auf einer Au(111)-Oberfläche. Entnommen aus Savu *et al.*⁵¹ mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, © 2015.

Durch Einführung von Substituenten lassen sich Acene mit gewünschten Eigenschaften, je nach Anforderung und Einsatzzweck, synthetisieren. Je nach Art der Substituenten und deren Position lassen sich beispielsweise die elektronische Struktur, die Stabilität oder die Löslichkeit beeinflussen und verändern. Gerade bei Pentacenen ist dies gut untersucht.^{52–55} Durch Variation der Substituenten und de-

ren Positionen können bei Acenen das höchste besetzte Grenzorbital (HOMO), das niedrigste leere Orbital (LUMO) sowie auch die Bandlücke zwischen den beiden unabhängig voneinander verändert werden.^{55,56} Substituiert man mit Fluor so ändert sich das Halbleiterverhalten von **5**, einem p-Halbleiter, über 2,3,9,10-Tetrafluoropentacen (**19**) welches aktuell auf seine morphologischen- und später Ladungsträgertransporteigenschaften hin untersucht wird^{51,57} bis hin zu Perfluoropentacen welches ein organischer n-Halbleiter ist.^{52,58} Für **19** konnte im Rahmen dieser Arbeit eine alternative Synthese entwickelt werden.

1.4 Zu den optischen Spektren der Acene

Die optischen Spektren der kleineren Vertreter der Acene und ihrer Chinone wurden in der Vergangenheit bereits ausgiebig untersucht.^{18,32,38,59–63} Die Absorptionsspektren der Acene werden für gewöhnlich von jeweils drei dominierenden Übergängen beherrscht, die von Clar³⁸ p , α - und β und von Platt⁶⁰ 1L_a , 1L_b und 1B_b benannt wurden. Während Platts Nomenklatur sich auf die angeregten Zustände bezieht, gibt Clars Symbolik die Polarisierung der elektronischen Übergänge wieder. Die α und β -Bande resultieren aus Übergängen die senkrecht zur kurzen Molekülachse polarisiert sind, während die p -Banden, senkrecht zur langen Molekülachse polarisiert sind (daher auch 1L_a). Die α -Banden treten bei Acenen meist mit der geringsten Intensität auf. Sie besitzen den geringsten Extinktionskoeffizienten und sind zudem bei Anthracen und Tetracen von den p -Banden überlagert. Die β -Banden zeigen sich bei den Stamm-Acenen als sehr intensiv, sie haben logarithmische Extinktionskoeffizienten

$\epsilon > 5$. Bei niedrigen Temperaturen sind sie oft rotverschoben im Vergleich zu Zimmertemperatur.⁶⁴ Im weiteren Verlauf der Arbeit wird üblicherweise Clars Nomenklatur für die Übergänge verwendet.

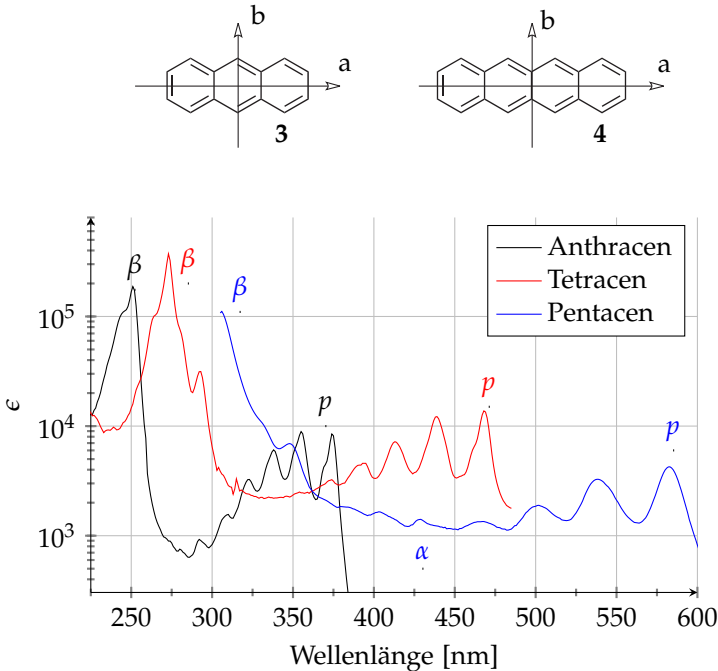
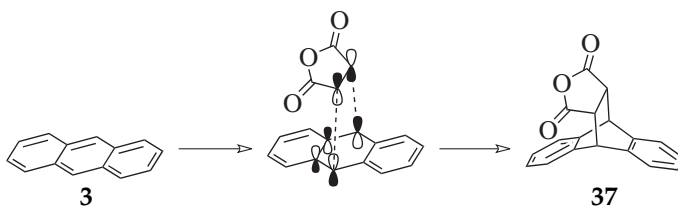


Abbildung 1.2 α -, β - und p -Banden von Anthracen, Tetracen und Pentacen.

1.5 Diels-Alder-Reaktivität

Die Addition von Maleinsäureanhydrid an Anthracen (3) stellt einen Prototyp der Diels-Alder-Reaktion dar.^{19,65} Dabei reagiert 3 in siedendem Xylol zu seinem Maleinsäure-Addukt 37, welches nun zwei

aromatische Clar-Sextette besitzt, während **3** nur eines hat. Tetracen (**4**) addiert Maleinsäure in wenigen Sekunden, violette Lösungen des Pentacens (**5**) werden bei Zugabe von Maleinsäureanhydrid sofort entfärbt. Triebkraft der Reaktion ist der Gewinn von aromatischer Stabilisierungsenergie – die Ausbildung eines zweiten Clar-Sextetts.



Schema 1.4 Diels-Alder-Reaktion zwischen Anthracen und Maleinsäureanhydrid.

Eine umfangreiche Studie über die Diels-Alder-Reaktivität polycyclischer Verbindungen findet man bei Biermann und Schmidt.⁵⁹ Aus dieser geht hervor, dass die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Acenen mit Maleinsäureanhydrid mit zunehmender linearer Annelierung auch zunimmt, während bei angularer Annelierung die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. So läuft die Reaktion von Maleinsäureanhydrid bei 91 °C mit Tetracen um den Faktor 41 schneller als mit Anthracen, die mit Pentacen um den Faktor 17 schneller als mit Tetracen und die mit Hexacen immerhin noch um den Faktor 4 schneller als mit Pentacen. Für Heptacen wird ein weiterer Anstieg der Reaktivität erwartet.

Acene können näherungsweise auch als elektronenreiche Diene betrachtet werden. Ihre Elektronendichte nimmt zum mittleren Ring hin zu. Folglich würde man erwarten, dass Diels-Alder-Reaktionen



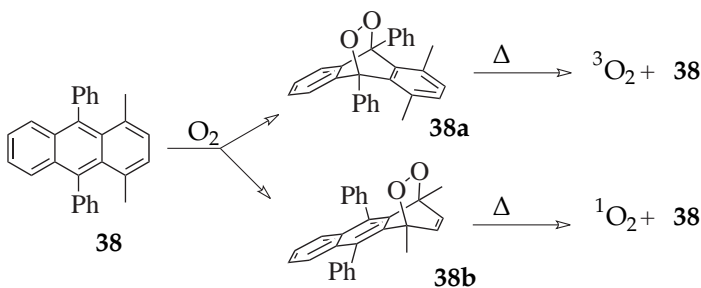
Abbildung 1.3 Elektronendichteverteilung im Heptacen.

bei Anthracen, Pentacen und Heptacen hauptsächlich am mittleren Ring – bei Tetracen und Hexacen an den beiden mittleren Ringen stattfinden.

1.6 Reaktion der Acene mit Sauerstoff

Ein Hindernis bei der Synthese großer Acene stellt ihre hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff, vor allem unter Lichteinwirkung, dar. Sie bilden in Gegenwart von Sauerstoff mit wachsender Größe ihres π -Systems zunehmend schneller Endoperoxide. Der Abbau von Acen-Endoperoxiden verläuft nach zwei miteinander konkurrierenden Mechanismen.⁶⁶

Der erste ist die Abspaltung von molekularem Sauerstoff und somit die Rückgewinnung des Acens. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Prozess bei am zentralen Ring (z.B. Phenyl- oder TIPS-Ethinyl-) substituierten Acenen bevorzugt auftritt.^{66,67} Turro *et al.* konnten weiterhin zeigen, dass unter bestimmten Bedingungen nicht Triplett- sondern Singulett-Sauerstoff abgespalten wird.⁶⁸ Werden die Endoperoxide von 1,4-Dimethyl-9,10-diphenylanthracen (**38**) über der 9,10-Position **38a** bzw. der 1,4-Position **38b** in Dioxan auf 90 °C erwärmt, erhält man aus **38a** hauptsächlich Triplett-Sauerstoff und aus **38b** nahezu ausschließlich Singulett-Sauerstoff. Das bedeutet, dass mindestens zwei unterschiedliche Reaktionspfade, abhängig von der Position des Endoperoxids, allein für die Sauerstoffabspaltung existieren.

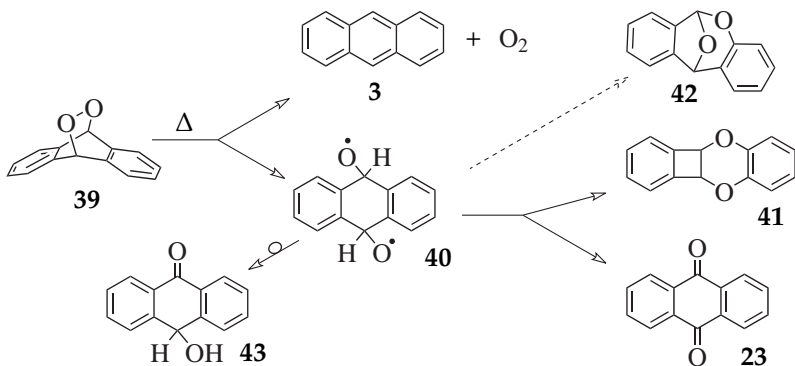


Schema 1.5 Bildung von Singulett- und Tripletsauerstoff aus den Endoperoxiden **38a** und **38b** beim Erwärmen in Dioxan.⁶⁸

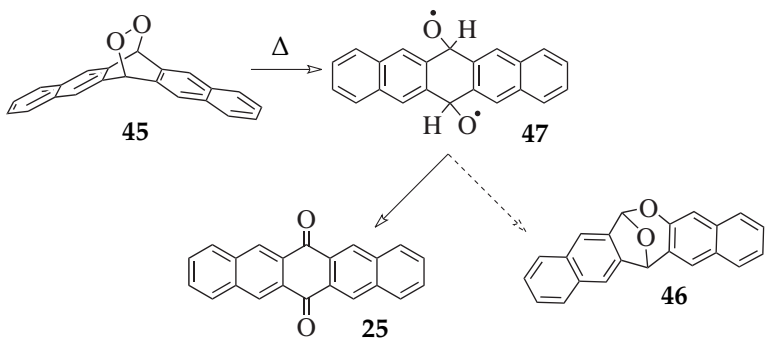
Der zweite mögliche Prozess, hier am Beispiel des Anthracen-9,10-endoperoxids (**39**) dargestellt, ist die homolytische Spaltung des Endoperoxids in ein Diradikal **40** aus welchem dann Anthrachinon (**23**), das Benzocyclobutan **41** oder das Acetal **42** abhängig von der Reaktionszeit und -temperatur entstehen.⁶⁶ Auch eine Kornblum-DeLaMare Umlagerung von **39** zu **43** kann nicht ausgeschlossen werden.⁶⁹

Setzt man Pentacen (**5**) Licht und Sauerstoff gleichzeitig aus, bildet sich zunächst bevorzugt das 6,13-Endoperoxid **45**.⁷⁰ Erwärmt man das Endoperoxid **45** über einen Zeitraum von 84 Stunden in siedendem Benzol, erhält man hauptsächlich 6,13-Pentacenchinon (**25**) und einen geringen Anteil des Acetals **46**. Aus **45** über einen Zeitraum von 40 Minuten in siedendem *o*-Dichlorbenzol erhitzt, wurde **25** und **46** im Verhältnis 3:2 erhalten.⁷⁰ Ein der Verbindung **41** analoges Benzocyclobutanderivat kann für das unsubstituierte Pentacen in keiner Variante beobachtet werden, jedoch für 6,13-Diphenylpentacen.

Für die Endoperoxidbildung werden zwei Reaktionsmechanismen kontrovers diskutiert. Zum einen ein konzertierter, Diels-Alder-ähnlicher, zum anderen ein biradikalischer Mechanismus mit Singulett-



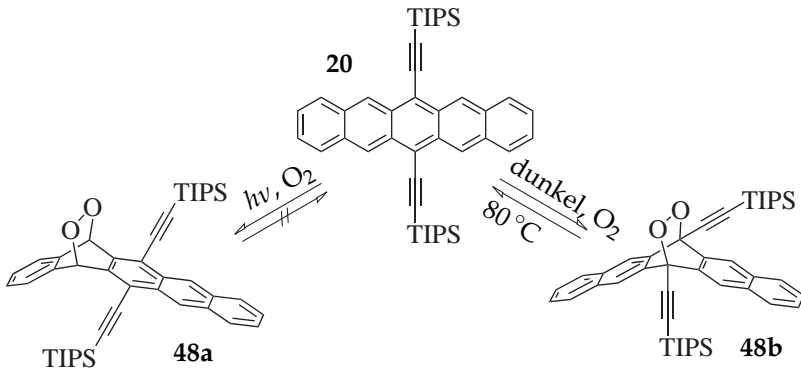
Schema 1.6 Übersicht über die Produkte die nach Rigaudy *et al.*⁶⁶ beim Erhitzen des Endoperoxids 39 entstehen können.



Schema 1.7 Mögliche Reaktionsprodukte nach Erhitzen des Endoperoxids 45.⁷⁰

und/oder Triplett-Sauerstoff.⁷¹ Für die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff wäre ein geeigneter Triplett-Sensibilisator mit einer Triplettenergie die größer ist als die Energie des $^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{O}_2$ Übergangs (22,5 kcal/mol) nötig. Dies ist für Anthracen und Tetracen gegeben, jedoch kann eine Endoperoxidbildung mit $^1\text{O}_2$, bei (substituierten) Pentacenen nicht auftreten, da deren Triplettenergie zu gering ist.⁶⁷ Maliakal *et al.* gehen für Pentacen (**5**), zumindest im Festkörper oder in einem Dünnschichtfilm, von einem Elektronentransfer bei der Reaktion von **5** mit Sauerstoff aus.⁷² Da weder **5** und noch weniger 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)-pentacen (**20**) im Falle von Sauerstoff geeignete Triplett-Sensibilisatoren sind,⁷³ wird unter thermischer Anregung des Pentacens eine Elektronentransferreaktion unter Bildung eines lokalen Superoxids vorgeschlagen. Dieser Mechanismus, der auch für oberflächengebundene Pyren- und Anthracenderivate angenommen wird,⁷⁴ setzt einen Elektronenübertrag vom ersten angeregten Zustand des Pentacens in den Grundzustand des Sauerstoffmoleküls voraus. Die so gebildeten Pentacenradikalkationen und das Superoxid reagieren spontan miteinander und bilden Endoperoxide.

In einer umfangreichen Studie an 9,10-substituierten Anthracenen, 5,12-substituierten Tetracenen und u.a. TIPS-Pentacen (**20**) zeigen Fudickar und Linker unter anderem, dass bei der Oxidation von **20** im Dunklen ausschließlich das 6,13-Endoperoxid **48b** entsteht während bei der Photoreaktion von **20** die 6,13- und 5,14- Endoperoxide **48** auftreten. Im Gegensatz zu ihren Stammacenen lassen sich aber das Triisopropylsilylethynyl-substituierte Tetracen und TIPS-Pentacen **20** aus ihren Endoperoxiden durch Erwärmen auf 80 °C wieder zurück gewinnen.⁶⁷ Bei Abwesenheit von Sauerstoff reagieren alle Stammacene unter Lichteinwirkung zu ihren Dimeren.

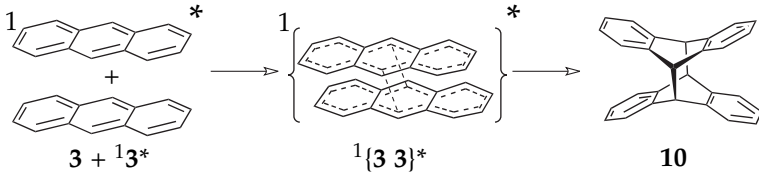


Schema 1.8 Photooxygenierung von **20** zu den beiden möglichen Endoperoxiden **48a** und **48b**.

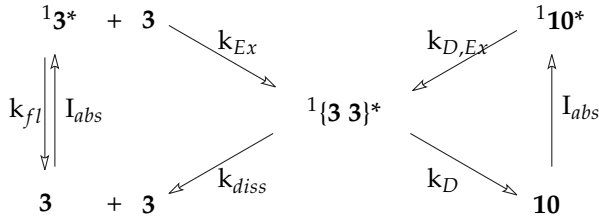
1.7 Photochemie der Acene

Lineare Acene können photochemisch in einer $[4\pi + 4\pi]$ -Cycloaddition ähnlich dem Butadien dimerisieren. Der Mechanismus wird hier kurz am Beispiel von Anthracen gezeigt. Die photochemische Dimerisierung von Anthracen (**3**) ist vermutlich die älteste bekannte photochemische Reaktion⁷⁵ und ebenso auch die Spaltung der Photodimere.⁷⁶ Die Photodimerisierung kann für eine Vielzahl von Anthracenderivaten nachgewiesen werden.⁷⁷ Die Bildung von Dianthracen (**10**) aus **3** erfolgt über einen Excimerzustand.⁷⁸ Für die Photodimerisierung von Anthracen erhält man das Reaktionsschema 1.10.⁷⁹

Ein Anthracenmolekül (**3**) wird mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt (I_{abs}), wonach es sich nun im ersten angeregten Zustand $^1\mathbf{3}^*$ befindet. Nun kann es mit einem weiteren Anthracenmolekül (**3**), welches sich im Grundzustand befindet, einen sogenannten Exciplex $^1\{\mathbf{3}\ \mathbf{3}\}^*$ bilden. Findet das angeregte Anthracen keinen Partner



Schema 1.9 Mechanismus der photochemischen Dimerisierung von Acenen am Beispiel von Anthracen.

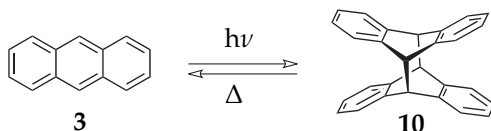


| Prozess | Parameter |
|-------------------------------------|------------|
| Anregung | I_{abs} |
| Fluoreszenz des Monomers | k_{fl} |
| Excimerbildung | k_{Ex} |
| Excimerbildung aus angeregtem Dimer | $k_{D,Ex}$ |
| Excimerdissoziation | k_{diss} |
| Dimerbildung | k_D |

Schema 1.10 Oben: Schema der Photodimerisierung und photolytische Dimerenspaltung nach Bendig.⁷⁹ Unten: Teilprozesse der reversiblen Photodimerisierung von Anthracen (**3**).

so kann es die überschüssige Energie in Form von Fluoreszenz (k_{fl}) abgeben oder Energie auf seine Nachbarboleküle übertragen, sodass es strahlungslos desaktiviert wird. Ausgehend vom gebildeten Exciplex $^1\{3\ 3\}^*$ können unterschiedliche Reaktionen ablaufen. Der Exciplex kann nun entweder diabatisch dissoziieren oder in einer [4+4]-Cycloaddition (k_D) zum *s*-Dianthracen (**10**) dimerisieren.

1.8 Acen-Dimere



Schema 1.11 Photolytische Dimerisierung von Anthracen (**3**) zu Dianthracen **10** und seine thermische Rückreaktion.

Bereits in der zweiten Hälfte des auslaufenden 19. Jahrhunderts faszinierte Anthracen, ein Bestandteil des Steinkohlenteers und sein ungewöhnliches Verhalten unter Einfluss von Sonnenlicht den Chemiker und Pharmazeut Carl Julius Fritzsche.⁷⁵ Lässt man Anthracen (**3**) auf einer Glasplatte aus Ether auskristallisieren, so kann man unter dem Mikroskop »an den Rändern gutausgebildete sechseckige Tafeln« erkennen. Auch »aus alkoholischen Lösungen erhaltene [größere] Krystalle« wiesen stets eine zumindest teilweise hexagonale Struktur auf. Setzte er in der Kälte gesättigte Lösungen von Anthracen dem Sonnenlicht aus, so erhielt er, je nach Lösungsmittel: Prismen, rhombische Tafeln oder blattartige Massen, an der der Sonne zugewandten Seite des Gefäßes (vermutlich das Photoprodukt **10**).

Diese von ihm erhaltenen Photoprodukte **10** zeigen, neben der abweichenden Kristallform, ein von **3** stark abweichendes Lösungs- und Schmelzverhalten auf. Durch Schmelzen der Photoprodukte, wozu eine höhere Temperatur als der Schmelzpunkt von Anthracen nötig ist, lässt sich das ursprüngliche Anthracen zurückgewinnen.

Erste Erklärungsansätze für das Verhalten von Anthracen wurden erst 1944 geliefert,⁸⁰ der erste vernünftige Strukturvorschlag für das Photoprodukt **10** basierend auf dessen UV/Vis-Spektrum erscheint in einer Kurzmitteilung 1955 von Coulson *et al.*⁸¹ Allerdings sind dort keine Angaben über die Arbeitsweise verzeichnet, vermutlich wurde unter Sauerstoffbedingungen gearbeitet, so dass neben **10**, vermutlich auch Photooxidationsprodukte^b von Anthracen, wie **23**, **39** und **42** erhalten wurden, wie Birks *et al.* bemängeln.⁸² Neben Di-anthracen (**10**) wurden auch die kovalenten Photodimere der zwei nächstgrößeren Acen-Homologen zeitgleich dargestellt und untersucht.⁸² Die Photodimere von Anthracen und Tetracen (**10** und **11**) lassen sich, sowohl photolytisch mittels der Quecksilberhauptspektrallinie bei 254 nm, als auch thermisch bei mindestens 200 °C, in ihre Ausgangsverbindungen zerlegen.^{12,83} Von Ditetracen **11** ist sowohl eine *syn* **11a** als auch eine *anti* **11b** Form bekannt.⁸⁴ Obwohl seine Existenz schon seit 1963 bekannt war,⁸² wurde das centrosymmetrische *s*-Dipentacen **12a** erst 1999 von Berg *et al.*,⁸⁵ wieder aufgegriffen, da Acene nun als potentielle Materialien für elektronische Bauteile in den Forschungsmittelpunkt gerückt waren.

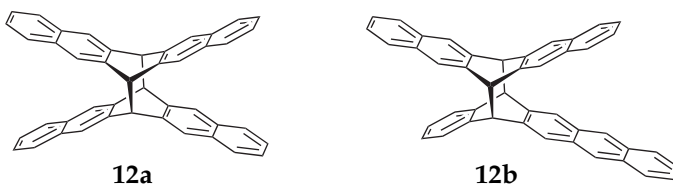
Die Möglichkeit, Acene zum einen photolytisch zu dimerisieren und zum anderen sie bei Einstrahlung einer anderen Wellenlänge in ihre aromatischen Ausgangsverbindungen zu spalten, macht sie für

^bSiehe Seite 18



Schema 1.12 Die beiden möglichen Tetracen-Dimere **11a** und **11b**.

gewisse technische Anwendungen, als optisch schaltbares organoelektronisches Bauteil, besonders reizvoll. Sowohl bei Ditetracen **11** als auch bei *s*-Dipentacen **12a** konnte spektroskopisch beobachtet werden, dass die Dimere nach ihrer photolytischen Spaltung in einer Polymermatrix zwei miteinander stark wechselwirkende, nicht kovalent gebundene, angeregte Monomere ausbilden.^{83,85}



Schema 1.13 Die beiden möglichen Pentacen-Dimere **12a** und **12b**.

1.9 Arenium-Ionen und Wheland-Komplexe

Areniumionen sind bereits jedem angehenden Chemiker aus elektrophilen Aromatensubstitution als σ - oder Whelandkomplex bekannt. Der kleinste Vertreter ist das Benzeniumion ($C_6H_7^+$), also protoniertes Benzol ($1H^+$). Jedoch erweist sich die Beobachtung und Charakterisierung von Areniumionen als gar nicht so trivial.^{86–88}

Setzt man aromatische Verbindungen stark sauren, wasserfreien Medien aus, werden sie zunächst protoniert. Einen umfassenden Überblick über die frühen Arbeiten auf diesem Gebiet findet man in einem Übersichtsartikel von Perkampus aus dem Jahre 1966.⁸⁹ Bereits 1898 wird beobachtet, dass polycyclische aromatische Verbindungen in konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Farbänderung zeigen.¹⁶ Erst 1940 bringen Norris *et al.* die Farbänderung mit einem Arenium-Komplex in Verbindung.⁹⁰ Später demonstrieren Gold und Tye, dass die Farbe von der Säurekonzentration und Säurestärke abhängt.⁹¹ Die optischen Absorptionsspektren der von ihnen untersuchten 1,1-Diphenylethylen, Triphenylethylen und Anthracen in Schwefelsäure unterscheiden sich deutlich von denen in gängigen organischen Lösemitteln. Sie ähneln alle stark dem des Triphenylcarbokations.⁹² Bei allen taucht eine intensive Bande zwischen 420 und 431 nm auf.

Aalbersberg *et al.* untersuchen die Areniumionen von Anthracen (**3**) und Tetracen (**4**) in wasserfreier HF oder BF₃ in Abwesenheit von Sauerstoff und in Trifluoressigsäure-BF₃-Mischungen in Gegenwart von Sauerstoff. Die untersuchten Acene **3** und **4** werden durch die wasserfreie HF protoniert bzw. bilden mit BF₃ einen entsprechenden Komplex aus. Gelangt Sauerstoff an den Tetracen-BF₃-Komplex in essigsaurer Lösung oder wird dieser mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so wird der **4**-BF₃-Komplex sofort zum Radikalkation **4**^{•+} oxidiert.⁹³

Die optischen Absorptionsspektren von **3H**⁺ und **4H**⁺ unterscheiden sich deutlich von denen ihrer Radikalkationen und Dikationen. (Die Radikalkationen und Dikationen der Acene werden ausführlich in Kapitel 5 besprochen) Leider sind bei Aalbersberg *et al.* keine exakten Absorbtionsmaxima angegeben, sondern lediglich die Spektren

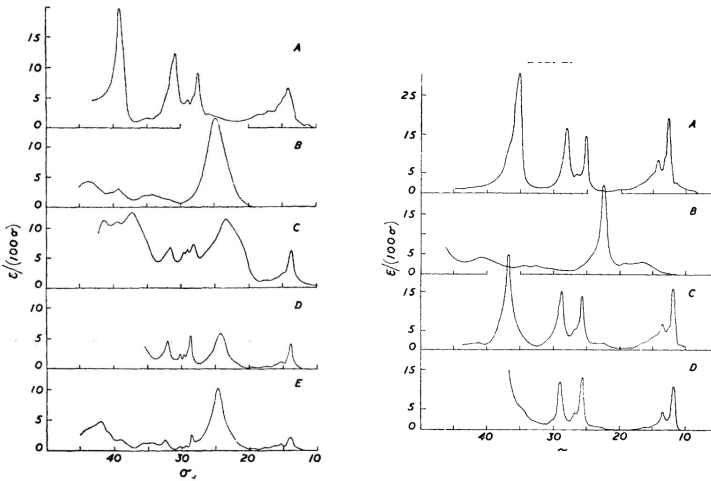
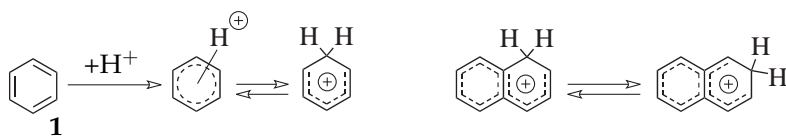


Abbildung 1.4 Links: UV/vis-Spektren von Anthracen in A: Na/THF; B: HF; C: H_2SO_4 ; D: $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{BF}_3$ in H_2O an Luft; E: HF bei 3 bar Sauerstoff. Rechts: UV/vis-Spektren von Tetracen in A: Na/THF; B: HF; C: H_2SO_4 ; D: $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{BF}_3$ in H_2O an Luft. Entnommen aus Aalbersberg *et al.*⁹³ mit Genehmigung des Verlags.

abbildet, was einen Vergleich mit anderen Daten erschwert.

Das Benzeniumion (C_6H_7^+), also protoniertes Benzol (1H^+) konnte erstmals von Olah und Schlosberg mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden.^{86,94} Das ist nur in $\text{HF}\cdot\text{SbF}_5\cdot\text{SO}_2\text{ClF}$ -Mischungen bei tiefen Temperaturen möglich. Bei -80°C erhält man ein einziges Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.09 ppm. Kühlt man weiter bis auf -129°C ab, so lässt sich der dynamische Prozess ausfrieren. Das NMR-Spektrum zeigt nun eine Methylenprotonenresonanz bei δ 5.84 ppm, also einen sogenannten *Wheland*- oder σ -Komplex des Benzols.

Auch die Areniumionen von Naphthalin (2) und Anthracen (3)



Schema 1.14 Links: Protonierung von Benzol, Ausbildung des π -Komplexes der dann in einen σ -Komplex übergeht, das Benzoniumion (1H^+). Rechts: Temperaturabhängiges Gleichgewicht der beiden Naphthaleniumionen (2H^+) nach Olah *et al.*⁸⁸

konnten von Olah und Mitarbeitern beobachtet werden.^{88,95,96} Von 2H^+ können zwei temperaturabhängige Regioisomere beobachtet werden. Bei $-83\text{ }^\circ\text{C}$ befindet sich das zusätzliche Proton in 1-Position (δ 5.27 ppm), erwärmt man auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ befindet es sich in der thermodynamisch stabileren 2-Position (δ 6.76 ppm). Bei noch höheren Temperaturen wurde eine Verbreiterung des Signals beobachtet, bis keine Protonierung mehr zu beobachten ist, was für einen regen Protonenaustausch spricht.⁸⁸ Die 1,2-Wasserstoffverschiebung wurde auch bei anderen Molekülen beobachtet.^{87,97}

1.10 Starke Säuren und Supersäuren

Im alltäglichen Gebrauch wird in der Chemie die Stärke einer Brønsted-Säure durch ihren pK_s -Wert wiedergegeben. Der pK_s -Wert entspricht der Gleichgewichtskonstanten der Dissoziation einer Säure HA zu einem Proton (H^+) und ihrer konjugierten Base (A^-) im Lösungsmittel B, das gleichzeitig als Base dient. Das Brønsted-Lowry-Säure-Base-Konzept setzt zwingend die Gegenwart eines zweiten Reaktionspartners, einer Base voraus, auf den die Säure ihr Proton über-

tragen kann.



In wässriger Lösung gehören Mineralsäuren wie die Bromwasserstoffsäure ($\text{pK}_s = -9$) und die Perchlorsäure HClO_4 ($\text{pK}_s = -10$) zu den stärksten Säuren. Schwefelsäure weist für die erste Deprotonierungsstufe lediglich einen $\text{pK}_s = -3$ auf und ist somit in wässriger Lösung zwar zehn Milliarden mal saurer als Wasser, jedoch etwa eine Million mal weniger sauer als zum Beispiel die Bromwasserstoffsäure. Dies gilt jedoch nur für verdünnte wässrige Säurelösungen, da Oxoniumionen entstehen, welche im Wasser gut solvatisiert werden können. Das Gleichgewicht der Reaktion in Gleichung 1.1 wird dadurch stark nach rechts verschoben.

Verlässt man die wässrige Umgebung, so verliert man auch die Solvatisierungsfähigkeit des Wassers für Protonen. In Säurelösungen sinkenden Wassergehalts geht die Azidität folglich nicht auf die Anzahl der solvatisierten Hydroxoniumionen zurück, sondern auf die Anzahl der nicht-solvatisierten. Die Azidität konzentrierter sehr starker Säurelösungen wurde erstmals von Hammett bestimmt⁹⁸ und kann mittels der Hammettschen-Aziditätsfunktion H_0 beschrieben werden. Die Hammett-Funktion ergibt sich aus dem Protonierungsgrad von äußerst schwachen Indikatorbasen (In) wie (meist substituierten) Nitroanilinen oder Anthrachinon.⁹⁸



Bei Kenntnis des pK_s -Wertes des Indikatorsystems lässt sich nach spektroskopischer Bestimmung der Konzentrationen von InH^+ und In die Azidität der Lösung berechnen. Aus dem Massenwirkungsgesetz

ergibt sich für obige Gleichgewichtsreaktion (1.2) die *Hammettsche-Aziditätsfunktion*:

$$H_0 = pK_{\text{InH}^+} - \log \frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]} \quad (1.3)$$

1.10.1 Definition der Supersäure

Den Begriff der »Supersäuren« verwenden erstmals Conant und Hall für nichtwässrige stark saure Systeme (H_2SO_4 in Eisessig),⁹⁹ Gillespie verwendet den Ausdruck für diejenigen Säuren, die stärker als 100%ige Schwefelsäure sind und somit einen $H_0 \leq -12$ besitzen.¹⁰⁰ Die Bezeichnung »Supersäure« ist also willkürlich gewählt.

Man erreicht auch mit Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salzsäure und Perchlorsäure schon äußerst stark saure Bedingungen.¹⁰⁸ Für gewöhnlich wird aber die von Gillespie gewählte 100%ige Schwefelsäure als Grenze zur Supersäure betrachtet.

Ein supersaures Medium ist ein starker Protonendonator, der aber die Protonen nur sehr schlecht solvatisiert. Dies führt dazu, dass die Protonen höchst reaktiv sind. Gewöhnlich bestehen Supersäuren aus einer starken Brønsted-Säure unter Zusatz einer starken Lewis-Säure. Gibt man zum Beispiel zu einer starken Säure, wie HF oder FSO_3H , die Lewis-Säure SbF_5 zu, welche ein schlechter Protonensolvatisator ist, so steigt die Säurestärke weiter an. Es bilden sich Komplexe wie HSbF_6 und $\text{H}(\text{SbF}_5)\text{FSO}_3$ aus.^{109,110} Diese sind nun stärker sauer, da die Anionen dieser Komplexe deutlich voluminöser sind als F^- und FSO_3^- , was zu einer Lockerung der Bindung zwischen dem Proton und seinem Gegenion führt.¹⁰⁸ Einige H_0 -Werte sind in Tabelle 1.1 aufgeführt. Sie sind zum größten Teil von Gillespie und Mitarbeitern zusammengetragen worden.^{103,104}

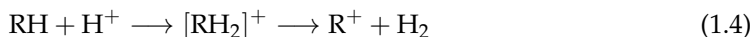
| Acid | $-H_0$ | Literatur |
|---|-----------|-----------|
| H ₂ SO ₄ 0,02% in Eisessig | 0 | 101 |
| H ₂ SO ₄ 80% | 7,3 | 102 |
| H ₂ SO ₄ 98% | 10,4 | 102 |
| H ₂ SO ₄ | 11,9 | 103 |
| H ₂ S ₂ O ₇ | 14,1 | 103 |
| H ₂ SO ₄ + (75 Mol%SO ₃) | 14,9 | 103 |
| HSO ₃ Cl | 13,8 | 103 |
| HSO ₃ F | 15,1 | 103 |
| HSO ₃ F + (10%SbF ₅) | 18,9 | 103 |
| HSO ₃ F + (7%SbF ₅ ·SO ₃) | 19,3 | 103 |
| HSO ₃ CF ₃ + (2%SbF ₅) | 16,4 | 104 |
| HF + (0,6%SbF ₅) | 21,1 | 104 |
| HSO ₃ CH ₃ | 7,7 | 105 |
| HSO ₃ CH ₃ | 7,86/7,98 | 106 |
| HO ₂ CCF ₃ | 3,03 | 107 |

Tabelle 1.1 Übersicht über die H_0 -Werte einiger starken Säuren.

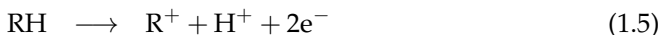
1.10.2 Reaktionen starker Säuren und Supersäuren mit Kohlenwasserstoffen

Die Hydrid-Abspaltung

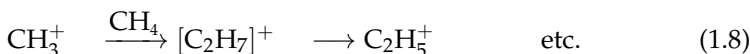
In supersauren Medien treten zum Teil einige ungewöhnliche Reaktionen auf.¹⁰⁸ Zum Beispiel agieren Alkane hier als Basen. Somit ist der erste Schritt eine Protonierung der Alkane, gefolgt von H₂-Verlust und der Bildung des Carbokations R⁺:



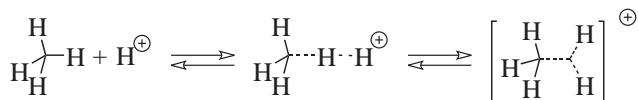
Die Reaktion kann auch als Redoxreaktion folgender beider Halbreaktionen betrachtet werden:



Olah und Schlosberg behaupten bereits 1968 Methan in 'magischer Säure' oligomerisieren zu können.¹¹¹ Dies ist erstaunlich, da CH_5^+ bis dato nur aus Gasphasenreaktionen im Massenspektrometer bekannt war.¹¹² Olah postuliert kurzerhand folgenden Reaktionsweg:¹¹¹



Hierin wird zunächst Methan von einer starken Säure protoniert und anschließend Wasserstoff abgespalten. Das Proton dient also als Hydrid-Abstraktor.



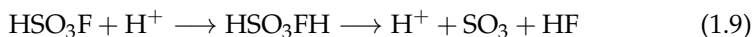
Die Beobachtung der stabilen Alkylcarbokationen, welche durch Hydridabspaltung aus Alkanen in magischer Säure erhalten werden können, hat über die Jahre zahlreiche Forscher beschäftigt.^{95,113} Für den ersten Schritt, die Protonierung des Alkans, schlugen Hogeveen *et al.* eine lineare oder dreieckige Anordnung der protonierten Spezies vor.¹¹⁴ Es ist jedoch unklar ob es sich um einen Übergangszustand oder eine reaktive Zwischenstufe handelt. Vor allem die dreieckige Anordnung wird von Olah favorisiert, der dabei von einer Zwischenstufe ausgeht. Olah kann seine Hypothese, dass ein Proton als Hydri-

dabstrakter dient, durch die Verwendung deuterierter Verbindungen untermauern.⁹⁴ Es gibt jedoch auch Experimente die diesen Daten widersprechen.¹⁰⁸

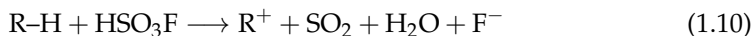
Ein alternativer Mechanismus – SO₃ als Oxidationsmittel

Die Bildung der Carbokationen muss also nicht zwangsläufig über eine Hydridabstraktion durch ein Proton ablaufen. Schließlich ist SO₃ ein starkes Oxidationsmittel.¹¹⁵

Bobillart *et al.* versuchen, *n*-Butan und *n*-Pentan elektrochemisch über deren Carbokationen zu oligomerisieren. Während bei der Elektrolyse in KSO₃F eine Oligomerisierung nur bei laufender Elektrolyse auftritt, laufen in HSO₃F Isomerisierungs- und Oligomerisierungsreaktionen auch ohne Stromfluss ab.¹¹⁶ Eine nähere Untersuchung der Reaktion bringt hervor, dass auch hier Carbokationen gebildet werden. Laut Herlem tritt jedoch kein Wasserstoff auf.¹⁰⁸ Da HSO₃F kein Oxidationsmittel darstellt, nimmt er an, dass SO₃ welches aus der Dissoziation der Fluorsulfonsäure stammt, das gesuchte Oxidationsmittel sein könnte.



Larsen *et al.* kommen zu ähnlichen Ergebnissen bei Cycloheptatrien in reiner Fluorsulfonsäure.¹¹⁷ Dabei können sie die Entstehung von SO₂, jedoch nicht die von Wasserstoff, bei der Oxidation von Cyclohexatrien zum Tropyliumion nachweisen. Auch kann HSO₃F nicht durch Wasserstoff reduziert werden was dessen Fehlen erklären würde.¹¹⁷ Sie geben folgende Reaktionsgleichung an:



Letztendlich konnte kein zweifelsfreier Hinweis gefunden werden, dass Fluorsulfonsäure als Oxidationsmittel wirkt.

Synthesestrategien für große Acene

Ziel dieser Arbeit war unter anderem die Untersuchung der großen (und falls nötig auch der kleinen) Acene hinsichtlich ihrer Reaktivität und ihres Verhaltens unter unterschiedlichen Bedingungen. Bevor dies aber geschehen kann, müssen Acene die größer sind als Tetracen (4), oder falls nicht möglich, zumindest geeignete Vorläufer wie die α -Diketone **15**, **16**, **17** und **18**, aufwändig synthetisiert werden. Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die historischen und modernen Syntheserouten.

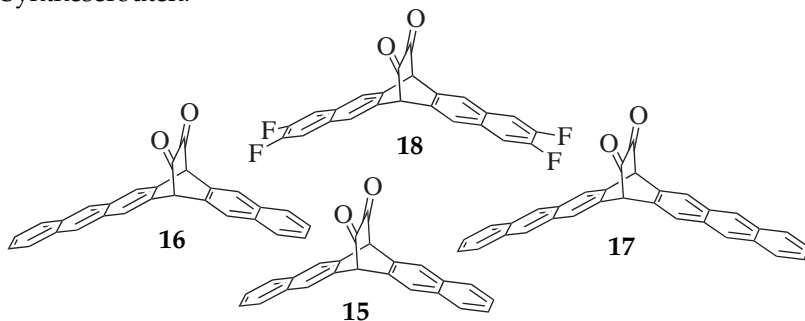
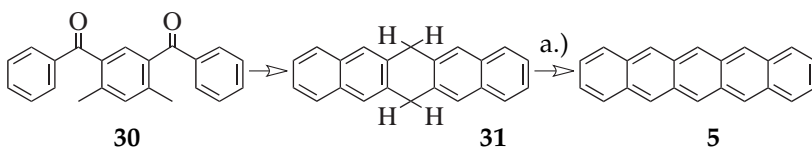


Abbildung 2.1 Die verbrückten α -Diketone **15**, **16**, **17** und **18**, aus denen die Acene **5**, **6**, **7** und **19** photolytisch erzeugt werden können.

2.1 Pentacen

2.1.1 Klassische Pentacensynthesen

Eine geeignete Synthese für Pentacen (**5**) findet man bereits bei Clar und John.^{17,18,20} Diese verläuft in einer recht unhandlichen Weise. Zunächst wird in einer modifizierten Elbs-Reaktion 4,6-Dimethyl-1,3-phenylen-bis(phenylmethanon) (**30**) über heißem Kupfer im Vakuum zu 6,13-Dihydropentacen **31** umgesetzt, welches anschließend in siedendem Xylol mit Chloranil oder unter weiterem Erhitzen über heißem Kupfer zu **5** dehydriert wird. Die Dehydrierung in Xylol läuft unter den genannten Bedingungen jedoch nicht vollständig ab, Chloranil kann an Pentacen addieren. Die in Schema 2.1 dargestellte Variante mit Kupfer ist schwer zu kontrollieren, da hier **5** immer mit seinen Dihydroverbindungen wie zum Beispiel **31** verunreinigt ist.^a **30** wird mittels Friedel-Crafts-Acylierung aus *m*-Xylol und Benzoylchlorid erhalten.

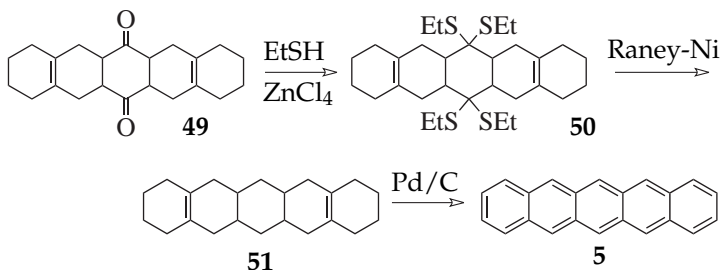


Schema 2.1 Erste erfolgreiche Pentacensynthese nach E. Clar und Fr. John.¹⁸ Reaktionsbedingungen: a.) Cu, 330 °C, 5–7 mmHg.

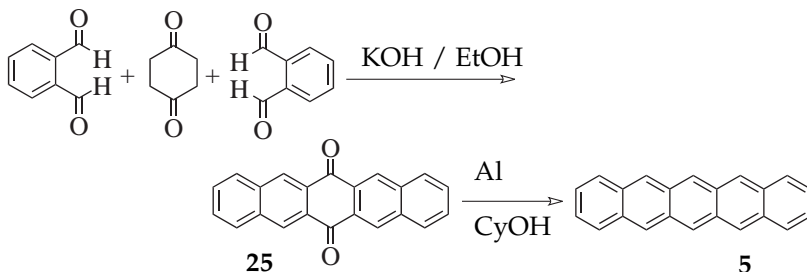
Auch die von Bailey und Madoff vorgestellte Pentacensynthese erwies sich als unhandlich.¹¹⁸ Aus dem Hexadecahydro-Pentacenchinon **49** wird mit Thioethanol ein Thioketal **50** gebildet, das mit Raney-

^aMehr zu Dihydropentacenen siehe auch Abschnitt 3.1

Nickel zu einem Octadecahydropentacen (**51**) umgesetzt wird. Dieses wird über Pd/C bei 245 °C zu Pentacen dehydriert und anschließend sublimiert.



Schema 2.2 Pentacensynthese nach Bailey und Madoff.¹¹⁸



Schema 2.3 Rieds und Anthöfers 6,13-Pentacenchinon (**25**) das anschließend nach Brückner *et al.* zu Pentacen umgesetzt wird.^{119,120}

Weitaus eleganter ist da bereits die Synthese des 6,13-Pentacenchinons (**25**) nach Ried und Anthöfer,²² die auch im Rahmen dieser Arbeit angewandt wurde. Cyclohexan-1,4-dion wird in einer Aldolkondensation mit zwei Äquivalenten *o*-Phthalaldehyd zu **25** umgesetzt. Diese Reaktion lässt sich sogar in der Größenordnung von mehreren hundert Gramm problemlos durchführen. Anschließend kann **25** mit

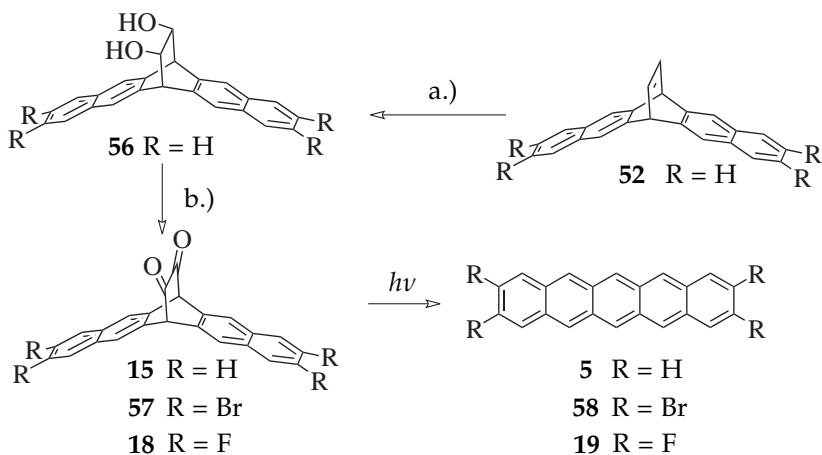
Aluminium in Cyclohexanol direkt zum Pentacen (**5**) reduziert,^{119,120} oder wenn gewünscht, in 6,13-Position nahezu beliebig substituiert werden.^{55,121–124}

2.1.2 Moderne Pentacensynthesen

Einen modernen Ansatz liefern 2005 Noboru Ono und Mitarbeiter.¹²⁵ Sie machen sich die Strating-Zwanenburg-Reaktion zunutze.¹²⁶ Sie hat mittlerweile einen festen Platz in der Synthese von substituierten wie auch unsubstituierten Acenen gefunden. In der Literatur sind zahlreiche Beispiele von in 2,3,9,10-Position substituierten Pentacenen, die unter Verwendung der Strating-Zwanenburg-Reaktion aus geeigneten Vorläufern dargestellt werden können.^{125,127–130} Sie sind im Schema 2.4 zusammengefasst. Bei der Strating-Zwanenburg-Reaktion werden aus einem α -Diketon mittels Licht geeigneter Wellenlänge zwei Kohlenstoffmonoxidmoleküle eliminiert. Studien zum Reaktionsmechanismus sind bei Mondal *et al.* beschrieben.¹³¹

Eine erst vor kurzem entwickelte Methode von Bula *et al.*¹³² zur Darstellung von (2,3,9,10-substituierten) Pentacenen ist bis zum verbrückten Ethenopentacen **52** und seinen substituierten Analogen identisch mit der von Ono.¹²⁵ Im weiteren Verlauf wird die Ethenbrücke nicht mehr zum α -Diketon oxidiert und dann photolytisch abgespalten, sondern thermisch mithilfe von 3,6-substituierten 1,2,4,5-Tetrazinen in einer Diels-Alder-retro-Diels-Alder-Reaktionskaskade abgespalten (siehe Schema 2.5). Diese Reaktionsführung zeigt vor allem beim elektronenreichen 2,3,9,10-Tetra(benzyloxy)pentacen (**55**) gute Ausbeuten. Hingegen scheint das Verfahren für elektronenarme Pentacene wie das Tetrafluoroderivat **19** nicht sonderlich effektiv. Aus Lösungen des α -Diketons **15** in Toluol unter Argon kann

Pentacene (**5**) photochemisch in 74 %iger Ausbeute erhalten werden. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit der Versuch unternommen einen geeigneten Photovorläufer **18** für 2,3,9,10-Tetrafluorpentacene (**19**) zu synthetisieren.

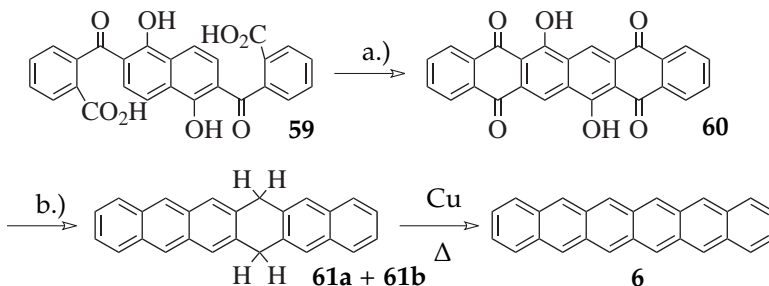


Schema 2.6 Syntheseroute der (substituierten) Pentacene **5** und **58** nach Ono *et al.*¹²⁵ wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit für das 2,3,9,10-Tetrafluorpentacene (**19**) verwendet wird. Reaktionsbedingungen: a.) OsO₄, N-Methylmorpholin-N-oxid, Aceton, 48 h; b.) Swern- oder Anelli-Oxidation.

2.2 Hexacen

2.2.1 Klassische Hexacensynthesen

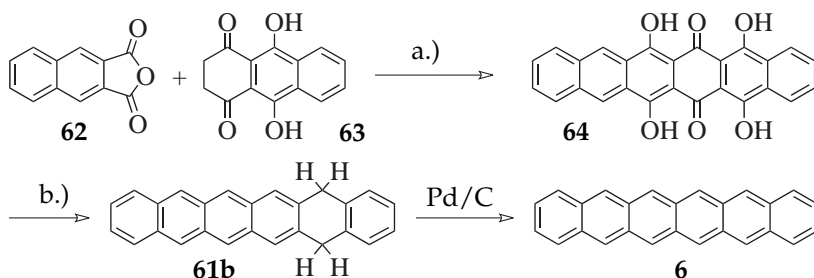
Während in Europa der zweite Weltkrieg ausbricht, konkurrieren Erich Clar und Charles Marschalk um die erste Hexacensynthese. Schon seit 1907 ist bekannt, dass 1,5-Dihydroxynaphthalin in Gegenwart von Borsäure zweimal mit Phthalsäureanhydrid kondensiert,¹⁵ der Ringschluss des Kondensats **59** erfolgt in einer Schmelze aus Natriumchlorid und Zinkchlorid. Das daraus resultierende 6,14-Dihydroxyhexacen-5,16,8,13-dichinon (**60**) wird von Clar in einer Mischung aus Zn/ZnCl₂/NaCl bei 300 °C, zu einer Mischung aus 6,15- und 5,16-Dihydrohexacen (**61a** und **61b**) und vermutlich weiteren Tetra- oder gar Hexahydrohexacenen reduziert. Die Sublimation der beiden Dihydroacene **61a** und **61b** aus Kupfer bei 320 °C führt zum Hexacen (**6**).²³



Schema 2.7 Hexacensynthese nach E. Clar.²³ Reaktionsbedingungen: a.) H₂SO₄; b.) Zn/ZnCl₂/NaCl, 300 °C.

Marschalk wählt für sein Hexacen eine andere Aufbaustrategie. Aus Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (**62**) und Leucoquiniza-

rin (**63**) wurde das Tetrahydroxyhexacen-5,16-Chinon **64** erhalten. Die anschließende Zinkstaubdestillation führt zum Dihydrohexacen **61b**. Dieses kann mit Palladium-Kohle in siedendem Trichlorbenzol zu Hexacen reduziert werden.¹³³



Schema 2.8 Hexacensynthese nach Ch. Marschalk.¹³³ Reaktionsbedingungen: a.) $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$; b.) HI , P_{rot} .

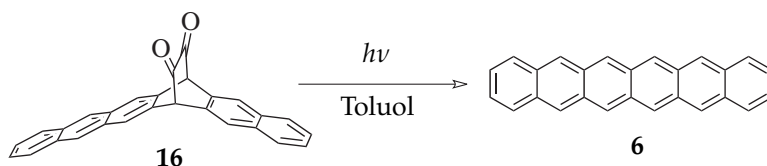
Auch Bailey und Liao schlagen für Hexacene eine Synthese analog der für Pentacene vor.²⁶ Sie weist allerdings auch die gleichen Tücken wie die des kleineren Homologen auf. Zudem sind ihre analytischen Daten selbst nach damaligem Standard unzureichend.

2.2.2 Moderne Hexacensynthesen

Nach ihrem erfolgreichen Nachweis von Heptacene in PMMA-Matrix (Polymethylmethacrylat)^b widmen sich Mondal *et al.* einer Untersuchung über die Stabilität des Hexacens (**6**).¹³⁴ Auch für die Darstellung, besser gesagt die Erzeugung von **6**, lässt sich die Strating-Zwanenburg-Reaktion verwenden. Hexacene lässt sich photochemisch aus

^bSiehe hierzu Abschnitt 2.3.2

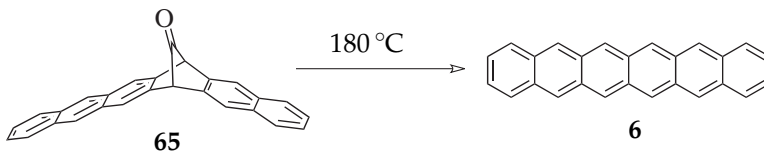
dem α -Diketonvorläufer **16** erzeugen. Aus der Reaktivitätsuntersuchung geht hervor, dass **6** zwar im Anfangsstadium entsteht, in Lösungen aber unter Lichteinfluss, falls vorhanden mit Sauerstoff, oder alternativ mit sich selbst reagiert. Dies wirft Zweifel an der Qualität aller historischen Syntheserouten (in Abschnitt 2.2.1) auf, vor allem da **6** wohl eine Zeit lang kommerziell zu erwerben war. Verfahren wie bei Clar, Marschalk oder Bailey,^{24,26,133} bei denen Chinone reduziert werden, führen zudem häufig aufgrund einer »Überreduktion« zu den Dihydroverbindungen.^{134,135}



Schema 2.9 Hexacensynthese nach Mondal *et al.*¹³⁴

Somit war klar, dass eine geeignete Syntheseroute für Hexacen sowohl lösemittelfrei sein, als auch unter Lichtausschluss geschehen müsse. Ein geeignetes Verfahren liefern Wantanabe *et al.*²⁹ Sie verwenden anstelle des verbrückten α -Diketons **16** ein verbrücktes Carbonyl **65**, welches sich bereits bei ca. 180 °C nahezu quantitativ zu Hexacen (**6**) thermisch zersetzt. Das von Wantanabe *et al.* erhaltene Hexacen ist im Festkörper, wie schon bei Clar beschrieben von dunkelgrüner Farbe mit bläulichem Glanz.^{23,29} Mittels PVT konnten Kristalle erhalten werden welche das für Acene typische Fischgrätenmuster aufweisen. In Abwesenheit von Licht sind die Kristalle auch in Gegenwart von Luft über einen Monat lang stabil und bis 300 °C thermisch belastbar. Weiterhin konnten aus den Hexacen-

kristallinen organische Feldeffekttransistoren gebaut werden, die eine Lochladungsträgerbeweglichkeit von $4,28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweisen.¹³⁶ Diese elektronischen Bauelemente sind 19 Tage lang funktionsfähig.^c



Schema 2.10 Hexacensynthese nach Wantanabe *et al.*²⁹

2.3 Heptacene

Clars ursprüngliche Heptacensynthese²⁵ war von Beginn an umstritten. Clar verfährt mit seinem »Heptacene« analog den kleineren Acenen 5 und 6 und versucht es, aus dessen Dihydroverbindungen 66 durch Erhitzen in Kupferbronze im CO_2 -Strom darzustellen. Er gibt zwar eine Elementaranalyse an, jedoch weist sein Absorptionsspektrum deutliche Lücken auf. Seine Behauptung, Heptacene (7) dargestellt zu haben, wird bereits im Folgejahr von Marschalk angezweifelt,³¹ da dieser Clars Ergebnisse weder mit Clars, noch mit seinen eigenen Di- und Tetrahydroheptacenen reproduzieren kann. Zudem stellt Marschalk auch noch die Identität von seinen und Clars Dihydroheptacenen in Frage, da sie sich deutlich in ihrer Reaktivität und Löslichkeit unterscheiden. Bald wird Heptacene aufgrund seiner außerordentlichen Reaktivität als die Grenze des Machbaren in Sachen

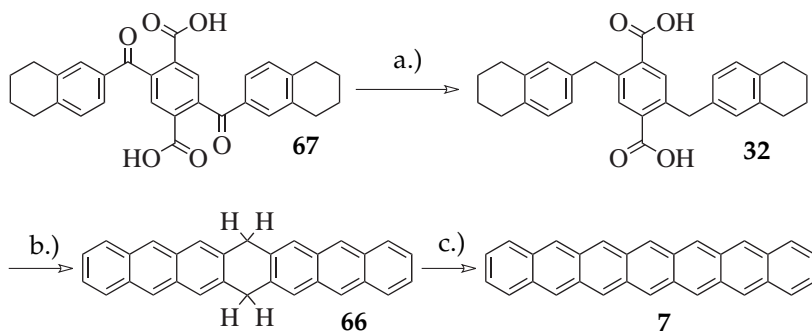
^cDie Bedingungen sind hier nicht genau spezifiziert. Wantanabe *et al.* geben an, dass: »These devices can function under an ambient environment for more than 19 days.«²⁹

linearer Acene von der Chemikergemeinschaft akzeptiert. Clar widerruft seine Aussage Heptacen dargestellt zu haben.^{32,137}

Auf sämtliche in diesem Kapitel aufgeführten Heptacensynthesen wird im weiteren Verlauf der Arbeit noch detaillierter eingegangen.

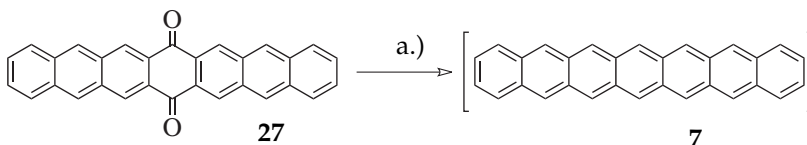
2.3.1 Klassische Heptacensynthese

Clars Heptacensynthese geht von Pyromellitsäureanhydrid und Tetralin aus, die in einer Friedel-Crafts-Reaktion zur Dicarbonsäure **67** umgesetzt werden. **67** wird mit Zink in wässriger NaOH-Lösung zu **32** decarboxyliert und anschließend der typisch Clar'schen Zinkstaubschmelze unterzogen, wobei in diesem Schritt sowohl der Ringschluss, als auch die Reduktion zu einer Reihe von Dihydroheptacenen **66** abläuft. Aus der anschließenden Sublimation von **66** verrieben mit Kupfer bei 330 °C und bei 1 mmHg im CO₂-Strom, erhält Clar eine Substanz die »zunächst in einer grasgrünen, dann schwarzen Schicht sublimiert«.²⁵



Schema 2.11 Heptacensynthese nach E. Clar.²⁴ a.) Zn/CuSO₄, NaOH_{aq}; b.) Zn/ZnCl₂/NaCl, 300 °C; c.) Cu, 330 °C, 1 mmHg .

Eine erfolgreiche Darstellung von Heptacen (7) sowie Hexacen (6) proklamieren auch Bailey und Liao.²⁶ Sie liefern ebenfalls eine zufriedenstellende Elementaranalyse, jedoch geben sie, abgesehen von der dunkelgrünen Farbe die ihre Verbindung besitzt, keine weiteren Daten an. Heptacen ist mit klassischen Synthesen aller Wahrscheinlichkeit nach nicht zugänglich.



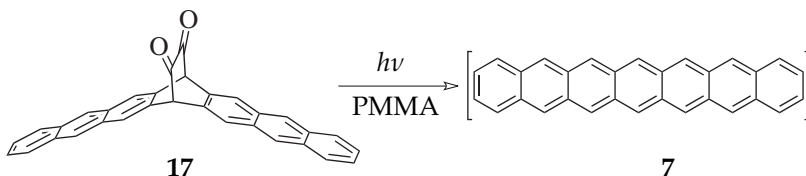
Schema 2.12 »Heptacensynthese« nach T. Fang.¹³⁸ a.) Al, HgCl₂, CBr₄, Cyclohexanol oder Cyclooctanol reflux.

Der einzige zwischen Clars Ära und dem drittem Jahrtausend erschienene Bericht über Heptacen ist eine bemerkenswerte Dissertationsschrift von Treliaant Fang an der UCLA von 1986.¹³⁸ Daraus geht hervor, soviel sei an dieser Stelle nur kurz zusammengefasst, dass sich Heptacen nicht isolieren lässt, sondern zur Bildung von Dimeren neigt. Fang reduziert dafür in seiner Arbeit das 7,16-Heptacenchinon (27) mit HgCl₂, Al, CBr₄ in Cyclohexanol.

2.3.2 Moderne Heptacensynthesen

Eigentlich ist es nicht korrekt an dieser Stelle von Heptacensynthesen zu sprechen, da Heptacen selbst bislang zu keinem Zeitpunkt zweifelsfrei in Substanz isoliert werden konnte. Vielmehr handelt es sich dabei um eine Photovorstufe, ein verbrücktes α -Diketon 17, welches erstmals von Mondal *et al.*²⁸ in einer PMMA-Matrix (Po-

lymethacrylat) eingebettet wird und anschließend mit Licht der Wellenlänge 395 nm bestrahlt wird. Es entsteht Heptacen, welches durch die Polymerumgebung kinetisch an einer Weiterreaktion – zumindest lange genug für seine Beobachtung – gehemmt wird. **7** kann etwa vier Stunden lang unter diesen Bedingungen nachgewiesen werden. Zudem kann ein UV/Vis-Spektrum von **7** gemessen werden. Dieses weicht auffallend deutlich von Clars Heptacen-UV/Vis-Spektrum ab.^{25,28}



Schema 2.13 Darstellung von Heptacen in PMMA-Matrix nach Mondal *et al.*²⁸

Bis 2006 war allein die Existenz von Heptacen fraglich. 2009 untersuchen Mondal *et al.* neben Pentacen auch erstmalig Hexacen und Heptacen, die sie aus ihren jeweiligen α -Diketovorläufern **15**, **16** und **17** erzeugen, in kryogenen Argon- und Xenon-Matrices.¹³⁹ Es gelingt, die IR- und UV/Vis-Spektren von **5**, **6** und **7** zu registrieren. Taut man die Edelgasmatrix ab, so verbleiben Pentacen und Hexacen in Substanz. Nicht aber Heptacen, dieses scheint weiter zu reagieren. Laut massenspektrometrischen LDI-TOF-Daten handelt es sich um Heptacen-Dimer(e) von unbekannter Konstitution. An dieser Stelle begann nun meine Arbeit.

Darstellung, Erzeugung und Verhalten großer Acene in Lösung

Dieses Kapitel handelt von der Reaktivität großer Acene wie Hexacene (6) und hauptsächlich Heptacene (7) in organischen Lösungsmitteln. Die gewonnenen Erkenntnisse über beide Verbindungen werden mit denen ihrer kleineren Vertreter verglichen. Dabei steht immer die große Frage im Hintergrund, ob Clar jemals Heptacene in seinen Händen gehalten haben mag. Zunächst werden die historischen Heptacensynthesen von Clar und Marschalk hinsichtlich ihrer Durchführbarkeit untersucht, diskutiert und um aktuelle Erkenntnisse ergänzt. Im weiteren Verlauf wird die Darstellung großer Acene aus ihren Chinonen mittels Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion (MPV-Reduktion) besprochen und die Grenzen und Schwächen, aber auch das Potential und die Möglichkeiten dieser Reaktion herausgearbeitet. Neben den vorgestellten Hexacen- und Heptacendimeren konnten weitere Nebenprodukte der Reaktion identifiziert werden. Der dritte Teil dieses Kapitels setzt sich mit der Frage auseinander, ob 6 und 7 überhaupt in Lösung erzeugt werden können. Pentacene (5) lässt sich in sauerstofffreier Lösung photochemisch aus einem ge-

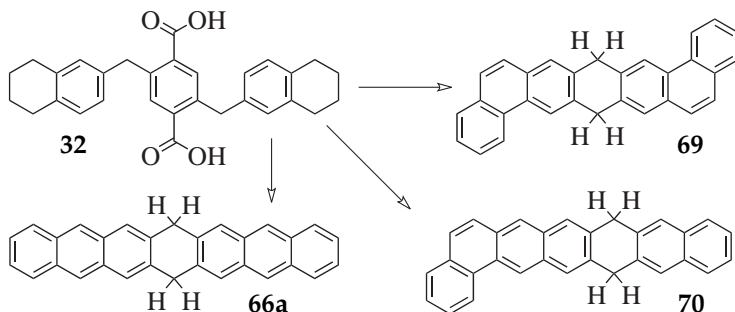
eigneten Vorläufer 6,13-Dihydro-6,13-ethanopentacen-15,16-dion (**15**) darstellen.¹²⁵ Wie schon früher vermutet,^{28,134,139,140} stellte sich heraus, dass dies bei den beiden nächstgrößeren Homologen **6** und **7** nicht mehr der Fall ist. Bereits in meiner Diplomarbeit wurde mit den Untersuchungen über die Reaktivität des Heptacens und seiner photochemischen Erzeugung in Lösung begonnen.¹⁴¹ Im Rahmen dieser Arbeit wird dies nun fortgesetzt und durch Untersuchungen an Hexacen (**6**) und Pentacen (**5**) erweitert. Die Produkte der Photolyse der beiden α -Diketovorläufer **16** und **17** konnten bestimmt werden. Es handelt sich dabei um Dimere von **6** und **7**.

3.1 Clars und Marschalks Heptacen

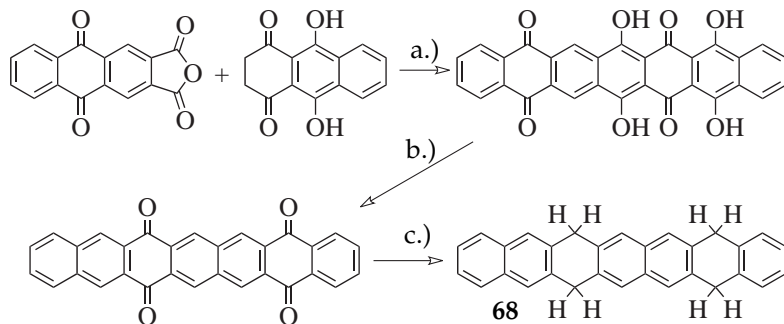
3.1.1 Kritik und Zweifel an Clars Versuchsvorschrift

Bereits sieben Monate nach Erscheinen von Erich Clars Mitteilung seiner Heptacensynthese 1942,²⁵ beanstandet Charles Marschalk in seinen »Bemerkungen über den Artikel von Erich Clars mit dem Titel: Heptacen ein einfacher, „ultragrüner“ Kohlenwasserstoff.«³¹ zum Teil die Durchführbarkeit und Reproduzierbarkeit von Clars Versuchsvorschriften. Clars »Heptacensynthese« (Schema 3.1) besitzt einen klaren Schwachpunkt, die Zinkstaubschmelze von **32**. (Siehe hierzu auch Abschnitt 2.3.1 und Schema 2.11) In diesem Reaktionsschritt laufen mehrere Reaktionen ab:

1. Zwei Ringschlussreaktionen zwischen den Säuregruppen und den Tetralinyleinheiten – vermutlich unter Wasserabspaltung.
2. Die Reduktion der aus 1. resultierenden Ketogruppen in 6- und 15-Position zu Methylengruppen.



Schema 3.1 Mögliche Produkte aus der Zinkstaubschmelze von **32** nach Clar und Marschalk.³² Neben **66a** ist auch die Entstehung der Isomere **66b** und **66c** (siehe hierzu auch Schema 3.3) denkbar.



Schema 3.2 Marschalks Tetra-(Hexa)-hydroheptacensynthese (genau Konstitution unklar, siehe Fußnote a dieses Kapitels). Reaktionsbedingungen: a.) AlCl_3 ; b.) 1. PCl_5 , Nitrobenzol; 2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaOH ; c.) HI , P_{rot} , 200–210 °C.

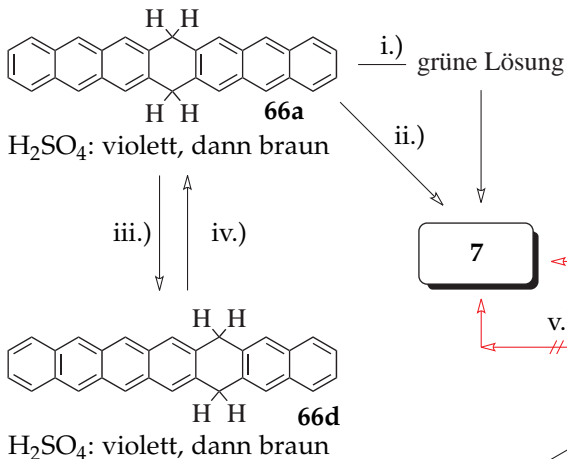
3. Dehydrierungs-/Aromatisierungsreaktionen an den Ringen I, III, V, und VII
4. Eine (Transfer-?) Hydrierung am mittleren Ring (IV). Es könnte sich auch um eine Wasserstoffverschiebung handeln.

Vor allem der Ringschluss muss nicht zwingend so ablaufen, dass dabei ein lineares Grundgerüst entsteht, wie aus Schema 3.1 ersichtlich ist. Auch die beiden Dihydroverbindungen **70**, bei einer angularen Anellierung und 6,13-Dihydrodibenzo[*a,l*]pentacen (**69**), bei zweien, sind denkbar.

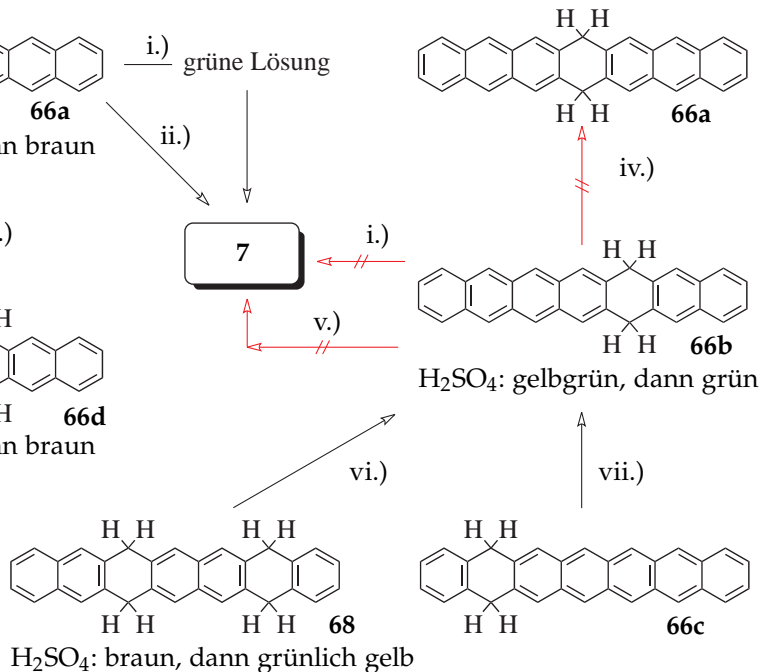
Marschalks Syntheseroute ist in Schema 3.2 dargestellt. Er baut seine Moleküle, im Gegensatz zu Clar, von Anfang an linear auf, so dass Marschalk zumindest seine eigenen Hydroheptacene eindeutig identifizieren kann.^{31,32,142}

Marschalk stellt fest, dass das Clarsche »6,17-Dihydroheptacen« (**66d**), welches Clar durch Sublimation aus **66a** erhält, sich von Marschalks alternativ hergestelltem 6,17-Dihydroheptacen (**66b**) in mehreren Eigenschaften deutlich unterscheidet (siehe Schema 3.3). Zum einen kann Marschalk aus seinem **66b** nicht das Tautomere 7,16-Dihydroheptacen(**66a**) durch Umkristallisation aus 1,2,4-Trimethylbenzol gewinnen, zum anderen lässt sich Marschalks **66b** weder »nur oberflächlich mit Chloranil«²⁵ noch mit anderen Methoden zum Heptacen (7) reduzieren. Auch zeigen die beiden Verbindungen **66d** und **66b** unterschiedliche Farbreaktionen in konzentrierter Schwefelsäure: **66b** verfärbt die Lösung zunächst gelblichgrün, dann zunehmend grün, die Lösung von **66d** wird anfangs violett, dann zunehmend braun. Clars Verbindung **66d** weist laut Marschalk eine weniger intensive Färbung als **66b** auf und ist mit keinem von Marschalks Hydroacenen **66a** und **66b** oder **66c** in seinen Eigenschaften identisch.³¹

CLARS HEPTACENSYNTHESE



MARSCHALKS HEPTACENSYNTHESE



Schema 3.3 Übersicht über Clars (links) und Marschalks (rechts) Versuche zur Synthese von Heptacen (7).
 Reaktionsbedingungen: i.) Chloranil, Benzol, Rückfluss; ii.) Cu, 330 °C, 1 mmHg; iii.) Sublimation; iv.) Kristallisation aus Pseudocumulol; v.) Pd/C, 1,2,4-Trichlorbenzol, Rückfluss; vi.) Cu, 460 °C, 5–7 mmHg; vii.) Sublimation bei 8–10 mmHg, 320 °C.

Zudem ist **66d** in organischen Lösemitteln deutlich besser löslich und lässt sich auch in Marschalks Laboratorium in siedender Benzollösung mit Chloranil zu einer grünen Substanz umsetzen, wie es auch bei Clar beschrieben ist. Marschalks Versuche **66a**, welches nach Clars Synthesevorschrift hergestellt wurde, in Kupferstaub bei 310–320 °C unter Vakuum zu reduzieren, führen zu einer grünen Substanz. Unterzieht er aber sein Hydroacen^a **68** den gleichen Bedingungen, so erhält er, auch bei weiter erhöhten Temperaturen, das orangebraune 6,17-Dihydroheptacen **66b**, welches sich weder in das 7,16-Isomer überführen, noch in irgend einer Form zu **7** reduzieren lässt. Weiterhin ergänzt Marschalk, dass er und seine Mitarbeiter aus Clars sublimiertem Kohlenwasserstoffgemisch eine Verbindung isolieren konnten, die identisch mit **66b** ist. Die isolierte Verbindung welche sich ebenfalls weder isomerisieren noch reduzieren lässt, noch eine der 'Heptacenbanden' aufweist, zeigt in Schwefelsäure die gleiche Farbreaktion wie Marschalks **66b**.³¹ Farbreaktionen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in konzentrierter Schwefelsäure sind signifikant und substanzspezifisch!

Clar und Marschalk revidieren in einer gemeinsamen Veröffentlichung³² von 1950 Clars »Heptacensynthese« und ordnen einen Teil der von Clar gemessenen »Heptacenbanden«, nämlich diejenigen bei 651, 592, 546 nm, dem Benzo[*a*]hexacen (**21**), welches auch eine grüne Farbe aufweist, zu. Das Benzohexacen **21** kann aus seinen Dihydroverbindungen entweder durch Erhitzen mit Chloranil in Trichlorbenzol oder auch durch Sublimation aus Kupfer bei 330 °C, wie bei

^aIn Marschalks Artikel von 1943,³¹ dort (**IV**), ist Verbindung **68** aufgrund der Daten aus der Elementaranalyse als Hexahydroheptacen^{142,143} angegeben, in jüngeren Arbeiten wird **68** als 5,8,15,18-Tetrahydroheptacen bezeichnet.^{32,144}

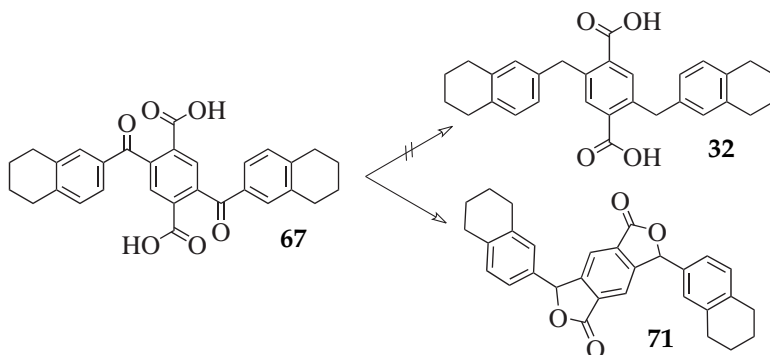
Clars „ultragrünem Kohlenwasserstoff“ beschrieben,²⁵ erhalten werden. Die Bande bei 736 nm von Clars „ultragrünem Kohlenwasserstoff“ bleibt jedoch unklaren Ursprungs.

3.1.2 Reproduktionsversuche

Die chemisch-analytischen Methoden haben sich in den vergangenen 65 Jahren zum einen deutlich verbessert und sind zudem um zahlreiche Methoden wie u.a. die Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie erweitert worden. Um festzustellen, was Clars und Marschalk tatsächlich in ihren Händen gehalten haben mögen, wurde versucht, ihre Synthesen hin zu Heptacen zu reproduzieren. Folgt man Clars Syntheseroute (Schema 2.11) treten bereits bei der Reduktion der Diketoterephthalsäure **67**, die immer gemeinsam mit ihrer Isophthalsäure auftritt, zu **32** Schwierigkeiten auf. Clars gibt für **67** keine analytischen Daten an, sondern verwendet es direkt weiter. Wie sich herausstellte aus gutem Grunde, **67** fällt als zähe, kaugummiartige, klebrige gelbe Masse, welche selbst nach tagelangem Trocknen immer noch Restwasser enthält, an. Die Reduktion von **67** bereitete Schwierigkeiten. Statt **32** geht aus der Reduktion mit Zinkstaub in Natriumhydroxid-Soda-Lösung selbst nach Verlängerung der Reaktionszeit von acht auf 48 Stunden, das Bislacton **71** hervor.

Der darauf folgende Schritt in Clars Synthese ist die Zinkstaubschmelze. Diese weist für Heptacen eine Abweichung der sonst von ihm verwendeten Verfahren auf. Clars setzt »30 g der Dicarbonsäure II^b, 50 g Chlorzink und 10 g Natriumchlorid [...] unter Rühren« um,²⁵ woraus er dann »6,17- und 7,16-Dihydroheptacen erhält«. Üb-

^bIn dieser Arbeit als **32** bezeichnet



Schema 3.4 Die Reduktion von **67** mit Zink in wässriger NaOH-Soda-Lösung nach Clar²⁵ führt nicht zu **32** sondern zu **71**.

licherweise verwendet Clar aber eine Mischung aus Zn, ZnCl₂, NaCl im Verhältnis 1:1:5.^{24,25,38} Leider konnte mit keiner der oben beschriebenen Varianten der Zinkstaubschmelze aus dem Lacton **71** ein Di- oder Tetrahydroheptacen erhalten werden, sondern lediglich zähe braune Massen, die sich jeglicher weiterer Analytik entzogen.

Eine Mischung aus 6,17- und 7,16-Dihydroheptacen (**66b** und **66a**), zum Vergleich, konnte aus den Produkten der Reduktion des Heptacenchinons **27** nach Fang¹³⁸ isoliert werden. Weiteres dazu folgt im Abschnitt 3.2.

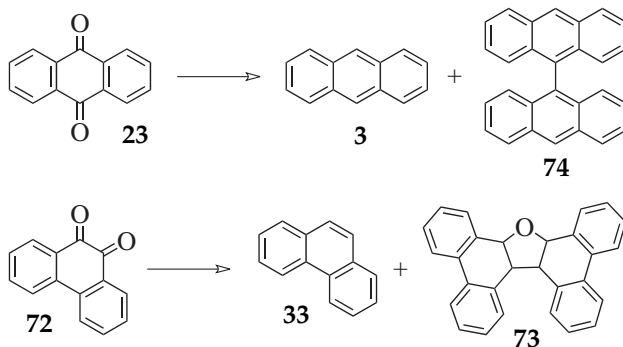
3.1.3 Die Zinkstaubschmelze nach Clar

In Clars Synthesestrategien für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe taucht häufig das Verfahren der »Zinkstaubschmelze« auf.^{23–25,38,145} Dabei handelt es sich um eine ausgeklügelte Reaktionsmischung von Zinkpulver, Zinkchlorid und Natriumchlorid welche gewöhnlich im Verhältnis von 1:1:5 langsam bei 200–210 °C un-

ter Sauerstoffausschluss zum Schmelzen gebracht wird. Zinkstaub agiert in einer Schmelze aus NaCl und ZnCl₂ als starkes Reduktionsmittel. Natriumchlorid erniedrigt den Schmelzpunkt des Chlorzinks, welches die Oxidschicht der Zinkteilchen entfernt und somit die Oberfläche aktiv hält. »Es ist zweckmäßig nicht ganz trockenes Chlorzink zu verwenden, da ein geringer Wassergehalt [für die] Wasserstoffentwicklung günstig ist.«¹⁴⁵ Weiterhin besitzt die Schmelze ein gutes Lösungsvermögen für Chinone.^{38,145} Die Reaktionen sind meist nach wenigen Minuten vollständig abgelaufen, wie an der Farbe der Schmelzen zu sehen ist.^{24,38,145} Nach Zugabe eines geeigneten Ketons oder manchmal einer Säure und weiterer Erhöhung der Temperatur auf bis zu 330 °C laufen in diesem Medium neben der Reduktion gewöhnlich auch Kondensations- und Ringschlussreaktionen ab. In Nebenreaktionen können bimolekulare Reaktionsprodukte entstehen. So gibt zum Beispiel 9,10-Phenanthrenchinon (**72**) neben Phenanthren (**33**) auch 9,9'-Diphenanthrylen-10,10'-oxid (**73**), Anthrachinon **23** liefert neben Anthracen (**3**) auch ein wenig 9,9'-Bianthracen (**74**).³⁸

Zur besseren Nachvollziehbarkeit und Bewertung der Zinkstaubschmelze von einem modernen Standpunkt aus wurden 6,13-Pentacenchinon (**25**), 6,15-Hexacenchinon (**26**) und 7,16-Heptacenchinon (**27**) im Rahmen dieser Arbeit einer Zinkstaubschmelze unterzogen und die Reaktionsprodukte mittels UV/Vis- und Kernresonanzspektroskopie (Siehe Spektrenanhang) untersucht.

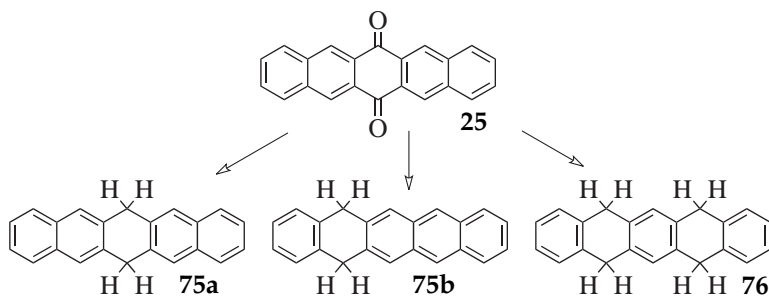
Das Pentacenchinon **25** liefert nach der Zinkstaubschmelze eine Mischung bestehend aus 6,13-Dihydropentacen (**75a**), 5,14-Dihydropentacen (**75b**) und 5,7,12,14-Tetrahydropentacen (**76**) von denen jedes anhand seiner charakteristischen chemischen Verschiebung der



Schema 3.5 Produkte der Zinkstaubschmelze der Chinone **23** und **72**.

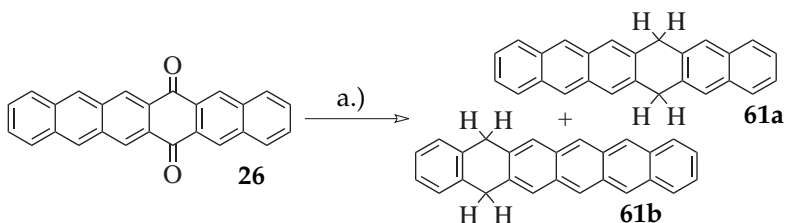
Methylenprotonen im NMR-Spektrum des Produktgemisches identifiziert werden kann.^{146–148} Die CH_2 -Gruppen des Hauptprodukts **75a** weisen in CDCl_3 eine chemische Verschiebung von 4.25 ppm¹⁴⁷ auf. Die CH_2 -Gruppen des Dihydroacens **75b** welches zu etwa sechs Prozent entsteht, zeigen im ^1H -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 4.13 ppm.¹⁴⁶ Die CH_2 -Gruppen des Tetrahydropentacens **76**, welches zu ca. drei Prozent entsteht, weisen eine chemische Verschiebung von 3.92 ppm¹⁴⁸ auf. Das UV/Vis-Spektrum des Produktgemisches stimmt mit dem von Clar weitestgehend überein.²¹

Das Hexacenchinon **26** liefert nach der Zinkstaubschmelze eine Mischung aus mindestens 6,15-Dihydrohexacen (**61a**), 5,16-Dihydrohexacen (**61b**) und Tetrahydrohexacene unbekannter Konstitution. Anhand des NMR-Spektrums lässt sich zumindest das Hauptprodukt **61a**, welches zu 60% entsteht und dessen Methylenprotonen in C_6D_6 eine charakteristische chemische Verschiebung von 3.94 ppm aufweisen, eindeutig identifizieren. Die verbleibenden ca. 20–30% an Di- und Tetrahydrohexacenen (chemische Verschiebungen der Methylen-



Schema 3.6 Produkte der Zinkstaubschmelze des Pentacenchinons **25**.

protonen bei 3.63, 3.72, 3.82, 3.84 und 4.12 ppm) können aufgrund fehlender Vergleichsdaten nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Das UV/Vis-Spektrum des aus der Zinkstaubschmelze erhaltenen Produktes stimmt mit dem von Clars Hydrohexacenen überein.²¹



Schema 3.7 Zinkstaubschmelze des Hexacenchinons **26**. Reaktionsbedingungen: a.) Zinkpulver, ZnCl_2 , NaCl .

Die Produkte der Zinkstaubschmelze von **27** konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Löst man das Produktgemisch in konzentrierter Dideuteroschwefelsäure, enthält das NMR-Spektrum unter anderem die Signale des Heptacendikations!^c Es wird daher empfo-

^cNMR-Daten des Heptacendikations siehe Kapitel 5.1.3

len das Experiment auf jeden Fall zu wiederholen.

3.2 Acene aus Acenchinonen

Acene aus ihren Acenchinonen darzustellen erscheint verlockend. Acenchinone sind zum Teil seit den 1930er Jahren bekannt. Zudem präsentierten Ried und Anthöfer 1954^{22,149} eine relativ simple und einfach zu reproduzierende Synthesevorschrift. Es bleibt allein die Frage nach geeigneten Reduktionsmitteln oder einer geeigneten Prozedur, welche auf der gewünschten Oxidationsstufe stehen blieben. Die Möglichkeiten sind zahlreich. Angefangen bei Clar und seiner Zinkstaubschmelze die bereits im vorangegangenen Abschnitt behandelt wurde, über Reduktionen mit komplexen Hydriden zu Dihydro- oder Dihydrodihydroxyacenen (siehe hierzu auch Kapitel 5.2) und anschließender Oxidation mit Metallen. Als dritte Variante wäre noch eine modifizierte Meerwein-Ponndorf-Verlay-Reaktion (MPV-Reaktion), wie sie von Bruckner *et al.*^{119,120} verwendet wurde zu erwähnen, die direkt zu Acenen führen kann.

3.2.1 Allgemeine Vorgehensweise zur Synthese von Acenchinonen

Ein simpler und effizienter Weg um große Acenchinone in hoher Reinheit und Ausbeute zu erzielen ist bei Fang beschrieben.¹³⁸ Hierbei werden aromatische 2,3-Dialdehyde mit cyclischen 1,4-Dionen in einer Aldolkondensation analog der Synthesevorschrift nach Ried und Anthöfer umgesetzt.^{22,149} Dafür werden zu siedendem Ethanol drei Lösungen über einen Zeitraum von ein bis vier Stunden parallel

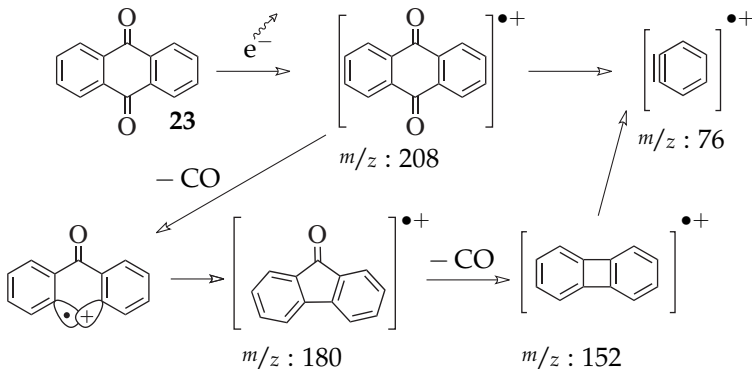
langsam zugetropft: Eine Lösung eines aromatischen 2,3-Dialdehyds in Ethanol oder THF, eine Lösung eines cyclischen 1,4-Dions in Ethanol oder THF und eine Lösung von KOH in Ethanol. Die hohe Verdünnung sorgt dafür, dass Nebenreaktionen wie Polykondensationen vermieden werden. Das gewünschte Produkt fällt direkt aus dem Reaktionsgemisch als feines Pulver aus.^{138,149} Es kann durch Filtration oder Abzentrifugieren erhalten und von Verunreinigungen durch Waschen mit Ethanol oder THF befreit werden. Eine weitere Aufarbeitung ist nicht notwendig. Im Gegensatz zu den historischen Verfahren mit Friedel-Crafts-Reaktionen erhält man bei der Aldolkondensation lediglich lineare Acengerüste. Die Darstellung von *para*-Acenchinonen ist allein durch die Verfügbarkeit geeigneter polycyclischer 1,4-Diketone bzw. entsprechender Aldehyde begrenzt.^{121,134,138} Das längste bisher bekannte Acenchinon, Nonacenchinon (**29**), ist nur in Fangs Dissertation beschrieben.¹³⁸

3.2.2 EI-Massenspektrometrische Analyse der Acenchinone

Unter den Bedingungen eines EI-Massenspektrometers zeigen 1,4-Anthrachinon (**22**),¹⁵⁰ 9,10-Anthrachinon (**23**),¹⁵⁰ 5,12-Tetracenchinon (**24**)¹⁵⁰ und 6,13-Pentacenchinon (**25**) allesamt ein ähnliches Fragmentierungsverhalten. Die hier diskutierten massenspektrometrischen Daten zu **22**, **23** und **24** stammen aus der SDBS-Datenbank.¹⁵⁰ Die massenspektrometrischen Daten der kleineren Acenchinone dienen zum Vergleich mit denen der größeren. Die Daten zu **25**, **26** und **27** stammen aus eigenen Messungen und stimmen zudem mit denen von Fang überein. Die massenspektrometrischen Daten von **28** und **29** sind Treliant Fangs Arbeit entnommen.¹³⁸ Bei allen Acenchinonen

ist der Molekülpeak der Basispeak. Weiterhin typisch sind Fragmente die von zunächst einer $[M-CO]^+$ und dann einer zweiten Kohlenstoffmonooxidabspaltung $[M-2(CO)]^+$ zeugen. Diese Fragmentationen weisen je nach untersuchtem Acenchinon Intensitäten von 0 bis 80 % auf.

Bei **23** mit $[M]^+$ bei m/z 208 tritt, wie in Schema 3.8 gezeigt ist, nach Abspaltung des ersten CO-Molekül ein Benzophenon-2-ium-2'-yl auf, welches, wenn man es mit einer »Einelektronenbindung« beschreibt, auch als Fluoren-9-ononiumyl betrachtet werden kann. Aus diesem folgt nach einer zweiten Kohlenstoffmonoxid-Abspaltung ein Biphenyleniumyl,^{151,152} welches letztendlich in *o*-Dehydrobenzoliuniumyl und *o*-Dehydrobenzol zerfällt. Ähnliche Fragmentierungsmuster findet man auch bei größeren Acenchinonen.



Schema 3.8 Typische Fragmentierung von Acenchinonen im EI-Massenspektrometer am Beispiel von 9,10-Anthrachinon **23**.

Auch bei **22** mit $[M]^+$ m/z 208 kann man zunächst die zweifache CO-Abspaltung beobachten:¹⁵⁰ $[M-CO]^+$ bei m/z 180 und $[M-2(CO)]^+$

bei m/z 152. Weiterhin können ein durch anschließende Fragmentierung entstehendes Naphthalin-2-ylium-3-yl-Fragment bei m/z 126 und *o*-Dehydrobenzoliumpylyl (m/z 76) nachgewiesen werden.

Das Tetracenchinon **24** mit $[M]^+$ bei m/z 258 spaltet ebenfalls zunächst einmal $[M-CO]^+$ m/z 230 und schließlich auch ein zweites Mal ein CO-Molekül ab $[M-2(CO)]^+$ m/z 202. Ebenfalls charakteristisch ist Naphthalin-2-ylium-3-yl-Fragment bei m/z 126 und ein schwaches *o*-Dehydrobenzoliumpylyl-Signal (m/z 76).

Das Pentacenchinon **25** mit $[M]^+$ bei m/z 308 ist ebenfalls in der Lage zwei CO-Moleküle nacheinander abzuspalten: $[M-CO]^+$ bei m/z 280 und $[M-2(CO)]^+$ bei m/z 252. Auch hier kann das Naphthalin-2-ylium-3-yl-Fragment bei m/z 126 nachgewiesen werden.

Das Hexacenchinon **26** mit $[M]^+$ bei m/z 358 spaltet ebenfalls nacheinander zwei Kohlenstoffmonoxidmoleküle ab: $[M-CO]^+$ bei m/z 330 und $[M-2(CO)]^+$ bei m/z 302. Zusätzlich findet man noch einen Peak bei m/z 179, der von doppelt ionisiertem **26** resultiert.

Auch das Heptacenchinon **27** mit $[M]^+$ bei m/z 408 spaltet nacheinander zwei Kohlenstoffmonoxidmoleküle ab: $[M-CO]^+$ bei m/z 380 und $[M-2(CO)]^+$ bei m/z 352. Zusätzlich findet man einen Peak bei m/z 204, den des doppelt ionisierten **27** und einen bei m/z 176, der von einem Anthracen-2-ylium-3-yl-Fragment stammt.

Das EI-Massenspektrum von 7,18-Octacenchinon (**28**) bei Fang¹³⁸ zeigt neben dem Molekülionenpeak $[M]^+$ bei m/z 458 trotz der geringen Intensität immerhin noch eine CO-Abspaltung $[M-CO]^+$ bei m/z 430 und die doppelt ionisierte Species $[M]^{++}$ bei m/z 229.¹³⁸

Das EI-Massenspektrum von 8,19-Nonacenchinon (**29**) weist bei Fang¹³⁸ neben zahlreichen kleinen Fragmenten mit m/z zwischen 69 und 41 nur den einfach $[M]^+$ bei m/z 508 und doppelt ionisierten

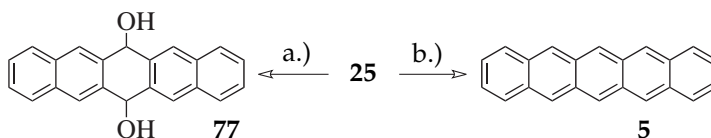
Molekülionenpeak $[M]^{++}$ bei m/z 254 auf. Interessanterweise scheint das Chinon noch teilweise hydriert worden zu sein, da die Intensitäten von m/z 510 und 509 nicht dem zu erwartenden Isotopenmuster entsprechen.

3.2.3 Die (modifizierte) Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion zur Reduktion der Chinone

Bei der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion (MPV-Reaktion) wird ein Keton zum Alkohol reduziert, wobei gleichzeitig ein kleiner, leichter flüchtiger Alkohol zu dessen Keton oxidiert wird. Bruckner *et al.* stellen 1960 fest, dass sich Pentacen-6,13-chinon (**25**) unter MPV-Bedingungen durch Zugabe von Quecksilber(II)chlorid, innerhalb von 48 Stunden zu analysereinem Pentacen (**5**) reduzieren lässt.¹¹⁹ Die Effizienz dieser Synthese lässt sich durch Zugabe von Tetrachlormethan weiter steigern,¹²⁰ auch wenn seine genaue Rolle bislang unbekannter Natur ist. Es konnte sowohl die Ausbeute erhöht, als auch die Reaktionszeit auf vier Stunden verkürzt, werden. Zudem ist das Verfahren selbst für Synthesen im 50-Gramm-Maßstab geeignet. Laut Fang wird die Reduktion von löslichen Acenchinonen wie Anthrachinon (**23**) nicht durch Zugabe von Halogenalkanen beschleunigt (siehe Fangs Dissertationsschrift¹³⁸ Kapitel I Anmerkung 17). Er vermutet aber, dass durch Zugabe von Tetrabrommethan durch Abstraktion eines Bromids ein Aluminium(III)monobromid-Biscyclohexoxid statt des üblichen Aluminium(III)tricyclohexoxids entsteht. Dies erscheint mir unwahrscheinlich da gleichzeitig Tribromomethylum (CBr_3^+) entstehen müsste, welches ein extrem starkes Oxidationsmittel darstellt. Auch Gaylord und Štěpán beobachten keine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch einen geringen Anstieg der Ausbeute

bei der Reduktion von methylsubstituierten Anthrachinonen unter MPV-Bedingungen nach Zugabe von CCl_4 .¹⁵³ Weiterhin stellt Fang fest, dass das Weglassen von CBr_4 oder CCl_4 bei der Reduktion von 6,13-Pentacenchinon (**25**) nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden zum Dihydrodihydroxypentacen **77** führt, Pentacen (**5**) lässt sich erst nach 48 Stunden in geringen Mengen nachweisen. Bei Zugabe von 0,1 Äquivalenten CBr_4 erhält er in der gleichen Zeit (4 Stunden) Pentacen in 80 % Ausbeute. Da große Acenchinone äußerst schlecht in organischen Lösemitteln löslich sind, ist es zudem möglich, dass CBr_4 und CCl_4 als Cosolventien agieren und auf diese Weise die Reaktion beschleunigen. Zudem sind auch zahlreiche andere aromatische Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, in Bromoform viel besser löslich als in Chloroform, was die Hypothese der Teilnahme von Tetrahalogenmethanen als Cosolvens unterstützt.

3.2.4 Reduktion von 6,13-Pentacenchinon (**25**)



Schema 3.9 MPV-Reduktion von **25** mit und ohne Zugabe von CBr_4 .
 Reaktionsbedingungen: a.) Al, HgCl_2 , Cyclohexanol, 4 h Rückfluss; b.) Al, HgCl_2 , 0,1 äquiv. CBr_4 , Cyclohexanol, 4 h Rückfluss.

Die Reduktion des Pentacenchinons **25** unter oben beschriebenen MPV-Bedingungen ist bereits gut untersucht^{119,120,138} und wurde im Rahmen dieser Arbeit nur zur besseren Vergleichbarkeit mit grö-

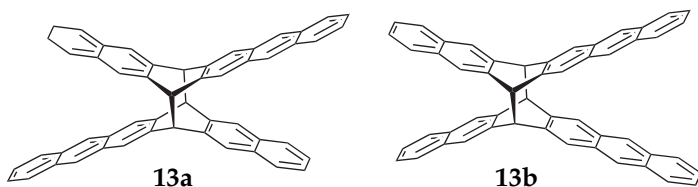
ßeren Acenen reproduziert. Es konnte Pentacen (**5**) erhalten werden, das jedoch laut UV/Vis- und Massenspektrum noch Überreste an Chinon aufweist. Das Produkt gelöst in Schwefelsäure zeigt ausschließlich das NMR-Spektrum des Pentacendikations (5^{++}) ohne Hinweise auf Chinone.

3.2.5 Reduktion von 6,15-Hexacenchinon (**26**)

Die MPV-Reduktion des Hexacenchinons **26** ohne Zugabe von Tetrahalogenmethanen ergibt laut Fang nach 16 Stunden eine Mischung aus 12 % Hexacen (**6**) und 88 % Dihydrohexacen (**61**).¹³⁸ Nach Zugabe von CCl_4 lassen sich nach der gleichen Reaktionszeit Hexacendimere **13** in 33 % Ausbeute isolieren.¹³⁸

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht **26** mittels MPV-Reduktion und Zugabe von CBr_4 zu Hexacendimeren zu reduzieren. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden wurden gewöhnlich laut NMR-Spektrum Mischungen aus 45–75 % Hexacendimeren **13** und 25–55 % Dihydrohexacen (**61**) erhalten. Dabei entsteht das *syn*-Dimer meist nur in sehr geringen Mengen. Durch Aufkochen des Produktgemisches in Xylol können die Dihydroacene und eventuell verbleibendes Chinon entfernt werden. Das schwerlösliche *anti*-Dihexacen (**13a**) kann durch Filtration der heißen Lösung als Filterrückstand isoliert werden. Es weist eine charakteristische chemische Verschiebung von 5.21 ppm in CDBr_3 auf, welches dem Brückenkopfproton zugeordnet werden kann. Weitere Signale sind im aromatischen Bereich bei 7.12, 7.30, 7.48, 7.49, 7.62, 7.80 und 8.08 ppm zu finden. Diese können den aromatischen Protonen des *anti*-Dimers **13a** zugeschrieben werden. Das $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum zeigt Kopplungen zwischen den Protonen bei 7.12 und 7.48 ppm sowie den Protonen bei

7.30 und 7.80 ppm. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den von Fang beschriebenen Werten für das *anti*-Dimer **13a**.¹³⁸ Das UV/Vis-Spektrum in Benzol weist eine anthracentypische Bande mit vibronischer Feinstruktur bei 317, 331, 348, 366, 386 nm auf. Zudem sind äußerst schwache Signale bei 424, 450, 481 nm vorhanden. Diese könnten von einem bislang unbekanntem, thermodynamisch ungünstigen Dihexacen mit einer Tetracen-Untereinheit resultieren. Experimente in organischen Gläsern unterstützen diese Hypothese.^d Das 5,16-Dihydrohexacen kann an dieser Stelle aber ausgeschlossen werden, da dieses in Benzol Absorptionsbanden bei 416, 443 und 479 nm besitzt.²¹ Die beiden Dihexacene **13a** und **13b** lassen sich nicht im EI-Massenspektrum nachweisen. Lediglich monomeres Hexacen m/z 328 und 164 sowie Dihydrohexacene m/z 330 werden neben Restspuren des Ausgangschinons **26** detektiert.

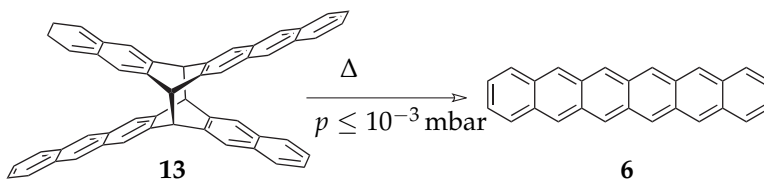


Schema 3.10 Die beiden Dihexacene **13a** und **13b** aus der MPV-Reduktion von **26**.

In einem weiteren Versuch wurde die Reaktionszeit auf nur 2 Stunden stark verkürzt und die Menge an CBr_4 verzehnfacht. Bereits das Rohprodukt weist einen Grünstich auf, der eine mögliche Entstehung von Hexacen vermuten lässt. Nach der üblichen Aufarbeitung

^dSiehe Kapitel 4.3, im speziellen auch Schaubild 4.7

erhält man Dihexacene welche bei 240 °C am Ölpumpenvakuum in ihre Monomere gespalten werden konnten. Bei der anschließenden Sublimation konnten wenige Milligramm Hexacene (6) isoliert werden. Hexacene kann unter Normalbedingungen nicht in Lösung untersucht werden, da es praktisch sofort wieder dimerisiert. Es konnte jedoch ein IR- und ein Massenspektrum erhalten werden. Lösen in Schwefelsäure färbt gelblich bis schwach grün. Das NMR-Spektrum in D_2SO_4 weist die für Dikationen typischen chemischen Verschiebungen von 7.98, 8.18, 8.92 und 9.23 ppm auf. Auch das Massenspektrum unterscheidet sich von dem der Dihydrohexacene-Dimermischung. Nun ist der Peak bei m/z 328 der Basispeak.



Schema 3.11 Thermische Spaltung des Dihexacens **13** zu Hexacene **6**.

3.2.6 Reduktion von 7,16-Heptacenchinon (27)

Treliant Fang beschreibt in seiner Dissertation von 1986 unter anderem eine Darstellung von Heptacene durch Reduktion von 7,16-Heptacenchinon (**27**) unter MPV-Bedingungen und Zusatz von CBr_4 .¹³⁸ Dies ist erstaunlich, denn seit Bailey und Liao 1955²⁶ hatte niemand mehr eine erfolgreiche Heptacensynthese für sich beansprucht. Die Möglichkeit einer erfolgreichen Synthese wurde sogar gänzlich für unmöglich befunden.³² Wie sich in Abschnitt 3.2.5 beschrieben herausstellte, funktioniert Fangs Verfahren, wenn auch nur mit Einschrän-

kungen, bis einschließlich Hexacen (6).^e Anstelle von Heptacen (7) erhält Fang jedoch Heptacendimere **14** von unterschiedlicher Konstitution.

Rajib Mondal beschreibt in seiner Dissertation von 2007, in der unter anderem die Photovorstufen **16** und **17** erstmalig synthetisiert worden sind,^f ebenfalls einen Versuch **27** unter MPV-Bedingungen zu reduzieren.¹³⁵ Er erhält ein Produkt dessen NMR-Spektrum mit dem von Fangs Heptacendimeren im Groben übereinstimmt. Es zeigt ¹H-NMR-Signale zwischen 5.4 und 5.5 ppm an, welche typisch für die Brückenkopfprotonen in Acendimeren sind^{8,138,154,155} und zahlreiche weitere im aromatischen Bereich. Man beachte jedoch, dass die beiden unterschiedliche Lösemittel verwenden und die aromatischen Ringprotonen empfindlich auf eine Änderung des Lösemittels reagieren.⁸ Das Massenspektrum von Mondal zeigt kein Dimer, sondern lediglich 'monomeres' Heptacen und Dihydroheptacen. Leider gibt Modal nur einen Ausschnitt des NMR-Spektrums seiner »Heptacendimere« an. Eine sichere Bewertung, ob sich Dihydroacene in der Mischung befinden, ist so nicht möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, Fangs und Mondals Ergebnisse zu reproduzieren und nachzuvollziehen. Ein besonderes Augenmerk lag darauf, ob es sich bei dem Produkt, das bei der Pho-

^eEntweder tritt Hexacen immer als Gemisch mit Dihydrohexacenen auf oder es entstehen Hexacendimere. Siehe vorherigen Abschnitt.

^fsiehe Kapitel 2.2.2 und 2.3.2

⁸Die Protonen von Hydroacenen zeigen Änderungen von bis zu 0.3 ppm, je nach verwendeten Lösemitteln. Auch die aromatischen Protonen des Ethenoheptacendiols **120** weisen je nach Lösemittel stark unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Siehe hierzu jeweils auch die ¹H-NMR-Daten im experimentellen Teil.

tolyse des verbrückten Heptacen- α -Diketons **17** entsteht, auf das in Abschnitt 3.3.3 und 3.3.4 näher eingegangen wird, um die gleichen Verbindung(en) handelt, wie Fangs »Heptacendimere«. Das Weglassen von CBr_4 in der MPV-Reduktion führt zu 7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen (**87**) und wird in Kapitel 5.2 dieser Arbeit behandelt.

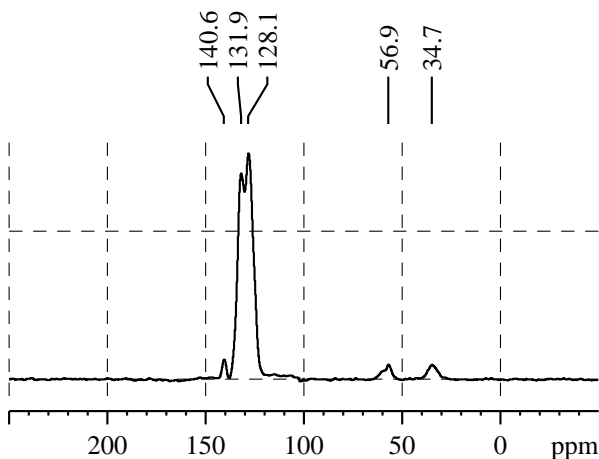
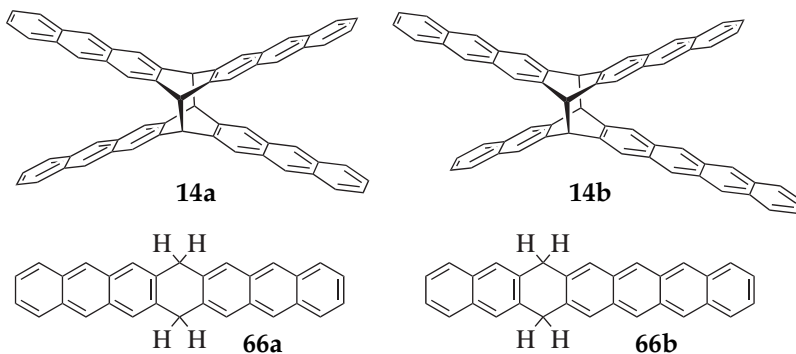


Abbildung 3.1 ^{13}C -NMR CP-MAS des Produktes aus der modifizierten MPV-Reduktion von **27**.

Aus allen Versuchen ergibt sich, dass die MPV-Reduktion des Heptacenchinons **27** mit Zusatz von CBr_4 zwar zu einer Mischung von Heptacendimeren **14** führt, diese aber immer von den Dihydroheptacenen **66a** und **66b** begleitet werden. Dies wird aus dem Festkörper ^{13}C -NMR CP-MAS-Spektrum deutlich. Es weist neben den 'aromatischen' Signalen mit einer chemischen Verschiebung von 128.1, 131.9 und 140.6 ppm auch eines bei 56.9 ppm auf, welches typisch für Brückenkopfkohlenstoffatome in Acendimeren¹⁰ ist, und eines

bei 34.7 pm, welches charakteristisch für Dihydroacene¹⁴⁸ ist.



Schema 3.12 Mögliche Produkte aus der modifizierten MPV-Reduktion des Heptacenchinons **27**.

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums des Produktgemisches gestaltet sich als schwierig, da sich gerade im aromatischen Bereich zahlreiche Signale überlagern. Allerdings weist jede der Verbindungen **14a**, **14b**, **66a** und **66b** eine jeweils charakteristische chemische Verschiebung im nicht-aromatischen Bereich auf welche in Tabelle 3.1 aufgelistet sind. Die Intensitätsverhältnisse wurde aus den Integralen aller aufgenommenen Spektren, z.T. unter Zuhilfenahme der Funktion [sola] des Programms TopSpin,¹⁵⁶ bestimmt.

Erwärmt man die NMR-Probe in CDBr₃ auf 120 °C so wächst das Signal bei 5.30 ppm (**14a**) und vor allem das bei 4.35 ppm (**66a**), sowie natürlich auch die zur gleichen Verbindung zugehörigen aromatischen Signale an. Dies half bei der Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Verbindungen. Ein Teil des Produktgemisches wur-

| Verbindung | δ (ppm) in CDBr_3 | rel. Intensität |
|------------|-----------------------------------|-----------------|
| 14a | 5.30 | 2–20% |
| 14b | 5.26 (AA'BB'-System) | 46–74% |
| 66a | 4.35 | 5–29% |
| 66b | 4.30 | 1–18% |

Tabelle 3.1 Charakteristische chemische Verschiebungen der Diheptacene **14a**, **14b** und der Dihydroheptacene **66a**, **66b**.

de an Licht und Luft in einem Mikroreaktionsgefäß^h gelagert. Mehrere Kernresonanzmessungen einer Probe im Verlauf eines Jahres zeigen, dass die Signale von **14b** und **66b** stetig abnehmen, bis sie nach einem Jahr praktisch nicht mehr vorhanden sind. Dies ist wenig überraschend, besitzen die Verbindungen **14b** und **66b** beide ein Tetracensystem, welches photolytisch mit Sauerstoff oder mit einem weiteren Tetracensystem reagieren kann. Die NMR-Signale der Verbindungen **14a** und **66a**, welche ausschließlich Anthraceneinheiten besitzen, bleiben selbst nach mehr als einem Jahr Lagerung an Licht und Sauerstoff ohne großen Verlust an Intensität erhalten. Aussagekräftige NMR-Spektren befinden sich im Anhang Abbildung A.22.

Bestimmung der Substanzen im Produktgemisch **14** mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

Die Lage der Absorptionsbanden (Tabelle 3.2) im UV/Vis-Spektrum der Dimermischung **14** hängt stark vom verwendeten Lösungsmittel ab. Sie sind in 1,2,4-Trichlorbenzol und *o*-Dichlorbenzol gegenüber Benzol, um 1–5 nm bathochrom verschoben. Noch stärkeren Einfluss

^hLandläufig unter dem Begriff »Eppendof-Cup« bekannt.

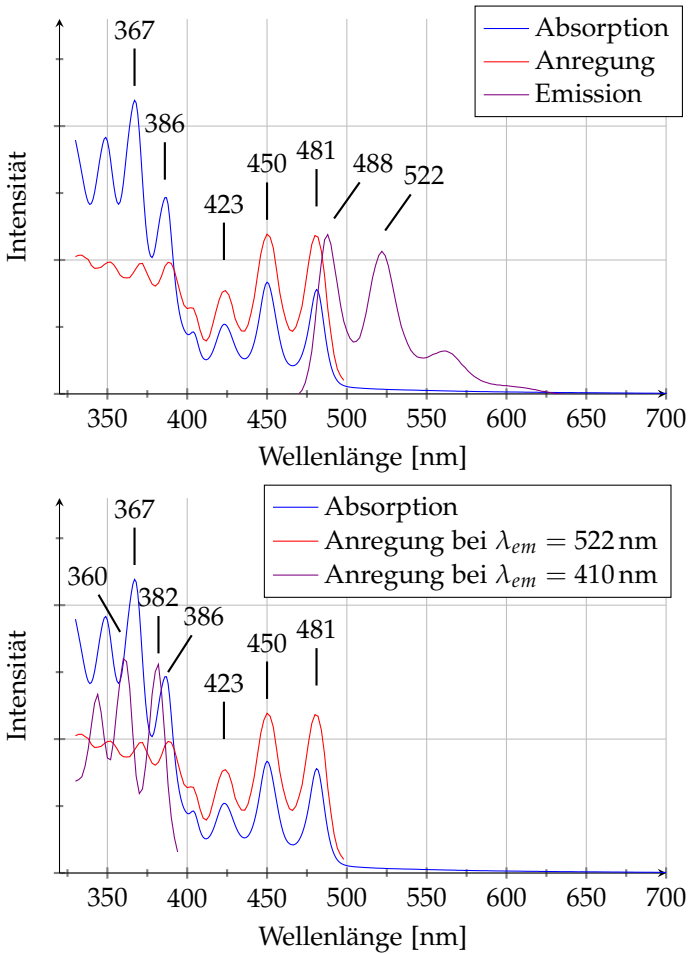


Abbildung 3.2 Oben: Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum der aus der MPV-Reduktion erhaltenen Dimermischung **14** in DCM. Unten: Absorptions-, Anregungsspektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen gemessen in Dichlormethan.

hat der Wechsel zu Bromoform. Hier findet man eine bathochrome Verschiebung zwischen 6 und 7 nm gegenüber Benzol. Anders verhält sich Dichlormethan. Hier findet man bezüglich Benzol eine bathochrome Verschiebung um 1-2 nm für die Banden zwischen 300 und 400 nm und eine hypsochrome Verschiebung um 0-1 nm für Banden über 400 nm Tetracenuntereinheiten. Die solvochromen Effekte auf die Dimermischung werden auch in Abbildung 3.2 deutlich.

| | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Benzol (nm) | 347 | 366 | 386 | 424 | 451 | 481 |
| <i>o</i> -Dichlorbenzol (nm) | 350 | 369 | 389 | 425 | 453 | 484 |
| 1,2,4-Trichlorbenzol (nm) | | 370 | 389 | 426 | 454 | 486 |
| Dichlormethan (nm) | 349 | 367 | 386 | 423 | 450 | 481 |
| Bromoform (nm) | 353 | 372 | 393 | 430 | 458 | 488 |

Tabelle 3.2 Bandenlage des Produktgemisches **14** aus der MPV-Reduktion in unterschiedlichen Lösemitteln.

Alle Acene weisen für gewöhnlich eine mehr oder minder intensive Fluoreszenz auf.^{9-11,54,157,158} Für die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen wurden verschiedene Lösemittel verwendet, da sich herausstellte, dass die zu zeigende Fluoreszenz in unterschiedlichen Lösemitteln jeweils unterschiedlich gut hervortritt. Die Banden des Diheptacens niedriger Symmetrie **14b** lassen sich mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie auch aus dem Produktgemisch genau bestimmen. Kashas Regel besagt, dass ein polyatomares Gebilde nur aus dem niedrigsten angeregten Zustand einer gegebenen Multiplizität Licht in nennenswerter Ausbeute emittieren kann.¹⁵⁹ Aus dem Anregungs- und Emissionsspektrum des Diheptacens **14b** ist ersichtlich, dass sowohl der elektronische Grundzustand, wie auch der erste angeregte

Zustand dem Tetracen-Zweig des Moleküls befinden. Aufgrund seiner zusätzlichen beiden Anthracen-Systeme und des Naphthalin-Systemes lässt sich **14b** über einen breiten spektralen Bereich anregen. Dies wird in Abbildung 3.2 oben deutlich. Das Fluoreszenzspektrum (diagonale Markierungen) welches bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 454$ nm aufgenommen ist, zeigt eine Schwingungsfeinstruktur mit lokalen Maxima bei 492, 526 und 566 nm. Die Fluoreszenz stammt von dem Diheptacen **14b**. Das Anregungsspektrum bei einer Anregungswellenlänge von 526 nm erstreckt sich über einen weiten Bereich zwischen 300 und 500 nm, der aus den Absorptionsbanden (senkrechte Markierungen) der Anthracen- und Tetracenchromophore des Dimers **14b** resultiert. Sowohl die Bandenlage zwischen 400 und 500 nm, als auch die Intensitätsverhältnisse sind identisch mit denen des Absorptionsspektrums. Die Abweichungen im Bereich zwischen 320 und 400 nm kommen daher, dass in diesem Bereich sowohl das zentrosymmetrische Diheptacen **14a** als auch 7,16-Dihydroheptacen (**66a**), welches als Begleitprodukt bei der Reaktion auftritt und nicht abgetrennt werden kann, vorliegen. Weder **14a** noch **66a** können aber für die in Abbildung 3.2 oben gezeigte Fluoreszenz verantwortlich sein.

Weiterhin wurde in einer Probe die möglichst wenig Tetracenchromophore enthielt, gelöst in mit Argon gespültem DCM, ein Emissionsspektrum mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 363$ nm aufgenommen (Seite 73, Abbildung 3.2 unten). Daraus resultierte ein Fluoreszenzspektrum (diagonale Markierungen) mit Schwingungsfeinstruktur welches Maxima bei 391, 412 und 436 nm aufweist. Die Fluoreszenz kann nur von Chromophoren stammen, welche ausschließlich bei kürzeren Wellenlängen als 380 nm Licht absorbieren

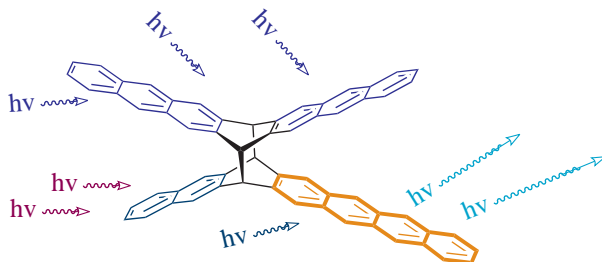


Abbildung 3.3 Veranschaulichung der unterschiedlichen Chromophore in Diheptacen **14b**.

– also Anthracenchromophore wie man sie im zentrosymmetrischen **14a** und **66a** findet. Das Anregungsspektrum, welches bei einer Emissionswellenlänge von 412 nm aufgenommen wurde, stimmt mit dem Absorptionsspektrum (senkrechte Markierungen) weitestgehend überein. Abweichungen resultieren aus den Anthracenchromophoren des anteiligen Dimers niederer Symmetrie **14b**.

Isolierung der Dihydroheptacene

Die Dihydroheptacene **66a** und **66b** lassen sich durch Lösen des Produktgemisches in siedendem 2-Methylnaphthalin (Sdp. 241 °C) isolieren. Kühlt man das Gemisch langsam über Nacht ab, so fällt, wenn auch nur in geringer Menge, eine dunkelrote Substanz, die beiden Dihydroheptacene **66a** und **66b**, aus. Das UV/Vis-Spektrum der roten Substanz in 1,2,4-Trichlorbenzol zeigt Banden bei 330, 348, 365, 386, 409, 424, 452 und 482 nm, wovon nur die ersten vier nach Behandlung mit Maleinsäureanhydrid übrig bleiben. Das UV/Vis-Spektrum unterscheidet sich von dem der ursprünglichen Mischung **14**. Das UV/Vis-Spektrum der aus der Dimermischung extrahierten Dihydroheptacene besitzt eine nahezu 100%ige Übereinstimmung

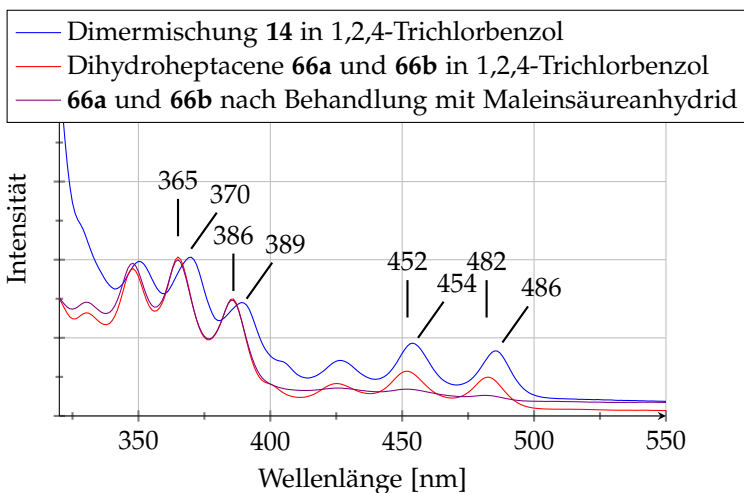


Abbildung 3.4 Absorptionsspektren der aus der MPV-Reduktion erhaltenen Dimermischung **14** (Maxima: diagonale Marker), sowie die der daraus Extrahierten Dihydroheptacene **66a** und **66b** (Maxima: senkrechte Marker) in 1,2,4-Trichlorbenzol.

mit den historischen Daten der Dihydroheptacene von Clar und Marschalk.^{21,25,31,32,142,144} Auch das zugehörige EI-Massenspektrum indiziert Dihydroheptacene.

3.2.7 Reduktion von 7,18-Octacenchinon (**28**)

Die MPV-Reduktion des Octacenchinons **28** ist bei T. Fang beschrieben.¹³⁸ Sie resultiert nach 80 Stunden in einer olivbraunen Mischung aus Octacen-Dimeren und diversen Hydrooctacenen. Das Vis/NIR-Spektrum nach Lösen der Mischung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt eine Absorptionsbande bei 1042 nm. Die Synthese des Chinon **28** konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduziert werden. Die

einzigste Synthesevorschrift findet sich in Fangs Dissertation. Er setzt 2,3-Dihydro-1,4-tetracenchinon (**78**) mit 2,3-Anthracendialdehyd (**79**) in einer Aldolkondensation um. Leider gibt er weder einen Syntheseweg für **78** an, noch ist sonst in der Literatur dessen Synthese beschreiben. Leider ist es nicht gelungen selber eine geeignete Methode zur Darstellung von **78** zu entwickeln.

3.3 Photochemische Erzeugung von Acenen aus ihren verbrückten α -Diketonen

Die Photobisdecarbonylierung von 6,13-Dihydro-6,13-ethanopentacen-15,16-dion (**15**) in DCM und anderen organischen Lösemitteln führt zu Pentacen (**5**).^{125,139} Die Photobisdecarbonylierung von 6,15-Dihydro-6,15-ethanohexacen-17,18-dion (**16**) führt in Lösung zumindest in den Anfangsstadien der Reaktion zu Hexacen (**6**), welches ab einer gewissen Sättigung zur Dimerbildung neigt^{134,135}. In PMMA oder kryogener Edelgasmatrix erweist sich **6** als stabiler.^{134,139}

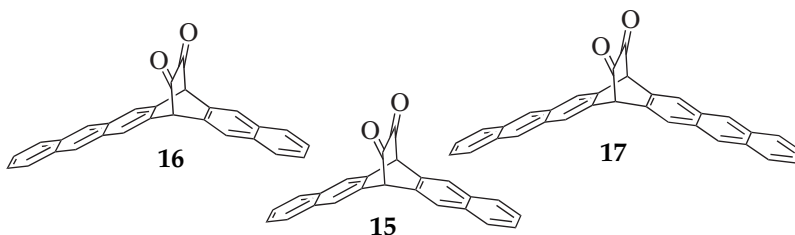


Abbildung 3.5 Die verbrückten α -Diketone **15**, **16** und **17**.

Bei der Photobisdecarbonylierung von 7,16-Dihydro-7,16-ethanohexacen-19,20-dion (**17**) in PMMA²⁸ und kryogenen Edelgasmatrices¹³⁹ entsteht Heptacen **7**. Im Artikel von Mondal *et al.*²⁸ wird auf die mögliche Entstehung von Heptacendimeren beim Auftauen der Edelgasmatrix hingewiesen. Die Frage, die sich bereits während meiner Diplomarbeit stellte war, was passieren würde, wenn man die Strating-Zwanenburg-Reaktion am Heptacendiketon **17** nicht mehr in stabilisierenden, rigiden und reaktionsträgen Umgebungen wie PMMA oder festen Edelgasmatrices ablaufen lässt, sondern sie in

organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur durchführt.

Würde Heptacen – zumindest als kurzlebige, reaktive Zwischenstufe – entstehen? Oder würde, ähnlich wie bei Hexacen,¹³⁴ sogar Heptacen im Anfangsstadium der Belichtung entstehen und erst im Nachhinein abreagieren, oder würde es sich eventuell mit einem geeigneten Reagenz abfangen lassen? Vier Experimente aus meiner Diplomarbeit¹⁴¹ seien deshalb an dieser Stelle, zum einen der Vollständigkeit halber nochmals aufgeführt, zum anderen konnten die Daten erst im Rahmen dieser Dissertation vollständig verstanden und interpretiert werden. Die ersten beiden hier vorgestellten Experimente wurden in sauerstoffgesättigtem *o*-Dichlorbenzol durchgeführt (Abschnitt 3.3.1). In den anderen beiden wurde der Sauerstoff ausgeschlossen (Abschnitt 3.3.3).

3.3.1 Photolyse von 17 in Gegenwart von Sauerstoff

Da bei dem für die Diplomarbeit¹⁴¹ verwendeten Aufbau nicht auszuschließen war, dass die Küvette undichte Stellen aufwies, sodass langsam Sauerstoff eindringt, wurde in einer mit Sauerstoff gesättigten *o*-Dichlorbenzol-Lösung mit einer Wellenlänge von 420–450 nm belichtet und die ersten 16 Minuten der Reaktion mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Die Experimente wurden zunächst bei Zimmertemperatur und dann bei 95 °C durchgeführt.

Belichtung von 17 in sauerstoffgesättigtem *o*-Dichlorbenzol bei Zimmertemperatur

In Abbildung 3.6 ist deutlich eine fortschreitende Intensitätsabnahme der Carbonylbande ($n \rightarrow \pi^*$) im Bereich um 466 nm zu sehen. Die Intensität der beiden Maxima bei 350 und 367 nm ändert sich

in den ersten 6 Minuten nicht, allerdings tritt bei einem Maximum von 350 nm eine leichte Blauverschiebung ein. Weiterhin entsteht bei 388 nm langsam eine Schulter. Es tritt kein isosbestischer Punkt auf, auch wenn es vielleicht so erscheint. Mondal beschreibt in seiner Arbeit^{28,135} unter anderem die Entstehung von Endoperoxiden und den daraus folgenden Produkten. Sauerstoff reagiert schnell mit dem wenig stabilen Heptacen, selbst in einer PMMA-Matrix.²⁸ Die Entstehung von Sauerstoffaddukten versucht Mondal nachzuweisen indem er das Diketon 17 in CDCl_3 in einer mit Sauerstoff gespülten Lösung 15 Minuten lang mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 420\text{--}450\text{ nm}$ belichtet. Das zugehörige NMR-Spektrum ist in den zugehörigen Supporting Information¹³⁹ (Fig. S6) zu finden. Es wird vermutet, dass sich mit der Zeit Acenchinone aus den Endoperoxiden bilden. Ob unter den photochemischen Bedingungen ein Chinon entstanden ist, lässt sich anhand des Spektrums (Abbildung 3.6) aber nicht mit absoluter Sicherheit sagen. Zander⁶² gibt 461 nm für den ersten und 349 nm als zweiten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang als charakteristische Bandenlagen für das Heptacen-7,16-chinon in 1,2,4-Trichlorbenzol an. Da bekannt ist, dass die Bildung der Chinone aus anderen Sauerstoffaddukten mit steigender Temperatur zunimmt, wurde in einem weiteren Experiment die Temperatur auf 95 °C erhöht.

Belichtung von 17 bei 95 °C in Gegenwart von Sauerstoff

Das hierbei beobachtete Spektrum (Abbildung 3.7) unterscheidet sich während der ersten 16 Minuten sowohl von den Spektren bei Zimmertemperatur, als auch deutlich von dem bei 95 °C unter Argonatmosphäre (Abbildung 3.11).

Die Bande bei 349 nm nimmt zwar während der ersten zwei Mi-

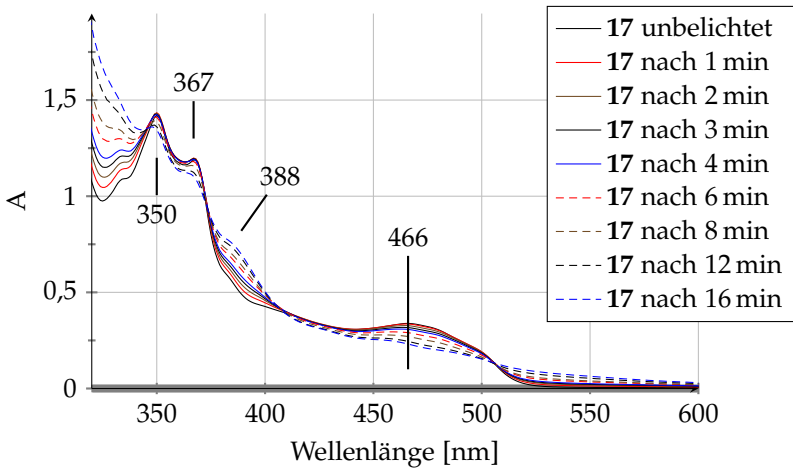


Abbildung 3.6 Belichtung des α -Diketons **17** in mit O_2 gesättigtem *o*-Dichlorobenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei Zimmertemperatur.

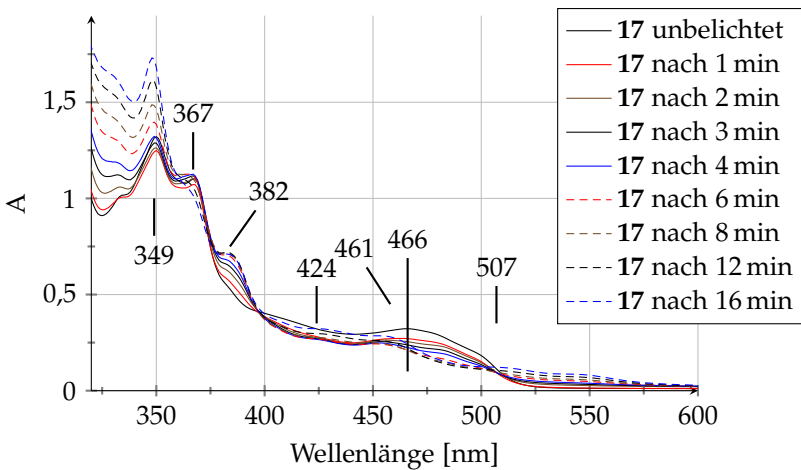


Abbildung 3.7 Belichtung des α -Diketons **17** in mit O_2 gesättigtem *o*-Dichlorobenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei 95 °C.

nuten ab, dann aber deutlich an Intensität zu. Dieses Phänomen tritt innerhalb der ersten 16 Minuten weder bei Zimmertemperatur noch bei 95 °C in sauerstofffreier Umgebung auf. Die Bande bei etwa 367 nm ändert sich im beobachteten Zeitraum ebenfalls, sie verschwindet, bis nur noch eine Schulter übrig bleibt. Die Bande bei 382 nm nimmt geringfügig zu. Die Carbonylbande mit Intensitätsmaximum bei 466 nm nimmt wie zu erwarten ab. Nach vier Minuten ist in diesem Bereich ebenfalls eine schwache Strukturierung zu sehen. Nach 16 Minuten verbleiben die Banden bei 349, 424 und 461 nm. Sie können nun eindeutig dem Heptacen-7,16-chinon (**27**) zugeordnet werden.⁶² Hinweise auf eine mögliche Entstehung von Heptacen (**7**) oder Diheptacenen (**14**) sind nicht zu erkennen.

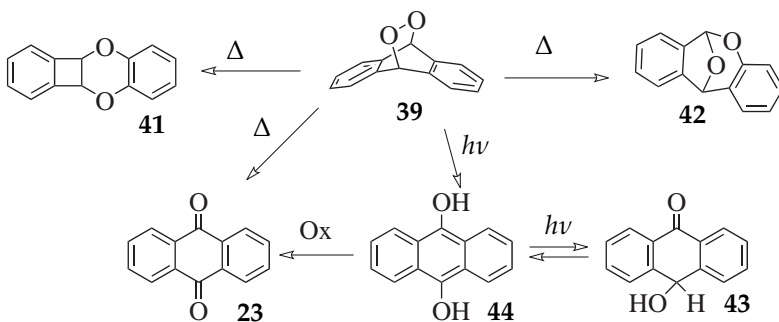
3.3.2 Analyse des Produktes aus der Photolyse von 17 in Gegenwart von Sauerstoff

Analog des Verhaltens kleinerer Acene wird auch von Heptacen (**7**) *a priori* erwartet, dass es in Gegenwart von Licht und Sauerstoff Endoperoxide (EPO) bildet.^{66–68,70,71,74} Aufgrund seiner hohen Reaktivität könnten auch Di- oder Triendoperoxide entstehen. Um dies zu untersuchen wurde das verbrückte α -Diketon **17** in mit Sauerstoff gesättigten Lösungen belichtet, einer Photobisdecarbonylierung unterzogen und die entstehenden Produkte anschließend untersucht. Neben den bei Rigaudy und Sparfel^{66,70,160} beschriebenen thermischen Produkten aus den Endoperoxiden, wie die Chinone **23** und **25**,ⁱ Benzocyclobutan **41** oder die Acetale **42** und **46**,^j können »photothermisch«,

ⁱsiehe Kapitel 1.6

^jsiehe hierzu auch Kapitel 1.6

auch Dihydroxyacene wie **44**^{161,162} und die mit ihnen im Gleichgewicht stehenden *para*-Hydroxyacenone wie z. B. Oxanthron **43** entstehen.¹⁶³ Mit zunehmender Acengröße wird das Gleichgewicht zugunsten des *para*-Hydroxyacenons verschoben.^{55,164}



Schema 3.13 Mögliche Folgeprodukte bei der Photolyse von Anthracen in warmen Lösungen in Gegenwart von Sauerstoff.

UV/Vis-Spektroskopische Analyse

Anhand des UV/Vis-Spektrums lassen sich nur wenig Aussagen über die Struktur des Produktes treffen. Bereits nach 8 Minuten ist das Diketone nicht mehr detektierbar. Fortschreitende Belichtung führt zu den Banden bei 349, 424 und 461 nm. Diese sind typisch für das 7,16-Heptacenchinon (**27**).⁶² Selbst wenn die Probe über Nacht abgedunkelt im Kühlschrank stehen gelassen wird, so wachsen, wie in Abbildung 3.8 gezeigt, die Banden des Chinons **27** weiter an. Die Bande bei 507 nm ist unbekanntes Ursprungs. Sie könnte von einem Di- oder Trichinon stammen. Über die Di- oder gar Trichinone des Heptacens ist bislang in der Literatur nur sehr wenig beschrieben. Für Dichinone des Heptacens findet man eine Synthesvorschrift

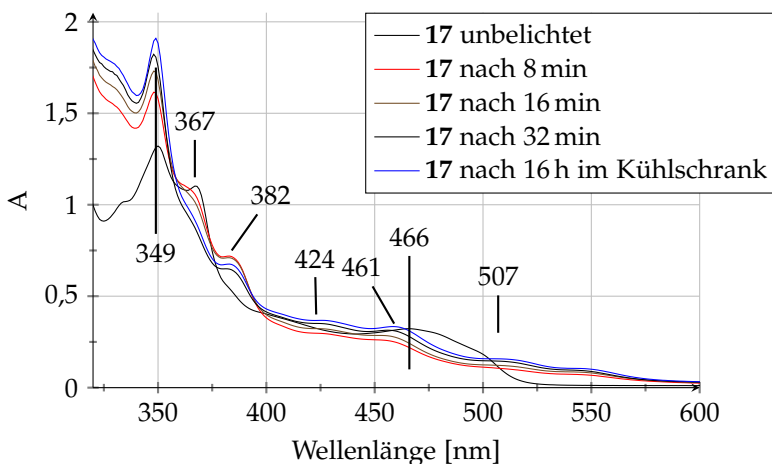


Abbildung 3.8 UV/Vis-Spektrum des Photoproduktes aus der Belichtung des α -Diketons **17** in Gegenwart von Sauerstoff, gemessen in *o*-Dichlorbenzol.

und eine Elementaranalyse des 5,18,8,15-Heptacendichinons^k **80** von Marschalk¹⁴² und eine Vorschrift eines weiteren Dichinons unklarer Konstitution^l **81**, welches aus schwefelsaurer Lösung auskristallisiert und dem eine intensive gelbe Farbe zugeschrieben wird.¹⁴³ Das mutmaßliche Heptacen-5,18,7,16,9,14-trichinon welches aus vorigem Dichinon **81** oder dem Dihydroheptacen **66b** in Chrom-Essigsäure hergestellt wird, ist überraschenderweise farblos.³²

^kBei Marschalk¹⁴² wird **80** als 6,17,9,14-Chinon bezeichnet, was nach IUPAC auch richtig wäre. **80** wird in späteren Arbeiten³² als 5,18,9,14-Chinon bezeichnet oder zumindest mit diesem in seinen Eigenschaften für identisch befunden. Anhand der Reaktionsführung für **80** erscheinen aber Carbonylfunktionen in den 5,8,15 und 18-Positionen als wahrscheinlicher.

^lBei Marschalk¹⁴³ als **V** bezeichnet. Bei Clar und Marschalk³² dann als das 5,18,9,14-Heptacendichinon bezeichnet

Massenspektrometrische Analyse

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 erwähnt sind für Acenchinone im EI-Massenspektrum neben dem intensiven Molekülionenpeak $[M]^+$ auch die zwei Fragmentationen $[M-CO]^+$, $[M-2(CO)]^+$ charakteristisch.^{151,152} Des Weiteren sind auch Acen-2-ylium-3-yl-Fragmente wie bei kleineren Acenchinonen zu erwarten. Im Massenspektrum des Photoproduktes (Abbildung 3.9) treten eine Vielzahl von Signalen auf, die auf eine CO-Abspaltung ($[M-CO]^+$, $[M-2(CO)]^+$) aus mehr als einer Verbindung rückschließen lassen. Es finden sich entsprechende CO-Abspaltungen die auf Mono-, Di- und Trichinone des Heptacens schließen lassen, auch wenn für Trichinone kein $[M]^+$ -Peak zu sehen ist. Jedes Chinon besitzt ein eigenes charakteristisches Fragmentierungsmuster. Diese sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Neben den CO-Abspaltungen sind noch Peaks von Fragmenten bei m/z 126 und 176, nicht aber größere wie 226 oder gar 276, im Spektrum zu sehen. Anhand der maximalen Größe der Aceniumyl-Fragmente und ihrer potentiellen Sauerstoffaddukte lassen sich die Positionen der Carbonylfunktionen im Chinon bestimmen. Das bedeutet, dass die Sauerstoffadditionen nur an den Ringen II, IV und VI ablaufen. Fragmente die auf die Bildung von Endoperoxiden an den Ringen II und V hinweisen konnten nicht gefunden werden. Aus den vorliegenden Daten ist ersichtlich, dass sich Sauerstoffaddukte, also Endoperoxide, ausschließlich in den 5,18-, 7,16- und 9,14-Positionen (**82a**, **82b** und **82c**) bilden die Endoperoxide **82d** und **82e** können nicht nachgewiesen werden.

Die aus den Endoperoxiden thermisch und/oder photolytisch entstehenden *para*-Hydroxyacenone und die mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Dihydroxyacene weisen unter den Bedingungen des Mas-

senspektrometers charakteristische Abspaltungen auf. Sie spalten in beliebiger Reihenfolge Kohlenstoffmonooxid (CO) und -OH oder -COH ab.¹⁶⁵ Auch diese lassen sich für mehr als eine Verbindung im Massenspektrum (Abbildung 3.9) finden. Die Bildung der Endoperoxide und ihrer Folgeprodukte wie den Heptacenchinonen unter den Bedingungen des Massenspektrometers ist in Schema 3.14 Seite 90 veranschaulicht.

In Tabelle 3.3 sind die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse der Mono-, Di- und Trichinone des Heptacens, nebst der entsprechenden *para*-Hydroxyacenone (*p*-HA) die ebenfalls aus den Endoperoxiden in einer Kornblum-DeLaMare-Umlagerung¹⁶⁶ entstehen können, aufgeführt.^{162,167}

| Position | | | Molekülion | | | zugehörige Fragmente | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|-----------------|----------------------|-------------|------------|------------|------------|
| 5,18 | 7,16 | 9,14 | Molekülmasse | M ⁺ | M ⁺⁺ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| — | Chinon | — | <u>408</u> | ✓ | (✓) | <u>380</u> | <u>352</u> | | | |
| — | <i>p</i> -HA | — | <u>410</u> | ✓ | ✓ | 382 | <u>365*</u> | | | |
| | | | | | | 393* | <u>365*</u> | | | |
| Chinon | Chinon | — | <u>438*</u> | ✓ | ✓ | 410 | 382 | 354 | 326 | |
| <i>p</i> -HA | Chinon | — | <u>440</u> | ✓ | ✓ | 412 | 384 | <u>367</u> | <u>339</u> | |
| | | | | | | 423 | 395 | <u>367</u> | <u>339</u> | |
| <i>p</i> -HA | <i>p</i> -HA | — | <u>442</u> | ✓ | (✓) | 414 | <u>397</u> | <u>380</u> | <u>352</u> | |
| | | | | | | 425 | <u>397</u> | | | |
| | | | | | | 425 | <u>408</u> | <u>380</u> | <u>352</u> | |
| Chinon | Chinon | Chinon | (468) | — | — | <u>440</u> | 412 | 384 | 356 | |
| Chinon | Chinon | <i>p</i> -HA | (470) | — | — | <u>442</u> | 414 | | | |
| | | | | | | <u>442</u> | 425 | <u>397</u> | 341 | 313* |
| <i>p</i> -HA | Chinon | <i>p</i> -HA | (472) | — | — | <u>454</u> | (444) | 416 | | |
| <i>p</i> -HA | <i>p</i> -HA | <i>p</i> -HA | (474) | — | — | (457) | 440 | 423 | 395 | <u>339</u> |

Tabelle 3.3 Übersicht über die Molekül- und Fragment-Ionen der Heptacen Mono-, Di- und Trichinone und ihrer gemischten *para*-Hydroxyacenone (*p*-HA). Die Unterstrichenen Werte deuten auf besonders intensive Peaks des Massenspektrums hin, die mit * markierten Werte sind einzigartig und somit für das Molekül charakteristisch.

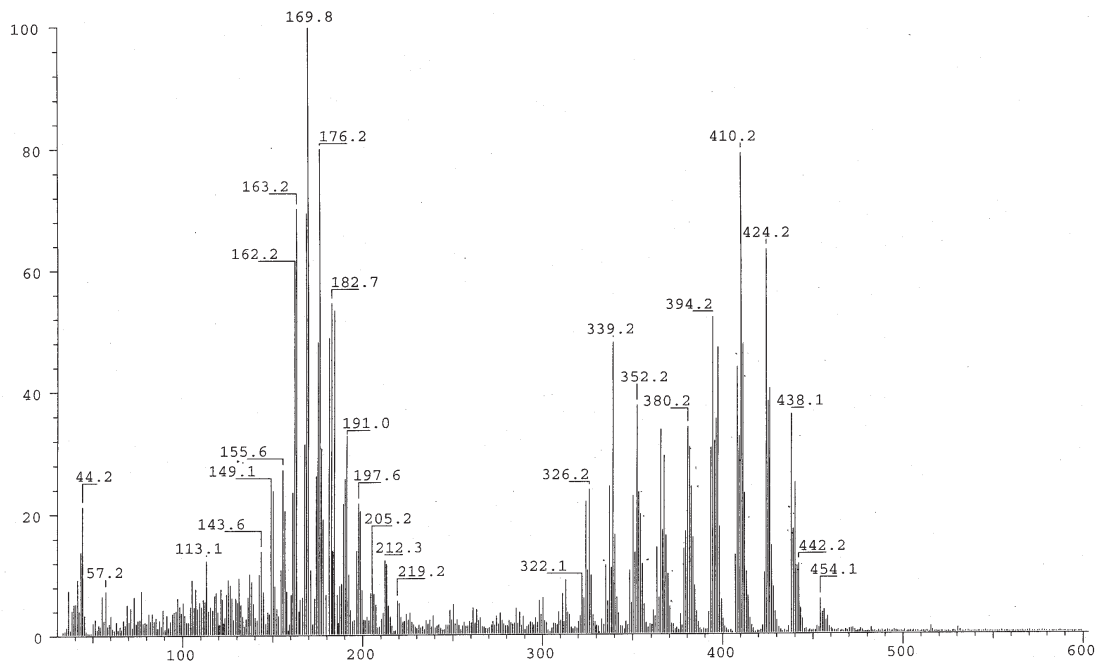
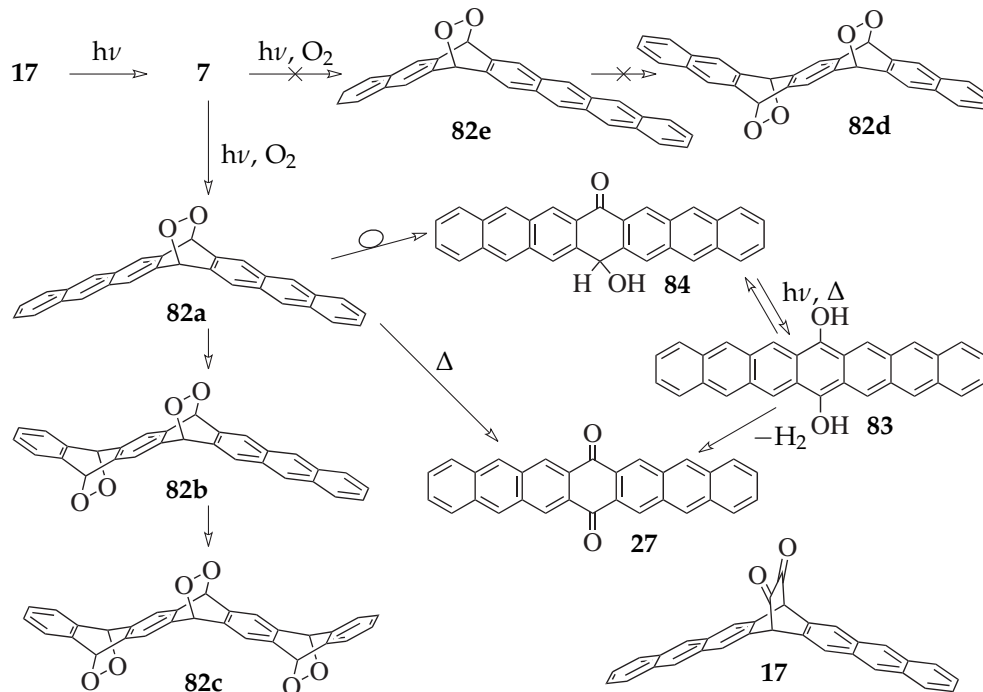


Abbildung 3.9 EI-Massenspektrum des Photoproduktes der Belichtung von 17 in Gegenwart von Sauerstoff.



Schema 3.14 Mögliche Produkte und ihre Folgeprodukte aus der Photolyse von 17 in sauerstoffgesättigter Lösung bei 95 °C.

3.3.3 Photolyse von 17 in Abwesenheit von Sauerstoff

Die beiden folgenden Experimente sind aus der Diplomarbeit¹⁴¹ entnommen. Im Rahmen der Diplomarbeit konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden, woher die neuen strukturierte(n) Bande(n) zwischen 400 und 500 nm stammen. Daher wurde auch die Photolyse der Pentacenvorstufe 15 nochmals durchgeführt um festzustellen, ob es sich dabei um Banden einer neuen Verbindung handelt oder ob es sich dabei um ein Phänomen der abnehmenden Diketonbande handelt.

Belichtung von 17 in *o*-Dichlorbenzol bei Zimmertemperatur unter Argonatmosphäre

Führt man die Belichtung bei Zimmertemperatur unter Argonatmosphäre durch, so treten gegenüber dem Experiment in Gegenwart von Sauerstoff einige Veränderungen auf, wie in Abbildung 3.10 zu erkennen ist. Die Intensität bei 350 und 368 nm steigt zunächst an, nimmt aber nach acht Minuten wieder ab. Im Bereich von 375–400 nm zeichnet sich zunächst eine Schulter ab, die sich nach 16 Minuten aber als Bande bei 388 nm hervortut. Die Carbonylbande nimmt wie zu erwarten ab. Überraschenderweise zeigt sie nach acht Minuten eine Strukturierung mit Intensitätsmaxima bei 455 und 482 nm. Spektren mit längerer Belichtungszeit befindet sich im Anhang (Abbildung A.4).

Belichtung von 17 in *o*-Dichlorbenzol bei 95 °C unter Argonatmosphäre

Führt man die Belichtung bei höheren Temperaturen als Zimmertemperatur durch, so tritt ab 55 °C eine auffällige Änderung des

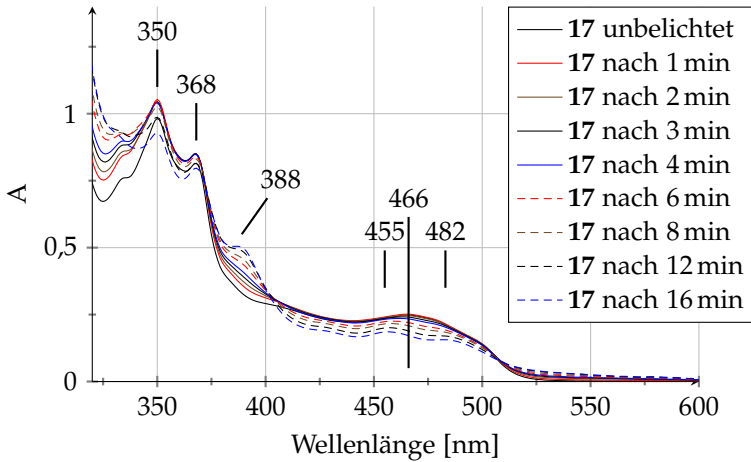


Abbildung 3.10 Belichtung des α -Diketons 17 in *o*-Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei Zimmertemperatur unter Argonatmosphäre.

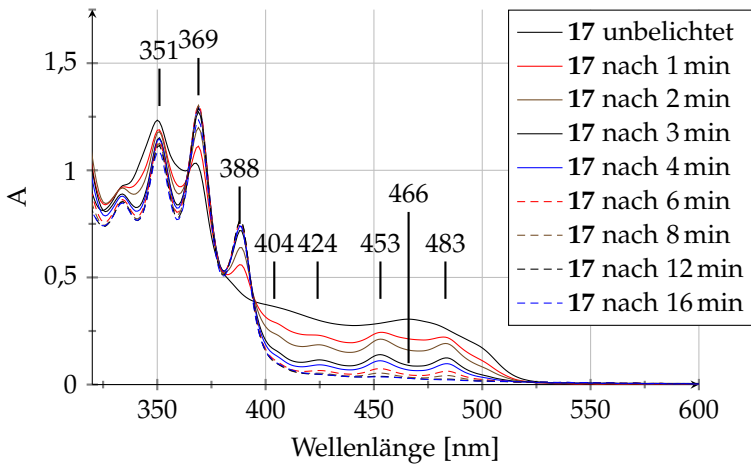


Abbildung 3.11 Belichtung des α -Diketons 17 in *o*-Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei 95 °C unter Argonatmosphäre.

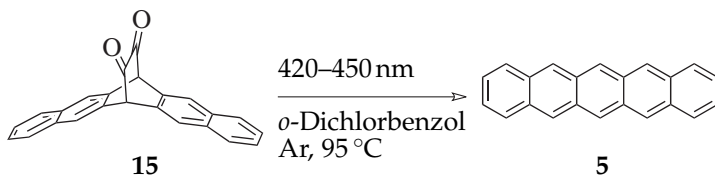
UV/Vis-Spektrums auf. Noch deutlicher wird dies bei 95 °C in *o*-Dichlorbenzol, wie im unten stehenden Spektrum (Abbildung 3.11) zu sehen ist.

Hier taucht bereits nach einer Minute Belichtungszeit eine Strukturierung des Bereichs zwischen 320 und 400 nm (mit Intensitätsmaxima bei 351, 369 und bei 388 nm) auf. Jedoch nimmt die Intensität bei 351 nm mit zunehmender Belichtungszeit weiter ab, während die Intensität bei 369 und 388 nm die nächsten 10 Minuten weiter zunimmt. Wie erwartet sinkt die Intensität der Carbonylbande mit zunehmender Belichtungszeit. Zusätzlich tritt im Bereich zwischen 400 und 500 nm eine Strukturierung bereits nach einer Minute auf, die mit zunehmender Belichtungszeit ebenfalls weiter zunimmt. Diese Banden mit Intensitätsmaxima bei 424, 453 und 483 nm könnten z.B. einer Tetracyenyl-Bande angehören. Nach 16 Minuten ist der Inhalt der Küvette farblos! Belichtet man weiter, so bekommt die Lösung eine orange Farbe. (Siehe hierzu auch Anhang Abbildung A.1)

Photobisdecarbonylierung von 6,13-Dihydro-6,13-ethanopentacen-15,16-dion (15)

Um zu überprüfen, ob es sich bei der Bisdecarbonylierung des Heptacendiketons **17** im Bereich zwischen 400 und 500 nm auftretenden Feinstruktur um ein Phänomen handelt, das durch die α -Diketonbrücke verursacht wird, oder doch um eine neu entstehende Spezies, wurde das entsprechende Experiment auch mit dem Pentacenanalogon **15** durchgeführt. Dazu wurde 6,13-Dihydro-6,13-ethanopentacen-15,16-dion (**15**) in trockenem, entgastem *o*-Dichlorbenzol gelöst und bei 95 °C mit Licht der Wellenlängen von 420–450 nm bestrahlt.

Der Reaktionsverlauf wurde die ersten 16 Minuten mittels UV/Vis-



Schema 3.15 Bisdecarbonylierung des Pentacen-Diketons **15** zu Pentacen.

Spektroskopie verfolgt. Im Anfangsspektrum sieht man zwischen 420 und 520 nm die α -Biscarbonylbande des Pentacendiketons **15** analog der des Heptacendiketons **17** mit Intensitätsmaximum bei 466 nm. Dies legt nahe, dass die elektronischen Eigenschaften der α -Diketobrücke in beiden Verbindungen **15** und **17** sehr ähnlich sind und eventuell gar nicht vom aromatischen π -System des 'Rest-Acens' beeinflusst werden.

Bereits nach der ersten Minute erkennt man eine deutliche Abnahme der Intensität bei 466 nm und einen deutlichen Intensitätsanstieg der für Pentacen typischen p-Bande im Bereich zwischen 450 und 600 nm. Innerhalb der ersten acht Minuten tritt bei 486 nm ein isobestischer Punkt auf. Nach 16 Minuten sinkt die Intensität der p-Bande wieder. Da die hier verwendeten Bedingungen ähnlich denen bei der Synthese von *s*-Dipentacen nach Berg *et al.* sind,⁸⁵ liegt die Vermutung nahe, dass das Pentacen unter diesen Bedingungen zu di- oder polymerisieren beginnt.

Folglich handelt es sich bei der strukturierten Bande, die bei der Photolyse des Heptacenvorläufers **17** zwischen 400 und 500 nm auftritt, um eine neu entstehende Verbindung und nicht um ein Phänomen das aus der Abnahme der Biscarbonylbande resultiert.

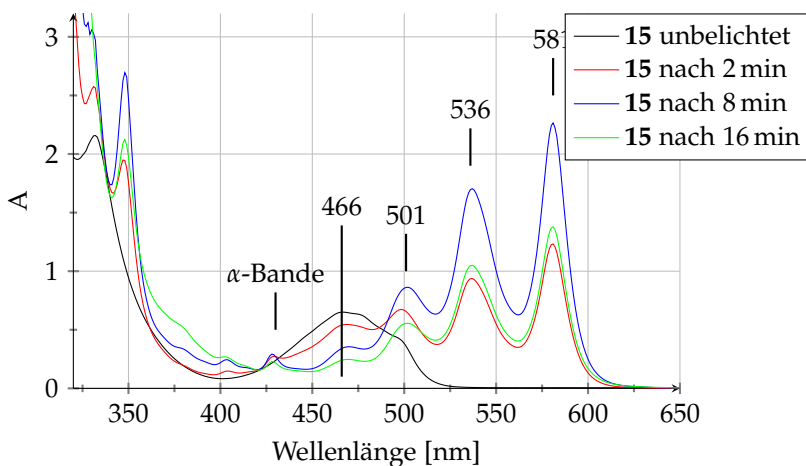
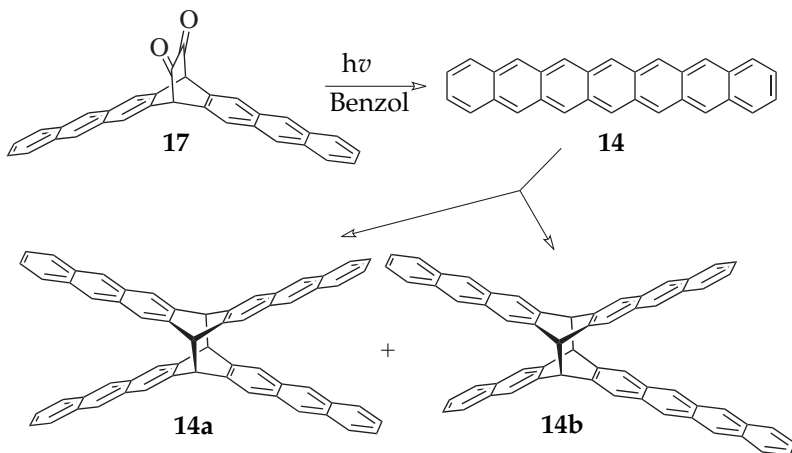


Abbildung 3.12 Belichtung des α -Diketons 15 in *o*-Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei 95 °C unter Argonatmosphäre.

3.3.4 Analytik der Produkte aus der Photolyse von 17 unter Sauerstoffausschluss

Die Photolyse einer gesättigten Lösung des α -Diketons 17 über bis zu 24 Stunden in entgastem Benzol oder *o*-Dichlorbenzol bei Zimmertemperatur unter Argonatmosphäre führt zu einem Niederschlag von orangegelber Farbe ähnlich der des Tetracens. Das erhaltene orange Photoprodukt 14 erweist sich als nahezu unlöslich in sämtlichen gängigen organischen Lösungsmitteln, was die Analyse erheblich erschwert. Eine geringe Löslichkeit zeigt sich in 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Bromoform. In *o*-Dichlorbenzol, Dichlormethan und Chloroform löst es sich zumindest gerade noch ausreichend um ein UV/Vis-Spektrum zu registrieren.



Schema 3.16 Photolyse von **17** in Lösung.

UV/Vis-Spektroskopische Analyse

Das UV/Vis-Spektrum (Abbildung 3.13) in *o*-Dichlorbenzol zeigt Banden bei 351, 370, 389 nm die typisch für die p-Bande von Anthracen **3** sind und weitere bei 424, 453, 484 nm die ähnlich der p-Bande des Tetracens (**4**) sind.

Massenspektrometrische Analyse

Erhitzt man das Photoprodukt **14** in der Kammer eines EI-Massenspektrometers auf etwa 300–350°C, sieht man im Massenspektrum nur Heptacen mit $[M]^+$ bei m/z 378 und $[M]^{++}$ bei m/z 189. Zusätzlich findet man die Masse, die Dihydroheptacenen $[M+2]^+$ entspricht. Dihydroheptacene **66** können in der Ionisationskammer durch Reaktionen mit Restwasser entstehen.^{132,168} Eine alternative Erklärung ist in Abschnitt 3.3.6 zu finden. Im LDI-TOF Massenspektrum erkennt

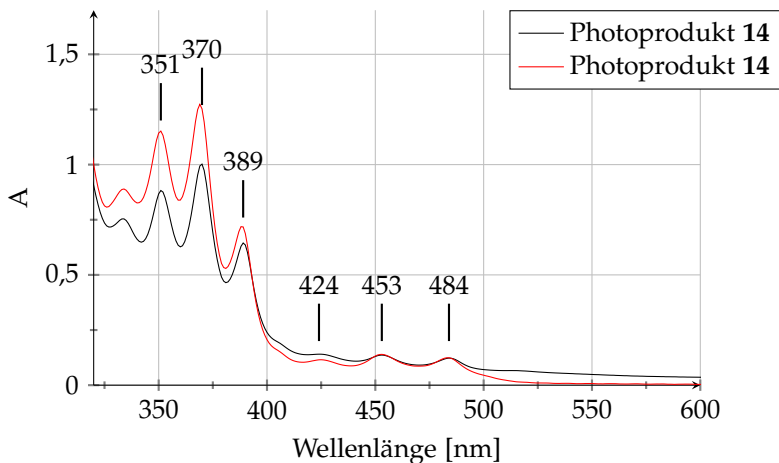


Abbildung 3.13 UV/Vis-Spektrum des Photoprodukts **14** in *o*-Dichlorbenzol. Die beiden Spektren stammen aus unterschiedlichen Chargen, mit unterschiedlichen Belichtungszeiten.

man zwar die Bildung eines Heptacendimeres ($[M-1]^+$ bei m/z 755), dieses wird aber immer von Sauerstoffaddukten begleitet. Auch höhere Oligomere können nicht ausgeschlossen werden.¹⁰ Sowohl die EI- als auch die LDI/TOF-Massenspektren zeigen zusätzliche Signale, die von sauerstoffhaltigen Spezies resultieren. Die Tatsache, dass im EI-MS-Experiment Heptacen selbst und nicht das Dimer gefunden wird zeigt, dass die Dimerisierungsreaktion bei erhöhten Temperaturen durchaus reversibel ist.^{79,85,169–171} Leider führten sämtliche Versuche, Heptacen aus dem Photoprodukt **14** thermisch zu gewinnen, nicht zum gewünschten Erfolg. Der entstehende bräunlich schwarze Film zeigt im EI-MS-Spektrum nur eine Zunahme an Dihydroheptacen und Heptacen-Sauerstoffaddukten. Anders verhält es sich unter Matrixisoliations-Bedingungen. Im Rahmen dieser Arbeit

konnte erstmalig Heptacen aus seinen Dimeren erhalten und in festem Argon einkondensiert werden. Details hierzu werden in Kapitel 4.5 behandelt.

Analyse mittels Kernresonanzspektroskopie

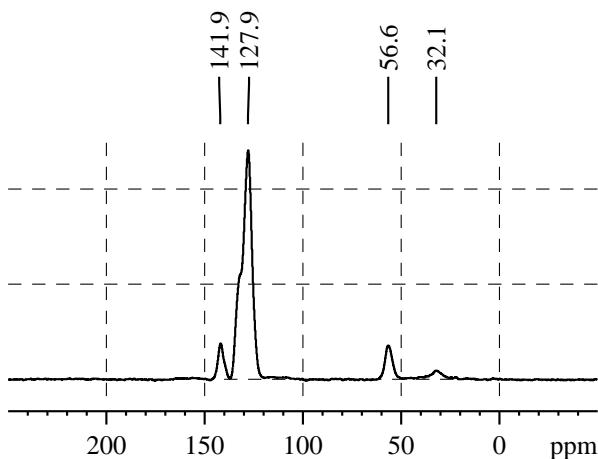


Abbildung 3.14 Festkörper CP-MAS ^{13}C -NMR-Spektrum des Produktes **14** aus der Photolyse von **17**.

Aufgrund der ausgeprägten Schwerlöslichkeit der Verbindung **14** lag es nahe ein Festkörper-NMR-Spektrum aufzunehmen. Das CP-MAS ^{13}C -NMR-Spektrum des Photoprodukts von **17** zeigt zwei aromatische Signale, ein breites zwischen 121 und 137 ppm mit Maximum bei 127.8 ppm mit einer Schulter bei 131.8 ppm und ein weiteres kleineres Signal bei 141.8 ppm. Das Signal bei 56.6 ppm ist typisch für Brückenkopf-Kohlenstoffatome in Acendimeren.¹⁰ Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 32 ppm ist typisch für

Dihydroacene,¹⁴⁸ für die auch im EI-Massenspektrum Hinweise gefunden werden konnten.

Das CP-MAS ¹³C-NMR-Spektrum des Photoprodukts **14** von **17** (Abbildung: 3.14) weist starke Ähnlichkeit mit der thermisch-reduktiv dargestellten Diheptacen-Dihydroheptacenmischung nach Fang (Abbildung 3.1) auf. Die Lage der Signale stimmt gut überein. Die Abweichung in der chemischen Verschiebung von ± 0.3 ppm liegt im Rahmen der Messgenauigkeit von Festkörper-NMR-Spektren. Die Abweichungen in der Intensität der Signale resultieren daraus, dass nach Fangs Methode etwa 30–40% Dihydroheptacene **66a** und **66b** auftreten.^m

3.3.5 Photobisdecarbonylierung des 6,15-Dihydro-6,15-ethanohexacen-17,18-dion (**16**)

Die Photobisdecarbonylierung des 6,15-Dihydro-6,15-ethanohexacen-17,18-dion (**16**) in Benzol und in PMMA-Matrix und somit eine »Neubetrachtung der Stabilität von Hexacen« sind bereits von Rajib Mondal in einem Artikel¹³⁴ von 2007 und in seiner Dissertationsschrift¹³⁵ beschrieben. Bei der Photolyse von **16** entsteht Hexacen nur in den Anfangsstadien und reagiert dann zu Dimeren weiter. Dies warf Fragen hinsichtlich der Darstellbarkeit von Hexacen auf. Dennoch gab es zwei gute Gründe die Versuche im Rahmen dieser Arbeit zu wiederholen.

Der erste Grund war die Frage, ob sich mit dem verwendeten Aufbau ebenfalls Hexacen, zumindest in den Anfangsstadien der Reaktion wie bei Mondal *et al.* beobachten ließe. Dies ist besonders hin-

^mSiehe hierzu Tabelle 3.1 Seite 72

sichtlich der Beobachtbarkeit von Heptacen bei der Photolyse von **17** in Lösung (siehe Abschnitt 3.3.1 und 3.3.3) von Bedeutung, da unter anderem eine viel intensitätsstärkere Lampe verwendet wurde. Dazu wurde das α -Diketon **16** in Benzol über einen Zeitraum von 16 Minuten mit Licht der Wellenlängen 435–450 nm belichtet und der Reaktionsverlauf mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt.

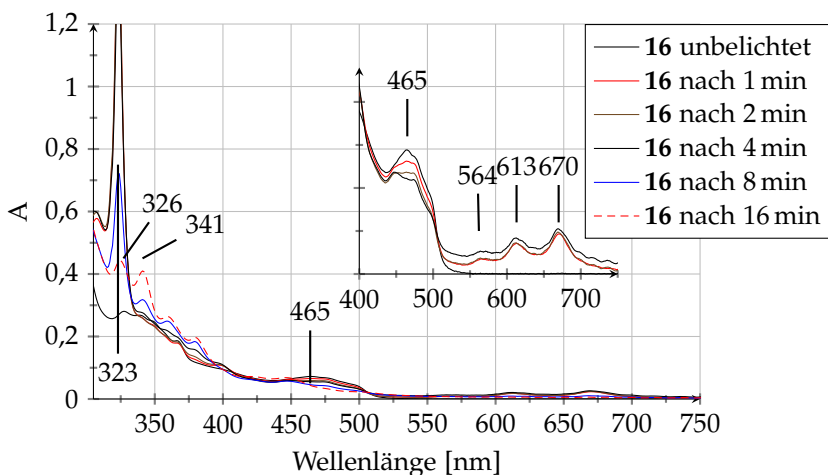


Abbildung 3.15 Belichtung des α -Diketons **16** in entgastem Benzol mit einer Wellenlänge von 435–450 nm bei Zimmertemperatur.

Innerhalb der ersten beiden Minuten ist ein Auftreten an Banden zwischen 500 und 700 nm zu sehen. Diese stammen von der p-Bande des Hexacens. Ebenfalls, im gleichen Zeitraum ist das Anwachsen einer intensiven Bande bei 323 nm zu sehen. Dabei handelt es sich um die β -Bande des Hexacens. Nach bereits acht Minuten sind die Hexacenbanden verschwunden. Dafür taucht im Bereich zwischen 325 und 400 nm eine neue Bandengruppe auf, die zu einem Hexacendi-

mer passen würde. Diese Befunde sind in guter Übereinstimmung mit denen von Mondal *et al.*¹³⁴ Die Experimente sind also auch mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufbau reproduzierbar und vergleichbar.

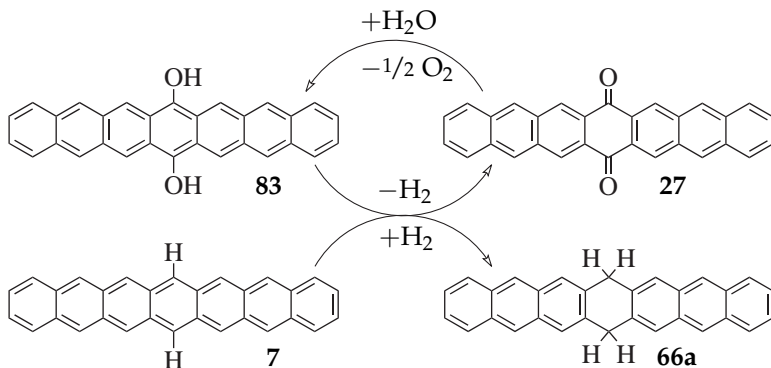
Der zweite Grund für die erneute Photolyse von **16** war, die Entdeckung des Heptacendikations (7^{++}), das aus Diheptacen (**14**) gebildet werden kann. Bald kam die Frage auf, ob das Hexacendikation (6^{++}) denn auch aus Dihexacen (**13**), welches bei der Photobisdecarbonylierung von **16** in Lösung entsteht, zu generieren sei. In der Tat ließ sich das Hexacendikation (6^{++}) aus photolytisch gewonnenem Dihexacen erzeugen. Alle Details zu 6^{++} und 7^{++} werden in Kapitel 5 beschreiben.

3.3.6 Herkunft des M+2 Peaks in den EI-Massenspektren

Häufig wurden in den Massenspektren der Hexacen- und Heptacendimere, unabhängig davon ob sie nun aus der MPV-Reduktion stammen oder photochemisch erzeugt wurden, sehr intensive Peaks von »Dihydroacenen« gefunden .

Diese resultieren vermutlich aus einer Transferhydrierung von Dihydroxyacenen **83** und einem Acen wie zum Beispiel **7** (Schema 3.17). Das elektronenreiche »Hydrochinon« **83**, ein Tautomeres des 7-Hydroxy-16-oxyheptacenons **84**, liegt bei den hohen Temperaturen des Massenspektrometers bevorzugt vor. Beide (**83** und **84**) sind Folgeprodukte, die aus einer Reaktion von Heptacen (**7**) bereits mit Spuren von Sauerstoff resultieren können.ⁿ

ⁿsiehe Abschnitt 3.3.2 und speziell Schema 3.14



Schema 3.17 Wasserstoffübertragung von Dihydroxyheptacen **83** auf Heptacen unter den Bedingungen des EI-Massenspektrometers.

Auch eine Reaktion des Acenchinons **27** mit dem Restwasser in der Kammer des Massenspektrometers könnte zur Bildung von **83** führen.¹⁶⁸ Im Beispiel in Schema 3.17 ist die Reaktion an Heptacen (**7**), welches sich aus Diheptacen **14** oberhalb von 270°C bildet, gezeigt. Die Triebkraft der Reaktion ist die Ausbildung von vier 'Anthracenaromatischen'-Systemen anstelle der beiden Heptacen-Systeme.

3.4 Zusammenfassung und Stellungnahme

Die Frage um was es sich bei Clars »einfachem ultragrünem Kohlenwasserstoff« handelt, konnte bisher nicht geklärt werden. Die auftretenden Unstimmigkeiten in Clars Syntheseroute sind zahlreich. Weder ließ sich das Friedel-Crafts-Produkt **67** zu **32** reduzieren, noch kann, wie bereits von Marschalk kritisiert,^{31,32} eine angulare Annelierung ausgeschlossen werden. Auch wenn ein Teil von Clars »ultragrünen Kohlenwasserstoffs« anhand der Absorptionsbanden dem

Benzo[a]hexacen (**21**) zugeordnet wurden³² ist der Ursprung der Absorptionsbande bei 736 nm in Clars UV/Vis-Spektrum nach wie vor unbestimmt. Des Weiteren stimmten die Eigenschaften von Clars »Dihydroheptacenen«²⁵ weder mit denen Marschalks noch mit denen in dieser Arbeit erhaltenen überein. Die Identität der von Marschalk gefundenen Dihydroheptacenen **66b** und **66a** konnte mittels optischer- und Kernresonanzspektroskopie sowie Massenspektrometrie bestätigt werden.

Aus heutiger synthesechemischer Sicht gilt Clars Zinkstaubschmelze, trotz der einfachen und schnellen Durchführung, aufgrund der schlechten Kontrollierbarkeit als überholt. Dennoch sollte sie eventuell für die Reduktion von Chinonen oder ähnlichen Verbindungen aufgrund derer schlechten Löslichkeit in organischen Lösemitteln nicht *ad acta* gelegt werden.

Die Untersuchungen zur Darstellung der Acendimere **13** und **14** mittels Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion (MPV-Reduktion) nach Treliant Fang brachten hervor, dass die Dimere immer Verunreinigungen von Dihydrohexacenen **61** und -heptacenen **66a** und **66b** enthalten. Alle anfallenden Reaktionsprodukte konnten mithilfe der Kombination von UV/Vis-, Fluoreszenz- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie sowie dem Vergleich mit historischen Daten von Clar und Marschalk eindeutig identifiziert werden. Eine direkte Darstellung von Acenen aus Acenchinonen mittels MPV-Reduktion ist allerdings lediglich bis Pentacen möglich. Hexacen kann durch thermische Spaltung der Dimere, welche aus der MPV-Reduktion hervorgehen und anschließender Sublimation erhalten werden.

Aus der Belichtung des α -Diketons **17** in mit Sauerstoff gesättigten Lösemitteln gehen Mono-, Di- und Triendoperoxide hervor. Die

Bildung der Endoperoxide findet nur an den Ringen II, IV und VI statt. Dies konnte durch Untersuchung der Fragmentierungsmuster aus den EI-Massenspektren bestimmt werden. Aus den Endoperoxiden werden mit der Zeit Chinone und *para*-Hydroxyacenone gebildet. Dies ist überraschend, da man erwartet, dass die Reaktivität zwar am zentralen Ring (IV) am höchsten ist, sie aber kontinuierlich nach außen hin abnehmen würde und man auch Endoperoxidbildung eher an den Ringen III und V denn an II und VI erwarten würde. Zur Identifizierung der Chinone im Einzelnen müssten diese jeweils getrennt über andere Syntheserouten dargestellt werden. Leider mangelt es an hier an geeigneter Literatur.

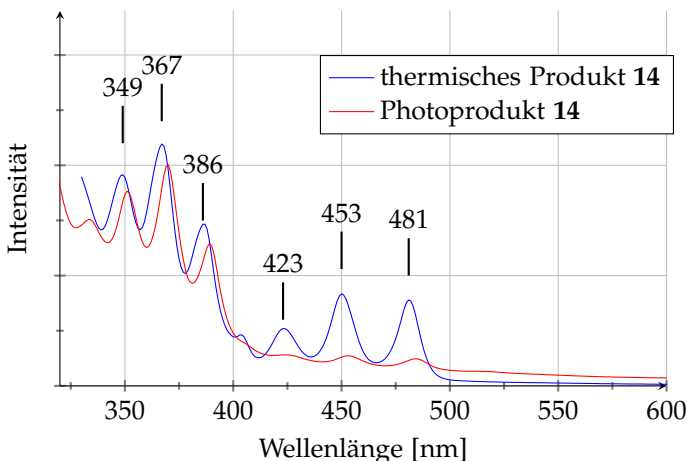


Abbildung 3.16 Vergleich des UV/Vis-Spektrums des thermischen Produktes (blau) im Vergleich mit dem Photoprodukt **14** (rot) in DCM. Die Marker geben die Lage der Maxima des thermischen Produktes an.

Bei der Photolyse des α -Diketons **15** in Lösung entsteht bekanntlich Pentacen.¹²⁵ Bei der Photolyse der α -Diketone **16** und **17** in sauer-

stofffreien Lösungen statt in stabilisierenden, rigiden Umgebungen, kann zumindest Hexacen innerhalb der ersten Minuten des Reaktionsverlaufs beobachtet werden. Danach können nur noch Hexacen-Dimere **13** beobachtet werden. Bei Belichtung des Heptacenvorläufers gelingt die Beobachtung des Monomers in Lösung gar nicht. Es bildet sofort zwei Dimere **14a** und **14b** von unterschiedlicher Symmetrie. Die photochemisch erzeugten Heptacendimere sind mit denen, die aus dem Chinon **27** mittels MPV-Reduktion erhalten werden, identisch. Jedoch ändert sich das Verhältnis der erhaltenen Heptacendimere zueinander. Überwiegt bei der photochemischen Darstellung das zentrosymmetrische Diheptacen **14a** (Banden zwischen 320 und 400 nm), so ist es bei der thermisch geführten Reduktion das Diheptacen **14b** (Banden zwischen 400 und 500 nm) von geringerer Symmetrie wie in Abbildung 3.16 zu sehen ist. Zudem resultieren aus der MPV-Reduktion ein größerer Anteil an Dihydroheptacenen als bei der photolytischen Reaktionsführung. Die beiden Dimere konnten anhand ihrer UV/Vis- und Fluoreszenzspektren) eindeutig unterschieden werden.

Sämtliche Versuche Diheptacen **14**, genau wie Dihexacen **13** thermisch in seine Monomere zu spalten oder zu sublimieren, führten laut EI-Massenspektrum lediglich zu einer Erhöhung der Dihydroheptacene. Wie sich aber in den letzten Wochen vor Vollendung dieser Arbeit noch herausstellen sollte, ist es doch möglich Heptacen, wenn auch nur unter speziellen Bedingungen, aus seinen Dimeren zu erhalten. Weiteres dazu in Kapitel 4.5.

Aus den Photolyseexperimenten der α -Diketovorstufe des Heptacens **17** geht hervor, dass sich **7** als höchst empfindlich gegenüber Sauerstoff erweist. Die Reaktion des als hochreaktives Intermediat

auftretende **7** mit Sauerstoff ist schneller als eine mögliche Dimerisierungsreaktion. Eine bevorzugte Reaktion mit Triplett-Sauerstoff spricht für einen hohen (bi-)radikalischen Anteil in **7**, welcher unter Umständen aus einem Triplettzustand resultieren kann.

Darstellung, Erzeugung und Verhalten großer Acene unter kryogenen Bedingungen

Noch zu Beginn dieser Arbeit (Herbst 2011) galt es als höchst unwahrscheinlich Heptacen (**7**) unzweifelhaft in Substanz erhalten zu können. Heptacen (**7**) lässt sich beim Versuch es aus seiner α -Diketo-vorstufe **17** in Lösung zu erzeugen gar nicht nachweisen,^a auch nicht im Anfangsstadium der Reaktion, wie es bei Mondal *et al.*¹³⁴ für Hexacen beschrieben, der Fall ist. Des Weiteren sagten quantenchemische Rechnungen auf M06-2X/6-31G(d)-Niveau aus der Gruppe von Bendikov voraus, dass *anti*-Dihexacen (**13a**) um 46,5 kcal/mol^b stabiler ist als zwei Moleküle des Monomers **6**.¹⁷² Das zentrosymmetrische Diheptacen **14a** ist sogar um 54,2 kcal/mol stabiler als sein Monomeres **7**.¹⁷³ Zudem besitzen beide Dimerisierungsreaktionen eine negative Aktivierungsenergie; -7,0 kcal/mol für Hexacen und -12,1 kcal/mol für Heptacen bezogen auf zwei Acenmoleküle als Aus-

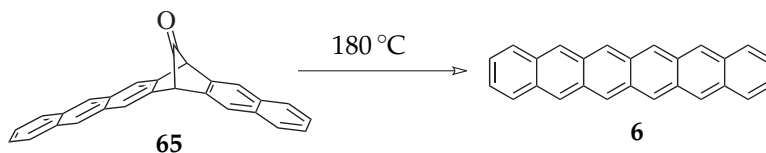
^aSiehe Kapitel 3.3.3 und 3.3.4

^bDer energetische Unterschied zwischen dem *syn*- und *anti*-Diheptacen beträgt 0,12 kcal/mol.³⁰

gangspunkt. Laut Zade *et al.* wäre ein Polymer aus Heptacenen, welche über die 6,17- und respektive die 8,15-Positionen verknüpft sind energetisch noch günstiger.¹⁷³

Sowohl Hexacen (**6**) als auch Heptacen (**7**) konnten aus ihren α -Diketovorstufen **16** und **17** in einer PMMA- oder kryogenen Edelgasmatrix zwischen 2006 und 2009, wenn auch nur unter diesen speziellen Bedingungen, erzeugt und nachgewiesen werden,^{28,134,139,174} Octacen (**8**) und Nonacen (**9**) bislang ausschließlich in kryogenem Argon.³³ Die beiden Verbindungen **6** und **7** unterscheiden sich in ihrem Verhalten, wenn die Edelgasmatrix erwärmt und somit verdampft wird. Hexacen (**6**) bleibt selbst bei Zimmertemperatur erhalten.¹³⁹ Anders verhält sich Heptacen (**7**). Nach Erwärmen auf über 80 K zeigt das UV/Vis-Spektrum bei Mondal *et al.* keine Banden mehr, welche auf die Gegenwart von **7** hinweisen. Sie spekulieren deshalb auf eine Dimerisierung des Heptacens.¹³⁹

Watanabe *et al.* stellen 2012 eine überzeugende, moderne, lösemittelfreie Synthese für Hexacen vor.²⁹ In Wantanabes Synthese wird **6** aus einem verbrückten Monoketon **65** thermisch, durch Abspalten von CO bei 180 °C dargestellt (siehe hierzu auch Kapitel 2.2.2).



Schema 4.1 Hexacensynthese nach Wantanabe *et al.*²⁹

Von großem Interesse war nun die Frage, welche Rolle das Lösemittel oder die Temperatur im Dimerisierungsprozess der großen Acene spielt. Würde es möglich sein, Hexacen und Heptacen bei tie-

fen Temperaturen auch in Lösungsmitteln zu erhalten? Vielleicht in zu Glas erstarrten Lösemitteln bei tiefen Temperaturen? Was würde beim Erwärmen geschehen?

4.1 Matrixisolation – eine kurze Einführung

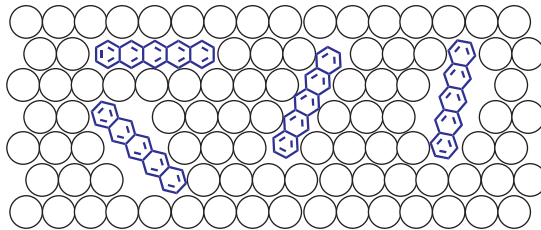


Abbildung 4.1 Prinzip der Matrixisolation: Das starre Wirtsgitter (Kreise) umschließt reaktive Moleküle (hier Pentacen) und verhindert so bimolekulare Reaktionen.

Im Allgemeinen handelt es sich bei Matrixisolation um eine experimentelle Arbeits- und Analysetechnik, bei der sogenannte *Gastmoleküle* oder *-atome* in einer starren Wirtsumgebung eingeschlossen werden. Die eingeschlossenen Moleküle werden an ihrer Diffusion und somit an der Möglichkeit, Reaktionen mit anderen Reaktionspartnern als dem sie einschließenden Wirtsmaterial, der Matrix, gehindert. Bei dem Wirtsmaterial handelt es sich üblicherweise um einen kristallinen Feststoff, einen Polymer(film), ein zu Glas erstarrtes organisches Lösemittel oder ein ausgefrorenes, erstarrtes Gas. Letzteres erfordert naturgemäß oft sehr tiefe Temperaturen.

4.1.1 Organische Gläser

Kühlt man gewöhnlich ein Lösemittel auf 77 K ab, so kristallisiert dieses oder bildet einen amorphen bis kristallinen, trüben Feststoff. Dieser ist für den Einsatz in der optischen Spektroskopie gänzlich ungeeignet, da er das einfallende Licht, besonders bei kurzen Wellenlängen, stark streut. Mit derartigen Proben lassen sich zwar durchaus Emissionsuntersuchungen durchführen, für Absorptionsspektroskopie sind sie aber gänzlich ungeeignet. In den 1930er Jahren entdeckte Gilbert Lewis,¹⁷⁵ dass bestimmte Lösemittel oder Lösemittelgemische bei tiefen Temperaturen sogenannte »organische Gläser« bilden. Diese weisen eine gute optische Durchlässigkeit über den ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich auf und sind somit für die Absorptionsspektroskopie geeignet. Häufig verwendet wird EPA, eine 5:5:2-Mischung von Diethylether, Propan-2-ol, Ethylalkohol. Als geeignete Glasbildner stellten sich ansonsten meist verzweigte Lösemittel wie Methylcyclohexan, *iso*-Pentan, 2-Methyltetrahydrofuran, Cumol oder *tert*-Butylbenzol heraus. Sie besitzen zudem häufig einen ungewöhnlich niedrigen Schmelzpunkt.

4.1.2 Der N₂-Kryostat von Oxford Instruments

Der Stickstoff-Kryostat von Oxford Instruments wird dazu verwendet, um optische Spektroskopie in organischen Gläsern durchzuführen. Er besteht im Prinzip aus zwei Kammern. Die äußere, in der ein Vakuum von 10⁻⁴ mbar herrscht, dient zur thermischen Isolation der inneren Kammer. Die innere Kammer, die für gewöhnlich aus Messing oder Kupfer besteht, besitzt eine gute Wärmeleitfähigkeit. Sie wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. In die innere Kam-

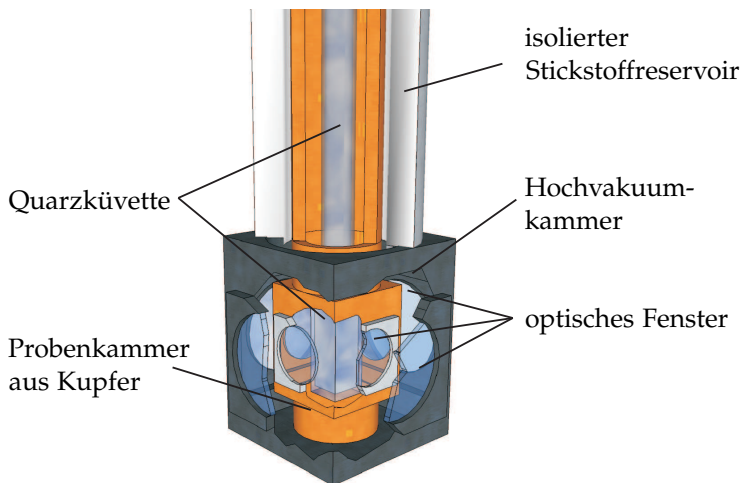


Abbildung 4.2 Schematische Schnittzeichnung des Oxford-Kryostaten.

mer wird unter Stickstoffgegenstrom eine Quarz- oder Borosilikatküvette eingeführt, in welcher sich der gelöste Analyt befindet. Die an allen vier Seiten befindlichen Quarzglasfenster erlauben sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektroskopie vom ultravioletten bis hin zum nahen IR-Bereich. Die Küvette/Probe kann durch einen Heizwiderstand auf die gewünschte Temperatur zwischen 77 und 313 K temperiert werden.

4.1.3 Zu den Experimenten in diesem Kapitel

Die α -Diketonvorstufen **16**, **17** und **18** wurden in unterschiedlichen Lösemitteln wie EPA, 2-Methyltetrahydrofuran, Cumol oder *tert*-Butylbenzol untersucht. In unpolareneren Lösemitteln wie Methylcyclohexan oder *iso*-Pentan sind sie nicht löslich. Die in diesem Kapitel abgebildeten Spektren stammen meist aus Messungen in 2-Methyl-

tetrahydrofuran bei 97 K. Diese Kombination erwies sich als ein optimales Verhältnis von Löslichkeit der Acen-Vorstufe, optischer Qualität des organischen Glases und Stabilität der Matrix bei länger andauernder Belichtung. Bei niedrigeren Temperaturen neigt das Glas meist schon nach zwei bis drei Minuten Belichtungszeit zum Reißen. EPA lässt für das Heptacen- α -Diketon **17** auch bei 97 K keine Belichtungszeiten länger als 8 Minuten zu. Jedoch wurde EPA verwendet um bestimmte Effekte, die beim langsamen Erwärmen auftreten, zu verdeutlichen.

4.1.4 Matrix-Isolation in festem Argon

Trotz ihrer kostengünstigen und einfachen Handhabung zur Untersuchung hochreaktiver Moleküle oder Intermediate besitzen organische Gläser auch klare Nachteile. Zum einen sind sie chemisch keineswegs inert, zum anderen absorbieren sie häufig im nahen IR-Bereich selbst stark elektromagnetische Strahlung. 1954 stellte George Pimentel eine alternative Methode zur Untersuchung hochreaktiver Verbindungen in einem einseitigen Artikel vor.¹⁷⁶ Er verwendet erstmals eine Matrix aus gefrorenem Xenon bei 66 K. Modernere Kryostaten mit geschlossenem Helium-Kreislauf-Kühlsystem erlauben Temperaturen von bis zu 4,2 K und somit die Verwendung von Neon und Argon als Matrix.

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Kältekopf mit angeschlossenen Sublimationsofen sei in Abbildung 4.3 hier kurz vorgestellt. Er ist an einen Helium-Kryostat mit geschlossenem Kühlsystem angeschlossen und erreicht Temperaturen von etwa 6 Kelvin.

Im Probenkopf herrscht während der Experimente ein Druck von $\leq 10^{-5}$ mbar. Dieser dient zum einen zur thermischen Isolation, um

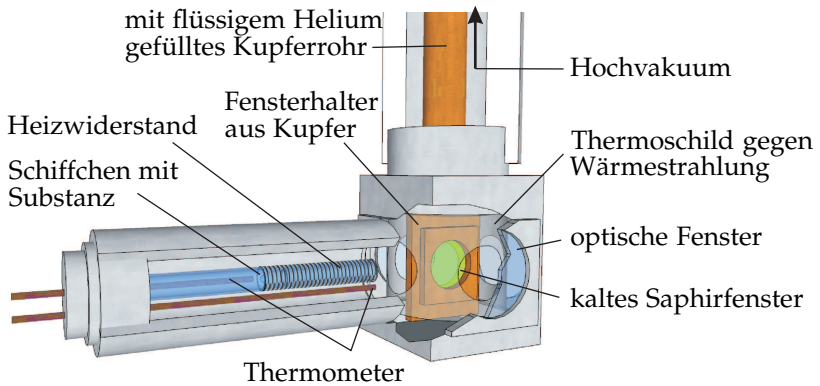


Abbildung 4.3 Schematische Schnittzeichnung des Matrix-Isolations-Probenkopfes.

die niedrigen Temperaturen zu erreichen, zum anderen um unerwünschte Gasmoleküle wie zum Beispiel Wasser, zu entfernen. Die Probe wird aus einem Glasröhrchen/-schiffchen, welches mithilfe eines Heizwiderstandens erwärmt wird, auf das gekühlte Saphirfenster gleichzeitig mit dem die Wirtsmatrix bildenden Inertgas (meist Argon) sublimiert. Der Kopf oder der Fensterhalter sind gewöhnlich drehbar gelagert, was die Matrix- und Probenpräparation, Absorptionsspektroskopie aus verschiedenen Winkeln erlaubt.

4.2 2,3,9,10-Tetrafluoropentacen (19) im organischen Glas

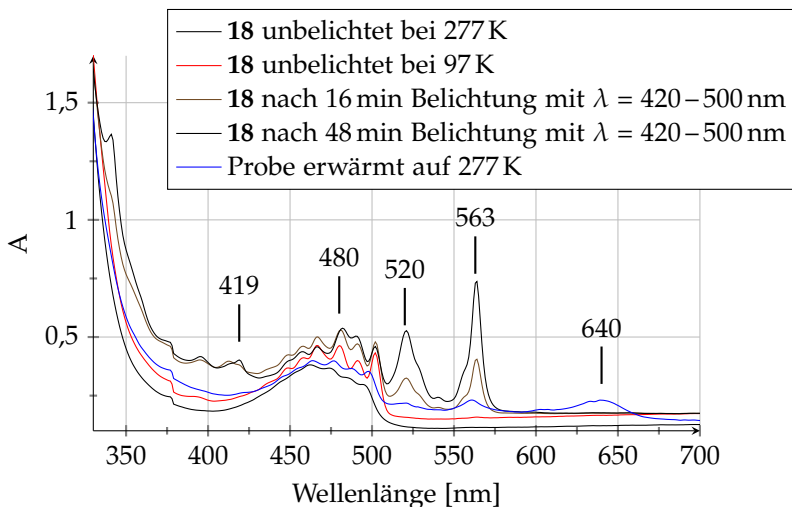


Abbildung 4.4 Photolyse von **18** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 420-500$ nm bei 97 K in EPA.

Die Belichtung von 2,3,9,10-Tetrafluoro-6,13-dihydro-6,13-ethanohexacen-15,16-dion (**18**) mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 420-500$ nm in glasartigem EPA bei 97 K führt innerhalb der ersten sechzehn Minuten zur Ausbildung neuer Banden bei 563, 520, 480 und 419 nm wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Innerhalb der folgenden 48 Minuten bei Belichtung des α -Diketons **18** wachsen die Banden weiter an. Sie sind in guter Übereinstimmung mit denen der p-Bande des Tetrafluoropentacens **19** von Bula *et al.* in DCM: 561, 520, 485 nm.¹³² Die Bande bei 419 nm gehört zur α -Bande des Tetrafluoropentacens. Wird

die Probe nun auf 277 K erwärmt, so verschwinden die charakteristischen Banden des Tetrafluorpentacens **18**, stattdessen taucht nun eine neue bei 640 nm auf, welche auch in konzentrierteren Lösungen von **18** beobachtet wurde.¹⁷⁷ Hierbei handelt es sich vermutlich um eine Bande welche aus nicht-kovalenten π - π -Dimeren des Tetrafluorpentacens resultiert. Ebenso könnte es eine Davydov-Bande sein,¹⁷⁸ welche von größeren Agglomeraten stammen, die als Schwebeteilchen in der Lösung vorliegen. Die Übergänge des Davydov-Dubletts des 0-0-Übergangs von Pentacen (**5**) werden in der Literatur mit 620 und 670 nm angegeben.¹⁷⁹

4.3 Hexacen im organischen Glas

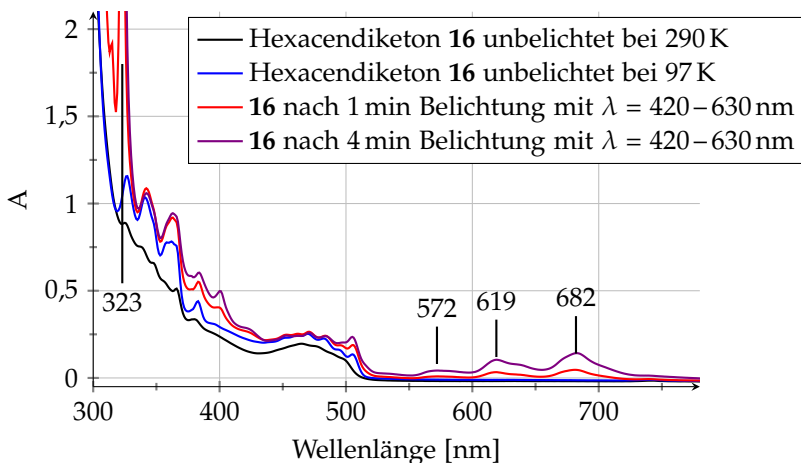


Abbildung 4.5 Photolyse von **16** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 420\text{--}630$ nm bei 97 K in 2-Methyl-THF.

Die Belichtung von 6,15-Dihydro-6,15-ethanohexacen-17,18-dion (**16**) mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 420\text{--}630\text{ nm}$ in glasartigem 2-Methyl-THF bei 97 K führt innerhalb der ersten vier Minuten zur Ausbildung neuer Banden bei 682, 619 und 572 nm. Diese sind charakteristisch für die p-Bande des Hexacens (**6**). Gegenüber **6** welches in den Anfangsstadien einer Photolyse von **16** in sauerstofffreiem *o*-Dichlorbenzol entsteht^c ist sie hypsochrom verschoben. Diese p-Bande von **6** in 2-Methyl-THF-Glas ist auch in guter Übereinstimmung mit denen in PMMA- (672, 614, 565 nm), Argon- (655, 620, 549) oder fester Xenonmatrix (673, 613, 531 nm).^{134,139} Die β -Bande von Hexacen in 2-Methyl-THF-Glas liegt bei 322 nm, die α -Bande wird von der $n\text{-}\pi^*$ -Bande des α -Diketons **16** überlagert.

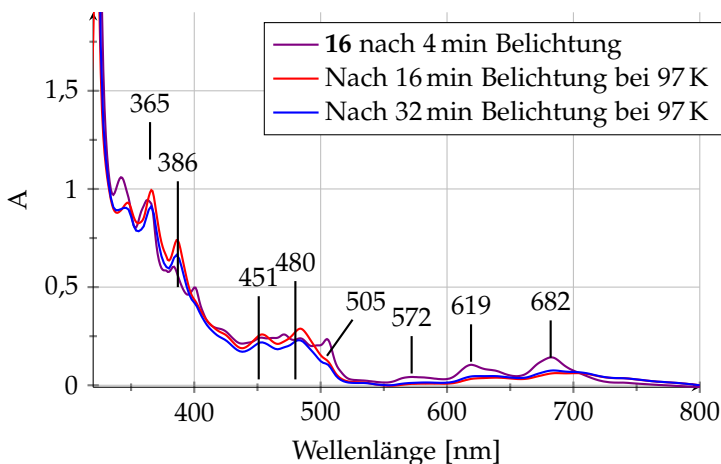
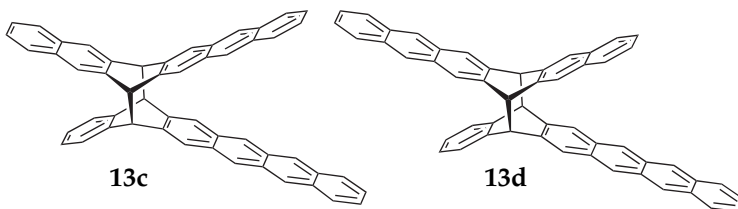


Abbildung 4.6 Langsames Erwärmen von Hexacen (**6**) in 2-Methyl-THF-Glases von 97 K auf Zimmertemperatur.

^cSiehe hierzu Kapitel 3.3.5. p-Bande: 670, 613, 564 nm

Belichtet man zunächst weitere 12 Minuten, dann weitere 16 (Abbildung 4.6) mit $\lambda = 420\text{--}630\text{ nm}$ so nehmen die Banden des Hexacens ab. Es treten neue bei 484, 454 und 424 nm, sowie weitere bei 386, 366 und 348 nm auf. Die energiereicheren Übergänge stimmen mit denen der Dihexacene (**13**) in Benzol (386, 366, 348, 331 nm) auffällig gut überein. Die Banden zwischen 400 und 500 nm wurden sowohl bei der Darstellung von **13** unter MPV-Bedingungen, als auch bei der Erzeugung von **6** in PMMA-Matrix beobachtet.¹³⁴ Das vorliegende Muster der vibronischen Feinstruktur in diesem Bereich ist ähnlich dem von Tetracen. Es könnte sich folglich dabei um ein bislang unbekanntes Hexacene-Dimer mit Tetracene-Einheit wie **13c** und **13d** handeln. Das bedeutet, dass unter den Bedingungen der Photoreaktion bei 97 K eine Diffusion der entstehenden Hexacene-Moleküle aufgrund lokaler Erwärmungen des organischen Glases stattfinden kann.



Weiterhin ist, wie aus dem Spektrum in Abbildung 4.6 zu sehen ist, nach einer Gesamtbelichtungszeit von 32 Minuten eine Zunahme der Absorption zwischen 700 und 800 nm zu beobachten. Watanabe *et al.* geben 840 und 765 nm für die Davydov-Aufspaltung des 0-0-Übergangs und 708 und 654 nm für den 0-1-Übergang an. Diese Intensitätszunahme könnte ebenfalls, wie auch bei Tetrafluorpentacene in Abschnitt 4.2 beschrieben, von π - π -Dimeren oder größeren Agglo-

meraten stammen. Eine genauere Zuordnung wäre jedoch zu diesem Zeitpunkt reine Spekulation.

4.3.1 Erwärmen des Glases

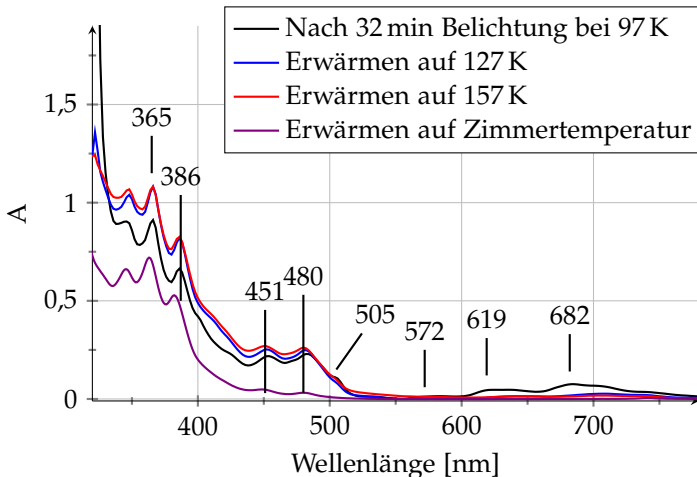


Abbildung 4.7 Langsames Erwärmen von Hexacen (6) in 2-Methyl-THF-Glas von 97 K auf Raumtemperatur.

Nach einer Belichtungszeit von 32 Minuten ist das α -Diketon vollständig umgesetzt. Der Probenraum wird langsam erwärmt, wobei alle 5 Minuten ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen wird. Die Spektren bei 97, 127 und 157 K sowie bei Raumtemperatur am nächsten Morgen sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Man erkennt deutlich bei zunehmender Temperatur das Verschwinden der Banden jenseits 500 nm. Langsam wachsen die zwischen 400 und 500 nm an, etwas schneller die zwischen 320 und 400 nm. Nach Erreichen von Zimmer-

temperatur sind am nächsten Morgen neben den Banden bei 382, 363 und 345 nm, welche von Dihexacenen **13a** und **13b** stammen, nach wie vor die Banden bei 451 und 480 nm vorhanden, welche vorläufig einem Hexacendimer **13c** oder **13d** mit Tetraceneinheit zugeschrieben werden.^d

4.4 Heptacen im organischen Glas

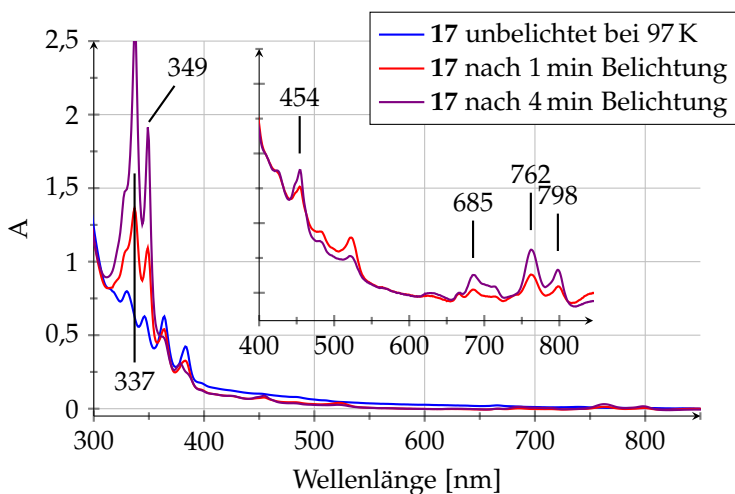


Abbildung 4.8 Photolyse von **17** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 420\text{--}630$ nm bei 97 K in 2-Methyl-THF.

Die Belichtung des Photovorläufers 7,16-Dihydro-7,16-ethanoheptacen-19,20-dion (**17**) mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 420\text{--}630$ nm in glasartigem 2-Methyl-THF bei 97 K führt innerhalb der ersten vier Minuten zur Ausbildung neuer Banden bei 798, 762 und 685 nm. Dies

^dSiehe Kapitel 3.2.3 und 3.3.5

ist typisch für die p-Bande des Heptacens (7). Die p-Bande von Heptacen in festem Argon bei 10 K liegt bei (769)^e, 728, 657 und 610 nm, in festem Xenon bei 10 K liegt sie bei (787)^f, 776, 752 und 676 nm.¹³⁹ In PMMA findet man die intensivste Absorption der p-Bande des Heptacens bei 760 nm.²⁸ Weiterhin ist im UV/Vis-Spektrum ein Anstieg der Banden bei 337 und 349 nm zu erkennen. Der Übergang bei 337 nm stammt von der β -Bande des Heptacens. Diese ist in kryogenem Argon bei 329 nm und in Xenon bei 335 nm zu finden. Die Herkunft/Ursache der Bande bei 454 nm ist noch nicht vollends geklärt. Ähnliche Banden treten auch bei Experimenten in kryogener Edelgas- (Ar 440 nm; Xe 448 nm)¹³⁹ oder auch in PMMA-Matrix (\sim 450 nm)²⁸ auf. Es handelt sich dabei nicht um die α -Bande des Heptacens. Dafür ist sie zum einen viel zu intensiv und zum anderen würde man die α -Bande bei niedrigeren Energien (etwa 470 nm)¹³⁹ erwarten. Mondal *et al.* ordnen diese Signale Dimerisierungsprodukten oder eaktionsprodukte von Heptacen mit Sauerstoff zu.²⁸ Längere Belichtungszeiten in 2-Methyl-THF führen zu keinem weiteren Anstieg der beschriebenen Banden. Vermutlich ist die maximale Sättigung mit Heptacen bereits erreicht, oder das gebildete 7 absorbiert das eingestrahlte Licht. Es tritt jedoch sehr häufig ein Reißen des organischen Glases bei weiterer Belichtung auf.

4.4.1 Erwärmen des Glases

Die Frage die sich nun stellte war, was passieren würde, wenn man das Glas, in dem sich Heptacen (7) befindet, langsam erwärmt. Wie

^eUnsichere Zuordnung.

^fUnsichere Zuordnung, wird in Abschnitt 4.5 kommentiert.

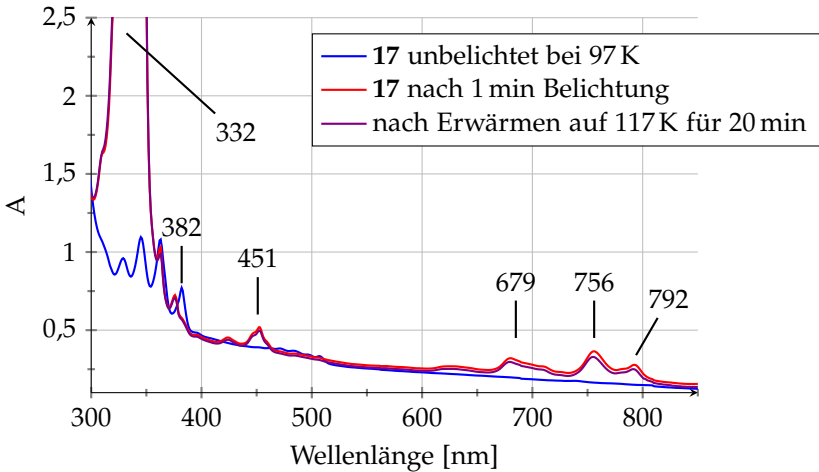


Abbildung 4.9 Photolyse von 17 in EPA-Glas mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 420\text{--}630\text{ nm}$ bei 97 K und anschließendes Erwärmen auf 117 K.

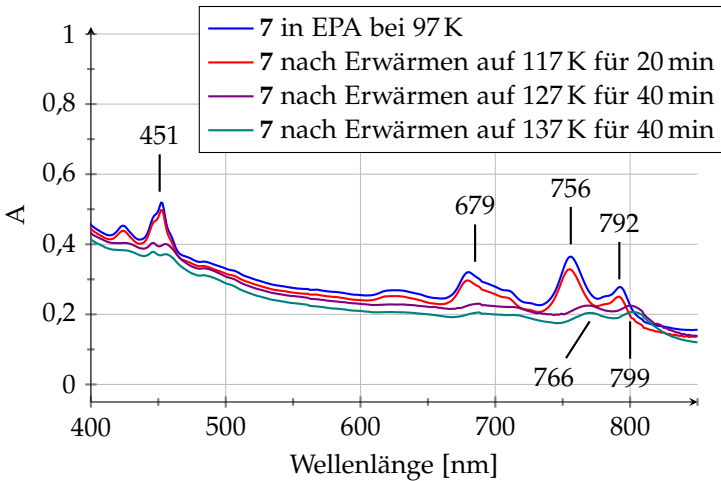


Abbildung 4.10 Ausschnitt des UV/Vis-Spektrums von 7 in EPA-Glas bei 97 K und anschließendem Erwärmen auf zunächst 117 K dann 127 K und schließlich auf 137 K.

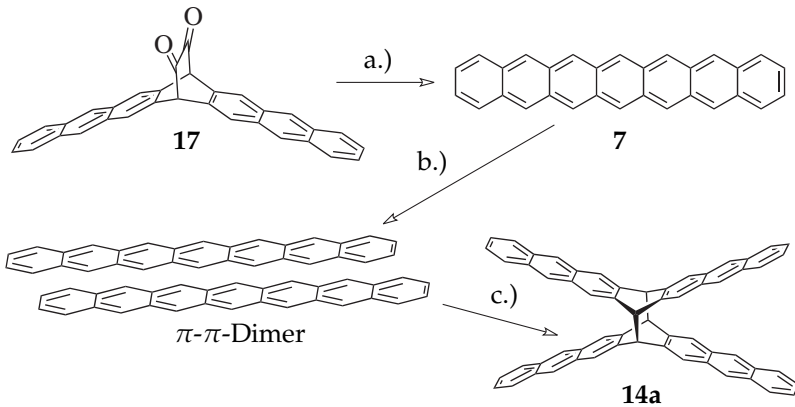
würde sich das Spektrum bei Verwendung eines anderen Lösemittels verändern? Bis zu welcher Temperatur würde Heptacen nachweisbar sein? Würde es in Lösung gehen oder sofort Dimere ausbilden? Unter anderem wurde neben 2-Methyl-THF (Schmelzpunkt: 137 K) und Cumol (Schmelzpunkt: 177 K) hier EPA (Abbildung 4.9 und 4.10), ein Gemisch aus Diethylether, 2-Propanol und Ethanol verwendet, welches im Temperaturbereich zwischen 127 und 157 K eine äußerst zähflüssige und im optischen Bereich transparente Schmelze bildet.

Die Belichtung des 7,16-Dihydro-7,16-ethanohexacen-19,20-dions (**17**) mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 420\text{--}630\text{ nm}$ in glasartigem EPA[§] bei 97 K führt nach einer Minute zur Ausbildung neuer Banden bei 792, 756 und 679 nm. Hierbei handelt es sich um die ρ -Bande des Heptacens (**7**). Die intensive Bande bei 332 nm stammt von der β -Bande, diejenige bei 451 nm vermutlich von der α -Bande des Heptacen.

Das Glas wird nun langsam in Schritten von 10 K erwärmt und die Temperatur 20 Minuten gehalten, bevor ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen wird. Die Spektren bei 107 K (hier nicht gezeigt) und 117 K unterscheiden sich nicht von dem des frisch belichteten Materials bei 97 K. Anders jedoch das bei einer Temperatur von 127 K. In der nun zähflüssigen EPA-Schmelze haben sich die Banden bathochrom verschoben, zeigen aber nach wie vor ein für **7** typisches Muster. Die längstwellige Absorption liegt nun bei 799 nm, gefolgt von möglicherweise einer vibronischer Feinstruktur bei 766 und 690 nm. Diese Banden lassen sich bis zu einer Temperatur von 157 K nachweisen, weiteres Erwärmen führt zum Verschwinden dieser Banden. Es ist nur noch nicht umgesetztes α -Diketon **17** im Spektrum zu sehen.

[§]Diethylether, *iso*-Propanol, Ethylalkohol im Verhältnis 5:5:2.

Es ist anzunehmen, dass sich Heptacen-Moleküle in dieser Tieftemperaturerschmelze nahe genug kommen können um sogenannte nicht-kovalente π - π -Dimere auszubilden, welchen zusätzliche, rotverschobene optische Übergänge erlauben. Diese π - π -Dimere können bei weiterem Temperaturanstieg weiter zu kovalenten Dimeren, den Diheptacenen **14** weiter reagieren.



Schema 4.2 Bildung von Heptacen (**7**) in EPA und Weiterreaktion zum Dimer **14a**. a.) $\lambda = 420 - 630$ nm, EPA-Glas bei 97K; b.) hochviskoses EPA bei $T = 127$ K c.) flüssiges EPA bei $T \geq 159$ K .

Längere Belichtungszeit in EPA

Ebenfalls interessant war die Frage, ob sich das α -Diketone **17** über einen längeren Zeitraum als nur wenige Minuten belichten ließe um damit den Umsatz zu erhöhen. Der Erfolg blieb leider aus. Eine längere Belichtungszeit führte entweder ebenfalls zur Ausbildung der Banden der π - π -Dimere oder zum Reißen des organischen Gla-

ses und somit zum Verlust seiner Transparenz. Trotz aller Vorsicht kann es aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass das organische Glas bei zu langen Belichtungszeiten auch zu viel Wärmeenergie aufnimmt und zum lokalen Schmelzen neigt. In dieser Schmelze können die vormals isolierten Moleküle diffundieren und Dimere bilden.

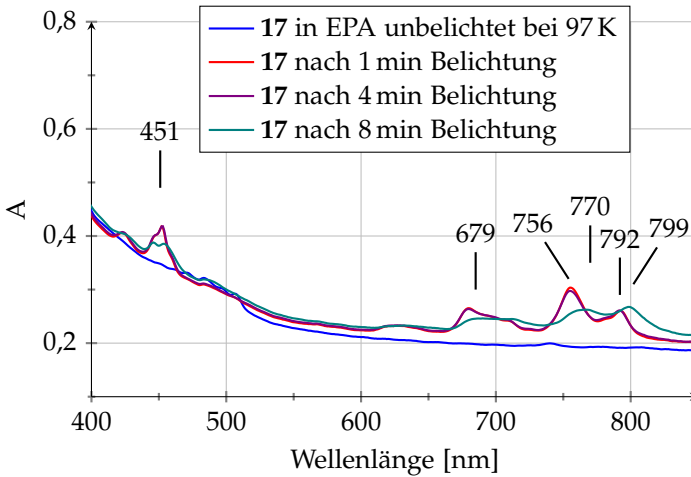
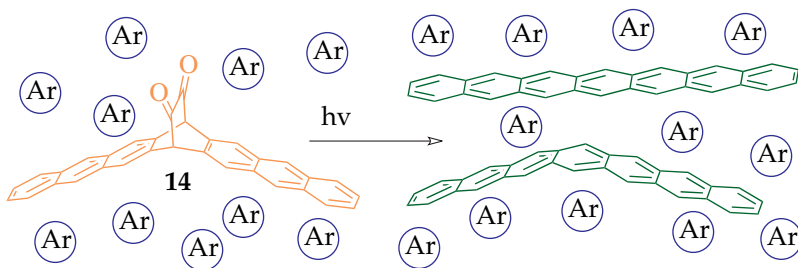


Abbildung 4.11 Photolyse von 17 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 420\text{--}630$ nm bei 97 K in EPA. Zunächst entsteht 7 welches bei längerer Bestrahlung zum Dimerisieren neigt.

4.5 Heptacen in Argonmatrix

Bereits 2007 konnte Heptacen (7) von Bettinger *et al.* in einer Argon-Matrix bei 15 K aus seiner Photovorstufe 17 erzeugt und nachgewiesen werden.¹⁷⁴ Eine nähere Charakterisierung erfolgt 2009.¹³⁹ In den UV/Vis-Spektren von 7 tauchen jedoch Banden auf (769 nm), die gegenüber dem 0-0-Übergang der p-Bande (728 nm) rotverschoben sind. Für Hexacen kann im UV/Vis-Spektrum ebenfalls eine rotverschobene Schulter beobachtet werden. Auch bei substituierten Acenen sind gegenüber der p-Bande rotverschobene Absorptionsbanden bekannt.^{121,180} Mondal *et al.* schließen die Bildung von J-Aggregaten unter Matrixisoliations-Bedingungen aus. Sie vermuten aber, dass die starre Umgebung, die eine kryogene Edelgasmatrix bietet, die Ausbildung von planarem Heptacen behindert.



Schema 4.3 Photolytische Erzeugung von Heptacen (7) unter Matrixisoliations-Bedingungen. 7 wird teilweise in seiner Planarisierung behindert.

Der Begriff der J-Aggregate stammt aus der Farbstoffchemie. Manche Farbstoffmoleküle wie zum Beispiel das 1,1'-Diethyl-2,2'-cyaninchlorid (85) zeigen in bestimmten Lösemitteln, aufgrund der zwischen ihnen wirkenden starken Van-der-Waals Anziehung, zusätzli-

che rotverschobene Übergänge.¹⁸¹ Eine umfangreiche Übersicht über die Geschichte und Entwicklung von J-Aggregaten findet man bei Würthner *et al.*¹⁸²

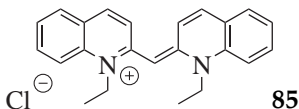


Abbildung 4.12 Das von Scheibe und Jelly¹⁸¹ untersuchte 1,1'-Diethyl-2,2'-cyaninchlorid (85).

Bei Octacen (8) oder Nonacen (9) treten die gegenüber der p-Bande zusätzlichen, rotverschobenen Banden nicht auf. Es galt nun unter anderem herauszufinden ob diese Banden eventuell von nicht vollständig planarisiertem Heptacen stammen.

4.5.1 Heptacen aus dem α -Diketon 17

Nach den Erkenntnissen der in Abschnitt 4.4 vorgestellten Experimenten im Oxford-Kryostat würde es sich bei den langwelligen Absorptionsbanden von 7 in Edelgasmatrix vermutlich um π - π -Dimere des Heptacens handeln. Zunächst galt es, die Ergebnisse von Mondal *et al.*¹³⁹ zu reproduzieren. Dies gelang nach einiger Übung sehr gut.

In weiteren Experimenten wurde die Depositionsrate des α -Diketons 17 im Vergleich zum Argon-Gasfluss so gering wie möglich gehalten, damit Wechselwirkungen zwischen den hinterher durch Photolyse erzeugten Heptacenmolekülen ausgeschlossen werden können. Jedoch traten auch nach diesem Experiment die rotverschobenen Absorptionsbanden auf.

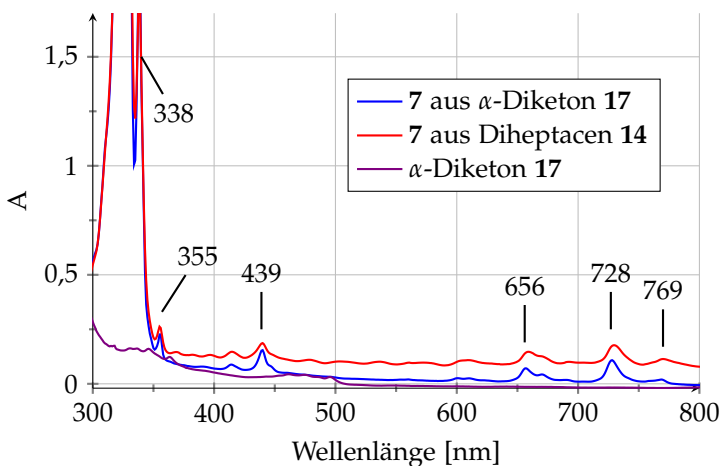
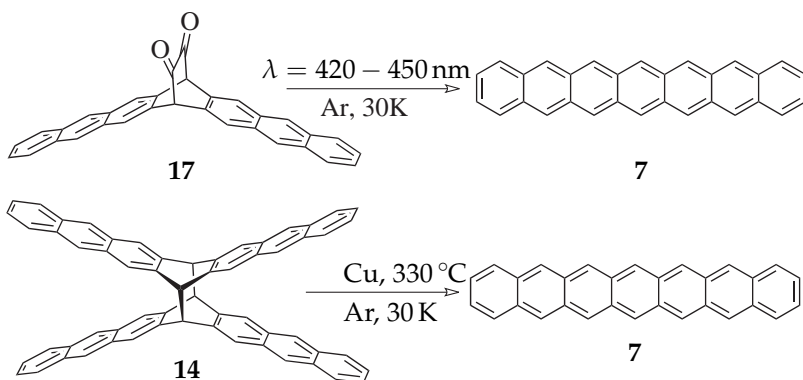


Abbildung 4.13 Vergleich der UV/Vis-Spektren von Heptacen (7) aus der Photolyse des α -Diketons 17 (blau) und aus thermischer Spaltung von 14 (rot, der besseren Vergleichbarkeit nach oben versetzt) in Argon bei 30K.

Auch dieses Experiment weist die Bande bei 769 nm auf und brachte somit in der Frage nach der Herkunft der rotverschobenen Banden im Spektrum des Heptacens keine Antworten.

4.5.2 Heptacen aus Diheptacenen (14)

Eine Betrachtung der EI-Massenspektren der Dimermischungen 14 unabhängig davon ob sie nun aus α -Diketonen oder durch MPV-Reduktion des Heptacenchinons 27 entstanden sind, weisen ab Temperaturen jenseits von etwa 270 °C einen Peak bei m/z 378 auf. Dieser stammt von Heptaceniumyl, welches unter den Bedingungen des Massenspektrometers entsteht. Das Massenspektrum der in den Matrix-Experimenten verwendeten Dimermischung befindet sich im



Schema 4.4 Oben: Photolytische Erzeugung von Heptacen (7) unter Matrixisoliations-Bedingungen. Unten: Thermische Spaltung von Diheptacen **14** zum Monomer 7 unter Matrixisoliations-Bedingungen.

Spektrenanhang.

Die Frage, die sich daraus ergab war, ob sich die Dimere erst spalten und dann ionisiert werden oder ob die Spaltung eine Folge der Ionisation sei. Würde die Spaltung zuerst auftreten, so entstünde Heptacen 7, welches sich in einem Matrixisoliations-Experiment in festen Edelgasen bei tiefen Temperaturen einfangen ließe. Auch war bekannt, dass sich Dihexacen (**13**) in seine Monomere **6** spalten lässt.^h

In einem ersten Versuch wurde eine durch MPV-Reduktion dargestellte Dimermischung **14** bei $4,9 \cdot 10^{-5}$ torr auf 330°C erwärmt, sublimiert und mit Argon bei 30 K ausgefroren. Das UV/Vis-Spektrum des Produktes zeigt sehr große Ähnlichkeit zu demjenigen des Heptacens 7 in Argon bei Bettinger und Mondal *et al.*^{139,174} Neben der α - und β -Bande des Heptacens (7) sind jedoch weitere Signale zwischen

^hSiehe Kapitel 3.2.3

400 und 500 nm vorhanden, die z.B. von 6,17-Dihydroheptacen (**66b**) stammen könnten.

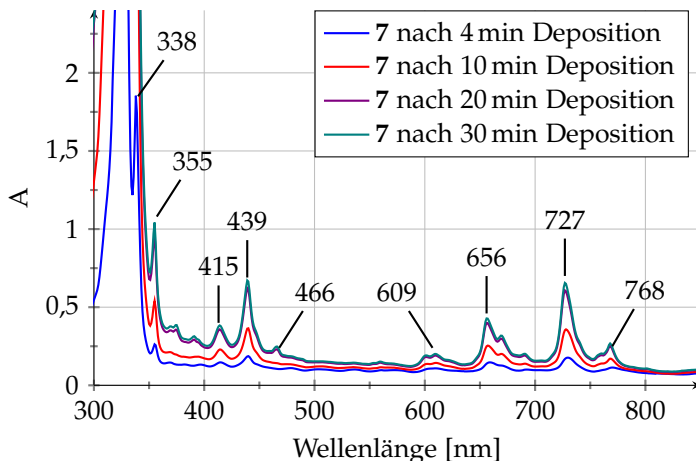


Abbildung 4.14 Abfangen von Heptacsen (7) in Argon bei 30K.

Um die Signale der Dihydroheptacene zu eliminieren, schaffen tatsächlich Erich Clars »antike« Methoden Abhilfe. Die Dimermischung **14** wird mit der zehnfachen Menge an feinem Kupferstaub in einem Achatmörser verrieben und in das Sublimationsröhrchen transferiert. Unter Matrixisoliations-Bedingungen wird die Kupfer-Dimer-Mischung bei $1,4 \cdot 10^{-5}$ torr auf 330°C erhitzt und zunächst vier Minuten lang in Argon bei 30K auf einer Saphirglasscheibe ausgefroren. Das anschließend registrierte UV/Vis-Spektrum (Abbildung 4.14) zeigt nun Heptacen in Reinform und ist identisch mit dem von Mondal *et al.*¹³⁹ Man erkennt deutlich die p-Bande bei 727 nm mit Schwingungsfeinstruktur bei 656 und 609 nm. Zusätzlich tritt die auch bei photochemisch erzeugtem Heptacen vorhandene »rote Ab-

sorbptionsbande« bei 768 nm auf. Auch in diesem Experiment tritt die Bande bei 439 nm auf, deren Ursprung nach wie vor ungeklärt ist. Daneben ist eine schwache Bande bei 466 nm erkennbar, bei der es sich um die α -Bande von **7** handeln könnte, die bei der photochemischen Präparation von **7** gewöhnlich von dessen Photovorläufer überdeckt wird. Bei der intensiven Bande bei 323 nm handelt es sich um die β -Bande des Heptacen. Längere Depositionszeiten lassen die genannten Signale weiter anwachsen, bis nach ca. 30 Minuten kein spalt- und sublimierbares Material mehr vorhanden ist.

4.6 Ein Hinweis auf Heptacen bei Normalbedingungen?

Um die Stabilität von Heptacen (**7**) bewerten zu können wurde in einem weiteren Experiment Diheptacen (**14**) mit der zehnfachen Menge an Kupfer verrieben und in ein Sublimationsröhrchen transferiert. Bei einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ torr wird das Dimer-Kupfer-Gemisch auf 330 °C erwärmt. Das dabei entstehende **7** wird 10 Minuten lang auf ein Saphirfenster bei 16 K sublimiert. Das in Folge dessen aufgenommene UV/Vis-Spektrum (Abbildung 4.15) zeigt Signale bei 694, 762 und 800 nm welche, aller Wahrscheinlichkeit nach, von der p-Bande des Heptacens samt vibronischer Feinstruktur stammen. Das Intensitätsmuster ähnelt stark jenen in Edelgasmatrix oder organischen Gläsern. Die starke bathochrome Verschiebung der p-Bande (610, 657 und 728 nm) gegenüber Heptacen in kryogener Edelgasmatrix, ist ein typischer Festkörpereffekt. Die Herkunft der Bande bei 452 nm ist bislang ungeklärt.^{28,139} Dass es sich dabei um die α -Bande

des Heptacens handelt ist auszuschließen.ⁱ Längere Sublimationszeiten führen zu einem gleichmäßigen Anstieg aller hier beschriebenen Absorptionsbanden.

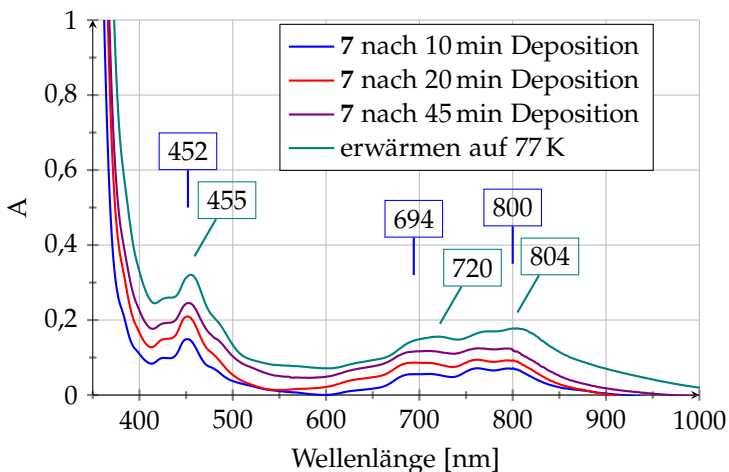


Abbildung 4.15 UV/Vis-Spektren der Sublimation von Heptacsen (7) aus der thermischen Spaltung der Dimermischung 14 auf ein kaltes Saphirfenster bei 16 K und anschließendes Erwärmen auf 77 K.

Im Anschluss an die Sublimation wird das Saphirfenster langsam erwärmt. Ist eine Temperatur von 77 K erreicht, so ist das gemessene UV/Vis-Spektrum gegenüber dem bei 16 K zum einen um etwa 3–4 nm bathochrom verschoben zum anderen hat die Intensität zugenommen. Weiteres Erwärmen (Abbildung 4.16) führt zu zunehmender Rotverschiebung. Die Absorptionswellenlänge des 0-0-Übergangs der p-Bande von 7 beträgt bei Temperaturen von 77 K etwa 805 nm. Bei einer Temperatur von 147 K beträgt sie bereits 815 nm und bei

ⁱSiehe auch Abschnitt 4.4

Zimmertemperatur, welche das Saphirfenster nach 16 Stunden aufweist, bei 840 nm. Die Bande unbekanntes Ursprungs, welche sich bei 77 K eine Absorptionswellenlänge von 455 nm aufweist, befindet sich bei einer Temperatur von 147 K bei 459 nm. Bei höheren Temperaturen ist sie nicht mehr eindeutig zu identifizieren.

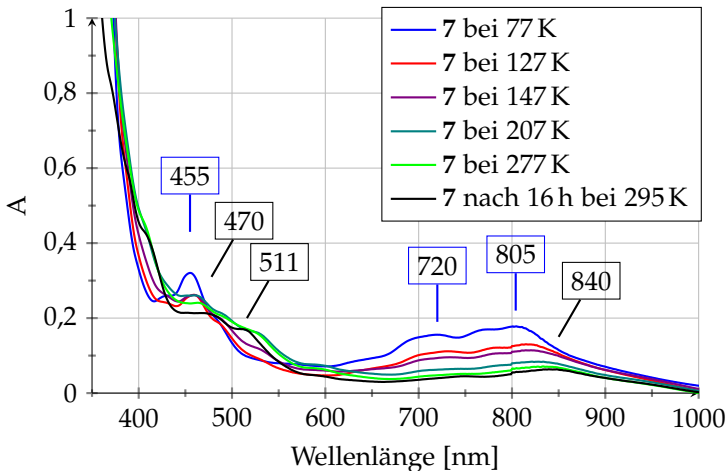


Abbildung 4.16 UV/Vis-Spektren von langsamen Erwärmen von Heptacen (7) auf einem Saphirfenster von 16 K auf Zimmertemperatur.

Bevor der Analyt in einem Matrixisolationsexperiment auf das kalte Saphirfenster sublimiert wird, wird der Sublimationsofen, vor allem während der Aufheizphase, auf eine am Thermoschild, zum Schutz des kalten Fensters, angebrachte Aluminiumfolie gerichtet. Es bildet sich zunächst ein in dünner Schicht grünbrauner, mit zunehmender Dicke, rotbrauner Film (siehe Abbildung 4.17).

Das Sublimat, welches in der Anfangsphase der thermischen Spaltung der mit Kupfer verriebenen Heptacendimer-Mischung, die im

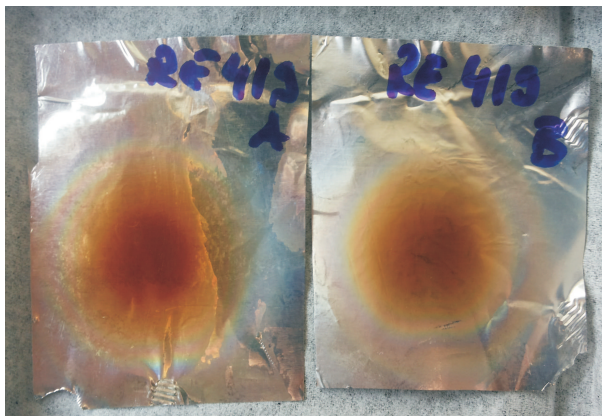


Abbildung 4.17 Sublimate aus der thermischen Spaltung von Diheptacenen (14) auf Alufolie. A und B waren an unterschiedlichen Positionen angebracht.

vorigen Abschnitt beschrieben wurde, auf der Aluminiumfolie landet, wurde mittels LDI-Massenspektrometrie untersucht. Das LDI-Massenspektrum weist darauf hin, dass es sich dabei höchstwahrscheinlich hauptsächlich um monomeres Heptacenen (7) mit m/z 378 handelt!^j Das jedoch wirklich Eindrucksvolle und Unerwartete dabei ist aber, dass die Proben mehrere Wochen an Luft, ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gelagert wurden! Die Ergebnisse vorangegangener Experimente in denen versucht wurde Heptacenen aus seinen Dimeren thermisch zu gewinnen und anschließend zu sublimieren konnten nur mittels EI-Massenspektrometrie untersucht werden. Die wiederholte Sublimation führte bislang laut EI-Massenspektren, lediglich zu einer Anreicherung an Dihydroheptacenen.^k Vermessen

^jDas Massenspektrum befindet sich im Spektrenanhang Seite 301, Abbildung A.35

^kWeitere Informationen zur thermischen Spaltung der Heptacenen-Dimere sind in Kapi-

wurde der Analyt direkt auf der Aluminiumfolie. Weitere Peaks im LDI-Massenspektrum indizieren Dihydroheptacene m/z 380, [Heptacene+OH] m/z 395 und [Heptacene+O₂] m/z 410, letzteres vermutlich als Endoperoxid vorliegend. Eine weitere mögliche Erklärung wäre, eine Fragmentierung der Diheptacene unter den Bedingungen des LDI-Massenspektrometers. Unter anderem ist bekannt, dass Anthonys TIPS-ethinyl substituierte Hexacendimere im LDI-Massenspektrum ausnahmslos nur die Massen des Monomers aufweisen – also fragmentieren.¹⁰ Bislang konnte aber in den mittels LDI-Massenspektrometrie untersuchten Heptacendimermischungen **14** nichts vergleichbares beobachtet werden.

4.7 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnten 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen (**19**), Hexacene (**6**) und Heptacene (**7**) in organischen Gläsern aus ihren α -Diketonen **16**, **17** und **18** erzeugt werden. Alle drei untersuchten Acene erwiesen sich in der rigiden Umgebung als stabil und konnten mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert werden. Das Erwärmen der organischen Gläser führt bei allen drei Verbindungen zum Auftreten neuer Banden die vorläufig π - π -Dimeren zugeordnet werden. Im Falle des Tetrafluorpentacens **19** bilden sich Agglomerate, welche auch später als Schwebeteilchen in der Lösung vorliegen. Im Falle der beiden Stammacene **6** und **7** bilden sich beim Erwärmen des Glases aus den π - π -Dimeren kovalent gebundene Dimere wie z.B. **13a**, **13b**, **14a** und **14b**. Es wurden zudem Hinweise gefunden, die bei längerer Belichtungszeit die Entstehung eines bislang unbekanntes Dihexacens mit Tetracenein-

tel 3.2.6 und 3.3.4 sowie bei Einholz und Bettinger¹⁴⁰ zu finden.

heit (**13c** oder **13d**) vermuten lassen. Ursache ist die lokale Erwärmung und Erweichung der bei 97 K gehaltenen Matrix, wodurch Diffusion ermöglicht wird. Diffusion bei tiefen Temperaturen ermöglicht auch die Entstehung von Dimeren wie **13c** oder **13d** die thermodynamisch eher ungünstig sind. Die vorläufig als »Tetracenbanden« bezeichneten Signale blieben auch nach Erwärmen der Probe auf Zimmertemperatur erhalten. Letztendlich scheint es als würden **6** und **7** in Lösung unabhängig von der Temperatur Dimere bilden. Licht konnte jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Unklar ist nach wie vor die Ursache der ungewöhnlichen Struktur der p-Bande des Heptacens, welches eine Bande aufweist, die gegenüber der erwarteten p-Bande rotverschoben ist. Diese ist sowohl in PMMA- und Edelgasmatrix als auch in organischen Gläsern vorhanden und unter allen drei Bedingungen von ähnlicher Erscheinung. Es kommen einige Gründe dafür infrage. Eine unvollständige Planarisierung von **7**, die durch die Belichtung des gewinkelten α -Diketons **17** entsteht, konnte aufgrund der Ergebnisse in Abschnitt 4.5.2 ausgeschlossen werden. Eine Bildung von Aggregaten kann vorläufig jedoch nicht ausgeschlossen werden, auch wenn dies in kryogenen Edelgasmatrices eher unwahrscheinlich ist. Matrixisolationsexperimente mit geringeren Sublimationsraten und größerem Überschuss an Edelgas oder eine stärkere Verdünnung in organischen Gläsern führten wider Erwarten jedoch nicht zu einer Abnahme oder gar einem Verschwinden der »roten Bande« im Spektrum des Heptacens. Auch der Ursprung der Signalgruppe zwischen 380 und 450 nm im Spektrum von **7** in Argon ist vorläufig unklar. Diese Banden besitzen aber offensichtlich eine vibronische Feinstruktur was zumindest auf eine Acen-Teilstruktur für ihre Ursache schließen lässt. Eventuell

könnte die Polarisation der Banden Aufschluss über deren Herkunft bieten. Ebenso könnte man anhand von Anregungs- und Emissionsspektren weitere Zuordnungen der Banden treffen, da ein Molekül für gewöhnlich nur aus dem energetisch niedrigsten, angeregten Zustand Licht emittieren kann.¹⁵⁹ Mit dem gleichen Verfahren konnten die Diheptacene, wie in Abschnitt 3.2.6 diskutiert und in Abbildung 3.2 gezeigt, identifiziert werden. Dies gilt es noch weiter zu untersuchen.

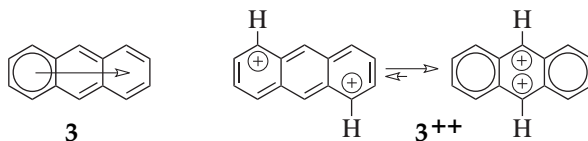
Weiterhin konnte demonstriert werden, dass unter den experimentellen Bedingungen der Matrixisolation Heptacen aus seinen Dimeren **14** thermisch erzeugt, sublimiert und in kryogener Edelgasmatrix eingefangen werden kann. Zudem indizieren LDI-Massenspektren, dass Heptacen, welches auf Aluminiumfolie aufgedampft wurde, auch unter Normalbedingungen an Luft über mehrere Wochen hinweg stabil ist. Das bedeutsame daran ist, dass dies dem bisherigen Kenntnisstand über diese Verbindung (**7**) widerspricht. Das hier beschriebene Verfahren bietet somit eventuell die Möglichkeit Heptacen in Substanz erhalten zu können. Diese Hypothese wird dadurch unterstützt, dass Heptacen, das unter Sauerstoffausschluss auf ein 16 K kaltes Saphirfenster sublimiert wurde, auch bei Zimmertemperatur noch mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Weitere Untersuchungen, zum Beispiel mittels APPI-Massenspektrometrie, stehen derzeit noch aus.

Dikationen und Radikalkationen großer Acene

Bereits in den 1930er Jahren gehörte das Lösen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zu den gängigen Verfahren ihrer qualitativen Bestimmung.³⁸ Nahezu alle PAK zeigen unter diesen Bedingungen eine spezifische Farbreaktion.⁴² Acene werden in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration zu ihren Radikalkationen (Anthracen, Tetracen, Pentacen)^{91,183–186} oder sogar zu ihren Dikationen (Tetracen, Pentacen, Hexacen)^{27,187,188} oxidiert.

Acene sind mit ihren $4n+2$ π -Elektronen formale Hückelaromaten, auch wenn sie nur ein aromatisches Clar-Sextett besitzen, das über alle Ringe verteilt werden muss.¹⁸⁹ Löst man Pentacen (5) in mindestens 90%-iger Schwefelsäure so ist dieses nach 30 Minuten nicht nur einmal sondern zweimal, zu dessen Dikation 5^{++} oxidiert worden. Auf die experimentellen Befunde wird in Abschnitt 5.1.1 näher eingegangen. Verwendet man statt konzentrierter Schwefelsäure stärker saure und stärker oxidierende Lösungen wie z.B. Oleum,^{27,140,187,188} starke Lewissäuren oder auch Supersäuren wie Fluor-

sufonsäure oder Olahs 'magische Säure'¹⁹⁰⁻¹⁹² werden unter anderem auch Acene, oft nicht nur einmal, sondern zweimal zu den Dikationen oxidiert. Das Faszinierende an den Acen-Dikationen ist, dass es sich dabei, mit ihren $4n$ π -Elektronen, um formale Hückel-Antiaromaten handelt. Eine theoretische Arbeit von Dominikowska und Palusiak zeigt, dass unter anderem das Anthracendikation (3^{++}) durchaus mit zwei Clar-Sextetten dargestellt werden darf.¹⁹³



Schema 5.1 Links Anthracen mit einem Clar-Sextett, mittig das Anthracendikation ohne und rechts mit zwei Clar-Sextetten.

Untersuchungen die im Rahmen dieser Arbeit über die Reaktivität des Heptacens (7) durchgeführt wurden, brachten dessen ungewöhnlich und überraschend beständiges Dikation 7^{++} hervor. Dies ist eines der äußerst seltenen Beispiele für einen alternierenden Kohlenwasserstoffs, der als Dikation eine weitaus höhere Beständigkeit aufweist, als seine neutrale Verbindung.¹⁴⁰

1952 beobachteten Gold und Tye, dass das UV/vis-Spektrum von Anthracen in konzentrierter Schwefelsäure stark von dem in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Cyclohexan abweicht. Sie konnten aber noch keine Erklärung für ihre Beobachtung liefern.⁹¹ Der Vergleich des Absorptionsspektrums des Tetracenradikalanions ($4^{\bullet-}$)¹⁹⁴ mit dem Absorptionsspektrum, der Lösung von Tetracen in konzentrierter Schwefelsäure, legte nahe, dass unter den stark sauren, oxidierenden Bedingungen der Schwefelsäure, das im Dunklen über

mehrere Tage stabile Tetracenradikalkation ($4^{\bullet+}$) gebildet wird.⁹³ Bald folgte auch der Beweis. De Boer und Weissman gelang es die beiden Radikationen $4^{\bullet+}$ und $4^{\bullet-}$ dank der sich Ende der 1950er Jahre rasant weiter entwickelnden Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) zu beobachten.^{184,195} Über das Spektrum des Pentacen-Radikalkations ($5^{\bullet+}$) ist man sich zwar zunächst noch uneins,¹⁸³ da es zunächst zu schmal scheint, jedoch liefern auch andere Forscher¹⁹⁶ belastbare ESR- und UV/Vis-Daten. Die Erzeugung und Beobachtung der Hexacen-Radikationen $6^{\bullet+}$ und $6^{\bullet-}$ gelingt erst 1981 Wirtz und Gerson.¹⁸⁶ Die Radikal-Kationen von Anthracen, Tetracen und Pentacen können auch in Chloroform mit Lewis-Säuren wie $SbCl_5$ generiert werden.^{197,198}

Bislang existieren keine zusammenhängenden Arbeiten über einen möglichen Bildungsmechanismus der Radikalkationen der Acene in stark sauren Medien. Aalbersberg *et al.* gehen zunächst von einem Gleichgewicht zwischen Areniumionen und Radikalkationen, abhängig vom Oxidationspotential des PAK, aus.⁹³ Rathore *et al.* schlagen vor, dass ein protonierter PAK als Oxidationsmittel unter sauren Bedingungen agiert.¹⁹⁹ Das Wissen um den Mechanismus könnte bei der Erzeugung größerer Acenradikalkationen hilfreich sein und wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Details zum Mechanismus sind in Abschnitt 5.4.4 und im Schema 5.17 erläutert.

5.1 Die Dikationen der Acene

Die Dikationen von Anthracen, Tetracen und Pentacen (3^{++} , 4^{++} und 5^{++}) wurden bereits in den 1970er und 80er Jahren ausgiebig in Theorie und Praxis untersucht.^{187,188,190–192} Über größere Dikationen ist wenig bis gar nichts bekannt. Erst 2013 konnte das Heptacendikation (7^{++}) aus Heptacendimeren **14** erhalten und eindeutig nachgewiesen werden.¹⁴⁰ Um die im Rahmen dieser Arbeit neu erhaltenen Daten der Hexacen- und Heptacendikationen (6^{++} und 7^{++}) besser verstehen und vergleichen zu können, wurden auch 4^{++} und 5^{++} reproduziert. Eine ergänzende Information zu den historischen Daten ist das ^1H -NMR-Spektrum von 5^{++} . Die ^{13}C -NMR-Daten waren bereits bekannt.¹⁹⁰

Die erneute Untersuchung der bereits bekannten Dikationen von Anthracen, Tetracen, Pentacen und Hexacen in Schwefelsäure ist in guter Übereinstimmung mit der vorhandenen Literatur.^{27,38,91,183–188} Aus den vorhandenen Daten der kleinen Acendikationen ließ sich für das Heptacendikation 7^{++} ein HOMO-LUMO-Übergang von 1,32 eV (939 nm) extrapolieren (Abbildung 5.1), was in hervorragender Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von 942 nm in Oleum ist. Die Hypothese, dass es sich hierbei um das Heptacendikation handelt wird zudem durch ab initio Rechnungen unter Verwendung von Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung („spectroscopy oriented configuration interaction“, SORCI) gestützt.¹⁴⁰ Aus diesen Rechnungen resultiert ein Übergang bei 955 nm (für $1\ ^1B_{3u}$, $f = 1,07$) und einer bei 382 nm (für $2\ ^1B_{3u}$, $f = 3,67$).

Die UV/Vis-NIR-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dikationen sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

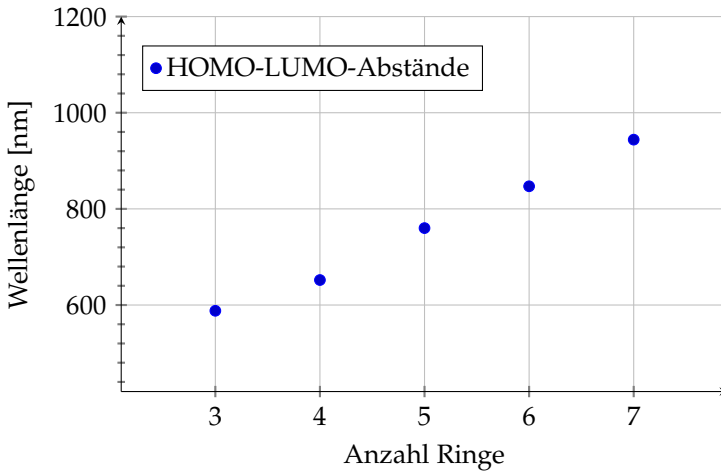


Abbildung 5.1 HOMO-LUMO-Abstände der Acendikationen in rauchender Schwefelsäure aus eigenen Messungen.

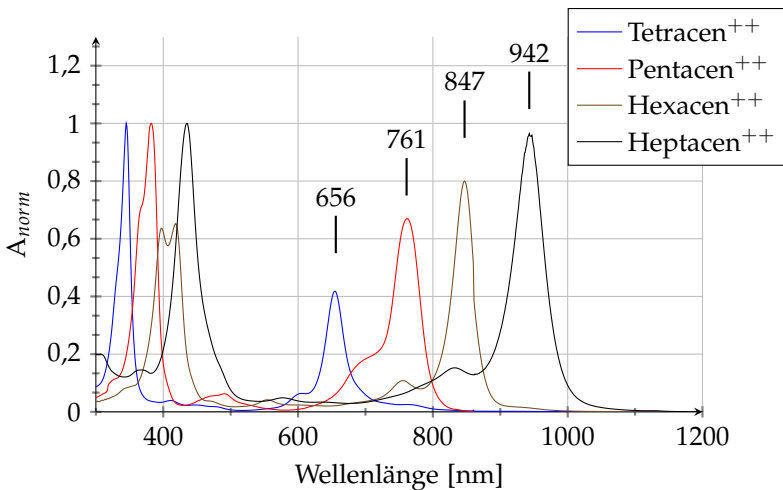


Abbildung 5.2 UV/Vis-NIR-Spektrum der Acendikationen von Tetracen bis Heptacen in rauchender Schwefelsäure.

5.1.1 Die Dikationen von Tetracen und Pentacen

Tetracen

Löst man Tetracen in rauchender Schwefelsäure so erhält man eine signalgrüne Lösung. Es bildet sich das Tetracendikation 4^{++} . Das UV/Vis-Spektrum zeigt eine intensive Bande bei 345 nm und eine weitere bei 655 nm mit vibronischer Feinstruktur. Das NMR-Spektrum in D_2SO_4 zeigt nach Zugabe von SO_3 und P_2O_5 Singale mit einer chemischen Verschiebung bei 8.05, 8.29 und 9.00 ppm.

Pentacen

Das Pentacen-Dikation 5^{++} kann unter anderem auf einfache Weise durch Lösen von **5** in rauchender Schwefelsäure erzeugt werden. Das UV/Vis-Spektrum der grünen Lösung weist eine Bande bei 382 und eine weitere bei 760 nm auf. Das 1H -NMR-Spektrum von 5^{++} in D_2SO_4 weist nach Zugabe von etwas SO_3 Signale mit einer chemischen Verschiebung von 8.19, 8.35, 9.08, und 9.37 ppm auf.^a Das NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.3 zu sehen. Die Signale können mithilfe von COSY- und NOESY-Experimenten eindeutig zugeordnet werden.

5.1.2 Das Hexacendikation

Das Hexacendikation (6^{++}) kann sowohl aus Hexacen (**6**) selbst als auch aus dessen Dimer **13** erzeugt werden. Da anfangs ein Mangel an Hexacen bestand, wurde auch hier zunächst das Material, das

^aEs wurde SO_3 zugegeben um nicht circa eine Stunde warten zu müssen bis sich genügend des Pentacendikations für die Messung eines NMR-Spektrums gebildet hat. Siehe auch Abschnitt 5.3.3.

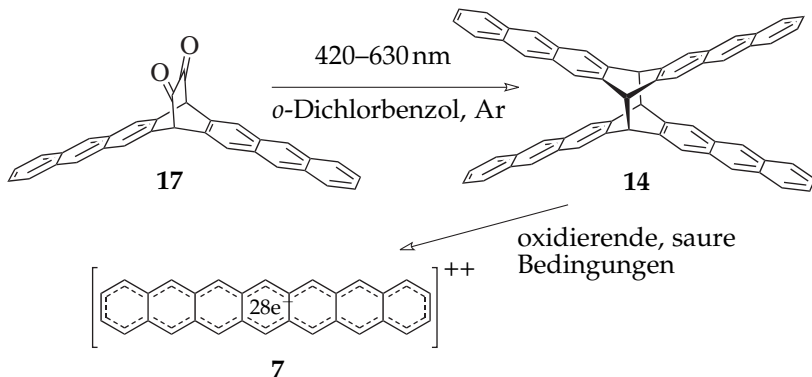
aus der Photolyse der α -Diketovorstufe **16** entsteht, verwendet.^b Es weist die selben Charakteristika wie das von Mondal et al. auf.¹³⁴ Bei diesem Photoprodukt handelt es sich um Hexacendimere (**13**). Später konnte **13**, welche sich thermisch auch zu Hexacen spalten lässt, durch Reduktion von 6,15-Hexacenchinon (**26**) unter Meerwein-Verley-Ponndorf-Bedingungen gewonnen werden.¹³⁸ Löst man das photolytisch oder das durch Reduktion erhaltene Dihexacen oder Hexacen selbst in rauchender Schwefelsäure, so zeigt das UV/Vis-NIR-Spektrum hauptsächlich zwei Signale: den 1^1B_{3u} -Übergang bei 847 nm und eine zweite Bande bei 415 nm.¹⁴⁰ Der 1^1B_{3u} -Übergang ist identisch mit jenem für das Dikation 6^{++} aus dem Absorptionsspektrum von Wirtz *et al.*²⁷ Der energiereichere Übergang unterscheidet sich. Bei Wirtz *et al.* weist er eine Doppelspitze auf, die er nicht weiter diskutiert und bei einer Wellenlänge von 418 nm angibt.

Nachdem auch Hexacen (**6**), welches auch aus seinen Dimeren erzeugt werden kann,^c zugänglich war, wurde **6** ebenfalls in rauchender Schwefelsäure gelöst. Das UV/Vis-Spektrum der grünen Lösung weist einen Übergang bei 847 nm und eine zweite Bande mit einer Doppelspitze bei 397 und 418 nm auf. Es ist identisch mit jenem von Wirtz *et al.*²⁷ Das Zustandekommen seiner ungewöhnlichen Form (siehe Abbildung 5.2) ist bislang noch nicht geklärt ist. Das ^1H -NMR-Spektrum des Hexacendikations 6^{++} in D_2SO_4 weist Signale mit einer chemischen Verschiebung von 7.98, 8.18, 8.93, und 9.24 ppm auf. Das NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.3 zu sehen. Die Signale können mithilfe von COSY- und NOESY-Experimenten eindeutig zugeordnet werden.

^bSiehe Kapitel 3.3.5

^cZur Darstellung von **6** aus seinen Dimeren siehe Kapitel 3.2.5

5.1.3 Die Entdeckung des Heptacendikations



Schema 5.2 Die Photobisdecarbonylierung des α -Diketons **17** führt zum Heptacendimer **14** aus welchem das Dikation 7^{++} unter stark sauren und oxidierenden Bedingungen erzeugt werden kann.

Die Photolyse einer gesättigten Lösung des α -Diketons **17** in entgastem Benzol oder *o*-Dichlorbenzol bei Zimmertemperatur unter Argonatmosphäre führt zu einem Niederschlag von orangegelber Farbe ähnlich der des Tetracens. Das erhaltene orange Photoprodukt **14** erweist sich als nahezu unlöslich in sämtlichen gängigen organischen Lösungsmitteln. Details hierzu sind in Abschnitt 3.3.4 beschrieben.

Überraschenderweise löst sich die oben beschriebene orangefarbene Substanz **14** weitaus besser in konzentrierter Schwefelsäure als in gängigen organischen Lösungsmitteln. Die Schwefelsäurelösungen zeigen zunächst eine leicht bräunliche, dann aber intensive (dunkel) grüne Farbe.

Die Farbe der Schwefelsäurelösungen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, zu denen auch Acene gehören, war in

frühen Arbeiten auf diesem Gebiet eine gängige Charakterisierung und diente unter anderem zum qualitativen Nachweis der Substanzen.⁴² Das Absorptionsspektrum der zunächst bräunlich, dann grünen, schwefelsauren Lösung des Photoprodukts **14** zeigt eine intensive Bande bei 435 nm und eine weitere im nahen Infrarotbereich bei 942 nm, die auf einen geringen HOMO-LUMO-Abstand eines ausgedehnten π -Systems hinweist (siehe hierzu Abbildung 5.2). Weitere intensive Banden findet man bei 367, 577 und 832 nm.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Heptacendikations 7^{++} in D_2SO_4 zeigt Signale mit einer chemischen Verschiebung von 8.04, 8.29, 9.05, 9.40 und 9.46 ppm. Es unterscheidet sich eindeutig von dem des Heptacen-7,16-chinons (siehe Einholz und Bettinger¹⁴⁰ SI Abbildung S7). Die Protonensignale können auf Basis der COSY- und NOESY-Experimente eindeutig zugeordnet werden. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die acht für das Heptacendikation zu erwartenden Signale. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen folgen dem Trend innerhalb der homologen Reihe der Acendikationen.¹⁹⁰ Das Heptacendikation ist in Schwefelsäure in Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser über ein Jahr beständig, wie an seinem unveränderten UV/Vis-NIR-Spektrum zu erkennen ist. Leider blieben alle Versuche das Dikation aus der Schwefelsäure zu extrahieren, auszufällen oder gar zu kristallisieren bislang erfolglos.

5.1.4 Das Dikation von 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen

Löst man 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen (**19**) in Oleum statt in konzentrierter Schwefelsäure (siehe Abschnitt 5.3.4) so erhält man eine intensiv grüne Lösung. Das UV/Vis-Spektrum der grünen Lösung weicht deutlich von dem des **19**^{•+} (vgl. Abbildung 5.4 mit 5.9). Es zeigt eine intensive Bande bei 390 nm und eine weitere bei 709 mit einer Schulter bei 757 nm. Pentacen zeigt unter den gleichen Bedingungen eine Bande bei 382 und eine weitere mit angeedeuteter vibronischer Feinstruktur bei 760 nm.

Das zugehörige NMR-Spektrum kann durch Lösen von 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen zunächst in D₂SO₄ und Zugabe von SO₃ und P₂O₅ erhalten werden. Im Protonenspektrum treten drei Signale auf. Sie können anhand von COSY-Experimenten eindeutig zugeordnet werden: Das Signal bei 8.24 ppm kann den Protonen in 1-Position zugeordnet werden, das bei 9.08 ppm den Protonen in 5-Position und jenes bei 9.38 ppm welches nur halb so intensiv wie die anderen ist kann deshalb nur von den Protonen in 6-Position resultiert.

5.2 Dikationen großer Acene aus Dihydrodihydroxyacenen – eine Alternative?

Acene größer als Hexacen sind bislang nicht in Substanz zugänglich und somit auch nicht ihre Radikalkationen und Dikationen. Heptacen, welches zunächst aus einer geeigneten Photovorstufe **17** erzeugt werden muss, neigt dazu, außerhalb eines stabilisierenden Mediums, sei es nun ein festes kryogenes Edelgas,¹³⁹ ein erstarrtes Lösemit-

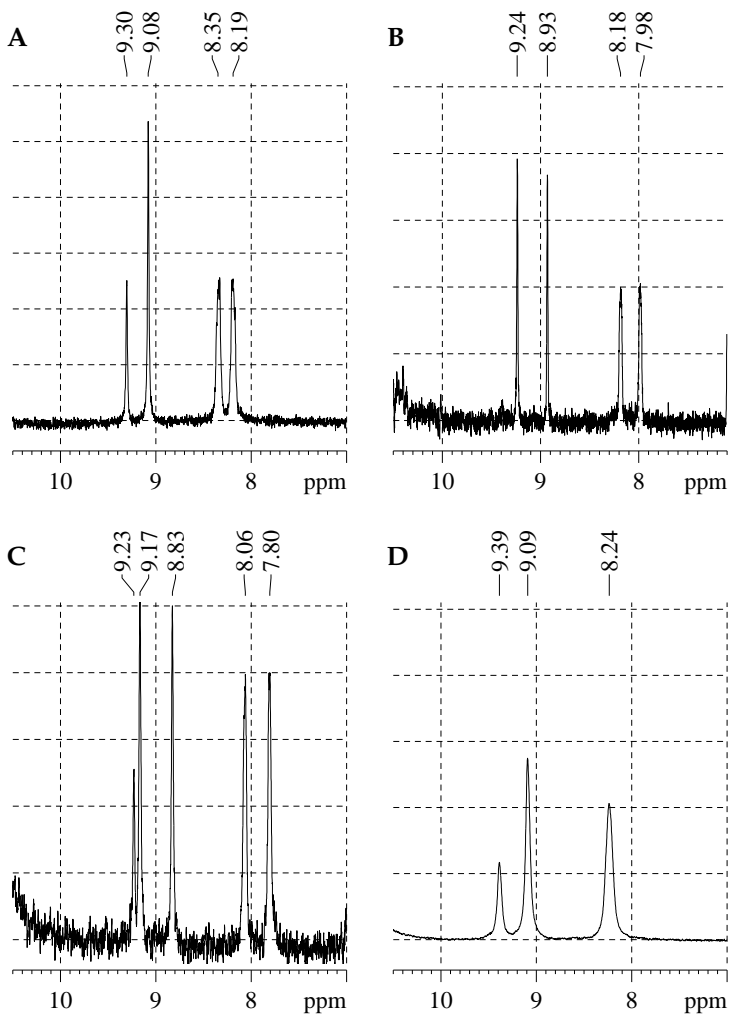


Abbildung 5.3 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von A: 5^{++} , B: 6^{++} , C: 7^{++} und D: 19^{++} in D_2SO_4 . Es werden jeweils nur die relevanten Ausschnitte gezeigt.

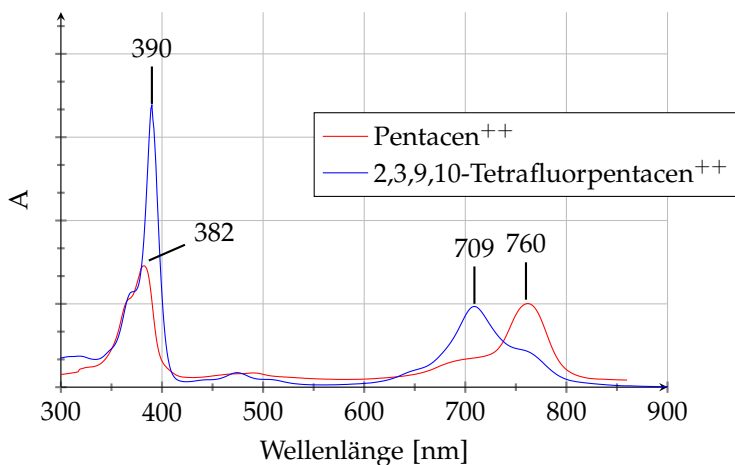
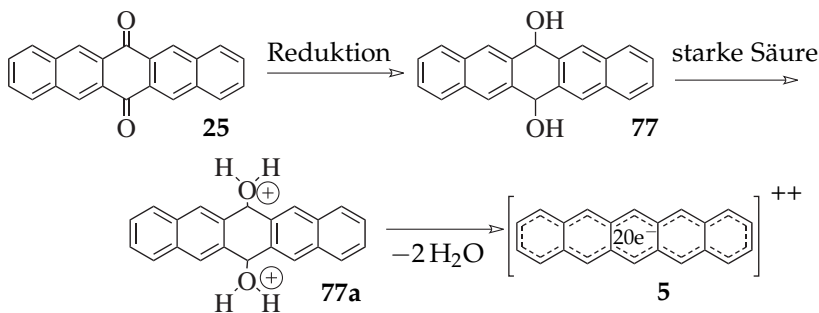


Abbildung 5.4 Vis-NIR-Spektrum der Dikationen 5^{++} und 19^{++} in Oleum.

tel^d oder ein Polymerfilm²⁸ spontan zu dimerisieren. Überraschenderweise lässt sich das Heptacendikation (7^{++}) aus dem Heptacendimer **14** durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Größere Acene als Heptacen sind, aufgrund der aufwändigen Synthese, nach wie vor nicht verfügbar, auch nicht in Form ihrer Dimere.

Die Überlegung war, Acen-Dikationen aus geeigneten Dihydrodihydroxyacenen durch formale zweifache Wasserabspaltung unter stark sauren Bedingungen zu erzeugen. Die Dihydrodihydroxyacene sollten durch Reduktion der entsprechenden Chinone, die bis 9,18-Nonacenchinon (**29**) bekannt sind, erhalten werden. Dieses Verfahren bietet zwei Vorteile: Zum einen, dass keine Acen-Radikalkationen als Nebenprodukte auftauchen (siehe hierzu Abschnitt 5.3.2), zum ande-

^dKapitel 4.4 dieser Arbeit

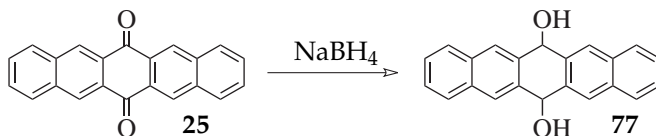


Schema 5.3 Erzeugung von Dikationen aus Dihydrodihydroxyacenen am Beispiel des Pentacendikations 5^{++} aus 6,13-Dihydroxy-6,13-dihydropentacen (**77**).

ren werden nicht die Acene selbst als Vorläufer benötigt, sodass auch die Dikationen von Octacen und Nonacen eventuell zugänglich wären.

5.2.1 Darstellung der Dihydrodihydroxyacene aus ihren Chinonen

Die Reduktion von 6,13-Pentacenchinon (**25**) mit Natriumborohydrid bei 0°C innerhalb einer Stunde zum 6,13-Dihydroxy-6,13-dihydropentacen (**77**) ist bei Pramanik und Miller beschrieben.²⁰⁰ Größere Dihydrodihydroxyacene sind in der Literatur nicht bekannt.



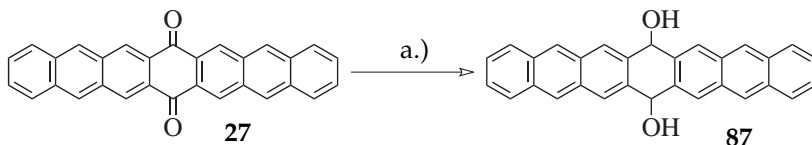
Schema 5.4 Darstellung von 6,13-Dihydroxy-6,13-dihydropentacen (**77**).

Bereits das 6,15-Hexacenchinon (**26**) lässt sich unter den gleichen Bedingungen kaum zum 6,15-Dihydroxy-6,15-dihydrohexacen (**86**) reduzieren. Selbst nach einer Erhöhung der Temperatur auf 40 °C und Verlängerung der Reaktionsdauer lässt sich immer noch 6,15-Hexacenchinon nachweisen.

Aus Versuchen das 7,16-Heptacenchinon (**27**) mit NaBH₄ unter analogen Bedingungen zum korrespondierenden 7,16-Dihydro-7,16-diol **87** zu reduzieren, wurden lediglich das eingesetzte 7,16-Heptacenchinon zurück erhalten. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 Stunden zeigt keinen messbaren Umsatz. Weiterhin wurde versucht, die Reduktion von **27** in siedendem Cyclohexanol mittels NaBH₄ mit einer Laufzeit von 16 Stunden durchzuführen. Aus dem Massenspektrum des rotbraunen Produktes lässt sich die Entstehung von 7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen (**87**) neben **27** nachweisen. UV/Vis-Spektren zeugen aber ausschließlich vom Chinon **27**. Als deutlich erfolgreicher erweist sich eine Variante der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion (MPV) unter Zugabe von HgCl₂. Bereits 90 Minuten nach Zugabe von **27** bei 180 °C und anschließender Aufarbeitung erhält man 7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen (**87**) als leicht gelblich grünen, nahezu weißgrauer Feststoff. Diesmal zeigt weder das Massenspektrum noch das UV/vis-Spektrum Hinweise auf die Anwesenheit von 7,16-Heptacenchinon.

5.2.2 Versuche zur Darstellung des 8,19-Dihydroxy-8,19-dihydranonacen (88)

Octacen (**8**) und Nonacen (**9**) sind bislang nebst ihrer Radikalanionen und -kationen nur in Argonmatrix untersucht worden. Die Synthese ihrer Photovorläufer gestaltet sich als äußerst aufwändig und



Schema 5.5 Darstellung von 7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen (**87**).
Reaktionsbedingungen: a.) Al, HgCl₂, Cyclohexanol, 180 °C.

unhandlich, häufig begleitet von schlechten Ausbeuten.³³ Allerdings sind die Acenchinone bis Nonacen bekannt.¹³⁸ Um den Synthesaufwand zu verringern, wurde versucht Octacen- und Nonacenchinon (**28** und **29**) zu Dihydrodihydroxyverbindungen analog **77**, **86** und **87** zu reduzieren.

Die Synthese von 8,19-Nonacenchinon (**29**) verläuft analog der von 7,16-Heptacenchinon. Zwei Äquivalente 2,3-Anthracendialdehyd (**89**) werden in einer Aldolreaktion mit Parabenzochinon zu **29** umgesetzt.^e Leider blieben alle Reduktionsversuche an **29** erfolglos. Selbst nach 48 Stunden unter MPV-Bedingungen analog der kleineren Acene lässt sich nur das Nonacenchinon **29** nachweisen. Sollte es sich bei CBr₄ tatsächlich um ein Cosolvens handeln, welches die Löslichkeit der Chinone erhöht, würde das die ausbleibende Umsetzung erklären.

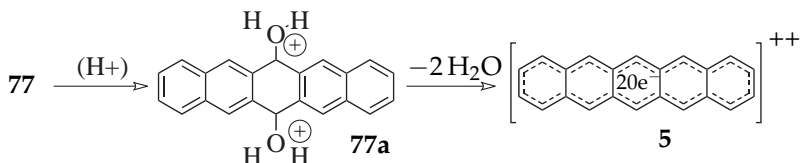
Die einzige Beschreibung für die Darstellung von 7,18-Octacenchinon (**28**) ist in der Dissertationsschrift von T. Fang zu finden.¹³⁸ Er setzt hierfür 2,3-Dihydro-1,4-tetracenchinon (**78**) mit 2,3-Anthracendialdehyd (**79**) in einer Aldolkondensation um. Leider gibt er weder einen Syntheseweg noch Literatur für die Synthese von **78** an.^f

^eSiehe hierzu auch Abschnitt 3.2

^fSiehe zur Reduktion von **28** unter MPV-Bedingungen auch Abschnitt 3.2.3

5.2.3 Erzeugung der Acendikationen aus ihren Dihydrodihydroxyacenen

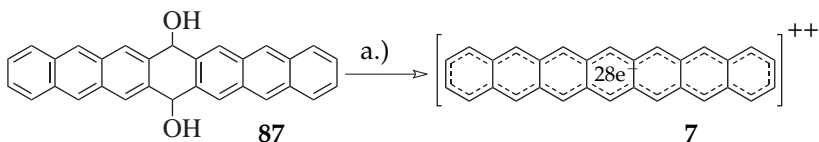
Da jeweils immer gleich zwei Hydroxygruppen aus den Dihydrodihydroxyacenen **77**, **86** und **87** abgespalten werden müssen, wurden eine möglichst starke, wasserfreie Säure verwendet. Die Wahl für die ersten Versuche an **77** fiel deshalb zunächst auf Oleum, dann auf 96%ige Schwefelsäure. Das anschließend gemessene UV/Vis-Spektrum zeigt in beiden Lösemitteln das des Pentacendikations (5^{++}).



Schema 5.6 Darstellung des Pentacendikations (5^{++}) aus 6,13-Dihydroxy-6,13-dihydropentacen (**77**).

Anders verhält sich bereits das Dihydrodihydroxyhexacen **86**. Löst man es in Oleum, so erhält man ein UV/Vis-Spektrum das weder mit den bisher gemessenen Spektren des Hexacendikations, noch mit dem des 6,15-Hexacenchinon (**26**) übereinstimmt (Spektrum in Oleum siehe Spektrenanhang A.6). Wird eine schwächere Säure verwendet und löst das Dihydroxyacene **86** in konzentrierter Schwefelsäure oder Methansulfonsäure, erhält man das Hexacendication (6^{++}) nebst protoniertem 6,15-Hexacenchinon (**26**) oder Semichinon. Dieser Befund ist jedoch konform mit jenen Ergebnissen aus den Kernresonanz- und Massenspektren, dass die Reduktion des Chinons nur unvollständig abgelaufen ist.

7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen (**87**) lässt sich ohne Schwierigkeiten



Schema 5.7 Darstellung des Heptacendikations (7^{++}) aus 7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen(87). Reaktionsbedingungen: a.) Methansulfonsäure, $-2\text{H}_2\text{O}$.

rigkeiten beim Lösen in Schwefelsäure, Deuterioschwefelsäure oder Methansulfonsäure in das Heptacendication 7^{++} überführen. Das UV/Vis-Spektrum von 7^{++} in Methansulfonsäure ist gegenüber dem in Schwefelsäure leicht hypsochrom verschoben. Die beiden Absorptionsmaxima liegen bei 431 und 928 nm (435 und 942 nm in H_2SO_4), weitere Absorptionsbanden liegen bei 824 und 569 nm. Das NMR-Spektrum des Dikations 7^{++} welches aus 7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen(87) in Deuteromethansulfonsäure erhalten wurde ist identisch mit jenem von 7^{++} welches in D_2SO_4 aus Diheptacen 14 erhalten wird.⁸

⁸Siehe Abbildung 5.3.

5.3 Die Radikalkationen der Acene

Wie in Abschnitt 5.1.3 gezeigt wurde ist es, um das Heptacen-Dikation zu erhalten, nicht notwendig vorher Heptacen zu isolieren. Es kann bequem aus einer Mischung von Diheptacenen (**14**) erzeugt werden.¹⁴⁰ Schnell stellte sich die Frage, ob es möglich wäre auch das Heptacen-Radikalkation $7^{\bullet+}$ aus **14** zu erhalten.

Acen-Radikalkationen können, zum Teil ähnlich den Dikationen, je nach Größe, aus Acenen auf eine erdenklich einfache Art und Weise generiert werden. Anthracen, Tetracen und Pentacen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Abgabe eines Elektrons. Die Radikalkationen sind in Lösung wenige Stunden (Pentacen) bis über mehrere Tage hinweg (Anthracen), auch an Luft und unter Lichteinfluss, beständig. Sämtliche durchgeführten Versuche Hexacen in Schwefelsäure zu lösen führten, unabhängig von der verwendeten Konzentration, ausschließlich zum Hexacendikation 6^{++} . Somit stellte sich die Verwendung von Schwefelsäure zur Erzeugung von $7^{\bullet+}$ als nicht zielführend heraus. Mildere Methoden oder langsamer ablaufende Oxidationen mussten gefunden werden, welche alle auch an kleineren Acenen getestet wurden.

Es wurde auch eine Reihe von Versuchen an kleineren, u.a. kommerziell erhältlichen, Acenen in deuterierten Lösemitteln unternommen. Davon erhofften wir uns zumindest Hinweise auf einen plausiblen Mechanismus der Radikalkationenbildung zu finden.

5.3.1 Versuche zur Erzeugung von Heptacenradikalkationen in Lösung

Das Heptacen Radikalkation in kryogener Argonmatrix $7^{\bullet+}$ zeigt eine deutliche Absorptionsbande bei 1250 nm.¹³⁹ Vergleicht man die aus der Literatur bekannten UV/Vis-Spektren der Acen-Radikalkationen in kryogenen Matrices^{33,139,185,201} mit denen in Lösung,^{183,186,194} stellt man fest, dass der Lösemiteleinfluss eine eher untergeordnete Rolle spielt (siehe Abbildung 5.5). Das Radikalkation $7^{\bullet+}$ sollte also auch mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie detektierbar sein.

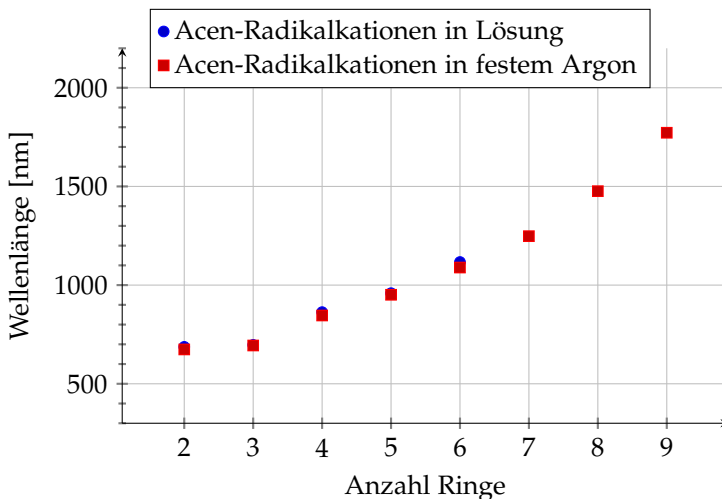


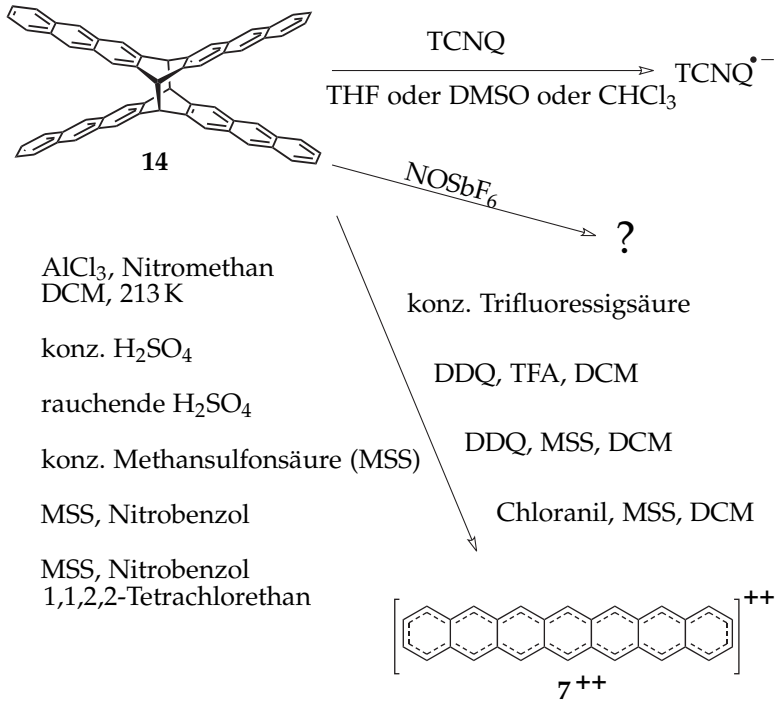
Abbildung 5.5 SOMO-1 \rightarrow SOMO Übergänge der Acen-Radikalkationen^{91,183-186} in Lösung und in kryogenen Edelgasmatrices.^{33,139,201}

In Ermangelung von Heptacen wurden zahlreiche Versuche unternommen, das Heptacenradikalkation $7^{\bullet+}$ aus Diheptacen (**14**) zu

erzeugen. Die meisten Versuche führten jedoch, wie mittels ESR- und UV/Vis-Spektroskopie ermittelt wurde, entweder nicht zu einem Radikal oder sie endeten beim Dikation 7^{++} . Das Radikalkation $7^{\bullet+}$ konnte jedoch nie nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass hier der seltene Fall auftritt, bei dem das zweite Oxidationspotential geringer ist als das erste. Dafür müssen aber noch elektrochemische Daten erhoben werden. Die untersuchten Reaktionsbedingungen und die dabei entstehenden Produkte, soweit analysierbar, sind in Tabelle 5.1 und Schema 5.8 aufgelistet.

| | Reagenzien/Reaktionsbedingungen | 7^{++} | $7H^+$ | Anderes |
|----|--|----------|--------|--------------------|
| 1 | konzentrierte H_2SO_4 | ✓ | | |
| 2 | rauchende H_2SO_4 | ✓ | | |
| 3 | Methansulfonsäure (MSS) | ✓ | ✓ | |
| 4 | TFA + MSS | ✓ | ✓ | ✓ |
| 5 | MSS, Nitrobenzol | ✓ | | ✓ |
| 6 | MSS, TeClEt, Nitrobenzol | ✓ | | ✓ |
| 7 | DDQ, MSS, DCM | ✓ | | ✓ |
| 8 | DDQ, TFA, DCM | ✓ | | ✓ |
| 9 | Chloranil, MSS, DCM | ✓ | | ✓ |
| 10 | $AlCl_3$, CH_3NO_2 , DCM, bei 213 K | ✓ | | ✓ |
| 11 | $NOSbF_6$, DCM | | | ✓ |
| 12 | TCNQ + Lösemittel | | | TCNQ $^{\bullet-}$ |

Tabelle 5.1 Auflistung der Versuche das Radikalkation $7^{\bullet+}$ aus **14** zu erzeugen. Abkürzungen.: Methansulfonsäure (MSS), Trifluoressigsäure (TFA), 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeClEt), Tetracyano-p-chinodimethan (TCNQ).



Schema 5.8 Schematische Darstellung der Versuche $7^{\bullet+}$ aus Diheptacene **14** zu erzeugen. Die aufgeführten Reaktionsbedingungen führen allesamt nicht zum Radikalkation.

5.3.2 Das Tetracen-Radikalkation

Tetracen (**4**) bildet, wenn es in konzentrierter, nicht rauchender Schwefelsäure gelöst wird, das Radikalkation $4^{\bullet+}$. Dieses wurde bereits in den 1950er und 1960er mit dem Aufkommen der ESR-Spektroskopie ausgiebig untersucht.^{91,93,184,195}

Um neue Erkenntnisse über den Verlauf der Oxidationsreaktionen zum Radikalkation und Dikation zu erhalten, wurde **4** in D_2SO_4 gelöst und dann das Röhrchen durch Abschmelzen versiegelt. Es konnte eine Entwicklung verfolgt werden, bei der sich bereits das erste ESR-Spektrum deutlich von dem in nicht-deuterierter Schwefelsäure (Abbildung 5.6) unterscheidet. Nach wenigen Minuten hat es eine Gesamtbreite von nur noch 24 G (Gauß) wobei gleichzeitig die Anzahl der Linien zugenommen hat. Noch deutlicher ist dies nach einem Tag. Das Spektrum hat nun nur noch eine Gesamtbreite von etwa 16 G bei deutlicher Zunahme der Linienzahl. Diese Entwicklung setzt sich die nächsten 20 Tage fort. Das Spektrum hat nun nur noch eine Breite von etwa 12 G.

Dieses Phänomen lässt sich leicht dadurch erklären, dass in der stark sauren Umgebung ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch (H/D-Austausch) stattfindet. Deuterium besitzt einen gyromagnetischen Faktor (g-Faktor), welcher nur etwa einem Sechstel dessen von Wasserstoff entspricht.²⁰²

$$\frac{g_D}{g_H} = \frac{0,8574}{5,5854} = 0,1535 \quad (5.1)$$

Der gyromagnetischen Faktor g_N eines geladenen Teilchens ist das Produkt aus gyromagnetischem Verhältnis γ_N und dem reduzierten

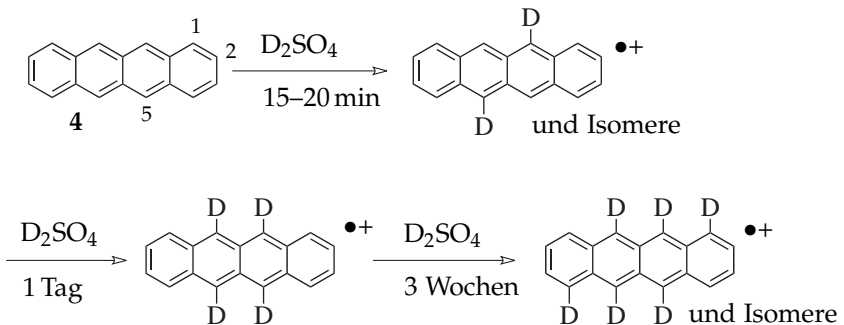
Planckschen Wirkungsquantum \hbar bezogen auf sein Magneton μ_N .

$$g_N = \frac{\gamma_N \cdot \hbar}{\mu_N} \quad (5.2)$$

mit

$$\mu_N = \frac{q}{2m_N} \hbar$$

wobei q der elektrischen Ladung und m_N der Teilchenmasse entspricht. Da der g-Faktor direkt mit der Kopplungskonstante und folglich auch dem Linienabstand zusammenhängt, erwartet man, dass die Kopplungskonstanten des ungepaarten Elektrons mit Deuterium auch nur etwa ein Sechstel der Größe von Wasserstoff besitzen. Weiterhin weist Deuterium einen Kernspin von $\vec{I} = 1$ auf, was zu einer Erhöhung der Linienzahl im Spektrum gegenüber Wasserstoff führt.



Schema 5.9 Verlauf des H/D-Austausches am Tetracen-Radikalkation in D_2SO_4 .

Unter der Annahme, dass der H/D-Austausch an den äquivalenten 5, 6, 11 und 12 Positionen am schnellsten abläuft wären anhand der Gesamtbreite des Spektrums bereits nach einem Tag sämtliche

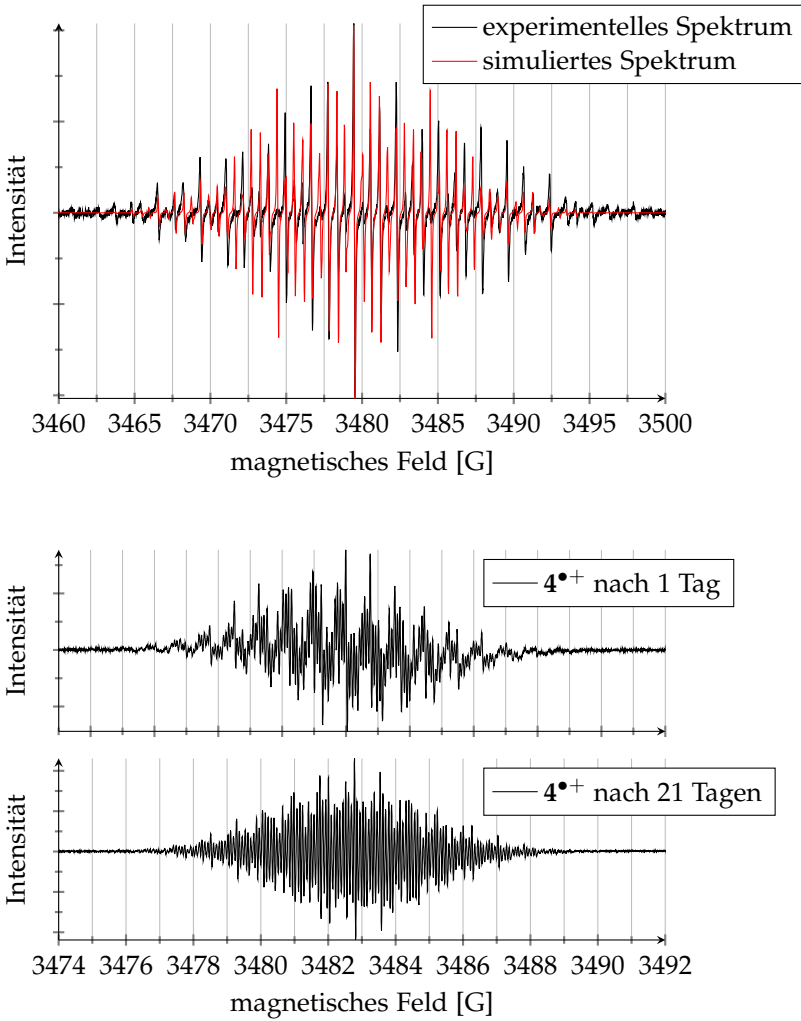


Abbildung 5.6 Oben: ESR-Spektrum von $4^{\bullet+}$ in konz. Schwefelsäure. Unten: ESR-Spektrum von $4^{\bullet+}$ in D_2SO_4 .

Wasserstoffatome in 5 und allen dazu äquivalenten Wasserstoffatome in 6, 11 und 12-Position, wie in Schema 5.9 zu sehen ist, ausgetauscht. Aus der Simulation des Spektrums erhält man die in Tabelle 5.2 aufgeführten Kopplungskonstanten.

| Pos. | undeutert | | nach 1 Tag | | nach 21 Tagen | |
|----------|-----------|-----------|------------|-----------|---------------|-----------|
| | a_H [G] | a_D [G] | a_H [G] | a_D [G] | a_H [G] | a_D [G] |
| 1 | 4×1,69 | | 4×1,69 | | 2×1,69 | 2×0,26 |
| 2 | 4×1,03 | | 4×1,03 | | 4×1,03 | |
| 5 | 4×5,06 | | 4×0,78 | | 4×0,78 | |
| Σ | 31,1 G | | 14,0 G | | 11,1 G | |

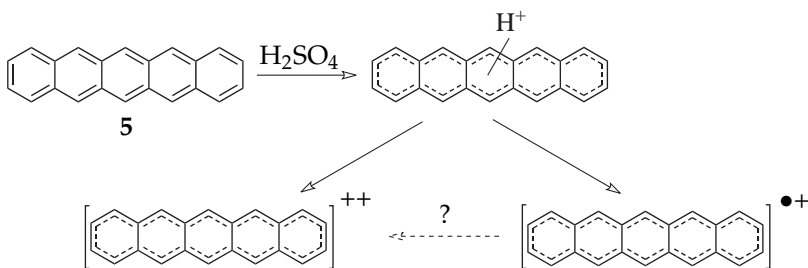
Tabelle 5.2 Übersicht der Kopplungskonstanten a_H und a_D von $4^{\bullet+}$ in H_2SO_4 und D_2SO_4 .

Eine detailliertere Interpretation der Spektren ist so leider nicht möglich. Das gleichzeitige Vorliegen einer zweiten Species mit anderem Deuterium-Wasserstoff-Verhältnis macht eine Simulation der Spektren, vor allem bei der enormen Linienzahl, nahezu unmöglich.

5.3.3 Das Pentacen-Radikalkation

Weitere Aufschlüsse erbrachte das Lösen von Pentacen in 80%iger Schwefelsäure. Innerhalb der ersten 30 Minuten können sowohl protoniertes Pentacen ($5H^+$), Pentacen-Radikalkationen $5^{\bullet+}$ und Pentacen-Dikationen (5^{++}) in zeitlicher Abhängigkeit mithilfe der ESR- und UV/Vis-Spektroskopie (Abbildung 5.7) nebeneinander nachgewiesen werden. Das schwache Signal bei 949 nm, das dem SOMO–1 \rightarrow SOMO Übergang des $5^{\bullet+}$ entspricht, nimmt innerhalb der ersten 20 Minuten zu und danach wieder ab. Nach 60 Minuten ist es

vollständig verschwunden. Dazu passende Informationen wurden auch aus den ESR-Daten der identischen Probe erhalten. Während anfangs noch ein deutliches ESR-Spektrum von $5^{\bullet+}$ registriert werden kann, ist es nach etwa 45 Minuten gerade noch vom Rauschen zu unterscheiden. Die für protoniertes Pentacen ($5H^+$) zu erwartenden Signale bei 474 nm und 565 nm⁹³ nehmen über den gesamten Beobachtungszeitraum ab, während die Intensität der Absorptionsbanden des 5^{++} bei 382 nm und 762 nm kontinuierlich zunehmen.



Schema 5.10 Reaktionsschema der Bildung von $5^{\bullet+}$ und 5^{++} in konz. Schwefelsäure.

Die Frage, die sich stellte war, ob die Oxidation zum Dikation in konzentrierter Schwefelsäure, wie in Schema 5.10 gezeigt, über ein Radikalkation schrittweise oder direkt in einer Zweielektronen-Oxidation verläuft. Aus einer Auftragung der Intensitäten gegen die Zeit wie in Abbildung 5.8 dargestellt lässt sich kein einfaches kinetisches Modell entwickeln. Es ist lediglich zu sehen, dass die Konzentration des Dikations 5^{++} stetig zunimmt während die des protonierten Pentacens ($5H^+$) über den gesamten Beobachtungszeitraum abnimmt.

Aus den vorliegenden Daten ist nicht zu bestimmen, ob die Spezies $5^{\bullet+}$ und 5^{++} nach unterschiedlichen Mechanismen entstehen. Es ist

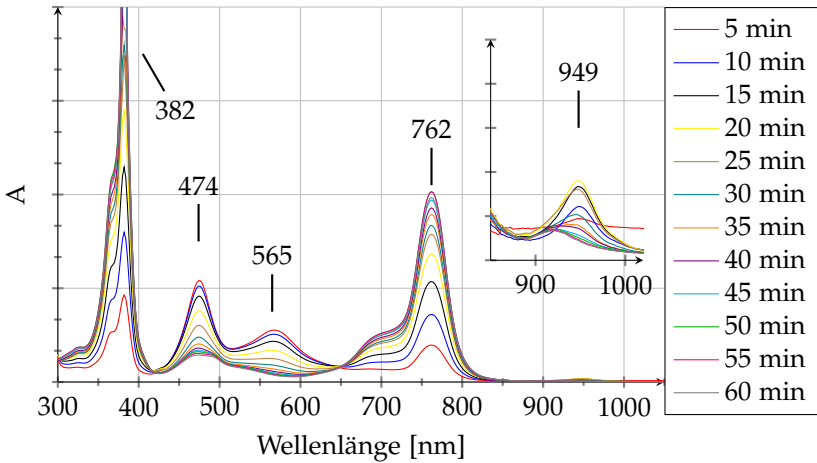


Abbildung 5.7 UV/Vis-Spektrum von Pentacen gelöst in 80%iger Schwefelsäure verfolgt über einen Zeitraum von 60 Minuten..

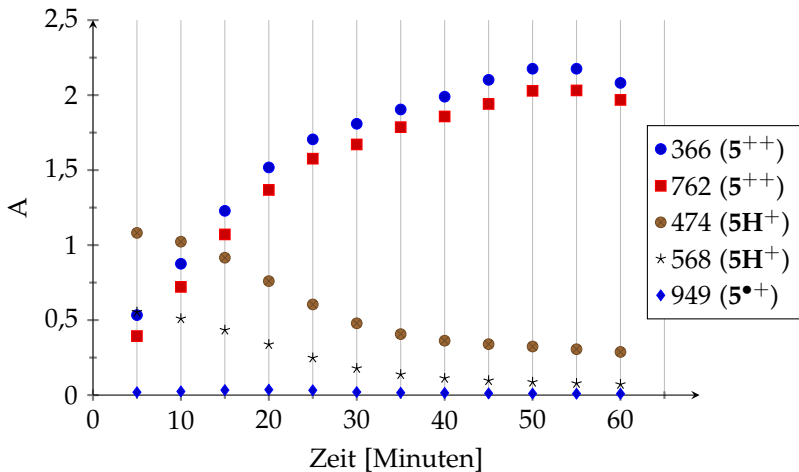


Abbildung 5.8 Pentacen in 80%iger Schwefelsäure. Auftragung der Intensitäten gegen die Zeit.

aber wahrscheinlich, dass beide von der vorherigen Protonierung des Acens abhängen.

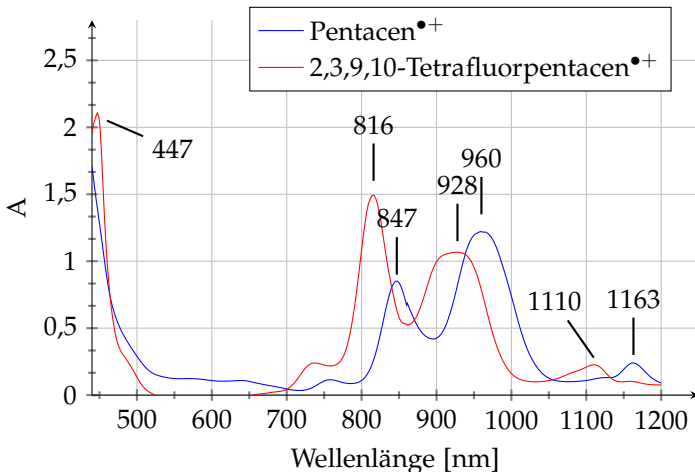


Abbildung 5.9 Vis-NIR-Spektrum der Radikalkationen $5^{\bullet+}$ und $19^{\bullet+}$ jeweils in 2M Methansulfonsäure/Nitrobenzol-Lösung.

Wird **5** in reiner Methansulfonsäure gelöst, die in etwa die gleiche Säurestärke wie 80%ige Schwefelsäure besitzt,^h so bleibt die Oxidation bei der ersten Stufe stehen. Es bildet sich das Radikalkation $5^{\bullet+}$ neben einem geringen Anteil 5H^+ (siehe Abbildung 5.9). Dies ist mehr als verwunderlich, da Methansulfonsäure normalerweise kein Oxidationsmittel darstellt.ⁱ Dies legt nahe, dass die Säure(stärke) zumindest für die erste Oxidation zum Radikalkation verantwortlich ist. Die Kopplungskonstanten, welche aus dem ESR-Spektrum von

^hSiehe Tabelle 1.1 auf Seite 30.

ⁱZu den oxidativen Eigenschaften von Methansulfonsäure siehe Abschnitt 5.4.3 und 5.4.4.

$5^{\bullet+}$ in Methansulfonsäure erhalten wurden, sind denen in der Literatur (in konz. Schwefelsäure) sehr ähnlich.^{183,196} Sie sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Wird Pentacen in Deuteromethansulfonsäure gelöst, so erhält man nach etwa 20 bis 30 Minuten^j ein ESR-Spektrum das deutlich von dem in nichtdeuterierter Methansulfonsäure abweicht (siehe Abbildung 5.10). Ähnlich wie bei Tetracen (Abschnitt 5.3.2) ist das Spektrum schmäler und weist mehr Linien auf. Auch in diesem Fall wird ein H/D-Austausch angenommen, der mit der Zeit, wie auch bei Tetracen (4), immer weiter voranschreitet. Bereits nach 30 Minuten sind ein Großteil der Protonen in 6- und 13-Position des Pentacens ausgetauscht. Die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

| Position | H_2SO_4 | | MSS | | <i>d</i> -MSS | |
|----------|-----------|--------------|-----------|--------------|---------------|-----------|
| | a_H [G] | σ_μ | a_H [G] | σ_μ | a_H [G] | a_D [G] |
| 1 | 0,98 | 0,031 | 0,96 | 0,030 | 0,98 | |
| 2 | 0,76 | 0,024 | 0,75 | 0,026 | 0,77 | |
| 5 | 3,56 | 0,113 | 3,52 | 0,111 | 3,52 | |
| 6 | 5,08 | 0,162 | 5,06 | 0,159 | | 0,76 |
| Σ | 31,4 G | | 31,8 G | | 22,6 G | |

Tabelle 5.3 Übersicht der Kopplungskonstanten a_H oder a_D und der Spindichten σ_μ von $5^{\bullet+}$ in H_2SO_4 , Methansulfonsäure (MSS) und Deuteromethansulfonsäure (deutero-MSS).

^jGewöhnlich dauerte es, je nach Anspruch an die Qualität der Spektren und Abstimmung des Gerätes, zwischen 15 und 30 Minuten von der Probenpräparation bis zur fertigen Messung.

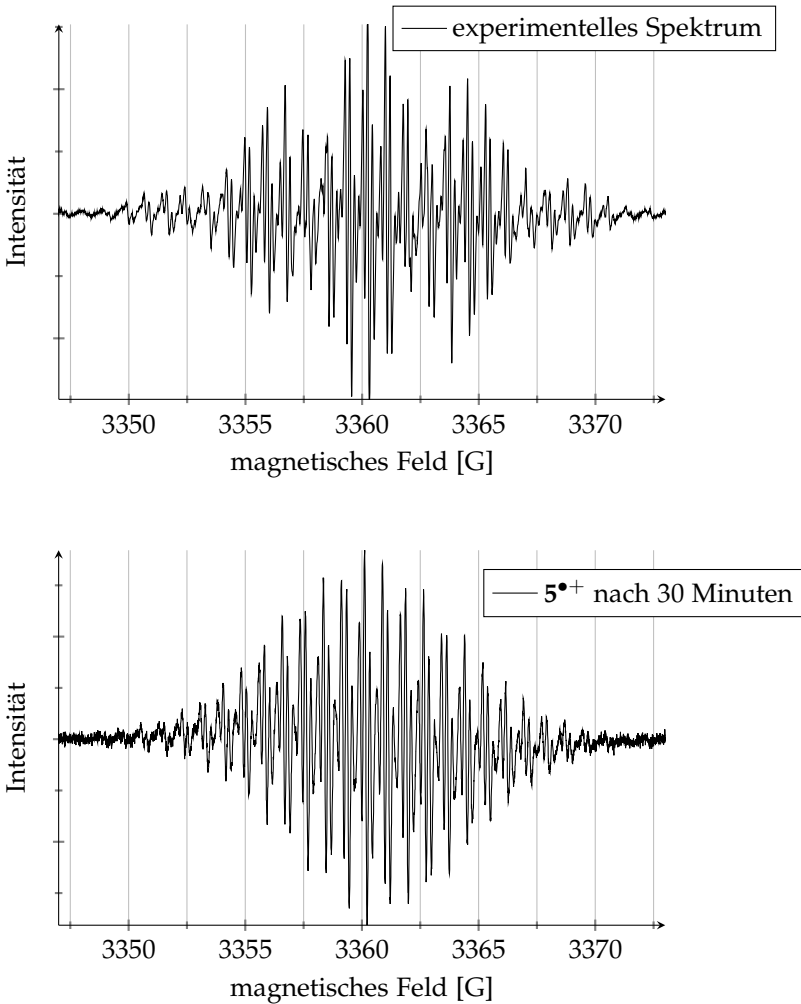


Abbildung 5.10 Oben: ESR-Spektrum von $5^{\bullet+}$ in konz. Methansulfonsäure. Unten: ESR-Spektrum von $5^{\bullet+}$ in Deuteromethansulfonsäure.

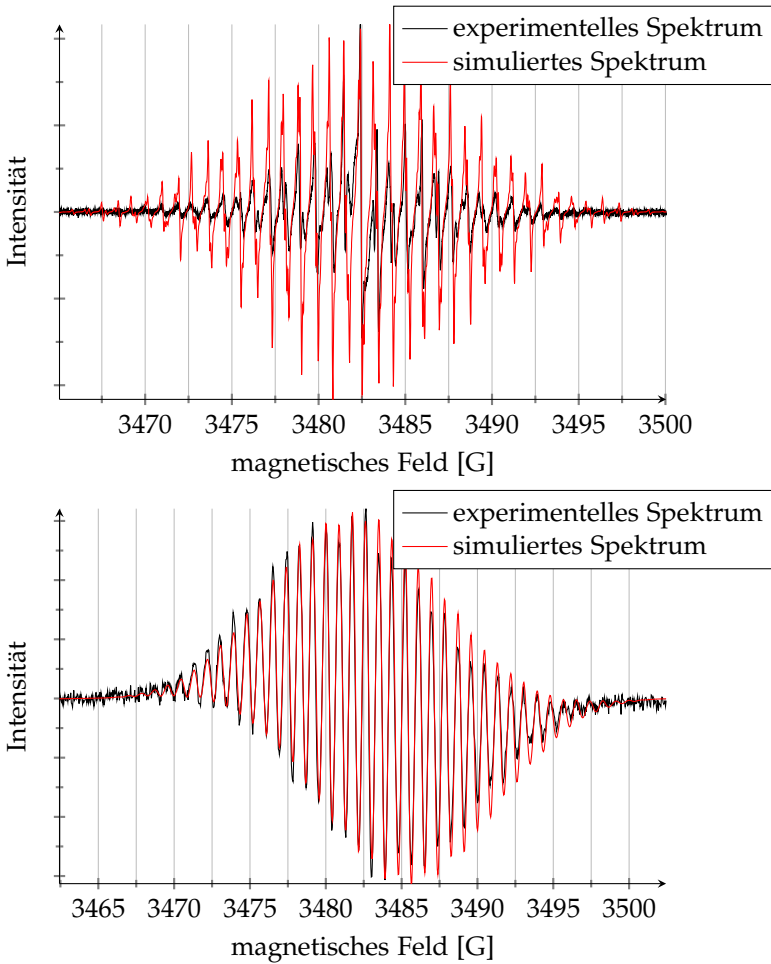


Abbildung 5.11 Oben: ESR-Spektrum des 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen-Radikalkations ($19^{\bullet+}$) in konz. Schwefelsäure. Unten: $19^{\bullet+}$ in 2M Methansulfonsäure/Nitrobenzol.

5.3.4 Das 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen-Radikalkation

Wird das elektronenarme 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen (**19**) in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so erhält man eine rosafarbene Lösung. Das UV/Vis-Spektrum ähnelt dem des Pentacenradikalkations $5^{\bullet+}$.

Das ESR-Spektrum zeigt eindeutig das Vorhandensein einer paramagnetischen Substanz, das 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen-Radikalkation (**19** $^{\bullet+}$). Wie auch schon in den ESR-Spektren des Pentacen-Radikalkations ($5^{\bullet+}$) in konzentrierter Schwefelsäure beobachtet man auch hier eine viel zu hohe Intensität der Linie im Zentrum des Spektrums (Abbildung 5.11). Zudem werden, wie auch in der Literatur beschrieben, in konzentrierter Schwefelsäure häufig die »Flügel« etwas abgeschnitten.¹⁸³ Die Ursache hierfür ist nicht bekannt.

Glücklicherweise ist der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Schwefelsäure so gering, dass man Spektren von äußerst geringer Linienbreite^k erhält, die sich häufig trotzdem gut interpretieren lassen. Mit dem Wissen um die möglichen oben genannten Fehlerquellen lassen sich zumindest die großen Kopplungskonstanten mit den Protonen in 5- und 6-Position gut bestimmen. Ergänzend und um die Richtigkeit der Kopplungskonstanten zu überprüfen, wurde das 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen auch in einer Lösung aus 2M Methansulfonsäure in Nitrobenzol gelöst. Die Lösung verfärbt sich schwach rosa bis violett. Das UV/Vis-Spektrum zeigt den SOMO–1 \rightarrow SOMO Übergang bei 928 nm, einen weiteren Übergang mit vibronischer Feinstruktur bei 816 nm und einen bei 447 nm. Die Bande bei 1110 nm resultiert vermutlich aus Agglomeraten vergleichbar mit Pentacen.¹³⁹

^kDie Linienbreite beträgt ca. 0,04 bis 0,05 G. Dies ist der untere Grenzwert des Auflösungsvermögens des Spektrometers.

Das gesamte Spektrum von $19^{\bullet+}$ ist gegenüber dem des $5^{\bullet+}$ aufgrund der vier Fluorsubstituenten, wie zu erwarten, stark blau verschoben.

| Proton | 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen | | | | Pentacen | |
|--------|--------------------------------------|----------------|-----------------------|----------------|--------------------------------------|----------------|
| | konz. H ₂ SO ₄ | | MSS/PhNO ₂ | | konz. H ₂ SO ₄ | |
| | a _H [G] | σ _μ | a _H [G] | σ _μ | a _H [G] | σ _μ |
| 1 | 1,01 | 0,029 | 0,89 | 0,026 | 0,92 | 0,041 |
| 2(F) | 1,66 | 0,048 | 1,56 | 0,045 | 0,87 | 0,015 |
| 5 | 3,54 | 0,101 | 3,50 | 0,102 | 3,56 | 0,140 |
| 6 | 5,19 | 0,149 | 5,28 | 0,153 | 5,08 | 0,190 |
| Σ | 34,8 | | 34,4 | | 32,6 | |

Tabelle 5.4 Übersicht der Kopplungskonstanten a_H und Spindichte σ_μ in den Radikalkationen von 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen und Pentacen in konzentrierter Schwefelsäure oder Methansulfonsäure/Nitrobenzol-Lösung (MSS/PhNO₂).

Das ESR-Spektrum von $19^{\bullet+}$ in MSS/Nitrobenzol-Lösung weist bei einer Linienbreite von 0,4 G eine Gesamtbreite von 34,4 G auf. Die Simulation liefert Kopplungskonstanten und Spindichten, die nur wenig von denen in Schwefelsäure abweichen.

5.3.5 Das Hexacen-Radikalkation

Das Lösen von Hexacen in Methansulfonsäure führte zu einer grünen Lösung. Dies ist, genau wie auch bei Pentacen ungewöhnlich,¹ da Methansulfonsäure im Gegensatz zu (rauchender) Schwefelsäure

¹Vgl. Abschnitt 5.3.3; Pentacen in Methansulfonsäure

kein Oxidationsmittel darstellt.^m Das UV/Vis-NIR-Spektrum weist eine Absorption bei 1055 nm mit vibronischer Progressionsbande bei 927 nm auf. Dies entspricht dem SOMO-1 → SOMO Übergang des Hexacenradikalkations ($6^{\bullet+}$). Der Ursprung der äußerst schwachen Bande bei 1365 und 1340 nm ist unbekannt. Des weiteren taucht eine intensive Bande bei 837 nm und eine weitere mit Doppelspitze bei 391 und 415 nm auf. Diese resultieren aus dem parallel vorliegenden Dikation 6^{++} (vgl. Abschnitt 5.1.3). Die beiden Signale bei 452 und 489 nm stammen aller Wahrscheinlichkeit nach von protoniertem Hexacen $6H^+$.

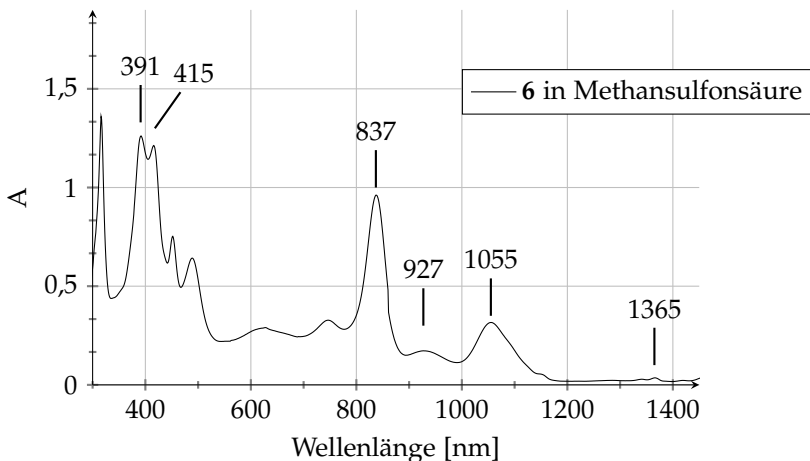


Abbildung 5.12 UV/Vis-Spektrum von Hexacen gelöst in destillierter Methansulfonsäure bei einer Temperatur von 40 °C.

Die aus dem ESR-Spektrum der grünen Lösung erhaltenen Kopp-

^mZu den oxidativen Eigenschaften von Methansulfonsäure siehe Abschnitt 5.4.3 und 5.4.4.

lungskonstanten (siehe Tabelle 5.5) des Hexacenradikalkations ($6^{\bullet+}$) sind in guter Übereinstimmung mit den Werten von $6^{\bullet+}$ in einer Suspension aus $AlCl_3$ in einer 4:1 Mischung DCM/Nitromethan bei $-60^\circ C$ nach Angliker *et al.*¹⁸⁶

| Proton | Methansulfonsäure | | Literatur ¹⁸⁶ | |
|----------|-------------------|--------------|--------------------------|--------------|
| | a_H [G] | σ_μ | a_H [G] | σ_μ |
| 1 | 0,60 | 0,019 | 0,60 | 0,019 |
| 2 | 0,55 | 0,018 | 0,57 | 0,018 |
| 5 | 2,40 | 0,077 | 2,40 | 0,077 |
| 6 | 4,29 | 0,137 | 4,25 | 0,135 |
| Σ | 31,4 | | 31,4 | |

Tabelle 5.5 Kopplungskonstanten a_H und Spindichte σ_μ des Hexacenradikalkations.

Das ESR-Spektrum des Hexacenradikalkations im Deuteromethansulfonsäure zeigt bereits bei der ersten Messung deutlich mehr Linien als das Spektrum in nicht deuterierter Säure. Unter der Annahme, dass auch hier Protonen aufgrund der stark sauren Umgebung mit Deuteronen austauschen, würde ein einziger Austausch bedeuten, dass die Anzahl der Linien im Spektrum von 625 auf 1500 steigt. Diese Zahl kann trotz der geringen Linienbreite nicht mehr aufgelöst werden, sodass eine 'Welle', wie aus Abbildung 5.13 unten ersichtlich ist entsteht.ⁿ Zudem beträgt das magnetogyrische Verhältnis von Deuterium nur etwa ein sechstel dessen von Wasserstoff. Dies spiegelt sich in den Kopplungskonstanten wieder, die ebenfalls nur etwa

ⁿDie Linienbreite beträgt ca. 0,06 G. Damit ließen sich nur etwa 580 Linien auflösen.

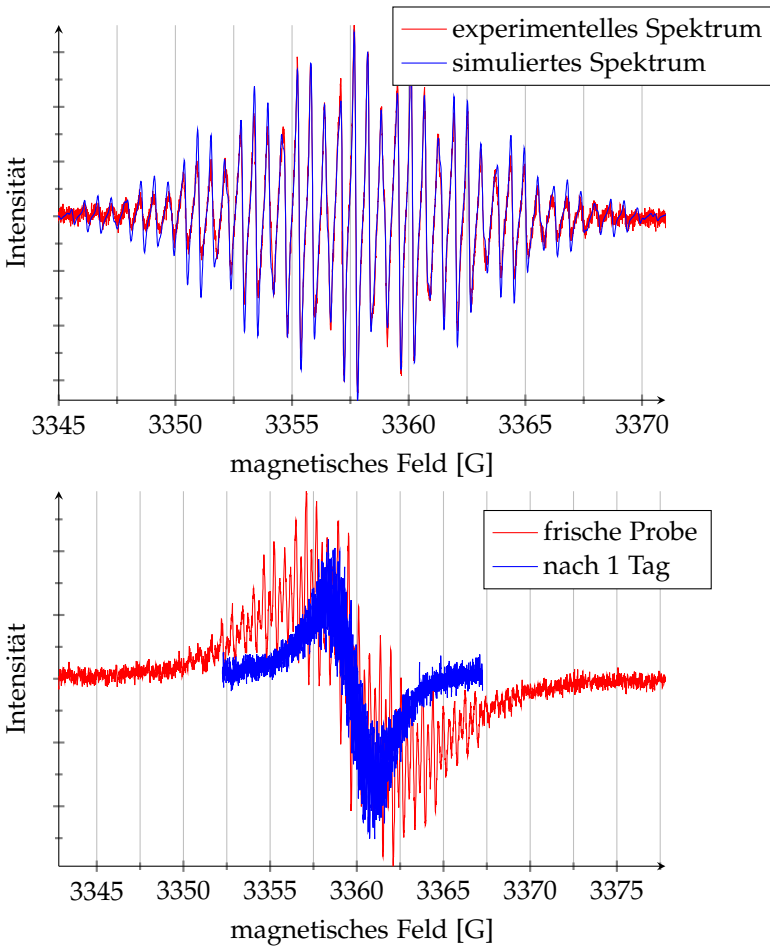


Abbildung 5.13 Oben: ESR-Spektrum von $6^{\bullet+}$ in konz. Methansulfonsäure. Unten: ESR-Spektrum von $6^{\bullet+}$ in Deuteriomethansulfonsäure.

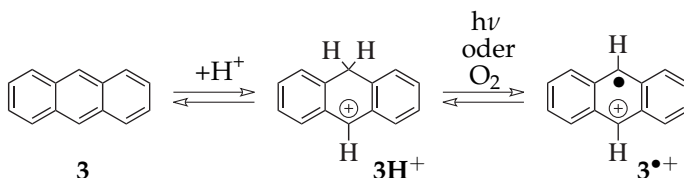
ein Sechstel der Stärke von Wasserstoff haben. Die Gesamtbreite des Spektrums nimmt über den Beobachtungszeitraum ab, was ebenfalls für einen regen H/D-Austausch spricht. Nach einer Woche ist jedoch fast kein ESR-Spektrum mehr messbar. Das eingesetzte Hexacen ist bereits vollständig zum Dikation weiter oxidiert worden.

5.4 Vorschläge für den Mechanismus der Radikalkationen- und Dikationenbildung

5.4.1 Bildung von Acenium-Ionen

Der Begriff »Acenium« wird im Folgenden für die Areniumkomplexe der Acene verwendet. Die Existenz von Acenium-Ionen, wenn auch dort nicht so benannt, konnte mittels NMR-Spektroskopie von Olah und Mitarbeitern nachgewiesen werden.^{86,88}

Die Protonierung von Anthracen (**3**) und Tetracen (**4**) tritt, wie Aalbersberg *et al.* bereits gezeigt haben,⁹³ auch bei »schwächeren« Säuren wie wasserfreier HF oder Methansulfonsäure auf. Diese beiden Säuren stellen im Normalfall keine Oxidationsmittel dar. Werden die Lösungen der Acene in wasserfreiem HF oder Methansulfonsäure Sauerstoff oder UV-Strahlung ausgesetzt, so werden die Acene zu den Radikalkationen oxidiert.⁹³ Aalbersberg *et al.* diskutierten die Existenz eines möglichen Gleichgewichts zwischen den protonierten Spezies 3H^+ und 4H^+ und den korrespondierenden Radikalkationen $3^{\bullet+}$ und $4^{\bullet+}$, da sie die Acene aus den sauren Lösungen wieder extrahieren konnten (Schema 5.11).⁹³



Schema 5.11 Vorschlag für die Bildung von Acenradikalkationen nach Aalbersberg *et al.*⁹³

Die Protonierung von Pentacen (5) und die anschließende Oxidation zu $5^{\bullet+}$ und 5^{++} in 80%iger Schwefelsäure ist in Kapitel 5.3.2 beschrieben. Das gleiche Phänomen ist auch für Hexacen (6) in Methansulfonsäure zu beobachten. Protoniertes Hexacen $6H^+$ liegt neben dem Radikalkation $6^{\bullet+}$ und dem Dikation 6^{++} vor (Abbildung 5.12).

5.4.2 Der Einfluss der Säurestärke auf die Bildung der Acen-Radikalkationen und Dikationen

Brouwer und van Doorn beobachteten, dass Tetracen (4) in Fluorsulfonsäure (FSO_3H) nur zum Radikalkation $4^{\bullet+}$ oxidiert wird. Erst bei Zugabe von SbF_5 wird Tetracen weiter zum Dikation oxidiert.¹⁸⁸ In rauchender Schwefelsäure gelöst bildet Tetracen direkt und ausschließlich das Dikation 4^{++} . Das kuriose dabei ist, dass:

- a. FSO_3H genau wie Methansulfonsäure (vgl. Abschnitte 5.3.2 und 5.3.5) kein Oxidationsmittel darstellt. Die Oxidation zum Radikalkation muss folglich in irgend einer Form mit der Protonierung zusammenhängen.
- b. es sich bei wasserfreier FSO_3H ($H_0 = -15,1$) um eine stärkere Säure als konzentrierte ($H_0 = -11,9$) oder rauchende Schwefelsäure (max. $H_0 = -14,9$) handelt. Die Oxidation zum Dikation kann also folglich nicht ausschließlich von der Stärke der Säure abhängen.

Auch kann SO_3 welches aus FSO_3H stammen kann (siehe hierzu auch Abschnitt 1.10.2 und Gleichung 1.9) als Oxidationsmittel ausgeschlossen werden, da aus Schwefelsäure stammendes SO_3 Tetracen

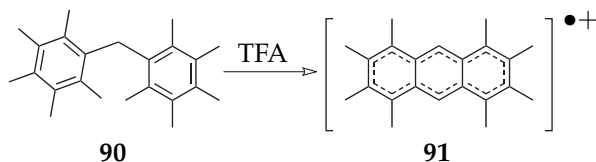
sofort zum Dikation oxidiert. Für die Entstehung der Acen-Radikalkationen und Dikationen verbleiben noch zwei weitere Faktoren, die als Verantwortliche für die Oxidation nicht vollständig ausgeschlossen werden können. Bei der Präparation der ESR-Proben im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht immer unter völligem Sauerstoffabschluss gearbeitet werden. Folglich käme gelöster Sauerstoff als Oxidationsmittel durchaus in Frage. Der zweite in keinem Experiment ausgeschlossene Faktor ist Licht.

5.4.3 Einfluss von Licht auf die Aceniumionen

In der Literatur können Hinweise auf die Beteiligung von Licht bei der Bildung von Radikalkationen gefunden werden. Zwar nicht für Schwefelsäure, aber für die deutlich schwächere Trifluoressigsäure welche normalerweise, genau wie Methansulfonsäure kein Oxidationsmittel darstellen sollte. Trifluoressigsäure ist unter anderem dafür bekannt, aus zahlreichen Verbindungen mittels Einelektronenoxidation Radikale zu bilden, entweder direkt aus den Verbindungen²⁰³ oder mithilfe diverser Einelektronenoxidationsmittel wie DDQ,²⁰⁴ Palladium(II)acetat oder Trifluoracetaten.²⁰⁵ Für den Vorgang wird zum Teil die Gegenwart von Sauerstoff verantwortlich gemacht, jedoch läuft er auch häufig ohne ab.^o Ebersson und Radner untersuchen 1991 erstmals das Phänomen, dass 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decamethyldiphenylmethan (**90**) beim Lösen in konzentrierter Trifluoressigsäure das Radikalkation des 1,2,3,4,5,6,7,8-Octamethylantracens (**91**) bildet (Schema 5.12).²⁰⁶

Zunächst sind sie nicht in der Lage dieses Verhalten zu erklären.

^oSiehe hierzu Ebersson und Radner²⁰⁶ und die Literaturstellen 1-10 darin.



Schema 5.12 Oxidation von 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decamethyldiphenylmethan (**90**) zum Radikalkation **91**^{•+} in Trifluoressigsäure (TFA).

Selbst unter der Annahme, dass die Chemie zur Bildung des Octamethylantracens aus **90** vollständig bekannt ist (was sie zu dem Zeitpunkt aber nicht war), fehlte eine sinnvolle Erklärung für die Oxidation des Octamethylantracens zu dessen Radikalkation. Für die reversible Oxidation ist ein Potential von $E_{Ox} = 0,86$ V gegen Ag/AgCl²⁰⁷ bzw. 1,02 gegen NHE²⁰⁸ in DCM nötig. Dies kann Trifluoressigsäure nicht leisten. Sie stellen fest, dass Licht die Oxidationsreaktion enorm beschleunigt. Um dies zu quantifizieren bestimmen sie den Umsatz von 2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dimethylantracen (**92**), welches ein Oxidationspotential von 0,97 V gegen NHE²⁰⁹ besitzt, zu dessen Radikalkation in sauerstofffreiem DCM-Trifluoressigsäure-Gemisch (3:2; v/v) mittels optischer Absorptionsspektroskopie nach 200 Sekunden unter unterschiedlichen Bedingungen. Die Verwendung ihrer »sun lamp«^P bringt eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 3600 im Vergleich zu ohne Lichteinfluss. Der Wechsel von DCM auf Tetrachlorkohlenstoff als Cosolvens erhöht die Geschwindigkeit sogar auf den Faktor 20000. Die Gegenwart von Sauerstoff erhöht die Geschwindigkeit, je nach Bedingungen, nur um den Faktor 0,6 bis 3. Sogar Verbindungen mit einem Oxidationspotential

^P300 W 'sun lamp' Osram ULTRAVITALUX im Abstand von 15 cm

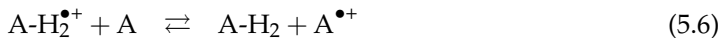
$E_{ox} > 1 \text{ V}$ wie Pyren und Perylen können unter diesen Bedingungen oxidiert werden.^{206–208}

5.4.4 Die Oxidation zu Acen-Radikalkationen

Ein plausibler Vorschlag für das lange gesuchte Oxidationsmittel bei der spontanen Oxidation organischer, elektronenreicher Verbindungen zu deren Radikalkationen in (starken) Brønsted-Säuren, kommt von Jay Kochi und Mitarbeitern erst im Jahre 2000.¹⁹⁹ Sie zeigen, dass drei Äquivalente des elektronenreichen Octamethylbiphenylen (**93**) gelöst in DCM mittels Protonensäuren wie Methansulfonsäure, HBF_4 , Trifluormethansulfonsäure und Schwefelsäure zu zwei Äquivalenten seines Radikalkations ($\mathbf{93}^{\bullet+}$) und einem Äquivalent Wasserstoffaddukt $\mathbf{93-H}_2$ umgesetzt werden. Analoge Versuche mit Adamatylenadamantan (**94**) in D_2CCl_2 und anschließender Hydrolyse mit D_2O führen zum hydrierten Produkt $\mathbf{94-H}_2$. Die gleiche Reaktion unter Verwendung deuterierter Säuren D_2SO_4 und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}$ führt zum 2,2'-Bideuterio-2,2'-biadamantan ($\mathbf{94-D}_2$). Die Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome müssen folglich von der Säure stammen. Es wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem die protonierte Spezies ($\mathbf{A-H}^+$) als Oxidationsmittel gegenüber der unprotonierten (**A**) dient.



Das in Gleichung (5.4) entstandene Radikal A-H^{\bullet} wird erneut protoniert und reagiert in Gleichung (5.5) und (5.6) unter Bildung eines weiteren Radikalkations ($\text{A}^{\bullet+}$) weiter zur Dihydroverbindung (A-H_2). Alternativ ist auch ein Wasserstofftransfer zwischen zwei Radikalen denkbar (Gleichung (5.7)).



Insgesamt entstehen also aus drei Äquivalenten A zwei Äquivalente $\text{A}^{\bullet+}$ und ein Äquivalent AH_2 .

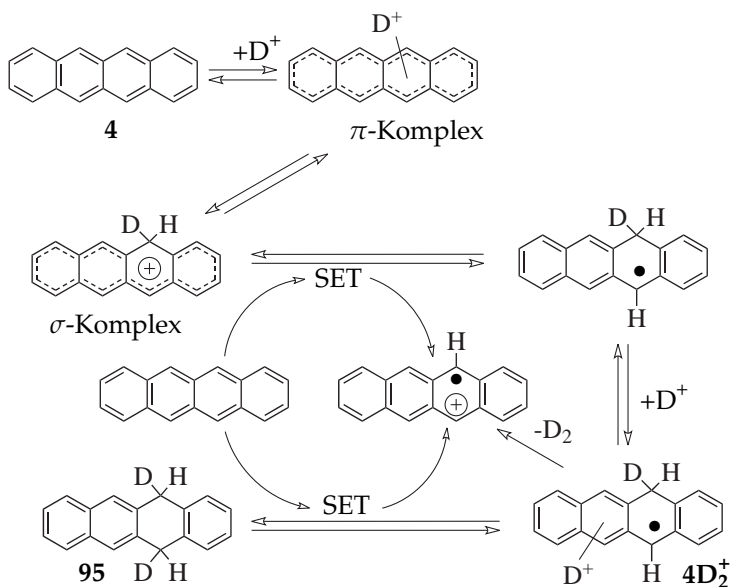


Dies gilt jedoch nur innerhalb der ersten Minute.¹⁹⁹ Danach scheint sich der Mechanismus zu ändern. Es erfolgt eine langsame Reaktion über einen Zeitraum von etwa 10 Stunden die schließlich das Radikalkation quantitativ liefert. Kochi *et al.* erklären jedoch nicht, wie das verbleibende AH_2 zum Radikalkation $\text{A}^{\bullet+}$ oxidiert wird.

Für das Tetracen sähe die Bildung des Radikals wie in Schema 5.13 beschrieben aus.

5.4.5 Elektrochemische Erzeugung des Radikalkations und Dikations von Tetracen

Über die elektrochemische Oxidation von Acenen in stark sauren Lösungen ist nur sehr wenig bekannt. Auf der Suche nach einem geeigneten Referenzsystem für stark saure Lösungen wie konzentrierte Schwefelsäure, SbCl_3 und Fluorsulfonsäure beschreiben Bauer und Bouchet die elektrochemische Oxidation von Perylen- und Tetracen-Radikalkation ($\mathbf{96}^{\bullet+}$ und $\mathbf{4}^{\bullet+}$) zu deren Dikationen $\mathbf{96}^{++}$ und $\mathbf{4}^{++}$ in Schefelsäure.²¹⁰ Beide Verbindungen weisen in konzentrierter Schwefelsäure gegen eine Quecksilbersulfatelektrode in wässriger Lösung ein Formalpotential $E^0 = 0,1 \pm 0,02 \text{ V}$ auf.



Schema 5.13 Vorschlag für den Bildungsmechanismus der Acen-Radikalkationen am Beispiel von Tetracen basierend auf dem Vorschlag von Rathore *et al.*¹⁹⁹ Möglicherweise wird der Umsatz für elektronenreiche Aromaten nach Ebersson und Radner²⁰⁶ photochemisch beschleunigt.

Was grundsätzlich fehlt ist eine Übersicht der Oxidationspotential der Acene in einem einheitlichen System. In der Literatur sind immer nur Beispiele einzelner Acene zu finden. Dabei werden sowohl verschiedene Medien in denen gearbeitet wird und unterschiedliche Gegenelektroden verwendet. Die Daten sind somit kaum vergleichbar. Eine der wenigen verwertbaren Quellen findet man unter anderem bei Bauer und Beck.²¹¹ Neben der beschriebenen Oxidation von Perylen ($96^{\bullet+}$) und Tetracen ($4^{\bullet+}$) zu 96^{++} und 4^{++} in Schwefelsäure, verweisen sie auch auf experimentelle Daten in $SbCl_3$ ²¹² und THF.²¹³ Perichon *et al.*²¹³ ist die einzige Literaturstelle, die beide Oxidationsstufen von Tetracen (**4**) beschreibt. Als Arbeitsmedium wird von Perichon THF verwendet. Die Formalpotentiale sind gegen eine Ag/Ag^+ -Elektrode in bestimmt. Die Werte von Perichon konnten nicht reproduziert werden.²¹⁴ Unter anderem auch, da er das verwendete Leitsalz nicht angibt. Die Daten, welche Oxidationsstufen von **3**, **4** und **96** zeigen sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

5.4.6 Elektrochemische Daten höherer Acene

Elektrochemische Daten zu größeren Stamm-Acenen sind nicht vorhanden. Deshalb werden an dieser Stelle die ebenfalls spärlichen Daten substituierter Vertreter zur Abschätzung ihrer Potentiale hinzugezogen. Auch für die substituierten Acene steht man letztendlich vor dem gleichen Problem wie für die unsubstituierten. Die angegebenen Formalpotentiale sind unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen und lassen sich schlecht miteinander vergleichen.

Das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen (Fc^+/Fc) weist in organischen Lösungsmitteln ein Potential von 0,400 V gegen NHE auf und wird daher als Referenzsystem in organischen Lösungsmitteln ver-

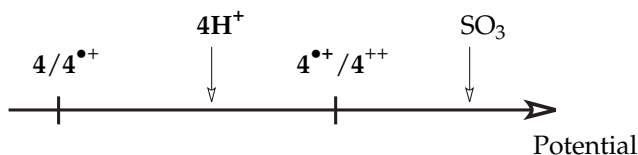
| Redoxpaar | THF ²¹³ Ag/Ag ⁺ 0,1 M | SbCl ₃ ²¹² Sb/KSbCl ₄ | H ₂ SO ₄ ²¹⁰ Hg/HgSO ₄ / K ₂ SO ₄ aq. | CH ₃ CN ²¹⁵ GKE aq. |
|------------------------------------|---|---|---|--|
| 3 ^{•+} /3 | 0,59 | 0,51 | | 1,19 |
| 4 ^{•+} /4 | 0,28 | 0,21 | | 0,90 |
| 4 ⁺⁺ /4 ^{•+} | 0,53 | | 0,1 | |
| 96 ^{•+} /96 | 0,40 | 0,24 | | 1,04 |
| 96 ⁺⁺ /96 ^{•+} | 0,7 | 1,0 | 0,1 | |
| Fc ⁺ /Fc | -0,16 | | | 0,38 |

Tabelle 5.6 Oxidationspotentiale verschiedener polycyclischer Kohlenwasserstoffe in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Potentiale sind in Volt angegeben.

wendet.²¹⁶ TIPS-Pentacen (**20**) weist in DCM gegen Fc⁺/Fc korrigiert eine erste Oxidation bei $E_{\text{Ox}} = 0,366 \text{ V}$ (entspricht $0,76 \text{ V}$ gegen NHE)²¹⁷ und eine zweite bei $E_{\text{Ox}} = 1,011 \text{ V}$ auf.²¹⁴ Das Oxidationspotential von John Anthonys 6,15-Bis(triisobutylsilylethynyl)-hexacen (TIBS-Hexacen, **97**) wurde mittels differentieller Pulsvoltammetrie gegen Fc⁺/Fc bestimmt, $E_{\text{Ox}} = 0,18 \text{ V}$.¹⁰ Das Trifluormethylphenyl- und TIPS-acetylenyl-substituierte Heptacenderivat **98** von Qu und Chi zeigt ein Oxidationspotential von $E_{\text{Ox}} = 0,25 \text{ V}$. Die Daten der beiden anderen bekannten Heptacenderivate^{121,180} sind nur gegen ihre Gegenelektrodenpotentiale angegeben und somit nicht vergleichbar.

5.4.7 Die Bildung von Dikationen

Wird Tetracen (und auch alle größeren Acene) in rauchender statt in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so wird **4** zum Dikation **4⁺⁺**



Schema 5.14 Veranschaulichung der Oxidationspotentiale von 4H^+ und SO_3 am Beispiel von Tetracen (4), nicht maßstäblich.

oxidiert. Folglich muss in rauchender Schwefelsäure ein stärkeres Oxidationsmittel als Tetracenium (4H^+) vorliegen (vgl. Schema 5.14) Dies ist nicht verwunderlich, da in rauchender Schwefelsäure gelöstes SO_3 vorhanden ist. Es steht im stetigen Gleichgewicht mit Wasser und Schwefelsäure.



Das nach Gleichung 5.10 entstehende SO_3^{2-} würde unter den stark sauren Bedingungen der Schwefelsäure sofort zu schwefeliger Säure protoniert werden. Diese würde wiederum sofort in Wasser und SO_2 zerfallen.



Gleichzeitig steigt beim Wechsel von konzentrierter zu Rauchender Schwefelsäure die Säurestärke an. Eine weitere Variante zur Erklärung der Dikationenbildung, wenn auch etwas unorthodox, wäre die Betrachtung von Protonen als Oxidationsmittel. Bei Supersäuren ist es bekannt, dass diese sogar in der Lage sind eine Hydridabspaltung zu erzwingen, auch wenn der Wasserstoff praktisch keinen Hydridcharakter aufweist.⁹⁵ Eines der bekanntesten Beispiele hierfür ist die

Bildung des *tert*-Butyliums aus *tert*-Butan in »magischer Säure« unter H₂-Entwicklung.¹¹¹ Wie in Kapitel 1.10.2 erläutert stellen auch Protonen ein potenzielles Oxidationsmittel dar, deren Oxidationsvermögen mit zunehmender Säurestärke ansteigt. Prinzipiell sind die im folgenden dargestellten Mechanismen denkbar.

Oxidation von protoniertem PAK:

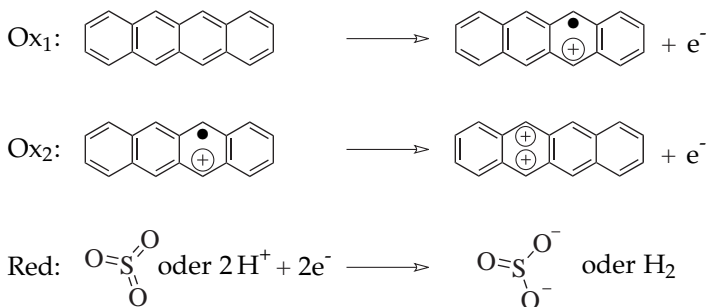
Es kann, aufgrund der stark sauren Bedingungen auch für die Bildung der Acendikationen, von einer vorherigen Protonierung der Acene und somit der Ausbildung von Aceniumionen ausgegangen werden. Banden die von protonierten Acenen stammen werden auch in den UV/Vis-Spektren von **4**, **5**, **6** und **7** beobachtet. Es wird angenommen, dass SO₃ auch Aceniumionen zu oxidieren vermag. Die Redoxgleichungen am Beispiel von Tetracen lauten dann wie folgt:



Schrittweise Oxidation von neutralem PAK:

Hierbei wird Tetracen erst in einer Ein-Elektronen-Oxidation zu seinem Radikalkation (Ox₁) und dann in einer weiteren (Ox₂) zu seinem Dikation oxidiert. Für den schrittweisen Mechanismus sprechen die Daten aus elektrochemischen Untersuchungen.^{210,212,213} Das erste Oxidationspotential von Tetracen beträgt 0,44 V gegen Fc⁺/Fc und unterscheidet sich somit deutlich vom zweiten welches 0,69 V gegen Fc⁺/Fc beträgt.²¹³ Die Potentialdifferenz zwischen den ersten beiden Oxidationsstufen von TIPS-Pentacen (**20**) ist sogar noch größer (Ox₁: 0,36 V und Ox₂: 1,01 V jeweils gegen Fc⁺/Fc).^{214,217} Lei-

der mangelt es an weiterer Literatur in welcher nicht nur das erste sondern auch das zweite Oxidationspotential von (substituierten) Acenen beschrieben wird. Weitere Untersuchungen über den Mechanismus der Oxidation von TIPS-Pentacen sind derzeit in Arbeit.²¹⁴ Gegen den schrittweisen Mechanismus spricht, dass sich Acen-Radikalkationen in Oleum für keines der Acene (3-7) nachweisen ließen.

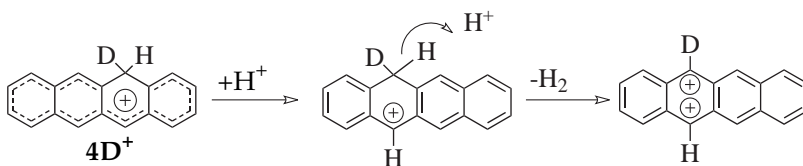


Schema 5.15 Schrittweise Ein-Elektronen-Oxidation von Tetracen (4) zu dessen Radikalkation und dessen Dikation.

Der Protonen-Additions-Hydrid-Abspaltungs-Mechanismus:

Eine Protonierung mit anschließender Hydridabstraktion entspricht formal einer Zwei-Elektronen-Oxidation, wie in Schema 5.16 zu sehen ist.

Auch das von Brouwer und van Doorn¹⁸⁸ beobachtete Verhalten von Tetracen spricht für das Konzept des Protonen-Additions-Hydrid-Abspaltungs-Mechanismus. So nimmt Brouwer und van Doorn die Säurestärke von FSO₃H nach Zugabe von SbF₅ drastisch zu. Das acidere Proton kann nun leichter ein Hydrid abspalten. Das gleiche gilt für den Wechsel von Schwefelsäure zu Oleum. In diesem Mecha-



Schema 5.16 Vorschläge für die Hydridabstraktion und Bildung der Acen-Dikationen am Beispiel von Tetracen.

nismus tauchen keine Radikalkationen als Zwischenverbindung auf. Er wird aktuell für die Bildung der Dikationen von Hexacen (6^{++}) und Heptacen (6^{++}) aus Dihexacen (**13**) und Diheptacen (**14**) favorisiert, da er eine Erklärung liefert, weshalb aus Acen-Dimeren selbst unter Verwendung von verhältnismäßig schwachen Säuren wie Mischungen aus Trifluoressigsäure (TFA) und Methansulfonsäure (MSS)⁹ keine Radikalkationen erzeugt werden können. Gegen diesen Mechanismus spricht, dass keine offensichtliche Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Allerdings waren die Maßstäbe für diese Reaktion bisher sehr klein gewählt. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Wasserstoffentwicklung stehen derzeit noch aus.

⁹H₀ von TFA 3,03 und von MSS 7,7; H₀ von Oleum max. 14,9

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Bereits in Kapitel 3 und 4 konnte gezeigt werden, dass Acene mit wachsender Größe ihres π -Systems zunehmend zum Dimerisieren neigen. Gleichzeitig lassen sie sich aber auch mit zunehmender Größe leichter zu ihren Radikalkationen und vor allem zu ihren Dikationen oxidieren. Es ist vor allem bei Heptacen erstaunlich, da das Dikation länger als ein Jahr unter Sauerstoffausschluss beständig ist, während das hoch reaktionsfreudige monomere Heptacen unter Normalbedingungen bislang nicht zweifelsfrei in Substanz erhalten werden konnte.

Dieses Phänomen lässt sich ansatzweise mit der Ausbildung eines zweiten aromatischen Sextetts erklären. Die Coulomb-Abstoßung von zwei Dikationen führt dazu, dass keine Dimerbildung (also der erste Schritt, der zum Verschwinden der höheren Acene in Lösung führt) mehr auftreten kann.¹⁴⁰

Unerwarteterweise können die Hexacen- und Heptacen-Dikationen zudem aus deren Dimeren **13** und **14** hergestellt werden, die entweder bei der photochemischen Erzeugung aus **16** und **17** oder der Reduktion ihrer Chinone **26** und **27** statt der neutralen Monomere entstehen.

Weiterhin ist es gelungen, Acendikationen aus ihren Dihydrodihydroxyverbindungen unter Einsatz starker, nichtoxidierender, wasserfreier Säuren zu erzeugen. Dieses Verfahren besitzt deutlich Potential für die Erzeugung noch größerer Dikationen bis hin zu Nonacen, so denn der Aufbau und die Reduktion geeigneter Chinone gelingt.

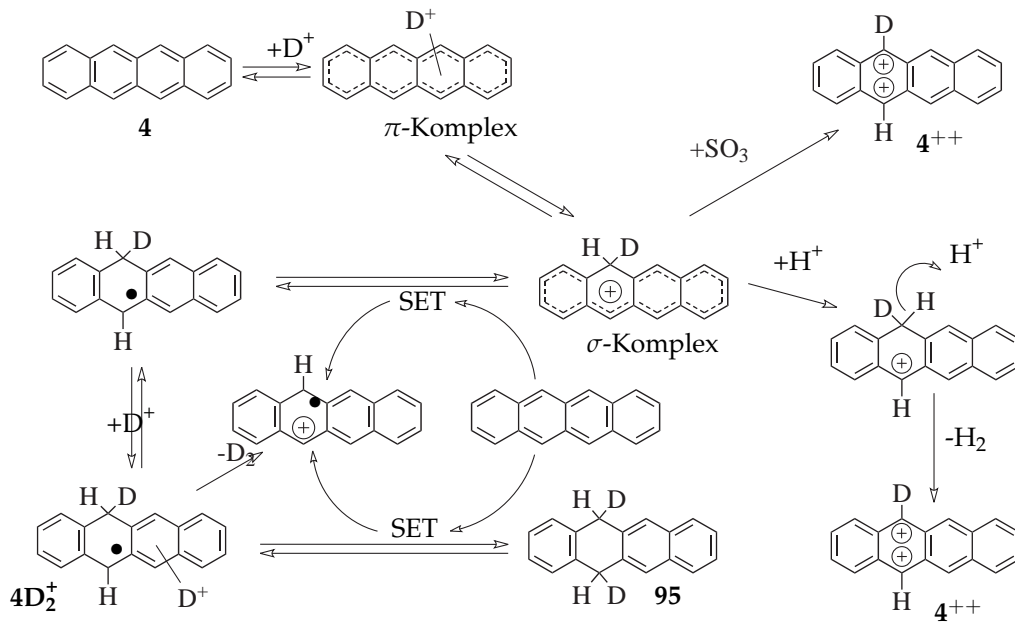
Schließlich konnten Erkenntnisse über den Bildungsmechanismus der Radikalkationen und Dikationen von Acenen gewonnen werden,

der in Anlehnung an Rathore *et al.* auf Seite 180 in Abbildung 5.13 am Beispiel des Tetracens (**4**) veranschaulicht ist. Das gesagte gilt in gleicher Weise für Pentacen (**5**), Hexacen (**6**) und 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen (**19**). Für die Oxidation des Acens zum Radikalkation $\text{Acen}^{\bullet+}$ sind die Acenium-Ionen (AcenH(D)^+) verantwortlich. Sie stellen in Verbindung mit Licht Oxidationsmittel, deren Oxidationspotential bislang noch nicht bestimmt werden konnte ist.

Der zunehmende Deuterierungsgrad, der in den ESR-Spektren der Radikalkationen von **4**, **5** und **6** beobachtet wurde, kann in folgender Weise erklärt werden:

1. Die Protonierung des Acens **4** unter Bildung der Aceniumionen ist reversibel.
2. Aus der Spezies 4D_2^+ kann nicht nur D_2 , sondern auch H-D oder H_2 abgespalten werden. Dies hat Tetracens-Radikalkationen von unterschiedlichem Deuterierungsgrad zur Folge.
3. Bei der Deuterierung von 4D^{\bullet} kann das Deuterium in verschiedenen Positionen eingebaut werden.

Der Mechanismus für die Bildung der Dikationen ist noch nicht endgültig bestimmt. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass ein anders Oxidationsmittel (als z.B. Acenium-Ionen) für die Bildung der Dikationen verantwortlich ist. Für zwei Oxidationsstufen werden stärkere Oxidationsmittel benötigt. Dafür spricht unter anderem die Beobachtung, dass die Oxidation von Pentacen in Trifluoressigsäure und Methansulfonsäure auf der Stufe des Radikalkations $5^{\bullet+}$ stehen bleibt. In beiden Fällen kann nur das Acenium, welches ein ausgezeichnetes Ein-Elektronen-Oxidationsmittel darstellt agieren. Erst bei Verwendung von Schwefelsäure kommen stärkere Oxidationsmittel wie SO_3



Schema 5.17 Vorschlag für den Bildungsmechanismus der Acen-Radikalkationen am Beispiel von Tetracen.

und extrem saure Protonen ins Spiel. Für den Bildungsmechanismus von Acen-Dikationen aus Acen-Dimeren werden vorläufig Protonen als Oxidationsmittel favorisiert, da diese Variante erklärt, weshalb sogar in verhältnismäßig schwachen Säuren wie Methansulfonsäure ausschließlich Dikationen entstehen. Weitere Untersuchungen stehen noch aus.

Abschließende Betrachtungen und Ausblick

Diese Arbeit setzte sich mit dem herausfordernden Thema der Untersuchung der Reaktivität (großer) Acene auseinander. Die kleineren Vertreter Tetracen (**4**) und Pentacen (**5**), die meist nur als Vergleichs- und Referenzsubstanzen dienten, sind kommerziell erhältlich. Die größeren wie Hexacen (**6**) und Heptacen (**7**) oder deren Vorläufer-substanzen sowie 2,3,19,10-Tetrafluorpentacen (**19**), für welches im Rahmen dieser Arbeit eine alternative Synthese entwickelt werden konnte, mussten erst aufwändig synthetisiert werden.

Ein besonderes Augenmerk lag auf Heptacen, für welches zwar bereits 1942 eine Synthese vorgestellt wurde, diese aber bereits neun Monate später hinsichtlich ihrer Machbarkeit in Zweifel gezogen wurde. Heptacen galt seither als hochreaktive, unter Normalbedingungen nicht handhabbare Verbindung, die erst 2006 in einer rigiden, stabilisierenden Polymermatrix und 2007 in kryogener Argonmatrix, also nicht Normalbedingungen, nachgewiesen werden konnte. Nach Erwärmen der Edelgamatrix war jedoch kein Heptacen mehr vorhanden.

Begleitend wurden auch historische Syntheserouten wie die von Clar^{24,25} oder Marschalk³¹ hinsichtlich ihrer Durchführbarkeit unter die Lupe genommen und die dabei erhaltenen Produkte mit modernen analytischen Methoden untersucht. Nicht alle historischen Synthesevorschriften brachten die dort angegebenen Produkte hervor. Allerdings erwies sich Clars, mittlerweile aus der Mode gekommene, Zinkstaubschmelze als durchaus effizientes Verfahren zur Reduktion von Acenchinonen. Die dabei entstehenden Dihydroacene konnten näher charakterisiert werden und stimmen mit den historischen Daten überein. Das von ihm publizierte Heptacen hat Clar jedoch aller Wahrscheinlichkeit nie gesehen.

Die Untersuchungen über die Reaktivität des Heptacens – welche bereits Teil meiner Diplomarbeit waren – wurden zunächst in Lösung durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass Heptacen nicht photochemisch in Lösung erzeugt werden kann. Unter Argonatmosphäre neigt es zur Dimerbildung, in Gegenwart von Sauerstoff bildet es Sauerstoffaddukte. Die beiden erhaltenen nahezu unlöslichen Diheptacene (**14a** und **14b**) konnten mittels Kernresonanz-, UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie unterschieden und größtenteils charakterisiert werden. Ein aussagekräftiges Massenspektrum fehlt jedoch nach wie vor.

Ebenfalls hilfreich bei der Charakterisierung der photochemisch erzeugten Diheptacene war es, sie über eine alternative Route herzustellen. Diese Alternative eröffnete sich beim Lesen der Dissertation von Treliant Fang aus dem Jahre 1986. Auf diese stieß ich leider erst Ende 2012. Fang beschreibt eine Möglichkeit Dihexacen (**99**) und Diheptacen (**14**) aus Hexacen- und Heptacenchinon (**26** und **27**) darzustellen. Die beschriebenen Synthesen funktionieren grundsätzlich,

jedoch waren die Acendimere immer durch Dihydroacene verunreinigt. Hier besteht noch klarer Optimierungsbedarf, zudem ist die Synthese von Dihexacen und Diheptacen nach Fang kostengünstiger, einfacher und weniger zeitintensiv als diejenige über die α -Diketone.

Von der Lösung führte die Studie über die Reaktivität der Acene **6**, **7** und **19** in organisches Glas bei 97 K. Diese wurden alle aus ihren α -Diketovorläufern erzeugt. Lange Belichtungszeiten führten zur Bildung von Aggregaten und schließlich zur Bildung von Dimeren. Wahrscheinlich sind 97 K nicht ausreichend kalt genug, um die Stabilität des organischen Glases während der Belichtungsphase zu gewährleisten, sodass die Teilchen diffundieren können.

Ein besonderer Aspekt, der betrachtet wurde, ist eine Auffälligkeit im UV/Vis-Spektrum des Heptacens: Die »rote Bande«, die unabhängig davon auftaucht in welchem Medium Heptacen erzeugt wird oder unter welchen Bedingungen, ob nun kryogene Edelgasmatrix, organisches Glas oder Polymermatrix. Trotz Variation von Temperatur, Lösungsmittel und Präparationsbedingungen konnte keine Lösung für das Problem gefunden werden.

Aus den EI-Massenspektren ging hervor, dass die Dimerisierung der Acene bei erhöhten Temperaturen reversibel ist. Dieser Vorgang wurde genutzt um für Matrixisolationsexperimente eine alternative Heptacenquelle zu verwenden. Heptacen muss nun nicht mehr photochemisch erzeugt werden. Es kann bequem aus seinen Dimeren bei Temperaturen jenseits 300 °C erzeugt und in Edelgas einkondensiert werden. Die Dimere **13** und **14** stehen somit als lagerfähige Quelle/Vorläufer für Hexacen und Heptacen zur Verfügung. Überraschender Weise scheint es zudem, dass Heptacen, welches auf Aluminiumfolie unter Matrixisolutions-Bedingungen aufgedampft wur-

de auch über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt. Auch Filme auf einem Saphirfenster indizieren, dass Heptacen wahrscheinlich bei Zimmertemperatur stabil ist. Dies widerspricht allem bisher über Heptacen Bekannte! Allerdings böte es auch bislang ungeahnte Möglichkeiten für die Weiterverwendung in der Oberflächenphysik und eventuell sogar in der organischen Elektronik, die zu Beginn dieser Arbeit völlig undenkbar waren.

Wie erwähnt, wurde gezeigt, dass Acene mit wachsender Größe ihres π -Systems zunehmend zum Dimerisieren neigen und ab Heptacen nicht in Form ihrer Monomere isolierbar sind. Gleichzeitig lassen sich Acene, mit zunehmender Größe leichter oxidieren, sprich in ihre Radikalkationen und Dikationen überführen. Für die Ein-Elektronen-Oxidation der Acene **4**, **5**, **6** und **19** in stark sauren Lösungen wie Schwefelsäure, Methansulfonsäure und Trifluoressigsäure zu ihren Radikalkationen konnten die protonierten Acene in Gegenwart von Licht verantwortlich gemacht werden. Des weiteren wurde ein reger Wasserstoff-Deuterium-Austausch bei den Radikalkationen beobachtet. Dieser kann aufgrund der vorliegenden Daten noch nicht vollständig erklärt werden. In rauchender Schwefelsäure bildeten alle untersuchten Acene Dikationen. Die Dikationen von **6** und **7** wurden zunächst aufgrund fehlender Verfügbarkeit der Stammverbindungen aus ihren Dimeren **13** und **14** durch Lösen in rauchender Schwefelsäure erzeugt. Prinzipiell wäre es auch denkbar, dass Dimere größerer Acene unter diesen Bedingungen ebenfalls Dikationen bilden. Interessant wäre es auch zu untersuchen ob noch stärker saure und oxidative Bedingungen wie »magische Säure« Acene beziehungsweise deren Dimere sogar zu Radikaltrikationen zu oxidieren vermögen.

Ebenfalls aufgrund mangelnder Verfügbarkeit größerer Acene als Hexacen wurden Dihydrodihydroxyacene als eine Alternative zur Erzeugung von Dikationen untersucht. Dihydrodihydroxypentacen, -hexacen und -heptacen (**77**, **86** und **87**) konnten erfolgreich synthetisiert werden. In stark sauren, nicht oxidierenden Lösungen wie konzentrierte Schwefelsäure und Methansulfonsäure werden **77**, **86** und **87** zunächst protoniert und bilden dann unter Wasserabspaltung die Dikationen 5^{++} , 6^{++} und 7^{++} . Die Möglichkeit zu größeren Acen-Dikationen besteht, sofern eine geeignete Synthese für Octacen- und Nonacenchinon gefunden werden kann. Die Chinone könnten dann mittels MPV-Reduktion bei hohen Temperaturen in die entsprechenden Dihydrodihydroxyacene umgewandelt werden.

Experimenteller Teil

7.1 Große Acene nach Clar und Marschalk

7.1.1 2,5-Bis(5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-carbonyl)terephthalsäure und 4,6-Bis(5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-carbonyl)terephthalsäure (67)

Versuch A – *ortho*-Carbonsäure

Es werden 6,60 g (30,3 mmol) Pyromellitsäureanhydrid (**100**) mit 10,5 mL (77,0 mmol) Tetralin, 9,5 mL (90,6 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan und 10,01 g (75,1 mmol) Aluminiumchlorid 4 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. In diesem Zeitraum bildet sich eine braune, sehr zähe Masse. Das verbleibende Aluminiumchlorid wird über drei Stunden mit Eis und 50 mL konzentrierter Salzsäure hydrolysiert und gerührt. Das salzsaure Gemisch wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen, wobei Tetrachlorethan und überschüssiges Tetralin ausgetrieben werden. Es wird abdekantiert, zurück bleibt eine gelbe, zähe, kaugummiartige, Masse. Diese wird mit 150 mL verdünnter Sodalösung versetzt und erneut einer Wasserdampfdestillation unterzogen.

Die erhaltene trüb gelbe Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag über eine P3-Fritte abfiltriert. Der Filtrerrückstand wird aus Eisessig umkristallisiert, unlösliche Verunreinigungen werden aus der heißen Lösung mittels eines Papierfilters abfiltriert. Der nach Abkühlen ausgefallene Kristallbrei wird am Ölpumpenvakuum getrocknet. Es konnten 1,96 g (4,3 mmol, 14%) 2,5-Bis-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-carbonyl)-terephthalsäure (**67a**) in Form eines kristallin anmutenden, hellbraunen Pulvers erhalten werden.

¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃: 1.74 (m, 11H), 2.76 (m, 11H), 7.19 (d, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.47 (s, 2H), 7.86 (s, 2H); ¹³C{¹H}-NMR 101 MHz, CDCl₃: 22.4, 22.5, 28.8, 29.1, 126.7, 128.8, 129.4, 129.7, 133.4, 133.9, 137.3, 142.3, 143.4, 165.9, 194.9; **FAB-MS, neg.** Quadrupol, DEA, *m/z* (Int. %): 392(73) [M-2COOCH]⁻, 481(100) [M-H]⁻, 482(58) [M]⁻.

Versuch B – *ortho*- und *meta*- Carbonsäure

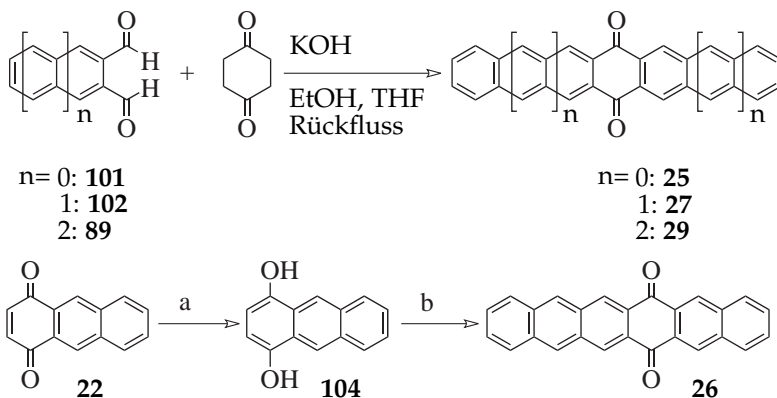
Unter Inertatmosphäre werden 6,60 g (30,3 mmol) Pyromellitsäureanhydrid **100** mit 10,5 mL (77,0 mmol) Tetralin, 9,5 mL Tetrachlorethan und 10,01 g Aluminiumchlorid 4 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene schwarzbraune, zähe Masse wird mit 60 mL konzentrierter Salzsäure über Nacht, unter heftigem Rühren hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wird in Aceton aufgenommen, in einen großen Kolben überführt und das Aceton abdestilliert. Überschüssiges Tetrachlorethan und Tetralin wird mittels Wasserdampfdestillation ausgetrieben. Der salzsaure Überstand wird abdekantiert. Der verbleibende braune Feststoff wird mit 250 mL halbgesättigter Na₂CO₃-Lösung versetzt und erneut einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Es wird erneut mit 150 mL konzentrierter Salzsäure angesäuert. Dabei fällt ein schwarzer Feststoff aus, der abfiltriert, getrocknet und

schließlich aus Eisessig umkristallisiert wird, wobei ein zäher brauner Feststoff erhalten wird. (**67b**)

7.1.2 Reduktion von **67b** nach Clar²⁵

Der in Versuch 7.1.1 erhaltene meist braune zähe Feststoff **67b** wird nach durchgeführter Wasserdampfdestillation nicht weiter aufgearbeitet. Stattdessen wird der saure Überstand abdekantiert und durch Zugabe von 50 mL einer 20%-igen NaOH-Lösung alkalisch gemacht. Dann wird nach Zugabe von 10 g Zinkstaub und einem Spatel Kupfersulfat drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann werden weitere 4 g Zinkstaub zugegeben und über Nacht weiter unter Rückfluss erhitzt. Der Zinkschlamm wird über eine P4-Fritte abfiltriert und mit siedendem Wasser gewaschen. Die Dicarbonsäure wird nun durch ansäuern des Filtrates mit konz. HCl-Lösung (37%) ausgefällt. Die dabei entstandene zähe gelbe Masse wird aus Eisessig umkristallisiert und bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Es entsteht ein leicht gelbbrauner Feststoff, der nach 5 Wochen nahezu farblos ist. Es handelt sich dabei um das Lacton **71** und nicht um **32** wie von Clar beschrieben. **¹H-NMR** 400 MHz, DMSO-*d*₆: 1.66–1.72 (m, 18H), 2.64–2.69 (m, 15H), 6.69 (s, 2H) 6..73 (s, 2H), 6.75 (m,2H) 6.90–7.12 (m, 10H), 7.27–7.47 (div. m, 2H), 7.85–7.93 (diverse s, 1H), 8.32–8.37 (div. s, 1H); **¹³C{¹H}-NMR** 101 MHz, DMSO-*d*₆: 22.4, 22.5, 22.7, 28.4, 28.5, 28.6, 28.7, 28.8, 82.1, 82.3, 118.6, 120.3, 122.5, 124.0, 124.1, 124.5, 126.9, 126.1, 127.2, 127.9, 129.1, 129.6, 132.9, 133.2, 137.4, 138.0, 182, 155.5, 168.3, 168.5; **FAB-MS**, neg. Quadrupol, DEA, *m/z* (Int. %): 449(100) [M-H]⁻; **EI-MS** Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %): 131(85) [M-C₁₀H₁₁]⁺ 405(8) [M-CO₂H]⁺ 450(45)[M]⁺; **IR** KBr, cm⁻¹: 1778 (5-ring Lacton).

7.2 Synthese der Chinone höherer Acene



Schema 7.1 Syntheseroute der Acenchinone **25**, **26**, **27** und **29**.^{22,138,149}

Reaktionsbedingungen: a.) Na_2SO_4 , Dioxan, H_2O ; b.) **102**, NaOH , EtOH/THF , Reflux 1h.

7.2.1 Synthese von 6,13-Pentacenchinon (**25**)

Über eine Diels-Alder-Reaktion von *p*-Benzochinon mit *o*-Xylylen
Zwischenstufe nach Miller *et al.*²¹⁸

4,631 g (11 mmol) $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabromo-*o*-xylyl (**103**) werden in 17 mL DMF unter N_2 -Atmosphäre gelöst und 0,541 g (5 mmol) *p*-Benzochinon zugegeben. Nach Zugabe von 4,125 g NaI wird über Nacht bei 120°C gerührt. Nach Abkühlen wird abgesaugt, und der Filterrückstand zunächst mit 10%-iger NaOH -Lösung, dann mit Wasser und letztendlich mit 50 mL kaltem Ethanol gewaschen. Nach Trocknen verbleiben 509 mg (1,65 mmol, 33%) 6,13-Pentacenchinon (**25**) als feines, leicht bräunliches Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 7.71 (m, 4H), 8.13 (m, 4H), 8.95 (s, 4H).

Über Aldolkondensation von Phthaldialdehyd mit Cyclohexan-1,4-dion nach Ried und Anthöfer²²

Zu 200 mL siedendem Ethanol werden drei Lösungen – eine aus 3 g (27 mmol) Cyclohexan-1,4-dion in 250 mL Ethanol, eine bestehend aus 6,7 g (50 mmol) Phthaldialdehyd (**101**) in 250 mL Ethanol und eine aus 0,3 g KOH in 1 mL H_2O und 50 mL Ethanol – parallel über 4 Stunden gleichmäßig zu getropft. Nach Abkühlen der Lösung lässt man den Feststoff absitzen und dekantiert dann ab. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen und abzentrifugiert. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Der feste Rückstand wird über 48 h im Soxhlett-Extraktor mit Ethanol abs. von seinen Verunreinigungen befreit. Es verbleiben 5,3 g (17,2 mmol, 64 %) 6,13-Pentacenchinon (**25**) als leicht gelb-braunes, feines Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 7.71 (m, 4H), 8.13 (m, 4H), 8.95 (s, 4H);

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, D_2SO_4 : 8.15 (m, 4H), 8.36 (m, 4H), 9.43 (s, 4H);

UV/Vis (chemH_2SO_4 (doppelt protoniertes **25**), nm: 350, 577, 627.

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^{22,138}

7.2.2 Synthese des 7,16-Heptacenchinons (**27**)

In einem Dreihalskolben mit drei Tropftrichtern werden 55 mL Ethanol vorgelegt. Unter Rückfluss werden, so langsam wie möglich, parallel drei Lösungen zugetropft: 1,0 g (5,44 mmol) Naphthalin-2,3-dialdehyd in 19 mL THF, 0,33 g (2,97 mmol) Cyclohexan-1,4-dion in 19 mL THF, sowie 0,19 g (3,30 mmol) KOH in 0,2 mL H_2O und 10 mL Ethanol. Nach erfolgter Zugabe wird 1 h unter Rückfluss gerührt. An-

schließlich wird das Reaktionsgemisch zentrifugiert und der Überstand abgehoben. Der Rückstand wird zwei weitere Male mit Wasser/Ethanol 50:50 gewaschen, zentrifugiert und der Überstand abgehoben. Nach Waschen mit Ethanol wird am Ölpumpenvakuum getrocknet. Es verbleiben 0,87 g, (2,12 mmol, 39 %) eines gelb bis gelborangen Feststoffs **27**.

¹H-NMR 400 MHz, D₂SO₄: 7.75 (m, 4H), 8.10 (m, 4H), 8.84 (s, 4H), 9.53 (s, 4H); EI-MS Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %): ; UV/Vis (*o*-Dichlorbenzol, nm: 349, 382, 461; UV/Vis H₂SO₄ (doppelt protoniertes **27**), nm: 411, 729, 808.

Die Daten stimmen mit den in der Literatur überein.^{138,149}

7.2.3 Synthese des 8,19-Nonacenchinons (**29**)

In einem Dreihalskolben mit drei Tropftrichtern werden 5 mL Ethanol vorgelegt. Unter Rückfluss werden, so langsam wie möglich, parallel drei Lösungen zugetropft: 132 mg (0,59 mmol) Anthracen-2,3-dialdehyd in 20 mL THF, 33 mg (0,30 mmol) Cyclohexan-1,4-dion in 5 mL THF, sowie 19 mg (0,33 mmol) KOH in 0,1 mL H₂O und 5 mL Ethanol. Nach erfolgter Zugabe wird 1 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zentrifugiert und der Überstand abgehoben. Der Rückstand wird zwei weitere Male mit Wasser/Ethanol 50:50 gewaschen, zentrifugiert und der Überstand abgehoben. Nach Waschen mit Ethanol wird am Ölpumpenvakuum getrocknet. Es verbleibt **29** in Form eines purpurnen bis dunkelroten Feststoffes, der sich als nahezu unlöslich in sämtlichen organischen Lösemitteln erweist.

EI-MS Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %), 350°C: 508(2) [M]⁺.; UV/Vis (*o*-Dichlorbenzol, nm: 469, 510, 554; UV/Vis H₂SO₄ (doppelt proto-

niertes **29**), nm: 409, 801, 886, 1011.

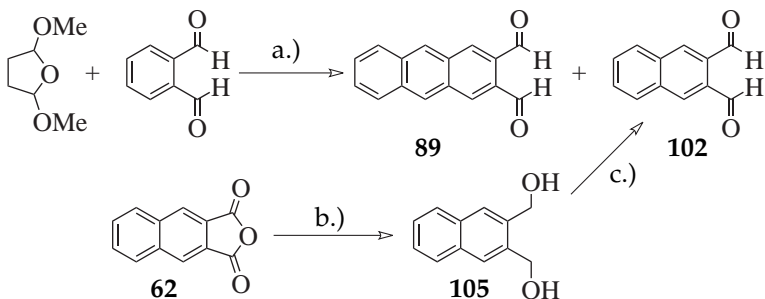
Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.¹³⁸

7.2.4 Aldolkondensation von **102** und **104** zu **6,15-Hexacenchinon (26)**

Unter N₂-Atmosphäre werden 200 mL Ethanol abs. vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Nun werden drei Lösungen – eine Lösung von 229 mg (1,24 mmol) Dialdehyd **102** in 19 mL THF, eine Lösung aus 260 mg (1,24 mmol) des Dihydroxyanthracens **104** in 19 mL THF und eine Lösung aus 270 mg (4,81 mmol) KOH in 0,25 mL Wasser und 15 mL Ethanol – alle parallel über 30 Minuten hinweg langsam zutropft. Nach vollständiger Zugabe wird langsam abgekühlt, die resultierende Suspension zentrifugiert und der Feststoff wird zunächst mit Ethanol/Wasser (50:50), dann mit Ethanol gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet. Es verbleiben 185 mg (0,52 mmol, 42%) **6,15-Hexacenchinon (26)** als orangebraunes feines Pulver.

¹H-NMR 400 MHz, CDBr₃: 7.63 (m, 2H), 7.75 (m, 2H), 8.13 (m, 2H), 8.18 (m, 2H), 8.78 (s, 2H), 8.95 (s, 2H), 9.15 (s, 2H); ¹H-NMR 400 MHz, D₂SO₄: 7.99 (m, 2H), 8.12 (m, 2H), 8.30–8.35 (m, 4H), 9.04 (s, 2H), 9.42 (s, 2H), 9.74 (s, 2H); UV/Vis doppelt protoniertes **26** (H₂SO₄, nm: 381, 690, 759; EI-MS Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %): 137(7), 150(22), 302(25) [M-2(CO)]⁺, 330(28) [M-CO]⁺, 358(100) [M]⁺.

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^{121,138}



Schema 7.2 Synthese von Naphthalin-2,3-dialdehyd (**102**) und Anthracen-2,3-dialdehyd (**89**). Reaktionsbedingungen: a.) Essigsäure, H₂O, Piperidin; b.) LiAlH₄, THF, 0 °C, c.) Oxalylchlorid, DCM, DMSO, Et₃N.

7.2.5 Synthese von Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (**62**)²¹⁹

2,52 g (5,92 mmol) $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol (**103**), 0,87 g (0,87 mol) Maleinsäureanhydrid und 2,51 g (16,7 mmol) NaI werden in 25 mL trockenem DMF unter Inertatmosphäre 4,5 Stunden auf 70 °C erwärmt. Anschließend wird auf Eis gegossen und das überschüssige Iod mit gesättigter Na₂SO₃-Lösung reduziert. Es wird abfiltriert und der verbleibende Feststoff mit 50 mL kaltem Aceton gewaschen. Zurück bleiben 581 mg (2,93 mmol, 50%) Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (**62**).

¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃: 7.82 (m, 2H), 8.15 (m, 2H), 8.55 (s, 2H);
¹³C{¹H}-NMR 101 MHz, CDCl₃: 126.3, 128.3, 130.91, 130.95, 136.5, 163.4.

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²¹⁹

7.2.6 Synthese von 1,4-Dihydroxyanthracen (104) nach Payne *et al.*¹²¹

Zu einer Mischung aus 10,6 mL (13,4 mmol) gesättigter Na₂S₂O₄-Lösung und 43 mL Dioxan werden unter Rühren 500 mg (2,55 mmol) 1,4-Anthrachinon zugegeben. Die zu Beginn farblose, trübe Lösung verfärbt sich zunehmend braun, zusätzlich fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Nach zwei Stunden Rühren bei Zimmertemperatur ist die Lösung klar und dunkelgrün. Dieser wird nun 80 mL DCM zugesetzt, mit Wasser gegengewaschen und anschließend die organische Phase bis zur Trockene eingeeengt. Zurück bleibt ein grüner Feststoff: 290 mg (1,38 mmol, 54 %) 1,4-Dihydroxyanthracen (104)

¹H-NMR 400 MHz, DMSO-d₆: 6.62 (s, 2H), 7.46 (m, 2H), 8.08 (m, 2H), 8.67 (s, 2H), 9.55 (s, 2H).

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²¹⁹

7.2.7 Naphthalin-2,3-diyldimethanol (105)²²⁰

Eine Suspension aus 50 mL Tetrahydrofuran und 2,08 g (55 mmol) Lithiumalanat wird unter Inertatmosphäre auf 0 °C gekühlt. Es werden 5 g (25,2 mmol) Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (62) unter Rühren hinzugegeben und anschließend zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das überschüssige LiAlH₄ wird vorsichtig zunächst mit Wasser, dann mit 3 N HCl-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und nacheinander mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 3,84 g (19,4 mmol, 77%) des Produkts Naphthalin-2,3-diyldimethanol 105 als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, DMSO- d_6 : 4.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.51$ Hz, 4H), 5.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.51$ Hz, 4H), 7.46 (m, 2H), 7.87 (m, 2H), 7.88 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 101 MHz, DMSO- d_6 : 60.6, 124.9, 125.5, 127.3, 132.0, 138.1; EI-MS Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 170(100) $[\text{M-H}_2\text{O}]^+$, 188(37) $[\text{M}]^+$. Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²²⁰

7.2.8 Swern-Oxidation von Naphthalin-2,3-diyldimethanol (105) zu Naphthalin-2,3-dialdehyd (102)²²¹

Unter Inertbedingungen werden 2,6 mL (30,2 mmol) Oxalylchlorid in 46 mL trockenem DCM bei -80°C vorgelegt. Hierzu wird eine Lösung aus 5,6 mL (78,7 mmol) DMSO abs. und 13,2 mL abs. DCM langsam unter heftigem Rühren zugetropft. Nach 10 min wird eine Lösung aus 2,08 g (11,8 mmol) Naphthalin-2,3-diyldimethanol (105), 18,5 mL THF und 6,8 mL (95,6 mmol) absolutem DMSO tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Suspension eine Stunde bei -80°C gerührt. Dann werden 17,2 mL Triethylamin zugepft und das Reaktionsgemisch langsam, über Nacht auf Zimmertemperatur erwärmt. Es wird mit H_2O hydrolysiert, in einen Scheidetrichter überführt, die organische Phase abgetrennt und dann die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und am Ölpumpenvakuum vom Lösemittel befreit. Es verbleiben 2,01 g (10,9 mmol, 99%) Naphthalin-2,3-dialdehyd (102) als grauer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, DMSO- d_6 : 7.82 (m, 2H), 8.25 (m, 2H), 8.60 (s, 2H), 10.53 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 101 MHz, DMSO- d_6 : 129.7, 130.0, 132.8, 133.5, 133.9, 193.1.

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²²¹

7.2.9 Anthracen-2,3-dicarboxaldehyd (**89**)²²²

Eine Mischung aus 1,5 mL Essigsäure, 1,5 mL Wasser, 2 Tropfen Piperidin, 2 g (15 mmol) *ortho*-Phthalaldehyd und 4 g (30 mmol) 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran wird 24 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird filtriert und dann der feste Rückstand erst mit 10%-iger Salzsäure, dann mit Wasser, dann mit Methanol und schließlich mit Diethylether gewaschen. Der rote Rückstand wird anschließend am Ölpumpenvakuum fraktioniert sublimiert.

Bei ca. 120 °C wird ein orangefarbenes Pulver aus *o*-Phthalaldehyd, Naphthalin-2,3-dialdehyd (**102**) mit Spuren **89** in Form kleiner orangefarbener Kristalle erhalten. Durch Säulenchromatographie kann **102** von überschüssigen Edukten befreit werden. Dazu wird es mittels einer 1:9-Mischung Toluol/DCM über Kieselgel chromatographiert. Es verbleiben 129 mg (0,701 mmol; 5%) Naphthalin-2,3-dialdehyd (Lit.: 26%).²²²

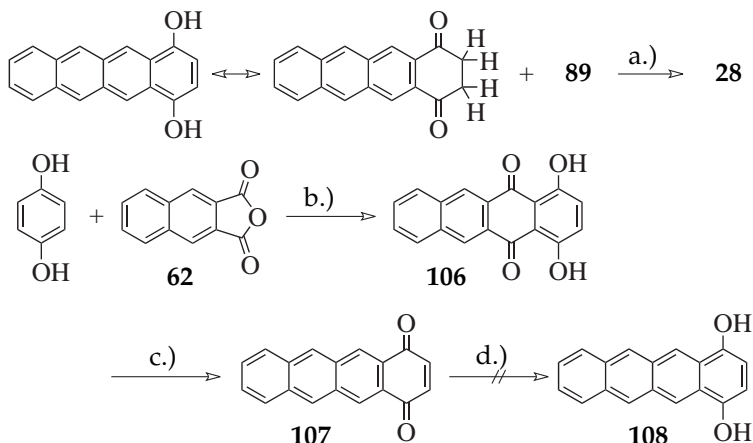
Die Sublimation bei 180 °C liefert dunkelrote Kristalle. Dabei handelt es sich um 142 mg (0,607 mmol ; 4%) Anthracen-2,3-dicarboxaldehyd (**89**) (Lit.: 7%).²²²

102: ¹H-NMR 400 MHz, DMSO-d₆: 7.82 (m, 2H), 8.25 (m, 2H), 8.60 (s, 2H), 10.53 (s, 2H).

89: ¹H-NMR 400 MHz, CDBr₃: 7.67 (m, 2H) , 8.13 (m, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.69 (s, 2H), 10.66 (s, 2H); ¹H-NMR 400 MHz, DMSO-d₆: 7,71 (m, 2H), 8,24 (m, 2H), 8,78 (s, 2H), 8,94 (s, 2H); ¹³C{¹H}-NMR 101 MHz, CDBr₃: 128.7, 129.5, 130.4, 131.5, 132.6, 134.4, 137.3, 193.3; EI-MS Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %): 88 [M-(CHO)₂]²⁺, 176 [M-(CHO)₂]⁺, 176 [M-(CO)CHO]⁺, 206 88 [M-CO]⁺, 234 [M]⁺.

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²²²

7.2.10 Synthesestrategie für das 7,18-Octacenchinon (28)



Schema 7.3 Oben: Fangs Syntheseroute für den Aufbau des 7,18-Octacenchinon **28**.¹³⁸ Unten: Aufbau von 1,4-Tetracenchinon (**107**) nach Patney²¹⁹ mit anschließender Reduktion zu 1,4-Dihydroxytetracen (**108**) analog **22** Abschnitt 7.2.6 Seite 205 nach Anthony *et al.*¹²¹ Reaktionsbedingungen: a.) KOH, EtOH/THF, Reflux 1h; b.) AlCl₃, NaCl; c.) NaBH₄, EtOH; d.) Na₂SO₄, Pyridin, H₂O.

7.2.11 Synthese von 1,4-Dihydroxy-5,12-tetracenchinon (**106**)²¹⁹

Zu einer Schmelze aus 1,3 g NaCl und 6,5 g AlCl₃ bei 180 °C werden unter N₂-Strom eine Mischung aus 1,3 g (6,56 mmol) Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (**62**) und 0,9 g (8,17 mmol) 1,4-Dihydrobenzoquinon in kleinen Portionen zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird 3 Stunden auf 220 °C erwärmt, dabei verwandelt sich das

Gemisch in eine zähe schwarze Masse. Nach Abkühlen wird mit 10%iger HCl-Lösung hydrolysiert, der dabei anfallende Rückstand wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und langsam getrocknet. Es verbleiben 1,01 g (3,48 mmol, 53%) Chinizarin (**106**) als orangefarbenes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 7.33 (s, 2H), 7.74 (m, 2H), 8.13 (m, 2H), 8.90 (s, 2H).

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²¹⁹

7.2.12 Versuch der Reduktion von 1,4-Dihydroxy-5,12-tetracenchinon (**106**)²¹⁹

Mit NaBH_4 zu 1,4-Tetracenchinon (**107**) nach Patney *et al.*²¹⁹

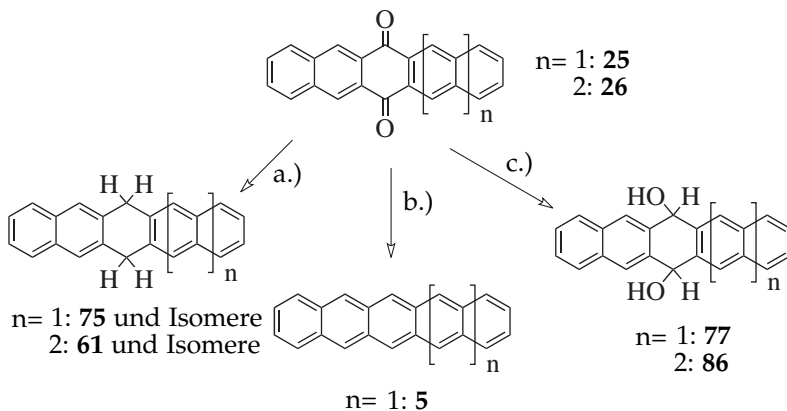
Es werden 510 mg (1,76 mmol) Chinizarin (**106**) in 25 mL absolutem Ethanol suspendiert und nach Zugabe von 400 mg (94 mmol) NaBH_4 45 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 3 N Salzsäure hydrolysiert. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, mit reichlich Wasser neutral gewaschen und anschließend getrocknet. Neben Signalen des Edukts sind folgende neue Signale im NMR-Spektrum zu sehen. $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 7.62 (m), 8.09 (m), 8.68 (s), 8.84 (s).

Die beschriebene Prozedur wurde wiederholt. Das nun erhaltene Produkt ist in Chloroform schlecht löslich. Im NMR-Spektrum ist zwar kein Chinizarin mehr erkennbar, jedoch ist ein weiteres Reaktionsprodukt neben dem gewünschten entstanden. Die Substanzen lassen sich nicht chromatographisch trennen.

Mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zum 1,4-Dihydroxytetracen

500 mg (1,72 mmol) **106**, 7,5 mL Pyridin und 7,5 mL H_2O werden suspendiert und 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Dann werden unter Stickstoffstrom 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zugegeben und über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen werden 50 mL Wasser zugegeben, abfiltriert und der Filtrerrückstand getrocknet. Man erhält das Edukt **106** zurück. Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf vier Tage ist laut NMR-Spektrum ein Umsatz von etwa 30% zu sehen. Die Substanzen lassen sich aufgrund ihrer Ähnlichkeit nicht chromatographisch trennen. Neue Signale im $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 7.51 (m), 8.15 (m), 9.06 (s).

7.3 Reduktion der Acenchinone



Schema 7.4 Reduktion der Acene **5** und **6**. Reaktionsbedingungen: a.) Zn, ZnCl_2 , NaCl; b.) Al, HgCl_2 , CBr_4 , Cyclohexanol; c.) NaBH_4 , THF.

7.3.1 Reduktion von 6,13-Pentacenchinon (25) mit NaBH_4 analog Kobayashi *et al.*⁷⁸

Versuch A

Unter Stickstoffatmosphäre werden 200 mg (0,65 mmol) 6,13-Pentacenchinon (25) in 5 mL Methanol suspendiert und in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 98,2 mg (2,6 mmol) NaBH_4 hinzugegeben, das Eisbad entfernt und zum Anspringen der Reaktion der Kolben mit der Hand erwärmt. Der Start war durch eine spürbare Erwärmung des Reaktionskolbens erkennbar. Es wird wieder auf 0 °C abgekühlt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Das Eisbad wird entfernt und eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Die resultierende Suspension wird mit Wasser versetzt um überschüssiges Natriumborant zu hydrolysieren, der Feststoff wird abfiltriert und erst mit 20 mL Wasser, dann mit 100 mL Chloroform gewaschen. Der feste Rückstand wird am Vakuum getrocknet. Es verbleiben 147,5 mg eines weißen Pulvers mit leichter Braunfärbung. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte noch Verunreinigung durch etwa 5 % an 6,13-Pentacenchinon (25).

Versuch B

Um den Umsetzungsgrad zu erhöhen, wurde das in Versuch A (Abschnitt 7.3.1) erhaltene Gemisch (147,5 mg) mit 7,2 mg NaBH_4 unter den gleichen Bedingungen wie oben umgesetzt. Zusätzlich wurden nach Ablauf der Stunde nochmals weitere 7,2 mg (0,19 mmol) NaBH_4 hinzugegeben und 4 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach analoger Aufarbeitung verbleiben 66 mg (0,21 mmol, 33 %) 6,13-Dihydroxy-6,13-dihydropentacen 77. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt keine

Nebenprodukte.

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, DMSO- d_6 : 5.81 (m, 2H), 6.64 (m, 2H), 7.48 (m, 4H), 7.96 (m, 4H) 8.12 (s, 4H).

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.⁷⁸

7.3.2 Reduktion von 6,15-Hexacenchinon (26) mit NaBH_4 analog Kobayashi *et al.*⁷⁸

Unter Inertatmosphäre werden 85 mg (0,24 mmol) 6,15-Hexacenchinon (26) in 5 mL Methanol suspendiert und in einem Ölbad auf 35 °C erwärmt. Dann werden 36,3 mg (0,96 mmol) NaBH_4 hinzugegeben und die Temperatur für zwei weitere Stunden unter Rühren gehalten. Die resultierende Suspension wird hydrolysiert, abfiltriert und der Filtrerrückstand erst mit 20 mL Wasser, dann mit 100 mL Chloroform gewaschen. Der feste Rückstand wird am Vakuum getrocknet, zurück bleiben 57 mg eines orangebraunen Pulvers. Obwohl das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sauberes 6,15-Dihydroxy-6,15-dihydrohexacen 86 vermuten lässt zeigt das EI-Massenspektrum noch deutliche Anteile 6,15-Hexacenchinon (26).

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, DMSO- d_6 : 5.89 (s, 2H), 6.69 (s, 2H), 7.48 (m, 4H), 7.97 (m 2H), 8.08 (m, 2H), 8.14 (s, 2H), 8.26 (s, 2H), 8.61 (s, 2H);
EI-MS Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 164(46) $[\text{M}-(\text{OH})_2]^+$, 328(100) $[\text{M}-(\text{OH})_2]^{2+}$, 362(13) $[\text{M}]^+$, 151(32) $[\text{M}_{\text{Chinon}}-2\text{CO}]^{2+}$, 302(22) $[\text{M}_{\text{Chinon}}-2\text{CO}]^+$, 330(30) $[\text{M}_{\text{Chinon}}-\text{CO}]^+$, 358(55) $[\text{M}_{\text{Chinon}}]^+$.

$^{13}\text{C-NMR}$ Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

7.3.3 Reduktion von 7,16-Heptacenchinon (27) mit NaBH_4 analog Kobayashi *et al.*⁷⁸

Versuch A

Unter Inertatmosphäre werden 25 mg (0,06 mmol) 7,16-Heptacenchinon (27) in 5 mL Methanol suspendiert und in einem Ölbad auf 45 °C erwärmt. Dann werden 11 mg (0,29 mmol) NaBH_4 hinzugegeben und die Temperatur für zwei weitere Stunden unter Rühren gehalten. Die resultierende Suspension wird hydrolysiert, mit Methanol versetzt und zentrifugiert. Die flüssige Phase wird abgehoben. Der Vorgang wird drei weitere Male wiederholt. Der feste Rückstand wird am Vakuum getrocknet. Es verbleiben 9 mg eines rotbraunen Pulvers. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes in DMSO-d_6 zeigt keine Signale. Farbe und Löslichkeit führen zu der Annahme, dass es sich nicht um das gewünschte 7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen handelt.

Versuch B

Unter Inertatmosphäre werden 25 mg (0,06 mmol) 7,16-Heptacenchinon (27) in 5 mL Cyclohexanol suspendiert und in einem Ölbad auf 45 °C erwärmt. Es werden 11 mg (0,29 mmol) NaBH_4 hinzugegeben und das Gemisch über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende dunkelrote Suspension wird hydrolysiert und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird zur Trockene eingengt, der Rückstand in dieser Phase zeigt keine Signale im ^1H -NMR-Spektrum obwohl er sich in DMSO-d_6 löst. Die verbleibende wässrige Suspension wird mit Methanol versetzt und zentrifugiert. Die flüssige Phase wird abgehoben. Der Vorgang wird wiederholt und der feste Rückstand anschließend am Vakuum getrocknet. Der braune Rückstand

wurde massenspektrometrisch vermessen: Er zeigt sowohl 7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen (**87**) als auch das Chinon **27**.

EI-MS Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 189(43) $[M-2(OH)]^{2+}$, 378(55) $[M-2(OH)]^+$, 395(8) $[M-OH]^+$, 410(5) $[M]^+$, 204(24) $[M_{Chinon}]^{2+}$, 352(22) $[M_{Chinon}-2(CO)]^+$, 380(100) $[M_{Chinon}-(CO)]^+$, 408(85) $[M_{Chinon}]^+$. ^{13}C -NMR-Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

7.3.4 Reduktion von 7,16-Heptacenchinon mit $HgCl_2$ und Aluminium in Cyclohexanol

5 mL entgastes Cyclohexanol werden unter Argonatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden 4,5 mg (1 mmol) $HgCl_2$ und 190 mg (7,1 mmol) Aluminiumfolie (mittels Schleifpapier 600er Körnung aufgeraut) zugegeben und auf 120 °C erwärmt. Dann werden weitere 8,4 mg (1,9 mmol) $HgCl_2$ zugegeben und auf 160 °C erhitzt bis das Aluminium vollständig gelöst ist. Darauf werden 195 mg (0,48 mmol) 7,16-Heptacenchinon brockenweise (**27**) zugegeben und 60 Minuten auf 160 °C und danach weitere 30 Minuten auf 180 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 60 °C wird eine Lösung aus 1 mL konz. HCl in 50 mL Ethanol zugegeben. Es wird zentrifugiert und die überstehende Lösung abgehoben. Anschließend wird je dreimal mit Ethanol gewaschen, zentrifugiert und letztendlich der Überstand abgehoben und verworfen. Das Produkt wird getrocknet. Es verbleiben 82 mg (0,19 mmol, 39 %) 7,16-Dihydroxy-7,16-dihydroheptacen (**87**) als gebrochen weißer, leicht gelblichgrüner Feststoff. Diesmal zeigt das Massenspektrum keine Hinweise auf 7,16-Heptacenchinon. Das Lösen in konzentrierter Schwefelsäure färbt zunächst gelblich, dann grün und führt zum Heptacendikation.

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, DMSO-d_6 (extrem schlecht löslich): 5.86 (m, 2H), 6.73 (2s, 2H), 7.48 (m, 4H), 8.07 (m, 4H) 8.27 (s, 4H), 8.61 (s, 4H); $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, D_2SO_4 : 7.90, 8.16, 8.93, 9.27, 9.33. **EI-MS** Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 189(100) $[\text{M}-2(\text{OH})]^{2+}$, 378(45) $[\text{M}-2(\text{OH})]^+$, 394(10) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 380(60) $[\text{Dihydroheptaceny}]^+$. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

7.3.5 Reduktion von 6,13-Pentacenchinon mit HgCl_2 , Al, CBr_4 in Cyclohexanol^{119,120}

Zunächst werden 250 mg (9,3 mmol) Aufolie mit Schleifpapier mit 600er Körnung aufgeraut. Diese wird dann zusammen mit 30,8 mg (9,1 mmol) CBr_4 , und 6,2 mg (1,4 mmol) HgCl_2 , in 7 mL Cyclooctanol langsam auf zunächst 70 °C erwärmt bis ein Lösen/Suspendieren des Aluminiums beobachtet werden kann. Dann wird weiter langsam auf 200 °C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, bis das Aluminium vollständig aufgelöst ist. Es werden 308 mg (1 mmol) 6,13-Pentacenchinon (**25**) auf einmal zugegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich sofort purpur bis dunkelviolett. Es wird 4 Stunden bei 200 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 50 °C wird mit 3 N salzsaurer Ethanollösung unter heftigem Rühren hydrolysiert. Es wird zentrifugiert und der ethanolische Überstand abdekantiert. Es wird einmal mit Wasser und dreimal mit Ethanol gewaschen. Zentrifugieren ist hier dem Filtrieren gegenüber vorzuziehen. Nach trocknen verbleiben 221 mg eines blauen Pulvers. Laut UV/Vis- und Massenspektrum handelt es sich um Pentacen, welches noch ca. 3–4% an 6,13-Pentacenchinon (**25**) enthält.

EI-MS Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 125(10) $[\text{Naphthalinyl}]^+$, 139

(24) $[M^{2+}]$, 278(100) $[M]^+$, 252(8) $[M_{\text{Chinon-2CO}}]^+$, 280(8) $[M_{\text{Chinon-CO}}]^+$, 308(8) $[M_{\text{Chinon}}]^+$; UV/Vis (Benzol, nm: 301, 328, 345, 499, 533, 577, 289, 378, 402.

^{13}C -NMR-Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

7.3.6 Reduktion von 6,15-Hexacenchinon mit HgCl_2 , Al, CBr_4 in Cyclohexanol nach Fang¹³⁸

Versuch A – Zum Hexacendimer

Unter Stickstoffatmosphäre werden 5 mg (20 μmol) HgCl_2 , 50 mg (1,85 mmol) Aluminiumfolie (aufgeraut mit Schleifpapier der 600er Körnung) und 50 mg (0,15 mmol) CBr_4 in 5 mL Cyclohexanol suspendiert und langsam erhitzt bis bei ca. 120 °C ein Lösungsvorgang eintritt. Es werden 50 mg (0,14 mmol) 6,15-Hexacenchinon (**26**) hinzugegeben und das Gemisch 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der nun dunkelgrünen Suspension wurde eine Probe entnommen und ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Dies zeigt das Vorhandensein von Anthracen-typischen Absorptionsbanden die auf ein Hexacendimer Rückschließen lassen. Nach Abkühlen auf ca. 60 °C wird eine Lösung aus 1 mL konzentrierter Salzsäure in 50 mL Ethanol zugegeben, zentrifugiert und die überstehende Lösung abgehoben. Der Rückstand wird erneut mit Ethanol aufgenommen, zentrifugiert und der Überstand verworfen. Das zurückbleibende, gebrochen weiße, leicht grüne Pulver wird erneut mit Ethanol gewaschen und anschließend getrocknet. Es bleiben 18 mg eines nahezu farblosen, leicht bräunlichen Pulvers zurück. Dieses wurde in 20 mL siedendem Xylol gelöst, wobei eine klare, grün gefärbte Lösung entsteht, welche heiß abfil-

triert wird. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt, ein leicht gelblicher Feststoff bleibt zurück, bei dem es sich um eine Mischung aus Hexacendimeren **13** und Dihydrohexacen **61** handelt.

¹H-NMR 400 MHz, CDBr₃: 4.29 (s), 5.21 (s, 2H), 7.12 (m, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.42 (m), 7.46 (s, 2H), 7.47 (m, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.76 (m), 7.81 (m, 2H), 7.93 (s), 7.96(m), 8.07 (s, 2H), 8.31 (s), 8.35(s); **EI-MS** Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %): 164(65) [Hexaceny]⁺⁺, 165(36), 328(75) [Hexaceny]⁺, 329(85) [Hexaceny+H]⁺, 330(100) [Hexaceny+2H]⁺, 302(5) [M_{Chinon}-2CO]⁺, 358(8) [M_{Chinon}]⁺; **UV/Vis** (Benzol, nm: 301, 328, 345, 499, 533, 577, 289, 378, 402.

Bei dem Filtrerrückstand handelte es sich laut **¹H-NMR**-Spektrum um das *anti*-Dihexacen **13a**:¹³⁸

¹H-NMR 400 MHz, CDBr₃: 5.21 (s, 2H), 7.12 (m, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.46 (s, 2H), 7.47 (m, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.81 (m, 2H), 8.07 (s, 2H); **¹H/¹H-COSY-NMR** 400 MHz, CDBr₃: 7.12 × 7.57, 7.32 × 7.46, 7.62 × 8.08 (schwach, ⁴J-Kopplung); **UV/Vis** Benzol, nm: 317, 331, 348, 366, 386; (schwach 424, 450, 481).

Die ethanolische Waschlösung zeigt nach Einengen folgendes **UV/Vis**-Spektrum in Benzol (nm): 323, 342, 360, 379, 414, 446, 476.

¹³C-NMR-Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

Versuch B – Zu Hexacen

In einem 25 mL-Zweihalschlenkkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden 100 mg (3,71mmol) zerkleinerte Aluminiumfolie (mit Schleifpapier mit 600er Körnung aufgeraut), 100 mg (0,30 mmol) CBr₄ und 10 mg (0,37 mmol) HgCl₂ vorgelegt. Nach Zugabe von 12 mL Cyclohexanol wird 20 Minuten evakuiert und schließlich mit Stick-

stoff geflutet. Es wird auf 90 °C erwärmt. Es setzt die Lösung der Reagenzien ein. Nach vollständigem Auflösen des Aluminiums wird 30 Minuten auf 180 °C erhitzt. Anschließend werden 90 mg (0,25 mmol) 6,15-Hexacenchinon (**26**) zugegeben und weitere 2 h unter gleichen Bedingungen erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst auf 80 °C abgekühlt und eine Lösung aus 3 N HCl in Ethanol zu getropft. Es wird zentrifugiert und der Überstand abgehoben. Der Feststoff wird zunächst mit einer kalten Lösung aus 3 N HCl in Ethanol und dann dreimal mit Ethanol gewaschen. Der Feststoff wird über Nacht, unter Lichtausschluss an Luft und anschließend am Ölpumpenvakuum getrocknet. Während der Sublimation am Ölpumpenvakuum bei 240 °C wird ein dunkelgrüner Feststoff, der sich als Hexacen (**6**) entpuppt, erhalten.

EI-MS Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 164(65) [M]²⁺, 328(100) [M]⁺; **IR** KBr, cm⁻¹: 3044, 1305, 907, 734; **¹H-NMR** 400 MHz, D₂SO₄: 7.98 (m, 4H), 8.18 (m, 4H), 8.92 (s, 3H), 9.23 (s, 3,5H).

¹³C-NMR-Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

7.3.7 Reduktion von 7,16-Heptacenchinon mit HgCl₂, Al, CBr₄ in Cyclooctanol analog Fang¹³⁸

In einem 50-mL-Schlenkkolben (am besten mit NS29-Schliff) werden unter Argon 200 mg (7,4 mmol) Alufolie (aufgeraut mit 600er Schleifpapier), 16 mg (48 μmol) CBr₄ und 16,7 mg (62 μmol) HgCl₂ in 16 mL Cyclooctanol suspendiert und langsam auf 120 °C erwärmt. Sobald alle Reagenzien gelöst sind wird das Ölbad, je nach Qualität des Ölbad, auf 205–225 °C erwärmt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann werden auf einmal 400 mg (0,98 mmol) 7,16-

Heptacenchinon (**27**) zugegeben, meist ist dabei ein Knistern zu hören. Nach 90 Minuten wird langsam abgekühlt, bis die Reaktion nur noch handwarm ist. Es wird mit salzsaurem Ethanol (20 mL konz. HCl pro Liter) hydrolysiert, in Falcon[®] Tubes überführt und bei 6000 U/min für 5 Minuten zentrifugiert. Die flüssige Phase wird abgehoben und der feste Rückstand dreimal mit Wasser und dann dreimal mit Ethanol gewaschen. Nach Trocknen am Ölpumpenvakuum verbleiben 107 mg eines dunkel orangefarbenen bis manchmal roten Produktes. Die Ausbeuten bewegen sich üblicherweise zwischen 20 und 30 %.

UV/Vis 1,2-Dichlorbenzol, nm: 389, 370, 351 nm (Anthracen-typische Bande); 484, 453, 424, 404 (Tetracen-typische Bande); **¹³C-NMR** CP-MAS 50 MHz, f_{rot} 10 kHz: 34.7, 56.9, 128.1, 131.9, 140.6; **¹H-NMR** 400 MHz, CDBr₃: 4.35 (s, 4H), 7.41 (m, 4H), 7.93–7.99 (m, 4H + s, 4H), 8.36 (s, 4H); 5.30 (s), 7.25 (m), 7.64 (s), 7.74 (m), 8.05; 5.25 (m, AA'BB'), 7.13 (m), 7.22 (m), 7.26 (m), 7.31 (m), 7.48 (m), 7.52 (s), 7.64 (s), 7.66 (s), 7.68 (s), 7.71 (m), 7.81 (m), 7.83 (m), 8.05 (s), 8.10 (s), 8.28 (s), 8.4 (s); **¹H/¹H-COSY-NMR** 400 MHz, CDBr₃: 7.41 × 7.96, 7.25 × 7.74, 7.13 × 7.48, 7.22 × 7.71, 7.31 × 7.81, 7.26 × 7.83; **¹H-NMR** 400 MHz, DM-SO-d₆: 4.37 (s), 5.49 (s), 7.30 (m), 7.47 (m), 7.83 (m), 7.84 (s), 8.06 (m), 8.09 (s), 8.24 (s), 8.53(s); **EI-MS** Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 189(80) [Heptacen]²⁺, 378(95) [Heptacen]⁺, 380(100) [Heptacen+2H]⁺.

¹³C-NMR-Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur gut überein.¹³⁸

Extraktion der Dihydroheptacene aus der MPV-Reduktion

10 mg des oben erhaltenen Reaktionsgemisches werden in 25 mL entgastem 2-Methylnaphthalin unter Stickstoffstrom gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Man lässt über Nacht im Ölbad auskühlen. Dabei fällt ein roter Niederschlag aus. Das überschüssige Methylnaphthalin wird abgehoben und der Rückstand dreimal mit trockenem Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. Das UV/Vis- und NMR-Spektrum indiziert die Dihydroheptacene **66a** und **66b** (vgl. Clar und Marschalk^{21,32}).

EI-MS Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 126(25), 189(45), 190(100) $[M]^{++}$ 380(10) $[M]^+$, 382(20) $[M+2H]^+$.

7,16-Dihydroheptacen (66a): $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlor-ethan- d_2 : 4.35 (s, 4H), 7.45 (m, 4H), 7.96–8.01 (m, 4H + s, 4H), 8.39 (s, 4H); $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDBr_3 : 4.35 (s, 4H), 7.41 (m, 4H), 7.93–7.99 (m, 4H + s, 4H), 8.36 (s, 4H); **UV/Vis** 1,2,4-Trichlorbenzol, nm: 330, 347, 364, 385.

6,17-Dihydroheptacen (66b): $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlor-ethan- d_2 : 4.30 (s), 7.40 (m), 7.81–7.84 (s + m), 7.96 (m), 8.62 (s), 8.65 (s); **UV/Vis** 1,2,4-Trichlorbenzol, nm: 409, 424, 452, 482.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden. Die Behandlung des Produktes mit Maleinsäureanhydrid in siedendem 2-Methylnaphthalin unter Stickstoffstrom führt zum verschwinden der Tetracenbanden welche das 6,17-Dihydroheptacen (**66b**) indizieren. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^{21,32}

7.3.8 Zinkstaubschmelze von 6,13-Pentacenchinon (25) analog Clar^{17,145}

Es werden 100 mg (1,5 mmol) Zinkpulver, 100 mg (0,73 mmol) ZnCl_2 , 1 g (17,2 mmol) NaCl miteinander verrieben und unter Stickstoffstrom in einem 5-mL-Schlenk-Rohr zunächst langsam auf 200°C erwärmt, bis das Gemisch flüssig wird. Dann werden 100 mg (0,33 mmol) fein verpulvertes 6,13-Pentacenchinon (25) zugegeben und zügig in einem Wood'schen-Metallbad für 5 Minuten auf 300°C erwärmt. Die Heizquelle wird entfernt und das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Es wird in Wasser aufgenommen und das überschüssige Zink durch Zugabe konzentrierter Salzsäure hydrolysiert. Der organische Rückstand wird zunächst mit Wasser, dann mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, dann erneut mit reichlich Wasser und zuletzt mit Methanol gewaschen. Das schwach rosa farbene Produkt wird am Ölpumpenvakuum getrocknet. Es handelt sich laut $^1\text{H-NMR}$ dabei um ein Gemisch aus 6,13-Dihydropentacen (4.25 ppm; 90%), 5,14-Dihydropentacen (4.13 ppm; 6%) und 5,7,12,14-Tetrahydropentacen (3.92 ppm; 3%).

EI-MS Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): **UV/Vis** Chloroform, nm: 345, 362, 382, 410, 452(schwach).²¹

6,13-Dihydropentacen:^{147,148} $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 4.25 (s, 4H), 7.42 (m, 4H), 7.79+7.80 (m, 4H + s, 4H); $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, C_6D_6 : 3.89 (s, 4H), 7.33 (m, 4H), 7.55 (s, 4H), 7.71 (m, 4H);

5,14-Dihydropentacen und **5,7,12,14-Tetrahydropentacen:**^{146,148}
 $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 3.92 (s), 4.13 (s), 7.20–7.64 (diverse m), 7.88–8.08 (diverse s), 8.35 (s), 8.97 (s); $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, C_6D_6 : 3.71 (s), 3.81 (s), 4.05 (s), 7.20–7.38 (m), 7.45 (s), 7.60–7.64, 7.88 (m), 8.24 (s),

9.24 (s).

^{13}C -NMR-Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

Die Daten der Dihydropentacene sind in guter Übereinstimmung mit denen in der Literatur.^{147,148,223}

7.3.9 Zinkstaubschmelze von 6,15-Hexacenchinon (26) analog Clar^{23,24,145}

Es werden 100 mg (1,5 mmol) Zinkpulver, 100 mg (0,73 mmol) ZnCl_2 , 1 g (17,2 mmol) NaCl miteinander verrieben und unter Stickstoffstrom in einem 5-mL-Schlenk-Rohr zunächst langsam auf 200°C erwärmt, bis das Gemisch flüssig wird. Dann werden 50 mg (0,14 mmol) fein verpulvertes 6,15-Hexacenchinon (**109**) zugegeben und zügig in einem Wood'schen-Metallbad für 5 Minuten auf 300°C erwärmt. Die Heizquelle wird entfernt und das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Es wird in Wasser aufgenommen und das überschüssige Zink durch Zugabe konzentrierter Salzsäure hydrolysiert und im Ultraschallbad behandelt. Der organische Rückstand wird zunächst mit Wasser, dann mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, dann erneut mit reichlich Wasser und zuletzt mit Methanol gewaschen. Das leicht orangefarbene Produkt wird am Ölpumpenvakuum getrocknet. Es handelt sich laut ^1H -NMR in C_6D_6 dabei um ein Gemisch aus: 6,15-Dihydrohexacen (3.94 ppm; 60%) und ca. 20–30% an Di- und Tetrahydrohexacenen, (3.63, 3.72, 3.82, 3.84, 4.12 ppm) die aufgrund fehlender Vergleichsdaten nicht zweifelsfrei identifiziert werden können.

EI-MS Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): **UV/Vis** Chloroform, nm: 328, 343, 362, 382, 427, 447, 478 (Schulter) .

6,15-Dihydrohexacen: $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, C_6D_6 : 3.89 (s, 4H), 7.28 (m, 2H), 7.33 (m, 2H), 7.55 (s, 2H), 7.71–7.73 (m + s, 4H), 7.89 (m, 2H), 8.26 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden.

Die erhaltenen Daten sind, soweit vorhanden, in guter Übereinstimmung mit denen in der Literatur.²¹

7.3.10 Zinkstaubschmelze von 7,16-Heptacenchinon (27) analog Clar¹⁴⁵

Es werden 100 mg (1,5 mmol) Zinkpulver, 100 mg (0,73 mmol) ZnCl_2 , 1 g (8,6 mmol) NaCl miteinander verrieben und unter Stickstoffstrom in einem 5 mL Schlenk-Rohr zunächst langsam auf 200°C erwärmt, bis das Gemisch flüssig wird. Dann werden 50 mg (0,12 mmol) fein gepulvertes 7,16-Heptacenchinon (27) zugegeben und zügig in einem Wood'schen-Metallbad für 5 Minuten auf 300°C erwärmt. Die Heizquelle wird entfernt und das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Es wird in Wasser aufgenommen und das überschüssige Zink durch Zugabe konzentrierter Salzsäure hydrolysiert. Der organische Rückstand wird zunächst mit Wasser, dann mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, dann erneut mit reichlich Wasser und zuletzt mit Methanol gewaschen. Das graubraune Produkt wird am Ölpumpenvakuum getrocknet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstandes in D_2SO_4 weist unter anderem Signale des Heptacendikations auf.

Heptacendikation 7^{++} :

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, D_2SO_4 : 7.82 (m), 8.08 (m), 8.84 (s), 9.18 (m), 9.24 (m).

Weitere Signale: 7.77 (m), 8.77, 9.03, 9.29, 9.46 (s), 9.53 (s).

Die Signale bei 9.18 und 9.24 ppm werden aufgrund ihrer Breite als Multipletts angegeben.

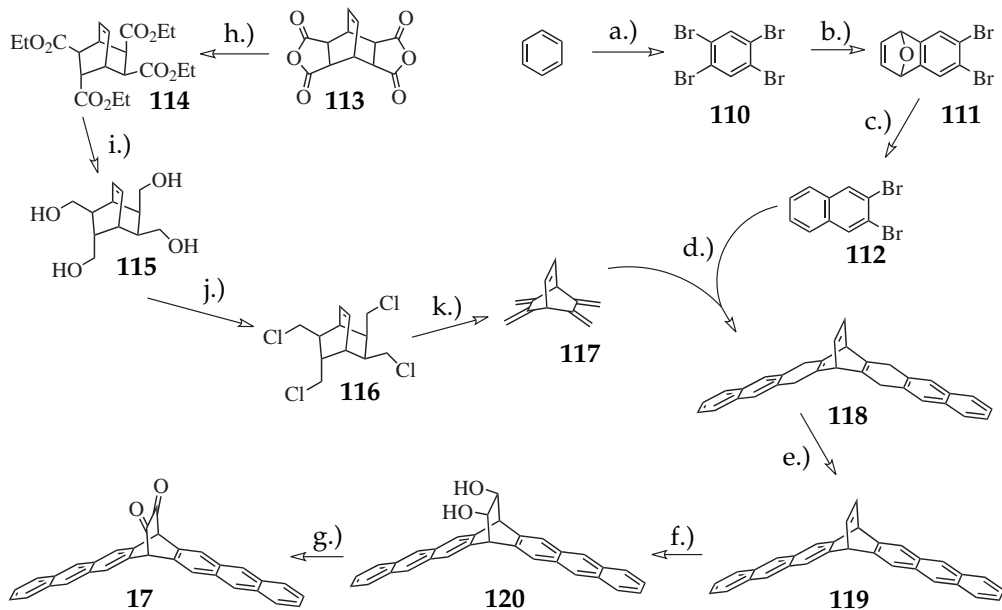
7.4 Aufbau der Heptacen-Photovorstufe

7.4.1 Synthese von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (110)¹⁴¹

Aus 1,4-Dibrombenzol (121)

2,2 g (39 mmol) Eisenpulver werden in 40 mL Brom gelöst und 15 Minuten bei Zimmertemperatur unter Verwendung eines möglichst großen Rührfisches gerührt. Dann werden 50 g (212 mmol) 1,4-Dibrombenzol (**121**) in 200 mL Chloroform gelöst und vorsichtig zur Brom-Eisenbromid-Lösung zugegeben. Das Gemisch wird 48 Stunden bei gelindem Sieden erhitzt. Das Produkt fällt mit fortschreitender Reaktionszeit zunehmend aus. Das Reaktionsgemisch wird im Eisbad abgekühlt und unter heftigem Rühren portionsweise mit insgesamt 200 mL 20%-iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung versetzt. Sobald es zu kochen aufhört wird, unter weiterem heftigem Rühren, vorsichtig auf weitere 1000 mL 20%-ige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegossen. Das Gemisch wird über eine P3-Fritte abfiltriert und zuerst mit 100 mL Wasser dann mit 100 mL Methanol nachgewaschen. Der Filtrerrückstand, der noch braune Verunreinigungen enthält, wird aufbewahrt, das Filtrat wird in einen Scheidetrichter überführt, die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und bis zur Trockene eingengt. Es verbleibt ein leicht bräunlicher Rückstand. Dieser wird mit dem zuvor aufbewahrten Filtrerrückstand vereint und über eine P3-Fritte mit reichlich (ca. 2–3 Liter!) Dichlormethan extrahiert. ^a Die Waschlösung wird vollständig zur Trockene eingengt. Es verbleiben 76,1 g (193 mmol, 91%) 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**110**).

^aIst das Produkt bereits weiß, muss dieser Schritt nicht durchgeführt werden



Schema 7.5 Syntheseroute der Heptacenphotovorstufe 17.^{28,140,224,225} Reaktionsbedingungen: a.) Br₂, Eisen, Chloroform; b.) *n*-Butyllithium, -23 °C, 3h, Hexan, Toluol; c.) TiCl₄, Zink, THF; d.) *n*-Butyllithium, -50°C, 3h; e.) Chloranil, Toluol, Reflux; f.) OsO₄, NMO, Aceton, H₂O; g.) TEMPO, NaOCl, KBr, NaHCO₃, DCM, H₂O; h.) 1. TsOH, Molsieb 4 Å, EtOH, Reflux; 2. K₂CO₃, EtOH i.) LiAlH₄, THF, Reflux 96h; j.) SOCl₂, Pyridin; k.) KO^tBu, THF, Reflux.

Aus Benzol (1)

In einem 250 mL Rundkolben werden zu 40 mL Brom vorsichtig, unter Eisbadkühlung und langsamem Rühren, 390 mg (7 mmol) Eisenpulver zugegeben und anschließend weitere 15 Minuten gerührt. Das Eisbad wird entfernt und auf den Rundkolben ein mindestens 300 mm langer Intensivkühler aufgesetzt, über den dann zügig 5 mL (56,3 mmol) Benzol zugegeben werden. Sobald das Benzol die FeBr_3 - Br_2 -Lösung erreicht, fängt diese an zu kochen. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Aufgrund der starken HBr-Entwicklung und der Bromdämpfe empfiehlt sich die Verwendung zweier Gaswaschflaschen die mit Eis beziehungsweise mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gefüllt sind. Das überschüssige Brom wird nun langsam mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung reduziert. Diese wird langsam über den Kühler mittels Pasteurpipette zugeben – wobei das Gemisch zu kochen beginnt! Das warme Gemisch wird nun auf 1,5 L gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegossen und anschließend gerührt bis die Lösung die Brom typische orange Farbe verloren hat. Das ausgefallene Produkt **110** wird über eine Fritte abfiltriert. Der Filterkuchen wird in einen Erlenmeyerkolben überführt und mit gesättigter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung 30–60 Minuten im Ultraschallbad behandelt um die Bromeschlüsse im Feststoff zu verringern. Dann wird erneut abgesaugt und der Filterrückstand in Chloroform aufgenommen und letztendlich am Rotationsverdampfer bei 60 °C^b zur Trockene eingengt. Zurück bleiben 18,07 g (45,9 mmol, 83 %) 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**110**) als farbloser Feststoff.

^bBrom und Chloroform lösen sich gut ineinander und besitzen einen ähnlichen Siedepunkt

EI-MS Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 179(15), 234(21) [M-2Br]⁺, 313 (51) [M-Br]⁺, 394(100) [M]⁺; **Schmelzpunkt**: 180 °C–181 °C;

¹H-NMR 400 MHz,

CDCl₃: 7.86 (s, 2H); ¹³C{¹H}-NMR 101 MHz, CDCl₃: 124.4, 137.3.

7.4.2 Synthese von 6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxy-naphthalin (**111**)²²⁵

In einem inertisierten Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter werden unter N₂-Atmosphäre 12,5 g (31,75 mmol) 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**110**) und 15 mL Furan in 300 mL trockenem Toluol gelöst. 32,5 mmol *n*-Butyllithium (entspricht 20,5 mL einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung in Hexan) wird in weiteren 100 mL Hexan verdünnt und bei Temperaturen zwischen –20 °C und –30 °C über 60 Minuten zutropft. Anschließend wird noch weitere drei Stunden^c bei diesen Temperaturen gerührt und das Gemisch danach langsam, über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 5 mL Methanol wird dreimal mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösemittel werden am Rotationsverdampfer entfernt. Der meist ölige Rückstand wird durch Zugabe von 100 mL Hexan ausgefällt und anschließend 15–60 Minuten im Ultraschallbad behandelt, bis sich der ausgefallene Feststoff entfärbt. Dieser wird abfiltriert und getrocknet. Es verbleiben 6,10 g (20,2 mmol, 63 %) leicht bräunlich gelbes 6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (**111**), die direkt weiter verarbeitet werden können. ¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃: 5.67 (s, 2H), 7.00 (s, 2H), 7.48 (s, 2H);

^cSollte das Zutropfen länger bzw. kürzer dauern kann die anschließende Rührzeit angepasst werden. Insgesamt sollte die Reaktion 4 Stunden kalt sein.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 101 MHz, CDCl_3 : 81.8, 120.6, 125.5, 142.7, 150.2; **EIMS** Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 193(100), 275(25) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2]^+$, 301 (20) $[\text{M}]^+$; **Schmelzpunkt**: 123 °C–125 °C nach Umkristallisation aus MeOH.

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²²⁵

7.4.3 Synthese von 2,3-Dibromnaphthalin (112)

In einen inertisierten Dreihalskolben (besser 4-Halskolben) mit zwei aufgesetzten Tropftrichtern und Rückflusskühler wird unter N_2 -Atmosphäre und Eisbadkühlung zu 350 mL trockenem THF 16,4 mL (50 mmol) Titan-tetrachlorid (TiCl_4) zuge tropft. Die Lösung verfärbt sich während des Zutropfens gelb. Hierbei ist aufgrund der stark exothermen Lösungswärme und der Rauchentwicklung besonders **vorsichtig!!** zu verfahren. Nach vollständiger Zugabe des TiCl_4 wird der Tropftrichter entfernt, es werden 16,4 g (252 mmol) Zinkpulver zugegeben und anschließend das Gemisch 10 Minuten unter Rückfluss erhitzt (bis nichts Gelbes mehr an den Seitenwänden vorhanden ist). Nun sollte das Gemisch eine grau bis blaugrüne Farbe aufweisen. Sollte es eine andere Farbe annehmen, vor allem bei violetter Färbung, sollte nochmals von vorne begonnen werden! Es wird erneut auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung aus 12,20 g (40,4 mmol) 6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (111) in 200 mL trockenem THF über 90 Minuten zuge tropft und anschließend 20 Stunden am Rückfluss unter schwachem N_2 -Strom erhitzt. Nach Abkühlen wird auf 500 mL eiskalte 10 %-ige HCl gegossen und 20 Minuten unter H_2 -Entwicklung gerührt. Der dabei entstehende Schaum wird abgeschöpft und gesammelt. Bei schlechter Schaumbildung wird über eine P4-Fritte abfiltriert. Der Schaum/Filterrückstand wird nun in aus-

reichend Chloroform aufgenommen bis er vollständig gelöst ist, die organische Phase wird dreimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird entfernt und das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert. Es verbleiben 10,12 g (35,4 mmol, 88 %) 2,3-Dibromnaphthalin (**112**).

¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃: 7.51 (m, 2H), 7.72 (m, 2H), 8.14 (s, 2H); ¹³C{¹H}-NMR 101 MHz, CDCl₃: 121.9, 126.9, 127.2, 132.2, 133.0; EI-MS Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %): 126(70) [M-2Br]⁺, 207(20) [M-Br]⁺, 285(100) [M]⁺; **Schmelzpunkt**: 140 °C nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol.

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²²⁵

7.4.4 Synthese von all-*cis* -Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäureethylester (**114a**) und Isomerisierung zu all-*trans* **114b**

In einem trockenen Dreihalskolben mit aufgesetztem Soxhlett-Extractor, befüllt mit Molsieb 3 Å und aufgesetztem Rückflusskühler werden 515 mL absolutes Ethanol und 65 mL trockenes Toluol vorgelegt. Dazu werden 100 g (406 mmol) Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid (**113**) und 0,76 g (4,4 mmol) p-TsOH als Katalysator zugegeben. Das Gemisch wird 72 h am Rückfluss erhitzt, alle 24 h wird das Molsieb ausgewechselt. Nach Ende der Reaktion wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Es wird zweimal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Anschließend wird das Lösemittel vollständig entfernt. Zurück bleiben 125,5 g (316 mmol,

78 %) all-*cis* Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäureethylester (**114a**) als farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 1.21 (t, 12H), 3.03 (s, 4H), 4.02–4.11 (m, 8H), 6.28 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ 101 MHz, CDCl_3 : 14.5, 35.9, 47.0, 61.1, 131.0, 172.0; **FAB-MS** Quadrupol, Glycerin, m/z (Int. %): 323(48) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}]^+$, 351(100) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]^+$, 397(38) $[\text{M} + \text{H}]^+$ **EI-MS** Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 323(48) $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}]^+$, 351(100) $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}]^+$.

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²²⁴

Isomerisierung

125,5 g (316 mmol) Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäureethylester (**114a**) werden unter Stickstoffgegenstrom in 1000 mL lauwarmem Ethanol abs. gelöst. Anschließend werden 62,75 g (449 mmol) trockenes Kaliumcarbonat zugegeben und das Gemisch 48 Stunden am Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel weitestgehend befreit. Es verbleibt ein Isomerengemisch von **114a** und **114b** im Verhältnis von 20:80 meist als gelbliches Öl, welches innerhalb von 4–6 Wochen zum kristallisieren neigt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ 101 MHz, CDCl_3 : 14.6, 18.8, 35.8, 41.3, 45.7, 61.4, 133.5, 172.8.

7.4.5 Synthese von all-*trans* [2,3,5-Tris(hydroxymethyl)-6-bicyclo[2.2.2]oct-7-enyl]methanol (**115**)

Die Ausbeute dieses Schrittes hängt stark von der Reaktionsdauer ab. Nach 48 Stunden liegt die Ausbeute um 50 %, nach 60 Stunden

zwischen 60 und 70 % und nach 96 Stunden kann von einer vollständigen Umsetzung ausgegangen werden.

In einem Vierhalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflusskühler wird unter N₂-Atmosphäre 1200 mL trockenes THF vorgelegt. Dann werden vorsichtig unter N₂-Gegenstrom 25 g (0,66 mol) LiAlH₄ zugegeben. Zu der grauen Suspension werden 60 g (0,15 mol) des Isomerenmisches **114a/114b** gelöst in 200–250 mL trockenem THF bei Zimmertemperatur unter Rühren langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird 60 h (oder länger) am Rückfluss erhitzt, dann auf 0 °C herunter gekühlt und überschüssiges Lithiumalanat mit gesättigter Na₂SO₄-Lösung umgesetzt. **Achtung!** Hierbei tritt starke Gasentwicklung auf. Es wird zum Sieden erhitzt und die heiße Lösung über 100 g Kieselgel filtriert. Die feste Phase wird noch dreimal mit je 1000 mL siedendem Ethanol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden bis zur Trockene eingengt. Es verbleiben 23,3 g (0,105 mol, 70 %) an [2,3,5-Tris(hydroxymethyl)-6-bicyclo[2.2.2]oct-7-enyl]methanol (**115**).

¹H-NMR 400 MHz, D₂O: 1.19 (m, 2H), 1.48–1.54 (m, 2H), 2.63 (m, 2H), 3.25–3.36 (m, 4H), 3.59–3.67 (m, 4H), 6.38–6.40 (m, 2H); ¹³C{¹H}-NMR 101 MHz, D₂O: 32.5, 36.9, 43.3, 62.2, 65.9, 134.1.

Die Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²²⁴

7.4.6 Synthese von 2,3,5,6-Tetrakis(chloromethyl)bicyclo[2.2.2]oct-7-en (**116**)

In einer Mischung bestehend aus 17,5 mL Pyridin und 18,5 mL (563 mmol) SOCl₂ werden unter N₂-Atmosphäre 23,3 g (105 mmol) des Tetraalkohols **115** portionsweise gelöst. Nach vollständiger Zugabe

wird 60 Minuten bei 80 °C erhitzt, weitere 20 mL SOCl₂ werden zugegeben und 60 Minuten bei 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wird das Gemisch auf 200 mL Chloroform und 200 g Eis gegossen und weitere 15 Minuten gerührt, um überschüssiges Thionylchlorid zu hydrolysieren. Die wässrige Phase wird abgetrennt und einmal mit Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert, dann einmal mit 3 N HCl-Lösung, dreimal mit Wasser und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, und letztendlich über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird in 100 mL Methanol aufgenommen und 30 Minuten lang im kalten Ultraschallbad behandelt ^d. Nach Absitzen des Feststoffs wird über eine P4-Fritte abgesaugt und der Rückstand am Ölpumpenvakuum getrocknet. Es verbleiben 23,1 g 2,3,5,6-Tetrakis(chloromethyl)bicyclo[2.2.2]oct-7-en (**116**) als farbloser Feststoff.

¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃ : 1.50–1.55 (m, 2H), 1.69–1.75 (m, 2H), 2.97 (m, 2H), 3.26–3.78 (m, 8H), 6.34 (m, 2H); ¹³C{¹H}-NMR 101 MHz, CDCl₃ : 39.6, 45.3, 48.7, 133.8, EI-MS Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %): 215(98), 251(100), 265(37), 302(46).

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²²⁴

7.4.7 2,3,5,6-Tetramethylidenbicyclo[2.2.2]oct-7-en (**117**)

Zu einer Lösung aus 10 g (33,1 mmol) 2,3,5,6-Tetrakis(chloromethyl)bicyclo[2.2.2]oct-7-en (**116**) in 150 mL trockenem THF wird unter N₂-Atmosphäre 30 g (267 mmol) KO^tBu gegeben und 72 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird auf 500 g Eiswasser gegossen und 30

^dEventuell ist es sinnvoll Eis ins Ultraschallbad zu geben, damit es sich nicht erwärmt

Minuten im Ultraschallbad behandelt. Der Feststoff wird abfiltriert und erneut in 500 g Eiswasser aufgenommen. Es wird erneut abfiltriert und der Filtrerrückstand am Vakuum getrocknet.^e

Das trockene, leicht gelbliche Rohprodukt wird anschließend über neutralem Aluminiumoxid, welches mit 8 mL Wasser pro 100 g Al₂O₃ deaktiviert wird, mit Pentan säulenchromatographisch gereinigt. 10 cm Säulenlänge zeigen sich hier schon als ausreichend. Zurück bleiben 3,3 g (21,1 mmol, 64 %) 2,3,5,6-Tetramethylidenbicyclo[2.2.2]oct-7-en (**117**) als weißer Feststoff.

¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃: 3.85 (m, 2H), 4.94 (s, 4H), 5.24 (s, 4H), 6.36 (m, 2H); ¹³C{¹H}-NMR 101 MHz, CDCl₃: 53.3, 104.3, 132.5, 144.4; EI-MS Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %): 115(32), 141(100) [M-CH₃]⁺, 156(65) [M]⁺; **Schmelzpunkt**: 98 °C.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²²⁴

7.4.8 Synthese von 6,7,8,15,16,17-Hexahydro-7,16-ethenoheptacen (**118**) und 13,14-Bis(methylen)-1,4,5,12-tetrahydro-1,4-ethanotetracen (**122**)

Variante A

Zu einer Lösung aus 312 mg (2 mmol) 2,3,5,6-Tetramethylidenbicyclo[2.2.2]oct-7-en (**117**) und 1,2 g (4,2 mmol) 2,3-Dibromnaphthalin (**112**) in 75 mL trockenem Toluol werden unter N₂-Atmosphäre bei -60 °C langsam 3,6 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (entspricht 6 mmol *n*-BuLi), die mit weiteren 5 mL Hexan verdünnt wird,

^eAuf keinen Fall Methanol oder Ethanol zugeben um den Trockenvorgang zu beschleunigen! Dies führt zu einer feinen Suspension die selbst durch eine P4-Fritte durchgesaugt wird.

zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird 3 Stunden bei -60°C gerührt und anschließend über Nacht langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Das überschüssige Butyllithium wird mit 5 mL Methanol hydrolysiert. Die Lösemittel werden entfernt und der zurückbleibende Feststoff wird über Kieselgel säulenchromatographisch getrennt. Als Laufmittel wird DCM in Hexan verwendet, zunächst 2%vol dann 10%vol dann 20%vol dann 30%vol und zuletzt 50%vol. Zuerst werden die nicht umgesetzten Edukte eluiert, dann 189 mg (0,67 mmol, 34 % Ausbeute) des Mono-Addukts **122** und letztendlich 339 mg (0,81 mmol, 41 %) des Bis-Addukts **118**.

Variante B

Zu einer Lösung aus 1,56 g (10 mmol) 2,3,5,6-Tetramethylenbicyclo[2.2.2]oct-7-en (**117**) und 6,1 g (21 mmol) 2,3-Dibromnaphthalin **112** in 500 mL trockenem Toluol werden unter N_2 -Atmosphäre bei -50 bis -60°C langsam 18,75 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entspricht 30 mmol *n*-BuLi), möglichst langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird 3 h bei -50 bis -60°C gerührt und anschließend über Nacht langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Das überschüssige *n*-Butyllithium wird mit 5 mL Methanol hydrolysiert. Die Lösemittel werden vollständig entfernt. Es werden 500 mL Hexan zugegeben und 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Dabei gehen das nicht umgesetzte "Tetraen" **117**, 2,3-Dibromnaphthalin **112** und teilweise das Mono-Addukt **122** in Lösung. Das Bis-Addukt **118** ist in Hexan praktisch unlöslich. Der unlösliche Feststoff wird abfiltriert, in 500 mL Hexan aufgenommen und erneut im Ultraschallbad 30 Minuten lang behandelt. Es wird erneut abfiltriert und der Filterrückstand am Vakuum getrocknet. Zurück bleiben 3,1 g (7,6 mmol,

38 %) 6,7,8,15,16,17-Hexahydro-7,16-ethenoheptacen (**118**) die noch ca. 5 % an **122** enthalten.^f

13,14-Bis(methylen)-1,4,5,12-tetrahydro-1,4-ethanotetracen (Mono-Addukt): ¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃ : 3.74 (m, 4H), 4.02 (m, 2H), 4.89 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 6.52 (m, 2H), 7.36 (m, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.72 (m, 2H); EI-MS Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %): 228(55), 252(25), 267(35), 282(100) [J]⁺.

6,7,8,15,16,17-Hexahydro-7,16-ethenoheptacen (Bis-Addukt):

¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃ : 3.82 (m, 8H), 4.41 (m, 2H), 6.92 (m, 2H), 7.35 (m, 4H), 7.61 (s, 4H), 7.71 (m, 4H); EI-MS Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %): 178(20) [M - C₁₈H₁₄]⁺, 378(20) [M - 4H - C₂H₂]⁺, 382(80) [M - C₂H₂]⁺, 408(100) [M]⁺.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²⁸

7.4.9 7,16-Dihydro-7,16-ethenoheptacen (**119**)

Variante A

In einem Rundkolben werden unter N₂-Atmosphäre 1 g (2,45 mmol) **118** und 1,27 g (5,15 mmol) Chloranil in 100 mL trockenem Toluol gelöst und für 4 h am Rückfluss erhitzt. Es wird auf die Hälfte des Volumens eingengt, abgekühlt und abfiltriert. Der Filtrerrückstand wird mit kaltem Aceton gewaschen und anschließend getrocknet. Es verbleiben 730 mg (1,21 mmol, 73%) 7,16-Dihydro-7,16-ethenoheptacen (**119**) als farbloser Feststoff.

Wurde **118** im vorherigen Schritt nach Variante B dargestellt, empfiehlt es sich das Rohprodukt an dieser Stelle säulenchromatograph-

^fDiese Variante umgeht scheinbar die säulenchromatographische Trennung - verschiebt sie aber eigentlich nur auf die nächste Stufe.

isch aufzureinigen. **Wichtig!** Befindet sich noch vom "Mono-Addukt" 13,14-bis(methylen)-1,4,5,12-tetrahydro-1,4-ethanotetracen (**122**) im Produktgemisch, so muss an dieser Stelle **unbedingt** nochmals säulenchromatographisch gereinigt werden, bis kein **122** mehr vorhanden ist: 20%vol DCM in Hexan über Kieselgel.

¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃: 5.34 (m, 2H), 7.04 (m, 2H), 7.40 (m, 4H), 7.87 (s, 4H), 7.94 (m, 4H), 8.28 (m, 4H); EI-MS Quadrupol, 70 eV, *m/z* (Int. %): 201(15) [M - C₂H₂ - C₁₄H₈]⁺, 378(10) [M - C₂H₂]⁺, 403(70) [M-H]⁺, 404(100) [M]⁺

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²⁸

Variante B – unvollständige Reduktion

In einem Rundkolben werden unter N₂-Atmosphäre 400 mg (0,98 mmol) **118** und 506 mg (2,06 mmol) Chloranil in 50 mL trockenem Toluol gelöst und für 2 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird in DCM aufgenommen und mit 20%-iger NaOH-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird bis zur Trockene eingeeengt und einer Säulenchromatographie (DCM 20%vol in Hexan über Kieselgel) unterzogen. Es werden 200 mg (494 mmol) 7,16-Dihydro-7,16-ethenoheptacen (**119**) und 171 mg (421 mmol) 5,18,7,16-Tetrahydro-7,16-ethenoheptacen (**123**) erhalten.

119: ¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃: 5.43 (m, 2H), 7.04 (m, 2H), 7.40 (m, 4H), 7.87 (s, 4H), 7.94 (m, 4H), 8.28 (m, 4H).

123: ¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃: 4.61 (m, 2H), 5.10 (s, 2H), 5.31 (s, 2H), 6.69 (m, 2H), 7.42 (m, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.96 (m, 2H), 8.31 (s, 2H).

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²⁸

7.4.10 Synthese von 7,16-Dihydro-7,16-ethanoheptacen-19,20-diol (**120**)

Für diesen Syntheseschritt sollte kein 13,14-Bis(methylen)-1,4,5,12-tetrahydro-1,4-ethenotetracen (**122**) bzw. dessen in 5 und 12 Position dehydriertes Produkt mehr vorhanden sein, da diese die Reaktionszeit enorm verlängert. Das Osmiumtetroxid wird von **122** komplexiert. Zudem funktionieren Ansätze über 500 mg, vermutlich aufgrund mangelhafter Durchmischung nicht mehr ordentlich.

Zu einem Gemisch aus 200 mL Aceton und 3 mL Wasser werden 400 mg (3,4 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-Oxid Monohydrat und 0,5 mL einer 2,5 %-igen Lösung von OsO₄ in *tert*-Butanol zugegeben und 15 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt. Dann werden 334 mg (0,82 mmol) des Ethenoheptacens **119** in 100 mL Aceton suspendiert, zur Reaktionslösung zugegeben und 72 h bei Zimmertemperatur gerührt. Um die Reaktion zu stoppen werden 5 mL 10 %-ige Na₂S₂O₃-Lösung zugegeben und 20 Minuten gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit reichlich Aceton gewaschen. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt, der bräunliche Rückstand in 500 mL DCM aufgenommen und einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch einmal mit 200 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je einmal zunächst mit Wasser dann mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels verbleiben 234 mg (0,53 mmol, 65%) des Diols **120** als leicht brauner Feststoff der nicht weiter gereinigt wird, da im NMR-Spektrum auch keines der Edukte mehr zu sehen ist.

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 4.32 (m, 2H), 4.69 (m, 2H), 7.45 (m, 4H), 7.97 (m, 4H), 8.03 (s, 4H), 8.38 (m, 4H); $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, DMSO-d_6 : 4.14 (s, 2H), 4.87 (s, 2H), 7.46 (m, 4H), 7.99 (s, 2H), 8.03–8.06 (m+s, 6H), 8.50 (s, 4H); **EI-MS** Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 189(20) [Heptaceny] $^{++}$, 378(100) [Heptaceny] $^+$ entspricht $[\text{M-C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2]^+$, 438(4) $[\text{M}]^+$.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²⁸

7.4.11 7,16-Dihydro-7,16-ethanoheptacen-19,20-dion (17)

Für diesen Syntheseschritt wird der Abzug und die Umgebung verdunkelt, da das Produkt nur bedingt photostabil ist.

Variante Anelli-Oxidation¹⁴⁰

Eine Suspension aus 100 mg (0,23 mmol) Diol **120**, 110 mg (0,95 mmol) KBr, 155 mg (1,83 mmol) NaHCO₃ und 37 mg (0,24 mmol) TEMPO in 80 mL DCM und 12 mL H₂O wird in einem Eis-Kochsalzbad auf 0 °C abgekühlt. Dann wird 1 mL NaOCl-Lösung[§] mit 5 mL H₂O verdünnt, auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von zwei Minuten unter energischem Rühren zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Eisbad entfernt und anschließend weitere sieben Minuten gerührt. Es wird in einen Scheidetrichter überführt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige zweimal mit je 100 mL DCM möglichst rasch extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Es wird zunächst über Kieselgel mit DCM gesäult (Säulenlänge 15 cm - möglichst großen Säulendurchmesser verwenden! bei 100 mg empfehlen sich bereits 6 cm Durchmesser). Zurück bleiben 40 mg (92 μmol, 40 %) 7,16-Dihydro-7,16-ethanoheptacen-19,20-dion (**17**) als leuchtend gelber Feststoff. Für höhere Reinheit wird die Säulenchromatographie wiederholt.

[§]von ACROS, der Hersteller gibt "5% active chlorine" an

Variante Omura-Sharma-Swern-Oxidation²⁸

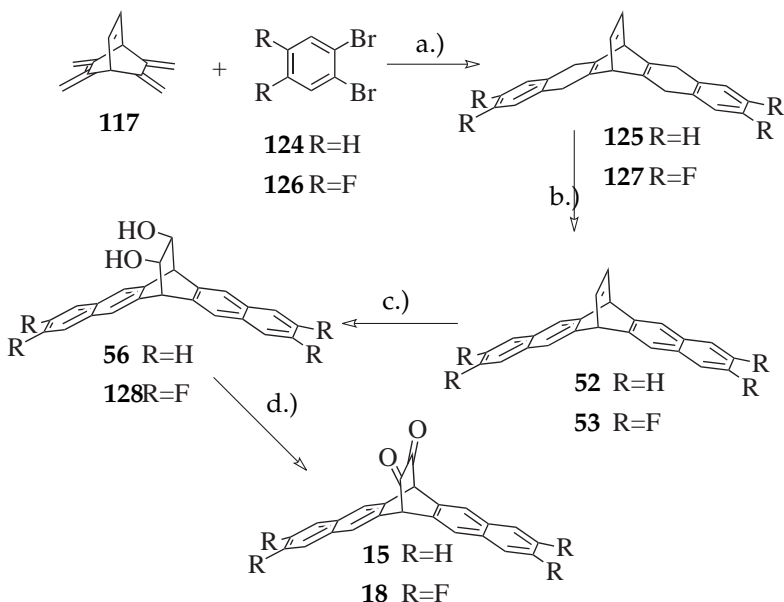
Zu einer Mischung aus 0,8 mL trockenem DMSO in 10 mL trockenem DCM wird bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter N_2 -Atmosphäre 0,8 mL Trifluoressigsäureanhydrid^h so langsam wie möglich zugetropft und nach vollständiger Zugabe 15 Minuten gerührt. Es werden 50 mg (0,11 mmol) 7,16-Dihydro-7,16-ethanoheptacen-19,20-diol (**120**) in 15 mL trockenem DCM und 0,8 mL trockenem DMSO gelöst, über 15 Minuten zuge- tropft und nach vollständiger Zugabe nochmals weitere 10 mL trockenes DCM. Das Gemisch wird dann 90 Minuten lang bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann werden 1,2 mL Et_3N zugetropft und das Gemisch langsam erwärmt. Sobald das Kältebad eine Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht hat wird dieses entfernt und dem Reaktionsgemisch 100 mL DCM zugefügt. Man überführt in einen Scheidetrichter und wäscht die organische Phase dreimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung und engt die organische Phase bis zur Trockene ein. Der verbleibende Rückstand wird über Kieselgel mit DCM (Säulenlänge 15 cm) säulenchromatographisch gereinigt. Zurück bleiben 6,0 mg (14 μmol , 16 %) 7,16-Dihydro-7,16-ethanoheptacen-19,20-dion (**17**) als leuchtend gelber Feststoff.

¹**H-NMR** 400 MHz, CDCl_3 : 5.40 (s, 2H), 7.50 (m, 4H), 8.00 (m, 4H), 8.12 (s, 4H), 8.44 (s, 4H); ¹**H-NMR** 400 MHz, CDBr_3 : 5.43 (s, 2H), 7.48 (m, 4H), 7.99 (m, 4H), 8.12 (s, 4H), 8.41 (s, 4H); **EI-MS** Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 189(20) [Heptaceny]⁺⁺, 378(100) [Heptaceny]⁺, 434(2) [M]⁺; **UV/Vis** (DCM, nm: 382, 363, 346, 331 $\pi \rightarrow \pi^*$ mit vibronischer Feinstruktur, 462 $n \rightarrow \pi^*$

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.²⁸

^hBei Mondal *et al.*¹³⁴ in den SI fälschlicherweise als Trifluoressigsäure angegeben!

7.5 Aufbau der Pentacen- und der 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen-Photovorstufe



Schema 7.6 Syntheseroute der Pentacenphotovorstufen **15** und **18**.¹²⁵ Reaktionsbedingungen: a.) *n*-BuLi, -50°C , 3h; b.) Chloranil, Toluol, Reflux; c.) OsO₄, NMO, Aceton, H₂O; d.) TEMPO, NaOCl, KBr, NaHCO₃, DCM, H₂O.

7.5.1 2,3,9,10-Tetrafluoro-6,13-dihydro-6,13-ethanopentacen-15,16-diol (128)

Zu einem Gemisch aus 50 mL Aceton und 3 mL Wasser werden 102,4 mg *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid Monohydrat (0,76 mmol) und 0,13 mL einer 2,5 %-igen Lösung von OsO₄ in *tert*-Butanol gegeben

und 15 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend werden 78,5 mg (0,21 mmol) des Ethenopentacens **53** in 25 mL Aceton gelöst, zur Lösung gegeben und bei Zimmertemperatur fünf Tage lang gerührt. Durch Zugabe von 10%-iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und anschließendem zwanzigminütigem Rühren wird die Reaktion gestoppt. Es wird abfiltriert und mit reichlich Aceton gewaschen. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingeeengt, in DCM aufgenommen und einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige noch einmal mit DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen anschließend erst mit Wasser und dann mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird mittels Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es verbleiben 2,3,9,10-Tetrafluoro-6,13-dihydro-6,13-ethanopentacen-15,16-diol (**128**) als leicht brauner Feststoff in einer Ausbeute von 70 mg (0,17 mmol, 81 %).

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 7.71 (s, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.5 (m, 4H), 5.23 (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 4.16 (s, 2H); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : -136.9, -137.1; **EI-MS** Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 175(12) [$\text{M-C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2$] $^{2+}$, 350(100) [$\text{M-C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2$] $^+$.

7.5.2 Synthese von 2,3,9,10-Tetrafluor-6,13-dihydro-6,13-ethanopentacen-15,16-dion (**18**)

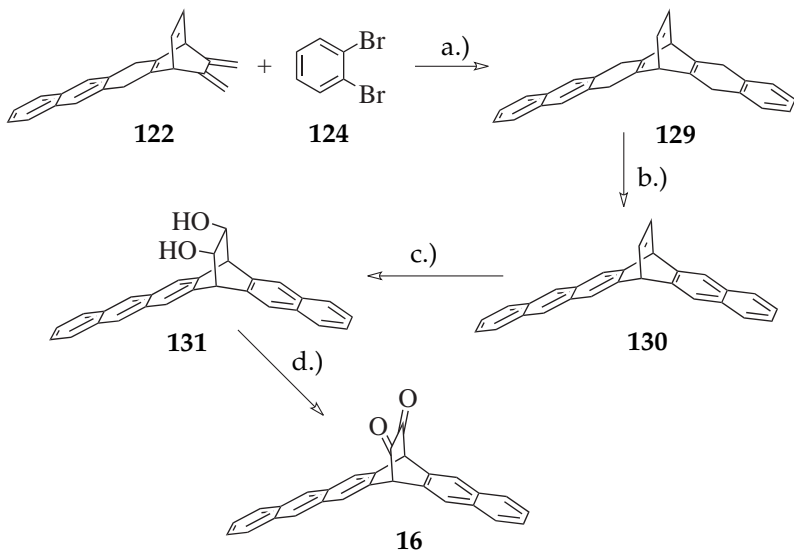
Die Synthese erfolgt analog der Synthese der größeren α -Diketone **17** und **16** unter möglichst minimalem Lichteinfluss.

70 mg (0,17 mmol) 2,3,9,10-Tetrafluoro-6,13-dihydro-6,13-ethanopentacen-15,16-diol (**128**), 81,3 mg (0,70 mmol) KBr, 114,6 mg (1,35 mmol), NaHCO_3 und 27,3 mg (0,18 mol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl werden in 47 mL DCM und 8,9 mL H_2O suspendiert und auf 0 °C ge-

kühlt. Dann wird unter heftigem Rühren eine vorher auf 0 °C gekühlte Lösung aus 0,74 mL NaOCl-Lösung in weiteren 3,7 mL H₂ innerhalb von 2 Minuten mittels einer Spritze zugetropft. Fünf Minuten nach vollständiger Zugabe wird zügig in einen Scheidetrichter überführt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mittels Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe Rückstand wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus DCM/Methanol (98:2) isoliert. Es verbleibt ein gelbes Produkt **18** mit einer Ausbeute von 9,6 mg (24 μmol, 14%).

¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃: 7.87 (s, 4H), 7.59 (m, 4H), 5.26 (s, 2H);
¹³C-HSQC- und HMBC-NMR 400/101 MHz, CDCl₃ (C-Atom Nummer): 60.5 (6,13), 114.3 (1,4), 125.3 (5,14), 130-133 (4a,5a,13a,14a), 150.8 (m; 2,3,9,10), 184.7 (15,16); R_f DCM/CH₃OH (95:5): 0,77.

7.6 Aufbau der Hexacen-Photovorstufe



Schema 7.7 Syntheseroute der Hexacenphotovorstufe **16**.¹³⁴ Reaktionsbedingungen: a.) *n*-BuLi, -50°C , 3h; b.) Chloranil, Toluol, Reflux; c.) OsO₄, NMO, Aceton, H₂O; d.) TEMPO, NaOCl, KBr, NaHCO₃, DCM, H₂O.

7.6.1 Synthese von 5,6,7,14,15,16-Hexahydro-6,15-diethe-nohexacen (129)

Eine Suspension bestehend aus 448 mg (1,58 mmol) 13,14-Bis(methylen)-1,4,5,12-tetrahydro-1,4-ethanotetracen (**122**) und 372 mg (1,77 mmol) 1,2-Dibrombenzol **124** in 20,8 mL trockenem Toluol wird unter N₂-Atmosphäre auf -50°C bis -60°C gekühlt. Darauf hin werden 1,6 mmol *n*-Butyllithium (entsprechen 1,0 mL einer 1,6 M *n*-BuLi-

Lösung in Hexan) mit weiteren 15 mL trockenem Hexan verdünnt und langsam zugegossen. Nach vollständiger Zugabe wird weitere drei Stunden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend lässt man das Gemisch über Nacht Zimmertemperatur annehmen. Das überschüssige *n*-Butyllithium wird mit 5 mL Methanol hydrolysiert. Die Lösungsmittel werden vollständig entfernt und das erhaltene Rohprodukt wird mittels gradueller Säulenchromatographie gereinigt - erst 20:80 DCM/Hexan, dann 40:60 DCM/Hexan und letztlich mit 100% DCM über Kieselgel. Es werden, neben teilweise zurückgewonnenem **122** (221 mg, 0,62 mmol, 40%) 5,6,7,14,15,16-Hexahydro-6,15-diethenohexacen (**129**) als hellbrauner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 3.63 (s, 4H), 3.76 (s, 4H), 4.34–4.36 (m, 2H), 6.88–6.92 (m, 2H), 7.10 (s, 4H), 7.34–7.40 (m, 4H), 7.52–7.62 (m, 2H).

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.¹³⁴

7.6.2 6,15-Dihydro-6,15-diethenohexacen (130)

In einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden unter N_2 -Atmosphäre 17 mL trockenes Toluol vorgelegt. Dazu werden 221 mg (0,62 mmol) 5,6,7,14,15,16-Hexahydro-6,15-diethenohexacen (**129**) und 319 mg (1,3 mmol) Chloranil gegeben und zwei Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand wird in DCM aufgenommen und zweimal mit einer 10%igen-NaOH Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden eingeeengt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (20:80 DCM/Hexan über Kieselgel) gereinigt. Es verbleiben 200 mg (0,56 mmol, 91%) 6,15-Dihydro-6,15-diethenohexacen (**130**).

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 5.30–5.34 (m, 2H), 7.04 (m, 2H), 7.37–7.41 (m, 4H), 7.72–7.74 (m, 4H), 7.83 (s, 2H), 7.92–7.96 (m, 2H), 8.26 (s, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 101 MHz, CDCl_3 : 50.1, 120.9, 121.5, 125.1, 125.7, 127.6, 128.1, 130.6, 131.8, 131.9, 138.0, 141.3, 141.9; **EI-MS** Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 176(83) $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{10}]^+$, 326(7) $[\text{M}-2\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 328(10) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2]^+$, 352(50) $[\text{M}-2\text{H}]^+$, 354(100) $[\text{M}]^+$.

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.¹³⁴

7.6.3 6,15-Dihydro-6,15-ethanohexacen-17,18-diol (**131**)

Zu einem Gemisch bestehend aus 50 mL Aceton und 0,6 mL Wasser werden 50 mg (420 μmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-Oxid Monohydrat und 0,1 mL einer 2,5%-igen Lösung von OsO_4 in *tert*-Butanol zugegeben und 15 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt. Dann werden 50 mg (125 μmol) des Ethenohexacens **130** in 50 mL Aceton suspendiert, zur Reaktionslösung zugegeben und 72 h bei Zimmertemperatur gerührt. Um die Reaktion zu stoppen werden 5 mL 10%-ige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zugegeben und das Gemisch für 20 Minuten gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit reichlich Aceton gewaschen. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingeeengt, der bräunliche Rückstand mit Aceton/Hexan (40:60) säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Es verbleiben 46 mg (118 μmol , 92%) des Diols **131**.

$^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, CDCl_3 : 4.30 (s, 2H), 4.68 (s, 2H), 7.43 (m, 4H), 7.91 (m, 8H), 8.36 (m, 2H).

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.¹³⁴

7.6.4 6,15-Dihydro-6,15-ethanohexacen-17,18-dion (**16**)¹⁴⁰

Eine Suspension aus 46 mg (118 μ mol) Diol **131**, 55 mg (0,47 mmol) KBr, 77 mg (0,92 mmol) NaHCO₃ und 19 mg (0,12 mmol) TEMPO in 32 mL DCM und 6 mL H₂O wird in einem Eis-Kochsalzbad auf 0 °C abgekühlt. Dann werden 0,5 mL NaOCl-Lösungⁱ mit 2,5 mL H₂O verdünnt, auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von zwei Minuten unter energischem Rühren zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Eisbad entfernt und anschließend weitere sieben Minuten gerührt. Es wird in einen Scheidetrichter überführt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige zweimal mit je 100 mL DCM möglichst rasch extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Es wird über Kieselgel mit DCM säulenchromatographisch gereinigt (Säulenlänge 15 cm). Zurück bleiben ca. 2 mg (4 %) 6,15-Dihydro-6,15-ethanohexacen-17,18-dion (**16**) als leuchtend gelber Feststoff.

¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃: 5.36 (s, 2H), 7.51 (m, 4H), 7.85 (m, 2H), 7.98 (m, 4H), 8.1 (s, 2H), 8.428 (s, 2H);

Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.¹³⁴

ⁱvon ACROS, der Hersteller gibt "5 % active chlorine" an

7.7 Photochemie in Lösung

7.7.1 Aufbau der Belichtungsexperimente

Während der Belichtung der α -Diketone **15**, **16** und **17** sollte eine konstante Temperatur gewährleistet sein. Weiterhin muss die Küvette für photochemische Experimente bei erhöhten Temperaturen gleichmäßig erwärmt werden. Diese Anforderungen konnten in dem in Abbildung 7.1 dargestellten Versuchsaufbau realisiert werden.

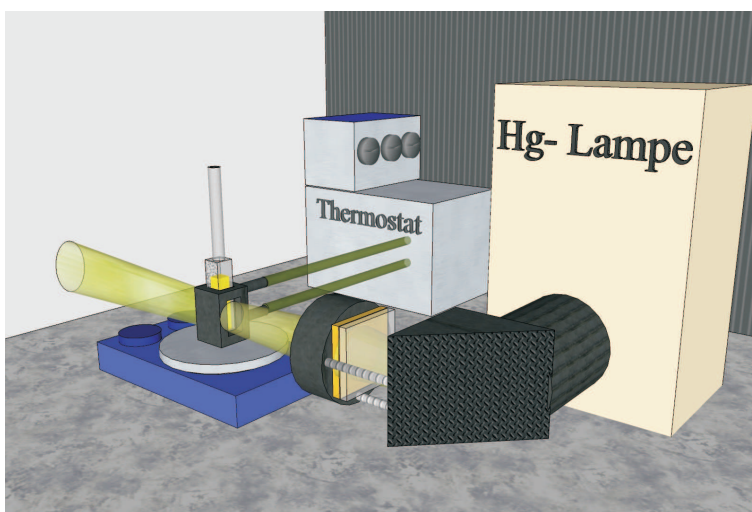


Abbildung 7.1 Verwendeter Aufbau für Photoexperimente in Lösung.

Als Strahlungsquelle dient eine 500-Watt-Quecksilber-Hochdrucklampe von Oriol Instruments. Über einen dichroitischen Spiegel wird eine Vorauswahl der Wellenlängen getroffen, wodurch sicher gestellt wird, dass die für eine Quecksilberlampe besonders intensiven Li-

nien, die allein durch einfache optische Filtergläser nicht aus dem Spektrum entfernt werden können, nicht auf die Probe treffen. Eine weitere Auswahl wird durch farbige Gläser, sog. *lowpass*-Filter getroffen. Es standen Filter für folgende Wellenlängen[†] zur Verfügung: 280, 295, 305, 320, 395, 420, 435, 455, 475, 495, 515, 530 und 550 nm. Die Glasfilter werden zusätzlich durch ein KG1-Glas geschützt, das IR-Strahlung und kurzwellige UV-Strahlung herausfiltert, die sonst zum Verblassen des Farbglases führen würde.

Die Belichtungen werden in einer handelsüblichen 1 cm Quarzglas-küvette mit verlängertem Hals von Hellma durchgeführt. Die Küvette wird in einem eigens dafür konstruierten Küvettenhalter durch einen Thermostat auf konstanter Temperatur (bis 95 °C) gehalten. Unterhalb des Küvettenhalters befindet sich eine Rührplatte. Es wurden trockene Lösemittel von HPLC-Qualität verwendet, die entweder jeweils 15 Minuten mit Argon durchgespült, oder bei CDCl₃, Benzol und *o*-Dichlorbenzol, nach der Freeze-Pump-Thaw-Methode entgast wurden.

7.7.2 Erzeugung des Photoproduktes 14 von Heptacen (7)

Es werden 99 mg (43 μ mol) 7,16-Dihydro-7,16-ethanoheptacen-19,20-dion (17) in 100 mL entgastem Benzol (oder 1,2-Dichlorbenzol) in einem 200 mL Schlenkrohr unter Argonstrom suspendiert. Das Schlenkrohr wird verschlossen und in einem 65 °C warmen Wasserbad 10 Stunden lang mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 420\text{--}630$ nm bestrahlt.

[†]Die Werte geben an, bei welchen Wellenlängen die Filter eine Transmission von 50% haben.

Während des Belichtungsvorgangs fällt ein feines orangefarbenes Pulver aus. Alle zwei Stunden wird das Rohr unter Argonstrom belüftet um einen starken Überdruck zu vermeiden. Der Reaktionsverlauf wird mittels UV/Vis-Spektren überwacht. Sobald kein α -Diketon **17** mehr detektiert werden kann, wird das orangefarbene Pulver abfiltriert und mit DCM gewaschen. Zurück bleiben 90 mg eines orangefarbenen, leicht bräunlichen Pulvers. Mögliche Photoprodukte sind das centrosymmetrische **14a** und das lediglich spiegelsymmetrische **14b** Heptacen-Dimer.

$^{13}\text{C-NMR}$ CP-MAS 50 MHz, f_{rot} 10 kHz: 56.6, 127.8 mit Schulter bei 131.8 (breites Signal, 840 Hz), 141.9; UV/Vis 1,2-Dichlorbenzol, nm: 389, 370, 351 nm (Anthracen-typische Bande); 484, 453, 424 (Tetracen-typische Bande); EI-MS Quadrupol, 70 eV, m/z (Int. %): 189(100) [Heptacenyli²⁺, 378(90) [Heptacenyli⁺, 380(90) [Heptacenyli+2H]⁺; LDI-MS m/z (Int. %): 755(100), 756(80).

7.8 Photochemie in organischen Gläsern bei tiefen Temperaturen

7.8.1 Generelle Arbeitsweise:

Vorbereitung des Oxford-Kryostats: Die äußere Kammer (Vakuumkammer) des Oxford-Kryostats wird (vor allem nach langer Standzeit) mindestens 24 Stunden, besser das ganze Wochenende über, am Diffusionspumpenvakuum evakuiert. Der Druck der äußeren Kammer sollte $5 \cdot 10^{-4}$ mbar nicht übersteigen. Zusätzlich sollte nach längerer Standzeit, auch eine Regeneration des Trockenmittels der äußeren

ren Kammer in Betracht gezogen werden.^k Dies garantiert eine länger stabile, tiefe Temperatur in der inneren Kammer/Probenkammer. Zu Beginn einer Experimentierreihe wird die Probenkammer am Ölpumpenvakuum über Nacht am Ölpumpenvakuum bei 308 K evakuiert, dann wird unter Stickstoffstrom belüftet.

Die Probenkammer des Kryostats wird unter Stickstoff-Normaldruck verschlossen und mit einem mit Stickstoff befüllten Gasballon versehen. Der Kryostat wird auf 77 K herunter gekühlt. Zum Einführen der Küvetten wird auf mindestens 280 K erwärmt.

Vorbereitung der Küvetten und der Proben: Die Küvetten werden vor ihrer Benutzung gespült und am Ölpumpenvakuum, unter Erwärmen mithilfe eines Heißluftgebläses, getrocknet. Die zu vermessende Substanz wird in einem leicht flüchtigen, wasserfreiem Lösungsmittel, z.B. DCM, Diethylether, Pentan oder Methanol gelöst und in die Küvette überführt. Das überschüssige Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt und die Küvette anschließend unter Stickstoffstrom vorsichtig belüftet. Nun werden 3–4 mL des Lösungsmittel(gemische)s, welches nachher zur Erzeugung eines organischen Glases dient, eingefüllt und mittels dreier *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Schließlich wird unter Stickstoff belüftet. Die Küvette wird unter Stickstoff verschlossen und in den auf mindestens 280 K »vorgewärmten« Kryostaten unter Stickstoffgegenstrom eingeführt. Anschließend wird auf die gewünschte Temperatur abgekühlt.

^kDas korrekte Verfahren hierzu ist in der Bedienungsanleitung beschrieben.

7.9 Erzeugung der Acen-Radikalkationen und Dikationen von 3, 4, 5, 6, 7 und 19

7.9.1 Erzeugung des Anthracen-Radikalkations $3^{\bullet+}$

Eine kleine Spatelspitze Anthracen (3) wird in 96%iger Schwefelsäure gelöst. Man erhält eine leuchtend gelbe Lösung mit leichtem Grünlich. UV/Vis H_2SO_4 , nm: 718, 658 SOMO-1 \rightarrow SOMO mit vibronischer Feinstruktur, 569, 556 SOMO-2 \rightarrow SOMO, 415; ESR x-Band, Modulationsamplitude 0.30 G, H_2SO_4 , Gauss (Proton Nummer): 1.38 (H1), 3.06 (H2), 6.53 (H9).

7.9.2 Erzeugung des Anthracen-Dikations 3^{++}

Variante in Oleum: Eine kleine Spatelspitze Anthracen (3) wird bei Zimmertemperatur in Oleum (30% SO_3) gelöst. Man erhält eine violette Lösung. Ein NMR-Spektrum konnte nicht erhalten werden. UV/Vis Oleum (30% SO_3), nm: 589, 543, 305

7.9.3 Erzeugung des Tetracen-Radikalkations $4^{\bullet+}$

Variante in Nitrobenzol/Methansulfonsäure: Zu 5 mL Nitrobenzol werden bei Zimmertemperatur 2 Tropfen Methansulfonsäure zugegeben und kurz geschüttelt, bis eine klare Lösung entsteht. Dann wird eine kleine Spatelspitze Tetracen (4) zugegeben. Man erhält rasch eine zunächst bräunlich gelbe, dann eine grasgrüne Lösung. UV/Vis Nitrobenzol/Methansulfonsäure, nm: 864, 755, 690; ESR x-Band, Nitrobenzol/ Methansulfonsäure, Gauss: 1.74 (H1), 1.03 (H2), 5.02 (H5).

Variante in konzentrierter Schwefelsäure: Eine kleine Spatelspitze Tetracen (4) wird bei Zimmertemperatur in 96%iger Schwefelsäure gelöst. Man erhält eine zunächst gelbliche, dann intensiv perl- bis grasgrüne Lösung. **UV/Vis** H_2SO_4 (96%ig), nm: 858, 746, 458; **ESR** x-Band, Modulationsamplitude 0.045 G, H_2SO_4 , Gauss (Proton Nummer): 1.69 (H1), 1.02 (H2), 5.06 (H5).

7.9.4 Erzeugung des Tetracen-Dikations 4^{++}

Eine kleine Spatelspitze Tetracen (4) wird bei Zimmertemperatur in Oleum gelöst. Man erhält eine intensiv signalgrüne Lösung. Ein NMR-Spektrum konnte nicht erhalten werden. **UV/Vis** Oleum (30% SO_3), nm: 655, 345.

7.9.5 Erzeugung des Pentacen-Radikalkations $5^{\bullet+}$

Variante in Nitrobenzol/Methansulfonsäure: Zu 5 mL einer klaren, 2 molaren Lösung von Methansulfonsäure in Nitrobenzol wird bei Zimmertemperatur eine kleine Spatelspitze Pentacen (5) zugegeben. Man erhält rasch eine blauviolette¹ Lösung, die sich schnell zunehmend grün verfärbt. **ESR** x-Band, Modulationsamplitude 0.30 G, Nitrobenzol/Methansulfonsäure, Gauss (Proton Nummer): 1.00 (H1), 0.77 (H2), 3.48 (H5), 5.23 (H6) **UV/Vis** Nitrobenzol/Methansulfonsäure, nm: 1162, 959, 846, 757, 437;

Variante in Methansulfonsäure-dd₁: Zu 1 mL Methansulfonsäure-dd₁ in Nitrobenzol wird bei Zimmertemperatur eine kleine Spatelspitze Pentacen (5) zugegeben. Man erhält zunächst eine purpurfar-

¹Dies geschieht nur in 80-90 %iger Schwefelsäure

bene Lösung, die sich langsam, abhängig von der Konzentration zunehmend grün verfärbt. **ESR** x-Band, Modulationsamplitude 0.06 G, Methansulfonsäure- dd_1 , Gauss (Proton Nummer): 0.98 (H1), 0.76 (H2), 3.56 (H5), 5.02 (H6), 0.77 (D6); **UV/Vis** Nitrobenzol/Methansulfonsäure, nm: 1152, 943, 841, 422, 384, 345, 296.

Variante in konzentrierter Schwefelsäure: Eine kleine Spatelspitze Pentacen (5) wird bei Zimmertemperatur in 96%iger Schwefelsäure gelöst. Man erhält eine zunächst rötlich violette, nach kurzer Zeit intensiv blauviolette Lösung, die sich innerhalb einer Stunde zu einem intensiven Grün verändert. Das ESR-Signal ist nach einer Stunde verschwunden. **UV/Vis** H_2SO_4 (96%ig), nm: 948 **ESR** x-Band, Modulationsamplitude 0.30 G, H_2SO_4 , Gauss (Proton Nummer): 0.98 (H1), 0.76 (H2), 3.56 (H5), 5.08 (H6).

7.9.6 Erzeugung des Pentacen-Dikations 5^{++}

Variante in konzentrierter Schwefelsäure: Eine kleine Spatelspitze Pentacen (5) wird bei Zimmertemperatur in 96%iger Schwefelsäure gelöst. Man erhält eine zunächst rötlich violette, nach kurzer Zeit intensiv blauviolette Lösung, die dann ihre Farbe innerhalb einer Stunde zu einem intensiven Grün verändert. Nach einer Stunde bei Zimmertemperatur kann im ESR keine Intensität mehr gemessen werden, jedoch kann nun ein NMR-Spektrum gemessen werden. $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, D_2SO_4 + 4 Tropfen Oleum: 8.19, 8.33, 9.08, 9.30; **UV/Vis** konz H_2SO_4 , nm: 761, 382

Variante in Oleum: Eine kleine Spatelspitze Pentacen (5) wird bei Zimmertemperatur in Oleum gelöst. Man erhält eine intensiv grüne

Lösung. **UV/Vis** Oleum SO_3 , nm: 760, 382

7.9.7 Erzeugung des Hexacen-Radikalkations $6^{\bullet+}$

Ein paar Körnchen sublimiertes Hexacen werden bei Zimmertemperatur in Methansulfonsäure gelöst und anschließend in flüssigem Stickstoff zum Transport eingefroren. Es wird ein ESR-Spektrum bei 313 K aufgenommen. Das UV/Vis-Spektrum zeigt Banden des Radikalkations $6^{\bullet+}$ sowie des Dikations 6^{++} . **ESR** x-Band, Modulationsamplitude 0.14 G, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, Gauss (Proton Nummer): 0.55 (H1) , 0.59 (H2), 2.45 (H5), 4.27 (H6); **UV/Vis** Nitrobenzol/Methansulfonsäure, nm: 1052, 912, (838, 743 gehören zum Dikation 6^{++})

7.9.8 Erzeugung des Hexacen-Dikations 6^{++}

Variante aus Hexacen in Oleum: Eine kleine Spatelspitze Hexacen (**6**) wird bei Zimmertemperatur in Oleum gelöst. Man erhält eine intensiv grüne Lösung. $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, D_2SO_4 : 7.98 (m, 4H), 8.18 (m, 4H), 8.92 (s, 3H), 9.23 (s, 3,5H); **UV/Vis** Oleum (30%ig SO_3), nm: 850, 415.

7.9.9 Erzeugung des Heptacen-Diaktions 7^{++}

Variante aus Diheptacen in Oleum: Eine kleine Spatelspitze Diheptacen (**14**) wird bei Zimmertemperatur in Oleum gelöst. Man erhält eine intensiv grüne Lösung. $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, D_2SO_4 : 8.04 (m, 4H), 8.29 (m, 4H), 9.05 (s, 3H), 9.40 (s, 3,5H), 9.46 (s, 2H); **UV/Vis** Oleum (30%ig SO_3), nm: 940, 435.

7.9.10 Das 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen-Radikalkation

Variante in Nitrobenzol/Methansulfonsäure: Zu 5 mL einer klaren zweimolaren Lösung von Methansulfonsäure in Nitrobenzol wird bei Zimmertemperatur eine kleine Spatelspitze Tetrafluorpentacen (**19**) zugegeben. **UV/Vis** Nitrobenzol/ Methansulfonsäure, nm: 1110, 928, 815, 736, 447; **ESR** x-Band, Modulationsamplitude 0.15 G, Nitrobenzol/ Methansulfonsäure, Gauss (Atom Nummer): 0.94 (H1) , 1.59 (F), 3.53 (H5), 5.22 (H6).

Variante in konzentrierter Schwefelsäure: Eine kleine Spatelspitze Tetrafluorpentacen (**19**) wird bei Zimmertemperatur in 96%iger Schwefelsäure gelöst. Es wird ein UV/Vis- und ein ESR-Spektrum aufgenommen. **ESR** x-Band, Modulationsamplitude 0.10 G, H₂SO₄, Gauss (Atom Nummer): 1.01 (H1) , 1.66 (H2), 3.54 (H5), 5.19 (H6).

7.9.11 Das 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen-Dikation (**19**⁺⁺)

Zu 2,2 mg Tetrafluorpentacen **19** werden 6 Tropfen Oleum zugetropft und anschließend in 0,6 mL D₂SO₄ aufgenommen. Man erhält eine grüne Lösung. ¹H-NMR 250 MHz, D₂SO₄ + 6 Tropfen Oleum: 8.23, 9.08, 9.35; **UV/Vis** Oleum (30% SO₃), nm: 758, 709, 390.

Literaturverzeichnis

- [1] (a) Iglesias-Groth, S.; Manchado, A.; Rebolo, R.; González Hernández, J. I.; García-Hernández, D. A.; Lambert, D. L. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2010**, *407*, 2157–2165; (b) Le Page, V.; Keheyán, Y.; Snow, T. P.; M., B. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9435–9446.
- [2] Elhassaneen, Y. A. *Nutrition Research* **2004**, *24*, 435 – 446.
- [3] Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, *325*, 1110–1114.
- [4] Deschka, G. *Die Desinfektion kleiner Insektensammlungen nach neueren Gesichtspunkten*; Eigenverlag Steyrer Entomologenrunde, 1987.
- [5] Yoo, S.; Domercq, B.; Kippelen, B. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5427–5429.
- [6] Pflaum, J.; Niemax, J.; Tripathi, A. *Chem. Phys.* **2006**, *325*, 152–159.
- [7] Miao, Q. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541–5549.

- [8] Watanabe, M.; Chen, K.-Y.; Chang, Y. J.; Chow, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1606–1615.
- [9] Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245–4248.
- [10] Purushothaman, B.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2060–2063.
- [11] Bruzek, M. J.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3608–3610.
- [12] Wei, K. S.; Livingston, R. *Photochem. Photobiol.* **1967**, *6*, 229–232.
- [13] Clar, E.; John, F.; Avenarius, R. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1939**, *72*, 2139–2147.
- [14] (a) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, *29*, 381–390; (b) Gabriel, S.; Michael, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1551–1562; (c) Liebermann, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, *30*, 3137–3144; (d) Deichler, C.; Weizmann, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 547–560; (e) Deichler, C.; Weizmann, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 719–728.
- [15] (a) Bentley, W. H.; Friedl, A.; Thomas, F.; Weizmann, C. *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**, *91*, 411–435; (b) Bentley, W. H.; Friedl, A.; Weizmann, C. *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**, *91*, 1588–1593.
- [16] Gabriel, S.; Leupold, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1272–1286.
- [17] Clar, E.; John, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 3021–3029.
- [18] Clar, E.; John, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 2967–2977.

- [19] Clar, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2194–2200.
- [20] (a) Clar, E.; John, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 981–988; (b) Clar, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, *73*, 409–415.
- [21] Clar, E. *Chem. Ber.* **1949**, *82*, 495–514.
- [22] Ried, W.; Anthöfer, F. *Angew. Chem.* **1953**, *65*, 601–601.
- [23] Clar, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, *72*, 1817–1821.
- [24] Clar, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, *75*, 1283–1287.
- [25] Clar, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, *75*, 1330–1338.
- [26] Bailey, W. J.; Liao, C.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 992–993.
- [27] Angliker, H.; Rommel, E.; Wirz, J. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *87*, 208–212.
- [28] Mondal, R.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612–9613.
- [29] Watanabe, M.; Chang, Y. J.; Liu, S.-W.; Chao, T.-H.; Goto, K.; Minarul, I.; Yuan, C.-H.; Tao, Y.-T.; Shinmyozu, T.; Chow, T. J. *Nature Chem.* **2012**, *4*, 574–578.
- [30] Watanabe, M.; Su, W.-T.; Chen, K.-Y.; Chien, C.-T.; Chao, T.-H.; Chang, Y. J.; Liu, S.-W.; Chow, T. J. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2240–2242.
- [31] Marschalk, C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1943**, *10*, 511–512.
- [32] Clar, E.; Marschalk, C. *Bull. Chem. Soc. Fr. Mémoires* **1950**, 444–452.

- [33] (a) Tönshoff, C.; Bettinger, H. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4219–4222; (b) Tönshoff, C.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125–4128.
- [34] Armit, J. W.; Robinson, R. *J. Chem. Soc., Trans.* **1925**, *127*, 1604–1618.
- [35] (a) Clar, E.; Ironside, C.; Zander, M. *Tetrahedron* **1959**, *6*, 358 – 363; (b) Clar, E. *Tetrahedron* **1959**, *6*, 355 – 357; (c) Clar, E. *Tetrahedron* **1959**, *5*, 98 –.
- [36] Clar, E.; McCallum, A. *Tetrahedron* **1960**, *10*, 171–174.
- [37] Clar, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 503–519.
- [38] Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*; Academic Press: New York, 1964.
- [39] Heitler, W.; London, F. *Z. Angew. Phys.* **1927**, *44*, 455–472.
- [40] Richardson, J. W.; Parks, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3543–3546.
- [41] Magnus, A.; Hartmann, H.; Becker, F. *Z. Phys. Chem.* **1951**, *197*, 75–91.
- [42] Dias, J. R.; Koehler, K. K. *Polycyclic Aromat. Compd.* **1995**, *5*, 79–86.
- [43] (a) Horowitz, G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365–377; (b) Klauk, H.; Halik, M.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Radlik, W.; Weber, W. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5259–5263; (c) Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Satoand, F.; Tokimoto, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138–8140, PMID: 15225054.

- [44] Lin, Y.-Y.; Gundlach, D.; Nelson, S.; Jackson, T. *Electron Device Letters, IEEE* **1997**, *18*, 606–608.
- [45] (a) Casu, M. B.; Cosseddu, P.; Batchelor, D.; Bonfiglio, A.; Umbach, E. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, –; (b) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716–8721; (c) Schroeder, P. G.; Franke, C. B.; Park, J. B.; Parkinson, B. A. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 3010–3014.
- [46] Siegrist, T.; Kloc, C.; Schön, J. H.; Batlogg, B.; Haddon, R. C.; Berg, S.; Thomas, G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1732–1736.
- [47] (a) Sakai, J.; Taima, T.; Yamanari, T.; Yoshida, Y.; Fujii, A.; Ozaki, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 032301; (b) Breuer, T.; Witte, G. *ACS Appl. Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 9740–9745, PMID: 24004066; (c) Congreve, D. N.; Lee, J.; Thompson, N. J.; Hontz, E.; Yost, S. R.; Reuswig, P. D.; Bahlke, M. E.; Reineke, S.; Van Voorhis, T.; Baldo, M. A. *Science* **2013**, *340*, 334–337; (d) Idé, J.; Mothy, S.; Savoyant, A.; Fritsch, A.; Aurel, P.; Méreau, R.; Ducasse, L.; Cornil, J.; Beljonne, D.; Castet, F. *Int. J. Quantum Chem* **2013**, *113*, 580–584; (e) Salzmann, I.; Duhm, S.; Opitz, R.; Johnson, R. L.; Rabe, J. P.; Koch, N. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*; (f) Potscavage, W. J.; Yoo, S.; Domercq, B.; Kippelen, B. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*.
- [48] Zhang, Y. J.; Li, P.; Cai, L.; Xiang, J.; Ding, B. F.; Alameh, K.; Song, Q. L. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 29718–29722.

- [49] Cheng, Y. C.; Silbey, R. J.; da Silva Filho, D. A.; Calbert, J. P.; Cornil, J.; Brédas, J. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3764–3774.
- [50] (a) Brock, C. P.; Dunitz, J. D. *Acta Crystallo. B* **1990**, *46*, 795–806; (b) Capelli, S. C.; Albinati, A.; Mason, S. A.; Willis, B. T. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11695–11703, PMID: 17034163; (c) Holmes, D.; Kumaraswamy, S.; Matzger, A. J.; Vollhardt, K. P. C. *Chemistry – A European Journal* **1999**, *5*, 3399–3412; (d) Mattheus, C. C.; Dros, A. B.; Baas, J.; Meetsma, A.; Boer, J. L. d.; Palstra, T. T. M. *Acta Crystallo. Section C* **2001**, *57*, 939–941.
- [51] Savu, S.-A.; Sonström, A.; Bula, R.; Bettinger, H. F.; Chassé, T.; Casu, M. B. *ACS Appl. Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 19774–19780.
- [52] Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138–8140.
- [53] Delgado, M. C. R.; Pigg, K. R.; da Silva Filho, D. A.; Gruhn, N. E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Osuna, R. M.; Casado, J.; Hernández, V.; Navarrete, J. T. L.; Martinelli, N. G.; Cornill, J.; Sanchez-Carrera, R. S.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1502–1512.
- [54] Kitamura, C.; Naito, T.; Yoneda, A.; Kobayashi, T.; Naito, H.; Komatsu, T. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 600–601.
- [55] Schwaben, J.; Münster, N.; Breuer, T.; Klues, M.; Harms, K.; Witte, G.; Koert, U. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 1639–1643.
- [56] Milián Medina, B.; Anthony, J. E.; Gierschner, J. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1519–1523.

- [57] Savu, S.-A.; Biddau, G.; Pardini, L.; Bula, R.; Bettinger, H. F.; Draxl, C.; Chassé, T.; Casu, M. B. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12538–12544.
- [58] (a) Kato, T.; Yamabe, T. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11318–11328;
(b) Kato, T.; Yamabe, T. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2356–2366.
- [59] (a) Biermann, D.; Schmidt, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3163–3173; (b) Biermann, D.; Schmidt, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3173–3181.
- [60] Klevens, H. B.; Platt, J. R. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 470–481.
- [61] Perkampus, H.-H. *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*; Gemeinschaftsverlag, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. und Butterworths, London, 1966.
- [62] Zander, M. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1967**, *71*.
- [63] Clar, E.; Zander, M. *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 749–762.
- [64] Clar, E. *Spectrochim. Acta* **1950**, *4*, 116 – 121.
- [65] Diels, O.; Alder, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1931**, *486*, 191–202.
- [66] Rigaudy, J.; Baranne-Lafont, J.; Defoin, A.; Cuong, N. K. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 73–82.
- [67] Fudickar, W.; Linker, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15071–15082.
- [68] Turro, N. J.; Chow, M.-F.; Rigaudy, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1300–1302.

- [69] (a) Rigaudy, J.; Moreau, M.; Cuong, N. K. *Cpte. Rend. Acad. Sci. Serie C* **1972**, ; (b) Rigaudy, J.; Perlat, M. C.; D., S.; Cuong, N. K. *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1976**, 493–500.
- [70] Sparfel, D.; Gobert, F.; Rigaudy, J. *Tetrahedron* **1980**, 36, 2225–2235.
- [71] (a) Reddy, A. R.; Bendikov, M. *Chem. Commun.* **2006**, 1179–1181; (b) Leach, A. G.; Houk, K. N. *Chem. Commun.* **2002**, 1243–1255.
- [72] Maliakal, A.; Raghavachari, K.; Katz, H.; Chandross, E.; Siegrist, T. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4980–4986.
- [73] Murov, S.; Carmichael, I.; Hug, G. In *Handbook of Photochemistry*, 2nd ed.; Dekker, M., Ed.; New York, 1993.
- [74] Mazur, M.; Blanchard, G. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1038–1045.
- [75] Fritzsche, C. J. *J. Prakt. Chem.* **1867**, 101, 333–343.
- [76] (a) Luther, R.; Weigert, F. J. *Sitzungsbericht d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss.* **1904**, 828; (b) Luther, R.; Weigert, F. J. *Z. Phys. Chem.* **1905**, 51, 297; (c) Luther, R.; Weigert, F. J. *Z. Phys. Chem.* **1905**, 53, 385.
- [77] Schmidt, G. M. J. *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647–678.
- [78] (a) Kobayashi, T.; Nagakura, S.; Szwarc, M. *Chem. Phys.* **1979**, 39, 105–110; (b) Bendig, J.; Kreysig, D. *J. Prakt. Chem.* **1978**, 320, 732–738; (c) Birks, J. B. In *The Exciplex*; Gordon, M., Ware, W. R., Eds.; Academic Press, New York, 1975.

- [79] (a) Bendig, J.; Kreysig, D. *Journal für Praktische Chemie* **1981**, 323, 471–484; (b) Bendig, J.; Buchwitz, W.; Fischer, J.; Kreysig, D. *Journal für Praktische Chemie* **1981**, 323, 485–498.
- [80] Weil-Malherbe, H.; Weiss, J. J. *Chem. Soc.* **1944**, 541–544.
- [81] Coulson, C. A.; Orgel, L. E.; Taylor, W.; Weiss, J. J. *Chem. Soc.* **1955**, 2961.
- [82] Birks, J. B.; Appleyard, J. H.; Pope, R. *Photochem. Photobiol.* **1963**, 2, 493–495.
- [83] Iannone, M. A.; Scott, G. W. *Chemical Physics Letters* **1990**, 171, 569–574.
- [84] Lapouyade, R.; Nourmamode, A.; Bouas-Laurent, H. *Tetrahedron* **1980**, 36, 2311–2316.
- [85] Berg, O.; Chronister, E. L.; Yamashita, T.; Scott, G. W.; Sweet, R. M.; Calabrese, J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 2451–2459.
- [86] Olah, G. A.; Schlosberg, R. H.; Kelly, D. P.; Mateescu, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2546–2548.
- [87] Olah, G. A.; Schlosberg, R. H.; Porter, R. D.; Mo, Y. K.; Kelly, D. P.; Mateescu, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2034–2043.
- [88] Olah, G. A.; Mateescu, G. D.; Mo, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1865–1874.
- [89] Perkampus, H.-H. In *The Basicity of Unsaturated Compounds*; Gold, V., Ed.; Advances in Physical Organic Chemistry; Academic Press, 1966; Vol. 4; pp 195–304.

- [90] (a) Norris, J. F.; Rubinstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1163–1170; (b) Norris, J. F.; Ingraham, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1298–1301.
- [91] (a) Gold, V.; Hawes, B. W. V.; Tye, F. L. *J. Chem. Soc.* **1952**, 2167–2172; (b) Gold, V.; Tye, F. L. *J. Chem. Soc.* **1952**, 2172–2180; (c) Gold, V.; Tye, F. L. *J. Chem. Soc.* **1952**, 2181–2183; (d) Gold, V.; Tye, F. L. *J. Chem. Soc.* **1952**, 2184–2188.
- [92] Evans, A. G. *J. Appl. Chem.* **1951**, *1*, 240–242.
- [93] (a) Aalbersberg, W. I.; Hoijsink, G. J.; Mackor, E. L.; Weijland, W. P. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3049–3054; (b) Aalbersberg, W. I.; Hoijsink, G. J.; Mackor, E. L.; Weijland, W. P. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3055–3060.
- [94] Olah, G. A.; Halpern, Y.; Shen, J.; Mo, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4960–4970.
- [95] (a) Olah, G. A. *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 183–225; (b) Olah, G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 173–212.
- [96] Mateescu, G. D. New stable organic ions. Ph.D. thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, 1971.
- [97] Olah, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 808–820.
- [98] Hammett, L. P.; Deyrup, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739.
- [99] Conant, J. B.; Hall, N. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3062–3070.
- [100] Gillespie, R. J. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 202–209.

- [101] Hall, N. F.; Spengeman, W. F. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 2487–2492.
- [102] Jorgenson, M. J.; Hartter, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 878–883.
- [103] (a) Gillespie, R. J.; Peel, T. E.; Robinson, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087; (b) Gillespie, R. J.; Peel, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5173–5178.
- [104] Liang, J.-N. J. The Hammett Acidity Function for Hydrofluoric Acid and some related Superacid Systems. Ph.D. thesis, McMaster University, Ontario, 1976.
- [105] Kislina, I.; Syssoeva, S. *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1916–1919.
- [106] (a) Bascombe, K. N.; Bell, R. P. *J. Chem. Soc.* **1959**, 1096–1104; (b) Paul, R.; Kapila, V.; Kumar, R.; Sharma, S. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 171.
- [107] Hyman, H. H.; Garber, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1847–1849.
- [108] Herlem, M. *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 107–113.
- [109] Dean, P. A. W.; Gillespie, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2362–2364.
- [110] Commeyras, A.; Olah, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2929–2942.
- [111] Olah, G. A.; Schlosberg, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2726–2727.

- [112] Field, F. H.; Munson, M. S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3289–3294.
- [113] Brouwer, D. M.; Hogeveen, H. *Progress in Physical Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., 2007; pp 179–240.
- [114] Hogeveen, H.; Gaasbeek, C.; Bickel, A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, *88*, 703–718.
- [115] Gilbert, E. E. *Chemical Reviews* **1962**, *62*, 549–589.
- [116] Bobilliart, F.; Thiebault, A.; Herlem, M. *Acad. Sci. Serie C* **1974**, *278*, 1485–1488.
- [117] Larsen, J. W.; Bouis, P. A.; Jr., C. R. W.; Pagni, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2284–2285.
- [118] Bailey, W. J.; Madoff, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5603–5604.
- [119] Bruckner, V.; Kaczag (Wilhelms), A.; Körmendy, K.; Meszaros, M.; Tomasz, J. *Tetrahedron Lett.* **1960**, *1*, 5–6.
- [120] (a) Bruckner, V.; Karczag, A.; Körmendy, K.; Mészáros, K.; Tomasz, J. *Acta Chim. Hung.* **1960**, *22*, 443–448; (b) Bruckner, V.; Tomasz, J. *Acta Chim. Hung.* **1961**, *28*, 405–408.
- [121] Payne, M. M.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028–8029.
- [122] Jia, Z.; Li, S.; Nakajima, K.; Kanno, K.-i.; Takahashi, T. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 293–296.
- [123] Jiang, J.; Kaafarani, B. R.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2155–2158, PMID: 16497008.

- [124] Northrop, B. H.; Houk, K. N.; Maliakal, A. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 1463–1468.
- [125] (a) Yamada, H.; Yamashita, Y.; Kikuchi, M.; Watanabe, H.; Okujima, T.; Uno, H.; Ogawa, T.; Ohara, K.; Ono, N. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6212–6220; (b) Uno, H.; Yamashita, Y.; Kikuchi, M.; Watanabe, H.; Yamada, H.; Okujima, T.; Ogawa, T.; Ono, N. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1981–1983.
- [126] Strating, J.; Zwanenburg, B.; Wagenaar, A.; Udding, A. C. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 125–128.
- [127] Katsuta, S.; Saeki, H.; Tanaka, K.; Murai, Y.; Kuzuhara, D.; Misaki, M.; Aratani, N.; Masuo, S.; Ueda, Y.; Yamada, H. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 986–993.
- [128] Tönshoff, C.; Bettinger, H. F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1789–1799.
- [129] Zhao, Y.; Mondal, R.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5506–5513.
- [130] Lin, C.-H.; Lin, K.-H.; Pal, B.; Tsou, L.-D. *Chem. Commun.* **2009**, 803–805.
- [131] (a) Mondal, R.; Okhrimenko, A. N.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *J. Phys Chem. B* **2008**, *112*, 11–15; (b) Bettinger, H. F.; Mondal, R.; Krasowska, M.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1851–1857, PMID: 23057418.
- [132] Bula, R. P.; Oppel, I. M.; Bettinger, H. F. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3538–3542.
- [133] Marschalk, C. *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1939**, *6*, 1112.

- [134] Mondal, R.; Adhikari, R. M.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2505–2508.
- [135] Mondal, R. Synthesis and Study of higher Poly(acenes): Hexacene, Heptacene and Derivatives. Ph.D. thesis, Bowling Green State University, 2007.
- [136] Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.
- [137] Clar, E.; Zander, M. *J. Chem. Soc.* **1957**, 4616–4619.
- [138] Fang, T. Heptacene, Octacene, Nonacene and related Polymers. Ph.D. thesis, University of California, Los Angeles, 1986.
- [139] Mondal, R.; Tönshoff, C.; Khon, D.; Neckers, D. C.; Bettinger, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14281–14289.
- [140] (a) Einholz, R.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10000–10003; (b) Einholz, R.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9818–9820.
- [141] Einholz, R. Eine Untersuchung über die Reaktivität von Heptacenen. M.Sc. thesis, Eberhard Karls Universität, Tübingen, 2011.
- [142] Marschalk, C. *Bull. Chem. Soc. Fr. Mémoires* **1941**, 354–369.
- [143] Marschalk, C. *Bull. Chem. Soc. Fr. Mémoires* **1942**, 400–404.
- [144] Marschalk, C. *Bull* **1954**, 877–892.
- [145] Clar, E. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1939**, *72*, 1645–1649.

- [146] Luo, J.; Hart, H. *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 4833–4836.
- [147] Tamano, M.; Koketsu, J. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1985**, *58*, 2577–2580.
- [148] Athans, A. J.; Briggs, J. B.; Jia, W.; Miller, G. P. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2636–2641.
- [149] Ried, W.; Anthöfer, F. *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 604–604.
- [150] *Spectral Database for Organic Compounds* <http://sdbs.db.aist.go.jp>
Checked 2015.10.26,
- [151] Beynon, J. H.; Lester, G. R.; Williams, A. E. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1861–1868.
- [152] (a) Beynon, J. H.; Williams, A. E. *Appl. Spectrosc.* **1960**, *14*, 156–160; (b) Evans, F. J.; Lee, M. G.; Games, D. E. *Biol. Mass Spectrom.* **1979**, *6*, 374–380.
- [153] Gaylord, N. G.; Štěpán, V. *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1974**, *39*, 1700–1710.
- [154] Chan, S. H.; Lee, H. K.; Wang, Y. M.; Fu, N. Y.; Chen, X. M.; Cai, Z. W.; Wong, H. N. C. *Chem. Commun.* **2005**, 66–68.
- [155] Li, H.; Duan, L.; Zhang, D.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y. *Sci. China, Ser. B: Chem.* **2009**, *52*, 181–187.
- [156] Bruker, *TopSpin Version 2.1 (March 2009)*,
- [157] Zhang, J.; Sarrafpour, S.; Haas, T. E.; Muller, P.; Thomas, S. W. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6182–6189.

- [158] König, B.; Knieriem, B.; Meijere, A. D. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1643–1650.
- [159] (a) Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19; (b) Braslavsky, S. E. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293–465.
- [160] Rigaudy, J.; Sparfel, D. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 113–121.
- [161] Carlson, S. A.; Hercules, D. M. *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 1794–1799.
- [162] (a) Kotani, H.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15999–16006; (b) Kotani, S. F. H.; Ogo, K. O. S.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600–1601.
- [163] (a) Bredereck, K.; Sommermann, F.; Diamantoglou, M. *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1053–1070; (b) Spivey, A. C.; Manas, C. G.; Mann, I. *Chem. Commun.* **2005**, 4426–4428.
- [164] Koerner, M.; Rickborn, B. *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56*, 1373–1381.
- [165] Torres, E.; Hayen, H.; Niemeyer, C. M. *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2007**, *355*, 286–293.
- [166] Kornblum, N.; DeLaMare, H. E. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 880–881.
- [167] (a) Zingg, S. P.; Sigman, M. E. *Photochemistry and Photobiology* **1993**, *57*, 453–459; (b) Sigman, M. E.; Zingg, S.; Pagni, R. M.; Burns, J. H. *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 5737–5740.
- [168] Heiss, J.; Zeller, K.-P.; Rieker, A. *Org. Mass Spectrom.* **1969**, *2*, 1325–1334.

- [169] Albini, A.; Fasani, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7760–7763.
- [170] Yatsushashi, T.; Nakahagi, Y.; Okamoto, H.; Nakashima, N. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 10475–10480.
- [171] Donati, D.; Sarti-Fantoni, P.; Guarini, G. G. T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1982**, *78*, 771–784.
- [172] Zamoshchik, N.; Zade, S. S.; Bendikov, M. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10058–10068.
- [173] Zade, S. S.; Zamoshchik, N.; Reddy, A. R.; Fridman-Marueli, G.; Sheberla, D.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10803–10816.
- [174] Bettinger, H. F.; Mondal, R.; Neckers, D. C. *Chem. Commun.* **2007**, 5209–5211.
- [175] Lewis, G. N.; Lipkin, D. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64*, 2801–2808.
- [176] Whittle, E.; Dows, D. A.; Pimentel, G. C. *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 1943–1943.
- [177] Bula, R.; Fingerle, M. *Unpublished Data*
- [178] Davydov, A. S. *Physics-Uspokhi* **1964**, *7*, 145–178.
- [179] (a) Miao, Q.; Nguyen, T.-Q.; Someya, T.; Blanchet, G. B.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10284–10287; (b) Kim, K.; Yoon, Y. K.; Mun, M.-O.; Park, S. P.; Kim, S. S.; Im, S.; Kim, J. H. *J. Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism* **2002**, *15*, 595–598; (c) Siebrand, W.; Zgierski, M. Z. *Springer Ser. Solid-State Sci.* **1983**, *49*, 136–144.

- [180] Chun, D.; Cheng, Y.; Wudl, F. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8508–8513.
- [181] (a) Jelley, E. E. *Nature* **1936**, *138*, 1009–1010; (b) Jelley, E. E. *Nature* **1937**, *139*, 631; (c) Scheibe, G.; Kandler, L.; Ecker, H. *Naturwissenschaften* **1937**, *25*, 75; (d) Scheibe, G. *Angewandte Chemie* **1937**, *50*, 212–219.
- [182] Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möller, C. R. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3376–3410.
- [183] (a) Bowers, K. W.; Weigert, F. J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 416–416; (b) Bolton, J. R. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 408–409; (c) Weigert, F. J.; Butler, J. E.; Bowers, K. W. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 409–410.
- [184] de Boer, E.; Weissman, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4549–4555.
- [185] Halasinski, T. M.; Hudgins, D. M.; Salama, F.; Allamandola, L. J.; Bally, T. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7484–7491.
- [186] Angliker, H.; Gerson, F.; Lopez, J.; Wirz, J. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *81*, 242–246.
- [187] (a) Distler, D.; Hohlneicher, G. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *7*, 345 – 346; (b) Sidorov, A. *Zh. Fiz. Khim.* **1974**, *48*, 1571–1573.
- [188] Brouwer, D. M.; van Doorn, J. A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, *91*, 1110–1116.
- [189] Clar, E. *The Aromatic Sextet*; John Wiley & Sons LTD, London, New York, Sydney, Toronto, 1972.

- [190] Forsyth, D. A.; Olah, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4086–4090.
- [191] Olah, G. A.; DeMember, J. R.; Commeyras, A.; Bribes, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 459–463.
- [192] Randić, M. *J. Magn. Reson.* **1984**, *59*, 34–40.
- [193] Dominikowska, J.; Palusiak, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11976–11984.
- [194] Balk, P.; Hoijtink, G. J.; Schreurs, J. W. H. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1957**, *76*, 813–823.
- [195] Giacometti, G.; Nordio, P.; Pavan, M. *Theor. Chim. Acta* **1963**, *1*, 404–409.
- [196] Malachesky, P. A.; Marcoux, L. S.; Adams, R. N. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2064–2065.
- [197] Das, M.; Basu, S. *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 897–900.
- [198] Lewis, I. C.; Singer, L. S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2712–2727.
- [199] Rathore, R.; Zhu, C.; Lindeman, S. V.; Kochi, J. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1837–1840.
- [200] Pramanik, C.; Miller, G. P. *Molecules* **2012**, *17*, 4625–4633;.
- [201] Szczepanski, J.; Drawdy, J.; Wehlburg, C.; Vala, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 539–548.
- [202] Pople, J. A.; Schneider, W.; Bernstein, H. J. *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*; McGraw-Hill, New York, 1959.

- [203] (a) Bard, A. J.; Ledwith, A.; Shine, H. J. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1976**, *13*, 155; (b) Valenzuela, J. A.; Bard, A. J. *J. Chem. Phys.* **1968**, *72*, 286–290; (c) Dannenberg, J. J. *Angewandte Chemie* **1975**,
- [204] Handoo, K. L.; Gadru, K. *Curr. Sci.* **1986**, 920.
- [205] (a) Kozhevnikov, I. V.; Kim, V. I.; Talzi, E. P.; Sildelnikov, V. N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1392; (b) Kozhevnikov, I. V.; Ebersson, L. *New J. Chem.* **1991**, 351–356, nur papier.
- [206] Ebersson, L.; Radner, F. *Acta Chimica Scandinavica* **1991**, *45*, 1093–1095.
- [207] Ebersson, L.; Radner, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1233–1234.
- [208] Ebersson, L.; Radner, F. *Acta Chemica Scandinavica* **1992**, *46*, 630–643.
- [209] Andersen, M. L.; Handoo, K. L.; Parker, V. D. *Acta Chem. Scand.* **1991**,
- [210] Bauer, D.; Bouchet, M. C. *R. Seances Acad. Sci. C* **1972**, *274*, 828–831.
- [211] Bauer, D.; Beck, J.-P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, *4*, 1252–1259.
- [212] Bauer, D.; Beck, J.-P.; Texier, P. C. *R. Seances Acad. Sci. C* **1968**, *266*, 1335–1338.
- [213] Perichon, J.; Buvet, R. *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1968**, *3*, 1282–1292.
- [214] Schundelmeier, S. A. *Unpublished Data*

- [215] Gough, T. A.; Peover, M. E. *Proceedings of the 3rd International Congress of Polarography*; The McMillan Company, London, 1965.
- [216] Hamann, C. H.; Vielstich, W. *Elektrochemie*, 4th ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [217] Schundelmeier, S. A. Cyclovoltammetrische Messungen an 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)-pentacen. M.Sc. thesis, Eberhard Karls Universität, Tübingen, 2013.
- [218] Miller, G. P. *Proceedings - Electrochemical Society*, **2001**, *11*, 202–206.
- [219] Patney, H. K. *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 6106–6109.
- [220] Takahashi, T.; Li, S.; Huang, W.; Kong, F.; Nakajima, K.; Shen, B.; Ohe, T.; Kanno, K.-i. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7967–7977.
- [221] Carlson, R. G.; Srinivasachar, K.; Givens, R. S.; Matuszewski, B. K. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3978–3983.
- [222] Mallouli, A.; Lepage, Y. *Synthesis* **1980**, *1980*, 689.
- [223] Luo, J.; Hart, H. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3631–3636.
- [224] (a) Gabioud, R.; Vogel, P. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 149–154; (b) Gabioud, R.; Vogel, P. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1134–1147; (c) Mahaim, C.; Carrupt, P.-A.; Hagenbuch, J.-P.; Florey, A.; Vogel, P. *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1149–1157.
- [225] Hart, H.; Bashir-Hashemi, A.; Luo, J.; Meador, M. A. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641–1654.

Spektrenanhang

A.1 UV/Vis-Spektren

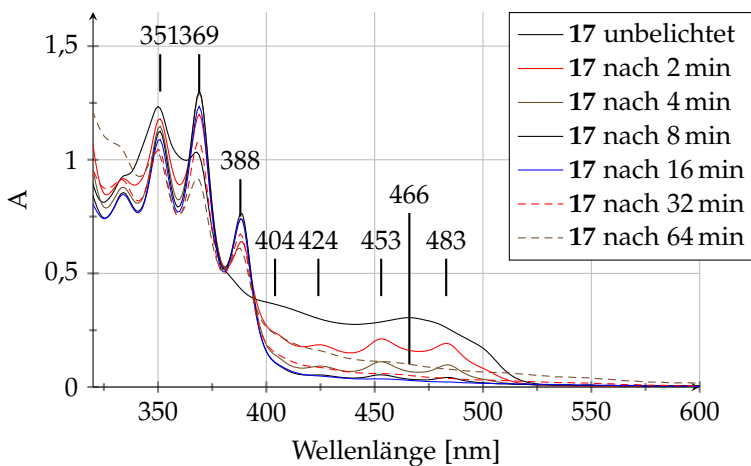


Abbildung A.1 Belichtung des α -Diketons **17** in *o*-Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei 95 °C unter Argonatmosphäre.

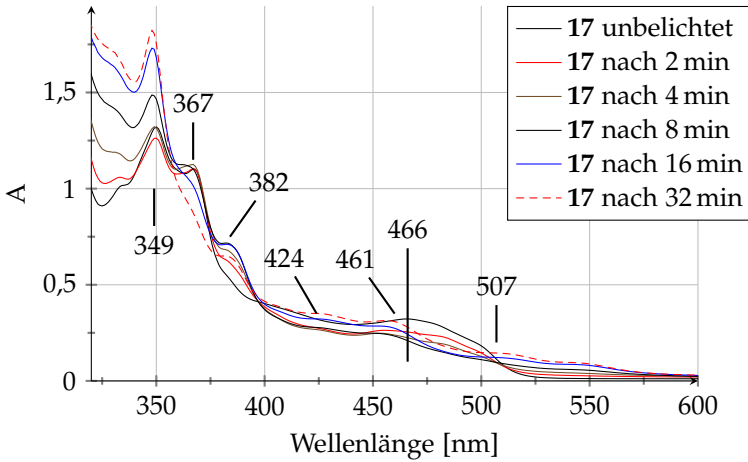


Abbildung A.2 Belichtung des α -Diketons **17** in mit O_2 gesättigtem *o*-Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei 95 °C.

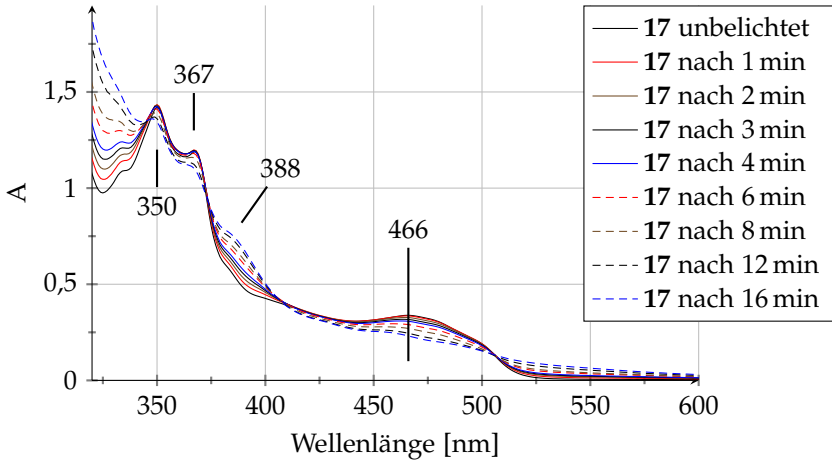


Abbildung A.3 Belichtung des α -Diketons **17** in mit O_2 gesättigtem *o*-Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei Zimmertemperatur.

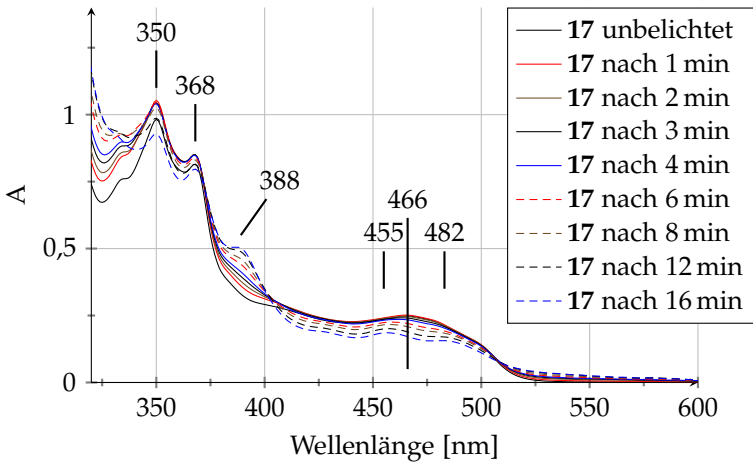


Abbildung A.4 Belichtung des α -Diketons **17** in *o*-Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei Zimmertemperatur unter Argonatmosphäre.

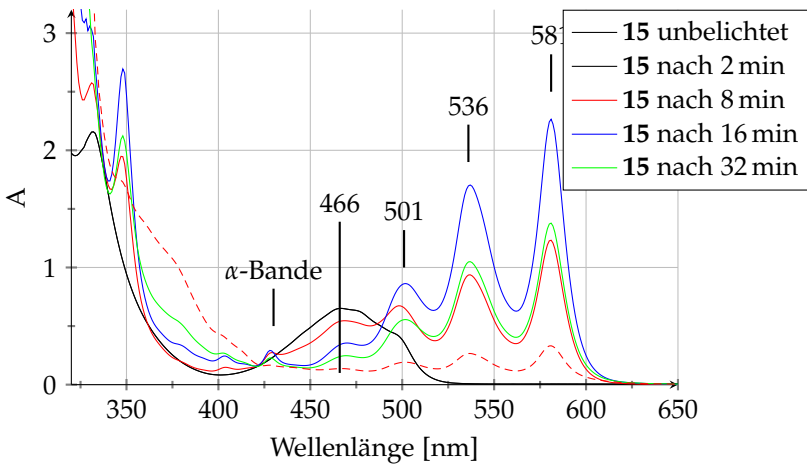


Abbildung A.5 Belichtung des α -Diketons **15** in *o*-Dichlorbenzol mit einer Wellenlänge von 420–450 nm bei 95 °C unter Argonatmosphäre.

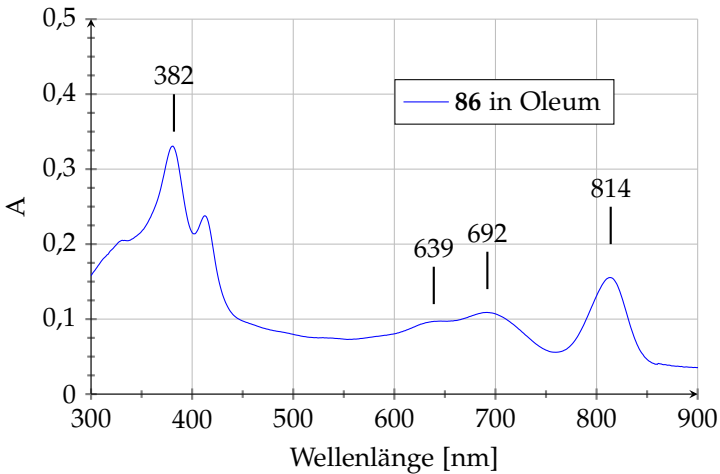


Abbildung A.6 6,15-Dihydroxy-6,15-dihydrohexacen (**86**) in Oleum.

A.2 NMR- und IR-Spektren

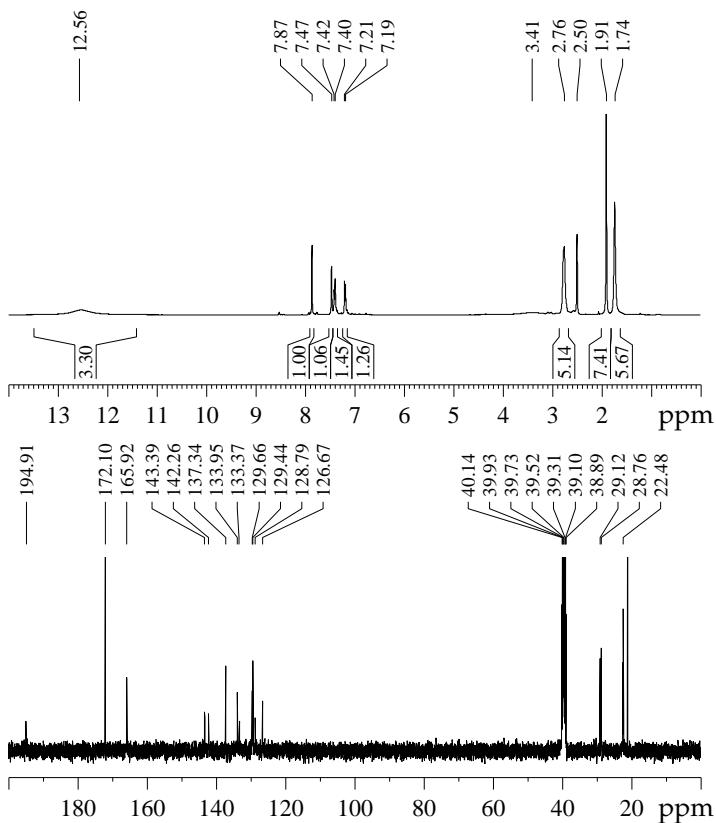


Abbildung A.7 Oben: ^1H -NMR-Spektrum von Clars **67** in DMSO-d_6 .
 Unten: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Clars **67** in DMSO-d_6 .

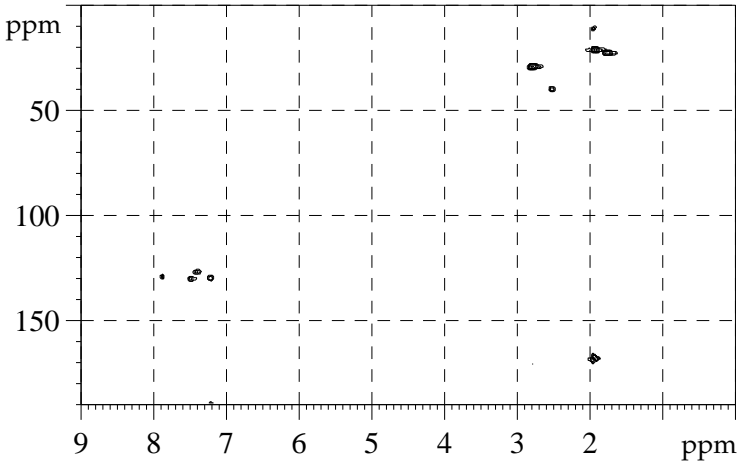


Abbildung A.8 HSQC-NMR-Spektrum von Clars 67 in DMSO-d_6 .

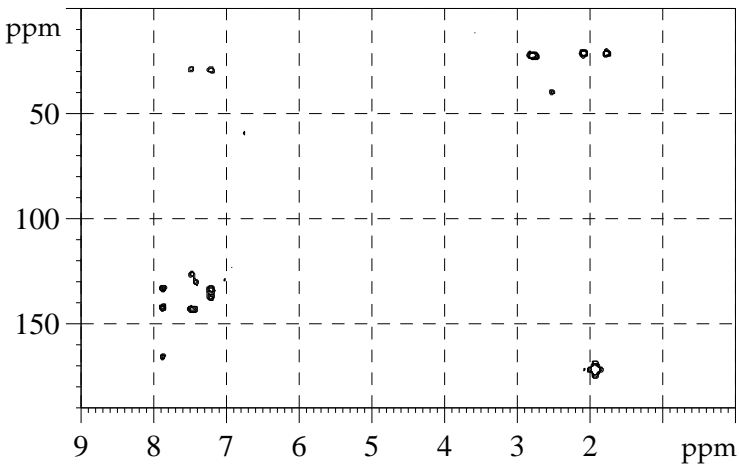


Abbildung A.9 HMBC-NMR-Spektrum von Clars 67 in DMSO-d_6 .

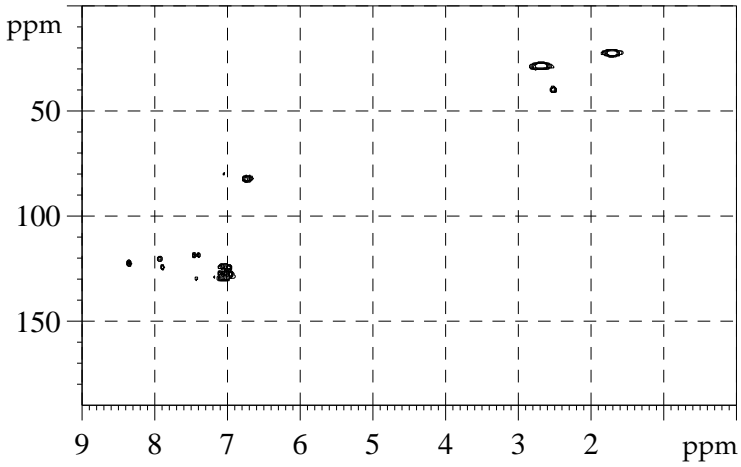


Abbildung A.12 HSQC-NMR-Spektrum des Lactons 71 in DMSO- d_6 .

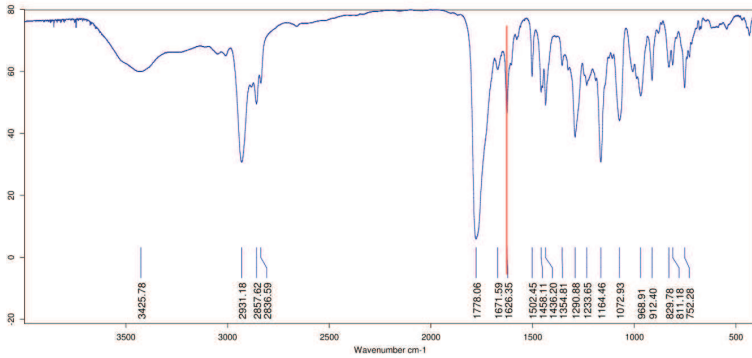


Abbildung A.13 IR-Spektrum des Lactons 71 im KBr-Pressling.

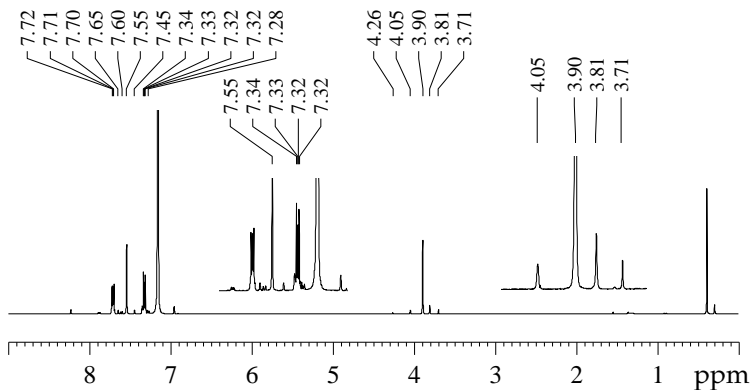


Abbildung A.14 ^1H -NMR-Spektrum der Dihydropentacene **75a** und **75b** aus Clars Zinkstaubschmelze in C_6D_6 .

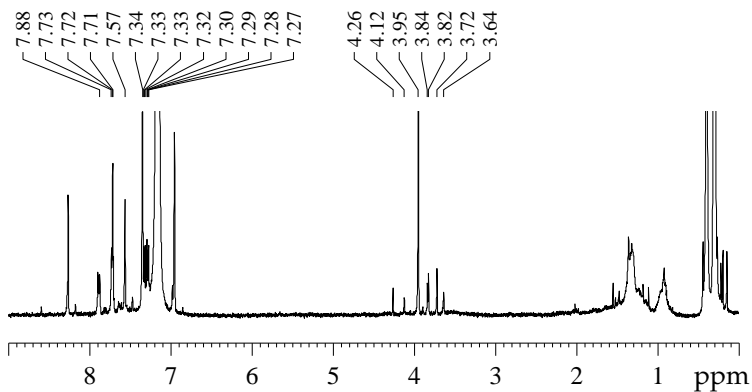


Abbildung A.15 ^1H -NMR-Spektrum der Dihydrohexacene **61** aus Clars Zinkstaubschmelze in C_6D_6 .

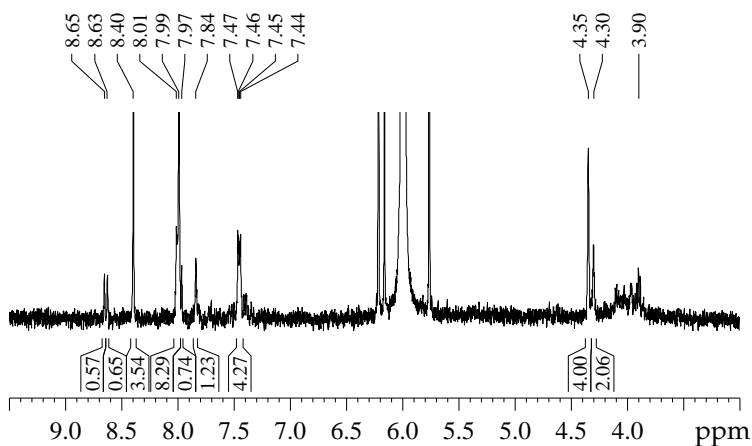


Abbildung A.16 ^1H -NMR-Spektrum der Dihydroheptacene **66b** und **66a** aus der Reduktion des Heptacen-7,16-chinons nach Fang¹³⁸ in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 .

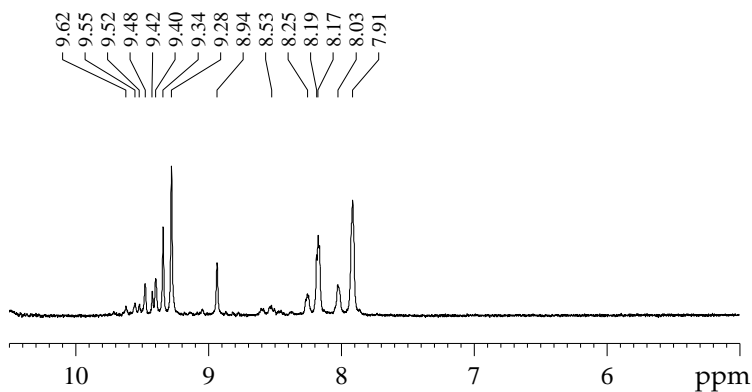


Abbildung A.17 ^1H -NMR-Spektrum der Dihydroheptacene **66b** und **66a** in D_2SO_4 nach 24 Stunden.

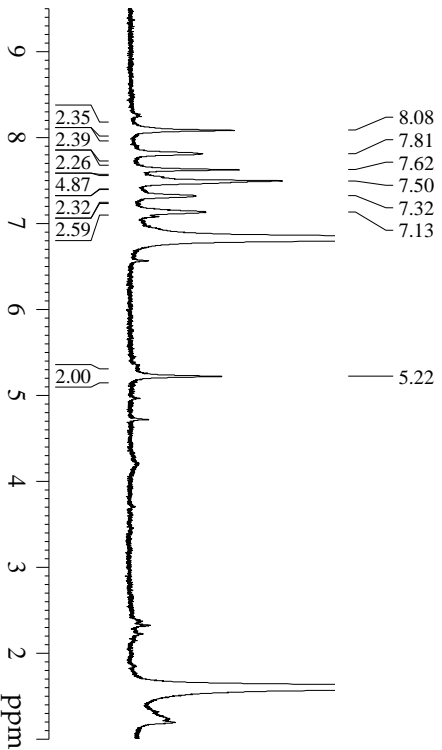


Abbildung A.18 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Dihexacens **13a** in CDBr_3 .

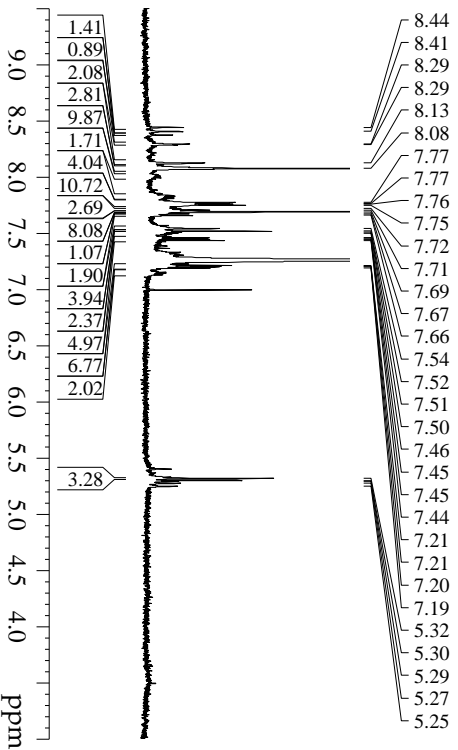


Abbildung A.19 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der photochemisch dargestellten Heptaacen-Dimere **14** in CDCl_3 .

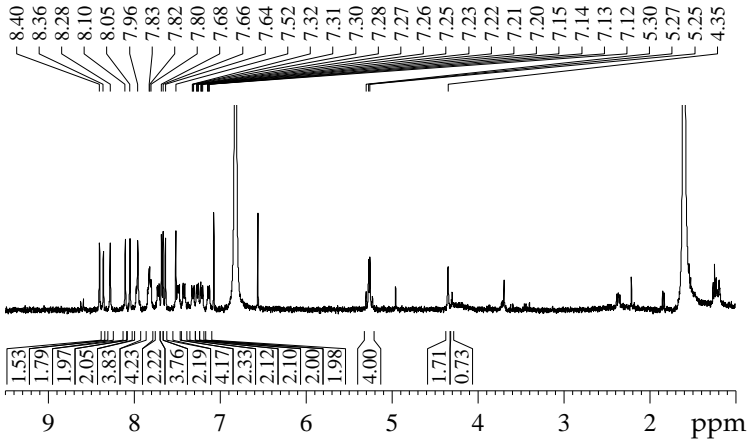


Abbildung A.20 ^1H -NMR-Spektrum der reduktiv-thermisch dargestellten Heptacen-Dimere **14** in CDBr_3 .

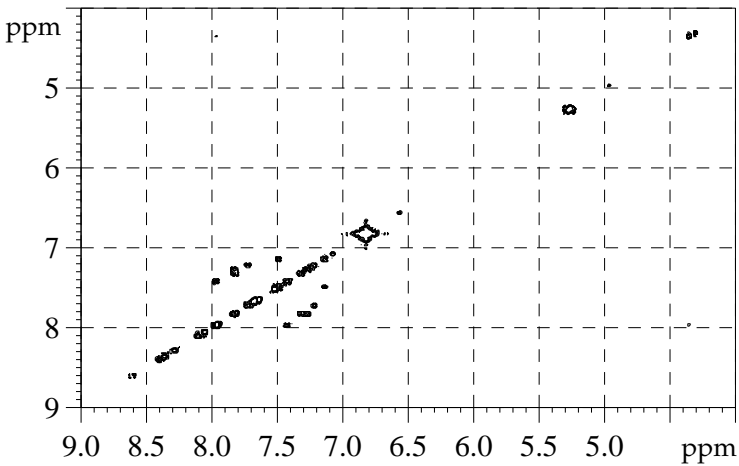


Abbildung A.21 COSY-NMR-Spektrum der reduktiv-thermisch dargestellten Heptacen-Dimere **14** in CDBr_3 .

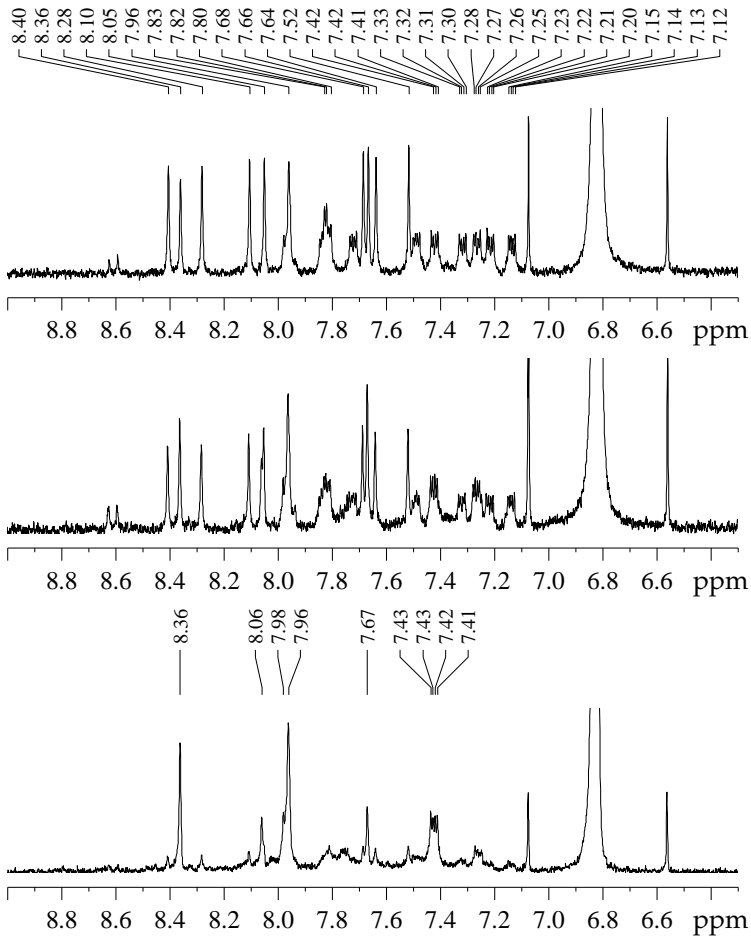


Abbildung A.22 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der reaktiv-thermisch dargestellten Heptacendimer-Mischung 14 in CDBr_3 . Oben: frische Probe. Mitte: Nach 4 Monaten. Unten: Nach 16 Monaten Lagerung an Luft.

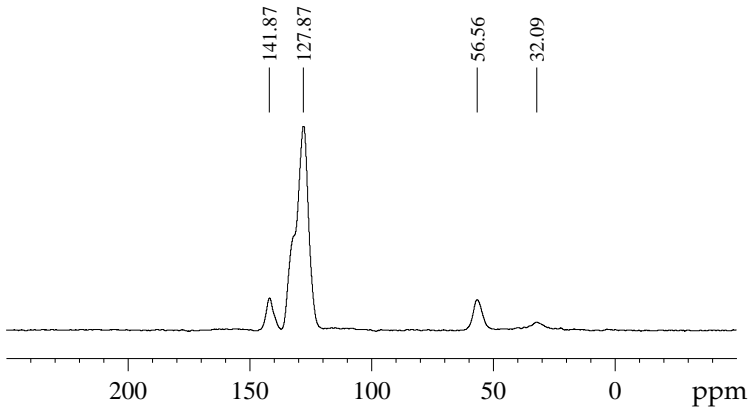


Abbildung A.23 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR CP-MAS-Spektrum der photochemisch dargestellten Heptacen-Dimere **14**.

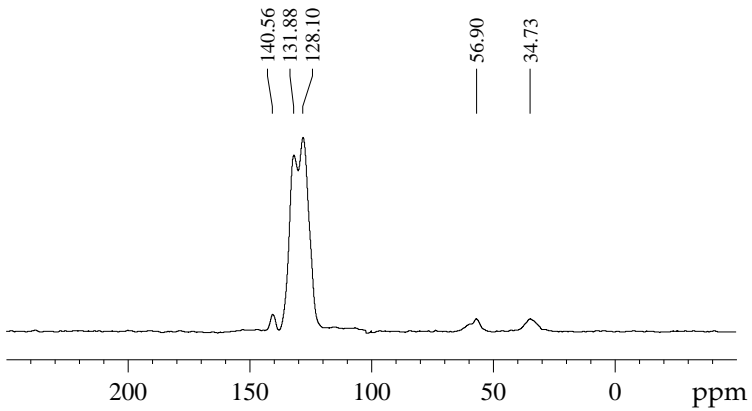


Abbildung A.24 ^1H -NMR CP-MAS-Spektrum der reduktiv-thermisch dargestellten Heptacen-Dimere **14**.

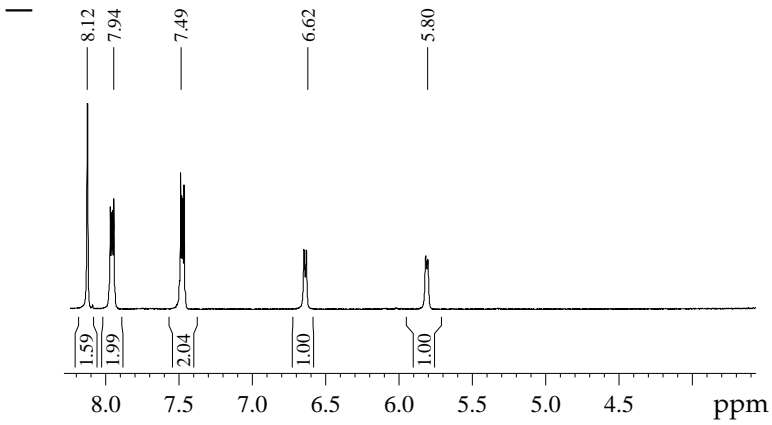


Abbildung A.25 ^1H -NMR-Spektrum von Dihydrodihydroxyptacen 77 in DMSO-d_6 .

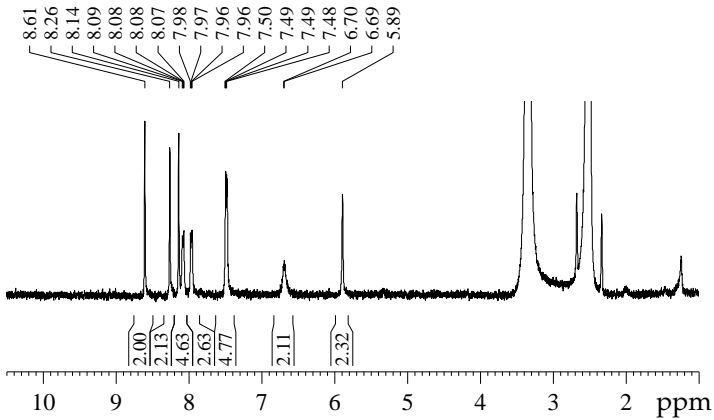


Abbildung A.26 ^1H -NMR-Spektrum von Dihydrodihydroxyhexacen 86 in DMSO-d_6 .

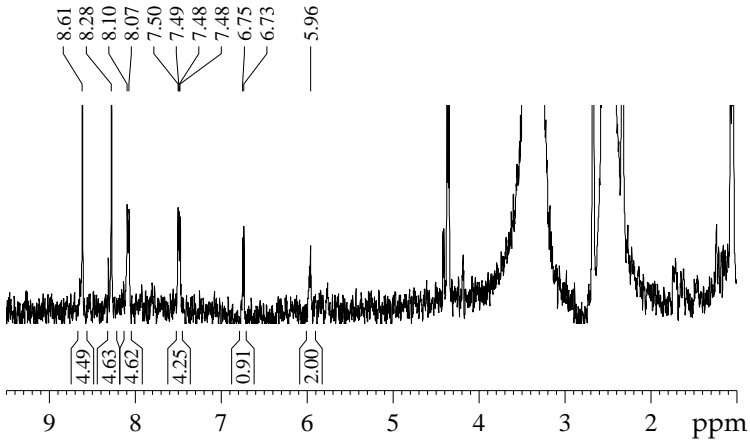


Abbildung A.27 ^1H -NMR-Spektrum von Dihydrodihydroxyheptacen **87** in DMSO-d_6 .

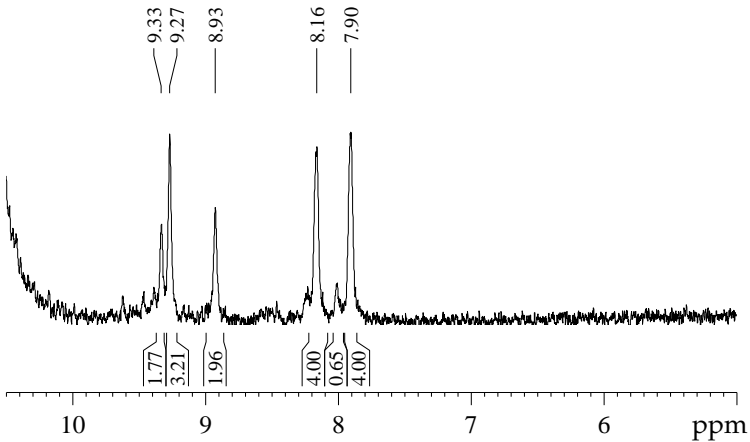


Abbildung A.28 ^1H -NMR-Spektrum von Dihydrodihydroxyheptacen **87** in D_2SO_4 . Das Dikation 7^{++} wird gebildet.

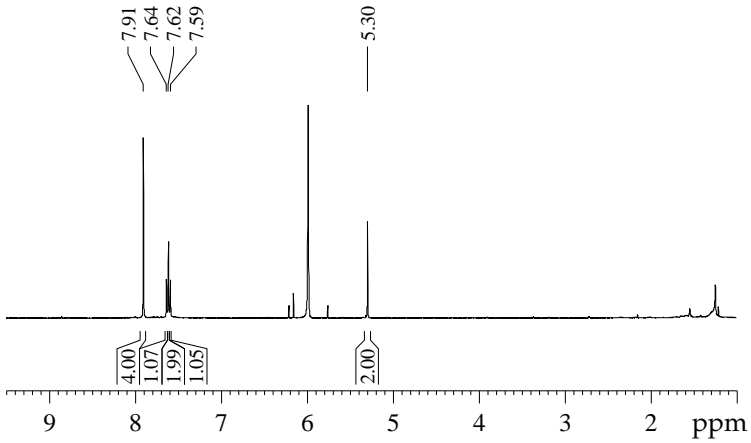


Abbildung A.29 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Diketons **18** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 .

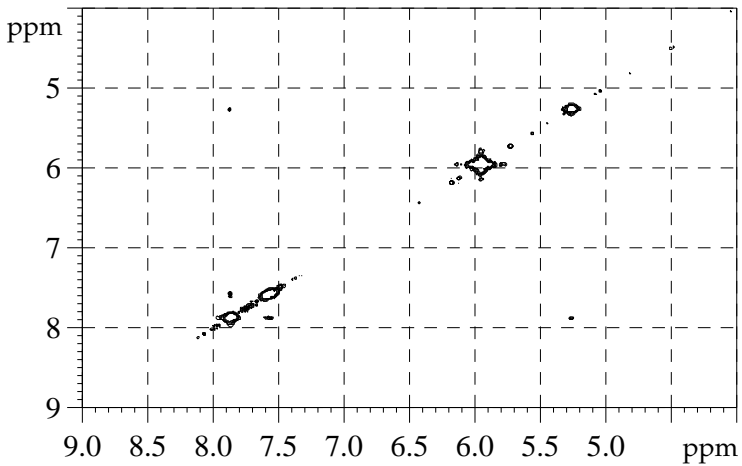


Abbildung A.30 COSY-NMR-Spektrum des Diketons **18** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 .

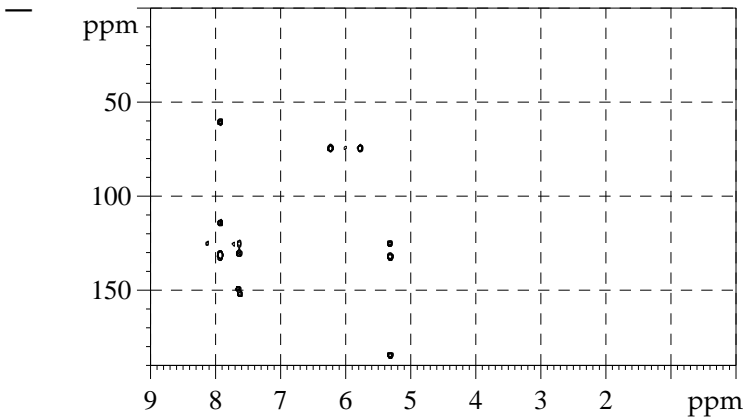


Abbildung A.31 HMBC-NMR-Spektrum des Diketons **18** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 .

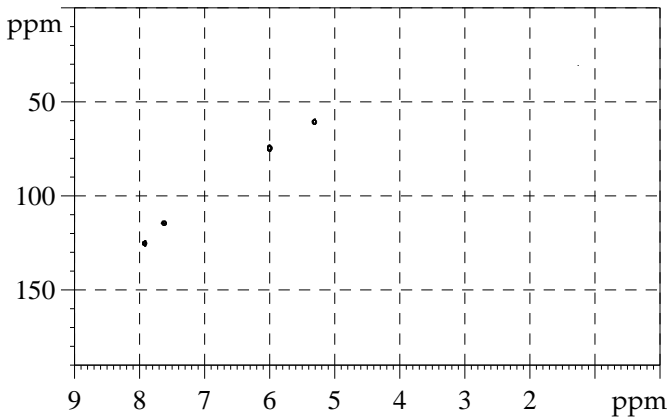


Abbildung A.32 HSQC-NMR-Spektrum des Diketons **18** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 .

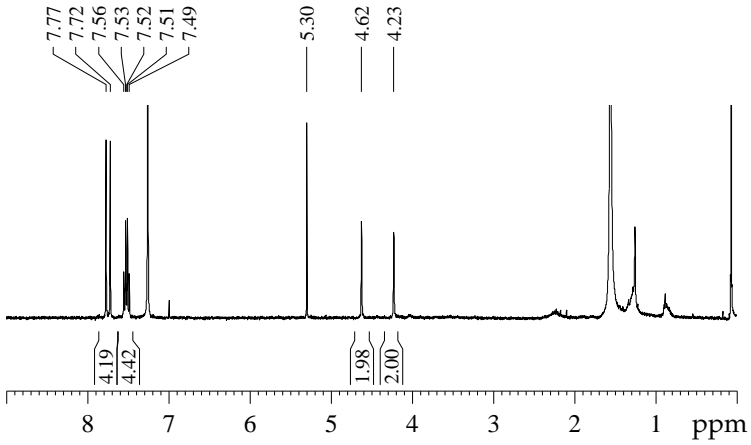


Abbildung A.33 ¹H-NMR-Spektrum des Diols 128 in CDCl₃.

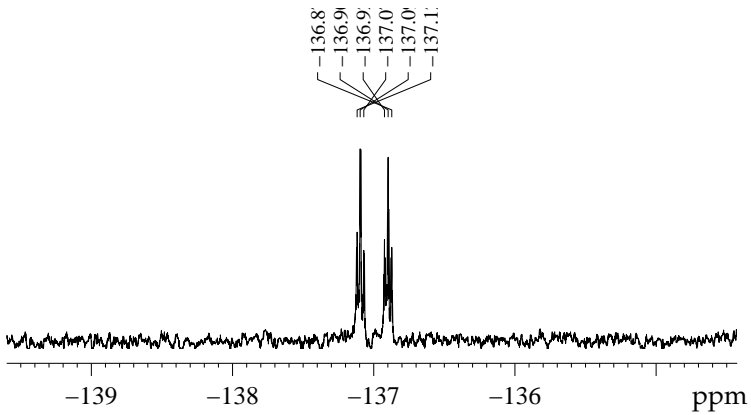


Abbildung A.34 ¹⁹F-NMR-Spektrum des Diols 128 in CDCl₃.

A.3 Massenspektren

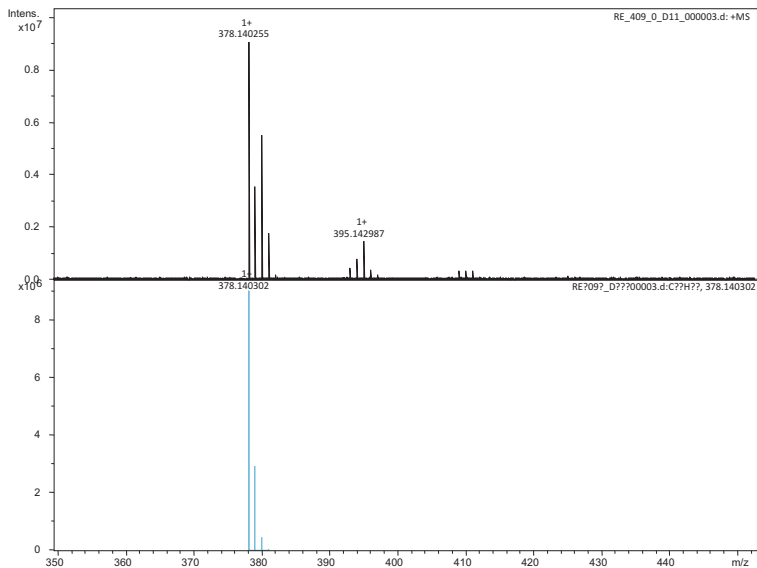
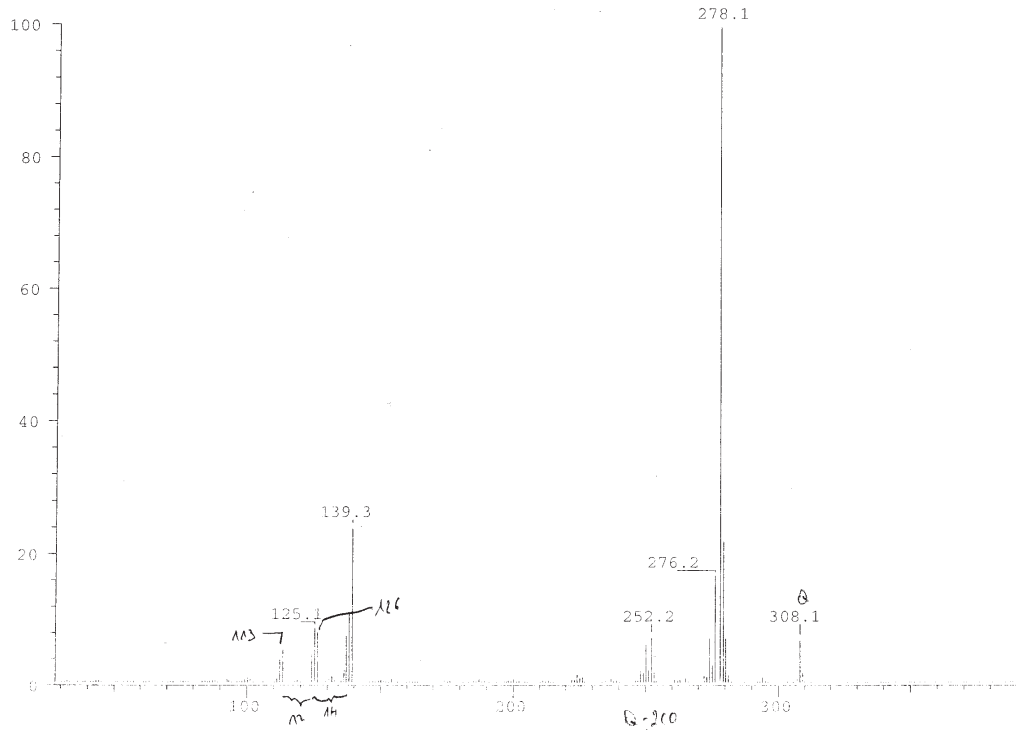


Abbildung A.35 LDI-Massenspektrum (Hochauflösung) des Sublimats auf der Aluminiumfolie aus der thermischen Spaltung von Diheptacen (**14**). m/z 378,1403 entspricht Heptacen (**7**).



EI-Massenspektrum von 5 nach Fang]EI-Massenspektrum von 5 nach Fang¹³⁸

[.

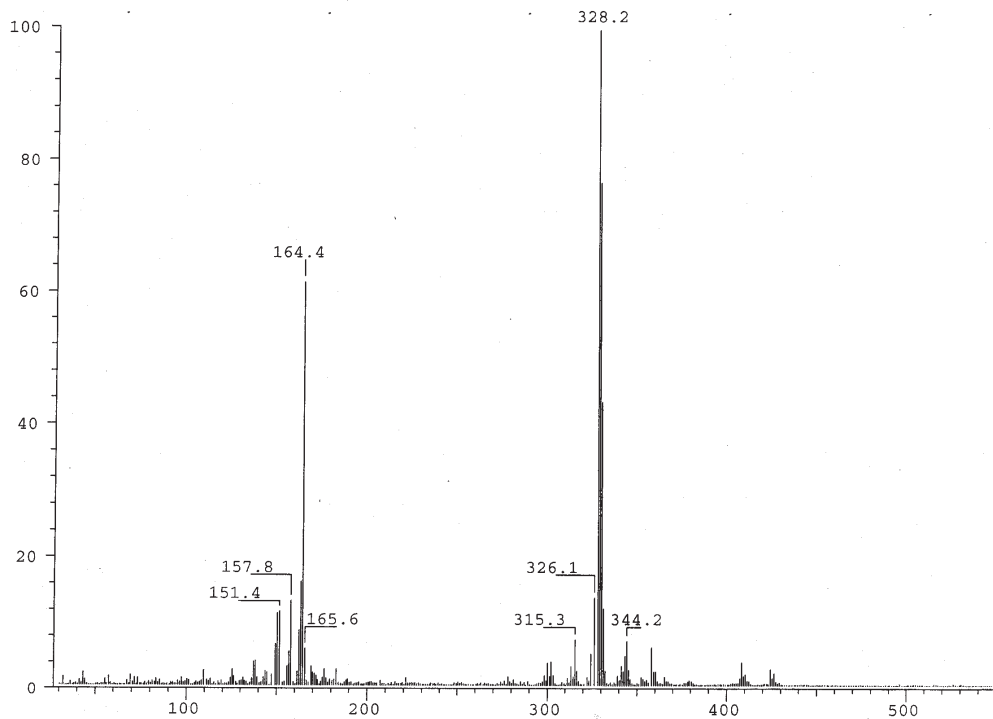
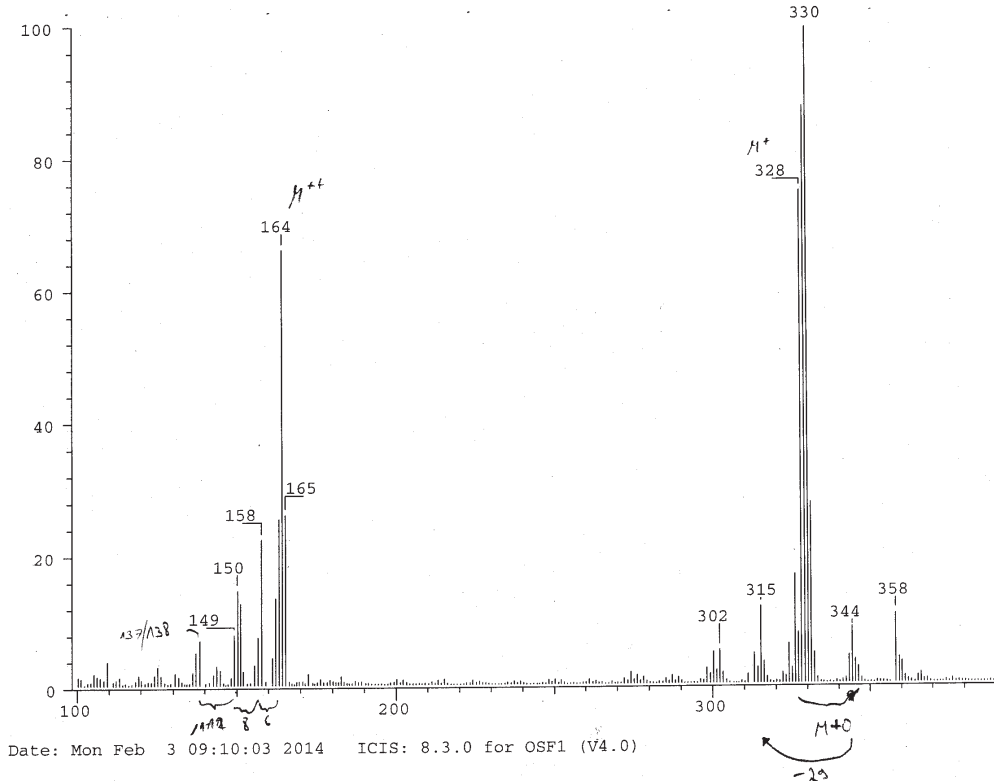
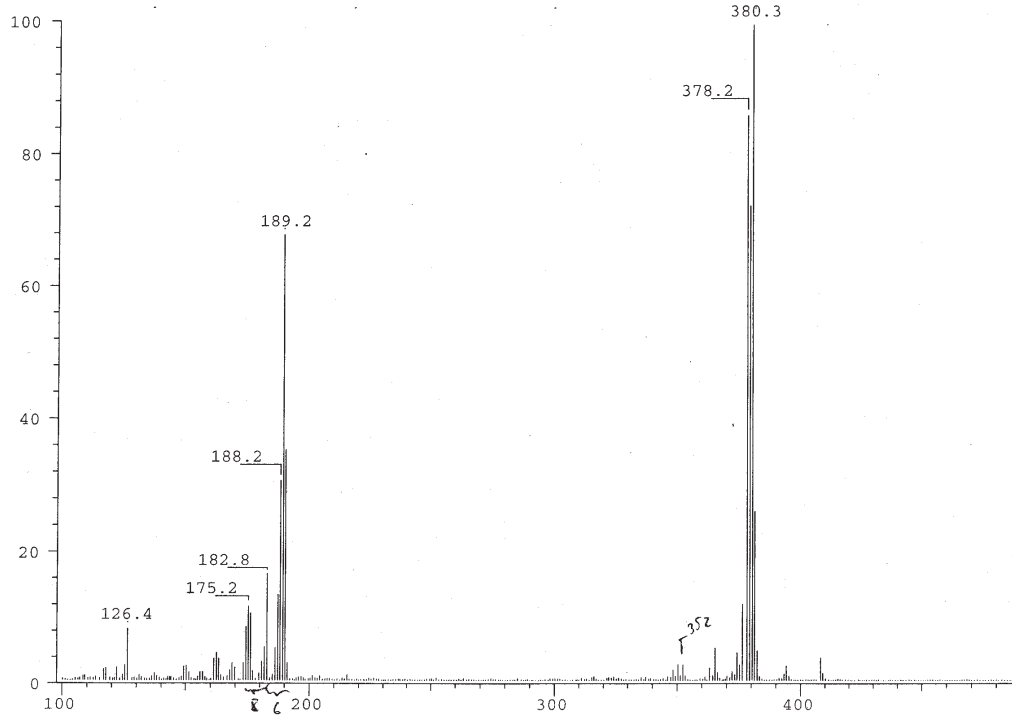


Abbildung A.36 EI-Massenspektrum von 6 aus 13.



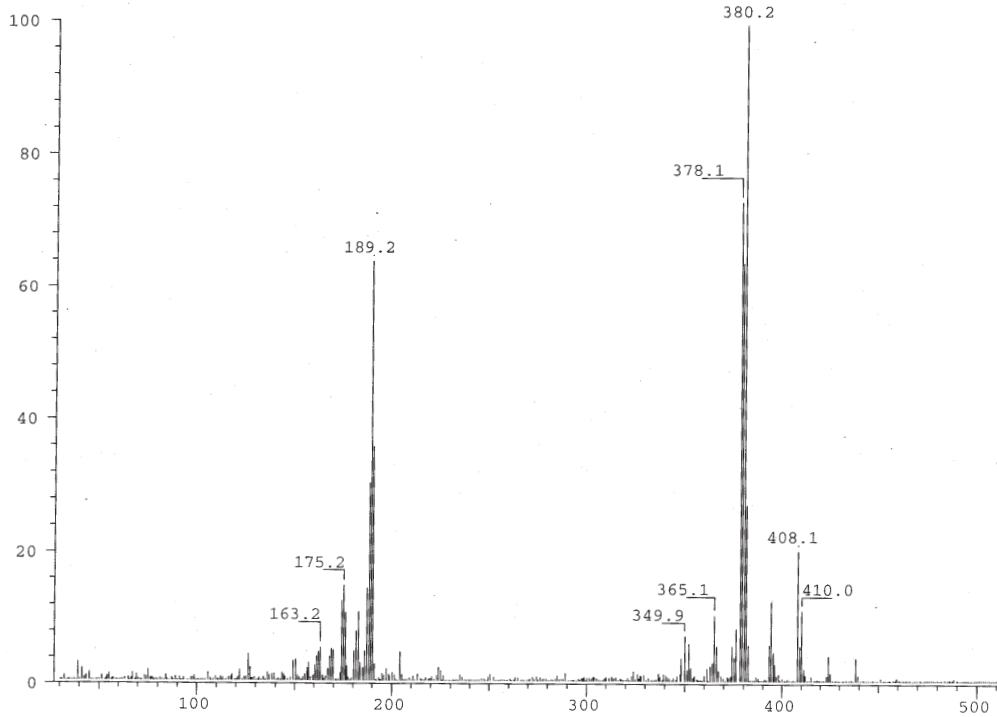
EI-Massenspektrum von 13 nach Fang]EI-Massenspektrum von 13 nach Fang¹³⁸

[.



EI-Massenspektrum von 14 nach Fang]EI-Massenspektrum einer frischen Probe 14 nach Fang.¹³⁸

[.



EI-Massenspektrum von **14** nach Fang ¹³⁸ nach einjähriger Lagerzeit]EI-Massenspektrum von **14**
nach Fang ¹³⁸ nach einjähriger Lagerzeit

[.

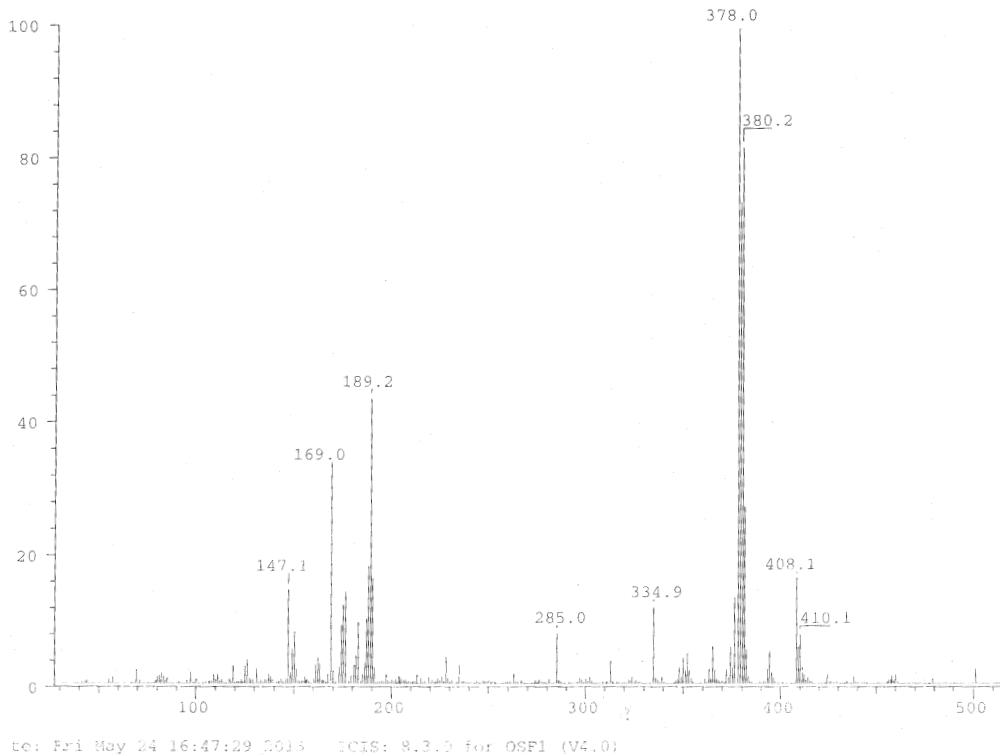


Abbildung A.37 EI-Massenspektrum von photochemisch dargestelltem 14.

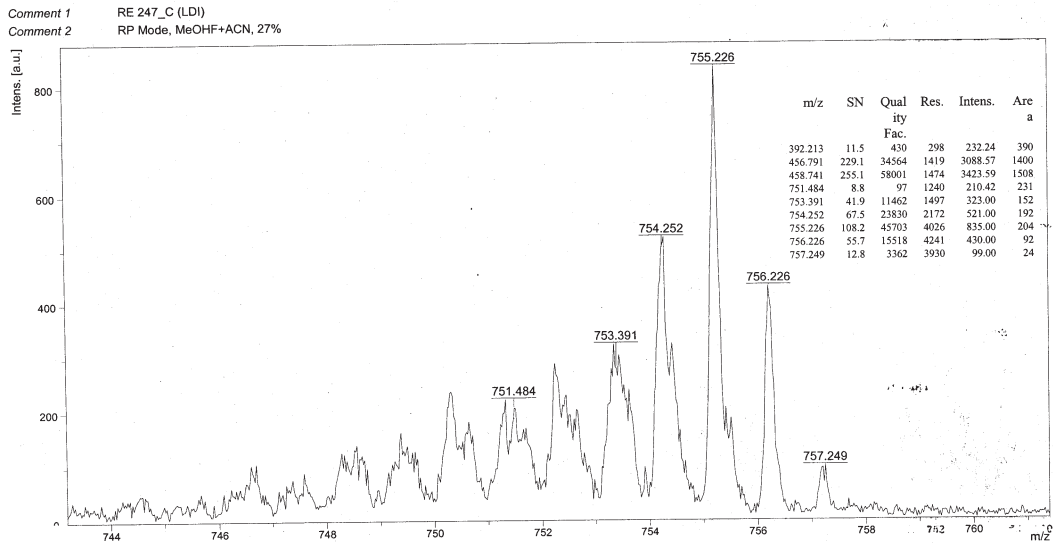


Abbildung A.38 LDI-Massenspektrum von photochemisch dargestelltem 14.

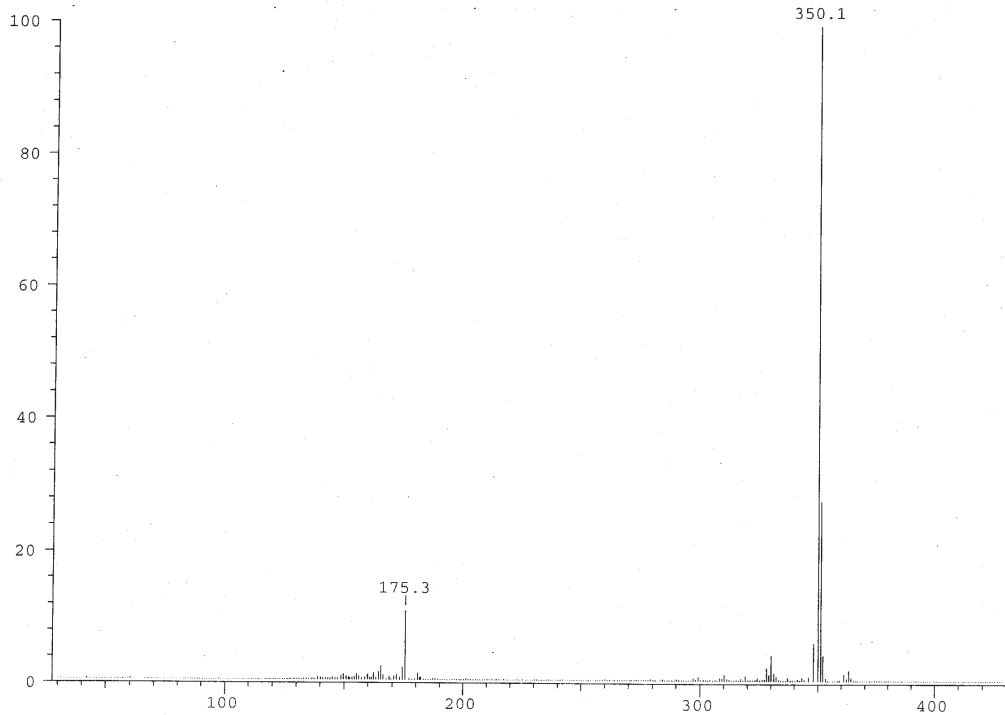


Abbildung A.39 EI-Massenspektrum von 128.

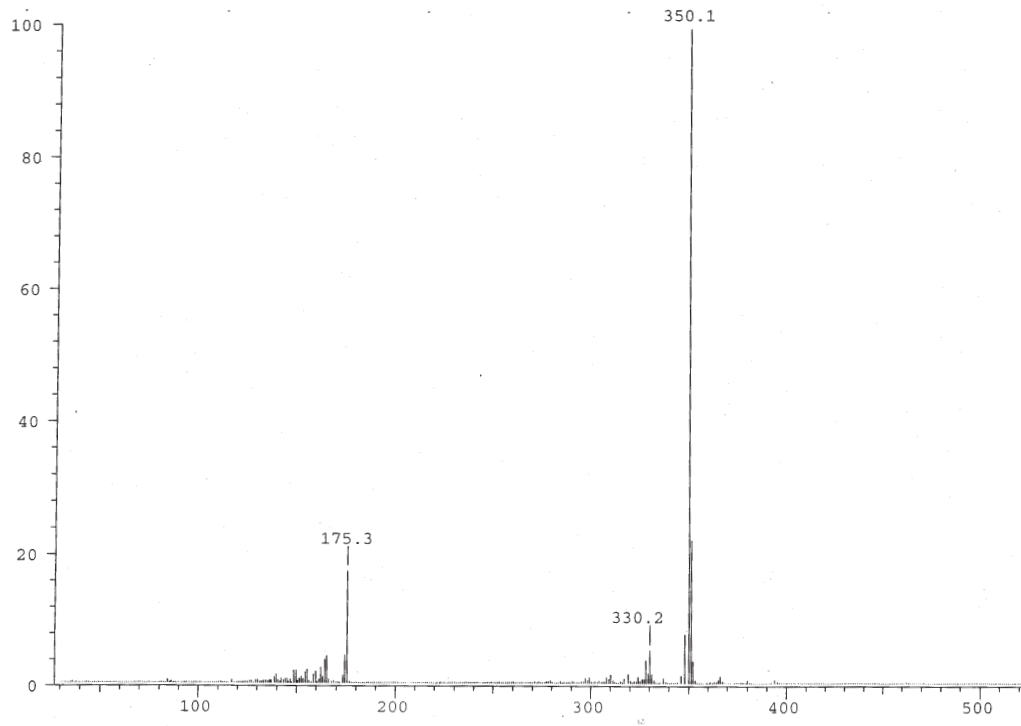


Abbildung A.40 EI-Massenspektrum von 18.

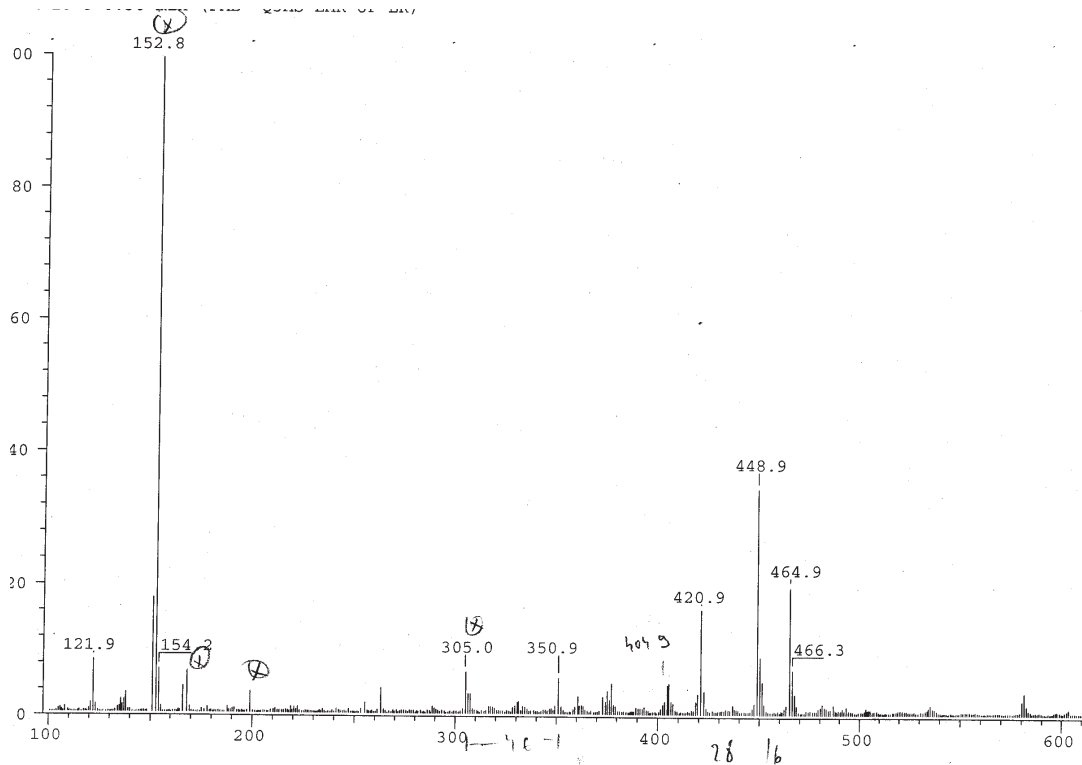


Abbildung A.41 EI-Massenspektrum von des Lactons 71.

Weitere Synthesen

Folgende Synthesen die im Rahmen dieser Arbeit als Nebenprojekte durchgeführt wurden, sind eventuell noch für zukünftige Mitarbeiter von Interesse. Experimentelle Details hierzu werden in einem »Begleitband« ausschließlich für den Arbeitskreis Bettinger erscheinen.

1. Versuch Hexacen über Bulas Tetrazinroute¹³² darzustellen.
2. Versuche zu 2,3-Difluorhexacen.
3. Acene über eine Tetracyclonroute Teil 1: Aufbau von 5,18:9,14-Heptacendichinon.
4. Acene über eine Tetracyclonroute Teil 2: Alternativer Aufbau des Heptacens.
5. Das »Diab«dien – Ein geeigneter Vorläufer eines Cyclacens?
7. Synthese und Charakterisierung von TIPS-Tetracenophan.
8. Das Dikation von 2,3,9,10-Tetrabenzoylpentacen

Publikationen, Tagungen, Lebenslauf

Publikationen

- [1] Einholz, R.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10000–10003,
Einholz, R.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9818–
9820.
- [2] Einholz, R.; Fang, T.; Berger, R.; Grüninger, P.; Früh, A.; Chassé, T.;
Fink, R.; Bettinger, H. J. *Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (12), 4435—
4442.
- [3] Bettinger, H.F.; Einholz, R.; Göttler, A.; Junge, M.; Sättele, M.-
S.; Schnepf, A.; Schrenk, C.; Schundelmeier, S.; Speiser, B. *Org.*
Chem. Front. **2017**, *4*, 853–860.
- [4] Schundelmeier, S.; Speiser, B.; Bettinger, H. F.; Einholz, R. *Chem*
Phys Chem **2017**, eingereicht.
- [5] Zugermeier, M.; Gruber, M.; Schmid, M.; Klein, B. P.; Ruppen-
thal, L.; Müller, P.; Einholz, R.; Hieringer, W.; Berndt, R.; Bettin-
ger, H. F.; Gottfried, J. M. *ACS Nano* **2017**, eingereicht
- [6] Roellecke, K.; Virts, E. L.; Einholz, R.; Edson, K. Z.; Altvater, B.;
Rossig, C.; von Laer, D.; Scheckenbach, K.; Wagenmann, M.;

Reinhardt, D.; Kramm, C. M.; Rettie, A. E.; Wiek, C.; Hanenberg, H. *Gene Ther.* **2016** 23(7), 615–626.

Konferenzteilnahmen / Posterbeiträge

- [1] Ralf Einholz und Holger F. Bettinger, *Stabilization by Oxidation: Higher Acenes and their Radical Cations and Dications*. ORCHEM 2012, 18. *Lecture Conference*, **2012**, Weimar, Deutschland.
- [2] Ralf Einholz und Holger F. Bettinger, *The Heptacene Dication: An Unexpectedly Stable Antiaromatic Compound*. 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, **2013**, Taipeh, Taiwan.
- [3] Ralf Einholz und Holger F. Bettinger, *About Heptacene — Generation, Observation and Reactivity*; Bin Shen, Ralf Einholz, Thomas Geiger, Christina Tönshoff, H. F. Bettinger *2,3,9,10-Substituted Pentacenes* 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, **2015**, Madrid, Spanien.

Lebenslauf

Name: Ralf Einholz
Geburtsdatum: 17. August 1983
Geburtsort: Timișoara/Rumänien

Akademische Ausbildung

Seit 09/2011 Promotion an der Eberhard Karls Universität Tübingen, *Institut für organische Chemie* Titel der Doktorarbeit: *Über die Reaktivität großer Acene – In Lösung, in Matrix und unter sauer-oxidativen Bedingungen* bei Prof. Dr. Holger F. Bettinger

07/2011 Abschluss Diplom Chemie

01/2011–07/2011 Diplomarbeit an der Eberhard Karls Universität Tübingen, *Institut für organische Chemie* Titel: *Auf der Suche nach Diheptacen – Eine Untersuchung über die Reaktivität von Heptacen* bei Prof. Dr. Holger F. Bettinger

2005–2011 Studium der Chemie an der Eberhard Karls Universität Tübingen, Schwerpunkt: Materialwissenschaften

Zivildienst

2004–2005 Orthopädische Klinik Markgröningen

Schulische Ausbildung

2004 Abitur

1994–2004 Otto-Hahn-Gymnasium Ludwigsburg