

---

TRIPTYCEN- UND PYREN-BASIERTE  
POLYCYCLISCHE AROMATISCHE  
KOHLENWASSERSTOFFE

---

---

KEVIN BAUMGÄRTNER

---

DISSERTATION  
HEIDELBERG  
2018



# Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde der  
Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Kevin Baumgärtner  
aus Hamburg

August 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.2018



# **Triptycen- und Pyren-basierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe**

Gutachter: Prof. Dr. Michael Mastalerz

Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz



Die vorliegende Arbeit wurde von Februar 2015 bis Juli 2018 in dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereit veröffentlicht:

K. Baumgärtner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8751. **“Gulf-Selective Postsynthetic Functionalization of a Soluble Hexabenzoovalenes”**

K. Baumgärtner, T. Kirschbaum, F. Krutzek, A. Dreuw, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17817. **“K-region extended [c]-heteroannulated Pyrenes”**

K. Baumgärtner, A.L. Meza Chincha, A. Dreuw, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 15823, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15594. **„A Conformationally Stable Contorted Hexabenzoovalene”**

K. Baumgärtner, F. Rominger, M. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8881. **“An Oxidative Macrobicyclic Ring Opening of a Triptycene to a Highly Functionalized Fluorene Derivative”**

Veröffentlichungen, die nicht Teil dieser Arbeit sind:

S. M. Elbert, M. Reinschmidt, K. Baumgärtner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 532. **“Benzopyrano-Fused N-Heterocyclic Polyaromatics“**

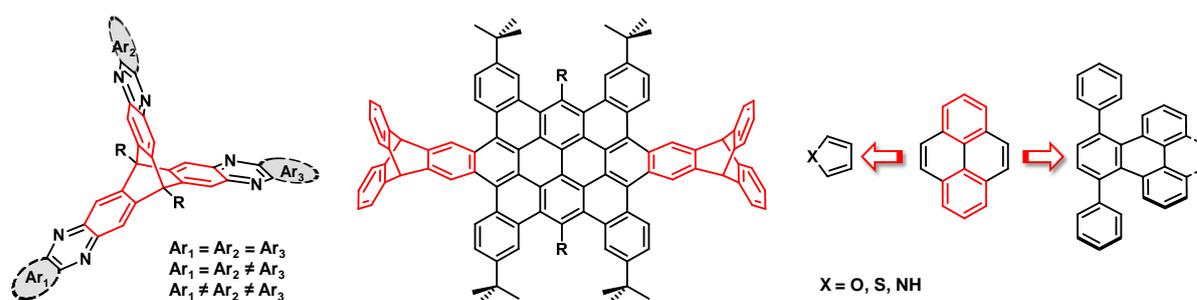


# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs). Triptycenen als rigide Verbindung wurde als zentraler Baustein für eine lineare Expansion in drei Raumrichtungen zu Azaaceneinheiten verwendet und zudem als endständige Gruppen, um positiv auf die Löslichkeit großer  $\pi$ -Systeme zu wirken.

Veratroleinheiten von Hexamethoxytriptycenderivaten konnten selektiv oxidiert werden, sodass resultierende *ortho*-Chinonfunktionen in Kondensationsreaktionen mit unterschiedlichen aromatischen *ortho*-Diaminen zu Azaacenen umgesetzt wurden. Neben einer Umlagerungsreaktion während der ersten Oxidation zu hochfunktionalisierten Fluorenverbindungen, konnte eine Strategie entwickelt werden, die die aromatischen Arme des Triptycens schrittweise und dadurch unterschiedlich erweitert. Die Synthese von 15 unterschiedlichen Derivaten erlaubte eine systematische Studie und zugleich Quantifizierung von intramolekularen Charge-Transfer-Übergängen und elektronischen Kopplungen zwischen den Triptycenenarmen.

Zum ersten Mal konnte ein Hexabenzoovalen (HBO) synthetisiert werden, das aufgrund der sterischen Spannung in seiner Golf-Region eine von der Planarität abweichende, in Lösung stabile Konformation einnimmt. Diese Region erwies sich zudem als reaktiv gegenüber Elektrophilen, sodass sechs unterschiedliche HBOs hergestellt wurden. Neben hohen Quantenausbeuten ( $\Phi$  bis 58%) konnten trotz der Größe des  $\pi$ -Systems wiesen die Verbindungen gute Löslichkeitseigenschaften auf, die auf die endständigen Triptyceneinheiten zurückzuführen sind.



Es wurde zudem der stabilisierende Effekt der Kreuzkonjugation durch *peri*-Anellierung von Benzolringen in Acen-artige Strukturen untersucht. Durch Pyrenuntereinheiten konnten Phenylen-verbrückte Pyren-Oligomere mit bis zu 20 linear anellierten aromatischen 6-gliedrigen Ringen dargestellt werden. Phenylsubstituenten in sterisch anspruchsvollen Regionen haben zu Verdrillungen geführt, die auch bei höheren Temperaturen in Lösung stabile Konformere bilden. Als weiteres Beispiel wurden 5-gliedrige aromatische Heterocyklen über ihre [c]-Bindung in der K-Region des Pyrens anelliert. Durch die Stabilisierung konnten gewöhnlich instabile Motive wie Isobenzofuran, Isobenzothiophen und Isoindol auf ihre Eigenschaften in Lösung und im Festkörper untersucht werden.

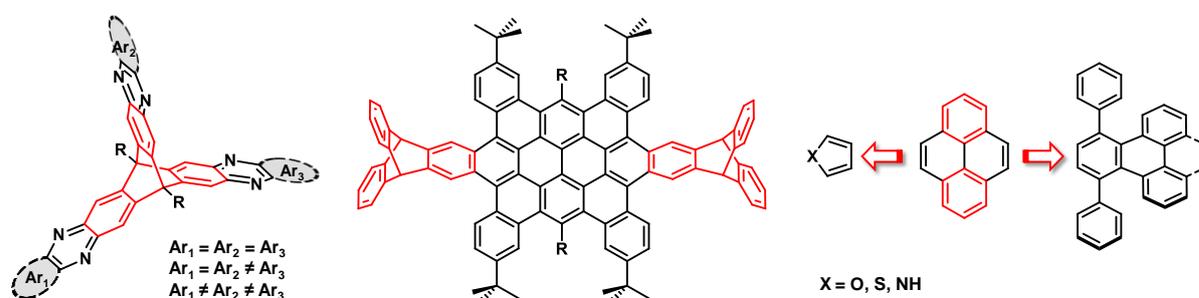


## Abstract

This thesis deals with the synthesis and characterization of new polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Triptycenes as a rigid compound were embedded in aromatic systems for two reasons, as a central component for a linear expansion of the aromatic arms in three dimensions to azaacene units and as endcapped groups acting positively on the solubility of large  $\pi$ -systems.

Veratrole units of hexamethoxy triptycene derivatives could be selectively oxidized, so that resulting *ortho*-quinone functions were reacted with different aromatic *ortho*-diamines in condensation reactions to azaacenes. Besides a rearrangement reaction during the first oxidation, leading to highly functionalized fluorene derivatives, a strategy for a stepwise extension of the triptycene paddles with different units was developed. The synthesis of 15 different derivatives allowed a systematic study among all species and in addition a quantification of Charge-Transfer transitions and electronic couplings between triptycene arms.

For the first time, a hexabenzoovalene (HBO) has been synthesized, which showed both in solution and in solid state a large deviation from planarity based on steric repulsion in its gulf-regions. In addition, these regions happened to be reactive against electrophiles, which allowed a derivatization of the aromatic core, resulting in six different HBO species. Besides high quantum yields ( $\Phi$  up to 58%), all compounds showed good solubility properties, although the large  $\pi$ -System, which can be referred mostly to the endcapped triptycene units.



Furthermore, the stabilizing effect of cross-conjugation in acenes by *peri* annellation of benzene rings was investigated. This effect allowed the synthesis of phenylene bridged pyrene oligomers with up to 20 linear fused 6-membered aromatic rings. Phenyl substituents in sterically demanding regions within the molecules lead to twisted conformers, which were stable in solution even at higher temperatures. As another example 5-membered aromatic heterocycles were fused with their [c]-edges to the K-Regions of pyrenes. Because of the stabilizing effect, motifs like isobenzofuran, isobenzothiophene and isoindole were accessible and could be analyzed in solution as well as in solid state.



# Inhaltsverzeichnis

<i>Kurzzusammenfassung</i> .....	<i>a</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>c</i>
<i>Inhaltsverzeichnis</i> .....	<i>e</i>
<b>I Theoretischer Teil</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe</b> .....	<b>2</b>
1.1.1 Klassifizierung und Eigenschaften.....	3
1.1.2 Vollständig benzoide PAKs.....	7
1.1.3 Twistacene.....	11
1.1.4 Azaacene.....	14
<b>1.2 Triptycen als rigider Baustein</b> .....	<b>17</b>
1.2.1 Triptycen in PAKs.....	17
<b>1.3 Arbeitskreisinterne Vorarbeiten</b> .....	<b>20</b>
<b>II Aufgabenstellung</b> .....	<b>23</b>
<b>III Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>25</b>
<b>1 Symmetrisch und unterschiedlich erweiterte Triptycenaazaacene</b> .....	<b>25</b>
<b>1.1 Einleitung</b> .....	<b>25</b>
<b>1.2 Oxidation Brückenkopf-substituierter Hexamethoxytriptycenderivate</b> .....	<b>26</b>
1.2.1 Synthese von Brückenkopf-substituierter Hexamethoxytriptycenderivate.....	26
1.2.2 Bicyclische Triptycen-Ringöffnung zu funktionalisierten Fluorenderivaten.....	27
1.2.3 Mechanistische Überlegungen zur Umlagerungsreaktion.....	31
1.2.4 Optische Eigenschaften der Oxidationsprodukte.....	34
<b>1.3 Schrittweise Erweiterung der <math>\pi</math>-Systeme des Triptycens</b> .....	<b>35</b>
1.3.1 Synthese symmetrisch und unterschiedlich erweiterter Triptycenaazaacene.....	36
1.3.1.1 Symmetrische Erweiterung zu Oxodiazolo-Chinoxalinen.....	36
1.3.1.2 Symmetrische Erweiterung zu Phenazinen.....	39
1.3.1.3 Unterschiedlich erweiterte Triptycenaazaacene.....	42
1.3.1.4 Triptycenhexaketone und seine Kondensationsprodukte.....	43
1.3.2 Elektronische Kopplung zwischen den unterschiedlichen Triptycencarmen.....	45
1.3.3 Donor-Akzeptor-Übergänge im Triptycen.....	51
<b>1.4 Zusammenfassung</b> .....	<b>57</b>
<b>2 Triptycen-endständige polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe</b> .....	<b>59</b>
<b>2.1 Einleitung</b> .....	<b>59</b>

<b>2.2 Triptycen-endständige Hexabenzoovalenderivate .....</b>	<b>61</b>
2.2.1 Synthese der Diels-Alder-Reaktanden.....	61
2.2.1.1 Cyclopentadienonderivate .....	61
2.2.1.2 Triptycenarine als Dienophile .....	63
2.2.2 Diels-Alder-Reaktionen mit Triptycenarinen .....	66
2.2.3 Triptycen-endständiges Dibenzocoronon .....	69
2.2.3.1 Synthese eines Triptycen-endständigen Dibenzocoronons.....	69
2.2.3.2 Temperaturabhängige NMR-Experimente .....	70
2.2.3.3 Optische Eigenschaften .....	73
2.2.4 Triptycen-endständiges Hexabenzoovalen .....	74
2.2.4.1 Diels-Alder-Reaktionen des Bis-Cyclopentadienons .....	74
2.2.4.2 Konformationsanalyse der Diels-Alder-Addukte.....	76
2.2.4.3 Konformationsanalyse der aromatisierten Diels-Alder-Produkte .....	77
2.2.4.4 Oxidative Cyclodehydrierung – Synthese des Hexabenzoovalens.....	81
2.2.4.5 Einkristallstrukturanalyse der HBO-Derivate .....	83
2.2.4.6 Temperaturabhängige NMR-Experimente der HBOs .....	86
2.2.4.7 Löslichkeitsvermittlung der in der Peripherie integrierten Triptycene.....	88
2.2.4.8 Optoelektronische Eigenschaften der Triptycen-endständigen HBOs .....	89
<b>2.3 Derivatisierung des Hexabenzoovalengerüsts.....</b>	<b>92</b>
2.3.1 <i>Ips</i> o-Substitution der <i>tert</i> -Butyl Substituenten und Folgereaktionen .....	92
2.3.2 Vergleich thermodynamischer Eigenschaften der HBOs in Lösung .....	98
2.3.3 Vergleich der optoelektronischen Eigenschaften .....	99
<b>2.4 Molekulare Bausteine zu erweiterten Triptycen-endständigen PAKs .....</b>	<b>102</b>
2.4.1 Synthese von Triptycen-substituierten Acetylenverbindungen .....	103
2.4.2 Diels-Alder-Reaktionen mit Triptycenacetylen.....	104
2.4.3 Synthesversuche eines erweiterten Triptycen-endständigen PAKs .....	105
2.4.4 Synthese eines Pyrendiarinvorläufers .....	109
2.4.5 Synthese eines Triptycen-basierten Phenanthren-Cyclopentadienons.....	111
<b>2.5 Zusammenfassung .....</b>	<b>116</b>
<b>3 Pyren-basierte PAKs .....</b>	<b>119</b>
<b>3.1 Lösliche Phenylen-verbrückte Pyren-Oligomere .....</b>	<b>119</b>
3.1.1 Voluminöse Substituenten in sterisch anspruchsvollen Regionen.....	119
3.1.2 Synthese eines Phenylen-verbrückten Pyren-Trimers .....	121
3.1.3 Schrotschuss-Synthese zu Pyren-Oligomeren unterschiedlicher Größe.....	127
3.1.3.1 Vergleich optischer Eigenschaften der Pyren-Oligomere .....	132

<b>3.2 K-Region-erweiterte [c]-Heteroanellierte Pyrene</b> .....	<b>134</b>
3.2.1 Umsetzung der Cyclopentadienonverbindungen mit Luftsauerstoff .....	135
3.2.2 Synthese der heteroanellierten Pyrenverbindungen .....	136
3.2.3 Untersuchung der aromatischen Systeme der Heteroanellierten Pyrene .....	138
3.2.3.1 Kristallstrukturanalyse der Heteroanellierten Pyrene .....	138
3.2.3.2 Quantenchemische Betrachtung der Verbindungen .....	143
3.2.3.3 Optoelektronische Eigenschaften .....	144
<b>3.3 Zusammenfassung</b> .....	<b>146</b>
<b>4 Zusammenfassung</b> .....	<b>149</b>
<i>IV Experimenteller Teil / Experimental Section</i> .....	<i>153</i>
<b>1 General Remarks</b> .....	<b>153</b>
1.1 Solvents .....	157
1.2 Chemicals and Reagents .....	158
1.3 General Procedures .....	161
<b>2 Synthesis</b> .....	<b>163</b>
2.1 Hexamethoxytriptycenes.....	163
2.2 Oxidation of Hexamethoxytriptycenes .....	164
2.3 Symmetric and Unsymmetric Extended Triptycenaazaacenes .....	169
2.3.1 Oxodiazolo Derivatives .....	169
2.3.2 Phenazine Derivatives.....	174
2.3.3 Unsymmetric Extended Triptycenaacenes .....	180
2.3.4 Triptycenhexaketone.....	186
2.4 Hexabenzovalenes and Smaller Analogues .....	187
2.4.1 Pyrene-based Cyclopentadienones.....	187
2.4.2 Benzyne Precursors.....	192
2.4.3 Triptycene Annulated Dibenzocoronene and Precursors.....	203
2.4.4 Hexabenzovalene Synthesis .....	206
2.4.5 Hexabenzovalene Derivatives.....	210
2.5 Building Blocks for Extended Triptycene-encapped PAHs .....	219
2.5.1 Triptycene Alkynes .....	219
2.5.2 Triptycene Substituted PAHs.....	221
2.5.3 K-Region modified Pyrenes as a Bis-Benzyne .....	223
2.5.4 Triptycene-based Cyclopentadienone .....	228
2.6 Pyrene Oligomers .....	233
2.7 Heteroannulated Pyrenes.....	238

2.7.1	1,4-Dibenzoyl Precursors.....	238
2.7.2	Mono-Heterocycle Extended Pyrenes .....	240
2.7.3	Bis-Heterocycle Extended Pyrenes.....	244
<b>V</b>	<b><i>Literaturverzeichnis</i></b> .....	<b>248</b>
<b>VI</b>	<b><i>Anhang</i></b> .....	<b>265</b>
<b>1</b>	<b>NMR-Spektren</b> .....	<b>265</b>
<b>2</b>	<b>Kristallstrukturdaten</b> .....	<b>311</b>
<b>3</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>335</b>
<b>VII</b>	<b><i>Danksagung</i></b> .....	<b>341</b>

# I Theoretischer Teil

## 1 Einleitung

Die organische Elektronik ist ein Teilgebiet der Elektronik, das elektronische Schaltungen aus elektrisch leitfähigen organischen Molekülen oder Polymeren verwendet. Es ist durch die potentielle Kostenreduktion im Vergleich zu anorganischen Materialien entstanden.<sup>[1]</sup> Verwendet werden modifizierte organische Substanzen, die neben ihrer elektrischen Leitfähigkeit spezifische Eigenschaften wie hohe Lichtemissionsraten aus angeregten Zuständen im sichtbaren Bereich, Affinität zu Elektronen oder niedrige Ionisationspotentiale innehaben, sodass sie beispielsweise als Leuchtstoffe<sup>[2]</sup>, Feldeffekttransistoren<sup>[3]</sup> oder als Bestandteile in Solarzellen<sup>[4]</sup> genutzt werden können. Dabei heben sich die organischen Verbindungen durch ihre Funktionalität in dünnen Filmen und der dadurch resultierenden mechanische Flexibilität von den übrigen Materialien der Elektronik ab und eröffnen neue Anwendungsgebiete.<sup>[5]</sup>

Neben den stark vertretenen Polymeren, ist in dem letzten Jahrzehnt Graphen, seit seiner Isolierung durch Exfolierung im Jahre 2004, als Material in den Vordergrund gerückt.<sup>[6]</sup> Im Jahre 2010 wurde dafür und für die allgemeine Erforschung des Materials der Nobelpreis in Physik an Andre Geim und Konstantin Novoselov verliehen. Graphen besteht aus einer Graphitmonolage und ist aus einer unbestimmten Anzahl 6-gliedriger Ringe bestehend aus  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome aufgebaut. Die zur Ebene orthogonal stehenden p-Orbitale sorgen dabei für eine einzigartige Kombination aus Eigenschaften wie thermische elektrische Leitfähigkeit,<sup>[7]</sup> dem Hall-Effekt,<sup>[8]</sup> sehr hoher intrinsischer Materialfestigkeit<sup>[9]</sup> und unter organischen Substanzen, die am größten gemessenen Ladungsmobilität mit  $\mu = 200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>[7c, 10]</sup> Angewendet wird das Material, aufgrund seiner besonderen Charakteristika, in Transistoren,<sup>[11]</sup> Sensoren,<sup>[12]</sup> Akutoren<sup>[13]</sup> und als transparente leitfähige Filme,<sup>[14]</sup> womit es als Alternative zu häufig verwendeten Indiumzinnoxid (Abk.: ITO) verwendet werden kann, um nur wenige von vielen Nutzungsmöglichkeiten zu nennen.<sup>[15]</sup>

Bei der Vielfalt an vielversprechenden Eigenschaften ist die Zugänglichkeit des Materials ein ernst zu nehmender Faktor, denn noch im Jahre 2008 wurde Graphen als eines der teuersten Verbindungen mit \$100 Milliarden  $\text{cm}^{-2}$  gehandelt.<sup>[10c]</sup> Zwar konnte der Top-Down-Ansatz (Dt.: von oben nach unten) zur Herstellung des Materials verbessert werden, erwies sich jedoch gegenüber Bottom-Up-Synthesen (Dt.: von unten nach oben) als die unterlegene Strategie. In chemischen Gasphasenabscheidungen auf dünnen Nickeloberflächen werden hohe Qualitäten bei geringeren Kosten erreicht.<sup>[11, 16]</sup> Dennoch ist die Darstellung von Graphen weiterhin mit vielen Herausforderungen verknüpft, sodass es sich noch nicht als Material in Großproduktionen durchsetzen konnte.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Abk.: PAK) stellen definierte Ausschnitte des Graphens dar und können bis zu einer bestimmten Größe nasschemisch hergestellt werden, sodass der molekulare Aufbau gezielt kontrolliert werden kann. Als verwandte Strukturen vom Graphen zeigen PAKs ähnliche Eigenschaften mit dem Vorteil, dass sie unterschiedlich große Bandlücken aufweisen und als halbleitende Materialien, im Gegensatz zu Graphen ohne Bandlücke, eingesetzt werden können. Somit stellen sie keinen Ersatz, sondern vielmehr eine Ergänzung zu Graphen, dar.<sup>[1]</sup>

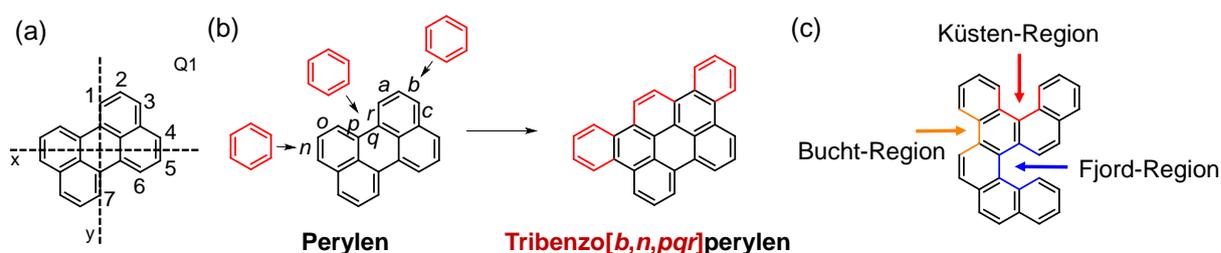
## 1.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe sind neutrale, unpolare Verbindungen, die ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem aufweisen und dabei mindestens aus zwei verbundenen aromatischen Ringsystemen bestehen. Verknüpfte Ringe teilen sich dabei zwei oder mehr Atome. Aromatizität wird oft über vereinfachte Regeln, wie die Hückel-Regel<sup>[17]</sup> oder bedingte Planarität beschrieben, die bei genauerer Betrachtung und insbesondere für expandierte Systeme zu unpräzisen Schlüssen führen können.<sup>[18]</sup> Alle PAKs weisen  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen auf, die zu einer Konjugation der  $\pi$ -Elektronen und zugleich zu einem Ringstrom führen, der über diamagnetische Suszeptibilität beschrieben wird. Die Suszeptibilität hat sich dabei als verlässliches Kriterium und als Maß der Aromatizität etabliert.<sup>[19]</sup> In Abhängigkeit von der geometrischen Struktur und der Größe der PAKs können drastische Unterschiede bzgl. ihrer optischen und chemischen Eigenschaften festgestellt werden, weshalb der Aspekt der Aromatizität allein noch keine ausreichende Beschreibung eines Materials zulässt.<sup>[20]</sup>

Die chemischen und physikalischen Unterschiede zwischen aromatischen Verbindungen haben zu einer Kategorisierung von Systeme mit bekannten Bindungsmotiven geführt. Durch den Vergleich wurden Korrelationen bezüglich Kondensationsmustern und Eigenschaften festgestellt. Bevor die unterschiedlichen Klassen der PAKs vorgestellt werden, wird die allgemein gültige Nomenklatur und Terminologie aromatischer Systeme vorgestellt.

Zur systematischen Benennung wird die vorgeschlagene Nomenklatur der IUPAC (Engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry, Dt.: Internationale Union für reine und angewandte Chemie) verwendet.<sup>[21]</sup> Hierfür werden  $\pi$ -Systeme in ein x,y-Koordinatensystem gelegt, sodass maximal viele Ringe auf der x-Achse und zugleich im ersten Quadranten (Q1) aufzufinden sind. In Abbildung 1.1a ist am Beispiel des Perylens die richtige Orientierung gezeigt mit drei linear anellierten Benzolringen auf der x-Achse. Anhand dieser Ausrichtung erfolgt eine Nummerierung, sodass das, der y-Achse und dem Ursprung am nächsten liegende, unsubstituierte Kohlenstoffatom im ersten Quadranten die Zahl eins erhält. Ausgehend von dieser Position werden die Atome im Uhrzeigersinn durchnummeriert, wobei von zwei Ringen geteilte Kohlenstoffatome

keine fortlaufende Zahl erhalten. Bindungen in der Peripherie des PAKs werden mit Buchstaben in alphabetischer Reihenfolge gekennzeichnet, beginnend bei der Bindung zwischen C-1 und C-2. Werden Systeme miteinander anelliert, stellt der nach IUPAC am höchsten priorisierte Trivialname den Stamm des neuen Systems dar. Wie in Abbildung 1.1b gezeigt, werden formal drei Benzolringe mit unterschiedlichen Bindungen des Perylens kondensiert. Es wird dabei zwischen *ortho*- und *peri*-Anellierung unterschieden.<sup>1</sup> Werden Systeme nur über eine Bindung kondensiert, so wie hier jeweils ein Benzolring an Bindung *b* und *n*, liegt eine *ortho*-Anellierung vor. Teilen sich die kondensierten Untereinheiten mehr als eine Bindung, wie am gezeigten Beispiel die drei Bindungen *p*, *q* und *r*, wird von einer *peri*-Anellierung gesprochen.<sup>[22]</sup> Die Position der Anellierung wird über alle beteiligten Bindungen in eckigen Klammern wiedergegeben und führt zu dem Namen Tribenzo[*b,n,pqr*]perylen. Wie hier für Benzol das Präfix Benzo verwendet wird, werden auch größere PAKs, basierend auf ihren Trivialnamen, mit der Endung -o als Präfix benannt.



**Abbildung 1.1** Darstellung der Nomenklatur und Terminologie in PAKs.<sup>[20]</sup>

Aufgrund unterschiedlicher Bindungsmotive in der Peripherie aromatischer Systeme wurde eine weitere Terminologie eingeführt. Zur vereinfachten Beschreibung bestimmter Kanten, geben Bucht- (Engl.: bay), Küsten- (Engl.: cove) und Fjord-Regionen die Anzahl winkelförmiger *ortho*-anellierter Ringe wieder, wie in Abbildung 1.1c gezeigt.<sup>[20]</sup>

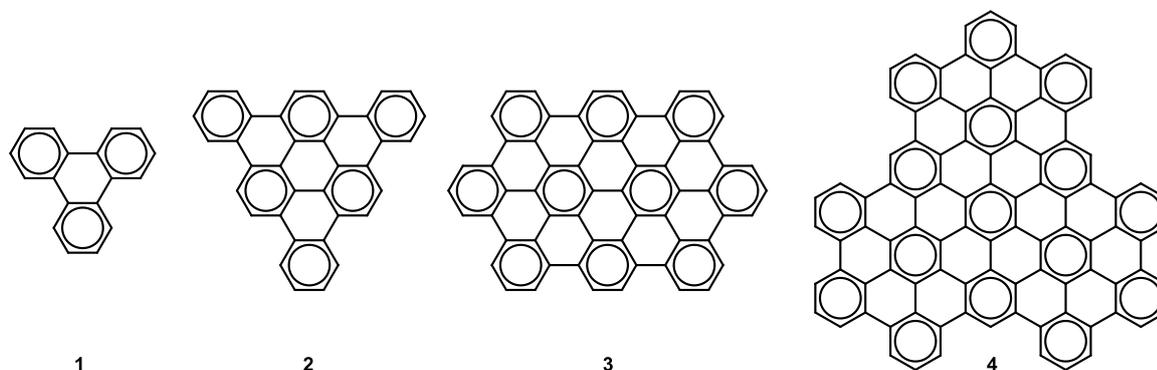
### 1.1.1 Klassifizierung und Eigenschaften

Erich Clar hat ein einfaches System entwickelt, um eine Abschätzung der thermischen Stabilität von PAKs zu treffen. Die Clar'sche Sextett-Regel beschreibt die maximale Anzahl an zeichnerisch möglicher Elektronensextette der  $\pi$ -Elektronen.<sup>[23]</sup> Die simple Regel hat sich als erstaunlich effektiv bewährt, sodass sie bis zum heutigen Tag als Argument für Stabilität Verwendung findet.

Sind ausschließlich Clar-Sextette in einem aromatischen System vorzufinden, wird von vollständig benzoiden PAKs gesprochen. Abbildung 1.2 zeigt bereits synthetisierte Beispiele wie Triphenylen **1**,<sup>[24]</sup> Tribenzocoronon **2**<sup>[25]</sup> und ein homolog erweiterte Hexabenzocoronenderivat **3**.<sup>[26]</sup> Die Elektronensextette der Ringe spiegeln die starke Konjugation und Stabilisierung eines Cyclus

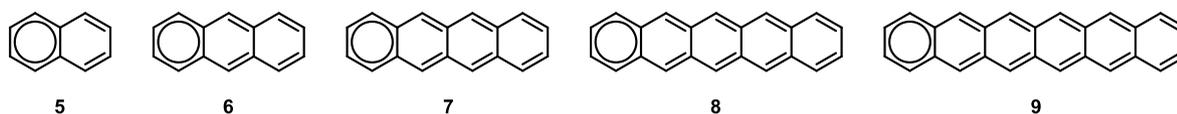
<sup>1</sup>Anstatt *ortho* wird häufig auch das Prefix *cata* verwendet und ist bedeutungsgleich.

wieder und stehen für die hohe thermische und chemische Stabilität, die auch über die äquidistanten Bindungslängen erkennbar wird. An den Kanten zeichnet sich die Klasse durch hauptsächlich Bucht-Regionen aus. Eines der bisher größten und in Lösung untersuchten synthetisierten Aromaten dieser Klasse mit 96  $\pi$ -Elektronen ist das Supernaphthalen **4**, das aufgrund seiner geometrischen Analogie zum Phenalen seinen Namen erhalten hat (Abbildung 1.2).<sup>[27]</sup>



**Abbildung 1.2** PAKs des vollständig benzoide Typs. Es sind ausgewählte, bereits synthetisierte Beispiele gezeigt mit Triphenylen **1**, Tribenzocoronon **2**, einem erweiterten Hexabenzocorononenderivat **3** und Superphenalen **4**.

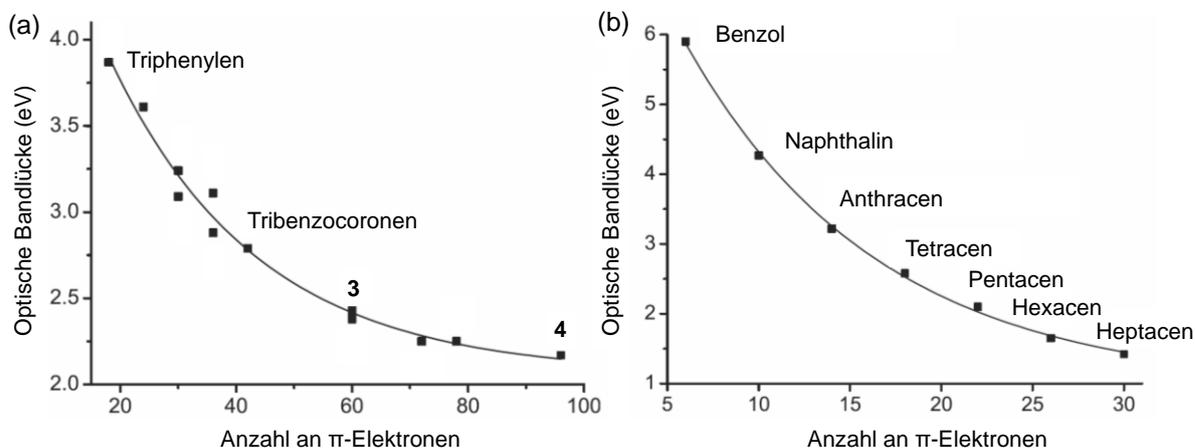
Im Kontrast hierzu steht die Klasse der Acene, die linear anellierte Systeme mit nur einem Clar'schen Sextett beschreibt. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 1.3 die homologe Reihe beginnend mit dem kleinsten Vertreter Naphthalin **5** über Anthracen **6**, Tetracen **7**, Pentacen **8** und Hexacen **9**. Nach Clar zeichnet die Verbindungen im Vergleich zu anderen PAKs eine minimale Resonanzenergie aus, die unter anderem anhand alternierender Bindungslängen zwischen  $d = 1.36$  und  $1.43 \text{ \AA}$  deutlich wird.<sup>[28]</sup> Umso größer die Acene werden, desto höher ist ihre Reaktivität, die ihr Maximum im Zentrum der Verbindungen findet. Zur Stabilisierung der Moleküle neigen die mittleren Ringe zur Oxidation oder Dimerisierung, da so die Acenstruktur im Reaktionsprodukt in kleinere Aceneinheiten unterteilt wird. Pentacen **8** wird unter Einfluss von Licht und Sauerstoff zu seinem korrespondierenden Dion umgesetzt.<sup>[29]</sup> Während **9** bereits ohne Lichteinfluss oxidiert<sup>[30]</sup> ist es für das nächste größere Analogon Heptacen, mit sieben anellierten Ringen, nicht möglich es außerhalb einer Matrix zu isolieren.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 1.3** PAKs des Acentyps. Es ist die homologe Reihe ausgehend von Naphthalin **5** bis zum Hexacen **9** gezeigt.

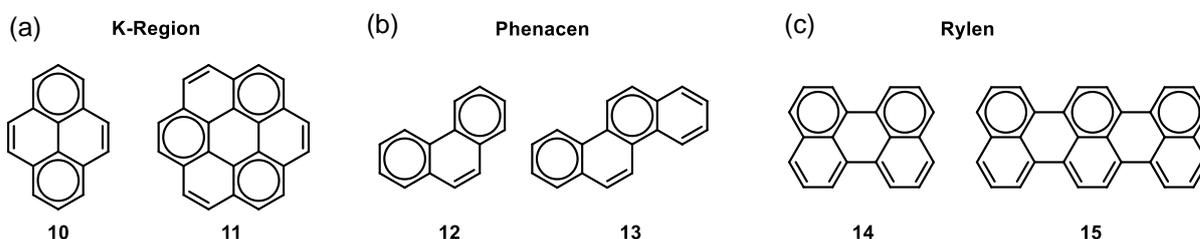
Neben der Reaktivität bestimmt die Resonanzenergie auch die optische Bandlücke der halbleitenden Materialien, sodass vollständig benzoide Verbindungen, bei vergleichbarer Anzahl an  $\pi$ -Elektronen zu Acenverbindungen, deutlich größere Bandlücken zeigen. Während für Triphenylen **1** mit 18  $\pi$ -Elektronen eine Bandlücke von  $E_{g(\text{opt})} = 3.9 \text{ eV}$  gemessen wird, ist für Anthracen **6** mit 14  $\pi$ -Elektronen eine Lücke von  $E_{g(\text{opt})} = 3.2 \text{ eV}$  zu beobachten.<sup>[32]</sup> Mit steigender Zahl an

anellierten Ringen wird der Unterschied deutlicher, sodass zum Beispiel Heptacen eine optische Bandlücke von  $E_{g(\text{opt})} = 1.5 \text{ eV}$  aufzeigt<sup>[33]</sup> und das um ein vielfaches größere benzoide System **4** mit  $E_{g(\text{opt})} = 2.2 \text{ eV}$  gemessen wird.<sup>[27b]</sup> Abbildung 1.4 zeigt eine Übersicht der beiden Klassen bzgl. der Bandlücken in Abhängigkeit ihrer  $\pi$ -Elektronen.



**Abbildung 1.4** Vergleich der optischen Bandlücken von (a) vollständig benzoiden PAKs und (b) Acenen, in Abhängigkeit ihrer  $\pi$ -Elektronen. Die bearbeitete Abbildung ist unter freundlicher Genehmigung des Wiley VCH Verlags der Originalliteratur entnommen.<sup>[20]</sup>

Eine Doppelbindung-verbrückte Bucht-Region fügt einem aromatischen System zwei  $\pi$ -Elektronen hinzu, die in kein Sextett integriert werden können. Als Beispiele sind in Abbildung 1.5a Pyren (**10**) oder Coronen (**11**) gezeigt. Im Festkörper werden die sogenannten K-Regionen im Längenbereich von Doppelbindungen gemessen und ähneln ihnen auch in ihrer Reaktivität. Der Doppelbindungscharakter zeigt sich über selektive Oxidation zu  $\alpha$ -Diketonen<sup>[34]</sup> oder Hydrierungsreaktionen.<sup>[35]</sup> Zudem sind K-Regionen für die Toxizität dieser Verbindungsklasse verantwortlich, aufgrund einer metabolischen Epoxidierung, dessen Produkt mit der DNS (Abk.: Desoxyribonukleinsäure) reagiert.<sup>[36]</sup>



**Abbildung 1.5** Weitere PAK-Typen: (a) K-Region PAKs mit Pyren **10** und Coronen **11**, (b) Phenacene mit Phenanthren **12** und Chrysen **13** und (c) Rylenverbindungen mit Perylen **14** und Terrylen **15** als Beispiele.

Mit K-Region PAKs verwandt, sind die für ihre konkave (Bucht-Regionen) und konvexe Seite (K-Regionen) bekannten Phenacenverbindungen, wie Phenanthren **12** und Chrysen **13**. Sie können als *ortho*-anellierte Naphtalineinheiten betrachtet werden, die in ihrer [*a*]-Bindung kondensiert sind. In ihrer Reaktivität sind sie vergleichbar zu den K-Region-PAKs, sodass sie

ebenso selektiv modifiziert werden können<sup>[37]</sup> und gleichfalls Karzinogen auf den menschlichen Organismus wirken (Abbildung 1.5b).<sup>[38]</sup>

Interessanterweise zeigen K-Region-enhaltende PAKs keine klaren Tendenzen bezüglich ihrer optischen Bandlücken, sodass diese sich erst aus der experimentellen Analyse ergeben. Bestimmender Faktor dieser Klassen scheint nach heutigem Stand weniger die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen, sondern vielmehr die aromatische Stabilisierungsenergie zu sein, die pro K-Region abnimmt und zu kleineren Bandlücken führt.<sup>[20]</sup>

Rylenverbindungen sind aus *peri*-anellierten Naphthalineinheiten aufgebaut, die jeweils aus einem Elektronensextett und zwei weiteren Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter bestehen. Die verringerte Resonanzstabilisierung zeichnet sich durch die erhöhte Reaktivität der Bucht-Regionen aus, wodurch sie insbesondere für [4+2] Diels-Alder-Reaktionen mit Dienophilen verwendet werden.<sup>[39]</sup> Rylenstrukturen sind außerdem für ihre hohen Photostabilitäten und fluoreszierenden Eigenschaften bekannt. Perylen **14** als kleinster Vertreter der Klasse zeigt eine der höchsten für PAKs gemessenen Quantenausbeute von  $\Phi = 94\%$  (Abbildung 1.5c).<sup>[40]</sup> Als weiteres Merkmal zeigen sie intensive Farben, die über ihre homologe Reihe das gesamte optischen Spektrum mit Farben von gelb, rot, grün und blau abdecken.<sup>[20]</sup>

Nicht-planare PAKs, bestehend aus ausschließlich 6-gliedrigen Cyclen, bilden eine eigene Klasse. Von der Planarität abweichende  $\pi$ -Systeme sind bereits seit Anfang des 20. Jahrhunderts unter anderem durch Verbindung **16** bekannt (Abbildung 1.6).<sup>[41]</sup> Die Deplanarisierung lässt sich jedoch nur über Festkörperanalysen beschreiben, sodass erst fünf Jahre nach der Synthese von **16**, die Verzerrung bestätigt werden konnte.<sup>[42]</sup> Die in Abbildung 1.6 gezeigte Verbindung verdeutlicht mit seinen zwei Küsten-Regionen eine Strategie, die PAKs aus ihrer Planarität zwingt. Durch die Kanten entstehen repulsive Kräfte zwischen den in der Region zueinander gerichteten Wasserstoffsubstituenten, sodass sie sich ausweichen und dadurch die Geometrie beeinflussen. Ein stärkerer Effekt, basierend auf der gleichen Strategie, kann für Fjord-Region-PAKs beobachtet werden. Das einfachste Fjord-Region-enhaltende Molekül stellt das [5]Helicen **17** dar, welches 1918 erstmals synthetisiert<sup>[43]</sup> und seine Festkörperstruktur 44 Jahre später analysiert wurde.<sup>[44]</sup> Der Name resultiert aus der helicalen Anordnung der Struktur, die eine Folge der abstoßenden Kräfte zwischen den Substituenten der inneren Kante ist.

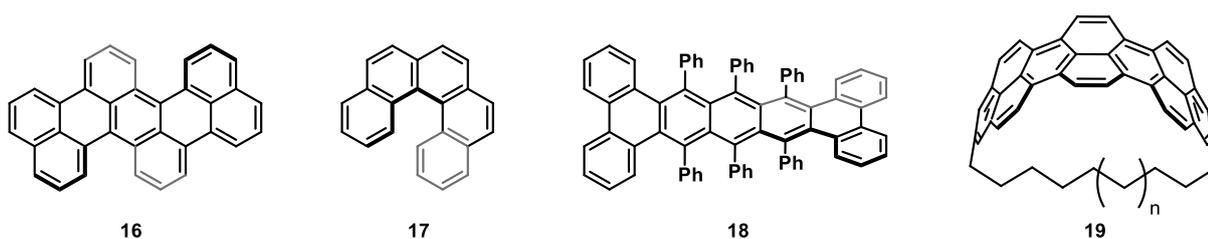


Abbildung 1.6 Beispiele nicht-planarer PAKs.

Zur Deplanarisierung von PAKs wurde von Pascal *et al.* eine alternative Strategie entwickelt, die auf linear anellierten, hochgradig Phenyl-substituierten Verbindungen basiert.<sup>[45]</sup> Wie für Verbindung **18**, führt diese Methode zu einer longitudinalen Verdrillung mit großen Ende-bis-Ende-Verdrehungen (Engl.: end-to-end), gemessen zwischen endständigen Phenanthreneinheiten, von 144°. Strukturen dieser Morphologie werden Twistacene genannt.

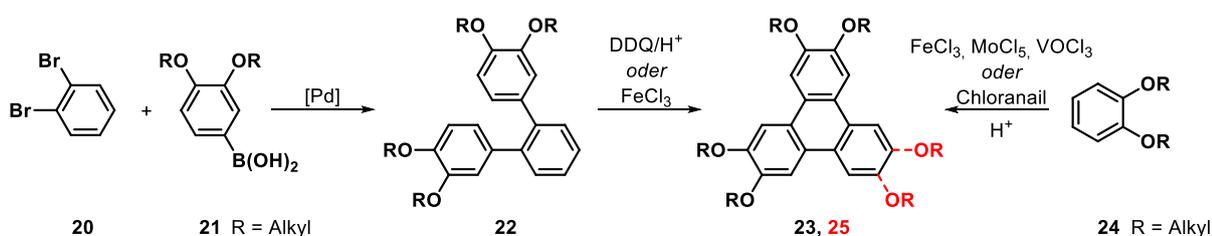
Die Eigenschaften der deformierten  $\pi$ -Systeme ändern sich mit dem Grad der Verzerrung, aufgrund der nicht idealen Überlappung benachbarter p-Orbitale. Als Folge ist die Resonanzstabilisierungsenergie des Aromaten reduziert und wirkt sich auf die Reaktivität und die Bandlücke aus, sodass zu ihren planaren Verwandten ein rotverschobenes Absorptionsspektrum zu erwarten ist.<sup>[20]</sup> Interessanterweise wurde am Beispiel der Pyrenophane **19**, deren Verzerrung durch die Alkylkettenlänge  $n$  induziert wird, das Gegenteil beobachtet (Abbildung 1.6). Stärker gebogene  $\pi$ -Systeme haben hierbei eine Blauverschiebung ergeben.<sup>[46]</sup> Diese Divergenz ist Indiz dafür, dass nicht-planare Aromaten einer intensiven Untersuchung unterzogen werden müssen, da noch nicht vollständig verstanden wurde, wie sich die Deformation auf die Eigenschaften bestimmter Systeme auswirkt. Jede neu dargestellte Verbindung trägt hierbei zum Kenntnisstand dieser Klasse bei und fördert das Grundverständnis.

Die PAK-Klassen, die in dieser Arbeit eine wesentliche Rolle spielen sind insbesondere vollständig benzoide PAKs, Twistacene und eine Unterklasse der Acene, die Azaacene. Diese Klassen sollen im Folgenden hinsichtlich typischer Synthesestrategien und ihren Anwendungsmöglichkeiten ausführlicher beschrieben werden.

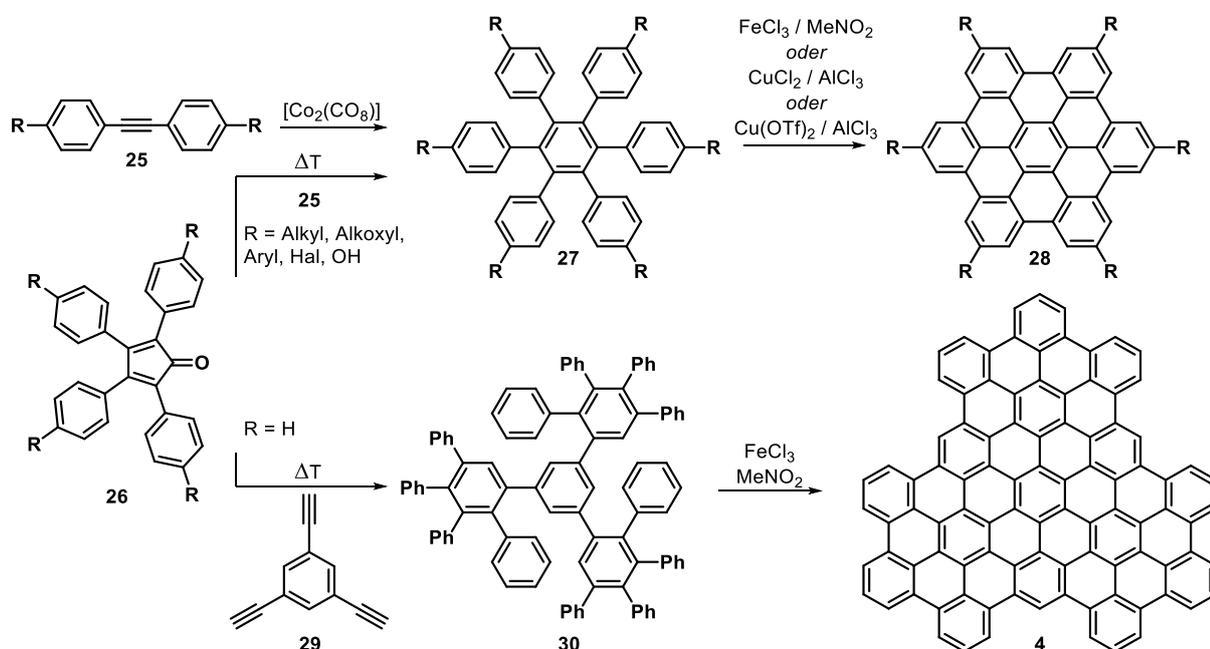
### 1.1.2 Vollständig benzoide PAKs

Das kleinste unsubstituierte vollständig benzoide PAK Triphenylen **1** kommt natürlich in Steinkohlenteer bzw. in fossilen Brennstoffen vor<sup>[47]</sup> und wurde erstmals 1906 aus Dodekahydrotriphenylen unter oxidativen Bedingungen hergestellt.<sup>[48]</sup> Während die Positionen zwei und drei des Grundgerüsts reaktiv gegenüber elektrophiler aromatischer Substitution sind, lassen sich die übrigen Positionen über Kupplungsreaktionen funktionalisierter Derivate modifizieren. Beispielsweise werden **20** und **21** zur Zwischenstufe **22** umgesetzt, die säurekatalysiert unter der Verwendung von DDQ (Abk.: 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) oder mit Eisen(III)-chlorid zu **23** oxidativ cyclodehydriert werden kann.<sup>[49]</sup> Hexaalkoxy-substituierte Triphenylen-derivate wie **25** lassen sich aus Dialkoxy-Benzolverbindungen (**24**) in nur einem Schritt, säurekatalysiert mit Eisen(III)-chlorid in guten Ausbeuten von 55-96% herstellen, wobei die Ausbeute mit der Alkylkettenlänge abnimmt.<sup>[50]</sup> Das anfänglich verwendete Oxidationsmittel Chloranil führt für die Methoxy-substituierte Verbindung zu 20% niedrigeren Ausbeuten bei zehnmal längerer Reaktionszeit.<sup>[51]</sup> Ohne weitere Details wird unter diesen Bedingungen für die

Triphenylensynthese mit längeren Alkoxyketten von mageren Ausbeuten und schwierigen Aufreinigungsprozessen gesprochen und findet aus diesem Grund keine Verwendung mehr (Schema 1.1).<sup>[52]</sup> Eine Alternative wurde mit  $\text{MoCl}_5$ <sup>[53]</sup> und  $\text{VOCl}_3$  gefunden.<sup>[54]</sup> Insbesondere  $\text{MoCl}_5$  stellt dabei eine gute Alternative dar da es bei kurzen Reaktionszeiten von 20 Minuten zu Ausbeuten von 95% für die Methoxy-substituierte Verbindung und zu 80% für Verbindungen mit längeren Alkoxyketten führt.<sup>[53]</sup>



**Schema 1.1** Synthesestrategien zur Darstellung von Triphenylenverbindungen.



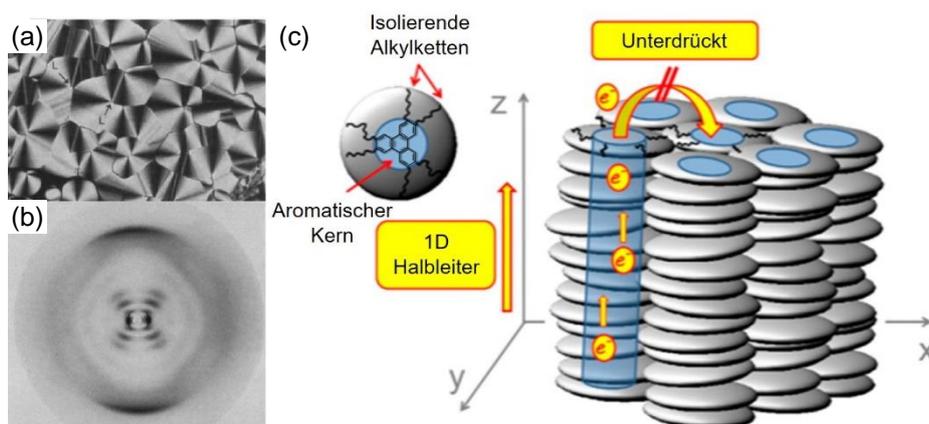
**Schema 1.2** Synthesen zur Herstellung von Hexabenzocoronenen und größeren PAKs der vollständig benzoiden Klasse.

Zur Synthese größerer vollständig benzoider PAKs wird, vergleichbar zu **23**, ein Polyphenyl-substituiertes Grundgerüst aufgebaut, das nach oxidativer Cyclodehydrierung das gewünschte PAK bildet.<sup>[50b]</sup> Hexaphenylbenzol **27** als Vorstufe zur Synthese von Hexabenzocoronenen (Abk.: HBC) kann zum Beispiel über Cobalt-katalysierte Trimerisierung<sup>[55]</sup> oder über Diels-Alder-Reaktionen dargestellt werden.<sup>[56]</sup> Während Trimerisierungen zur Synthese von symmetrischen Substitutionsmustern genutzt werden, sind über Diels-Alder-Reaktionen zahlreiche gemischt funktionalisierte Derivate dargestellt worden. Die Modifikation erfolgt dabei über das Substitutionsmuster der Cyclopentadienonverbindungen (**26**) und dem Dienophil **25**. Im Anschluss bieten sich unterschiedliche Reagenzien zur Darstellung der HBCs **28** an, wie zum Beispiel

Kupfer(II)-Salze in Verbindung mit Aluminiumchlorid<sup>[57]</sup> oder Eisen(III)-chlorid in Nitromethan (Schema 1.2).<sup>[56]</sup>

Zur Synthese von Nanographenen wie **4** wird vermehrt auf Diels-Alder-Reaktionen zurückgegriffen. Durch mehrfach Acetylen-substituierte aromatische Verbindungen in Reaktion mit Polyphenyl-funktionalisierten Cyclopentadienonderivaten können beliebig große und unterschiedliche Motive erzeugt werden.<sup>[58]</sup> Wird beispielsweise **29** mit der Cyclonverbindung **26** umgesetzt und erfolgt anschließend eine Ringschlussreaktionen, kann Zwischenprodukt **30** zum Superphenalen **4** umgesetzt werden (Schema 1.2).<sup>[27b]</sup> Die Methode des Aufbaus von PAKs ist nicht auf vollständig benzoide Aromaten begrenzt, sodass mit dieser Strategie auch Verbindungen anderer Klassen aufgebaut werden können.<sup>[50b]</sup>

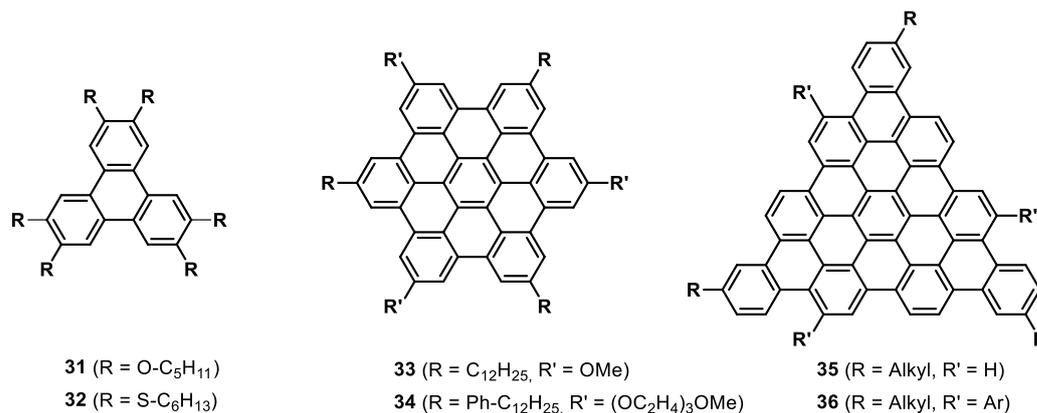
Aufgrund ihrer Planarität bilden vollständig benzoide PAKs zweidimensionale Flächen, die sowohl im Festkörper als auch in Lösung durch attraktive Wechselwirkungen aggregieren.<sup>[59]</sup> Die für die Synthese und Analyse in Lösung nachteilige Aggregation kann für Anwendungen in Form von Flüssigkristallen (Abk. LC, Engl.: liquid crystal) ausgenutzt werden, weshalb Aromaten dieser Klasse auf ihre Funktionalität als halbleitende Materialien untersucht wurden.<sup>[59]</sup> Flüssigkristalline Phasen aromatischer Verbindungen (Abbildung 1.7a/b) werden durch den hohen Ordnungsgrad über Stapelung der Moleküle zu Säulen erreicht (Mesophase). In Abbildung 1.7c ist schematisch am Beispiel eines mit langen Alkylketten substituiertes Triphenylenderivats die Ausbildung solcher Säulen dargestellt. Der für die elektrische Leitfähigkeit nötige Transport von Elektronen oder Löchern ist ausschließlich über die aromatischen Kerne parallel zur Säule möglich. Durch die Seitenketten wird dabei der Austausch von Ladungen zwischen den Säulen unterdrückt und die molekulare Anordnung unterstützt.<sup>[60]</sup>



**Abbildung 1.7** Beispiel einer hexagonalen Säulenphase eines LCs in einer hochkonzentrierten Lösung. (a) Polygonale Struktur, (b) Röntgen-Beugungsbild einer linear angeordneten Faser. (c) Schematische Darstellung einer Säulenphase eines Triphenylenderivats. Die Abbildungen sind leicht verändert, unter freundlicher Genehmigung der American Chemical Society der Originalliteratur entnommen.<sup>[60]</sup>

In den 90er Jahren wurde mit **31** erstmals eine vollständig benzoide aromatische Verbindung als LC getestet (Abbildung 1.8).<sup>[61]</sup> Im folgenden Jahr konnte der korrespondierende Thioether **32** untersucht werden, dessen Ladungsmobilitäten mit  $\mu = 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  zu diesem Zeitpunkt jeglichen amorphen Materialien überlegen war.<sup>[62]</sup> Basierend auf dem Triphenylengerüst wurden seither, durch Variation der Seitenketten, eine große Anzahl an LC-Materialien entwickelt, konnten aber die hohen Werte von **32** nicht erreichen.<sup>[60]</sup>

Kleinere aromatische Verbindungen haben den Nachteil, dass sie größere Defekte innerhalb ihrer Säulen aufweisen, die durch die Verwendung erweiterter  $\pi$ -Systeme wie HBCs reduziert werden konnten.<sup>[63]</sup> Neben ihrer hohen Ordnung zeigen HBC-Derivate auch verringerte  $\pi$ - $\pi$ -Abstände, die eine effektivere intermolekulare Ladungsübertragung gewährleisten. Zusätzlich wird die Packung der Säulen und damit die Eigenschaften des LCs durch die Seitenketten beeinflusst.<sup>[64]</sup> Verbindung **33** aus Abbildung 1.8, richtet sich aufgrund des lokalen Dipolmoments der Methoxygruppen helical zueinander an<sup>[65]</sup> und Verbindung **34** zeigt ebenfalls eine helicale kristalline Phase jedoch basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen, aufgrund seiner abwechselnden polaren und unpolaren Substituenten.<sup>[66]</sup>

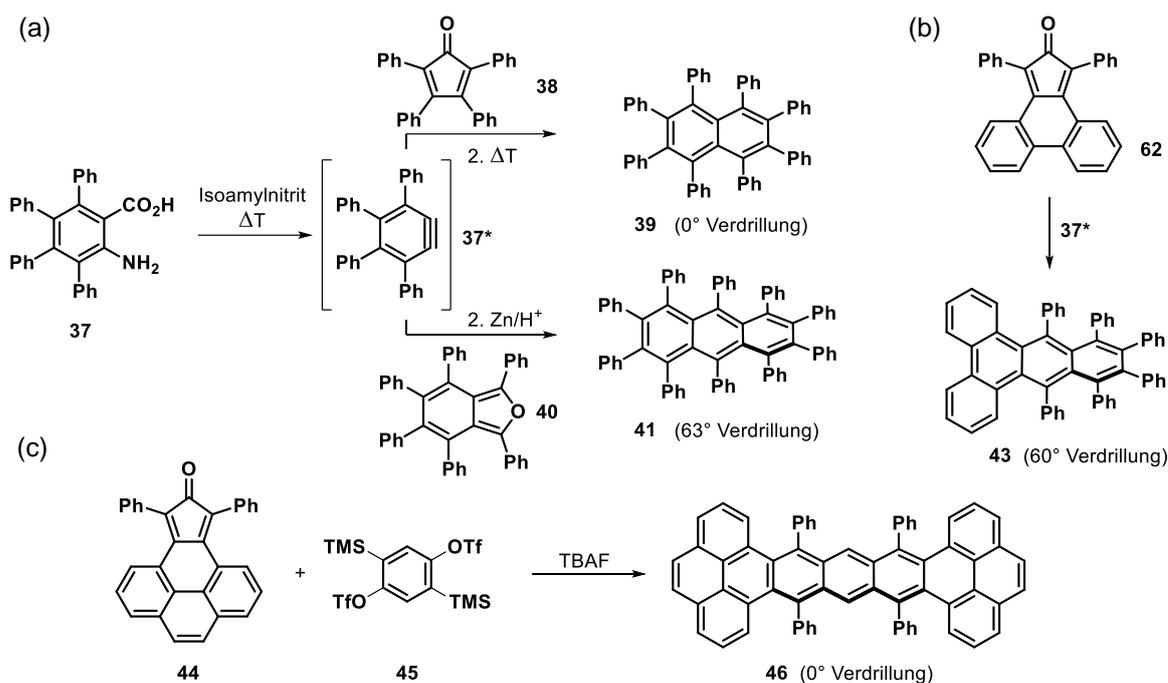


**Abbildung 1.8** Beispiele für vollständig benzoide PAKs, die als LC untersucht wurden.

Um die Selbstorganisation der aromatischen Verbindungen weiter zu studieren, wurde Nanographenderivate wie **35** und **36** synthetisiert. Diese weisen über einen weiten Temperaturbereich von  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  eine stabile kristalline Phase auf.<sup>[67]</sup> Wobei die Nanographenmaterialien bereits als Bestandteil organischer Photovoltaik (Abk.: OPV) getestet wurden,<sup>[68]</sup> sind HBC-Derivate die Verbindungen mit der bisher größten Aufmerksamkeit, da sowohl der Aufbau des aromatischen Kerns, als auch die Variation der Substituenten, aus einfachen Vorläufermolekülen erfolgen kann.<sup>[69]</sup> Sie werden zum Beispiel auch in OFETs<sup>[70]</sup> und in monomolekularen elektronischen Anwendungen verwendet.<sup>[71]</sup>

### 1.1.3 Twistacene

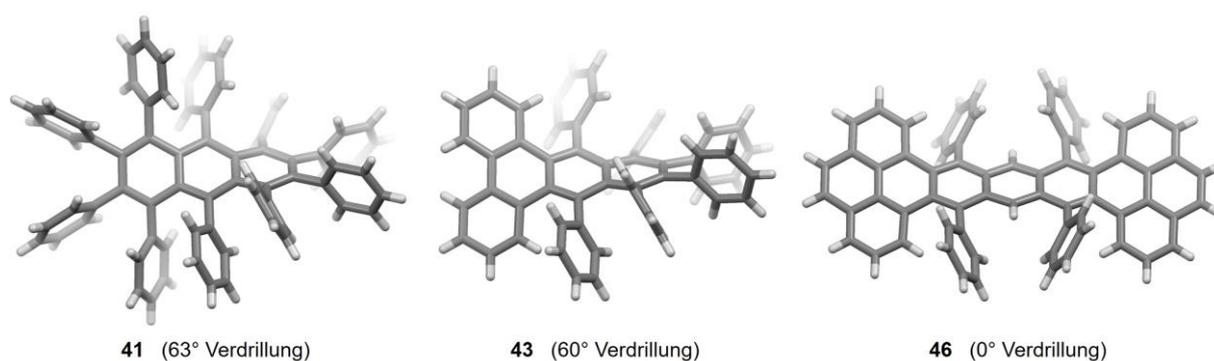
Die benötigte Energie um Naphthalin um  $20^\circ$  aus seiner Planarität zu bewegen, ist mit 3.2 kcal/mol relativ gering. Eine weitere Verdrehung von Ende-bis-Ende um bis zu  $30^\circ$ , wird mit 7.2 kcal/mol berechnet.<sup>[45]</sup> Dementsprechend ist es nicht verwunderlich, dass stabile linear verdrillte aromatische Strukturen (Twistacene) existieren. Zur Synthese von Polyphenyl-substituierten Twistacenen werden meist Zwischenstufen oder Intermediate mit geringerer sterischer Spannung und ohne vollständige Konjugation hergestellt, die in einer folgenden Aromatisierung nicht-planare, verdrehte Strukturen ergeben. Der Aufbau der Zwischenstufen erfolgt z.B. über Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadienon- oder Furanmolekülen (z.B. **38**, **40**) mit Arinen, die *in situ* durch Vorläufer wie Verbindung **37** gebildet werden (Schema 1.3a). Die Diels-Alder-Addukte werden nach einem weiteren Reaktionsschritt, einer thermischen Decarboxylierung bzw. einer Reduktion der sauerstoffverbrückten Zwischenstufe, *in situ* zu den Zielverbindungen umgesetzt, sodass verdrillte Acenderivate wie das Naphthalin **39** oder Anthracen **41** entstehen.<sup>[72]</sup>



**Schema 1.3** Synthesebeispiele von Twistacenen über Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadienon- und Arinverbindungen. Die Verdrehung ist nur schematisch angedeutet und entspricht nicht den angegebenen Winkeln.

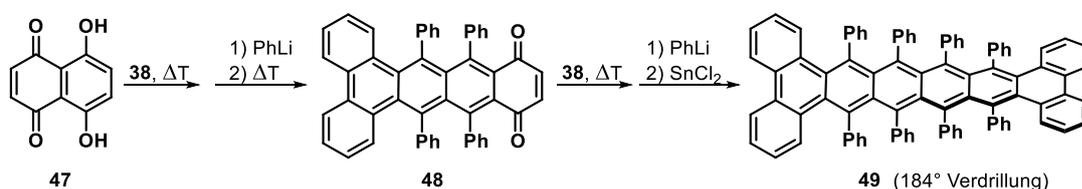
In Abhängigkeit des Cyclopentadienons können so auch weitere PAK-Motive, wie z.B. endständige Phenanthreneinheiten integriert werden (**43**) (Schema 1.3b). Neben Derivaten der Anthranilsäure, die durch Isoamylnitrit *in situ* zum Arin umgesetzt werden, bieten sich auch andere Arin-Vorläuferverbindungen an, wie *ortho*-substituierte Triflat- und TMS-Gruppen. Unter der Verwendung dieser Methode konnte Cyclon **44** in Reaktionen mit dem Diarinvorläufer **45** und Tetrabutylammoniumfluorid (Abk.: TBAF) zum Twistacene **46** umgesetzt werden (Schema 1.3c).

Der Grad der longitudinalen Verdrehung wird ausgehend von der Festkörperstruktur zwischen den äußersten Bindungen bestimmt, sodass das wellenförmige Naphthalin **39** mit  $0^\circ$  beobachtet wird. Auch Verbindung **46** zeigt eine Verdrehung von  $0^\circ$  ist aber, wie **39** dennoch nicht-planar, da Torsionswinkel innerhalb des  $\pi$ -Systems von bis zu  $23^\circ$  gemessen werden (Schema 1.3c, Abbildung 1.9).<sup>[73]</sup> Die Anthracenderivate **41** und **43** zeigen Verdrehungen von  $63^\circ$  und  $60^\circ$ . Ihre Kristallstrukturen sind in Abbildung 1.9 dargestellt.



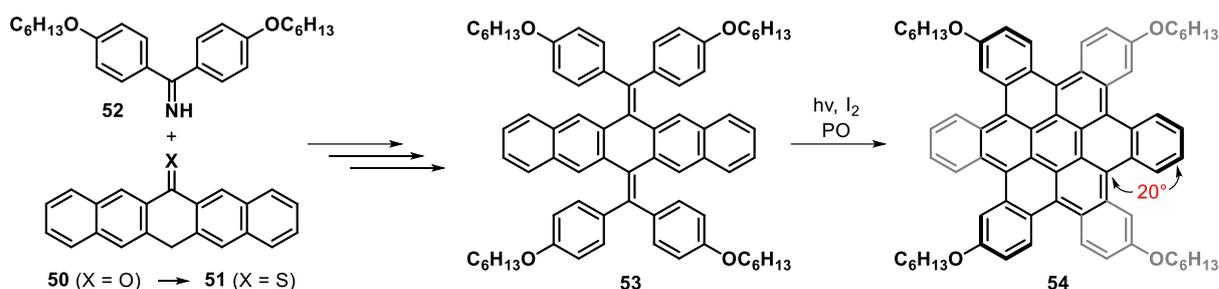
**Abbildung 1.9** Kristallstrukturen der literaturbekannten, polyphenyl-substituierten Twistacene **41**, **43** und **46**.

Eine Kombination von Diels-Alder- und Additionsreaktion eines *para*-Chinonmotivs (**47**) mit dem Dien **38** und Phenyllithium wurde verwendet, um das bisher am stärksten verdrehte Twistacene **49** mit einer Verdrehung von  $184^\circ$  darzustellen (Schema 1.4).<sup>[74]</sup>



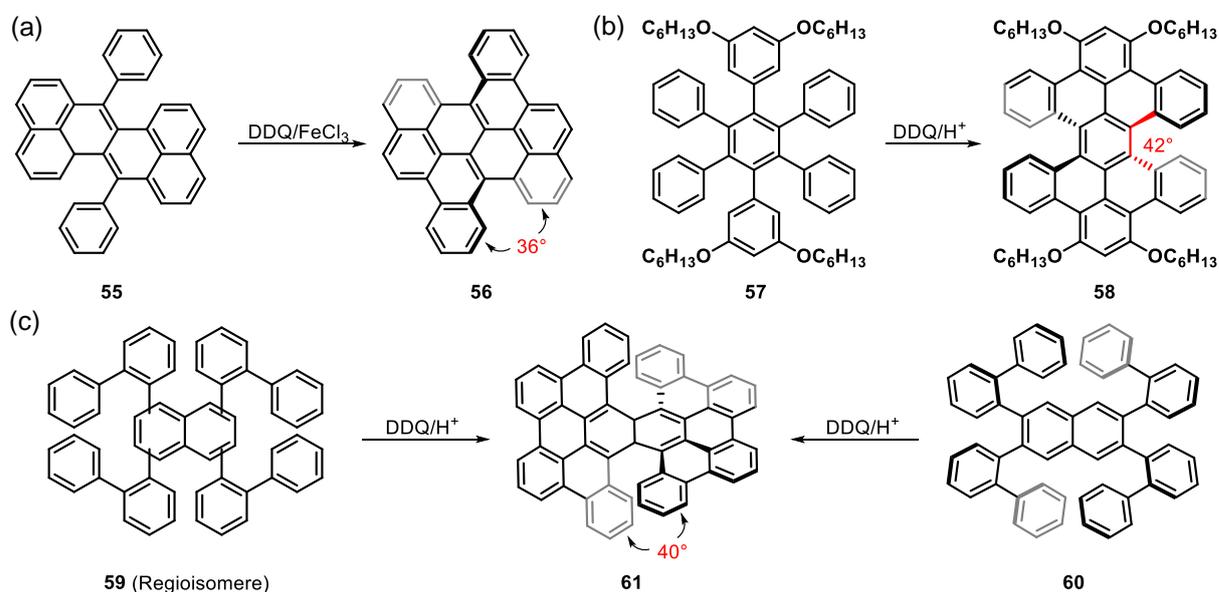
**Schema 1.4** Alternative Strategie zum Aufbau längerer linear anellierter Twistacene. Die Verdrehung ist nur schematisch angedeutet und entspricht nicht den angegebenen Winkeln.

Polycyclische aromatische Verbindungen können durch die Integration von Küsten- und oder Fjord-Regionen aus ihrer Planarität gezwungen werden. Sie stellen eine Unterklasse der Twistacene dar und zeigen nicht zwingend longitudinale Verdrehungen.<sup>[75]</sup> Der sterische Anspruch, der für die Deplanarisierung sorgt, wird hierbei auch in einem letzten Reaktionsschritt eingeführt. Dies erfolgt, wie Schema 1.5 zeigt, durch die Cyclisierung von zuvor oft über mehrere Stufen synthetisierten Verbindungen wie **53**. Das verzerrte HBC **54** wird anschließend photochemisch unter der Verwendung von Iod als Oxidationsmittel hergestellt und weist insgesamt sechs Küsten-Regionen auf, die zur nicht-planaren Struktur führen. Die sich schneidenden Pentaceneinheiten bilden dabei im Festkörper eine Zick-Zack-Konformation, wobei die Enden jeweils um  $20^\circ$  aus der inneren Ebene herauszeigen.<sup>[76]</sup>



**Schema 1.5** Darstellung von nicht-planaren PAKs durch oxidative Photocyclisierung.

Intramolekulare aromatische Kupplungen mit DDQ sind gegenüber Photocyclisierungen verbreiteter.<sup>[50b]</sup> Verbindung **56** mit zwei enthaltenen Küsten-Regionen kann so unter Zugabe von Eisen(III)-chlorid ausgehend von **55** gebildet werden und zeigt Winkel zwischen den sich ausweichenden aromatischen Flügeln von  $36^\circ$  (Schema 1.6a).<sup>[77]</sup> Ausgehend von **57** konnte durch die Kombination von DDQ und Brønsted-Säure **58** mit jeweils zwei Fjord-Regionen gebildet werden (Schema 1.6b). Verbindung **58** zeigt im Festkörper einen Torsionswinkel zwischen den zwei Tetraceneinheiten von  $42^\circ$ .<sup>[78]</sup> Twistacen **61** wurde über zwei unterschiedliche Routen unter der Verwendung von DDQ synthetisiert (Schema 1.6c). Die Regioisomerenmischung **59** hat jedoch nur in 1% Ausbeute zur Zielverbindung geführt.<sup>[79]</sup> Ausgehend von der enantiomerenreinen Verbindung **60** konnte die Ausbeute auf 64% erhöht werden. **61** weist durch seine zwei Fjord-Regionen zwei in Lösung stabile Enantiomere auf, die im Festkörper einen Winkel der aromatischen Flügel von  $40^\circ$  zueinander zeigen.



**Schema 1.6** Synthese nicht-planarer PAKs über oxidative Cyclodehydrierung. Die Winkel sind nur schematisch angedeutet und entsprechen nicht den angegebenen Werten.

Aufgrund unterschiedlich möglicher Ausrichtungen der sterisch anspruchsvollen Regionen, sind im Festkörper oft racemische Mischungen zu beobachten. Bedingt durch Schwingungsfreiheitsgrade und Inversionsbarrieren können in Lösung neben Enantiomeren zum Teil auch

Diastereomere beobachtet werden, wie NMR-Experimente von Verbindung **58** gezeigt haben.<sup>[78]</sup> Ist die Inversionsbarriere so hoch, dass keine Interkonversion der Isomere beobachtet wird, ist es sogar möglich sie voneinander zu trennen und wie für **61** ihre optische Aktivität in Form von Zirkulardichroismus zu messen.<sup>[79]</sup>

In Abhängigkeit des Grads ihrer Verzerrung wurden Twistacene in unterschiedlichen Anwendungen getestet. Leicht deplanarisierte Verbindungen zeigen eine ausreichend gute Selbstorganisation, dass Verbindung **54** aus Schema 1.5 als LCs in OFETs untersucht und Ladungsmobilitäten von  $\mu = 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erzielt wurden.<sup>[76]</sup> Weitaus häufiger werden nicht-planare Systeme aufgrund ihrer Fluoreszenzeigenschaften verwendet, da durch die verringerte Aggregation im Festkörper selbstauslöschende Prozesse des angeregten Zustands reduziert werden.<sup>[45]</sup>

Pyren-enthaltende Twistacene stellen die größte Gruppe untersuchter Materialien dar. 2004 führte **46** (Schema 1.3c) als Dotant in Kombination mit einem Polymer als aktives Material, zu einer hellen und effizienten weißen OLED (Engl.: organic light emitting diode, Dt.: organische Leuchtdiode) mit Helligkeiten von über  $L_V = 20000 \text{ cd/m}^2$ ,<sup>[80]</sup> wobei ein Minimalwert von  $L_V = 5000 \text{ cd/m}^2$  für hochauflösende OLED-Bildschirme die Norm ist.<sup>[81]</sup> Wird **46** im Zentrum, um eine Phenyleneinheit erweitert, resultiert ein roter Leuchtstoff, der selbst als aktive Schicht in OLEDs eingesetzt wurde.<sup>[82]</sup> Neben der nicht-planaren Pyrenverbindung **62**,<sup>[83]</sup> wurde dieses Bindungsmotiv einer ausführlichen Studie bzgl. Substituenteneffekten unterzogen (**63**), was zu maximalen Helligkeitswerten in OLEDs von  $L_V = 4122 \text{ cd/m}^2$  führte.<sup>[84]</sup> Die Kondensation einer Naphthalin- anstatt einer Phenyleneinheit (**64**) konnte Helligkeiten von  $L_V = 2700 \text{ cd/m}^2$  aufweisen.<sup>[85]</sup> Bei weiterer Verlängerung des Systems durch einen Anthracenrest (**65**) werden kleinere Werte mit  $L_V = 262 \text{ cd/m}^2$  erhalten (Abbildung 1.10).<sup>[86]</sup> Verzweigte Twistacene konnten neben OLEDs<sup>[87]</sup> auch in der Fluoreszenztomographie in Form von Dendrimeren, die zu Nanopartikeln aggregieren und sich selektiv in die Membran und in das Cytoplasma von Zellen einschleusen und diese durch ihre optischen Eigenschaften sichtbar machen, verwendet werden.<sup>[84b, 88]</sup>

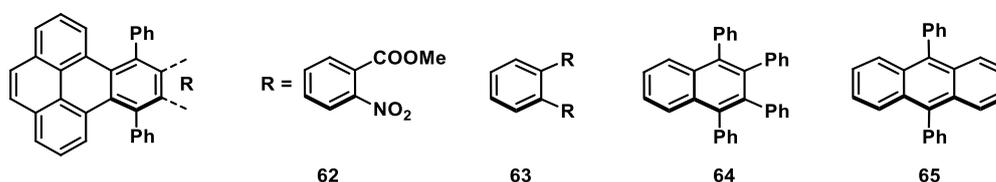
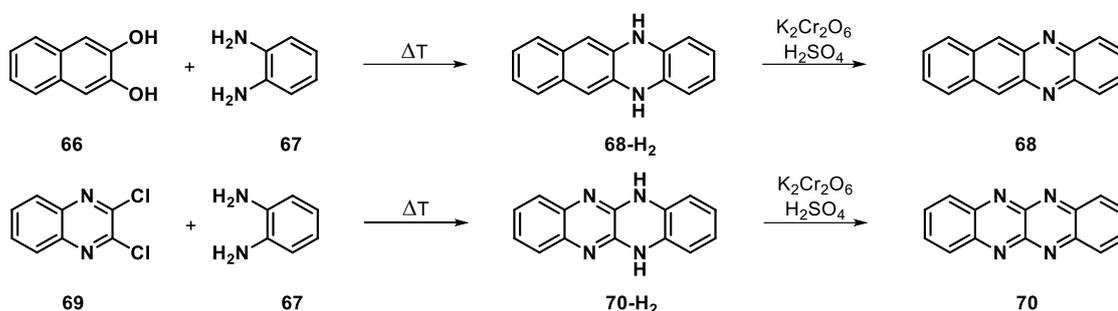


Abbildung 1.10 In OLED als aktive Schicht getestete Twistacene Materialien.

#### 1.1.4 Azaacene

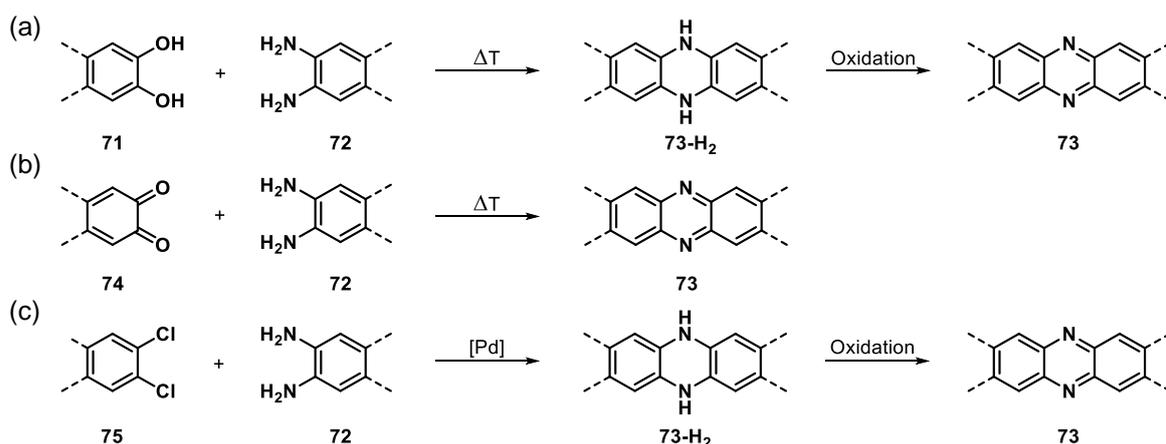
Azaacene sind Stickstoff-dotierte Acenverbindungen und wurden bereits Anfang des 20. Jahrhunderts aus einfachen Edukten wie **66** bzw. **69** und **67** synthetisiert (Schema 1.7). Die Herstellung der Zwischenstufen **68-H<sub>2</sub>** und **70-H<sub>2</sub>** benötigt harsche Bedingungen mit Temperaturen

von bis zu 180 °C. Die Synthese der Zielmoleküle unter der Verwendung von Dichromat-Ionen führte anschließend in nur qualitativen Mengen, ohne nähere Ausbeuteangaben, zu Verbindung **68** und **70**.<sup>[89]</sup>



**Schema 1.7** Historische Synthesebedingungen von Diazaacenen **68** und Tetraazaacenen **70**.

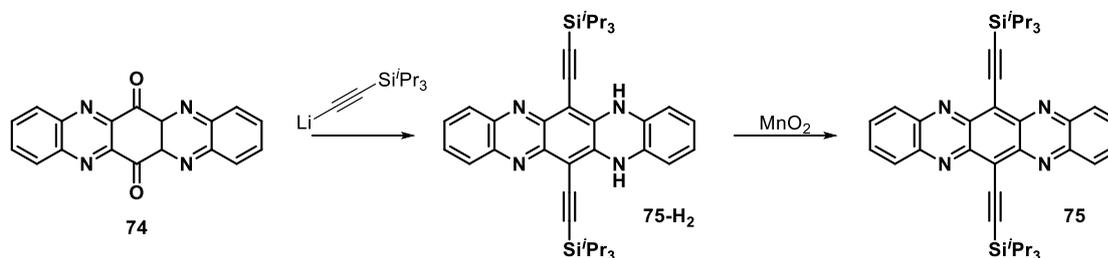
Auch heutzutage wird noch auf die historische Synthesestrategie zurückgegriffen, wobei auf Dichromat verzichtet und vermehrt Braunstein, Blei(II)-oxid oder Zinn(II)-chlorid als Oxidationsmittel Verwendung findet.<sup>[90]</sup> Werden anstatt Dihydroxy-substituierte Aromaten *ortho*-Chinone in Kondensationsreaktionen mit **72** oder linear erweiterten Spezies umgesetzt, ist eine Oxidation nicht notwendig, da sich das Acengerüst während der Kondensationsreaktion bildet. Eine neuere Methode stellt die Verwendung der Buchwald-Hartwig-Kupplung dar.<sup>[91]</sup> So können auch *ortho*-Dihalogenierte, insbesondere Chloro- und Bromo-substituierte Verbindungen, mit Diaminen umgesetzt werden, deren Reaktionsprodukte im Anschluss oxidiert werden und so zu Azaacenen führen (Schema 1.8a-c). Unter der Verwendung dieser Methode wurden Azaacene mit bis zu sieben linear anellierten Ringen in guten Ausbeuten zugänglich.<sup>[92]</sup>



**Schema 1.8** Neuere Synthesestrategien zur Darstellung von Azaacenderivaten.

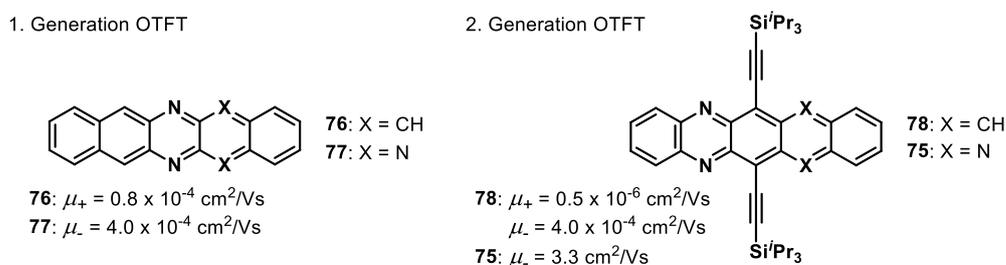
Eine Alternative stellen Additionsreaktionen an *para*-chinoiden Edukten mit gewünschten Azaacenenmuster dar (Schema 1.9). Nützlicherweise können mit Grignard- oder Lithium-Organylen verschiedene Substituenten eingeführt werden, sodass das Zwischenprodukt **75-H<sub>2</sub>** nach Oxidation zum Azaacenen **35** umgesetzt wird.<sup>[93]</sup> Neben der Löslichkeit kann so auch das Packungsverhalten im

Festkörper gesteuert werden, was die Leistung in elektronischen Anwendungen beeinflusst, aufgrund der effektiven Überlagerung der  $\pi$ -Flächen und somit verbesserter Ladungsseparation.<sup>[94]</sup> Unter Verwendung dieser Methode wurde unter anderem eines der bisher längsten linear anellierten Heteroarene mit 13 Ringen dargestellt.<sup>[95]</sup>



**Schema 1.9** Synthese eines substituierten Azaacenderivats über Additionsreaktion an einer chinoiden Einheit.

Azaacenverbindungen sind in der organischen Elektronik gut untersuchte Halbleiter, sodass Strukturen unterschiedlicher Länge und Anzahl an Stickstoffatomen in OTFT (Engl.: organic thin film transistor, Dt.: Organischer Dünnschichttransistor) getestet wurden. Die erste Generation an Halbleitern beschreibt unsubstituierte Azaacenverbindungen, wie **76** und **77** (Abbildung 1.11). Beide Substanzen wurden im Ladungsmobilitätenbereich von  $\mu \approx 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen, wobei **76** als p- und **77** als n-Leiter zu betrachten ist. Die im Vergleich geringen Mobilitäten wurden auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt, so wird für **76** ein instabiles Kation vermutet,<sup>[96]</sup> und für **77** traten Probleme durch rasche Kristallisation der lösungsprozessierten Oberflächen auf, was die Homogenität und somit die Leistung der Probe reduziert.<sup>[97]</sup>



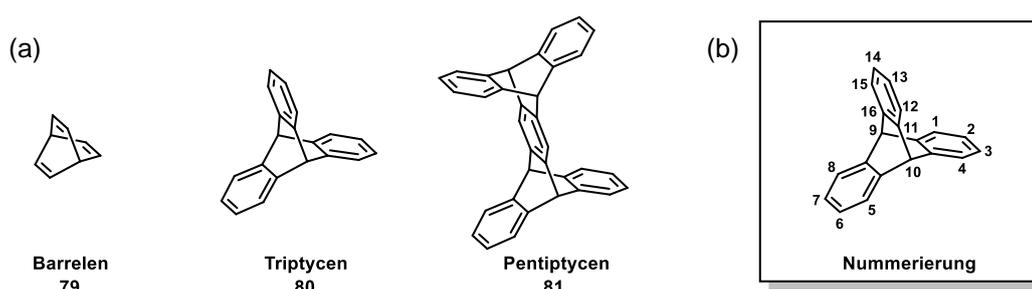
**Abbildung 1.11** Jeweils ein Beispiel eines Azaacen-Halbleitermaterials aus erster und zweiter Generation.

Die zweite Generation von Azaacenehalbleitern besteht aus substituierten Verbindungen. Insbesondere Triisopropylsilylgruppen (Abk.: TIPS-Gruppen) treten dabei in den Fokus, die zum einen die Löslichkeit erhöhen und dadurch die Prozessierbarkeit der Materialien verbessern und weiter durch Packungseffekte im Festkörper zur einer Leistungssteigerung der OTFTs führen. TIPS-substituierte Derivate erzielen in ihren Anwendungen meist bessere Werte als die unsubstituierten Analoga.<sup>[94]</sup> Während **78** bezüglich seiner Ladungsmobilitäten im Bereich der Werte der ersten Generation zu finden ist, wird für **75** der unter den Azaacenderivaten höchste Wert von  $\mu = 3.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen (Abbildung 1.11).<sup>[98]</sup>

Aufgrund des Einflusses der molekularen Anordnung im Festkörper werden für einkristalline Materialien die besten Werte erzielt.<sup>[94]</sup> Gleichzeitig bestimmt die atomare Zusammensetzung der Azaacenstrukturen die Leistung des halbleitenden Materials. Quantitative Erklärungen sind aus den bisher gewonnenen Daten jedoch nicht abzuleiten, was die Synthese neuer Verbindungen aus Sicht der Grundlagenforschung so reizvoll gestaltet.<sup>[99]</sup>

## 1.2 Triptycen als rigider Baustein

Triptycen gehört zu der Familie der Iptycene, dessen Grundgerüst aus Barrelen (**79**) besteht.<sup>[100]</sup> Elf Jahren nach der Synthese des ersten Iptycens 1931,<sup>[101]</sup> konnte erstmals das einfachste aller Iptycene, das Triptycen (**80**) dargestellt werden (Abbildung 1.12a).<sup>[102]</sup> Ein Bicyclus verknüpft hierbei drei Benzolringe die eine Schaufelradgeometrie der Symmetrie  $D_{3h}$  ausbilden. Heutzutage wird Triptycen über Diels-Alder-Reaktion von Anthracen mit einem Arin dargestellt.<sup>[103]</sup> Sein rigides Bindungsmotiv führt zu konstanten Abständen zwischen seinen aromatischen Systemen. An ihnen können, wie an gewöhnlichen Benzolderivaten, elektrophile aromatische Substitutionen durchgeführt werden, wobei die reaktiven Stellen durch den fused-*ortho*-Effekt (Dt.: *ortho*-gebunden) bestimmt werden und in Position zwei und drei bzw. chemisch äquivalenten Positionen zu finden sind (Abbildung 1.12b).<sup>[104]</sup> Substituenten an diesen oder an den unreaktiven Positionen eins und vier können über die Wahl bzw. Modifikation der Diels-Alder-Edukte eingeführt werden. Die Substitution des Anthracens in Position neun und zehn führt Gruppen in die späteren Brückenkopfpositionen des Triptycens ein. Mit Pentiptycen **81** ist ergänzend das nächste größere Iptycen der homologen Reihe gezeigt und weist vergleichbare Eigenschaften bzgl. seiner Rigidität und Reaktivität zum Triptycen auf.<sup>[105]</sup>

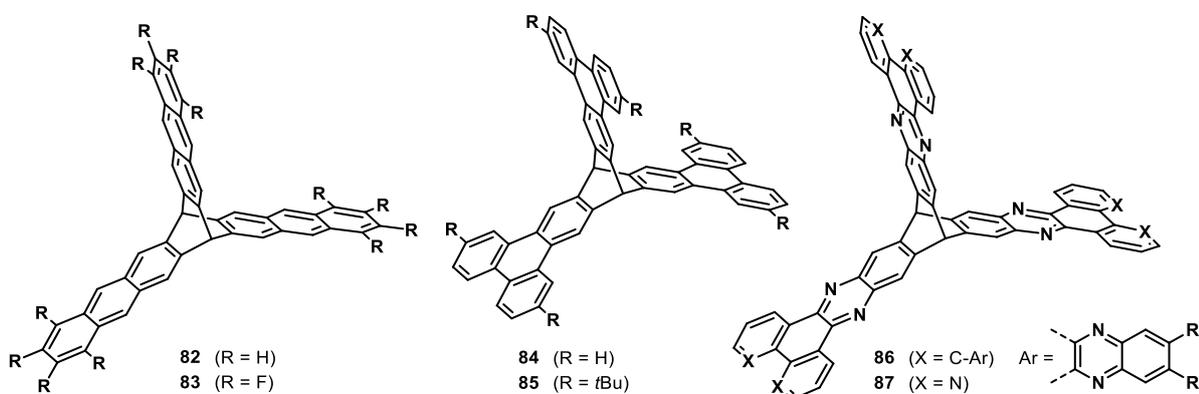


**Abbildung 1.12** (a) Das Grundgerüst Barrelen **79** aller Iptycene, der kleinste Vertreter der Klasse Triptycen **80** und das nächst größere Iptycen, Pentiptycen **81**. (b) Nummerierung des Triptycens, die bis zur Zahl 10 der des Anthracens gleichkommt.

### 1.2.1 Triptycen in PAKs

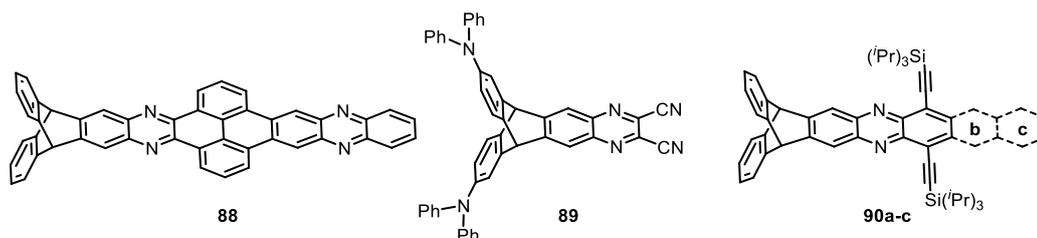
Triptycen ermöglicht aufgrund seiner rigiden Struktur und  $120^\circ$ -Winkeln seiner Flügel zueinander, dass bei Kondensation aromatischer Systeme an das Grundgerüst, die Eigenschaften der anellierten Strukturen in drei Raumrichtungen verteilt werden. Zusätzlich beinhaltet die

Verbindung ein internes molekulares freies Volumen (Abk.: IMFV),<sup>[106]</sup> das für poröse Materialien einen wichtigen Parameter darstellt. Mit **82** und **83** wurden linear erweiterte Triptycenenstrukturen synthetisiert (Abbildung 1.13), die über Diels-Alder-Reaktionen zur Darstellung von porösen Netzwerken dienen. Das Polymer ausgehend von **82** wurde hierbei theoretisch ausgehend von der Kristallstruktur der Monomere betrachtet. Die Monomere **83** konnten in ihrer Kristallstruktur zum Polymer umgesetzt und so im Festkörper analysiert werden, wobei das Netzwerk Porendichten von  $3.3 \times 10^{13}$  Poren/cm<sup>2</sup> gezeigt hat.<sup>[107]</sup> Durch die Vergrößerung der  $\pi$ -Flächen wird das IMFV erhöht, womit der Grad der Porosität beeinflusst wurde. Basierend auf dieser Theorie wurden Verbindungen wie **84** und **85** hergestellt,<sup>[108]</sup> deren Potential durch Syntheseoptimierungsversuche, die zugleich zur Modifikation der Strukturperipherie dienen, unterstrichen wird.<sup>[109]</sup> Durch die Triphenyleneinheiten am Barrelengerüst sind die Verbindungen nicht nur linear erweitert, sondern erhöhen auch das IMFV über die vergrößerte zweidimensionale Fläche an den Triptycenenarmen. Das Triptycenen-basierte, dreifach erweiterte Molekül größten IMFVs **86** wurde im Jahr 2014 vorgestellt und wird aufgrund der Kombination seiner Porosität und optoelektronischen Eigenschaften als Sensormaterial vorgeschlagen.<sup>[110]</sup> Verbindung **87** besitzt zusätzlich zu seinem IMFV, freie Koordinationsstellen zur Komplexierung von Metallen, was zur Ausbildung Metall-unterstützter poröser Netzwerke genutzt werden kann (Abbildung 1.13).<sup>[111]</sup>



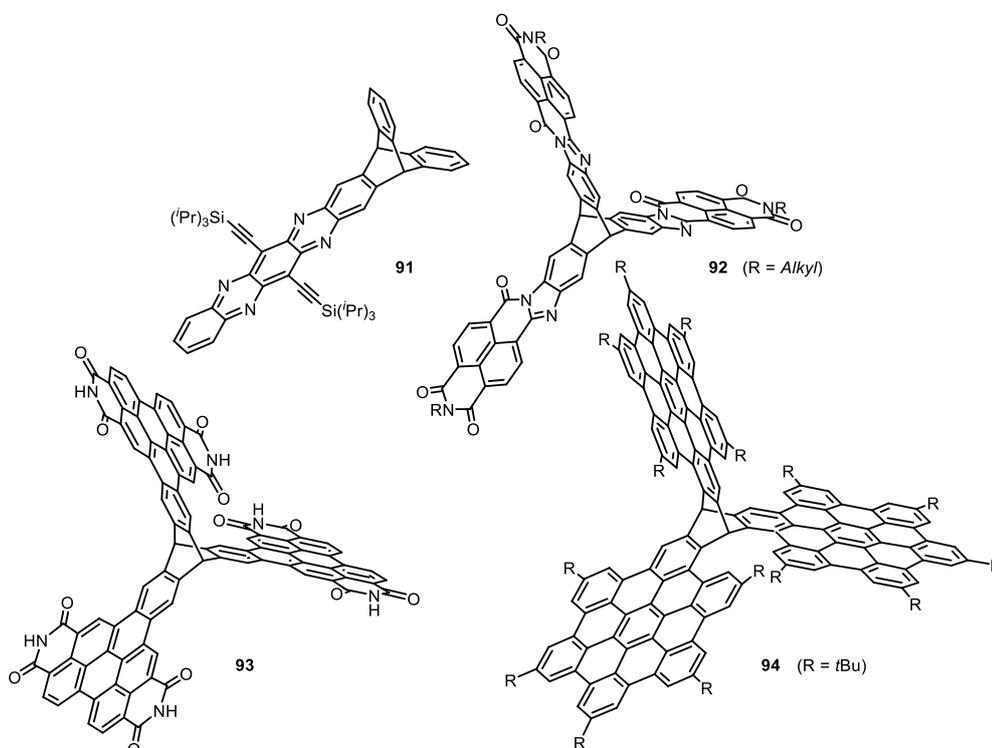
**Abbildung 1.13** Erweiterung der  $\pi$ -Systeme des Triptycens zur Vergrößerung seines IMFVs.

Abbildung 1.14 zeigt Beispiele von PAKs mit endständigen Triptyceneinheiten. Die Synthese von **88** galt der Festkörperstrukturanalyse und insbesondere der Einfluss des Triptycens in Verbindung mit unterschiedlich substituierten Systemen.<sup>[112]</sup> Während sich das Material **89** die im Triptycenen bekannten Charge-Transfer-Übergänge zu Nutze macht,<sup>[113]</sup> um es als Emitter in OLED zu verwenden,<sup>[114]</sup> wurden in **90a-c** emittierende Motive mit dem rigiden Triptycengerüst zur Reduktion der Aggregation kondensiert.<sup>[115]</sup> Verbindungen mit Anthra- (**90a**), Tetra- (**90b**), und Pentacenenstruktur (**90c**) zeigen dadurch erhöhte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sodass aktive Schichten aus der Lösung prozessiert werden können. Im Vergleich zu den planaren Derivaten konnten dadurch verbesserte OLED Ergebnisse erzielt werden.



**Abbildung 1.14** Triptycyl-entstandige PAKs, die zur Kristallkonstruktion (**88**) und als Leuchtstoffe in OLEDs (**89**, **90a-c**) verwendet wurden.

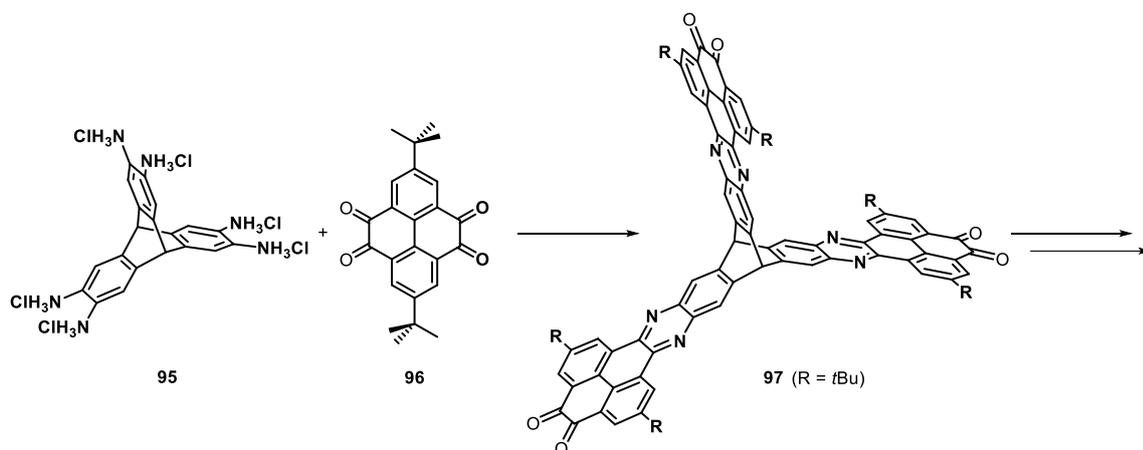
Über die Integration von Stickstoffatomen im Acengerüst wie in **91** aus Abbildung 1.15, wird die Elektronenaffinität (Abk.: EA) erhöht, sodass die Verbindung in OPV als Elektronenakzeptor verwendet wurde.<sup>[116]</sup> Die Erweiterung der Triptycylarme mit Strukturen, die bereits als Elektronenakzeptormaterialien bekannt sind, wie Naphthalendiimide und Perylendiimide wurden ebenfalls in OPVs getestet. Unterschiedlich kondensiert entsteht das Trisaroylenimidazol **92**<sup>[117]</sup> und das Tris-Perylendiimid **93**,<sup>[118]</sup> das als Teil einer OVP mit einer maximalen Stromumwandlungseffizienz von PCE = 6.15% (Engl.: power conversion efficiency) gemessen wurde. Ein fusioniertes Tris-Hexabenzocoronentriptycyl (**94**) konnte aufgrund seiner lichtemittierenden Eigenschaften in der Fluoreszenztomographie erfolgreich verwendet werden und ergänzt so das Anwendungsspektrum der Triptycyl-enthaltenden PAKs (Abbildung 1.15).<sup>[119]</sup>



**Abbildung 1.15** Triptycyl-enthaltende PAKs, die als Elektronenakzeptormaterialien (**91-93**) oder in der Fluoreszenztomographie (**94**) verwendet wurden.

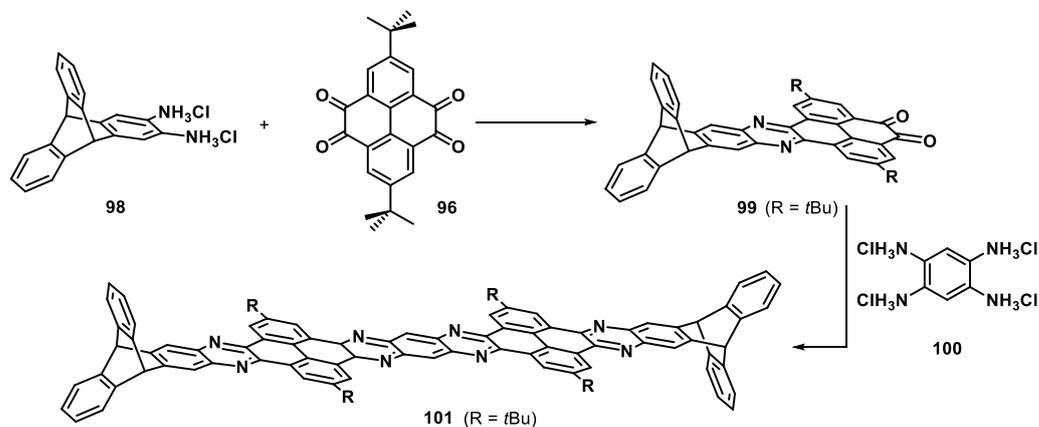
### 1.3 Arbeitskreisinterne Vorarbeiten

Bernd Kohl hat während seiner Dissertation, die er am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität im Arbeitskreis von Herrn Prof. Mastalerz durchgeführt hat, Triptycens-basierte Pyren-fusionierte Pyrazaacene erforscht.<sup>[120]</sup> Hierbei gelang es ihm ausgehend von einem Triptycenhexaammoniumsalz **95** über Kondensationsreaktionen mit dem Pyrentetraketon **96**, alle Flügel des Triptycens zu Azaacenenstrukturen zu erweitern (**97**), wie in Schema 1.10 dargestellt ist.<sup>[110, 112, 121]</sup> An Verbindung **97** ließen sich weitere Kondensationsreaktionen mit unterschiedlichen Diaminen bis hin zu dendrimere Strukturen durchführen.<sup>[120]</sup>



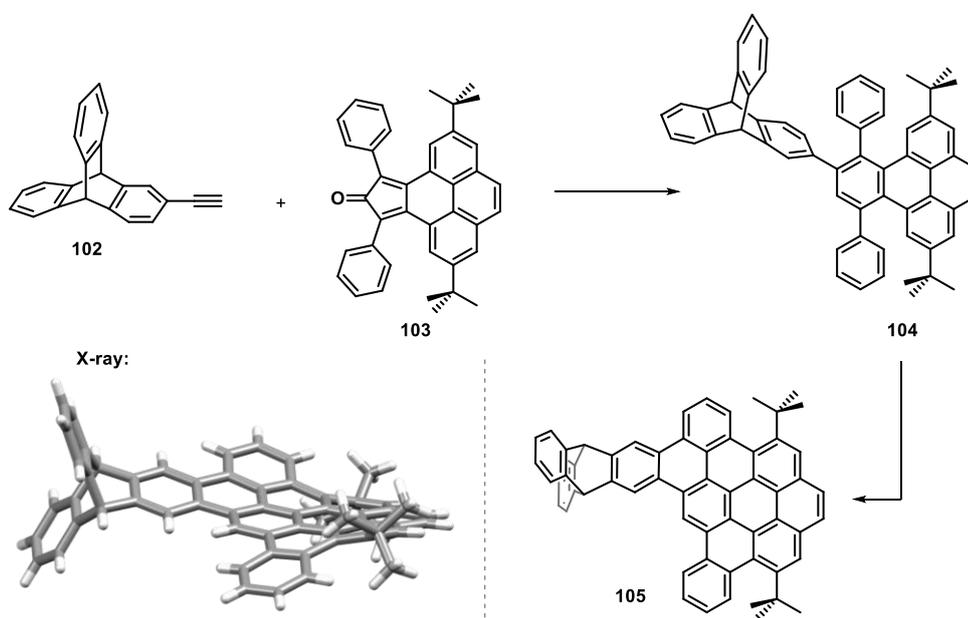
**Schema 1.10** Synthese zu dreifach erweiterten Triptycyl-Pyrazaacenen.

Neben den dreifach erweiterten Derivaten untersuchte er zudem Azaacene mit endständigen Triptyceneinheiten und stellte dabei eine erhöhte Löslichkeit im Vergleich zu den Phenylendständigen aromatischen Systemen fest.<sup>[112, 122]</sup> Unter anderem resultierte aus seinen Studien die in Schema 1.11 gezeigte Triptycyl-endständige Azaacenverbindung **101** mit elf linear anellierten 6-Ringen, was zu diesem Zeitpunkt das längste isolierte Azaacen darstellte.<sup>[122]</sup> Seine Eigenschaften konnten mit einer Struktur gleichem Grundgerüsts in Relation gesetzt werden und offenbarte eine erhebliche Löslichkeitsvermittlung durch die endständigen Triptyceneinheiten, die anhand Verbindung **101** im Laufe dieser Arbeit noch näher vorgestellt wird.



**Schema 1.11** Synthese eines Triptycyl-endständigen Pyrazaacens mit elf linear anellierten 6-Ringen.

Ana Lucia Meza Chinchu fertigte ihre Masterarbeit ebenfalls am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität im Arbeitskreis von Herrn Prof. Mastalerz an und erforschte dabei Pyren- und Triptycen-basierte ausgedehnte  $\pi$ -Systeme.<sup>[123]</sup> Zur Synthese von konjugierten Kohlenwasserstoffgerüsten wendete sie Diels-Alder Reaktionen an. Hierfür nutzte sie Pyren-diketone, um Diene in Form eines Cyclopentadienons wie **103** herzustellen (Schema 1.12). Um Triptycengruppen einzuführen synthetisierte sie unter anderem die Triptycen-substituierte Acetylenverbindung **102** und setzte sie als Dienophil mit **103** um. Das Produkt der Reaktion (**104**) konnte sie anschließend oxidativ cyclodehydrieren, sodass sie das Triptycen-substituierte PAK **105** erhalten hat. Damit zeigte sie erstmals eine Strategie, um endständige Triptyceneinheiten in ein polycyclisches  $\pi$ -System zu integrieren. Neben der Darstellung der Verbindung erwies sich die Verbindung im Festkörper als leicht verzerrt, wie im Schema 1.12 gezeigt ist.

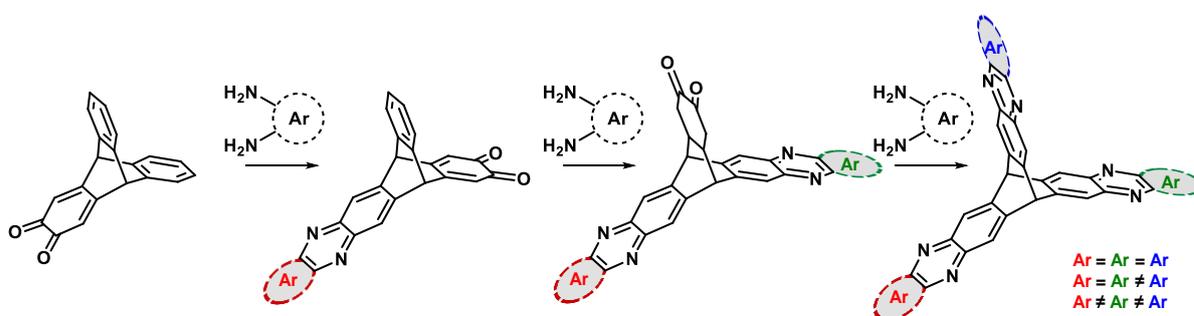


**Schema 1.12** Synthese des Triptycen-endständigen PAKs **105**. Zusätzlich ist die Kristallstruktur von **105** gezeigt, die das nicht-planare  $\pi$ -System aufzeigt.



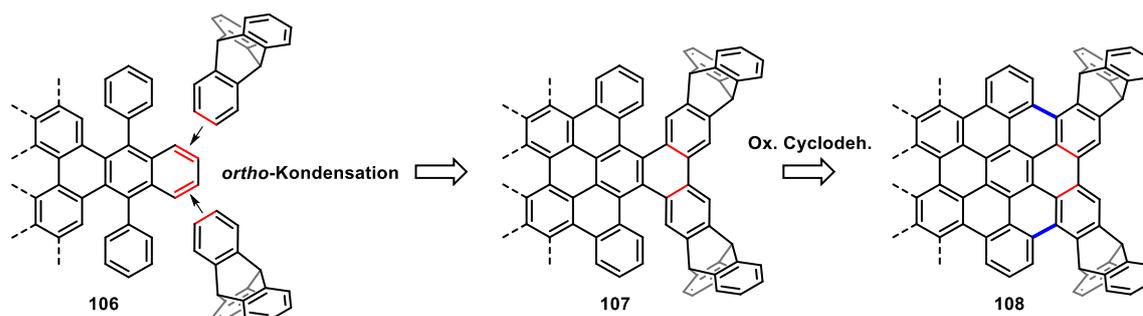
## II Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es neue polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe basierend auf Triptycen- und Pyrenstrukturen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Triptycen soll sich hierbei aufgrund seiner rigiden Topologie zu Nutze gemacht werden. Basierend auf Bernd Kohls Arbeiten,<sup>[120]</sup> sollen die Triptycencarme zu linearen Azaacenstrukturen erweitert werden, jedoch bei Umkehrung der Funktionalitäten, sodass *ortho*-Chinontriptycene mit unterschiedlichen Diaminen umgesetzt werden. Sowohl die spezifische Erweiterung eines, als auch die symmetrische Vergrößerung aller aromatischen Arme konnte bereits realisiert werden wie einleitend beschrieben. Eine Synthese die das Triptycengerüst schrittweise mit unterschiedlichen Gruppen erweitert, wie in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt, ist nicht bekannt und stellt die erste Herausforderung dieser Arbeit dar.



**Abbildung 1.1** Vereinfachte Darstellung der schrittweisen Erweiterung der Triptycencarme zu Azaacenen.

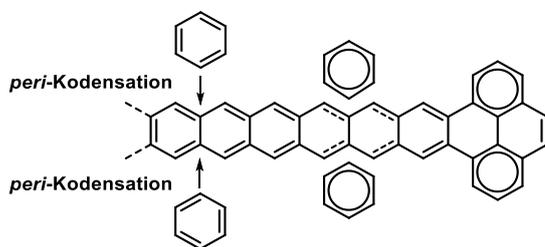
Obwohl bisher wenige Triptycen-endständige PAKs synthetisiert wurden, wie einleitend gezeigt, wurden anhand einiger Beispiele erhöhte Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln festgestellt.<sup>[120]</sup> Da die Löslichkeit von größeren aromatischen Systemen ein Faktor bei der Synthese und Prozessierbarkeit darstellt, soll der löslichkeitsvermittelnde Effekt endständiger Triptycencarme näher untersucht werden. Aufbauend auf Ana Lucia Meza Chinas Resultaten<sup>[123]</sup> gilt als zweite Aufgabe die Entwicklung von Triptycen-endständigen PAKs. So soll über Diels-Alder-Reaktionen mit verschiedenen Triptycenverbindungen als Dienophile, größere aromatische Systeme aufgebaut werden, die im Anschluss an eine oxidative Cyclodehydrierungsreaktion das Triptycengerüst in der Peripherie des PAKs integrieren (Abbildung 1.2).<sup>[123]</sup>



**Abbildung 1.2** Vereinfachte Darstellung der Integration von Triptycen als endständige Gruppen in PAKs.

Im Zuge dessen kann auf andere löslichkeitsvermittelnde Gruppen, wie lange und/oder verzweigte Alkylketten verzichtet werden, die einem geordneten Kristallisationsprozess entgegenwirken. Mit dieser Strategie besteht die Möglichkeit auch größere PAKs in einer kristallinen Phase zu analysieren.

Die dritte Herausforderung stellt die Synthese *peri*-anellierter Acen-Systeme dar. Interessant sind hierbei Verbindungen, die ab einer bestimmten Anzahl an linear anellierten 6-Ringen instabil werden und durch *peri*-Kondensation von Benzolringen stabilisiert werden können (Abbildung 1.3a). Als Ziel gilt es Verbindungen zu synthetisieren, die wie in der Abbildung aus Phenylen-verbrückte Pyreneinheiten bestehen und somit ausschließlich Elektronensextette aufzeigen. Aufgrund der zu erwartenden hohen Stabilität gilt es maximal große Systeme darzustellen und ihre Eigenschaften zu studieren.<sup>[23]</sup>



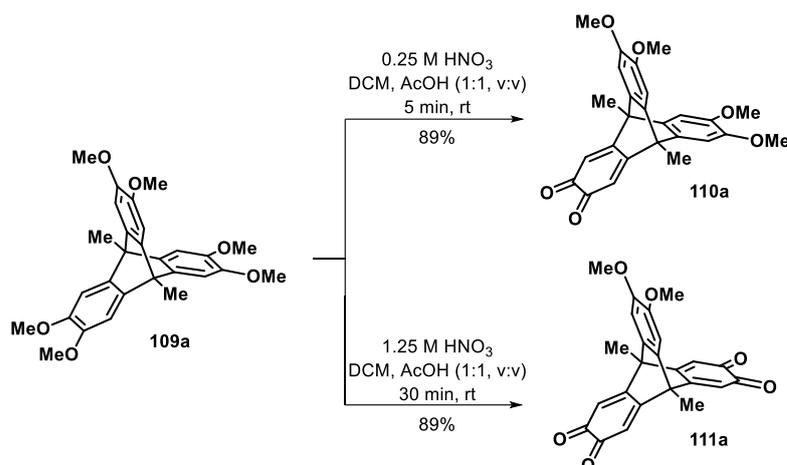
**Abbildung 1.3** Schematische Darstellung der *peri*-Anellierung von Benzol zur Stabilisierung linear anellierter Systems.

### III Ergebnisse und Diskussion

## 1 Symmetrisch und unterschiedlich erweiterte Triptycenaazaacene

### 1.1 Einleitung

Azaacene basierend auf  $\pi$ -Systemen konnten wegen ihrer halbleitenden Eigenschaften bereits als Materialien in der organischen Elektronik angewandt werden.<sup>[96b, 98, 115, 124]</sup> Wie einleitend beschrieben konnten ausgehend von Triptycendiaminen in einfachen Kondensationsreaktionen mit *ortho*-Chinonen bereits verschiedene einfach erweiterte Triptycenen-basierte Azaacene synthetisiert werden.<sup>[115-116, 125]</sup> Auch die symmetrische Erweiterung in drei Raumrichtungen, für die sich Triptycenen aufgrund seiner rigiden Struktur anbietet, wurde anhand einiger Beispiele realisiert.<sup>[111, 125-126]</sup> Eine Synthese zu unterschiedlich erweiterten Triptycenenarmen ist bisher nicht bekannt. Für kontrollierte Reaktionen und Substitutionsmuster bietet sich eine schrittweise Erweiterung des Triptycengerüsts an.



**Schema 1.1** Partielle Oxidation Methyl-substituierter Hexamethoxytriptycene zu *ortho*-Chinonverbindungen.<sup>[127]</sup>

Im Jahre 2009 publizierten Chen und Mitarbeiter eine Synthesestrategie zur selektiven Oxidation von Hexamethoxytriptycenen unter Verwendung von Salpetersäure.<sup>[127]</sup> Die Methode führt in hohen Ausbeuten von über 90% zu *ortho*-Chinonverbindungen. Die Konzentration der oxidierenden Säure in der Reaktionsmischung und die Reaktionszeit bestimmen dabei, ob eine oder zwei Veratroleinheiten oxidiert werden. Bei einer Konzentration von 0.25 M Säure wird nach fünf Minuten 89% des Mono-*ortho*-Chinons (**110a**) und bei einer Konzentration von 1.25 M Säure nach 30 Minuten Reaktionszeit 87% des Di-*ortho*-Chinons (**111a**) isoliert (Schema 1.1). Anhand der unterschiedlichen Reaktivität der verschiedenen Veratroleinheiten ist bereits zu erkennen, dass in dem vorliegenden Triptycengerüst keine isolierten aromatischen Systeme vorliegen, sondern

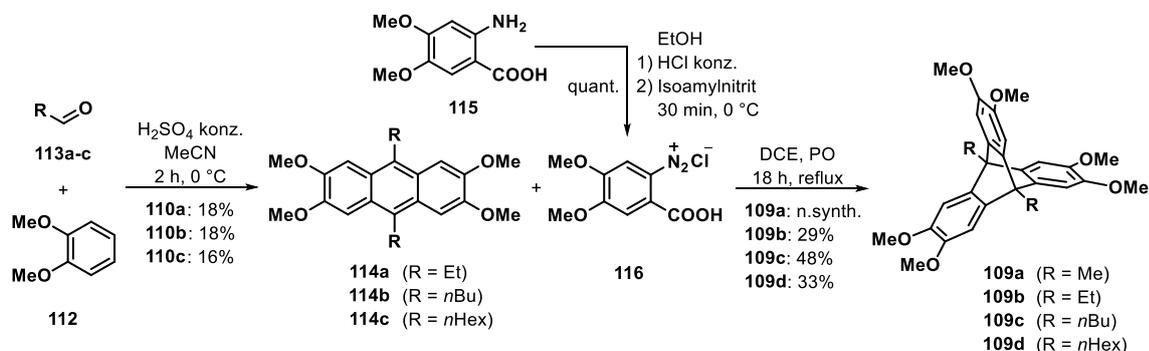
vielmehr eine elektronische Kopplung über die  $sp^3$ -hybridisierten Brückenkopf-Kohlenstoffatome besteht, da anderen Falls vergleichbare Reaktivitäten der Arme festgestellt werden würden. So lässt das Experiment auf erhöhte Oxidationspotentiale des zweiten bzw. dritten Veratrolarms schließen, die durch die Kopplung mit dem bereits oxidierten Arm erklärt werden können.

Die Reaktivitätsunterschiede zwischen dem Hexamethoxytriptycen und seinem Mono-*ortho*-Chinon-Pendant stellen den Ausgangspunkt für die Entwicklung einer schrittweisen Erweiterung der aromatischen Triptycendarme dar. Nach Umsetzung der chinoiden Einheit zu einem Azaacen sollte eine selektive Oxidation, in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration und Reaktionszeit einer weiteren Veratroleinheit ermöglicht werden. Ein Wiederholen der Sequenz mit abschließender Kondensation führt letztendlich zu dreifach erweiterten Triptycenaazaacenderivaten, die durch Wahl der Diamine in den Kondensationsreaktionen zu symmetrisch oder unterschiedlich erweiterten Triptycenenverbindungen führen.

## 1.2 Oxidation Brückenkopf-substituierter Hexamethoxytriptycenderivate

### 1.2.1 Synthese von Brückenkopf-substituierter Hexamethoxytriptycenderivate

Bekanntermaßen sinkt die Löslichkeit aromatischer Verbindung mit der Erweiterung des konjugierten Systems, aufgrund steigender intermolekularer  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen.<sup>[128]</sup> Aus diesem Grund galt es die Brückenkopfpositionen der Triptycene mit löslichkeitsvermittelnden Alkylketten zu funktionalisieren, sodass auch für dreifach aromatisch erweiterte Triptycenenverbindungen ausreichend gute Löslichkeit besteht. Hexamethoxy-funktionalisierte Triptycene, die in Brückenkopfposition substituiert sind, können über Diels-Alder-Reaktionen der entsprechenden Anthracenvorläufermoleküle und dem Chloridsalz der Dimethoxyanthranilsäure **112** hergestellt werden (Schema 1.2).<sup>[129]</sup> Für die Studie einer Nebenreaktion, die im folgenden Abschnitt vorgestellt wird, wurden Derivate unterschiedlicher Alkylkettenlänge dargestellt, wobei im Verlauf der schrittweisen Erweiterung der Triptycendarme, ausschließlich die *n*-Butyl-substituierte Spezies verwendet wurde.



**Schema 1.2** Synthese von in Brückenkopfposition Alkyl-substituierter Hexamethoxytriptycenderivate **109a-d**.

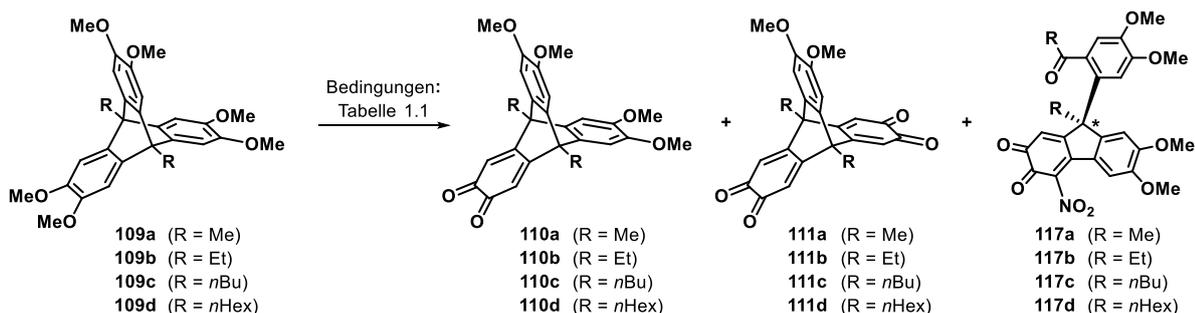
Ausgehend vom käuflich erhältlichen Veratrol **112** wird die aromatische Verbindung säurekatalysiert mit den Aldehyden **113a-c** bei 0 °C umgesetzt (Schema 1.2). Nach zwei Stunden Reaktionszeit können die unterschiedlich substituierten Anthracenderivate **110a-c** in Ausbeuten von 16-18% isoliert werden. In Diels-Alder-Reaktionen mit dem frisch synthetisierten Chloridsalz der Dimethoxyanthranilsäure **116**, das bei erhöhten Temperaturen unter Abspaltung von molekularem Stickstoff und Kohlenstoffdioxid *in situ* zur reaktiven Arin-Spezies reagiert, entstehen in Abhängigkeit vom eingesetzten Anthracenderivat die unterschiedlich substituierten Hexamethoxytriptycenverbindungen **109a-d**. Neben den literaturbekannten Verbindungen **109b/c**,<sup>[129]</sup> die mit Ausbeuten von 29% bzw. 48% isoliert werden, wird zudem das *n*-Hexyl-substituierte Analogon **109d** in 33% gewonnen. Das Methyl-substituierte Triptycen **109a**, das über die gleiche Synthesestrategie dargestellt werden kann, wurde freundlicherweise aus dem Bestand der Mitarbeiterin Dorothee Schindler zur Verfügung gestellt.

### 1.2.2 Bicyclische Triptycen-Ringöffnung zu funktionalisierten Fluorenderivaten

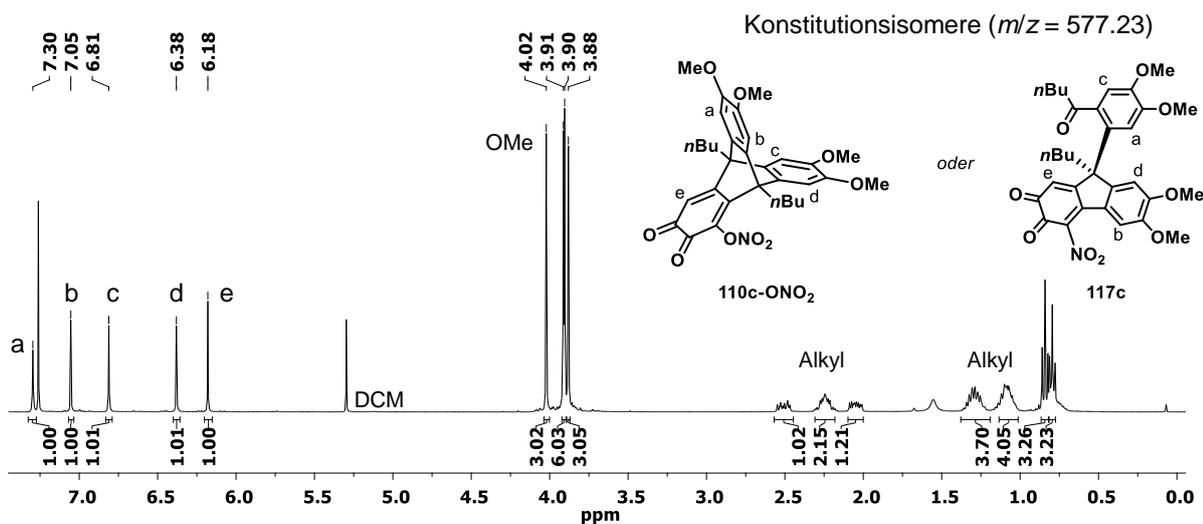
Um die Ausgangsverbindung für Kondensationsreaktionen mit aromatischen Diaminen zu bilden, wurden anfänglich die literaturbekannten Reaktionsbedingungen getestet, wobei die beschriebenen hohen Ausbeuten um 90% bzgl. des *ortho*-Chinons nicht erhalten werden konnten.<sup>[127]</sup> Für eine Optimierung wurde sich im Detail mit dem Verlauf der Reaktion auseinandergesetzt.

Da die Folgechemie auf dem *n*-Butyl-substituierten Triptycen **109c** aufgebaut werden sollte, wurden mit dieser Verbindung die ersten Oxidationsexperimente durchgeführt. In einer 1:1 Mischung aus Dichlormethan und Eisessig wird **109c** mit konzentrierter Salpetersäure umgesetzt, sodass die Konzentration des Oxidationsmittels in der Reaktionsmischung 0.28 M beträgt. Nach fünf Minuten Reaktionszeit wird das Rohprodukt wässrig aufgearbeitet und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt. Als erste Fraktion wird ein roter Feststoff isoliert, der dem gewünschten Produkt **110c** entspricht und in 44% Ausbeute gewonnen wird (Schema 1.3). Im Anschluss folgt eine zweite Fraktion, die sowohl in Lösung als auch als Feststoff tief violett erscheint. In <sup>1</sup>H-NMR-Analysen des Nebenprodukts werden fünf charakteristische nicht miteinander koppelnde Signale beobachtet, die von ihrem Verschiebungsbereich auf aromatisch substituierte Wasserstoffatome deuten ( $\delta = 7.30, 7.07, 6.82, 6.40, 6.18$  ppm). Neben weiteren vier Signalen ( $\delta = 4.03, 3.92, 3.92, 3.89$  ppm), die Methoxyprotonen zugeordnet werden konnten, sind zusätzlich zwei unterscheidbare *n*-Butylketten zu beobachten (Abbildung 1.1). Die massenspektrometrische Analyse der unbekanntenen Verbindungen zeigt bei chemischer Ionisation ein Signal mit höchster Intensität bei  $m/z = 577$ . Mit der Annahme, dass hier ein Molekül-Ion-Signal detektiert wurde, ist dieser Wert einer Molekularmassenzunahme bezüglich der Zielverbindung von

61 gleichzusetzen und entspräche der formalen Addition einer NO<sub>3</sub>-Gruppe (**110c-ONO<sub>2</sub>**, Abbildung 1.1). Folglich wurde das Nebenprodukt auf eine Nitratester-substituierte Verbindung untersucht. Neben drei Signalen in <sup>13</sup>C-NMR-Experimenten, die Carbonyl-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden konnten, widerspricht einer Nitratester-substituierten Verbindung **110c-ONO<sub>2</sub>** zusätzlich das IR-Spektrum der Verbindung, da kein charakteristisches Signal einer NO<sub>3</sub>-Gruppe verzeichnet werden konnte ( $\tilde{\nu} = 1640\text{-}1620$  und  $1285\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[130]</sup> Im Gegenzug wird jedoch die signifikante Valenzschwingung einer Nitro-Gruppe bei  $\tilde{\nu} = 1555\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.



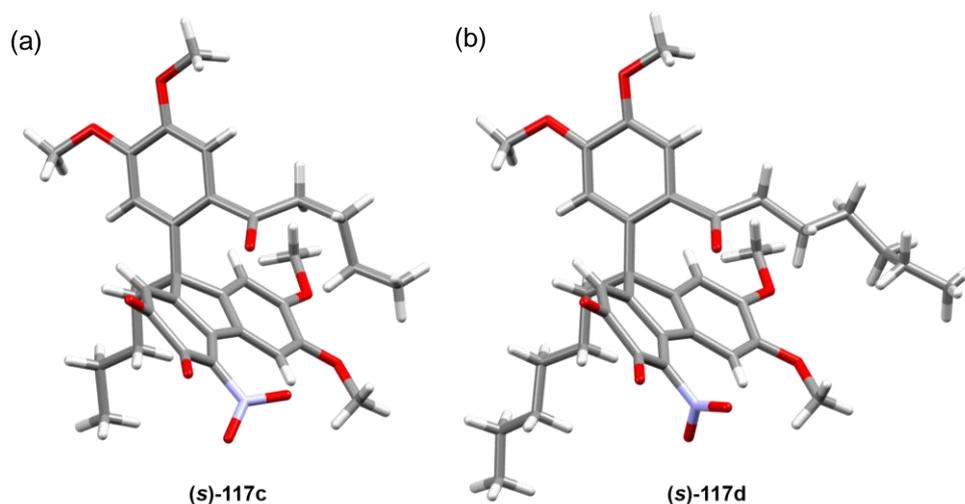
**Schema 1.3** Oxidation von in Brückenkopffposition Alkyl-substituierter Hexamethoxytryptinderivate zu den korrespondierenden Triptycenchinonverbindungen **110a-d**, **111a-d** und den umgelagerten Fluoren-Nebenprodukten **117a-d**.



**Abbildung 1.1** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, 50 °C, CDCl<sub>3</sub>) von **117c** mit dem alternativen Strukturvorschlag **110c-ONO<sub>2</sub>**.

Aufgrund der vorliegenden analytischen Daten wurde von einem substituierten Triptycenderivat abgesehen und mögliche Umlagerungsprodukte formuliert. Unter Berücksichtigung der 2D-NMR-Spektren konnte das funktionalisierte Fluorenderivat **117c** skizziert werden (Schema 1.3/Abbildung 1.1). Der endgültige Konstitutionsbeweis des Umlagerungsprodukts wurde durch die Analyse von Einkristallen, isoliert aus einer Chloroform-Lösung durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan, erhalten. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse der Verbindung

**117c** ist in Abbildung 1.2a gezeigt. Aus der Umlagerungsreaktionen resultiert ein Chiralitätszentrum und führt zu einem racemischen Gemisch, das auch in der Kristallstruktur zu beobachten ist. Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen wird die Verbindung **117c** nach Aufreinigung in einer Ausbeute von 20% gewonnen. Somit wird ein Verhältnis von Produkt **110c** zu Fluorenverbindung **117c** von 1:0.5 beobachtet.



**Abbildung 1.2** Kristallstrukturen von (a) **117c** und (b) **117d**. Gezeigt sind ausschließlich die (*s*)-Enantiomere.

Literaturrecherchen haben gezeigt, dass das vorliegende Nitro-substituierte *ortho*-Chinonmotiv in verwandten Strukturen biologisch aktiv ist und auch als Wirkstoff in Medikamenten verwendet wird.<sup>[131]</sup> Aufgrund dessen wurde in Testreaktionen untersucht, ob sich die Ausbeute bezüglich des Fluorenderivats, aber auch zugunsten des gewünschten Triptycen-*ortho*-Chinons optimieren lässt. Die getesteten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1.1 aufgeführt. Das Verhältnis des Produktgemisches wurde jeweils über Integrale signifikanter Signale aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohprodukte entnommen und die Mischungen zudem über UPLC-MS-Experimente (Engl.: Ultra Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry, Dt.: Hochleistungsflüssigkeitschromatographie – Massenspektrometrie) bzgl. des Reaktionsfortschritts untersucht. Wurden Reaktionsprodukte isoliert, sind in der folgenden Diskussion die Ausbeuten angegeben.

In der ursprünglichen Oxidation Methyl-substituierter Hexamethoxytryptycenverbindungen wurden keine Nebenprodukte beschrieben. Mit besonderem Augenmerk auf ein Umlagerungsprodukt, wurden zu Beginn die publizierten Ergebnisse reproduziert und kein Hinweis auf eine vergleichbare Nebenreaktion erhalten (Eintrag 2). Ethyl oder *n*-Hexylsubstituenten in Brückenkopfposition hingegen zeigen ein vergleichbares Produktverhältnis wie für **109c** beobachtet. Dabei werden Ausbeuten der gewünschten Verbindungen **110b/110d** von 45% bzw. 49% und der Nebenprodukte **117b** und **117d** von 20% bzw. 26% erzielt (Einträge 3/4, Schema 1.4). Für das *n*-Hexyl-substituierte Umlagerungsprodukt konnten zusätzlich geeignete Einkristalle für eine

Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 1.2b). Während sich das Verhältnis bei tieferen Temperaturen und verdoppelter Reaktionszeit nicht verändert (Eintrag 5), wird unter Lichtausschluss ein Verhältnis von 1:0.8 (**110c**:**117c**) zugunsten des Fluorenderivats festgestellt (Eintrag 6). Hierzu vergleichbar wird ein Verhältnis von 1:0.7 bei erhöhter Salpetersäurekonzentration beobachtet (Eintrag 7). Die Umsetzung der Edukte in reinem Eisessig bei gleichbleibender Konzentration des Oxidationsmittels und variierender Reaktionszeit, erhöht die Umsatzrate zur Fluorenverbindung, die nach sieben Minuten zugleich das Hauptprodukt darstellt (Verhältnis 1:1.1). Ab zehn Minuten Reaktionszeit wird zudem das Bis-*ortho*-Chinon **111c** beobachtet (Eintrag 8-10). Wird in Eisessig zusätzlich die Konzentration an Salpetersäure variiert, verläuft die Reaktion zugunsten von **111c** und des Nebenprodukts ab, sodass ab einer Reaktionszeit von 20 Minuten kein Mono-*ortho*-Chinon **110c** mehr beobachtet werden kann (Eintrag 11, 13-16). Bei Verkürzung der Reaktionszeit unter diesen Bedingungen auf drei Minuten wird wie für Eintrag 9, das beste Verhältnis von 1:1.1 zugunsten des Nebenprodukts festgestellt (Eintrag 12). **110c** und **117c** konnten hierbei jeweils in 32% Ausbeute isoliert werden.

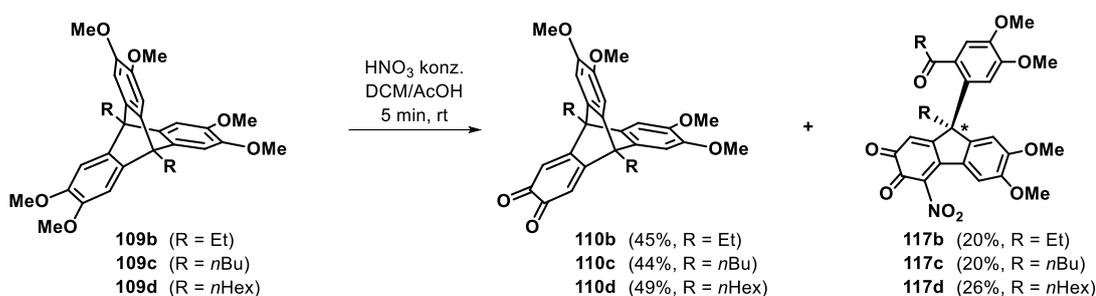
**Tabelle 1.1** Reaktionsbedingungen und Produktverhältnisse der Oxidation von **109a-d** und **110c**.

Eintrag	Verbindung	<i>T</i>	<i>t</i> (min)	Lösungsmittel <sup>a</sup>	konz. (HNO <sub>3</sub> ) <sup>b</sup>	( <b>110</b> : <b>111</b> : <b>117</b> ) <sup>c</sup>
1	<b>109c</b>	RT	5	DCM:AcOH	0.28 M	1:0:0.5
2	<b>109a</b>	RT	5	DCM:AcOH	0.28 M	1:0:0
3	<b>109b</b>	RT	5	DCM:AcOH	0.28 M	1:0:0.5
4	<b>109d</b>	RT	5	DCM:AcOH	0.28 M	1:0:0.5
5	<b>109c</b>	0 °C	10	DCM:AcOH	0.28 M	1:0:0.5
6 <sup>d</sup>	<b>109c</b>	RT	5	DCM:AcOH	0.28 M	1:0:0.8
7	<b>109c</b>	RT	5	DCM:AcOH	0.48 M	1:0:0.7
8	<b>109c</b>	RT	5	AcOH	0.28 M	1:0:0.9
9	<b>109c</b>	RT	7	AcOH	0.28 M	1:0:1.1
10	<b>109c</b>	RT	10	AcOH	0.28 M	1:0.3 <sup>e</sup> :1.4
11	<b>109c</b>	RT	5	AcOH	0.48 M	1:0.2 <sup>e</sup> :1
12	<b>109c</b>	RT	3	AcOH	0.81 M	1:0:1.1
13	<b>109c</b>	RT	5	AcOH	0.81 M	1:0.5 <sup>e</sup> :1.4
14	<b>109c</b>	RT	7	AcOH	0.81 M	1:0.6 <sup>e</sup> :1.5
15	<b>109c</b>	RT	10	AcOH	0.81 M	1:1.3 <sup>e</sup> :2.5
16	<b>109c</b>	RT	20	AcOH	0.81 M	0:1 <sup>e</sup> :0.9
17	<b>110c</b>	RT	5	DCM:AcOH	0.29 M	1:0.5 <sup>e</sup> :0.2
18	<b>109c</b>	RT	5	DCM <sup>f</sup> :AcOH	0.28 M	1:0:3

[a] Lösungsmittelgemisch (v:v, 1:1), 1 mL/0.04 mmol Edukt. [b] Konzentrierte Salpetersäure (68%), mit seiner Konzentration in der Reaktionslösung. [c] Produktverhältnis, bestimmt über signifikante Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts, [d] Lichtausschluss, [e] nicht isoliert, [f] Amylen (25 mg/L) stabilisiertes Dichlormethan.

Um mechanistische Hinweise zur Bildung der Fluoren-Spezies zu erhalten, wurde das *ortho*-Chinon **110c** unter den Standardbedingungen aus Eintrag 1 umgesetzt, mit dem Resultat, dass auch hier neben **111c** die Fluorenverbindung **117c** beobachtet wird. **117c** konnte mit 8% Ausbeute isoliert werden, bei gleichzeitiger Rückgewinnung des Edukts von 54% (Eintrag 17). Diese Beobachtung zeigt, dass erst nach Bildung des Chinonmotivs eine Umlagerung erfolgt.

In Schema 1.4 sind die Reaktionen unter Standardbedingungen der Verbindung **109a-c** mit den isolierten Ausbeuten aufgeführt. Während das Ethyl-substituierte Triptycens dabei vergleichbare Resultate bzgl. der *n*-Butyl-substituierten Verbindung zeigt, kann für das Hexamethoxytriptycens **109c** sowohl für das *ortho*-Chinon **110d** als auch für das Nebenprodukt leicht höhere Ausbeuten mit 5-6% festgestellt werden. Wird dabei Amylen- anstatt Ethanol-stabilisiertes Dichlormethan verwendet, lässt sich ein Verhältnis der beiden Produkte von 1:0.3 zugunsten des gewünschten Produkts herbeiführen (Eintrag 18). Die Ausbeute von **110c** kann so um 10% gesteigert werden, sodass die Verbindung mit 54% Ausbeute isoliert wird.



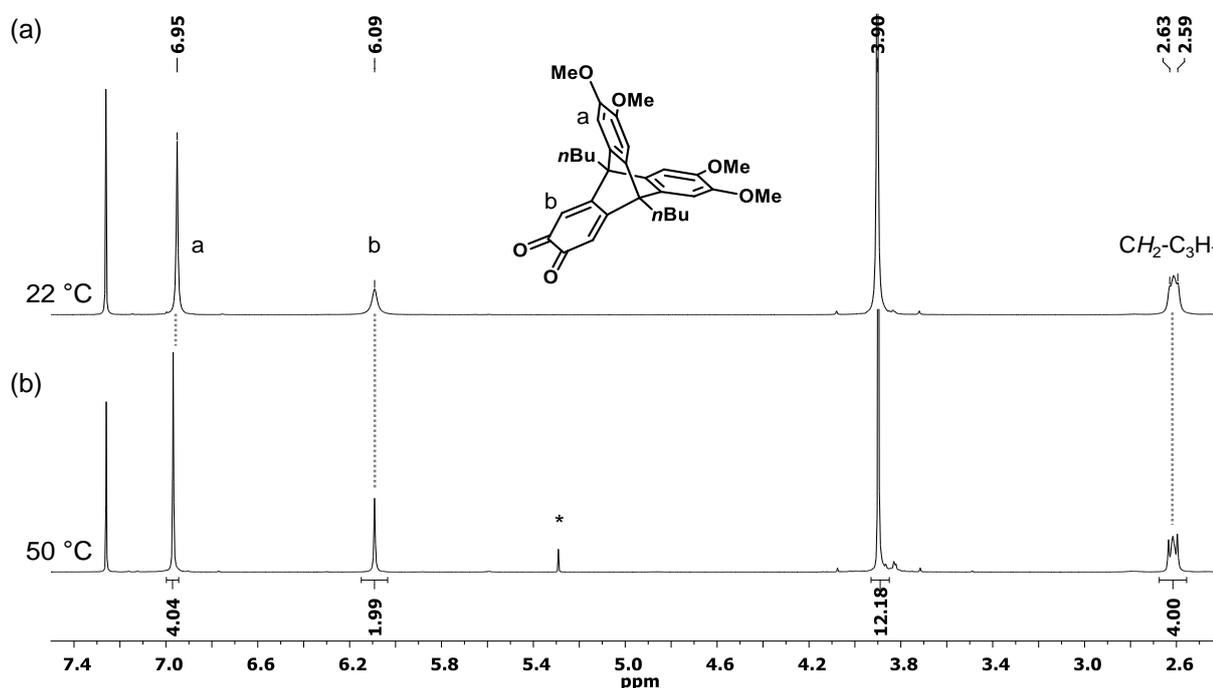
**Schema 1.4** Oxidation der Hexamethoxytriptycene **109a-c** unter Standardbedingungen in Ethanol-stabilisiertem DCM. Die isolierten Ausbeuten der Produkte sind angegeben.

In den durchgeführten Reaktionen konnten nicht nur Bedingungen gefunden werden, die die Ausbeute der Fluoren-Nebenprodukte **117** erhöht, sondern gleichzeitig auch für das gewünschte *ortho*-Chinon-Triptycens **110c**, was aus atomökonomischer Sicht vorteilhaft für das ursprüngliche Projekt ist. Interessanterweise wurde festgestellt, dass das Ablaufen einer Umlagerungsreaktion von der Alkylkettenlänge in Brückenkopfposition abhängig ist. So bildet sich das funktionalisierte Fluorenderivat erst ab einer Kettenlänge von zwei Kohlenstoffatomen, wobei eine Verlängerung des aliphatischen Rests gleichbleibende Ergebnisse zeigt.

### 1.2.3 Mechanistische Überlegungen zur Umlagerungsreaktion

Zur Untersuchung möglicher Umlagerungsmechanismen stellen die molekularen Unterschiede zwischen dem in Brückenkopfposition Methyl-substituierten Triptycens und den Derivaten mit Kettenlängen  $C \geq 2$  dar. Wie bereits gezeigt werden konnte, erfolgt eine Umlagerung im Anschluss an die *ortho*-Chinonbildung (**110c**). Während  $^1\text{H-NMR}$ -Experimente der Methyl-substituierten Spezies **110a** bei Raumtemperatur ausschließlich scharfe und gut aufgespaltene

Signale aufzeigt,<sup>[127]</sup> werden für **110c** verbreiterte Signale beobachtet, die in Abbildung 1.3a zu sehen sind. Die vergrößerte Halbwertsbreite der Signale bei  $\delta = 6.09$  und  $2.63$  ppm deutet auf, in Relation zur Aufnahmedauer eines Spektrums, langsame Änderungen der magnetischen Umgebung der Protonen hin und ist auf die Rotation des Alkylsubstituenten zurückzuführen. Wird das gleiche Experiment bei einer Temperatur von  $T = 50$  °C durchgeführt, erscheinen die beschriebenen Signale als scharfe Banden. Die bei Raumtemperatur im Experiment sichtbare Dynamik der Alkylketten mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen, kann möglicherweise die Geometrie der Verbindung und dadurch die Reaktivität verändern, was eine Ursache für die Nebenreaktion darstellen kann.

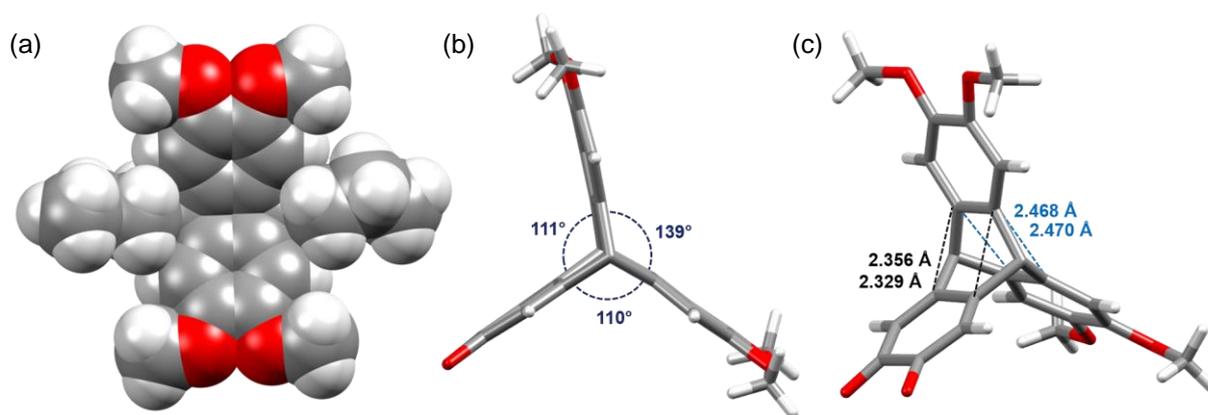


**Abbildung 1.3**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrenauschnitt (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung **110c** bei (a) Raumtemperatur und (b)  $50$  °C. Der Stern markiert übriges Dichlormethan.

Für einen Vergleich der Strukturen im Festkörper wurden Einkristalle der Verbindung **106c** aus einer Chloroform-Lösung über Gasphasendiffusion von *n*-Pentan mit geeigneter Qualität für röntgenkristallographische Untersuchungen gewonnen. Die Verbindung kristallisiert in einem monoklinen System in der Raumgruppe  $C2/c$ , mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 1.4a zeigt die Struktur von unten blickend auf die zwei Veratroleinheiten des Triptycens im Kalottenmodell und verdeutlicht die symmetrische Ausrichtung der *n*-Butylketten, wodurch die Wasserstoffatome der  $\beta$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe, ausgehend von der Brückenkopfposition, zwischen die gezeigten Arme des Moleküls gerichtet sind. Als Folge ist eine Aufweitung dieser zwei  $\pi$ -Ebenen zueinander, von dem gewöhnlichen  $120^\circ$ -Winkel, auf  $139^\circ$  zu beobachten (Abbildung 1.4b). Die verbleibenden Winkel im Triptycengerüst werden dadurch gleichsam beeinflusst und liegen

verkleinert vor ( $110^\circ/111^\circ$ ). Somit ist hier eine weitere Unterscheidung zur Methyl-substituierten Spezies vorzufinden, die für Triptycenen typische Winkel von  $120^\circ$  einnimmt.<sup>[127]</sup>

Durch die im Festkörper unterschiedlichen Winkel der Triptycenenarme zueinander werden zugleich verlängerte Abstände zwischen den Brückenkopf-benachbarten aromatischen Kohlenstoffatomen der Veratroleinheiten beobachtet, genauso wie verkürzte Abstände zwischen Veratrol- und *ortho*-Chinoneinheiten (Abbildung 1.4c). Um verantwortliche Packungseffekte im Kristall auszuschließen, wurden über DFT-Methoden<sup>[132]</sup> (B3LYP/6-31G\*) Geometrieoptimierungen der Verbindungen durchgeführt, die die beschriebenen Resultate stützen. In literaturbekannten Beispielen mit Kettenlängen von  $C_nH_{2n+1}$   $n \geq 2$  wurden Verzerrung des Triptycens bereits beobachtet, jedoch nicht gänzlich korrekt durch Packungseffekte beschrieben.<sup>[108a, 133]</sup>

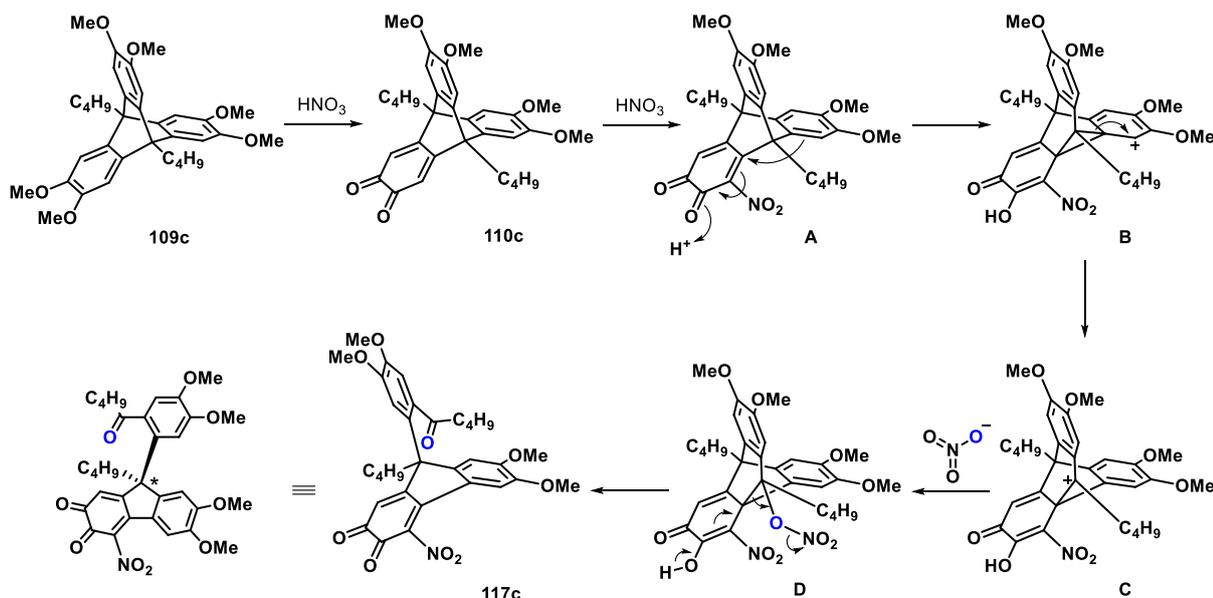


**Abbildung 1.4** Kristallstruktur von **110c**. (a) Als Kalottenmodell dargestellte Ausrichtung der *n*-Butylketten zwischen die Veratroleinheiten. (b) Seitenansicht des Triptycengerüsts mit gekennzeichneten Winkeln als Stabmodell. (c) Perspektivische Ansicht mit kleinsten Abständen der aromatischen Einheiten zueinander als Stabmodell. (b/c) *n*-Butylsubstituenten sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

Unter Einbezug der relativ langsamen Rotation der Alkylketten in Lösung bei Raumtemperatur in einem Frequenzbereich von  $f = 4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ , in dem auch schnell ablaufenden chemischen Reaktionen liegen und somit einen Effekt auf die Reaktionen haben kann,<sup>[134]</sup> der Resultate aus der Festkörperanalyse und die durch Syntheseeexperimente nachgewiesene Umwandlung des *ortho*-Chinontriptycens **110c** zum Fluoren-Nebenprodukt wird der in Schema 1.5 gezeigte Mechanismus zur Umlagerung zum Fluorenderivat vorgeschlagen.

Nach der Oxidation des Hexamethoxytriptycens **109c** zum *ortho*-Chinon **110c**, erfolgt eine Nitrierung des chinoiden Systems (**A**). Die Reaktivität des *ortho*-Chinons gegenüber Salpetersäure ist hierbei nicht unbekannt und wurde bereits häufiger bei chinoiden Systemen beobachtet und führte dabei zu dem gleichen Nitro-substituierten Bindungsmotiv, wie für **A** gezeigt.<sup>[131b, 135]</sup> Aufgrund des -I und -M Effekts der Nitrogruppe und der elektronenarmen Chinonfunktion, wird ein nukleophiler Angriff aus einer elektronenreichen Veratroleinheit, im Zuge einer Protonierung der Carbonylgruppe, gefördert, sodass das Intermediat **B** entsteht. Diese Bindungsbildung wird durch die Annäherung der beteiligten aromatischen Systeme begünstigt und begründet womöglich

die Bildung des Nebenprodukts, bei Alkyl-substituierten Brückenkopfpositionen ab Kettenlängen von  $C \geq 2$ . Nach Umlagerung und Zurückbildung des aromatischen Sextetts, resultiert ein benzylich stabilisiertes Carbokation (**C**). Durch einen weiteren nukleophilen Angriff eines Nitrat-Anions entsteht der Nitratester **D**, der das Sauerstoffatom der späteren Carbonylgruppe einführt (blau markiert). Unter Abspaltung von Salpetriger Säure und Ringöffnung des 6-gliedrigen Rings, entsteht das funktionalisierte Fluorenderivat **117c**.

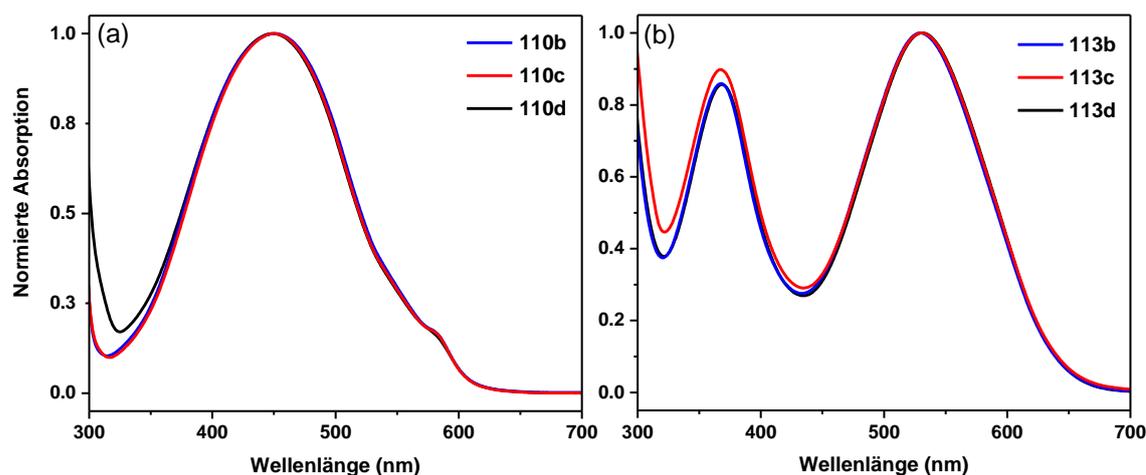


**Schema 1.5** Mechanistischer Vorschlag zur Umlagerung des Triptycenchinons **110c** zu dem funktionalisierten Fluorenderivat **117c**.

Neben zahlreichen photochemischen Umlagerungsreaktionen von Triptycenenverbindungen,<sup>[136]</sup> sind nur zwei unter reduktiven Bedingungen und chemisch induzierte Reaktionen bekannt, die Triptycene strukturell verändern.<sup>[137]</sup> Das hier aufgezeigte Nebenprodukt zeigt somit die erste Umlagerung eines Triptycens unter oxidativen Bedingungen und ergänzt damit die Anzahl an Möglichkeiten Triptycenderivate Umlagerungsreaktionen zu unterziehen.

#### 1.2.4 Optische Eigenschaften der Oxidationsprodukte

Aufgrund der intensiven Farbe der Verbindungen wurden sie auf ihre Absorptionseigenschaften untersucht. Die in Chloroform bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 1.5 gezeigt. In ihrer Absorption unterscheiden sich die synthetisierten Verbindungen **110b-d** zu der literaturbekannten Methyl-substituierten Verbindung nicht. Es sind breite Banden beginnend bei  $\lambda = 300$  nm bis zu  $\lambda = 630$  nm, mit einem Maximum bei  $\lambda_{\max} = 450$  nm und einer intensitätsschwächeren Schulter bei längeren Wellenlängen zu beobachten. Aufgrund der Solvatochromie der Verbindungen konnte auf einen Charge-Transfer-Übergang (Abk.: CT, Dt.: Ladungstransfer) geschlossen werden, der im Abschnitt 1.3.3 näher beschrieben wird.

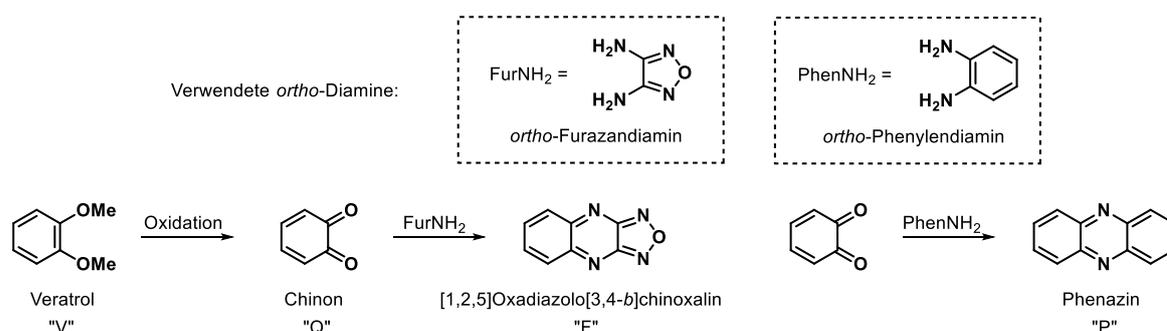


**Abbildung 1.5** Absorptionsspektren der (a) *ortho*-Chinontriptycenderivate **110b-d** und (b) der Fluoren-Nebenprodukte **113b-d**. Gezeigt sind normierte Spektren, die in Chloroform bei Raumtemperatur aufgenommen wurden.

Die Fluorenderivate mit aliphatischen Seitenketten unterschiedlicher Länge **117b-d** zeigen identische Absorptionsbanden. Ihr Absorptionsmaximum ist bei  $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$  zu beobachten und reicht bis zu Wellenlängen von  $\lambda = 700 \text{ nm}$ , wodurch die intensive violette Farbe zu erklären ist. Emissionen wurde für beide Verbindungstypen nicht beobachtet.

### 1.3 Schrittweise Erweiterung der $\pi$ -Systeme des Triptycens

Die schrittweise Erweiterung der aromatischen Flügel des Triptycens zu Azaacenen erfolgte unter der Verwendung zwei unterschiedlicher aromatischer *ortho*-Diamine. Umso mehr Stickstoffatome in das Acengerüst integriert werden, desto höher wird die Elektronenaffinität des Systems und somit erniedrigt sich das Reduktionspotential.<sup>[138]</sup> Zur Variation der intrinsischen Eigenschaften der Triptycencarme wurden Kondensationsreaktionen mit *ortho*-Furazandiamin (Abk.: FurNH<sub>2</sub>) und *ortho*-Phenylendiamin (Abk.: PhenNH<sub>2</sub>) durchgeführt. Wie Schema 1.6 zeigt, resultieren dadurch Oxodiazolo-Chinoxalin- und Phenazineinheiten. Die Reaktionen wurden jeweils über UPLC-MS-Experimente kontrolliert und nach vollständiger Umsetzung der Edukte beendet. Die Aufarbeitung erfolgte für alle Verbindungen säulenchromatographisch auf Kieselgel unter der Verwendung von Dichlormethan und Petrolether als mobile Phase in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.



**Schema 1.6** Verwendete aromatische *ortho*-Diamine und ihre Kondensationsprodukte nach Reaktion mit *ortho*-Chinonen. Die Nomenklatur und die eingeführten Abkürzungen sind den Gruppen zugeordnet.

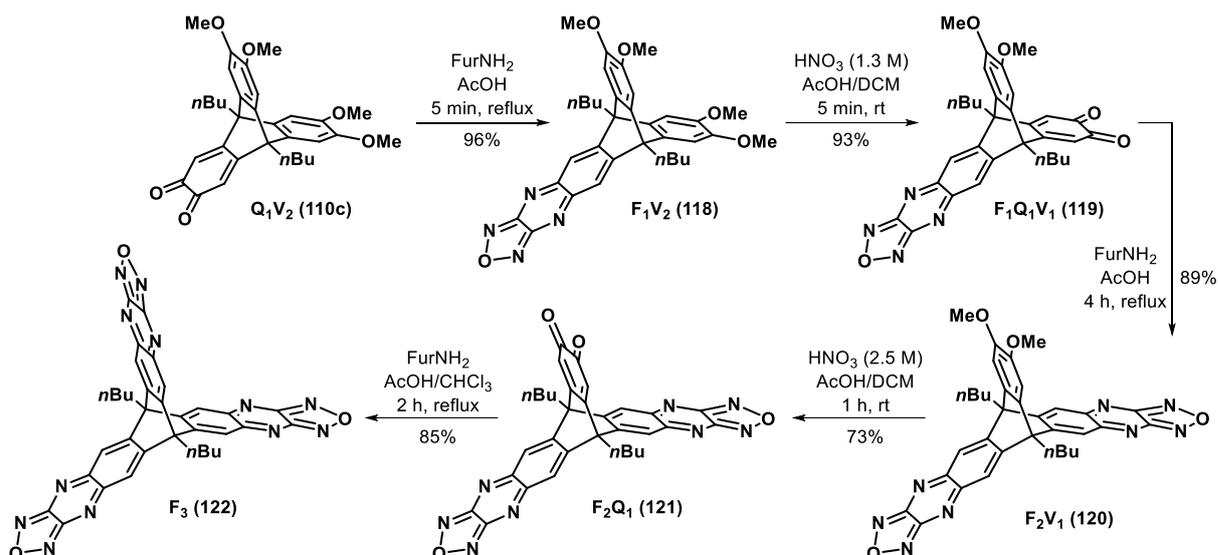
Zur besseren Verständlichkeit der folgenden Diskussion wird eine vereinfachte Nomenklatur eingeführt, die die unterschiedlichen Triptycendarme anhand ihrer Bindungsmotive beschreibt. Veratroleinheiten werden mit dem Buchstaben **V** abgekürzt, *ortho*-Chinone erhalten den Buchstaben **Q**, für Oxodiazolo-Chinoxaline wurde der Buchstabe **F** aufgrund seiner Furazaneinheit gewählt und **P** steht für Phenazineinheiten. Ein Subskript beschreibt die Häufigkeit der entsprechenden Systeme im Triptycengerüst (Schema 1.6). Das Hexamethoxytriptycenderivat **109c** wird demnach alternativ mit **V<sub>3</sub>** beschrieben. Als weiteres Beispiel lässt sich das Mono-*ortho*-Chinontriptycenen **110c** als **Q<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** bezeichnen. Die Abkürzungen werden für die jeweiligen Strukturen in alphabetischer Reihenfolge angeordnet.

### 1.3.1 Synthese symmetrisch und unterschiedlich erweiterter Triptycenaazaacene

#### 1.3.1.1 Symmetrische Erweiterung zu Oxodiazolo-Chinoxalinen

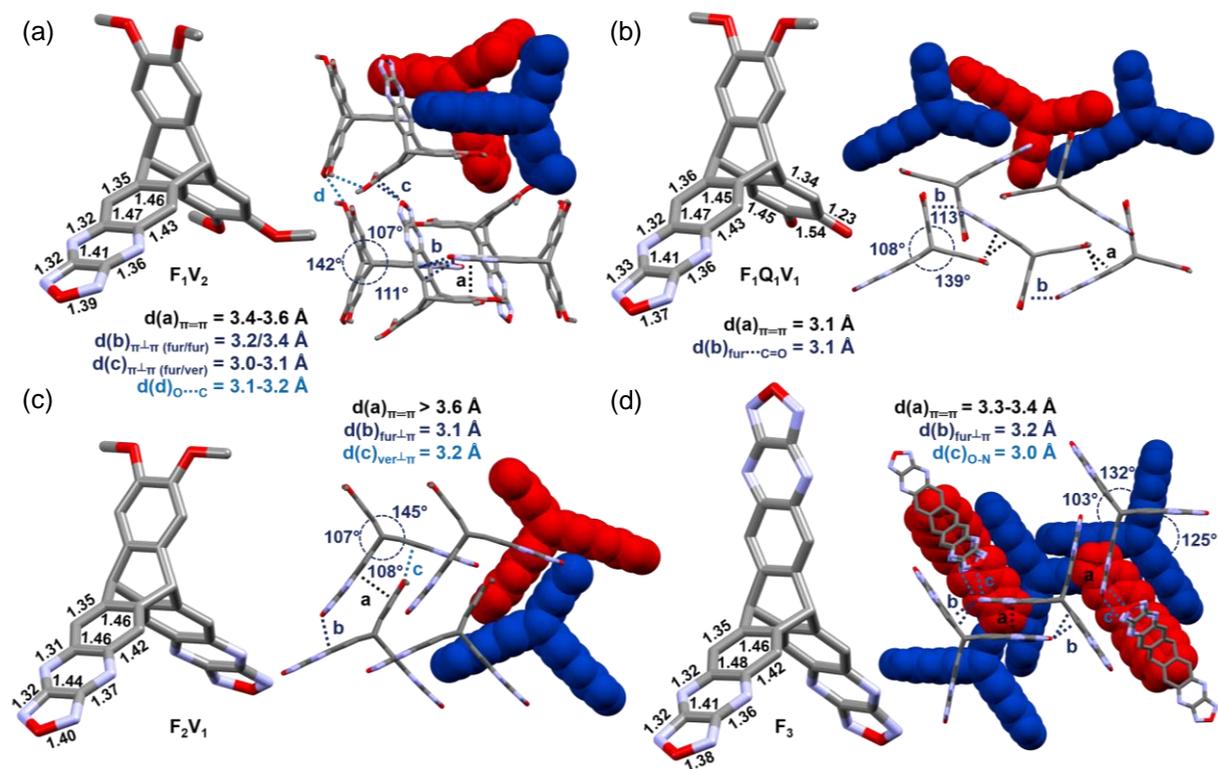
Die Kondensationsreaktion von **Q<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** mit FurNH<sub>2</sub> wurde in siedenden Eisessig durchgeführt (Schema 1.7). Das Produkt **F<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** wird nach Aufreinigung mit 96% in nahezu quantitativen Ausbeuten als tiefroter Feststoff gewonnen. Ausgehend von **Q<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** konnte Zhao *et al.* bereits zeigen, dass die Oxidation einer zweiten Veratroleinheit am Triptycengerüst, bei Verlängerung der Reaktionszeit und Erhöhung der Konzentration des Oxidationsmittels, erfolgt.<sup>[127]</sup> Die Reaktionskontrolle der Umsetzung von **F<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** in einer 1.3 M Salpetersäure-Lösung, bestehend aus Dichlormethan und Eisessig, führt zu einer spezifischen Umsetzung innerhalb von fünf Minuten zu Verbindung **F<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub>** in 93% Ausbeute. Die zweite Kondensation mit FurNH<sub>2</sub> in Eisessig bei einer verlängerten Reaktionszeit von vier Stunden, führt zum zweifach erweiterten Triptycenaazaacenderivat **F<sub>2</sub>V<sub>1</sub>** in 89% Ausbeute. Sowohl **F<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub>** als auch **F<sub>2</sub>V<sub>1</sub>** konnten weiterhin als tiefrote Feststoffe isoliert werden. Unter erneuter Konzentrationserhöhung der Salpetersäure auf 2.5 M wird innerhalb von einer Stunde **F<sub>2</sub>V<sub>1</sub>** vollständig umgesetzt, was durch eine Farbänderung der Lösung nach gelb beobachtet werden kann. Die Oxidation der verbleibenden Veratroleinheit führt in 73% Ausbeute zu Verbindung **F<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>**, der als gelber Feststoff isoliert wird, sodass auch die Erweiterung des dritten Triptycendarms mit FurNH<sub>2</sub> durchgeführt werden kann. Aufgrund der geringeren Löslichkeit von **F<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** im Vergleich zu seinen Vorläufern, wird hierzu ein Lösungsmittelgemisch von Chloroform und Eisessig im Verhältnis 1:1 verwendet. Das Tris-Oxodiazolo-Chinoxalinderivat **F<sub>3</sub>** wird nach Aufreinigung als dunkelgelber Feststoff in 85% gewonnen.

Im Verlauf der Syntheseroute ist eine auffällige Farbänderung der Produkte von Rot nach Gelb zu beobachten. Wobei Triptycenenverbindungen, die gleichzeitig Veratrol- und Furazanmotive enthalten, in einem intensiven Rot erscheinen, werden **F<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** und **F<sub>3</sub>** als gelbe Feststoffe isoliert. Diese Beobachtung wird im Zuge der Analyse ihrer Absorptionseigenschaften näher diskutiert.



**Scheme 1.7** Synthese der mit FurNH<sub>2</sub> schrittweise erweiterten Triptycenderivate.

Die vorgestellten Reaktionen zeigen, dass das Prinzip der schrittweisen Erweiterung über abwechselnde Oxidation und Kondensation zielführend ist. Von vier der hergestellten Verbindungen gelang es zudem geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse aus Chloroform-Lösungen über Gasphasendiffusion von *n*-Pentan zu gewinnen.



**Abbildung 1.6** Kristallstrukturen aus der FurNH<sub>2</sub>-erweiterten Triptycenaacenserie. (a) F<sub>1</sub>V<sub>2</sub>, (b) F<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub>, (c), F<sub>2</sub>V<sub>1</sub> und (d) F<sub>3</sub>. Neben den Strukturen als Stabmodell und Bindungslängen der erweiterten aromatischen Systeme, sind Packungsmotive der Kristallstrukturen gezeigt. Zur Verdeutlichung sind die Strukturen hier zum Teil als Kalottenmodell und farblich unterscheidbar dargestellt.

Die synthetisierten Oxodiazolo-Chinoxalinsysteme sind die ersten Verbindungen dieses Azaacentyps, die im Festkörper analysiert wurden. Sie zeigen typisch für Azaacene alternierenden Bindungslängen in ihrer Peripherie von  $d = 1.31$  bis  $1.43 \text{ \AA}$  (Abbildung 1.6a-d).<sup>[125]</sup> Die Bindungen, die die Triptyceneinheit mit dem fusionierten Systemen verbinden, liegen verlängert in einem Bereich von nicht-benzoiden Bindungen,<sup>[139]</sup> mit Längen von  $d = 1.46$ - $1.48 \text{ \AA}$  vor.<sup>2</sup> Vergleichbare Werte werden für die Bindungen, die am Bicyclus des Triptycens beteiligt sind, festgestellt ( $d = 1.45$ - $1.46 \text{ \AA}$ ). Die hierzu parallelen äußeren Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen werden im Bereich von  $d = 1.41$ - $1.44 \text{ \AA}$  leicht kürzer gemessen, was auf die Geometrie des 5-Rings zurückzuführen ist.

Wie die Festkörperstruktur von  $\mathbf{Q}_1\mathbf{V}_2$  bereits gezeigt hat, weisen auch hier die dargestellten Triptycenderivate nicht die gewohnte Symmetrie zwischen den aromatischen Armen von  $120^\circ$  auf. Für Verbindung  $\mathbf{F}_1\mathbf{V}_2$ ,  $\mathbf{F}_1\mathbf{Q}_1\mathbf{V}_1$  und  $\mathbf{F}_2\mathbf{V}_1$  richten sich die aliphatischen Seitenketten symmetrisch zwischen zwei gleiche Triptycendarme aus, was zu Aufweitungen von  $139$ - $145^\circ$  führt. Richten sich die aliphatischen Reste zwischen unterschiedliche Arme aus, wird ein kleinerer maximaler Winkel, wie für  $\mathbf{F}_3$  mit  $132^\circ$  beobachtet. Eine Systematik über berechnete Standardbildungsenthalpien über geometrieoptimierte Strukturen (DFT/B3LYP) bezüglich der Alkylkettenausrichtung konnte nicht gefunden werden und scheint vom Packungsmotiv getrieben zu sein.

**Tabelle 1.2** Daten der Kristallstrukturanalyse aus der Serie der mit FurNH<sub>2</sub>-erweiterten Triptycenderivate.

Vbdg.	Kristallsystem	RG	Z	<i>n</i> -Butyl Ausrichtung <sup>[a]</sup>	Winkel max. <sup>[b]</sup>	$\pi$ - $\pi^-$ ( $\text{\AA}$ ) <sup>[c]</sup>	$\pi$ - $\pi^\perp$ ( $\text{\AA}$ ) <sup>[d]</sup>	Clathrat	R1
$\mathbf{F}_1\mathbf{V}_2$	triklin	$\bar{1}$	4	sym.	$142^\circ$	3.4	3.0, 3.2	-	5.9
$\mathbf{F}_1\mathbf{Q}_1\mathbf{V}_1$	monoklin	$P2_1/c$	4	sym.	$139^\circ$	3.1	-	-	5.6
$\mathbf{F}_2\mathbf{V}_1$	orthorhombisch	$Cmc2_1$	4	sym.	$145^\circ$	3.1, 3.2	3.1, 3.2	-	5.6
$\mathbf{F}_3$	monoklin	$P2_1/n$	4	unsym.	$132^\circ$	3.2, 3.3	3.2	CHCl <sub>3</sub>	6.6

[a] Ausrichtung der *n*-Butylketten zwischen die gleichen (sym.) oder unterschiedliche (unsym.) aromatischen Arme des Triptycens. [b] Maximaler Winkel den zwei Triptycendarme zueinander einnehmen. [c] Kürzeste Abstände zwischen parallel ausgerichteten  $\pi$ -Ebenen. [d] Kürzeste Abstände zwischen T-förmig ausgerichteten  $\pi$ -Ebenen.

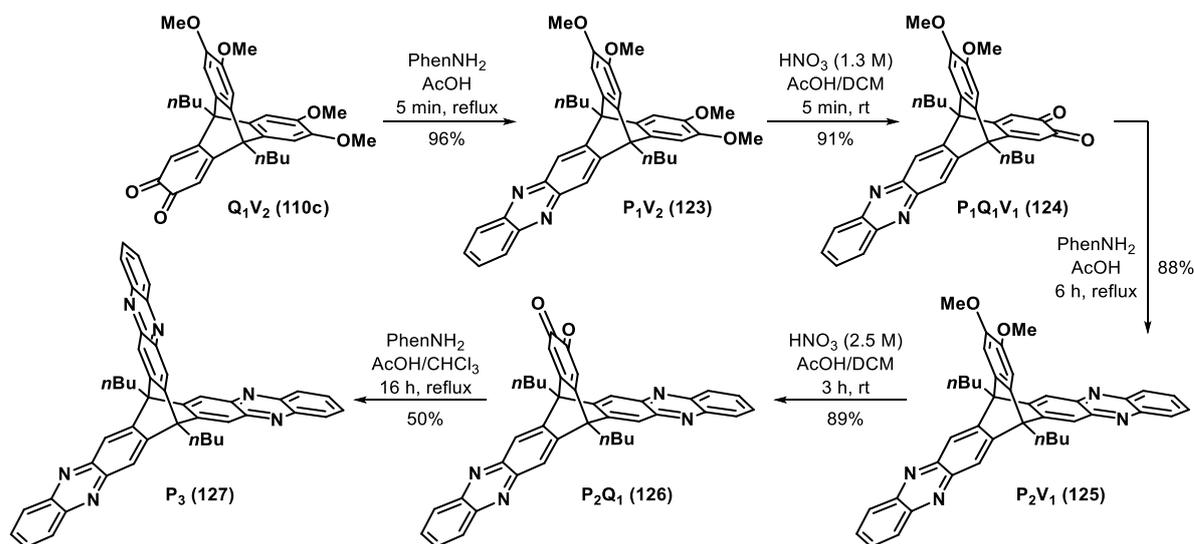
Die Packungsmotive der Kristallstrukturen sind maßgeblich von intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen beeinflusst.<sup>[128]</sup> Es werden sowohl T-förmig ( $\perp$ ) als auch parallel ( $=$ ) angeordnete konjugierte Systeme beobachtet. Für die Stärke der Wechselwirkungen sprechen die kurzen Abstände in der Festkörperstruktur von  $d = 3.0$ - $3.4 \text{ \AA}$ , wodurch sie das Packungsmotiv dominieren. T-förmige Wechselwirkungen wurden über intramolekulare Kontakte von Atomen bestimmt, deren Abstand kleiner als die Summe ihrer van-der-Waals Radien gewesen ist. Die

<sup>2</sup>Bindungen in ausgedehnten aromatischen Systemen, die benzoide Cyclen miteinander verbindet, werden als nicht-aromatisch eingestuft bei Bindungslängen im Bereich von  $1.45 \text{ \AA}$ . Sie sind vergleichbar zu Einfachbindungen zwischen konjugierte Doppelbindungen, wie im 1,3-Butadien. Aufgrund der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome und der folgenden Resonanzstabilisierung liegen sie im Vergleich zu gewöhnlichen Einfachbindung verkürzt vor ( $1.47 \text{ \AA}$ ).

Abstände parallel angeordneter  $\pi$ -Systeme wurden über den kürzesten Abstand ihrer Flächen zueinander bestimmt. Spezifische Daten aus der Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 1.2 dargestellt.

### 1.3.1.2 Symmetrische Erweiterung zu Phenazinen

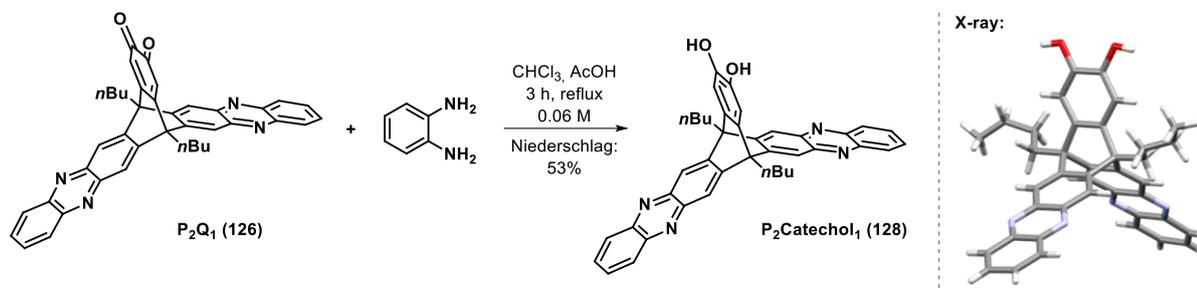
Die Erweiterung der Triptycenarme mit PhenNH<sub>2</sub> wurde unter vergleichbaren Bedingungen wie für die Furazan-erweiterten Derivate durchgeführt (Schema 1.8). Die intensiv rote Verbindung **Q<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** wird in siedenden Eisessig mit PhenNH<sub>2</sub> umgesetzt. Innerhalb von fünf Minuten reagiert das Edukt vollständig zu seinem Kondensationsprodukt **P<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** und wird in 95% Ausbeute als hellgelber Feststoff isoliert. Durch Erhöhung der Salpetersäurekonzentration in der Reaktionsmischung auf 1.3 M, reagiert auch hier selektiv eine Veratroleinheit zu seinem korrespondieren *ortho*-Chinon, sodass **P<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub>** in 91% Ausbeute isoliert wird und zugleich den einzigen roten Feststoff dieser Serie darstellt. Die Kondensation zum zweifach erweiterten Triptycenaazaacen **P<sub>2</sub>V<sub>1</sub>** benötigt sechs Stunden zur vollständigen Umsetzung und wird nach Aufreinigung als gelber Feststoff in 88% Ausbeute erhalten. Die Oxidation des verbleibenden Veratrolarms in **P<sub>2</sub>V<sub>1</sub>** wird in einer 2.5 M Salpetersäurereaktionslösung durchgeführt. Nach drei Stunden bei Raumtemperatur wird das Produkt **P<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** nach Aufreinigung als gelber Feststoff in 89% Ausbeute gewonnen. Wird **P<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** mit PhenNH<sub>2</sub> in einer siedenden Chloroform/Eisessig-Mischung umgesetzt, kann nach drei Stunden das gewünschte Produkt **P<sub>3</sub>** dargestellt werden, wird aber im Vergleich zu vorherigen Reaktionen in geringeren Ausbeuten von 50% isoliert.



Schema 1.8 Synthese der mit PhenNH<sub>2</sub> schrittweise erweiterten Triptycenderivate.

In einer weiteren Reaktion von **P<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** mit PhenNH<sub>2</sub> in einer erhöhten Konzentration ( $c = 0.06$  M, zuvor  $c = 0.03$  M), konnte nach drei Stunden die reduzierte Spezies **P<sub>2</sub>Catechol<sub>1</sub> (128)** in 53% Ausbeute als Niederschlag abfiltriert werden (Schema 1.9). Aus einer Tetrahydrofuran-

Lösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels wurden geeignete Einkristalle der Verbindung für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen und stellt den Konstitutionsbeweis der Catecholform dar. Die Struktur kristallisiert als Tetrahydrofuran-Clathrat in dem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Substrat- und Lösungsmittelmolekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus jeweils einem Molekül.

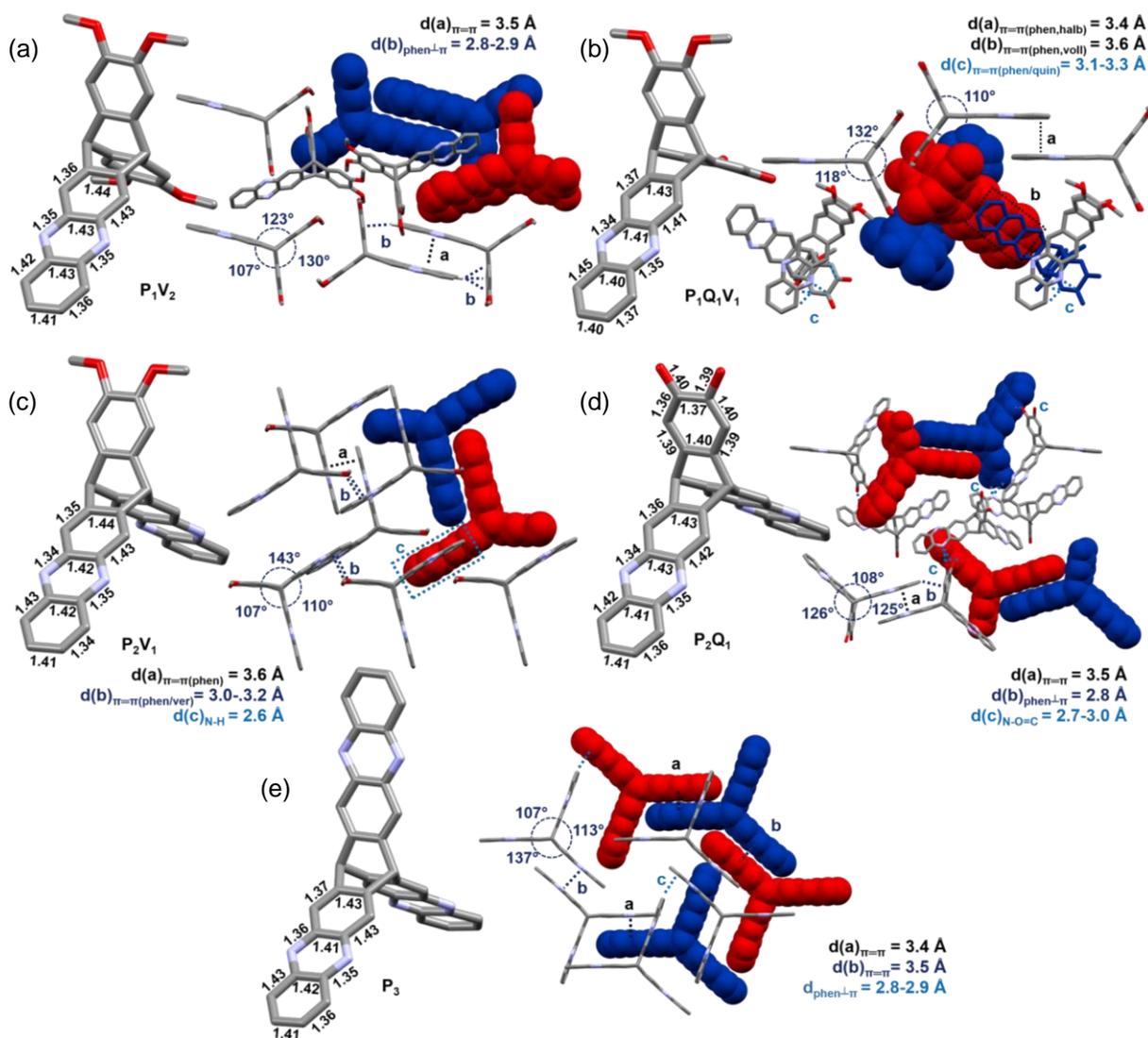


**Schema 1.9** Redoxreaktion von **P<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** zu **P<sub>2</sub>Catechol<sub>1</sub>** in Reaktion mit PhNH2.

Da *ortho*-Phenylendiamin dafür bekannt ist unter Dimerisierung zu Phenazindiamin zu oxidieren,<sup>[140]</sup> scheint eine Redox-Reaktion zwischen den Edukten wahrscheinlich, die die Ausbeute des gewünschten Produkts verringert. Diese Beobachtung ist womöglich auf die Verschiebung des Reduktionspotentials der chinoiden Einheit zurückzuführen, das durch elektronisch koppelnde Triptycendarme beeinflusst wird. Eine Untersuchung der elektronischen Kopplung der synthetisierten Verbindungen erfolgt im Abschnitt 1.3.2 und führt zu einer schlüssigen Beschreibung der Beobachtungen.

In der Serie der PhNH2-erweiterten Verbindungen konnte von allen Derivaten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 1.7a-e). Bezüglich der Bindungslängen in den Phenazineinheiten sind leichte Variationen zu beobachten, zeigen aber vergleichbare Werte zu bereits bekannten Verbindungen gleicher Struktur.<sup>[125]</sup> Drei der fünf kristallisierten Triptycenderivate richten ihre aliphatischen Substituenten symmetrisch zwischen gleiche Triptycendarme aus, was zu Winkeln zwischen den aromatischen Flächen von 132° für **P<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub>**, 137° für **P<sub>3</sub>** und 143° für **P<sub>2</sub>V<sub>1</sub>** führt (Abbildung 1.7c-e). Im Vergleich zur Furazanserie zeigen die Verbindungen weniger starke Aufweitungswinkel, was gleichsam bei der Ausrichtung der *n*-Butylketten zwischen unterschiedliche aromatische Arme des Triptycens zu erkennen ist, wie für **P<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** mit einem maximalen Winkel von 126° oder für **P<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** von 130° (Abbildung 1.7a/d).

Das Packungsmotiv der Kristallstrukturen wird wie zuvor von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen dominiert,<sup>[128]</sup> wobei eine stärkere Tendenz zu paralleler Ausrichtung, insbesondere zwischen den Phenazineinheiten, vorliegt. Spezifische Daten aus der Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 1.3 gezeigt.



**Abbildung 1.7** Kristallstrukturen aus der PhenNH<sub>2</sub>-erweiterten Triptycenaazacenserie. (a) **P<sub>1</sub>V<sub>2</sub>**, (b) **P<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub>**, (c) **P<sub>2</sub>V<sub>1</sub>**, (d) **P<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** und (e) **P<sub>3</sub>**. Neben den Strukturen inkl. Bindungslängen der erweiterten aromatischen Systeme als Stabmodell, sind Packungsmotive der Kristallstrukturen gezeigt. Zur Verdeutlichung sind sie hier zum Teil als Kalottenmodell und farblich unterscheidbar dargestellt.

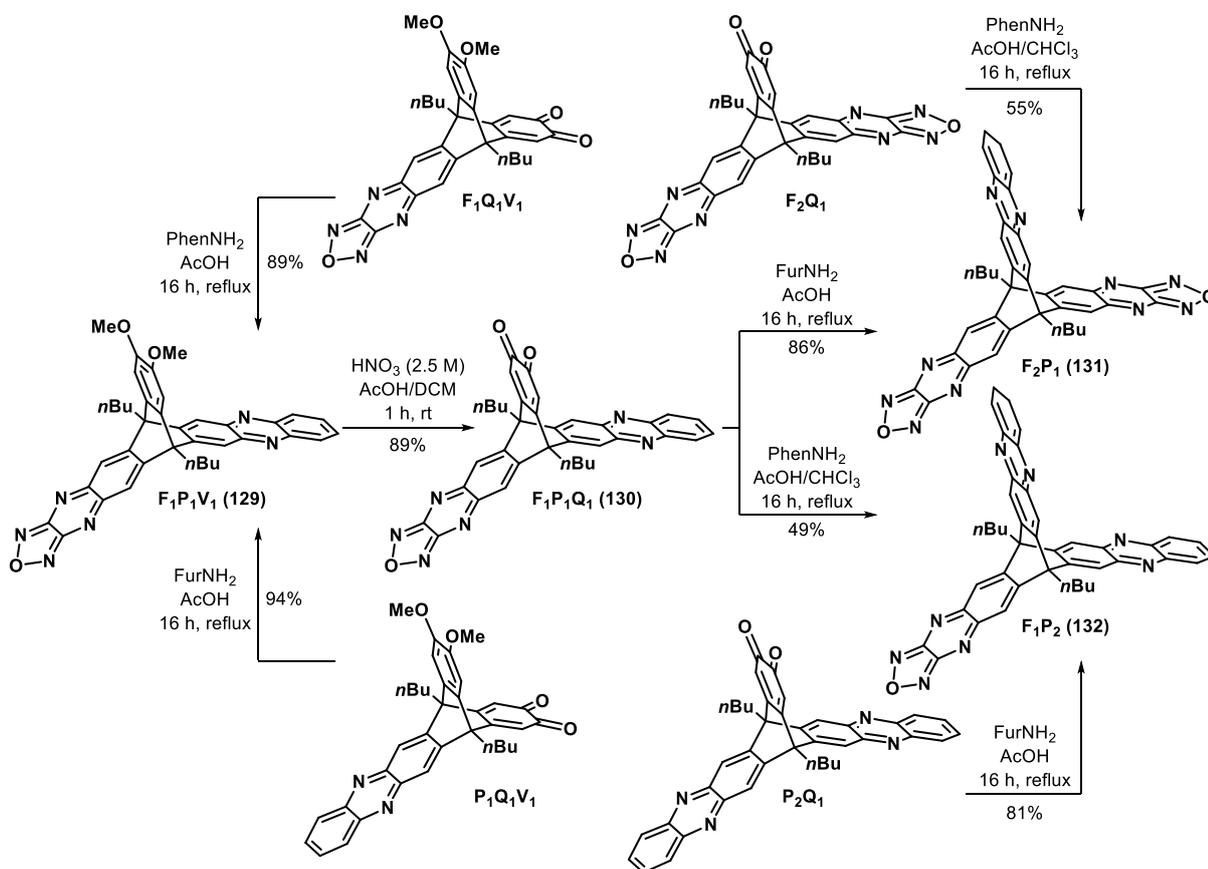
**Tabelle 1.3** Daten der Kristallstrukturanalyse aus der Serie der, mit PhenNH<sub>2</sub>-erweiterten Triptycenderivate.

Vbdg.	Kristallsystem	RG	Z	<i>n</i> -Butyl Ausrichtung <sup>[a]</sup>	Winkel max. <sup>[b]</sup>	$\pi-\pi$ (Å) <sup>[c]</sup>	$\pi-\pi^\perp$ (Å) <sup>[d]</sup>	Clathrat	R1
<b>P<sub>1</sub>V<sub>2</sub></b>	monoklin	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	8	unsym.	130°	3.5	2.8	-	6.2
<b>P<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub></b>	triklin	$\bar{1}$	6	sym.	132°	3.1, 3.4	-	-	8.1
<b>P<sub>2</sub>V<sub>1</sub></b>	triklin	$\bar{1}$	2	sym.	143°	3.0, 3.6	-	-	5.9
<b>P<sub>2</sub>Q<sub>1</sub></b>	monoklin	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	16	unsym.	126°	3.5	2.8	sq. <sup>[e]</sup>	12.9
<b>P<sub>3</sub></b>	triklin	$\bar{1}$	2	sym.	137°	3.4, 3.6	2.8	sq. <sup>[e]</sup>	10.4

[a] Ausrichtung der *n*-Butylketten zwischen die gleichen (sym.) oder unterschiedliche (unsym.) aromatischen Arme des Triptycens. [b] Maximaler Winkel den zwei Triptycenarme zueinander einnehmen. [c] Kürzeste Abstände zwischen parallel ausgerichteten  $\pi$ -Ebenen. [d] Kürzeste Abstände zwischen T-förmig ausgerichteten  $\pi$ -Ebenen. [e] Restelektronendichte, die auf Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen ist, wurde durch die Squeeze Routinefunktion entfernt.<sup>[141]</sup>

### 1.3.1.3 Unterschiedlich erweiterte Triptycenaazaacene

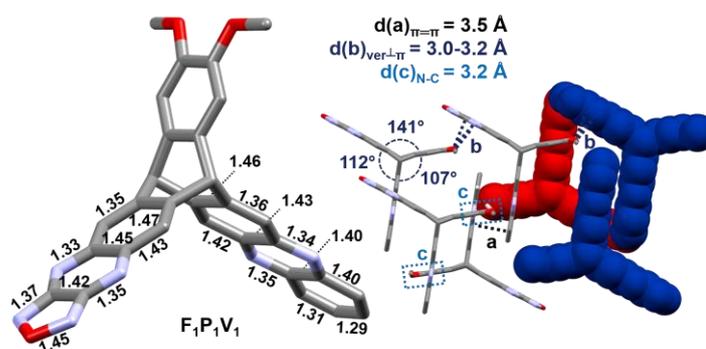
Mit der symmetrischen Erweiterung der Triptycendarme durch abwechselnde Oxidation und Kondensation zu Azaacenen ausgehend von Hexamethoxytriptycenen wurde gezeigt, dass die einzelnen Flügel separat voneinander funktionalisiert werden können. Das so zugängliche, unsymmetrisch erweiterte Triptycenaazaacen **F<sub>1</sub>P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>** kann unter der Verwendung von **F<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub>** durch Reaktion mit PhenNH<sub>2</sub> oder von **P<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub>** durch Reaktion mit FurNH<sub>2</sub> synthetisiert werden (Schema 1.10). Beide Reaktionen werden in siedendem Eisessig über Nacht durchgeführt und liefern vergleichbare Ausbeuten von 89% bzw. 94%. Werden die Reaktionsbedingungen aus vorherigen Oxidationen des dritten Veratrolarms adaptiert, resultiert bei Raumtemperatur nach einer Stunde das gewünschte Produkt **F<sub>1</sub>P<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>** in 89% Ausbeute. Die Synthesen der dreifach erweiterten Triptycenaazaacene **F<sub>2</sub>P<sub>1</sub>** und **F<sub>1</sub>P<sub>2</sub>** sind jeweils über zwei Routen möglich. Beide Verbindungen können aus **F<sub>1</sub>P<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>** dargestellt werden und zudem führt eine Reaktion mit dem entsprechenden Diaminen und **P<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** bzw. **F<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** zu den gewünschten Produkten. Bei einer Erweiterung mit FurNH<sub>2</sub> ausgehend von **P<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** oder **F<sub>1</sub>P<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>** werden dabei weiterhin hohe Ausbeuten von 81% (**F<sub>1</sub>P<sub>2</sub>**) bzw. 86% (**F<sub>2</sub>P<sub>1</sub>**) erzielt. Auffällig sind die geringeren Ausbeuten der Kondensation des dritten Arms von **F<sub>2</sub>Q<sub>1</sub>** in Reaktion mit PhenNH<sub>2</sub> zu **F<sub>2</sub>P<sub>1</sub>** mit 55% und zu **F<sub>1</sub>P<sub>2</sub>** mit 49%, ausgehend von **F<sub>1</sub>P<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>** (Schema 1.10).



Schema 1.10 Synthese von unterschiedlich erweiterten Triptycenderivaten.

Die Analyse der Rohprodukte über UPLC-MS-Experimente der Reaktionen mit niedrigeren Ausbeuten zeigen neben den Signalen, die den Molekül-Ionen der gewünschten Produkte entsprechen haben ( $m/z = 659$  bzw.  $667$ ), zusätzliche Signale die einer Catechol-Spezies des jeweiligen Edukts zugeordnet werden konnte ( $m/z = 603$  (**P<sub>2</sub>Catechol<sub>1</sub>**) bzw.  $595$  (**F<sub>1</sub>P<sub>1</sub>Catechol<sub>1</sub>**)). Zudem wurde in den Experimenten ein Signal in der HPLC-Spur detektiert, dessen  $m/z$ -Wert dem Molekül-Ion von Phenazindiamin entspräche ( $m/z = 211$ ) und somit die Hypothese einer Redoxreaktion der Edukte bestärkt.

Aus der Serie der unterschiedlich erweiterten Triptycenaazaacene wurden geeignete Einkristalle der Verbindung **F<sub>1</sub>P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 1.8). Diese kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle, von denen eines die asymmetrische Einheit darstellt. Die aromatisch erweiterten Systeme gleichen in ihren Bindungslängen den zuvor im Festkörper beschriebenen Derivaten. Die *n*-Butylketten sind symmetrisch zwischen den Veratrol- und dem FurNH<sub>2</sub>-kondensierten Arm ausgerichtet und weiten den Winkel der aromatischen Flächen zueinander auf 141° auf. Abbildung 1.8 zeigt neben der asymmetrischen Einheit der Festkörperstruktur das Packungsverhalten, das wie zuvor durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen dominiert wird. So stapeln sich Phenazineinheiten parallel ausgerichtet zu Dimeren mit kürzesten Abständen von  $d(a) = 3.5$  Å und die Sauerstoffatome der Methoxysubstituenten ordnen sich T-förmige zu den elektronenarmen Furazaneinheiten mit kürzesten Abständen von  $d(b) = 3.0$  Å an.

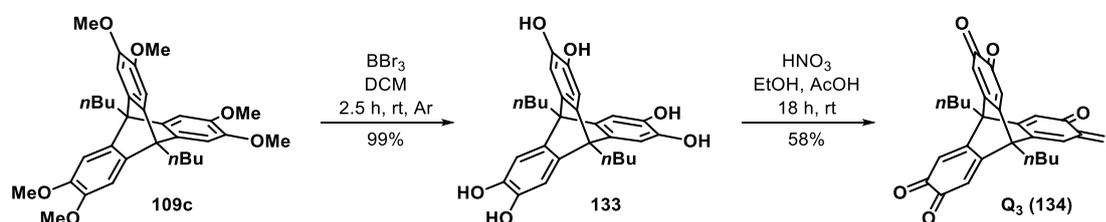


**Abbildung 1.8** Kristallstruktur von **F<sub>1</sub>P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>**. Neben der Struktur inkl. Bindungslängen der erweiterten aromatischen Systeme, sind Packungsmotive der Kristallstrukturen als Stabmodell gezeigt. Zur Verdeutlichung sind sie zum Teil als Kalottenmodell und farblich unterscheidbar dargestellt.

### 1.3.1.4 Triptycenhexaketon und seine Kondensationsprodukte

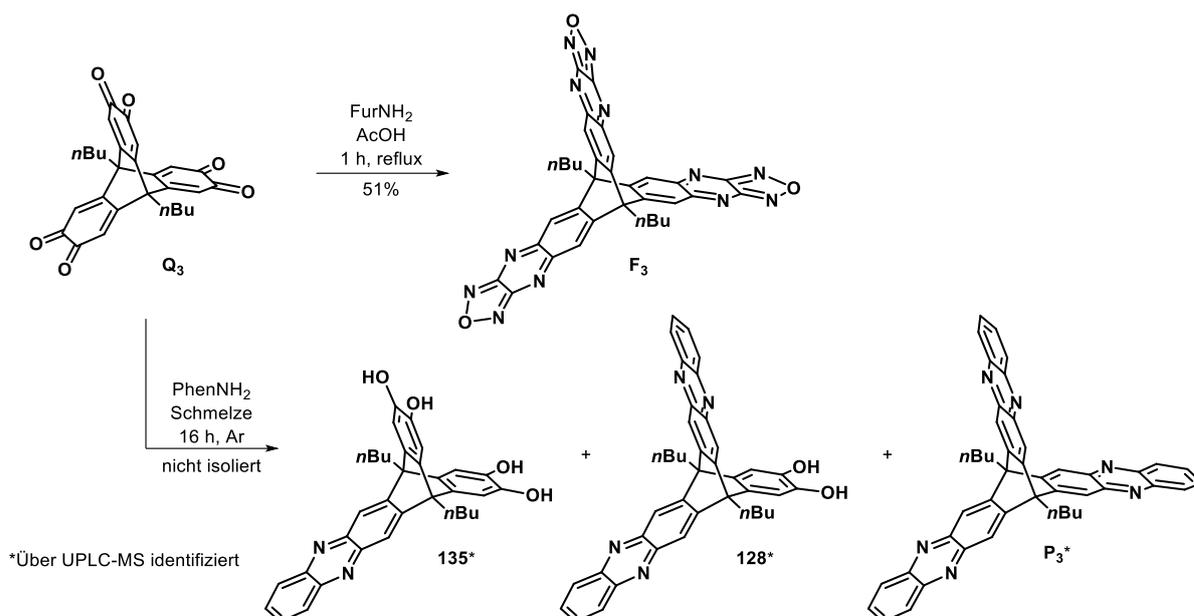
Eine alternative Synthesestrategie zur dreifachen symmetrischen Erweiterung des Triptycengerüsts stellen Kondensationsreaktionen mit dem Triptycenhexaketon **Q<sub>3</sub>** dar (Schema 1.11). Ausgehend vom Hexamethoxytriptycen **109c** wurde eine literaturbekannte Route verwendet, die am Beispiel des in Brückenkopffosition unsubstituierten Triptycenderivats bereits durchgeführt wurde.<sup>[142]</sup> **V<sub>3</sub>** wird unter der Verwendung von Bortribromid zum korrespondierenden Hexaol **133** in

quantitativen Ausbeuten entschützt.<sup>[143]</sup> Die folgende Oxidation zum Hexaketon **Q<sub>3</sub>** wurde ohne Erfolg unter der Verwendung der literaturbeschriebenen Bedingungen durchgeführt.<sup>[142]</sup> Nach der Umsetzung von **133** in einer ethanolischen Suspension mit konzentrierter Salpetersäure, konnte weder Edukt, noch andere definierte Produkte aus der Rohproduktmischung entnommen werden, sodass von einer Zersetzung während der Reaktion ausgegangen werden muss. Unter leichter Variation der Reaktionsbedingungen (Lichtausschluss) und des Aufarbeitens, wie das Überschichten der resultierenden Suspension mit *n*-Pentan während des Filtrationsprozesses, sodass ein Trockenlaufen des Rohprodukts erst nach vollständigem Austausch der löslichen Bestandteile erfolgt, ist es gelungen in wenigen Versuchen das Produkt zu isolieren. Dabei wurden maximale Ausbeuten, des über <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR- und IR-Experimente hinreichend beschriebene Produkt **Q<sub>3</sub>**, von 58% erzielt. Es gelang jedoch nicht die Ergebnisse zu reproduzieren.



Schema 1.11 Synthese des Triptycenhexaketons **Q<sub>3</sub>** (**134**).

Da **Q<sub>3</sub>** in ausreichenden Mengen erhalten wurde, konnten die Verbindungen in Kondensationsreaktionen umgesetzt werden. Die Reaktion mit FurNH<sub>2</sub> führt innerhalb einer Stunde in siedenden Eisessig, mit einer Ausbeute von 51%, zu dem dreifach Furazan-erweiterten Triptycenaazaacen **F<sub>3</sub>** (Schema 1.12). Die UPLC-MS-Analyse hat eine vollständige Umsetzung des Edukts ohne beobachtbare Nebenprodukte ergeben, sodass einfaches Waschen mit wässrigen Lösungen zur reinen Zielverbindung führt. Die Ausbeutenverluste sind möglicherweise auf die Instabilität des Edukts zurückzuführen, die bereits bei der Synthese von **Q<sub>3</sub>** beobachtet wurde. Neben- oder Zersetzungsprodukte konnten jedoch nicht identifiziert werden. Das Rohprodukt der Umsetzung von **Q<sub>3</sub>** in einer PhenNH<sub>2</sub>-Schmelze zeigt in einer UPLC-MS-Analyse neben Spuren der Zielverbindung **P<sub>3</sub>**, die reduzierten Spezies **135** und **128**, die jeweils über ihre Molekül-Ionen-Signale identifiziert werden konnten (*m/z* = 533 bzw. 603, Schema 1.12). Dementsprechend scheint das Reduktionspotential des ersten und zweiten Triptycensarms von **Q<sub>3</sub>** in einem Bereich zu liegen, dass sie in einer Redoxreaktion mit PhenNH<sub>2</sub> reduziert werden. Da auch die Elektronenaffinität von **Q<sub>3</sub>** in cyclovoltammetrischen Experimenten untersucht wurde, soll hierzu im Verlauf des nächsten Abschnitts eingegangen werden.



**Schema 1.12** Hexaketon  $\text{Q}_3$  in Kondensationsreaktionen mit  $\text{FurNH}_2$  und  $\text{PhenNH}_2$ .

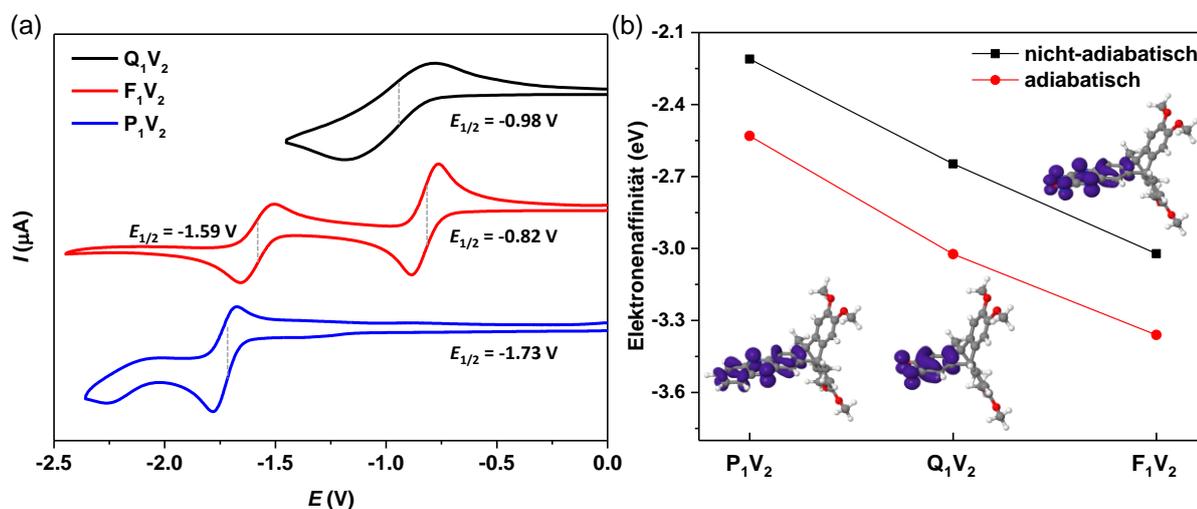
### 1.3.2 Elektronische Kopplung zwischen den unterschiedlichen Triptycenarmen

Die elektronische Kopplung unterschiedlich substituierter Triptycenarme wurde erstmal im Jahr 1983 über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) gezeigt.<sup>[144]</sup> Theoretische Berechnungen haben ergeben, dass die Orbitale der aromatischen Systeme interagieren und zwei unterscheidbare Molekülorbitale bilden, wovon eines entartet vorliegt. Diese Kopplung der Triptycenarme konnte in XPS-Experimenten durch verschiedene Ionisationsenergien für diese Zustände gezeigt werden. Neben photoelektronenspektroskopischen Methoden haben sich cyclovoltammetrischen Analysen, um elektronische Kopplungen über Verschiebung der Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale festzustellen, als geeignet erwiesen.<sup>[145]</sup> Insbesondere der systematische Vergleich der Reduktionspotentiale, der 14 synthetisierten Derivate, ermöglicht eine detaillierte Analyse bzgl. der elektronischen Kopplung der Triptycenarme. Cyclovoltammetrische Messungen wurden hierbei in Dichlormethan als 5 mM Substratlösung mit  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.1 M) als Elektrolyt, bei einer Scangeschwindigkeit von  $0.2 \text{ Vs}^{-1}$  gegen Ferrocen als internen Standard und einer Glaskohlenstoffelektrode-Arbeitselektrode, einer Pt/Ti-Gegenelektrode und einer Silber-Referenzelektrode, durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse wurden unterstützt durch quantenchemische Rechnungen, die in Zusammenarbeit mit Marvin Hoffmann und Prof. Dr. Andreas Dreuw<sup>3</sup> geplant und von ihnen durchgeführt wurden.

Erste cyclovoltammetrische Untersuchungen der einfach erweiterten Triptycenaazaacene  $\text{F}_1\text{V}_2$  und  $\text{P}_1\text{V}_2$  im Vergleich mit dem Cyclovoltammogramm des *ortho*-Chinonderivats  $\text{Q}_1\text{V}_2$  haben das Verhalten der redoxaktiven Gruppen dargelegt. Es konnte festgestellt werden, dass

<sup>3</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

Veratrolgruppen des Triptycens keine Reduktionswellen innerhalb des aufgenommenen Spannungsbereichs zeigen, sodass die Ergebnisse die Reduktionspotentiale der Azaacene und der *ortho*-Chinoneinheiten wiedergeben. Die Cyclovoltammogramme aus Abbildung 1.9a geben die reversiblen Reduktionswellen der jeweiligen Gruppen wieder. Während für den *ortho*-Chinon-funktionalisierten Arm eine breite Welle beobachtet wird, dessen Form abhängig von der Scangeschwindigkeit und somit als quasi-reversibel einzustufen ist,<sup>[146]</sup> zeigen die Reduktionen der Azaacene, Wellen mit kleinerer Halbwertsbreite. Für den Furazan-erweiterten Arm sind zwei Reduktionswellen bei  $E_{1/2} = -0.82$  bzw.  $-1.59$  V zu erkennen und bilden jeweils höhere Werte, als die Welle der Phenazineinheit bei  $E_{1/2} = -1.73$  V. Das Halbstufenpotential der *ortho*-Chinon-reduktion ist mit  $E_{1/2} = -0.98$  V zwischen den beiden Furazanwellen einzuordnen (Abbildung 1.9a). Die unterschiedliche energetische Lage der verschiedenen Funktionen birgt die Möglichkeit, Wellen auch in gemischten Derivaten zuzuordnen und somit die gemessenen Potentiale spezifischer Gruppen zu vergleichen, sofern eine selektive Reduktion abläuft. Sind Furazan-erweiterte Arme im Triptycen enthalten, sollten sie stets zuerst reduziert werden. *ortho*-Chinoneinheiten zeigen die zweitgrößte Elektronenaffinität und Phenazinarms sind nur dann für das niedrigste Reduktionspotential verantwortlich, sobald die verbleibenden Aromaten im Triptycen als Veratroleinheiten vorliegen wie z.B. für  $\mathbf{P}_1\mathbf{V}_2$ .

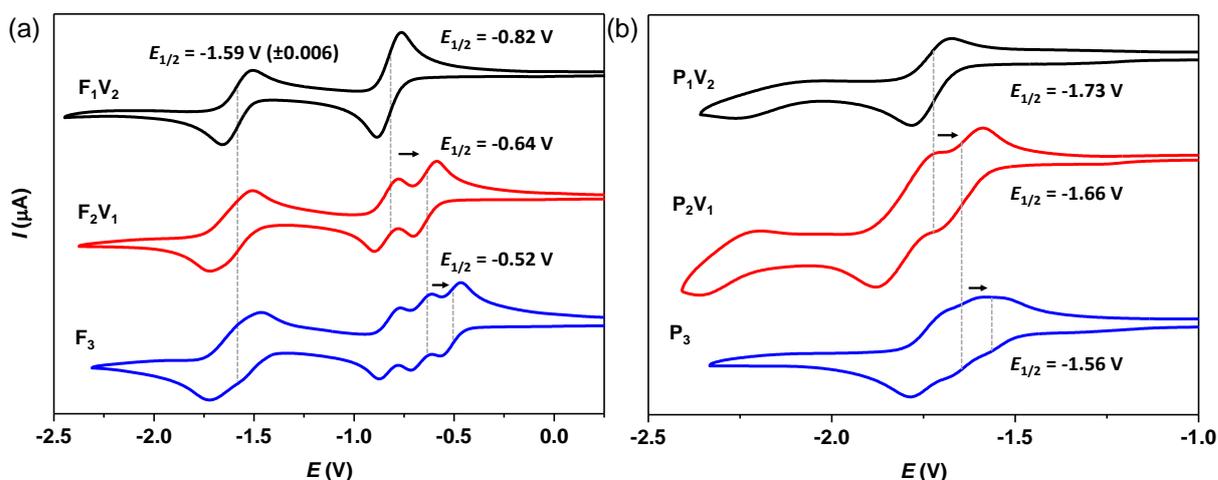


**Abbildung 1.9** (a) Cyclovoltammogramme von  $\mathbf{Q}_1\mathbf{V}_2$ ,  $\mathbf{F}_1\mathbf{V}_2$  und  $\mathbf{P}_1\mathbf{V}_2$  mit ihren Halbstufenpotentialen der Reduktionen gemessen in Dichlormethan als 5 mM Substratlösung mit  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.1 M) als Elektrolyt, bei einer Scangeschwindigkeit von  $0.2 \text{ V s}^{-1}$  gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  unter Verwendung einer Glaskohlenstoffelektrode-Arbeits- und einer Pt/Ti-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode. (b) Mittels DFT-Methoden ( $\omega\text{b97X-D3/cc-pVDZ}$ ), adiabatische und nicht-adiabatische Annäherung zur Berechnung der Elektronenaffinität der Verbindungen. Als Bilder eingefügt sind die Spindichte-Verteilungen der reduzierten Spezies.

Die Stärke der Elektronenaffinität spezifischer Gruppen konnte zugleich über Berechnungen beschrieben werden. Hierzu wurden mittels DFT-Methoden (PBEh-3c)<sup>[147]</sup> jeweils die Equilibriumsstrukturen der neutralen und der reduzierten Spezies in der Gasphase berechnet. In Abbildung 1.9b ist die Differenz ihrer absoluten Energien, erhalten durch das Funktional  $\omega\text{b97X-}$

D3<sup>[148]</sup> (cc-pVDZ),<sup>[149]</sup> bei einer adiabatischen (Relaxation des Anions) bzw. nicht-adiabatischen Annäherung gezeigt, die vereinfacht der Elektronenaffinität entspricht. Es kann dabei ein nahezu linearer Verlauf bzgl. der Affinitäten von  $\mathbf{P}_1\mathbf{V}_2 > \mathbf{Q}_1\mathbf{V}_2 > \mathbf{F}_1\mathbf{V}_2$  (jeweils  $\Delta E_{\text{EA}} \approx 0.4$  eV) festgestellt werden. Die Abbildung 1.9b ist um die Darstellung der Spindichtedifferenz aus der adiabatischen Annäherung ergänzt. Hierbei wird jeweils die Summe der Elektronendichte gleichen Spins gebildet, diese voneinander abstrahiert und liefert folglich ein Maß für die Lokalisierung des zusätzlichen ungepaarten Elektrons im System. Sie zeigen, dass das hinzugefügte Elektron ausschließlich auf dem Triptycenarm mit der größten Elektronenaffinität verteilt ist, der zuvor bereits als Ort der Reduktion ausgemacht wurde.

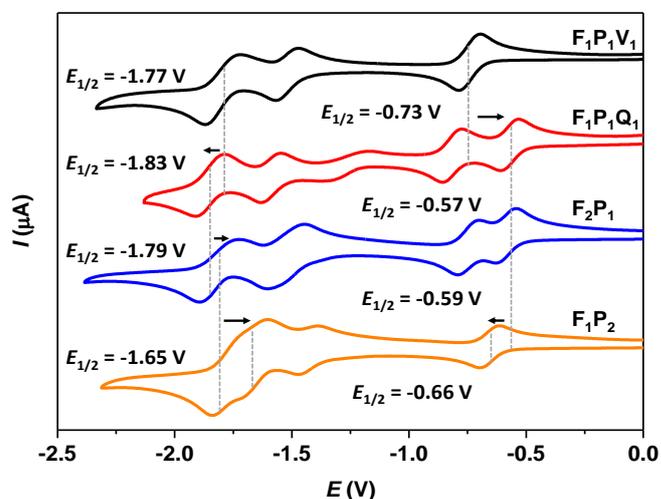
In Abbildung 1.10a sind die Reduktionspotentiale der Furazan-erweiterten Verbindungen  $\mathbf{F}_1\mathbf{V}_2$ ,  $\mathbf{F}_2\mathbf{V}_1$  und  $\mathbf{F}_3$  gezeigt. Eine Analyse der Potentiale geringster Energie zeigt pro Azaaceneinheit eine einzelne Reduktionswelle. So sind für  $\mathbf{F}_2\mathbf{V}_1$  zwei und für  $\mathbf{F}_3$  drei aufeinanderfolgende Wellen zu beobachten. Gleiches wird für die Reduktionswellen im Bereich von  $E_{1/2} = -1.59$  V mit weniger guter Auflösung erhalten. Werden die Elektronenaffinitäten miteinander verglichen, ist die Betrachtung des jeweils ersten Reduktionspotentials von Bedeutung. Innerhalb dieser Serie ist eine Verschiebung zu niedrigeren Energie in Abhängigkeit von der Anzahl der Furazaneinheiten zu beobachten. Wobei für  $\mathbf{F}_1\mathbf{V}_2$  diesbezüglich das Halbstufenpotential bei  $E_{1/2} = -0.82$  V beobachtet wird, wird für  $\mathbf{F}_2\mathbf{V}_1$  ein Wert von  $E_{1/2} = -0.64$  V und für  $\mathbf{F}_3$   $E_{1/2} = -0.52$  V gemessen. Da Veratrol durch seine zwei Methoxysubstituenten mit elektronenschiebenden Eigenschaften als elektronenreich und der Furazan-erweiterte Arm durch die hohe Anzahl an Heteroatomen in seinem Azaacengerüst als elektronenarm gilt,<sup>[138]</sup> lässt sich die Beobachtung der Experimente auf die Interaktion der einzelnen Arme erklären und darauf zurückführen, dass formale Elektronenarmut des Gesamtsystems zu höheren Reduktionspotentialen und somit zu größeren Elektronenaffinitäten führt.<sup>[150]</sup>



**Abbildung 1.10** (a) Cyclovoltammogramme von  $\mathbf{F}_1\mathbf{V}_2$ ,  $\mathbf{F}_2\mathbf{V}_1$  und  $\mathbf{F}_3$ . (b) Cyclovoltammogramme von  $\mathbf{P}_1\mathbf{V}_2$ ,  $\mathbf{P}_2\mathbf{V}_1$  und  $\mathbf{P}_3$ . Angegeben sind Halbstufenpotentiale der Reduktionen gemessen in Dichlormethan als 5 mM Substratlösung mit  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.1 M) als Elektrolyt, bei einer Scangeschwindigkeit von  $0.2 \text{ V s}^{-1}$  gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  unter Verwendung einer Glaskohlenstoffelektrode-Arbeits- und einer Pt/Ti-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.

Obwohl die Phenazinserie, die in Abbildung 1.10b gezeigt ist, eine weniger gute Auflösung seiner Reduktionswellen zeigt, können einzelne Potentiale bestimmt werden. Den Spektren ist ein vergleichbarer Trend bzgl. der Furazanserie zu entnehmen. Bei formalem Austausch einer elektronenreichen Veratrol- mit einer elektronenärmeren Phenazineinheit erhöht sich die Elektronenaffinität. So wird für  $\mathbf{P}_1\mathbf{V}_2$  das niedrigste Halbstufenpotential mit  $E_{1/2} = -1.73$  V gemessen. Um  $\Delta E = 0.07$  bzw.  $0.16$  V höher wird es für  $\mathbf{P}_2\mathbf{V}_1$  bei  $E_{1/2} = -1.66$  V bzw. für  $\mathbf{P}_3$  bei  $E_{1/2} = -1.56$  V verzeichnet. Hierbei werden kleinere Energiedifferenzen von durchschnittlich  $\Delta E = 0.08$  V erhalten, als zuvor in der Furazanserie beobachtet ( $\Delta E = 0.13$  bzw.  $0.17$  V).

Die Verlauf zwischen den symmetrisch erweiterten Triptycenderivaten trifft auch für die unsymmetrisch erweiterten Verbindungen zu, dessen Cyclovoltammogramme in Abbildung 1.11 gezeigt sind. Ausgehend von  $\mathbf{F}_1\mathbf{P}_1\mathbf{V}_1$  mit einem Reduktionspotential niedrigster Energie bei  $E_{1/2} = -0.73$  V erfährt die Verbindung durch Oxidation der Veratroleinheit zu  $\mathbf{F}_1\mathbf{P}_1\mathbf{Q}_1$  eine Erhöhung seines Potentials zu  $E_{1/2} = -0.57$  V und entspricht damit einer Differenz von  $\Delta E = 0.16$  V bzgl. seines Edukts. Ein vergleichbarer Wert für die Reduktionswelle niedrigster Energie wird für  $\mathbf{F}_2\mathbf{P}_1$  gemessen ( $E_{1/2} = -0.59$  V). Der geringe Unterschied zwischen  $\mathbf{F}_1\mathbf{P}_1\mathbf{Q}_1$  und  $\mathbf{F}_2\mathbf{P}_1$  ist nicht überraschend, da ein formaler Austausch des elektronenarmen Triptycenarms **F** mit **Q** erfolgt ist. Eine Erniedrigung des Reduktionspotentials zu  $E_{1/2} = -0.66$  V ist für  $\mathbf{F}_1\mathbf{P}_2$  zu messen, aufgrund der im Vergleich zu dem Furazan-erweiterten Triptycenarm elektronenreicheren Phenazineinheit.

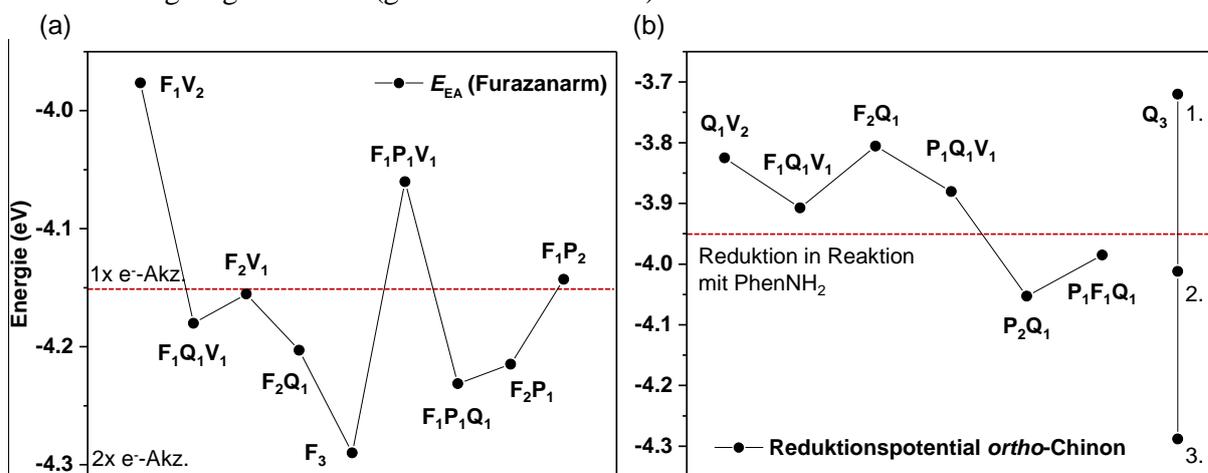


**Abbildung 1.11** Cyclovoltammogramme der unsymmetrisch erweiterten Derivate  $\mathbf{F}_1\mathbf{P}_1\mathbf{V}_1$ ,  $\mathbf{F}_1\mathbf{P}_1\mathbf{Q}_1$ ,  $\mathbf{F}_2\mathbf{P}_1$  und  $\mathbf{F}_1\mathbf{P}_2$ . Angegeben sind Halbstufenpotentiale der Reduktionen gemessen in Dichlormethan als 5 mM Substratlösung mit  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.1 M) als Elektrolyt, bei einer Scangeschwindigkeit von  $0.2 \text{ V s}^{-1}$  gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  unter Verwendung einer Glaskohlenstoffelektrode-Arbeits- und einer Pt/Ti-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.

Bei genauerer Betrachtung der energiereichsten Reduktionswellen, die den Reduktionen von Phenazinarms zugeordnet werden können, wird ein spiegelbildliches Verhalten bzgl. der Elektronenaffinität beobachtet, wie in Abbildung 1.11 anhand der Pfeile zu sehen ist. Mit steigender EA wird zugleich mehr Energie benötigt, um auch die Phenazineinheit zu reduzieren. Der größte

Sprung ist von  $F_2P_1$  zu  $F_1P_2$  zu beobachten. Während eine Reduktion für  $F_2P_1$  bei  $E_{1/2} = -1.79$  V abläuft, wird  $F_1P_2$  erst bei einer Spannung von  $E_{1/2} = -1.65$  V reduziert.

Furazan-funktionalisierte Triptycenarme bilden stets die erste Reduktionswelle und stehen somit zugleich für die Elektronenaffinität des Gesamtsystems. Ein Vergleich dieser Verbindungen soll einen allgemeinen Überblick über die elektronische Kopplung der Systeme in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung im Triptycen geben. Hierfür wurden die Reduktionspotentiale in Elektronenvolt über die allgemeine Gleichung  $E = -(E_{1/2} + 4.8 \text{ eV})$  umgerechnet.<sup>[146]</sup> So kann durch die in Abbildung 1.12a dargestellten EAs, eine klare Grenze zwischen Derivaten mit einem starken Elektronenakzeptor (F bzw. Q), von Derivaten mit zwei starken Elektronenakzeptoreinheiten bei  $E \approx 4.15 \text{ eV}$  gezogen werden (gestrichelte rote Linie).



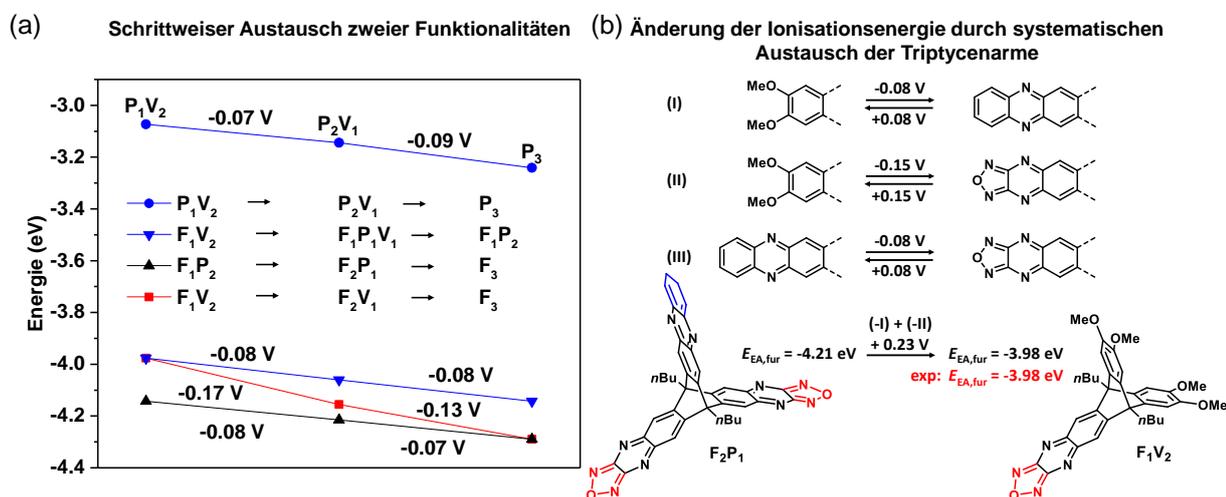
**Abbildung 1.12** (a) Auftragung der Elektronenaffinitäten (Reduktionspotential niedrigster Energie) aller Furazanerweiterten Triptycenderivate. (b) Auftragung der Reduktionspotentiale, die den chinoiden Einheiten zugesprochen wird.

Um die Redoxreaktionen während der Kondensation des dritten Triptycenarms mit  $PhenNH_2$  zu untersuchen, wurden in Abbildung 1.12b die Reduktionspotentiale aller *ortho*-Chinon-einheiten aufgetragen. Anzumerken ist, dass die angegebenen Werte meist nicht den Elektronenaffinitäten entsprechen, da zum Teil Furanzgruppen mit Reduktionswellen niedrigerer Energie enthalten sind.<sup>4</sup> Dennoch kann ein Zusammenhang zwischen dem Reaktionsverhalten der chinoiden Systeme anhand der Grafik festgestellt werden. Die Reduktionspotentiale der *ortho*-Chinon-einheiten der vier Verbindungen, die keine Nebenreaktion aufzeigen, sind oberhalb von  $E \approx -3.95$  eV zu finden. Verbindungen denen, in Reaktion mit  $PhenNH_2$ , eine reduzierte Spezies nachgewiesen werden konnte, besitzen Reduktionspotentiale unterhalb des Werts mit  $E = -4.05$  eV ( $P_2Q_1$ ) und  $E = -4.23$  eV ( $F_1P_1Q_1$ ). Die Beobachtung für die Reaktionen der Hexaketon-Spezies  $Q_3$ , die umgesetzt mit  $PhenNH_2$  sogar Produkte mit zwei Catecholeinheiten aufgewiesen hat, bestätigt die

<sup>4</sup>Es ist zu beachten, dass F-Gruppen, falls im Molekül vorhanden, in CV-Experimenten zuerst reduziert werden und die Reduktionspotentiale der Q-Gruppen dieser Verbindungen, einer Reduktion von bereits negativ geladenen Spezies, entsprechen.

definierte Grenze. Die ersten zwei Reduktionshalbstufenpotentiale sind mit  $E = -4.29$  bzw.  $-4.01$  eV unterhalb und das dritte Potential mit  $E = -3.72$  eV oberhalb der Grenze zu finden. Somit liefern die Werte auch eine Begründung warum zu keiner Zeit eine Hexaol-Spezies detektiert werden konnte.

Die Untersuchung der gesammelten Daten hat zu verschiedenen Korrelationen geführt, die in Abbildung 1.13a gezeigt sind. Betrachtet wird der Einfluss auf die Elektronenaffinität bestimmter Verbindung durch formalen Austausch von **V**- mit **P**-Gruppen (blau), **P**- mit **F**-Gruppen (schwarz) und **V**- mit **F**-Gruppen (rot). Ein Austausch einer Veratrol- mit einer Phenazingruppe ergibt eine Erniedrigung pro ausgetauschte Einheit von durchschnittlich  $E_{V \rightarrow P} = -0.08$  V (blaue Graphen). Zu einem gleichen Wert führt die Substitution einer **P**- mit einer **F**-Gruppe ( $E_{P \rightarrow F} = -0.08$  V), wie in der Serie von  $F_1P_2$  nach  $F_3$  gezeigt wird (schwarzer Graph). Der rote Graph spiegelt die Korrelation des Austauschs einer Veratrol- mit einer Furazaneinheit wieder, die im Mittel einer Erniedrigung des Reduktionspotentials um  $E_{V \rightarrow F} = -0.15$  V entspricht.



**Abbildung 1.13** (a) Elektronenaffinitäten von schrittweise ausgetauschten Triptycenarmfunktionen. (b) Mittlere Energiedifferenzen bei formalen Austausch eines Triptycenarms inklusive Beispielrechnung.

Die Korrelationen führen zu einer Art Baukastenprinzip, das in Abbildung 1.13b gezeigt ist und anhand eines Beispiels verdeutlicht wird. Die Werte können dazu verwendet werden eine bestimmte Elektronenaffinität durch Zusammensetzung verschiedener funktionalisierter Triptycenarme zu berechnen, wobei ein Acenarm als energetischer Anker fungieren muss. Dieser Anker beschreibt die aromatische Einheit, die sowohl vor als auch nach der formalen Substitution das Reduktionspotential niedrigster Energie bestimmt. Als Beispiel ist hierzu Verbindung  $F_2P_1$  abgebildet ( $E_{EA} = -4.21$  V), mit einer **F**-Gruppe als Anker. Durch formale Substitution einer Phenazin- und einer Furazaneinheit mit jeweils einer Gruppe **V**, führen die genannten Werte ( $EA+0.15+0.08$ ) zu einer berechneten EA von  $E_{EA} = -3.98$  V, die der über CV-Experimente gemessenen EA entspricht. Experimentell erhaltenen Ergebnisse können auf diese Weise mit hoher Präzision ( $\pm 0.03$  V) wiedergegeben werden.

Eine Auflistung aller über CV-Experimente erhaltenen Reduktionspotentiale ist in Tabelle 1.4 angegeben. Der Tabelle hinzugefügt sind erhaltene Oxidationspotentiale, die den Veratrolgruppen der Triptycenderivate zugeordnet werden können. Sie wurden in separaten Experimenten erhalten. Interessanterweise werden irreversible Oxidationswellen beobachtet, sobald Phenazineinheiten im Triptycengerüst enthalten sind. Für die übrigen Verbindungen wurden reversible Elektronenprozesse vorgefunden mit Oxidationspotentialen zwischen  $E_{1/2} = 1.22$  V bis 0.88 V.

**Tabelle 1.4** Reduktionspotentiale aus CV-Experimente mit Fc/Fc<sup>+</sup> als internen Standard, umgerechnet in eV über die allgemeine Formel:  $E_{\text{red}} = -(E_{1/2(\text{red})} + 4.8 \text{ eV})$ . Die Experimente wurden in einer Dichlormethan-Lösung als 5 mM Lösung, mit Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1 M) als Elektrolyt bei einer Scangeschwindigkeit von 0.2 Vs<sup>-1</sup> unter Verwendung einer Glaskohlenstoffelektrode-Arbeits Elektrode, einer Pt/Ti-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode durchgeführt.

	Q <sub>1</sub> V <sub>2</sub> Q <sub>3</sub>	F <sub>1</sub> V <sub>2</sub> F <sub>1</sub> Q <sub>1</sub> V <sub>1</sub> F <sub>2</sub> V <sub>1</sub> F <sub>2</sub> Q <sub>1</sub>	F <sub>3</sub>	P <sub>1</sub> V <sub>2</sub> P <sub>1</sub> Q <sub>1</sub> V <sub>1</sub> P <sub>2</sub> V <sub>1</sub> P <sub>2</sub> Q <sub>1</sub>	P <sub>3</sub>	F <sub>1</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> F <sub>1</sub> P <sub>1</sub> Q <sub>1</sub> F <sub>2</sub> P <sub>1</sub> F <sub>1</sub> P <sub>2</sub>
Red. P					-3.08 -3.17 -3.24	
2. Red. F		-3.21 -3.19 -3.20 -3.01	-3.21	-3.21 -3.19		-3.30 -3.23 -3.30
Red. Q	-3.72 -4.01 -3.82 -4.29	-3.46 -3.34 -3.91 -3.81		-3.41 -3.59 -3.88 -4.05		-3.57 -3.99 -3.38
Red. F			-3.97 -3.97 -4.04 -4.14 -3.98 -4.18 -4.16 -4.20 -4.29			-4.06 -4.06 -4.23 -4.21 -4.14
Ox. V	-5.89 -6.02	-5.68 -5.93 -5.90		-5.75 <sup>a</sup> -6.15 <sup>a</sup> -5.77 <sup>a</sup> -5.61 <sup>a</sup>		-6.03 <sup>a</sup>

[a] Irreversible Reduktionspotentiale.

### 1.3.3 Donor-Akzeptor-Übergänge im Triptycen

Die räumlichen Nähe der Triptycenarme ermöglicht Elektronenübergänge zwischen ihnen, insbesondere wenn eine Kombination aus Donor- und Akzeptoreinheiten vorliegen, die dadurch an Push-Pull-Systeme (Dt.: Schieben-Ziehen) erinnern.<sup>[151]</sup> Gewöhnlich folgt aus solchen Systemen eine elektronische Anregung bei niedrigeren Energien, durch die resultierende Ladungsseparation, wodurch eine Absorption bei längeren Wellenlängen zu beobachten ist. Dieser Prozess wird als Charge-Transfer-Übergang (CT-Übergänge) bezeichnet.

Die schrittweise Erweiterung der Triptycenarme zu Azaacenen hat zu gemischten Systemen geführt, in denen elektronenreiche Vertraaleinheiten als Donor und elektronenarme Phenazin-, *ortho*-Chinon- und Furazaneinheiten als Elektronenakzeptoren in einigen Derivaten gleichzeitig im Triptycengerüst enthalten sind. Neben der Analyse ihres Absorptionsverhalten werden Unterschiede zwischen den verschiedenen Elektronenakzeptoren, sowohl experimentell, als auch über zeitabhängige DFT-Berechnungen diskutiert. Quantenchemische Rechnungen wurden jeweils zur Verkürzung der Rechenzeit mit den in Brückenkopffosition Methyl-substituierten Derivaten

durchgeführt. Wie zuvor wurden sie in Zusammenarbeit mit Marvin Hoffmann und Prof. Dr. Andreas Dreuw<sup>5</sup> durchgeführt.

CT-Übergänge sind in Systemen mit Triptycengerüst bereits bekannt.<sup>[113-114, 127, 152]</sup> Die Intensität und Verschiebung im Absorptionsspektrum wird hierbei von mehreren Faktoren bestimmt. Grundsätzlich werden sie bei Wellenlängen geringerer Energie beobachtet, als lokale  $\pi \rightarrow \pi^*$  oder  $n \rightarrow \pi^*$  Übergänge der aromatischen Systeme, aus den oben erwähnten Gründen. Mit zunehmendem Abstand der beteiligten Aromaten wird das Übergangsdipolmoment, dass mit dem Quadrat seines Betrages proportional zur Wahrscheinlichkeit des Übergangs ist, größer. Mit größerem Abstand wird die Überlappung der Wellenfunktionen der Grenzorbitale jedoch kleiner und führt somit zu geringeren Intensitäten. In Lehrbüchern wird gezeigt, dass die Rotverschiebung eines intramolekularen Ladungstransfers mit der Stärke des beteiligten Akzeptors bzw. Donors korreliert.<sup>[130, 153]</sup> Charge-Transfer Übergänge erscheinen meist als breite Banden, da es sich hierbei um Spin-verbotene Übergänge handelt, ähnlich zu  $n \rightarrow \pi^*$  Übergängen. Aufgrund der hohen Polarität des angeregten Zustands zeigen diese Banden meist einen solvatochromen Effekt, was zugleich ihren experimentellen Nachweis ermöglicht.

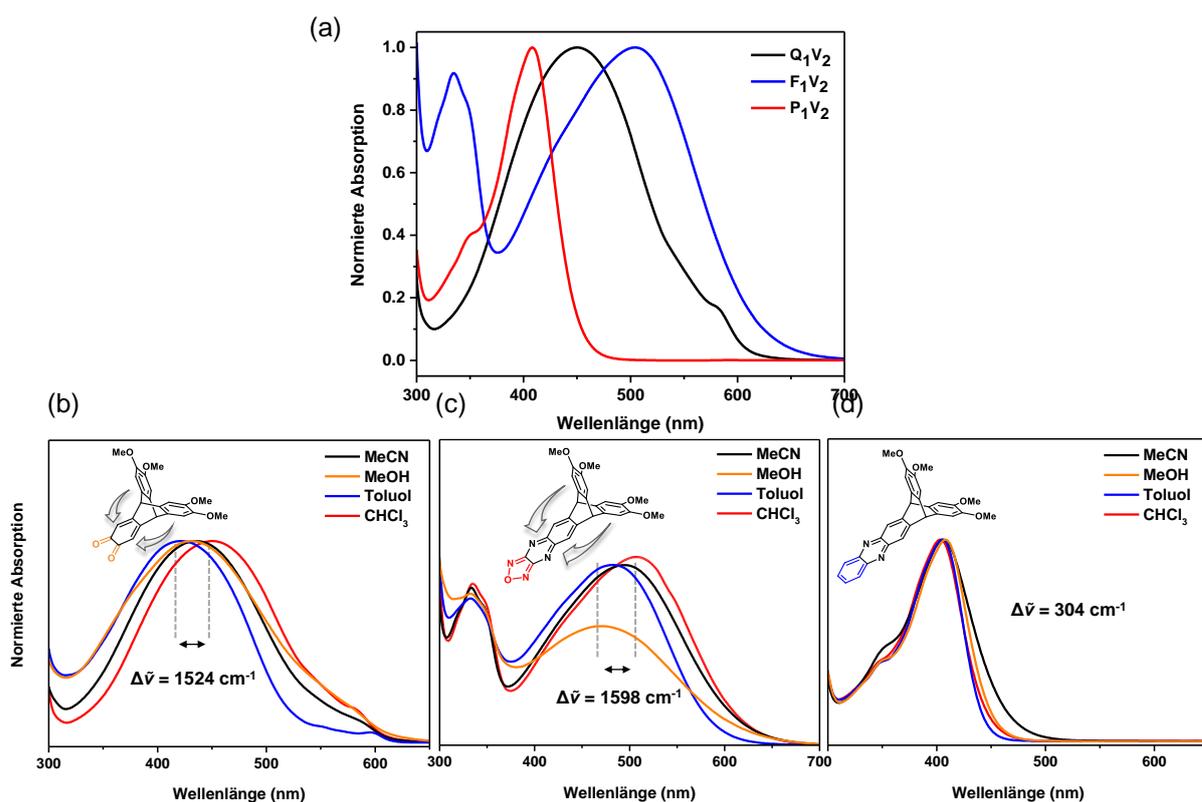
Abbildung 1.14a zeigt die Absorptionsspektren der einfach erweiterten Triptycene im Vergleich zu **Q<sub>1</sub>V<sub>2</sub>**, welches bereits in Abschnitt 1.2.4 beschrieben wurde. Wie für **Q<sub>1</sub>V<sub>2</sub>**, wird auch für **F<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** eine breite und im Vergleich bathochrom verschobene Absorptionsbande beobachtet, mit einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 504$  nm. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der in CV-Experimenten gezeigten höheren Akzeptorstärke der Furazaneinheit. Im visuellen Bereich stellt diese Bande zugleich die intensivitätsstärkste Absorption dar mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 8313 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und ist somit für die intensive weinrote Farbgebung der Verbindung verantwortlich. Sowohl **Q<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** als auch **F<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** zeigen einen solvatochromen Effekt in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, wie in Abbildung 1.14b/c zu beobachten ist und geben den experimentellen Beweis für das große Dipolmoment des angeregten Zustands. **P<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** zeigt keinen solvatochromen Effekt (Abbildung 1.14d).

Von der Verschiebung und Form des langwelligsten Maximums unterscheidet sich **P<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** von den bereits diskutierten Strukturen (Abbildung 1.14a). Sein Maximum ist um  $\Delta\lambda = 96$  nm hypsochrom zu **F<sub>1</sub>V<sub>2</sub>** verschoben ( $\lambda_{\max} = 408$  nm) und erscheint nicht als verbreiterte Bande. Da auch keine Solvatochromie des abgebildeten Übergangs festzustellen ist, wurde zuerst von einem lokalen Übergang des Phenazinsystems ausgegangen. Während Berechnungen basierend auf den geometrieoptimierten Strukturen über zeitabhängige DFT-Methoden ( $\omega$ b97X-D3) mit C-PCM,<sup>[154]</sup>

---

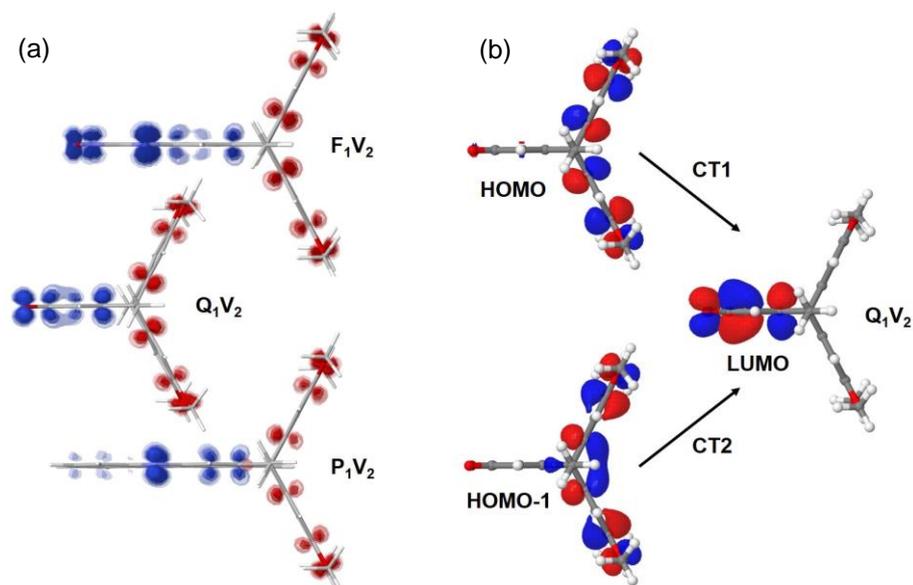
<sup>5</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

(Engl.: conductor-like polarizable continuum model, Dt.: Leiterähnliches polarisierbares Kontinuumsmodell) als Modell für den Lösungsmittelfekt, die experimentell erkennbaren Charge-Transfer Übergänge bestätigen, zeigen die Ergebnisse von  $\mathbf{P}_1\mathbf{V}_2$ , dass der beschriebene Übergang auch als CT-Prozess einzustufen ist. Wie im Experiment, ergibt die Berechnung eine Unabhängigkeit des Absorptionsmaximums von der Lösungsmittelpolarität. Die simulierten Absorptionsbanden mit Chloroform als Lösungsmittel unterscheiden sich z.B. von denen in Wasser erhaltenen Werte nur um  $\Delta E = 0.02$  eV, was einer Verschiebung im Spektrum um  $\tilde{\nu} = 161$   $\text{cm}^{-1}$  entspricht.



**Abbildung 1.14** (a) Normierte Absorptionsspektren von  $\mathbf{Q}_1\mathbf{V}_2$ ,  $\mathbf{F}_1\mathbf{V}_2$  und  $\mathbf{P}_1\mathbf{V}_2$ , gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur. (b) Absorptionsspektren von  $\mathbf{Q}_1\mathbf{V}_2$ , (c)  $\mathbf{F}_1\mathbf{V}_2$  und (d)  $\mathbf{P}_1\mathbf{V}_2$  in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität mit der Verschiebung des Absorptionsmaximums in  $\text{cm}^{-1}$ . Die Pfeile zwischen den Triptycenenarmen deuten den Elektronentransfer bei der Absorption an.

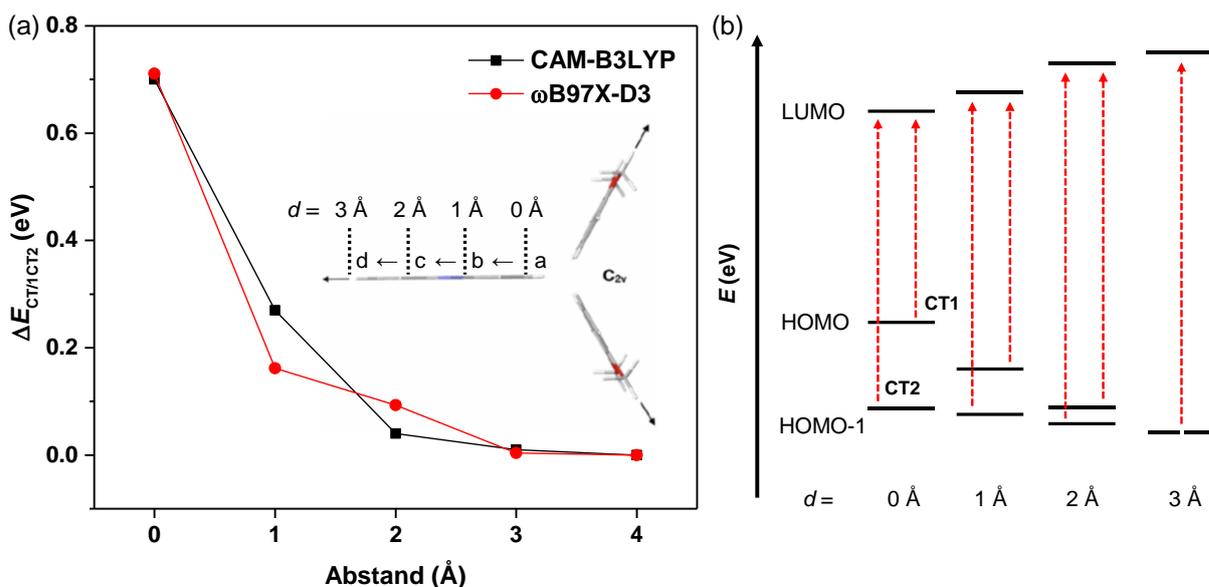
Für eine graphische Darstellung der CT-Übergänge dieser Systeme, wurden für alle Derivate Elektron-Loch-Dichten des angeregten Zustands berechnet. In Abbildung 1.15a sind hierzu beispielhaft die bereits in ihren Absorptionseigenschaften beschriebenen Derivate gezeigt. In Blau ist die Elektron-Verteilung und in Rot die Loch-Verteilung dargestellt. Eine deutliche Separation der beiden Funktionen auf unterschiedliche Triptycenenarme ist zu beobachten, wobei die Lochfunktion jeweils über beide Veratroleinheiten verteilt ist. Das angeregte Elektron ist ausschließlich auf den dritten Arm lokalisiert, was unter anderem die Akzeptoreigenschaften der Phenazineinheit aufdeckt. In allen Beispielen werden die Brückenkopf-atome bzgl. der Dichteverteilungen nicht berücksichtigt.



**Abbildung 1.15** (a) Elektron-Loch Verteilung des angeregten Zustands von  $F_1V_2$ ,  $Q_1V_2$  und  $P_1V_2$ . Die Verteilung der Elektronenfunktion nach der Ladungsseparation ist in Blau und die Verteilungsfunktion der Lochfunktion in Rot dargestellt. (b) Charge-Transfer Übergänge aus den nicht-entarteten Zuständen HOMO und HOMO-1 anhand  $Q_1V_2$ .

Die Berechnungen der beteiligten Molekülorbitale der Charge-Transfer-Übergänge sind repräsentativ am Beispiel von  $Q_1V_2$  in Abbildung 1.15b gezeigt, treffen jedoch für alle Systeme zu. Die Orbitalverteilung stellen dar, dass das HOMO und HOMO-1 (Engl.: Highest Occupied Molecular Orbital, Dt.: Höchste besetzte Molekülorbital), jeweils über beide Donoreinheiten hinaus verteilt ist. Die elektronische Kopplung untereinander führt dabei zu nicht-entarteten Zuständen. Wobei das HOMO-1 dabei bindenden Charakter zwischen den Armen aufweist, liegt das HOMO nicht in Phase vor. Aus den beiden gezeigten Orbitalen finden zwei unterschiedliche Übergänge (CT1 und CT2) in das LUMO (Engl.: Lowest Unoccupied Molecular Orbital, Dt.: Dt.: Niedrigste besetzte Molekülorbital) statt, das ausschließlich auf der Akzeptoreinheit (*ortho*-Chinon) lokalisiert ist.

Zur Analyse des Anregungsprozesses der Elektronen, wurde das Triptycengerüst fixiert und die Brückenkopfatome entfernt, sodass ein Übergang über das  $\sigma$ -Gerüst ausgeschlossen werden kann (Abbildung 1.16a, repräsentativ anhand  $P_1V_2$ ). Anschließend wurde die Energiedifferenz der zuvor gezeigten CT-Übergänge CT1 und CT2 gebildet ( $\Delta E_{CT1/CT2}$ ), die schematisch in Abbildung 1.16b gezeigt ist. Durch die Berechnung von  $\Delta E_{CT1/CT2}$  in Abhängigkeit der Monomerabstände, die jeweils um  $\Delta d = 1 \text{ \AA}$  erhöht wurden, wird gezeigt, dass der CT-Übergang stark von der räumlichen Nähe der Systeme und die daraus resultierende elektronische Kopplung abhängt. Wobei bei gleichbleibendem Abstand ( $d = 0 \text{ \AA}$ , Abstände aus Triptycen) identische Werte mit  $\Delta E_{CT1/CT2} = 0.7 \text{ eV}$  erhalten werden, ist bereits bei einem vergrößerten Abstand der Monomere von  $d = 2 \text{ \AA}$  zueinander, eine nahezu vollständige Entartung der Zustände HOMO und HOMO-1 zu beobachten. Demnach kann von einem Anregungsprozess über den Raum ausgegangen werden.

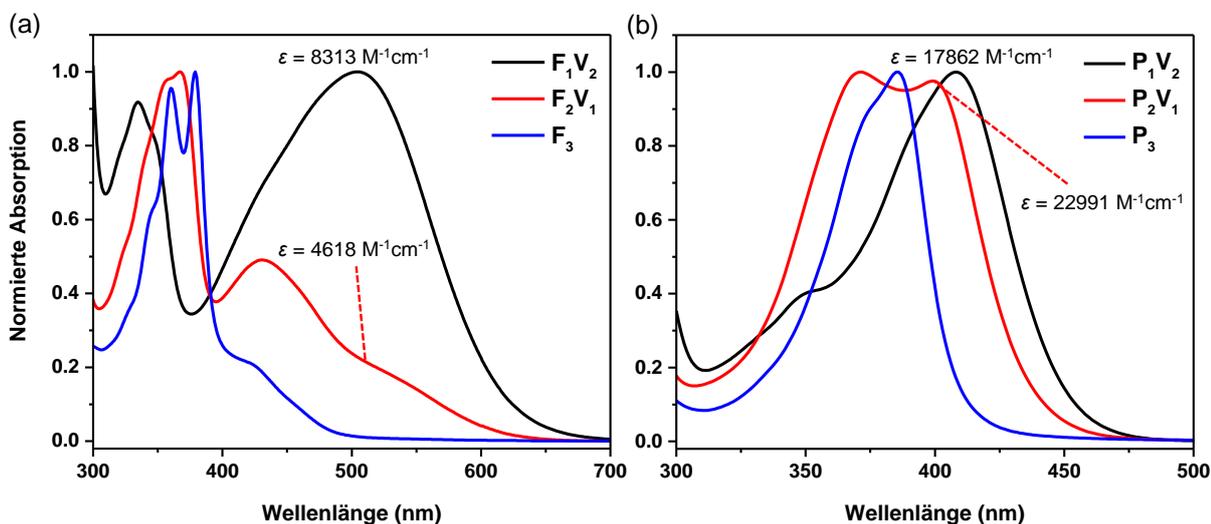


**Abbildung 1.16** (a) Die resultierenden Energiedifferenzen der Übergänge CT1/CT2, aus den nicht-entarteten Zuständen HOMO und HOMO-1 bei räumlicher Nähe, sind gegen die Abstände der Monomere zueinander aufgetragen. ( $d = 0$  Å entspricht der Abstände aus Triptycen). Schematisch ist die symmetrische Entfernung der Monomere voneinander am Beispiel von  $\mathbf{P}_1\mathbf{V}_2$  dargestellt. (b) Energiediagramm mit schematischer Veränderung der Übergänge CT1 und CT2 bei symmetrischem Entfernen der Monomere voneinander.

Diese und alle übrigen Verbindungen besitzen keine fluoreszierenden Eigenschaften. Die DFT-Ergebnisse konnten zeigen, dass Oszillatorstärken signifikanter Größe insbesondere zwischen dem Grund- und  $S_2$ -Zustand ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) vorliegen und der  $S_1$ -Zustand ( $n \rightarrow \pi^*$ ) bzgl. vertikaler Übergänge keine Berücksichtigung findet (gilt für alle Derivate). Seine Besetzung findet durch nicht-strahlende Relaxationen der angeregten Elektronen statt, was insofern eine Rolle spielt da nach der Kasha-Regel strahlende Prozesse vermehrt aus dem  $S_1$ -Zustand erfolgen.<sup>[155]</sup> Energetisch günstiger bei einer kleinen Energiedifferenz bzgl. des  $S_1$ -Zustands wurde der  $T_2$ -Zustand berechnet und zwischen ihnen konnte eine beachtliche Spin-Bahn-Kopplungen festgestellt werden ( $\tilde{\nu} = 28 \text{ cm}^{-1}$ ). Nach dem Gesetz von El-Sayed sind somit hohe Intersystem Crossing-Raten (Dt.: Interkombination) zu erwarten.<sup>[156]</sup> Nun ist auch keine Phosphoreszenz aus dem Triplett-Zustand zu beobachten, aufgrund gleicher relativistischer Effekte. So zeigen sowohl die Zustände  $T_2$  und  $T_1$ , als auch  $T_1$  und  $S_0$  Spin-Bahn-Kopplungen vergleichbarer Stärke (jeweils  $\tilde{\nu} = 43 \text{ cm}^{-1}$ ) und liefern durch die Kaskade an Ereignissen nach der Anregung der Elektronen eine Begründung für die strahlungslosen Prozesse.

Abbildung 1.17 zeigt normierte Absorptionsspektren der mit gleichen Gruppen erweiterten Triptycenderivate aber unterschiedlicher Anzahl an Azaaceneinheiten im Vergleich. Die Intensität der dominierenden Absorption im Spektrum von  $\mathbf{F}_1\mathbf{V}_2$  bei  $\lambda_{\text{max,CT}} = 508 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8313 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), verringert sich durch den formalen Austausch einer Veratroleinheit zu  $\mathbf{F}_2\mathbf{V}_1$ , um annähernd die Hälfte ( $\epsilon = 4618 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und ist dabei leicht bathochrom verschoben mit einem Maximum bei  $\lambda_{\text{max,CT}} = 519 \text{ nm}$  (Abbildung 1.17a). Aufgrund des Fehlens eines Donors in  $\mathbf{F}_3$ , erscheint

naturgemäß keine Absorptionsbande im Bereich der CT-Übergänge. Sein Spektrum wird von  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergängen unterhalb  $\lambda = 400$  nm dominiert ( $\lambda_{\max} = 379$  bzw. 360 nm) und einer schwächeren zu längeren Wellenlängen verschobenen Bande bei  $\lambda_{\max} = 416$  nm, die vermutlich  $n \rightarrow \pi^*$  Übergängen zugeordnet werden kann. Aus diesem Grund erscheint Verbindung **F<sub>3</sub>**, im Gegensatz zu den intensiv rötlich vorliegenden Verbindungen **F<sub>1V<sub>2</sub></sub>** und **F<sub>2V<sub>1</sub></sub>**, als gelbe Substanz.

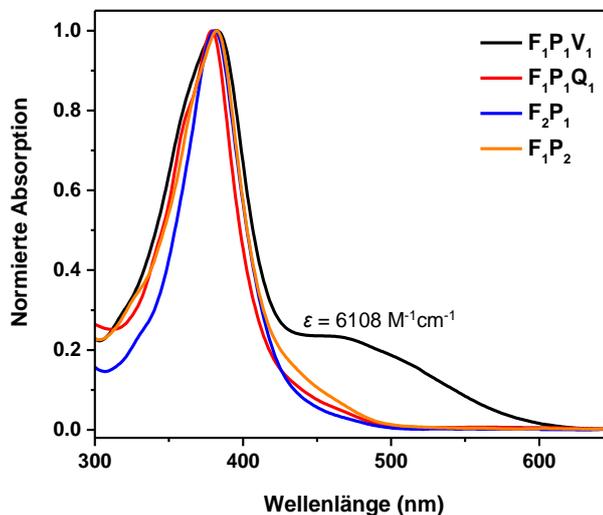


**Abbildung 1.17** Normierte Absorptionsspektren der (a) Furazan-erweiterten Triptycenenverbindung **F<sub>1V<sub>2</sub></sub>**, **F<sub>2V<sub>1</sub></sub>** und **F<sub>3</sub>** und (b) Phenazin-erweiterten Triptycenenverbindung **P<sub>1V<sub>2</sub></sub>**, **P<sub>2V<sub>1</sub></sub>** und **P<sub>3</sub>**. Jeweils gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur.

Auch in der Phenazinserie ist das Spektrum von **P<sub>1V<sub>2</sub></sub>** von seinem CT-Übergang dominiert (Abbildung 1.17b). Es besitzt sein Maximum bei  $\lambda_{\max,CT} = 408$  nm ( $\epsilon = 17862$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). Wird eine zweite Phenazineinheit eingeführt, verschiebt sich das Maximum hypsochrom zu  $\lambda_{\max,CT} = 399$  nm und weist eine höhere Intensität mit  $\epsilon = 22991$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> auf, womit eine konträre Tendenz im Vergleich zur Furazanserie beobachtet wird. Im Spektrum von **P<sub>2V<sub>1</sub></sub>** wird eine zweite Bande vergleichbarer Intensität bei  $\lambda_{\max} = 371$  nm beobachtet und stellt vermutlich lokale  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge dar. Da wie zuvor aufgrund des Fehlens eines Donors in **P<sub>3</sub>** kein CT-Übergang mehr erwartet wird, lassen sich die lokalen Übergänge der Phenazinarne analysieren. Die  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge dominieren nun das Spektrum mit einer nahezu strukturlosen Bande bei  $\lambda_{\max} = 386$  nm. Bezüglich der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge ist von **P<sub>1V<sub>2</sub></sub>** ( $\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*} = 354$  nm) nach **P<sub>3</sub>** eine bathochrome Verschiebung zu beobachten, was wie in der Furazanserie vermutlich auf die elektronische Kopplung der Triptycenenarme und der damit verbundenen Erniedrigung der Elektronenaffinität zurückzuführen ist (Abbildung 1.17b).

Abbildung 1.18 zeigt die Absorptionsspektren der unsymmetrisch erweiterten Triptycenen-derivate. **F<sub>1P<sub>1V<sub>1</sub></sub></sub>** zeigt einen, über Rechnungen bestätigten, CT-Übergang zwischen der Veratrol- und der Furazaneinheit bei  $\lambda_{\max,CT} = 454$  nm ( $\epsilon = 6108$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). CT-Prozesse zwischen anderen Armen im System von **F<sub>1P<sub>1V<sub>1</sub></sub></sub>** konnten nicht nachgewiesen werden. Die übrigen Spektren zeigen

strukturlose Banden, deren Maximum im selben Wellenlängenbereich um  $\lambda = 390$  nm zu finden ist. Die DFT-Berechnungen konnten zwar CT-Übergänge zwischen Furazan und Phenazineinheiten in den gemischten Derivaten aufzeigen, lassen sich aber anhand der experimentellen Daten schwer zuordnen.



**Abbildung 1.18** Normierte Absorptionsspektren der unterschiedlich erweiterten Triptycenderivaten. Jeweils gemessen in Chloroform bei Raumtemperatur

## 1.4 Zusammenfassung

Basierend auf Hexamethoxytriptycenderivaten wurde eine Synthesestrategie entwickelt, die es ermöglicht über Kondensationsreaktionen zwischen *ortho*-Chinon- und aromatischen *ortho*-Diaminverbindungen das Triptycengerüst schrittweise, sowohl mit gleichen als auch mit unterschiedlichen Gruppen, zu Azaacenstrukturen zu erweitern. Die *ortho*-Chinongruppen wurden dabei durch selektive Oxidationen einzelner Veratrolarme der Triptycenderivaten gebildet.

Während der ersten Oxidationsreaktion von in Brückenkopfpositionen mit Alkylketten-substituierten Hexamethoxytriptycenderivaten ( $C > 2$ ) wurde eine partielle Umsetzung zu funktionalisierten Fluorenderivaten (20-26%), mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen (**117b-d**), beobachtet. Eine nähere Untersuchung der Reaktion hat zu einem mechanistischen Vorschlag der Umlagerung geführt. Durch Variation der Reaktionsbedingungen, konnte das Verhältnis der Produkte, sowohl zugunsten der Fluoren- als auch der *ortho*-Chinon-Spezies **110b-d** beeinflusst werden (1.1:1 bzw. 0.3:1).

Die schrittweise Erweiterung der Triptycendarme wurde unter der Verwendung von zwei verschiedenen Diaminen (FurNH<sub>2</sub> und PhenNH<sub>2</sub>) durchgeführt, sodass erstmals auch unterschiedlich erweiterte Triptycenaazaacene zugänglich sind. Hierfür wurde das *ortho*-Chinon-Triptycenerivat **110c** mit den Diaminen kondensiert, um anschließend eine weitere Veratroleinheit des Produkts selektiv in ein *ortho*-Chinonmotiv zu überführen. Eine Wiederholung der Sequenz führt letztendlich zu dreifach erweiterten Triptycenen.

Aufgrund der Unterschiede intrinsischer Eigenschaften zwischen den funktionalisierten Armen des Triptycens, konnten Effekte wie elektronische Kopplung und Charge-Transfer-Übergänge studiert werden. Die 15 gewonnenen Strukturen ließen diesbezüglich eine systematische Studie zu, die zu einer Quantifizierung der elektronischen Kopplung und einer Zuordnung spezifischer Absorptionsbanden geführt hat. Die experimentellen Ergebnisse konnten durch quantenchemische Berechnung verifiziert werden und erlaubten einen detaillierten Einblick in die beobachteten und nicht-beobachteten Elektronenprozesse.

Anhand linearer Korrelation zwischen den Elektroneaffinitäten in Abhängigkeit von der Anzahl spezifischer Gruppen im Triptycengerüst konnten Energieniveaus mit einer Präzision von  $E = \pm 0.03$  V vorausgesagt werden. Die Synthesestrategie lässt sich dabei auf weitere aromatische Diamine übertragen, sodass eine Datenbank von Akzeptor- bzw. Donorstärken aller synthetisierten Gruppen am Triptycensystem aufgebaut werden könnte. Aus den Daten ließe sich nach einem Baukastenprinzip, vor der Synthese einer Struktur, gewünschte Eigenschaften einer Verbindung errechnen. Insbesondere für Anwendungen in beispielsweise OVPs, deren aktive Schicht aus zwei organischen Komponenten bestehen, deren Energieniveaus aufeinander abgestimmt werden müssen, um ihr volles Potential zu entfalten, könnte sich die gezeigte Strategie zur zielgerichteten Synthese von Triptycensystemen als wertvoll erweisen.<sup>[157]</sup>

Donor-Akzeptor Triptycensysteme wurden bereits als aktives Material in OLEDs verwendet.<sup>[114]</sup> Hierbei wurde die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (Abk.: TADF, Engl.: thermally activated delayed fluorescence) einer Verbindung ausgenutzt, deren bedingte Eigenschaft räumlich getrennte HOMOs und LUMOs sind, wobei weiterhin ein Elektronenprozess zwischen diesen Orbitalen erfolgen kann. In den synthetisierten Verbindungen konnte diese Trennung der Grenzorbitale gezeigt und ein Elektronenübergang nachgewiesen werden. Aufgrund relativistischer Effekte konnte jedoch keine Fluoreszenz beobachtet werden. Dennoch wurde grundlegendes Wissen bzgl. der Interaktion von Donor und Akzeptor bei unterschiedlich substituierten bzw. linear erweiterten Triptycenderivaten erhalten, was für die Planung zukünftiger Triptycensystemer TADF-Emitter hilfreich sein kann.

## 2 Triptycen-endständige polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

### 2.1 Einleitung

Die Bandlücke von PAKs als halbleitende Materialien wird maßgeblich von der Größe des konjugierten Systems und der Form ihrer Kanten bestimmt.<sup>[20, 158]</sup> Um die Lücke zwischen kleinen aromatischen Verbindungen mit großer Bandlücke und Graphen als Material ohne Bandlücke zu schließen, ist es von Interesse unterschiedlich stark ausgedehnte PAKs bzw. Nanographene darzustellen. Gezielte nasschemische Bottom-Up-Synthesen führen dabei zu definierten Strukturen.<sup>[159]</sup> Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Eigenschaften polycyclischer Verbindungen, tragen neue Strukturen stets zum Grundverständnis von PAKs bei, da letztendlich erst in experimentellen Analysen ihre Charakteristika vollständig aufgedeckt und potentielle Anwendungen gefunden werden können.<sup>[160]</sup>

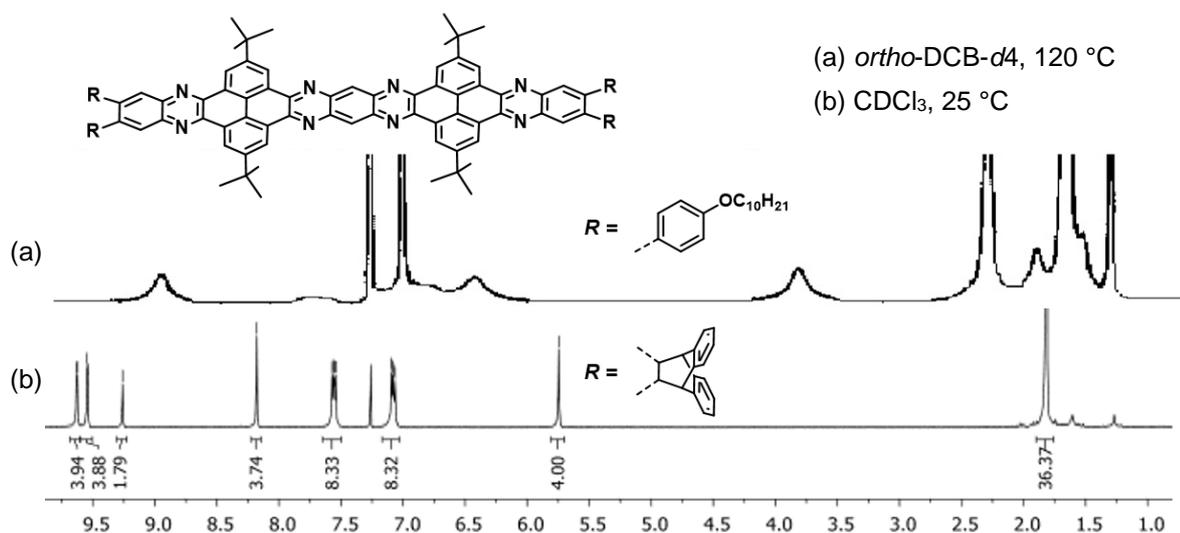
Unsubstituierte erweiterte aromatische Verbindungen bestehend aus 6-gliedrigen Ringen ohne sterisch anspruchsvolle Regionen, wie zum Beispiel Coronen,<sup>[161]</sup> Ovalen,<sup>[162]</sup> Circumanthracen<sup>[163]</sup> oder Hexa-*peri*-Hexabenzocoronon<sup>[164]</sup> sind planare Systeme und bilden starke intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen aus. Die Folge ist eine schlechte oder keine Löslichkeit in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, was die nasschemische Synthese limitiert.<sup>[41, 161-162, 163b, 164]</sup>

Um dieser Problematik entgegen zu wirken und Nanographenverbindungen zugänglich zu machen, haben sich unterschiedliche Strategien bewährt, von denen die am häufigsten verwendete Methode löslichkeitsvermittelnde Gruppen in der Peripherie darstellen.<sup>[45, 73, 77, 79, 82, 165]</sup>

Zur erhöhten Solvatisierung der Substrate bieten sich Gruppen wie lange und/oder verzweigte aliphatische Seitenketten an, die aufgrund ihrer vielen Freiheitsgrade die Aggregationen verringern, da sie sich zwischen die  $\pi$ -Flächen anordnen können. Das stetige Vergrößern der Substituenten in ihrer Länge oder ihrem Volumen hat zur nasschemischen Synthese immer größerer Systeme verholfen. Zugleich bergen sie auch negative Effekte, denn längere und verzweigte Alkylketten wirken aufgrund ihrer Flexibilität einem geordneten Kristallisationsprozess entgegen. Insbesondere für Anwendungen stellt das einen Nachteil dar, da PAKs im Festkörper erst bei einem hohen Ordnungsgrad ihr maximales Potential entfalten können.<sup>[159a, 160b]</sup>

Die Integration rigider Pentipycene in schlecht lösliche Polymergerüste konnte eine Minimierung der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen bewirken, wodurch die Löslichkeits-eigenschaften verbessert wurden.<sup>[166]</sup> 2015 adaptierten Kohl *et al.* diesen Ansatz für erweiterte aromatische Systeme. Während der Synthese eines Pyren-kondensierten Pyrazaacen (PFP)

bestehend aus elf linear anellierten 6-gliedrigen aromatischen Ringen wird eine beachtliche Steigerung der Löslichkeit festgestellt, sobald in der Peripherie angebrachte Phenylalkoxy-substituenten durch endständige Triptyceneinheiten ersetzt werden.<sup>[122, 167]</sup> Verdeutlicht wird diese Beobachtung durch den Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Abbildung 2.1. Das im Jahre 2005 synthetisierte PFP zeigt verbreiterte Signale aufgrund von Aggregation der Moleküle in Lösung, obwohl das Experiment bei einer Temperatur von  $T = 120\text{ °C}$  in einer verdünnten *ortho*-Dichlorbenzol-*d*<sub>4</sub> durchgeführt wurde.<sup>[168]</sup> Das Triptycenenelliertes PFP weist hingegen in einer konzentrierten Chloroform-*d*-Lösung (6 mg/mL) bei Raumtemperatur sehr gut aufgelöste und scharfe Signale auf.<sup>[122, 167]</sup>



**Abbildung 2.1** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Pyrazacenen die in der Peripherie durch (a) Phenylalkoxyreste bzw. (b) Triptycene substituiert sind. Die Spektren wurden bei verschiedenen Bedingungen aufgenommen, die in der Abbildung angegeben sind. Die Abbildungen sind unter der Genehmigung des Wiley-VCH Verlags aus der Originalliteratur, entnommen.<sup>[122, 167-168]</sup>

Neben der verbesserten Löslichkeit ist für das Triptycenenelliertes PFP zudem eine hohe Kristallisationstendenz zu beobachten, sodass die Struktur auch im Festkörper durch Röntgenkristallstrukturanalysen untersucht werden konnte.<sup>[121-122]</sup> Die Kristallisation weiterer Triptycenenellierter PAKs unterstreicht, dass die Integration dieser Einheiten einer hohen Ordnung im Festkörper nicht widerspricht und Triptycene in der Peripherie der Aromaten somit eine gute Option darstellen, sie als löslichkeitsvermittelnde Gruppe zu verwenden.<sup>[121-122]</sup>

Um den Effekt endständiger Triptycene in PAKs näher zu untersuchen, wurden die in Abbildung 2.2 gezeigten Verbindungen **136** und **137** als Synthesziele formuliert. Der rot hervorgehobenen Bereich ist dabei für beide Strukturen identisch. Die Variation entsteht durch die Kondensation mit Triptycene oder Triptycenen-basierten Strukturen.

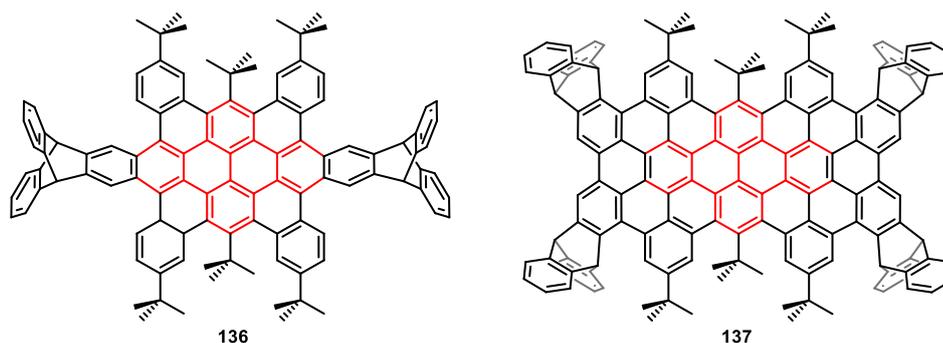


Abbildung 2.2 Triptycyl-entstandigen PAK-Syntheseziele **136** bzw. **137**.

## 2.2 Triptycyl-entstandige Hexabenzoovalenderivate

Größere polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe werden meist über [4+2] Diels-Alder-Reaktionen aufgebaut,<sup>[73, 85, 165f, 169]</sup> deren Produkte anschließend durch oxidative Cyclodehydrierung zu erweiterten  $\pi$ -Systemen reagieren (Abschnitt I 1.1.2). Zur Synthese des Grundgerüsts **136** soll der zentrierte Pyrenbaustein zu einem Bis-Cyclopentadienon funktionalisiert werden, um als Dien agieren zu können. In Reaktionen mit Arinverbindungen als Dienophile soll die lineare Erweiterung zu **136** realisiert werden. Aufgrund milder Reaktionsbedingungen zur Bildung der reaktiven Arin-Spezies wurden als Vorstufen *ortho*-positionierte TMS- (Abk.: Trimethylsilyl) und Triflat-Gruppen gewählt. Sie werden unter Zugabe von Fluorid-Ionen aktiviert, indem die TMS-Gruppe mit den Anionen reagiert. Anschließend erfolgt eine Abspaltung der guten Triflat-Abgangsgruppe und das Arin wird gebildet.<sup>[169f, 170]</sup> Neben dem Triptycyl-entstandigen PAK sollte zugleich das Phenylen-entstandige Analogon synthetisiert werden, um die Löslichkeits-eigenschaften der Verbindungen vergleichen zu können.

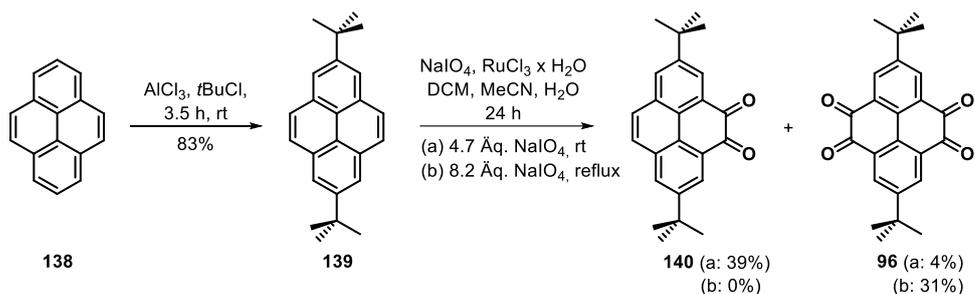
### 2.2.1 Synthese der Diels-Alder-Reaktanden

#### 2.2.1.1 Cyclopentadienonderivate

Aufgrund der einfachen Modifikation seiner K-Regionen wurde Pyren **138** als Ausgangspunkt der Syntheseroute gewählt. Um ein Cyclopentadienonmotiv zu erhalten, wurde **138** in  $\alpha$ -Diketonpyrenverbindungen überführt und über Aldolkondensationen mit einem in 1- und 3-Position aromatisch substituierten Acetonderivat zu der gewünschten Dienverbindung umgesetzt.<sup>[171]</sup>

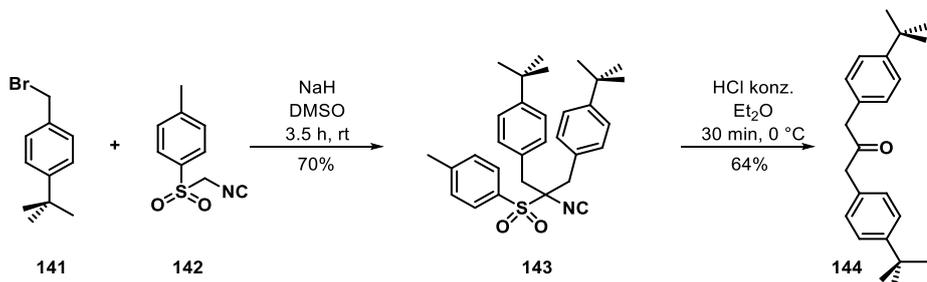
In einem ersten Reaktionsschritt werden über eine Friedel-Crafts-Alkylierung *tert*-Butylsubstituenten in Position zwei und neun des Pyrens **138** zur Steigerung der Löslichkeit der späteren PAKs eingefügt.<sup>[172]</sup> Durch Optimierung des Aufarbeitungsprozess kann auf eine säulen-chromatographische Aufreinigung verzichtet und diese durch Waschvorgänge mit Ethanol ersetzt werden.<sup>[172]</sup> Das Produkt **139** wird dabei in 83% Ausbeute isoliert. Die folgende Oxidation unter

der Verwendung von Rutheniumchlorid und Natriumperiodat führt zum Pyrendiketon **140** und zum -tetraketon **96**. Für die vollständige Umsetzung des Edukts benötigt es 4.7 Äquivalente Natriumperiodat. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird mit 39% Ausbeute das Diketon **140** und mit 4% Ausbeute das Tetraketon **96** erhalten (Schema 2.1). Für die gezielte Synthese des Pyrentetraketon **96** werden die Äquivalente des Natriumperiodats auf 8.2 erhöht und durch Umkristallisation aus Chloroform/Ethanol des Rohprodukts, **96** in 31% Ausbeute gewonnen.<sup>[34a]</sup>



**Schema 2.1** Synthese des 2- und 9-Di-*tert*-Butyl-Pyrendiketons **140** bzw. -tetraketon **96**.

Zur Synthese des aromatisch substituierten Acetonderivats **144** werden die käuflich erworbenen Edukte Benzylbromid (**141**) und Tosylmethylisocyanid (Abk. TOSMIC) (**142**) mit Natriumhydrid umgesetzt. Bei Anwendung der literaturbekannten Vorschrift wurde jedoch ausschließlich die nicht-hydrolysierte Verbindung **143** identifiziert und in 70% Ausbeute gewonnen.<sup>[123, 171a]</sup> Um **144** zu erhalten, bedarf es keiner Aufreinigung des Rohprodukts von **143**, ferner kann die Zwischenstufe ohne Ausbeuteverluste mit konzentrierter Salzsäure (aq., 37%) in Diethylether zur Zielverbindung hydrolysiert werden. Bei direkter Umsetzung des Rohprodukts von **143** wurden leicht höhere Gesamtausbeuten (56%) von **144** erzielt als bei vorheriger Aufreinigung der Zwischenstufe (45% über zwei Stufen - Schema 2.2).

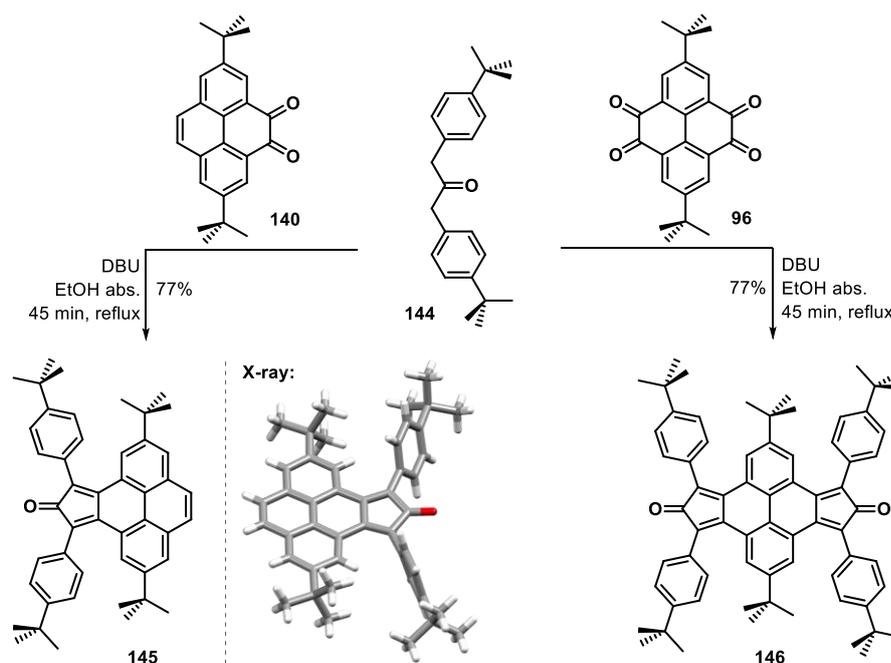


45% über zwei Stufen - Aufreinigung von **143**  
56% über zwei Stufen - ohne Aufreinigung von **143**

**Schema 2.2** Synthese des *tert*-Butyl-substituierten Acetonderivats **144**.

Die Pyren  $\alpha$ -Diketone **140** und **96** können nun in einer zweifachen Aldolkondensation mit **144** zu den Cyclopentadienonderivaten **145** und **146** (Schema 2.3) umgesetzt werden. Unter analogen Reaktionsbedingungen werden die Edukte in Ethanol suspendiert und die nicht-

nukleophile Base Diazabicycloundecen (Abk. DBU) wird hinzugegeben. Durch Filtration und anschließendes Waschen des resultierenden Feststoffs mit Methanol werden sowohl das Monocyclopentadienon **145** als dunkelroter als auch das Bis-Cyclopentadienon **146** als dunkelgrüner Feststoff in 77% Ausbeute isoliert. Für die literaturbekannte Verbindung **145** gelang es, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse aus einer Dichlormethan-Lösung zu gewinnen, wodurch ein weiterer Konstitutionsbeweis der Verbindung erbracht werden konnte (Schema 2.3).<sup>[171c]</sup> Aufgrund der Instabilität einiger Cyclopentadienonverbindungen wurde auf eine vollständige Aufreinigung beider Substanzen verzichtet und das Rohprodukt für Folgereaktionen verwendet.<sup>[173]</sup> Die Aufbewahrung der Substanzen bei -18 °C unter Licht- und Luftausschluss zeigt, dass die Verbindungen über mehrere Wochen gelagert werden können. Die Untersuchungen ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten haben keine merklichen Strukturveränderungen oder Zersetzungsprodukte im Verlauf des Lagerungsprozesses gezeigt. Insbesondere bei Verbindung **146** kann, wenn diese Licht und Luft ausgesetzt ist, bereits nach kurzer Zeit eine Umsetzung der Verbindung festgestellt werden (siehe Abschnitt 3.2.1).

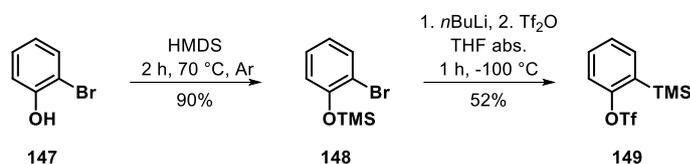


**Schema 2.3** Synthese der Cyclopentadienonderivate **145** bzw. **146**. Zusätzlich ist die Kristallstruktur von **145** als Stabmodell dargestellt.

### 2.2.1.2 Triptycendarine als Dienophile

Die Synthese der Vorstufe des einfachen Arins verlief über die in Schema 2.4 gezeigte literaturbekannte Route.<sup>[174]</sup> Hierfür wurde Verbindung **148** aus dem käuflich erworbenen Bromphenol **147** durch Schützung mit HMDS in 90% Ausbeute synthetisiert, sodass eine Retro-Brooks-Umlagerung<sup>[175]</sup> zu **149** durchgeführt werden konnte. Durch *n*-Buthyllithium wird das Brom-substituierte Kohlenstoffatom von **148** metalliert und anschließend wechselt die TMS-

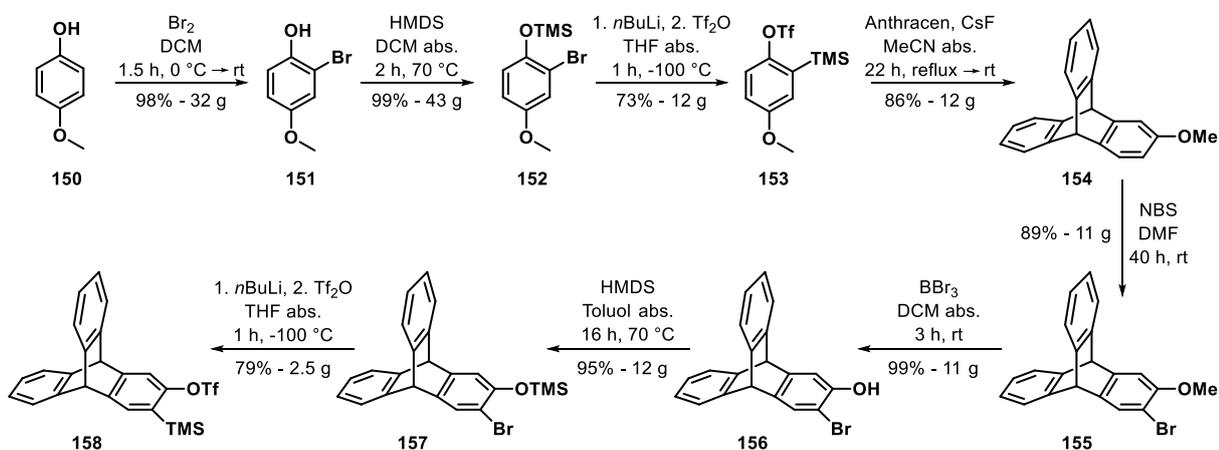
Gruppe mit dem Metall-Ion die Position. Das entstandene Phenolatintermediat wird mit frisch destilliertem Trifluorsulfonsäureanhydrid umgesetzt, sodass **149** in 52% Ausbeute erhalten wird (Schema 2.4).



**Schema 2.4** Synthese des unsubstituierten Arinvorläufers **149**.

Die in Schema 2.5 gezeigte Syntheseroute, die von Ana Lucia Meza Chinchu entwickelt wurde, führt zu dem gewünschten Triptycendarinvorläufer **158**.<sup>[123]</sup> Gegenüber der zuvor über acht Stufen erlangten Gesamtausbeute von 8% und einer absoluten Produktmasse von 0.4-0.5 g von **158** konnten einzelne Synthesen und Aufreinigungsprozesse optimiert und zugleich hochskaliert werden, sodass die Reaktionen im Multigramm-Maßstab durchgeführt wurden und die Gesamtausbeute auf 40% erhöht werden konnte.

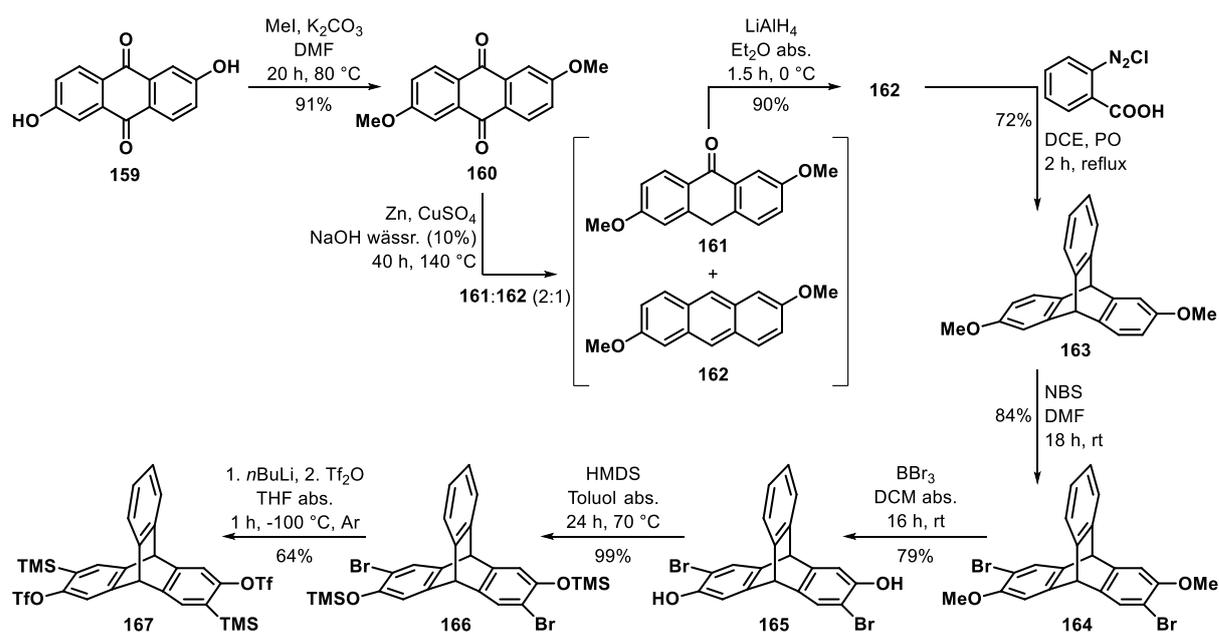
Beginnend mit der selektiven *ortho*-Bromierung der Hydroxygruppe des käuflich erworbenen Methoxyphenols **150** durch elementares Brom konnte Verbindung **151** in 96% Ausbeute isoliert werden (Schema 2.5).<sup>[176]</sup> Die Schützung der Hydroxygruppe durch Hexamethyldisilazan (Abk.: HMDS) zu **152** erfolgt in quantitativen Ausbeuten. Die folgende Retro-Brooks-Umlagerung initiiert durch *n*-Butyllithium führt nach säulenchromatographischer Aufreinigung in 73% Ausbeute zu **153**. Ausgehend von **153** wird in Kombination mit Fluorid-Ionen (Caesiumfluorid) das Methoxy-substituierte Arin *in situ* gebildet, welches in einer Diels-Alder-Reaktion mit Anthracen zu **154** umgesetzt und in 89% Ausbeute gewonnen wird. Durch den fused-*ortho*-Effekt im Triptycendarin kann unter der Verwendung von *N*-Bromsuccinimid (Abk.: NBS) selektiv *ortho* zur Methoxygruppe in 3-Position bromiert werden, sodass das Brom-substituierte Methoxytriptycendarin **155** in 89% Ausbeute gewonnen wird.<sup>[104]</sup>



**Schema 2.5** Syntheseroute zum Triptycendarinvorläufer **158**.

Nach der Entschützung der Methoxy- zur Hydroxygruppe wird Verbindung **156** in 99% Ausbeute erhalten. Die zuvor erfolgreich angewandte Strategie zur Synthese des Arinvorläufers **153** ausgehend vom Brom-substituierten Methoxyphenols **151** konnte in gleicher Weise für das Hydroxybromtriptycen **156** verwendet werden. Unter Zugabe von Toluol als Lösungsmittel wird so die TMS-geschützte Verbindung **157** in 95% Ausbeute gewonnen. Durch eine weitere Retro-Brooks-Umlagerung wird das TMS-/Triflat-substituierte Triptycenen **158** in 79% Ausbeute mit einer Gesamtmasse von 2.5 g erhalten.

Die vorgestellte Synthesestrategie kann zudem zur Darstellung eines Triptycenen-bis-Arinvorläufers (**167**) verwendet werden, sodass Triptycenen auch als zentraler Baustein in einer Diels-Alder-Reaktion verwendet werden kann (Schema 2.6). Hierbei wird zuerst die käuflich erworbene Anthraflavinsäure **159** unter Verwendung von Methyljodid und Kaliumcarbonat mit Methylgruppen geschützt, sodass das Dimethoxyanthrachinon **160** in 91% gewonnen wird.<sup>[177]</sup> Die Reaktion von **160** und Zink als Reduktionsmittel führt nach zwei Stunden Reaktionszeit in wässriger Lösung bei 100 °C zu 93% Ausbeute des Dimethoxyanthrons **161**.<sup>[177a]</sup> Wird die Temperatur erhöht und die Reaktionszeit verlängert (140 °C, 40 Stunden), erhält man eine Produktmischung bestehend aus dem Anthron **161** und dem Anthracen **162** im Verhältnis von 2:1. Ohne Auftrennung der Produkte wurde die Mischung mit Lithiumaluminiumhydrid bei 0 °C umgesetzt, was ausgehend von **160** in 90% Ausbeute zu dem gewünschten Anthracenderivat **162** führt.<sup>[177a]</sup> Vergleichbar zur Triptycenen-synthese aus Abschnitt 1.2.1 wird das Diazoniumsalz der Anthranilsäure als Arinvorläufer verwendet, um es mit **162** in Dichlorethan und Propylenoxid unter erhöhten Temperaturen in einer Diels-Alder-Reaktion zum Dimethoxytriptycenen **163** umzusetzen, welches nach säulenchromatographischer Aufreinigung in 72% isoliert wird.<sup>[178]</sup>

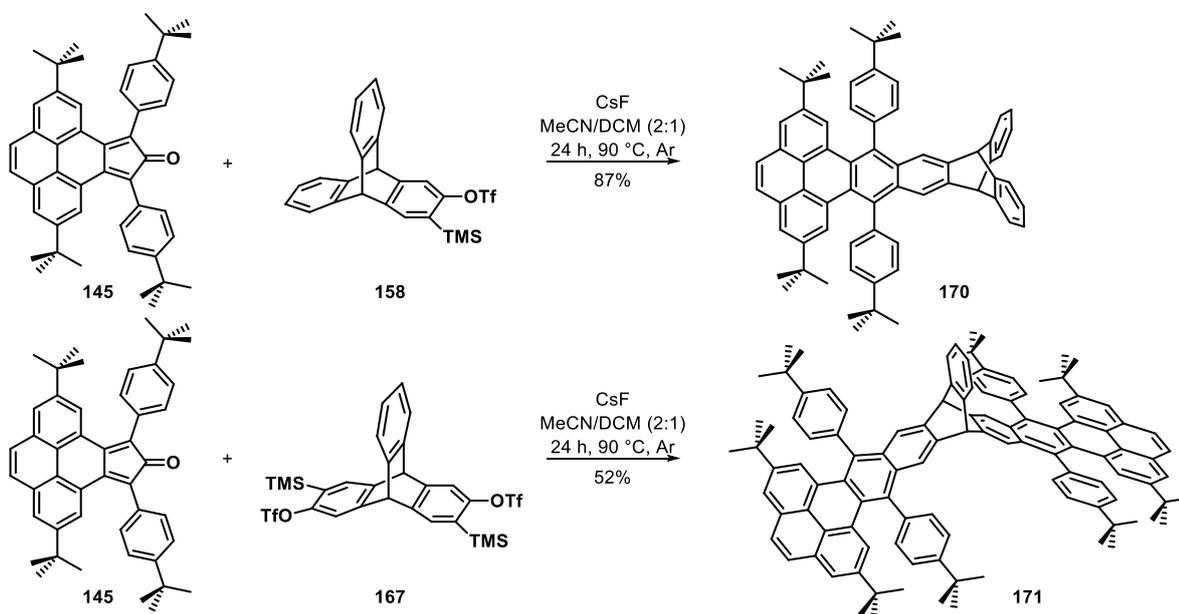


Schema 2.6 Syntheseroute des Triptycenen-bis-Arinvorläufers **167**.

Analog zu den Folgereaktionen des Methoxytriptycens **154** aus Schema 2.5 wird **163** mit zwei Äquivalenten Brom umgesetzt, sodass Dibromdimethoxytriptycen **164** in 84% Ausbeute dargestellt wird (Schema 2.6). Die folgende Entschützung der Methoxygruppen zu Verbindung **165** erfolgt in einer Ausbeute von 79%, während die nun vorliegenden Hydroxysubstituenten in quantitativen Ausbeuten mit TMS-Gruppen geschützt werden können (**166**). Die Umlagerungsreaktion zum Triptycen-bis-Arinvorläufer **167** erfolgt gleichzeitig an beiden Triptycenarmen und führt zu einer Ausbeute von 64%. Somit wird das TMS-/Triflat-substituierte Triptycen **167** über acht Stufen mit einer Gesamtausbeute von 25% gewonnen.

## 2.2.2 Diels-Alder-Reaktionen mit Triptycenarinen

Erste Studien der synthetisierten Triptycenarine in Diels-Alder-Reaktionen wurden unter der Verwendung des Mono-Cyclopentadienons **145** durchgeführt. Sowohl der Triptycenarinvorläufer **158** als auch der Vorläufer des Triptycen-bis-Arins **167** wurden mit **145** umgesetzt. Zur Aktivierung der Arinvorläufer wurde als Fluorid-Quelle Cäsiumfluorid in einem Lösungsmittelgemisch von Acetonitril und Dichlormethan im Verhältnis 2:1 verwendet (Schema 2.7). Die Reaktionen wurden jeweils nach 24 Stunden bei 90 °C unter Argonatmosphäre beendet und die Verbindungen **170** und **171** konnten nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit 87% bzw. 52% Ausbeute isoliert werden.



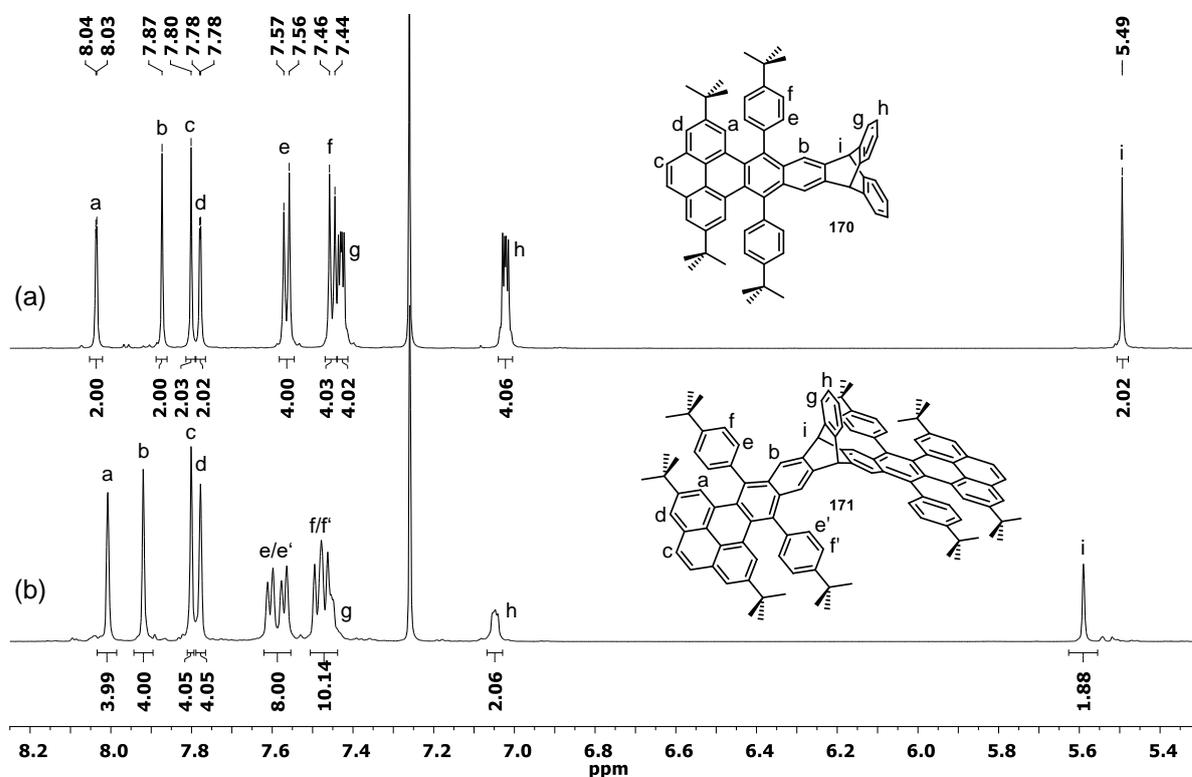
**Schema 2.7** Diels-Alder-Reaktionen des Cyclopentadienons **145** mit den Triptycenarinverbindungen **158** und **167**.

Abbildung 2.3 zeigt einen Ausschnitt der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\delta = 5.30\text{-}8.25$  ppm) beider Verbindungen im Vergleich. Dieser Bereich schließt sowohl die Resonanzen der Triptycen-Brückenkopfprotonen als auch die der aromatischen Protonen ein. Die Abbildung ist um eine Zuordnung der Signale ergänzt, die über 2D-NMR-Experimente bestimmt wurde ( $\text{H}^{\text{a-i}}$ ). Die Pyren-

gebundenen Protonensignale  $H^a$ ,  $H^c$  und  $H^d$  sind am weitesten tieffeldverschoben im Bereich von  $\delta = 7.78$ - $8.04$  ppm. Die aromatischen Protonen des kondensierten Triptycenarms  $H^b$  erscheinen als Singulett bei  $\delta = 7.87$  (**170**) bzw.  $7.92$  ppm (**171**) und die freien Triptycenprotonen  $H^g$  und  $H^h$  im Bereich von  $\delta = 7.00$ - $7.40$  ppm. Die Brückenkopfprotonen  $H^i$  von Verbindung **170 sind im Vergleich zu denen von **171** hochfeldverschoben bei  $\delta = 5.49$  ppm (**171**:  $\delta = 5.59$  ppm).**

Neben der leicht unterschiedlichen Verschiebung der Signale der Verbindungen zueinander wird für **170** eine Aufspaltung der Protonen  $H^e$  und  $H^f$  in zwei Dubletts bei  $\delta = 7.56$  und  $7.45$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 8.1$  Hz erhalten. Das zweifach erweiterte Triptycenderivat **171** zeigt vier Dubletts für die Protonen der Phenylsubstituenten, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei  $50^\circ\text{C}$ , obwohl sie bei erster Betrachtung chemisch und magnetisch äquivalent erscheinen (Abbildung 2.3). Unter den vier Signalen wurden Kopplungen über  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Experimente jeweils nur zwischen den Protonen  $H^e$  und  $H^f$  bzw.  $H^{e'}$  und  $H^{f'}$  beobachtet, was auf in Lösung unterscheidbare Phenylsubstituenten schließen lässt.

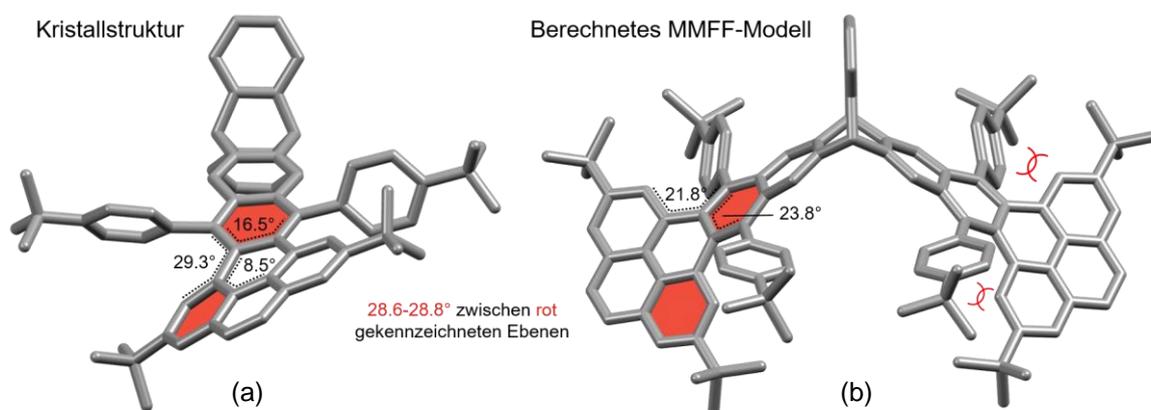
Aus der Struktur der Verbindung ist auf den ersten Blick nicht zu entnehmen, wie die Unterscheidbarkeit der Phenylprotonen entsteht. Die Analyse der Verbindungen im Festkörper und/oder anhand geometrieoptimierter Modelle soll einen näheren Einblick in ihre strukturellen Eigenschaften geben.



**Abbildung 2.3** Ausschnitt aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der Diels-Alder-Produkte (a) **170** und (b) **171** im Vergleich. Die Zuordnung der Signale wurde über 2D-NMR-Experimente ermittelt.

Durch langsames Eindiffundieren von Methanol konnten aus einer Dichlormethan-Lösung geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse der einfach erweiterten Verbindung **170** gewonnen werden. Die farblosen Nadeln kristallisieren als monoklines System in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Während die Elementarzelle aus jeweils vier Substrat- und Dichlormethanmolekülen aufgebaut ist, besteht die asymmetrische Einheit aus jeweils einem Molekül. Abbildung 2.4a zeigt die Lösung der Struktur und lässt eine starke Verzerrung des aromatischen Systems erkennen. Innerhalb der konjugierten  $\pi$ -Fläche haben die rot gekennzeichneten Ebenen, die repräsentativ für die 6-gliedrigen Ringe stehen, einen Winkel von  $28.6^\circ$  zueinander. Weiter ist ein Torsionswinkel im Cyclus der Triptycen- und Pyren-verbrückenden Phenyleneinheit von bis zu  $16.5^\circ$  messbar. Der maximale Torsionswinkel von  $29.3^\circ$  schließt die Pyren- mit der Phenyleneinheit bis zur Phenylsubstituierten Position ein.

Abbildung 2.4b zeigt das quantenchemisch berechnete MMFF-Modell<sup>[179]</sup> (Engl.: Molecular Mechanics Force Field, Dt.: Molekulare Mechanik - Kraftfeld) der Verbindung **171**, die eine zu **170** vergleichbare Verzerrung ihrer  $\pi$ -Fläche aufzeigt. Die rot gekennzeichneten Ebenen von **171** bilden dabei einen ähnlichen Winkel zueinander von  $28.8^\circ$ . Innerhalb der verbrückenden Phenyleneinheit ist in der Berechnung ein um  $7^\circ$  größerer Torsionswinkel von  $23.8^\circ$  zu erkennen, wobei der äußere Torsionswinkel bis zum Phenylsubstituenten um  $7.5^\circ$  kleiner ist.



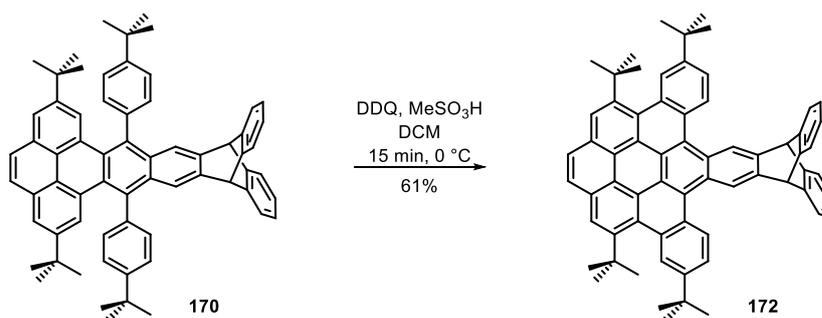
**Abbildung 2.4** (a) Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **170** und (b) geometrieoptimiertes Modell von **171** durch MMFF-Methoden als Stabmodell. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle verzichtet.

Während die im Festkörper ungleich ausgerichteten Phenylsubstituenten der Verbindung **170** durch schnelle Isomerisierung in Lösung äquivalent vorliegen, zeigt die zweifach erweiterte Verbindung **171** in  $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten sowohl bei Raumtemperatur und als auch bei  $50^\circ\text{C}$  magnetisch nicht-äquivalente Phenylprotonen. Basierend auf dem geometrieoptimierten Modell liegen somit erste Hinweise vor, dass die gezeigte Konformation von **171** bei den genannten Bedingungen auch in Lösung stabil ist und keiner Isomerisierung unterliegt. Anhand der durchgeführten Experimente ist jedoch keine definitive Aussage bzgl. der Beobachtungen zu treffen.

## 2.2.3 Triptyczen-endständiges Dibenzocoronon

### 2.2.3.1 Synthese eines Triptyczen-endständigen Dibenzocoronons

Zur Erweiterung des konjugierten Systems von **170** sollte die Verbindung oxidativ cyclodehydriert werden. Die Reaktion erfolgt unter der Verwendung von DDQ als Oxidationsmittel (Schema 2.8). Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten bei 0 °C wird die säurekatalysierte Reaktion beendet und säulenchromatographisch aufgereinigt. Der resultierende gelbe Feststoff wurde einer massenspektrometrischen MALDI-TOF-Analyse (MALDI: Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung, TOF: Engl.: time of flight, Dt.: Flugzeitanalyse) unterzogen. Hierbei zeigte sich ein Signal bei  $m/z = 850.452$ , was dem Molekül-Ion von **172** entspricht. Das Bindungsmotiv konnte neben strukturaufklärenden Analysen wie 1D- und 2D-NMR-Experimenten, eindeutig über Einkristallstrukturanalysen bestätigt werden. **172** wird nach Aufreinigung in 61% Ausbeute erhalten. Für Verbindung **171** wurden keine Bedingungen gefunden, sie zum Analogon von **172** umzusetzen.

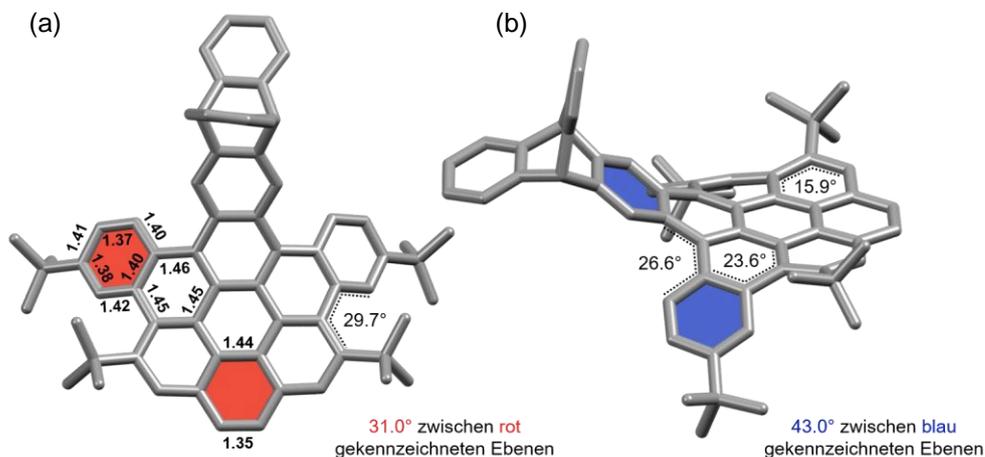


**Schema 2.8** Oxidative Cyclodehydrierungsreaktion zum Triptyczen-endständigen Dibenzocoronenderivat **172**.

Für eine Röntgenstrukturanalyse konnten orangene Einkristalle des Triptycendibenzocoronon **172** in geeigneter Qualität aus einer Dichlormethan-Lösung durch langsames Eindiffundieren von Methanol gewonnen werden. Wie bereits in der Festkörperstruktur des Edukts beobachtet, kristallisiert **172** in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Ein Molekül bildet die asymmetrische Einheit, die in Abbildung 2.5 aus zwei Perspektiven dargestellt ist.

Die Bindungslängenanalyse der Struktur zeigt für die Cyclen, denen bereits zeichnerisch in Schema 2.8 Clar-Sextette zugeordnet wurden, benzoide Ringe mit mittleren C-C-Abständen von  $d = 1.41 \text{ \AA}$ . Nicht-benzoide Bindungen in einem gewöhnlichen Längenbereich von  $d \approx 1.45 \text{ \AA}$  verknüpfen diese 6-gliedrigen Ringe, wie beispielhaft anhand von drei Bindungen in Abbildung 2.5a dargestellt ist. Weiterhin lässt sich die K-Region des Pyrengerüsts als Bindung mit olefinischem Charakter mit einer Länge von  $d = 1.35 \text{ \AA}$  identifizieren. Die starke Verzerrung aus der Planarität des  $\pi$ -Systems ist unter anderem dem Winkel der rot gekennzeichneten Flächen von  $31^\circ$

zueinander zu entnehmen. Ein Winkel von  $43^\circ$  wird zwischen den blau gekennzeichneten Flächen der benzoiden Einheiten des konjugierten Systems in Abbildung 2.5b beobachtet, zugleich resultierend durch die inhärenten Küsten-Regionen und die äußeren *tert*-Butylgruppen. Die Bindungen entlang der Küsten-Regionen weisen dadurch maximale Torsionswinkel von  $26.6^\circ$  auf.



**Abbildung 2.5** Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **172** als Stabmodell. (a) Sicht von oben auf das  $\pi$ -System. (b) Die seitliche Ansicht bildet die starke Verzerrung aus der Planarität ab. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle verzichtet.

Als Folge sind die mittleren *tert*-Butylsubstituenten in entgegengesetzter Richtung zur Triptyceneinheit ausgerichtet. Zudem erfahren die benzoiden 6-gliedrigen Ringe der Pyrenuntereinheit eine intrinsische Torsion von  $15.9^\circ$  (Abbildung 2.5b). Dadurch sind die *tert*-Butylsubstituenten aus der Pyrenebene herausgerichtet, sodass eine Torsion der hier beginnenden Bucht-Region von  $29.7^\circ$  festgestellt werden kann (Abbildung 2.5a). Die Verzerrung der Verbindung im Festkörper in Kombination mit den sterisch anspruchsvollen Küsten-Regionen eröffnet Fragen über die Stabilität der im Festkörper beobachteten Konformation in Lösung.

### 2.2.3.2 Temperaturabhängige NMR-Experimente

Die Messfrequenz der Kernresonanz in NMR-Experimenten ist abhängig von der Stärke des Magnetfeldes im verwendeten NMR-Gerät. Aktuelle  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente werden üblicherweise bei Frequenzen zwischen 100-600 MHz durchgeführt, was einer Frequenz von ca.  $f = 10^8 \text{ s}^{-1}$  entspricht. In diesem Frequenzbereich finden unter anderem Rotationsbewegungen und Konformationsänderungen statt.<sup>[180]</sup> Neben intramolekularen Prozessen können auch intermolekulare Prozesse studiert werden. Als bekanntes Beispiel gelten acide Protonen, die im Spektrum oft als verbreiterte Signale erscheinen, was stets ein Hinweis auf das Vorliegen eines atomaren Austauschs innerhalb der entsprechenden Zeitskala ist. Solche Vorgänge finden molekülspezifisch mit einer Geschwindigkeitskonstanten statt, die energieabhängig und folglich während des Experiments abhängig von der Messtemperatur ist. Werden nun bei unterschiedlichen

Temperaturen  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente durchgeführt, kann ein Prozess verlangsamt oder beschleunigt und dadurch analysiert werden. Von der Koaleszenztemperatur  $T_C$ , bei der die Messfrequenz gleich der Geschwindigkeitskonstanten eines Prozesses ist, lassen sich thermodynamische Rückschlüsse treffen.  $T_C$  wird erreicht, wenn die Temperatur in NMR-Experimenten von niedrigen Temperaturen ausgehend pro Messung sukzessive erhöht wird, sodass zunächst eine Aufspaltung in verbreiterte Signale erfolgt, welche anschließend in der Basislinie vollständig verschwinden. An diesem Punkt ist die dem System bereitgestellte Energie so groß, dass während einer Messung der Protonen ein Austauschprozess oder eine Konformationsänderung erfolgt. Wird die Temperatur weiter erhöht, erscheinen diese Signale ohne Aufspaltungsmuster und magnetisch nicht unterscheidbar wieder im Spektrum.<sup>[181]</sup> Wird der Temperaturgradient umgekehrt ist es genauso möglich  $T_C$  zu bestimmen.

Die Umwandlungsenergie oder benötigte Energie, um molekulare Barrieren zu überwinden ( $\Delta G^\ddagger$ ) kann nach dem Van't Hoff isotherm (Gleichung 1.1) über die Temperatur  $T$  und die Gleichgewichtskonstante  $K^\ddagger$  bestimmt werden.

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (1.1)$$

Durch Anwendung der Eyring-Theorie (Theorie des Übergangszustands) wird die Gleichgewichtskonstante  $K^\ddagger$  über die Koaleszenztemperatur  $T_C$ , die Boltzmann-Konstante  $k_B$ , das Planck'sche Wirkumsquantum  $h$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k_C$  bei  $T_C$  errechnet.<sup>[182]</sup>

$$k_C = \frac{k_B \cdot T_C}{h} \cdot K^\ddagger \quad (1.2)$$

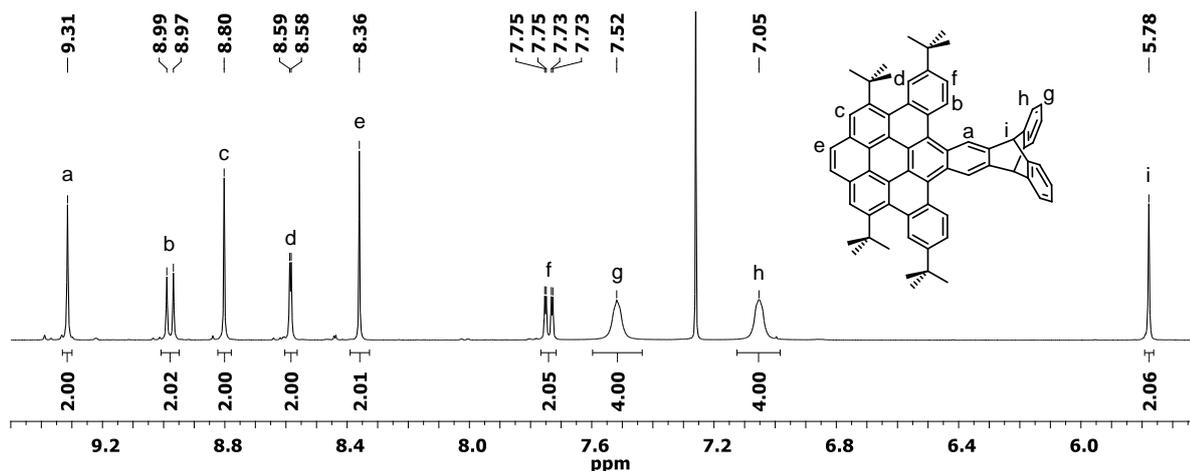
Die Geschwindigkeitskonstante  $k_C$  wird dabei aus der Differenz der Signalaufspaltung  $\Delta\nu$  bei Temperaturen, sodass die entsprechenden Signale eine Aufspaltung aufzeigen, aus dem NMR-Spektrum in Hertz entnommen.

$$k_C = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \cdot \Delta\nu \quad \text{wenn} \quad \frac{\Delta\nu}{J(\text{AX})} \gg 10 \quad (1.3)$$

Ist die Differenz der Signalaufspaltung  $\Delta\nu$  bei weiterer Feinaufspaltung der Signale geteilt durch deren Kopplungskonstanten  $J(\text{AX})$  deutlich größer als zehn, kann auf die Betrachtung der Feinaufspaltung in der Rechnung verzichtet werden, da der Einfluss auf die Umwandlungsenergien vernachlässigbar klein wird.<sup>[181]</sup>

Das Triptycen-anellierte Dibenzocoronenderivat **172** wurde über  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente analysiert. Eine Zuordnung aller Signale erfolgte über 2D-NMR-Experimente. Ein Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Neben den zugeordneten Signalen sind in dem Spektrum zwei breite Signale zu erkennen ( $\text{H}^g$ :  $\delta = 7.52$  ppm,

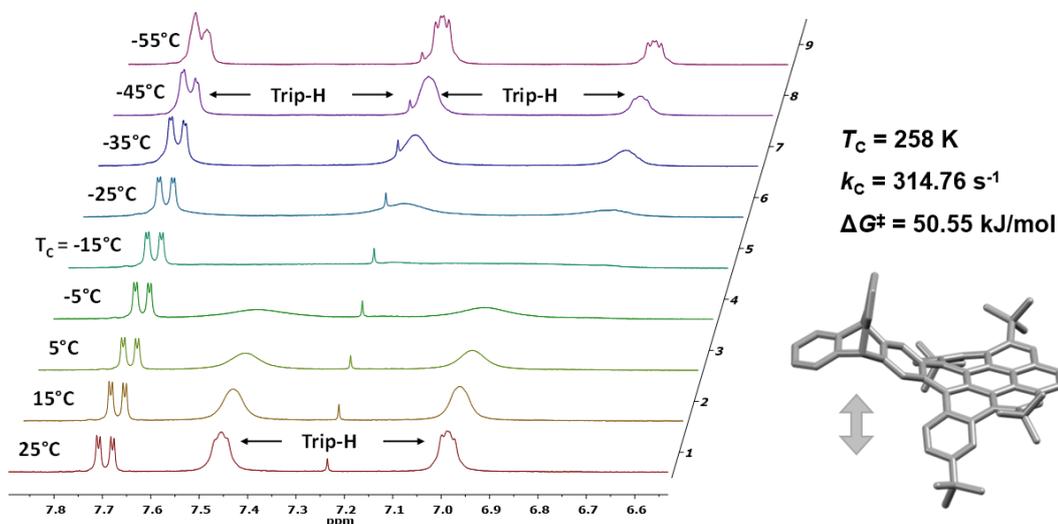
$H^h$ :  $\delta = 7.05$  ppm), die den Protonen der Triptycenarme zugeordnet werden können. Typischerweise lässt sich aufgrund der  $^3J$ - bzw.  $^4J$ -Kopplung der Protonen  $H^g$  und  $H^h$  eine Feinaufspaltung dieser Protonen zu Dubletts von Dubletts beobachten. Das Ausbleiben dieser Aufspaltung sowie die Topologie der Struktur im Festkörper, lassen eine Dynamik des Moleküls in Lösung vermuten, die bei Raumtemperatur im Rahmen der Zeitskala einer  $^1H$ -NMR-Messung liegt. Der ablaufende Prozess könnte auf eine Aufwärts- und Abwärtsbewegung der Triptyceneinheit zurückzuführen sein, deren energetische Barrieren durch die Küsten-Regionen geprägt werden.



**Abbildung 2.6** Ausschnitt des  $^1H$ -NMR-Spektrums (400 MHz,  $CDCl_3$ ) von **172** bei Raumtemperatur.

Somit wurden temperaturabhängige  $^1H$ -NMR-Experimente zur Untersuchung des intramolekularen Prozess durchgeführt. Um eine etwaige Konformationsänderung einzufrieren, wurden  $^1H$ -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen ( $\Delta T = 10$  °C) aufgenommen, beginnend bei  $T = 25$  °C (Abbildung 2.7). Aufgrund des Temperaturbereichs von  $T = 25$  °C bis  $T = -55$  °C wurden die Experimente in deuteriertem Dichlormethan (Smp. =  $-97$  °C) anstatt in  $CDCl_3$  (Smp. =  $-63$  °C) durchgeführt. Ausschnitte der Spektren aus der Experimentreihe sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass die Halbwertsbreiten bei Veränderungen hin zu kälteren Temperaturen der Triptycenprotonensignale größer werden, bis sie bei  $T = -15$  °C in der Basislinie vollständig verschwinden. Bei dieser Temperatur ist die Energie erreicht, bei der pro Aufnahme eines  $^1H$ -NMR-Spektrums eine Konformationsumwandlung stattfindet, sodass sich während einer Messung die magnetische Umgebung der Protonen konstant verändert und im Mittel zu stark verbreiterten Signalen führt. Demnach beträgt die Koaleszenztemperatur für **172**  $T_C = -15$  °C (Abbildung 2.7). Mittels  $T_C$  und unter Verwendung der Formeln 1.1-1.3 lässt sich eine Umwandlungsenergie von  $\Delta G^\ddagger = 50.55$  kJ/mol mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $k_C = 314.86$  s $^{-1}$  berechnen. Wird die Koaleszenztemperatur unterschritten, ist eine weitere Aufspaltung der Triptycenprotonensignale zu erkennen. Aufgrund des „Einfrierens“ der Konformationen liegen diese Protonen magnetisch unterscheidbar vor und ergeben vier unterschiedliche Signale, von denen sich, wie in den  $^1H$ -NMR-

Spektren zu sehen ist, zwei bei  $T = -55\text{ }^{\circ}\text{C}$  überlagern. Die zuvor gekennzeichneten Protonen  $\text{H}^g$  und  $\text{H}^h$  unterscheiden sich nun von  $\text{H}^g$  und  $\text{H}^h$ , da die Verbindung vermutlich auch in Lösung in einer Konformation vergleichbar zur Festkörperstruktur vorliegt.



**Abbildung 2.7** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **172** aus der temperaturabhängigen Messreihe, beginnend bei Raumtemperatur bis zu  $T = -55\text{ }^{\circ}\text{C}$  und Temperaturdifferenzen von  $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

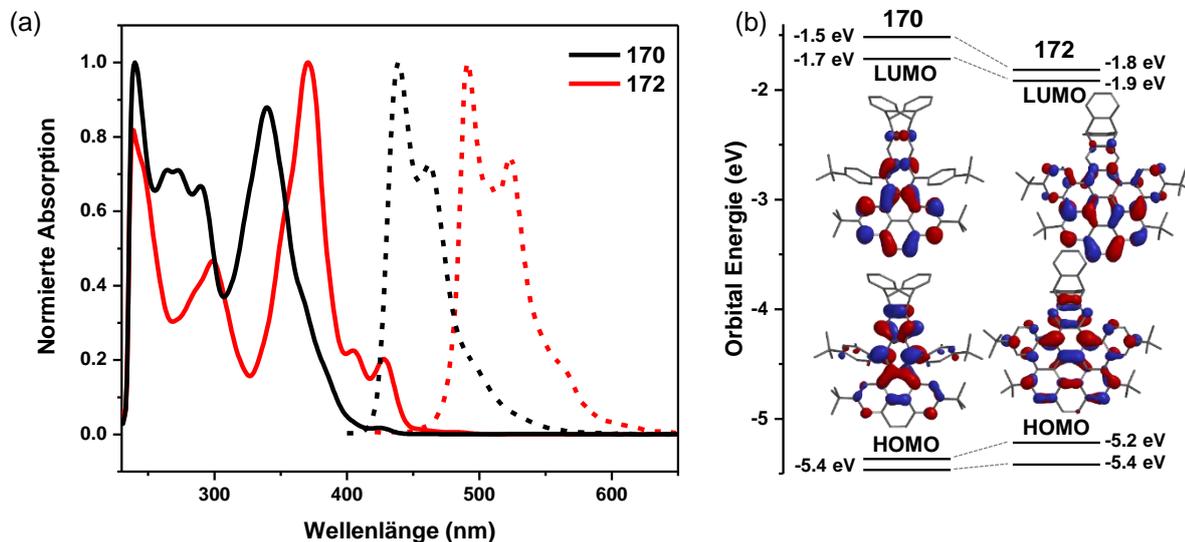
### 2.2.3.3 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften eines konjugierten  $\pi$ -Systems werden durch die Natur des polycyclischen aromatischen Systems, die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen und seine Topologie bestimmt (siehe Abschnitt I 1.1.1). Im Folgenden werden die Eigenschaften des Dibenzocoronenderivats **172** vorgestellt und mit denen des Edukts **170** verglichen.

Abbildung 2.8a zeigt die in Chloroform bei Raumtemperatur aufgenommenen Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der Verbindung **170** (schwarz) und des Dibenzocoronenderivats **172** (rot). Sowohl für die Absorption als auch für die Emission weist **172** im Vergleich zu **170** bathochrom verschobene Spektren auf ( $\Delta\lambda \approx 60\text{ nm}$ ), was auf die erhöhte Anzahl an konjugierten  $\pi$ -Elektronen zurückzuführen ist, da die vormaligen Phenylsubstituenten nun in Konjugation stehen. DFT-Berechnungen (B3LYP/G-311++G\*\*) stützen diese These, da eine begrenzte Ausbreitung der Grenzorbitale zu den Phenylsubstituenten im Edukt (**170**) besteht und nach der Cyclodehydrierung zu **172** eine Verteilung des HOMOs und LUMOs über die gesamte Struktur vorliegt (Abbildung 2.8b). Folglich zeigt das berechnete Energiediagramm der geometrieoptimierten Verbindung **172** eine kleinere Bandlücke mit  $E_g = 3.3\text{ eV}$  als **170** ( $E_g = 3.7\text{ eV}$ ).

Das rotwelligste Absorptionsmaximum findet sich für Verbindung **170** bei  $\lambda_{\text{max}} = 340\text{ nm}$  mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 55880\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und stellt zugleich die zweitintensivste Bande dar. Eine vergleichbare Bande wird für **172** bei  $\lambda_{\text{max}} = 371\text{ nm}$  beobachtet, mit einem

Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 87296 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Diese Bande zeigt im Gegensatz zum Spektrum des Edukts die intensivststärkste Absorption. Zudem absorbiert **172** im Bereich größerer Wellenlängen bei  $\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$  ( $\varepsilon = 17740 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), was auf das vergrößerte  $\pi$ -System zurückzuführen ist.



**Abbildung 2.8** (a) Absorptions- und Emissionsspektrum der Verbindung **170** und der cyclodehydrierten Spezies **172**. Gezeigt sind normierte Spektren, die in Chloroform bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. (b) Energie-Diagramm der geometrieoptimierten Verbindungen mit DFT-Methoden (B3LYP, G-311++G\*\*) und die berechneten Grenzorbitale.

Die Form der Emissionsbanden erscheint für beide Verbindungen identisch. **170** emittiert bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{max}} = 439 \text{ nm}$  mit einem zweiten Maximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 463 \text{ nm}$  (Stokes-Verschiebung:  $\tilde{\nu}_S = 3399 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei der cyclodehydrierten Verbindung **172** sind die Emissionsmaxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 491 \text{ nm}$  bzw.  $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$  zu beobachten, was zu einer Stokes-Verschiebung von  $\tilde{\nu}_S = 2998 \text{ cm}^{-1}$  führt und damit um  $1000 \text{ cm}^{-1}$  kleiner ausfällt als für **170**. Ursache für diese Beobachtung liegt möglicherweise in der Rigidität der Verbindung, sodass der angeregte Zustand für **172** sich vom Grundzustand weniger unterscheidet als für **170**.

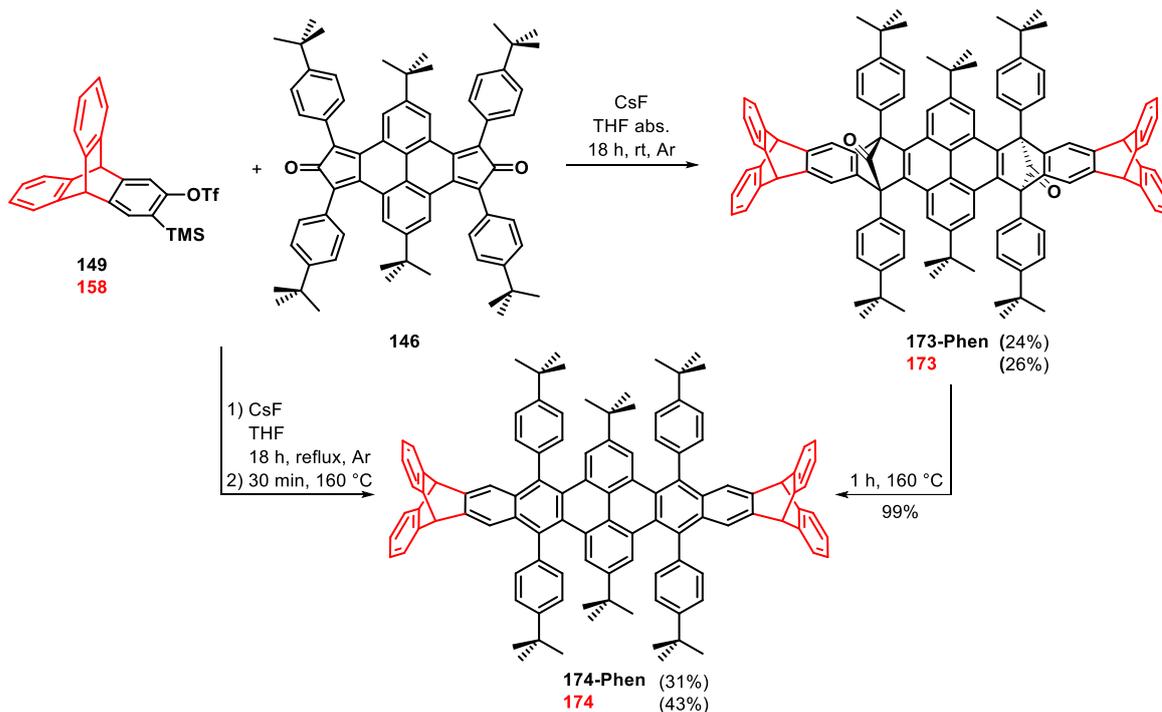
## 2.2.4 Triptycen-endständiges Hexabenzoovalen

### 2.2.4.1 Diels-Alder-Reaktionen des Bis-Cyclopentadienons

Auf der Grundlage der Synthesen der zuvor beschriebenen Verbindungen wird das anfangs beschriebene Grundgerüst von **136** aufgebaut. Dafür wird der eingeführte Triptycenaninvorläufer **158** mit dem Bis-Cyclopentadienon **146** umgesetzt. Die hohe Reaktivität des Arins ermöglicht dabei eine Reaktion bei niedrigen Temperaturen und erhöht somit die Wahrscheinlichkeit ein Diels-Alder-Addukt mit verbrückenden Carbonylfunktionen zu isolieren.

Das Dien **146** in Reaktion mit den Arinverbindungen **149** bzw. **158** in Tetrahydrofuran unter der Verwendung von Caesiumfluorid führt nach 18 Stunden bei Raumtemperatur und

anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung in 26% Ausbeute zu dem Triptycenenständigigen Diels-Alder-Addukt **173** bzw. in 24% Ausbeute zu dem Phenylen-endständige Addukt **173-Phen** (Schema 2.9). Während die Molekül-Ionen nicht über MS-Analysen detektiert werden konnten, da auch bei milderem Ionisierungsmethoden wie MALDI eine vollständige Decarbonylierung beobachtet wurde ( $\Delta m/z = 56$ ), konnten die Carbonylgruppen der Addukte über  $^{13}\text{C}$ -NMR- ( $\delta = 194.0$  bzw.  $195.1$  ppm) und IR-Experimente (jeweils:  $\tilde{\nu} = 1605\text{ cm}^{-1}$ ) nachgewiesen werden.

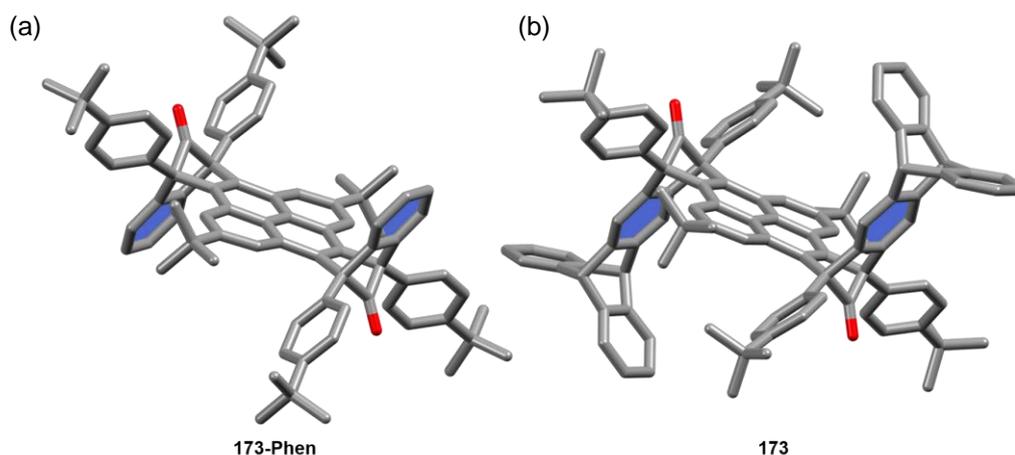


**Schema 2.9** Diels-Alder-Reaktionen des Arinvorläufers **149** und des Triptycenenarinvorläufers **158** mit dem Bis-Cyclopentadienonderivat **146** bei unterschiedlichen Bedingungen (Triptycenenrest in Rot dargestellt).

Thermogravimetrische Untersuchungen der Addukte konnten durch einen prozentualen Massenverlust von 4% bzw. 5% zeigen, dass für beide Diels-Alder-Addukte ab einer Temperatur von 100 °C eine Decarbonylierung stattfindet, die bei einem Temperaturgradienten von 5 °C/min bis 142 °C vollendet ist. Die NMR-Analyse des entstandenen Feststoffs zeigt eine quantitative Umwandlung zu den gewünschten Diels-Alder-Produkten **174** und **174-Phen**. Eine direkte Umsetzung der Arinverbindungen und des Cyclopentadienonderivats zu **174** erfolgt über eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und eine anschließende thermische Behandlung des Rohprodukts über 30 Minuten am Kugelrohrföfen bei 150 °C im Vakuum. **174** kann dadurch in 43% und das Phenylen Analogon **174-Phen** in 31% Ausbeute isoliert werden (Schema 2.9). Für beide Verbindungen wurden mittels MS-Experimenten Signale beobachtet, die ihren Molekül-Ionen zuzuordnen sind ( $m/z = 1394.7620$  bzw.  $1042.645$ )

### 2.2.4.2 Konformationsanalyse der Diels-Alder-Addukte

Formtreue Verbindungen werden insbesondere zur Darstellung von Käfigverbindungen<sup>[183]</sup> oder Makrocyclen<sup>[184]</sup> verwendet und stellen deshalb attraktive Synthesziele dar. Die Diels-Alder-Addukte **173** und **173-Phen** bilden durch ihre CO-verbrückten  $sp^3$ -Kohlenstoffatome formtreue Strukturen. Die Analyse der Substanzen via NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse wurde dazu genutzt, um eine *syn/anti*-Selektivität der Reaktion zu untersuchen. Sowohl  $^1\text{H}$ -NMR- als auch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente haben nur einen Signalsatz mit der zu erwartenden Anzahl an Signalen eines Isomers ergeben. Spätestens in der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analyse mit seinem größeren Verschiebungsbereich von  $\delta = 0$  bis 230 ppm, wodurch kleinste magnetische Umgebungsunterschiede zu einer anderen Resonanzfrequenz führen, sollten die zwei Isomere unterschieden werden können. Eine mögliche Überlagerung von Signalen konnte unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel, wie THF-*d*8 und deuteriertes Tetrachlorethan, nicht aufgedeckt werden, was auf eine spezifische Bildung einer *syn*- oder *anti*-Spezies schließen lässt. Zur Aufklärung wurden für beide Verbindungen Kristalle geeigneter Qualität mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Lösungen der Strukturen sind Abbildung 2.9 dargestellt.



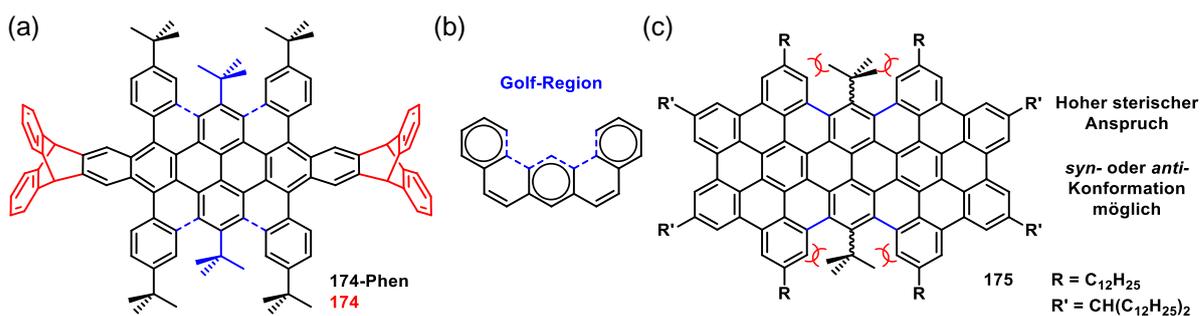
**Abbildung 2.9** Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen (a) **173-Phen** und (b) **173** als Stabmodelle. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle verzichtet. Periplanare Ebenen sind blau markiert.

Die farblosen Kristalle konnten aus einer Dichlormethan-Lösung durch langsame Diffusion von Methanol erhalten werden. Sie kristallisieren in einem monoklinen Kristallsystem und besitzen ein Inversionszentrum. Während die Phenylen-endständige Struktur in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle gemessen wurde, kristallisiert das Triptycenen-endständige Analogon in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Aufgrund des Inversionszentrums sind die blau eingefärbten Ebenen der Triptycenen-/Phenyleneinheiten periplanar (Abbildung 2.9). Gleichzeitig zeigen die Carbonylgruppen in entgegengesetzte Richtungen mit einem Winkel von  $180^\circ$  zueinander. Dadurch können die *anti*-Isomere beider Diels-Alder-Addukte

eindeutig identifiziert werden. Obwohl die Kristallisation nicht in quantitativen Mengen erfolgte, liefern die NMR-Daten Hinweise auf die selektive Bildung der *anti*-Isomere. Da auch semiempirische Berechnungen (PM3, Parametric Model 3)<sup>[185]</sup> geometrieoptimierter Strukturen (MMFF) anhand der Standardbildungsenthalpien nur minimale Unterschiede zwischen den Konformationen ergeben ( $\Delta H_f \approx 1$  kJ/mol), kann zur Selektivität bzw. zur Ursache dieser keine zweifelsfreie Aussage getroffen werden.

### 2.2.4.3 Konformationsanalyse der aromatisierten Diels-Alder-Produkte

Das dargestellte Grundgerüst sollte in einem letzten Reaktionsschritt über oxidative Cyclodehydrierung zur Zielverbindung **136** umgesetzt werden. In Abbildung 2.10 sind die Edukte der Reaktion **174** bzw. **174-Phen** gezeigt, mit den sinnvoll erscheinenden Cyclisierungspositionen, basierend auf den Beobachtungen des kleineren Analogons **172** (blau gestrichelt). Neben den resultierenden Küsten-Regionen an den Schnittstellen zur Triptycyl- bzw. Phenyleneinheit besteht inmitten der Verbindungen **136-Phen** und **136** ein weitaus größerer sterischer Anspruch, der für unterschiedliche Isomere der Zielverbindungen sorgen kann. Die blau hervorgehobenen *tert*-Butylgruppen in den sogenannten Golf-Regionen (Engl.: gulf-region)<sup>6</sup> können sich hierbei in *syn*- oder in *anti*-Stellung zueinander ausrichten (Abbildung 2.10).<sup>[186]</sup> Dieses Bindungsmotiv konnte bereits von Müllen und Mitarbeitern in Form von **175** dargestellt werden (Abbildung 2.10c). Basierend auf theoretischen Berechnungen haben sie gezeigt, dass eine Isomerisierung der Konformere nicht ohne Bindungsbruch erfolgen kann. Durch Detektion von nur einem Signalsatz in der durchgeführten <sup>1</sup>H-NMR-Analyse wurde auf die selektive Bildung eines Isomers geschlossen. Jedoch konnte keine Aussage über die Konformation des Moleküls getroffen werden.<sup>[187]</sup>

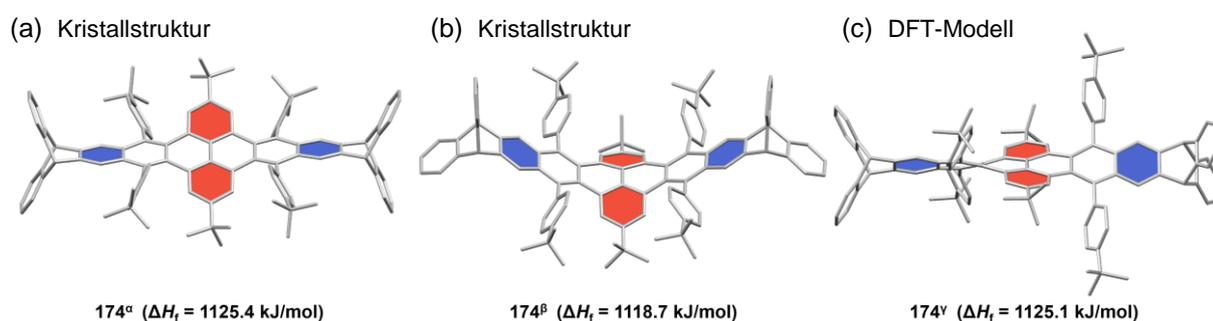


**Abbildung 2.10** Schematische Darstellung (a) der möglichen Cyclisierungspositionen unter oxidativen Bedingungen, (b) der Golf-Region und (c) des sterischen Anspruchs um die zentrierten *tert*-Butylsubstituenten.

Für die Reaktion zu dem erweiterten  $\pi$ -System ist die Vorausrichtung der reaktiven Positionen ein entscheidender Faktor hinsichtlich der Bildung möglicher Isomere. Für eine Konformationsanalyse von **136** wurden zuerst die Festkörperstrukturen betrachtet. Aus einer

<sup>6</sup>Bezeichnung der „gulf-region“, wurde zu einem späteren Zeitpunkt der „bay-, cove- und fjord-region“ Nomenklatur hinzugefügt.

Chloroform-Lösung wurden durch langsames Eindiffundieren von Methanol zwei unterschiedliche Kristallstrukturen erhalten, bei denen es sich um Chloroform-Clathrate von **174<sup>a</sup>** (Abbildung 2.11a) und **174<sup>b</sup>** handelt (Abbildung 2.11b). Nach Überschichten der Chloroform-Lösung mit Methanol konnten bereits nach 30 Minuten feine farblose Nadeln beobachtet werden, die sich als **174<sup>b</sup>** herausstellten. **174<sup>b</sup>** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Substrat- und fünf Chloroform-Molekülen. **174<sup>b</sup>** liegt in einer „U-Form“ vor, wodurch die blau markierten Triptycenenflächen in einem Winkel von  $52^\circ$  zueinander ausgerichtet werden. Diese Konformation zwingt das Pyrengerüst aus seiner Planarität, sodass die rot markierten Flächen einen Winkel von  $49^\circ$  ausbilden (Abbildung 2.11b). Einkristalle des Polymorphs **174<sup>a</sup>** konnten aus demselben Kristallisationsansatz isoliert werden, formten sich jedoch erst nach mehreren Tagen als gelbe Polyeder. Sie kristallisieren als triklines Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Substrat- und drei Chloroform-Molekülen. **174<sup>a</sup>** weist periplanare Triptyceneeinheiten auf, was durch die blau markierten Flächen verdeutlicht wird. Als gleichermaßen periplanar werden die rot markierten Flächen der Pyrenuntereinheit beobachtet, die somit eine Fläche bilden, die um  $33^\circ$  aus der Triptycenebene gedreht ist (Abbildung 2.11a).



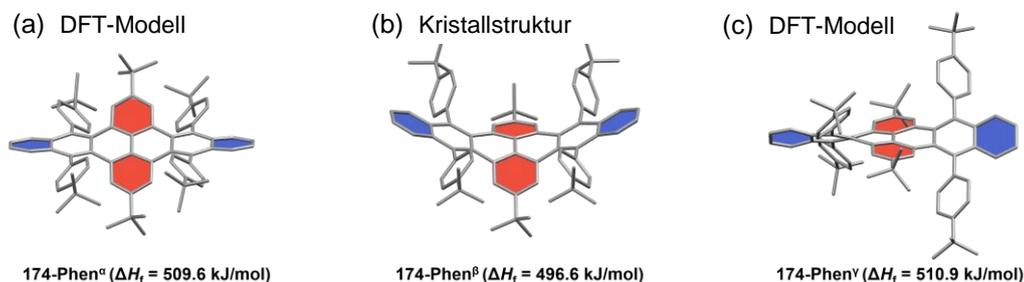
**Abbildung 2.11** Kristallstrukturen der Konformere (a) **174<sup>a</sup>** und (b) **174<sup>b</sup>** als Stabmodelle. (c) Geometrieoptimiertes Modell der dritten Konformation **174<sup>y</sup>** über DFT-Methoden (B3LYP, G-311G\*). Angegebene Standardbildungsenthalpien ( $\Delta H_f$ ) wurden über die semi-empirische Methode (PM3) ausgehend von geometrieoptimierten DFT-Modellen berechnet. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle verzichtet.

Zur näheren Beschreibung der unterschiedlichen Konformere wurden Geometrieoptimierungen über DFT-Methoden (B3LYP, G-311G\*) durchgeführt. Neben **174<sup>a</sup>** und **174<sup>b</sup>** konnte zudem ein weiteres energetisches Minimum für die Konformation **174<sup>y</sup>** berechnet werden. **174<sup>y</sup>** liegt als helicale Struktur mit einer Verdrehung von  $78^\circ$  (blau markierte Flächen) vor und ist in Abbildung 2.11c gezeigt. Ein Vergleich der über semi-empirische Methoden (PM3) berechneten Standardbildungsenthalpien zeigt, dass das U-geformte Isomer **174<sup>b</sup>** ( $\Delta H_f = 1118.7$  kJ/mol) eine um 6-7 kJ/mol energetisch favorisierte Konformation gegenüber **174<sup>a</sup>** und **174<sup>y</sup>** ( $\Delta H_f \approx 1125$  kJ/mol)

aufweist. Eine mögliche Erklärung für das im Festkörper dennoch beobachtete Konformer **174<sup>a</sup>** stellt die günstigeren Packungsenergie (-763.3 kJ/mol) im Vergleich zu **174<sup>β</sup>** (-735.4 kJ/mol) dar.

Mit den gleichen Methoden wurden auch die Phenylen-endständigen Verbindungen geometrieoptimiert und Standardbildungsenthalpien berechnet. Hierbei wurden energetische Minima für identische Konformation gefunden, die auch den Trend der berechneten Energien der Triptycenenaloga widerspiegeln (Abbildung 2.12). Die Werte von **174-Phen<sup>a</sup>** und **174-Phen<sup>γ</sup>** zeigen hier sogar um 13-14 kJ/mol ungünstigere Energien gegenüber der in U-Konformation vorliegenden Struktur **174-Phen<sup>β</sup>**. Eine mögliche Folge daraus ist, dass nur für **174-Phen<sup>β</sup>** geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten. Durch langsames Eindiffundieren von Methanol kristallisiert die Verbindung aus einer Chloroform-Lösung in einem orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma* und zeigt vier Moleküle in der Elementarzelle, wobei eines die asymmetrische Einheit darstellt (Abbildung 2.12b).

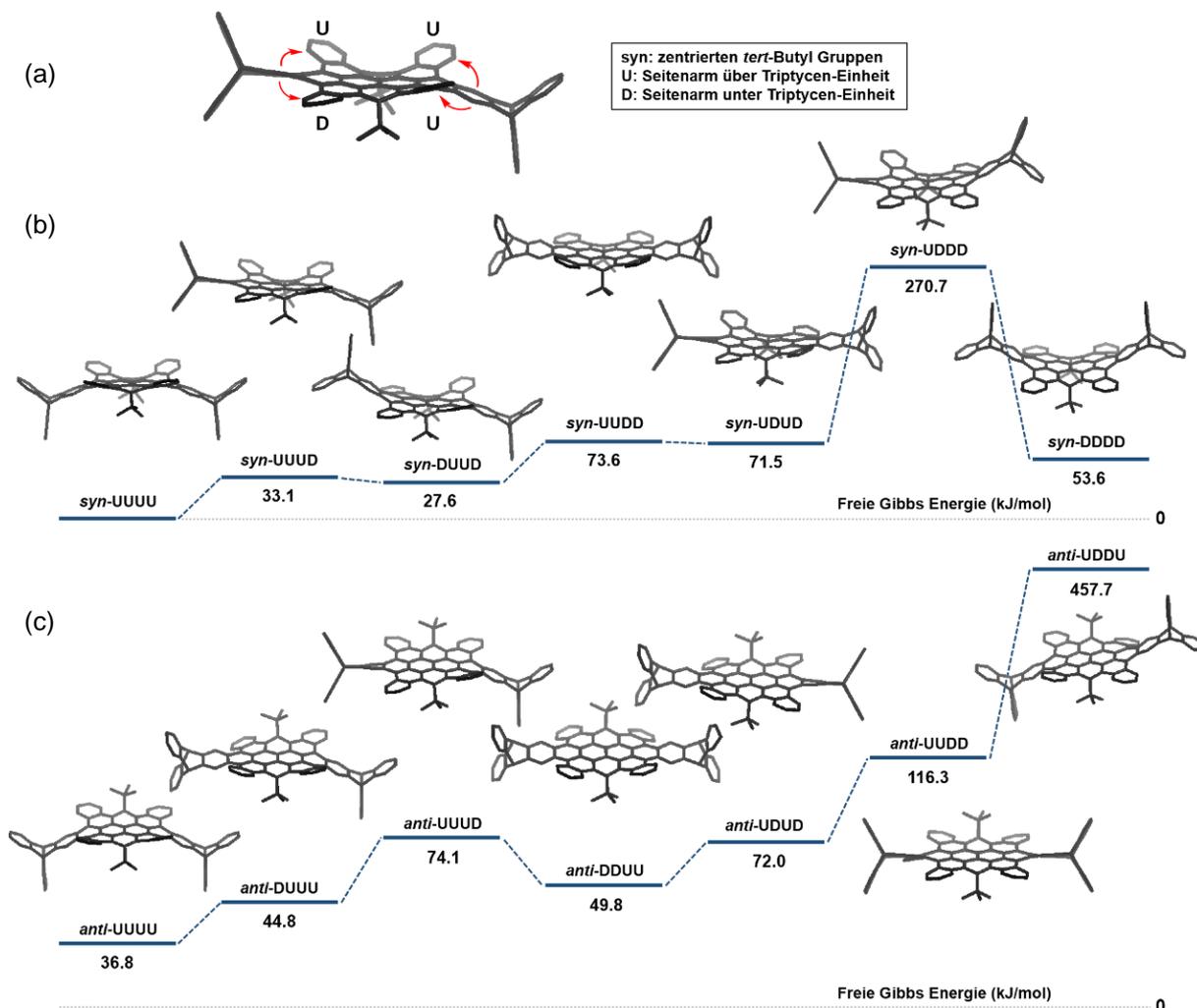
Die Analysen haben gezeigt, dass die „U-Form“ für sowohl **174<sup>β</sup>** als auch **174<sup>β</sup>-Phen** die energetisch günstigste Konformation darstellt. Die erzielten Ergebnisse sprechen für eine bevorzugte *syn*-Konformation eines cyclodehydrierten Produkts **136**, da die  $\beta$ -Konformere sie bereits andeuten. Um weitere Indizien für eine favorisierte Konformation der Zielverbindung zu erhalten, wurden theoretische Berechnung aller möglichen Isomere der Triptycenen-endständigen Zielverbindung durchgeführt (Abbildung 2.13).



**Abbildung 2.12** Geometrieoptimierte Modelle von den Konformationen (a) **174<sup>a</sup>-Phen** und (c) **174<sup>γ</sup>-Phen** über DFT-Methoden (B3LYP, G-311G\*) berechnet. (b) Kristallstruktur von **174<sup>β</sup>-Phen** als Stabmodell. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle verzichtet. Angegebene Standardbildungsenthalpien ( $\Delta H_f$ ) wurden über die semiempirische Methode (PM3) ausgehend von geometrieoptimierten DFT-Modellen (B3LYP, G-311G\*) berechnet.

Durch die hohe Anzahl der sterisch anspruchsvollen Regionen (4x Küsten-Region, 2x Golf-Region) sind 14 unterschiedliche Konformere denkbar (Abbildung 2.13). Innerhalb der Golf-Regionen besteht die Möglichkeit einer *syn*- oder *anti*-Ausrichtung der *tert*-Butylsubstituenten zueinander, sodass die Isomere in zwei Gruppen unterteilt wurden (Abbildung 2.13b/c). Die Konformere werden zusätzlich über die Orientierung der Küsten-Regionseitenarme bzgl. der Triptyceneinheit als D (D für Down, Dt.: tief) für unterhalb oder U (U für Up, Dt.: hoch) für oberhalb beschrieben, mit der vorderen *tert*-Butylgruppe als Bezugspunkt (Abbildung 2.13a). Zur

Darstellung der Konformere wurden unter Verwendung von MMFF-Methoden Energieminimierungen durchgeführt und anhand der erhaltenen Gibbs-Energie relativ zum energetisch günstigsten Konformer (*syn*-UUUU) aufgetragen (Abbildung 2.13b).



**Abbildung 2.13** Nach MMFF-Methode geometrieoptimierte Konformere der Zielverbindung **136**. (a) Schematische Darstellung der Benennung der Konformere. *syn/anti*-Nomenklatur resultiert aus der Lage der zentrierten *tert*-Butylgruppen zueinander. D beschreibt die Lage des konjugierten Systems als zwischen der Triptyceneinheit und der vorderen *tert*-Butyl Gruppe, U als oberhalb der Triptyceneinheit. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Darstellung der übrigen *tert*-Butylsubstituenten verzichtet. (b) Sieben mögliche *syn*-Konformere und (c) Sieben mögliche *anti*-Konformere. Die Energien sind relativ zum energetisch günstigsten Konformer *syn*-UUUU in kJ/mol angegeben und stellen die freie Gibbs Energie dar.

Das *syn*-UUUU Konformer entspricht einer U-Konformation, die der des Edukts ähnelt. Befindet sich bei *syn*-Ausrichtung der zentralen *tert*-Butylsubstituenten die Triptyceneinheit über einem Seitenarm des konjugierten Systems, wie bei *syn*-UUUD, erhöht sich die freie Enthalpie des Systems um  $\Delta G = 33.1$  kJ/mol (Abbildung 2.13b). Mit *syn*-DUUD ( $\Delta G = 27.6$  kJ/mol) wird ein zweites Isomer im selben Energiebereich berechnet, beide sind gegenüber *syn*-UUUU benachteiligt. Für Konformationen, die zwei oder mehr Seitenarme in D-Stellung zum Triptycenen aufweisen,

werden weitaus ungünstigere Energien von  $\Delta G = 53.6-270.7$  kJ/mol berechnet (Abbildung 2.13b), die die erheblichen Unterschiede zu *syn*-UUUU verdeutlichen.

Im Vergleich zur *syn*-Gruppe sind die *anti*-Konformationen im Vergleich benachteiligt. Mit  $\Delta G = 36.8$  kJ/mol stellt *anti*-UUUU relativ zu *syn*-UUUU die günstigste Konformation dar. Mit jeder weiteren D-Stellung eines Seitenarms bzgl. der Triptyceneinheit erhöht sich die freie Enthalpie, sodass sie maximal für *anti*-UDDU mit  $\Delta G = 457.1$  kJ/mol berechnet wird (Abbildung 2.13c).

Die energieärmste berechnete Konformation *syn*-UUUU des möglichen Produkts **136** und die aus der Festkörperstruktur energetisch günstigste „U-Form“ von **174<sup>B</sup>** deuten darauf hin, dass die *syn*-Ausrichtung der zentrierten *tert*-Butylgruppen bereits in der Vorstufe bevorzugt wird und somit auch zu dieser Form im Produkt führt. Findet eine spezifische Umsetzung statt, zeigen die Rechnungen, dass anschließend mit dem *syn*-UUUU Isomer zu rechnen ist.

#### 2.2.4.4 Oxidative Cyclodehydrierung – Synthese des Hexabenzoovalens

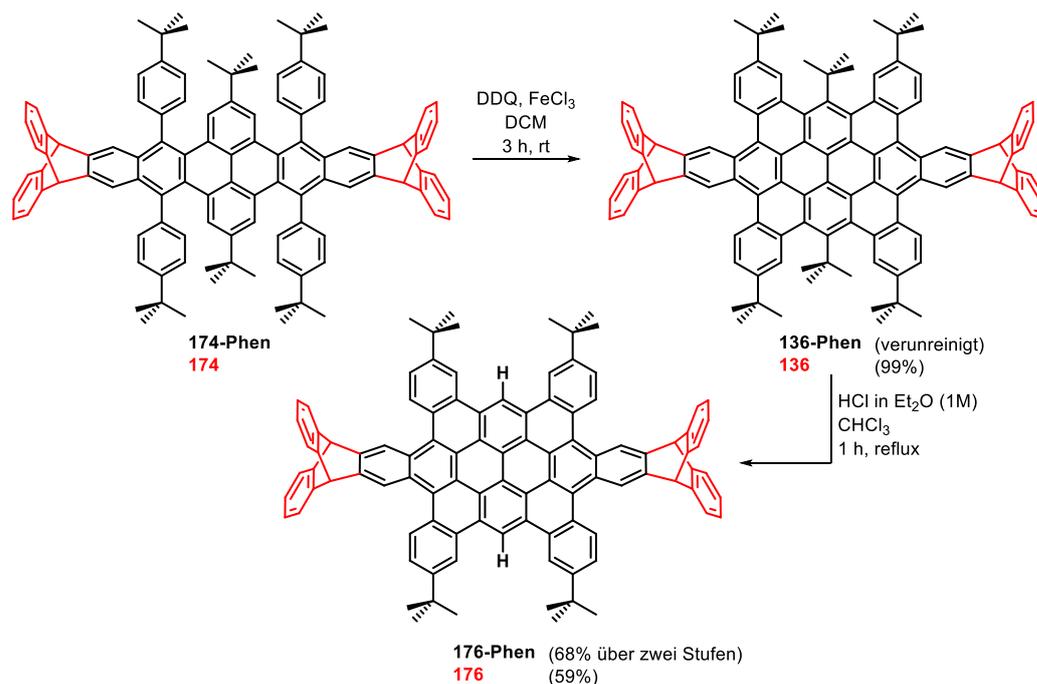
In ersten Reaktionen wurden säurekatalysierte Oxidationsmethoden getestet, die nicht zu einem spezifischen Produkt geführt haben. Optimale Bedingungen für die oxidative Cyclodehydrierung von Verbindung **174** stellt die Kombination von DDQ und Eisen(III)-chlorid dar (Schema 2.10). Nach drei Stunden bei Raumtemperatur in Dichlormethan und anschließender wässriger Aufarbeitung kann durch Filtration und Waschvorgänge des intensiv roten Feststoffs das erweiterte PAK **136**, deren aromatisches Gerüst aus einer Hexa-*cata*-hexabenzoovalenstruktur (Abk. HBO) aufgebaut ist, in quantitativen Ausbeuten isoliert werden. Die Entstehung der Verbindung ist unter anderem durch nur ein auftretendes Signal in hochauflösenden MALDI-MS-Experimenten bei  $m/z = 1387.696$  zu erkennen und entspricht damit dem Molekül-Ion des HBOs **136**. Unter Anwendung der gleichen Reaktionsbedingungen konnte auch das Phenylen-endständige Derivat **136-Phen** dargestellt werden, jedoch führte keine Aufreinigungsmethode zur vollständigen Reinheit, sodass die Substanz verunreinigt in Folgereaktionen eingesetzt wurde.<sup>7</sup>

In ersten mit Brønsted-Säuren katalysierten Cyclisierungsexperimenten von **174** hat die massenspektrometrische Analyse Signale bei  $m/z = 1331.65$  und  $1275.58$  ergeben, die Molekül-Ionen der Zielverbindungen nach Abspaltung von einer bzw. zwei *tert*-Butylgruppen zugeordnet werden konnten. Es stellte sich heraus, dass HBOs **136** und **136-Phen** reaktiv gegenüber Protonen

---

<sup>7</sup>**136-Phen** erwies in <sup>1</sup>H-NMR-Experimente mehrere intensitätsschwächere Signale, die nicht zugeordnet werden konnten, obwohl massenspektrometrische Untersuchungen ausschließlich ein Signal, das dem Molekülion von **136-Phen** zugeordnet werden konnte aufzeigte. Versuche, die Substanz über Chromatographie-Verfahren (SiO<sub>2</sub>, HPLC, GPC) oder Kristallisationmethoden aufzureinigen schlugen fehl, sodass die Substanz ohne vollständige Reinheit weiter umgesetzt wurde.

sind, da in nicht stabilisiertem  $\text{CDCl}_3$  eine partielle *De-tert*-butylierung, wie in den säurekatalysierten Reaktionen, nachgewiesen werden konnte. Die Umsetzung der cyclodehydrierten Verbindungen **136/136-Phen** mit einer 1M Salzsäure in Diethylether-Lösung führt nach einer Stunde in siedendem Chloroform zu einer selektiven *De-tert*-butylierung der Golf-Regionen (**176/176-Phen**, Schema 2.10). **176** kann nach säulenchromatographischer Aufreinigung in 59% und **176-Phen** in 68% isoliert werden und ihre massenspektrometrische Untersuchung (MALDI) führte ausschließlich zu Signalen, die den Molekül-Ionen der Verbindungen entsprechen ( $m/z = 1275.585$ ,  $m/z = 922.454$ ).

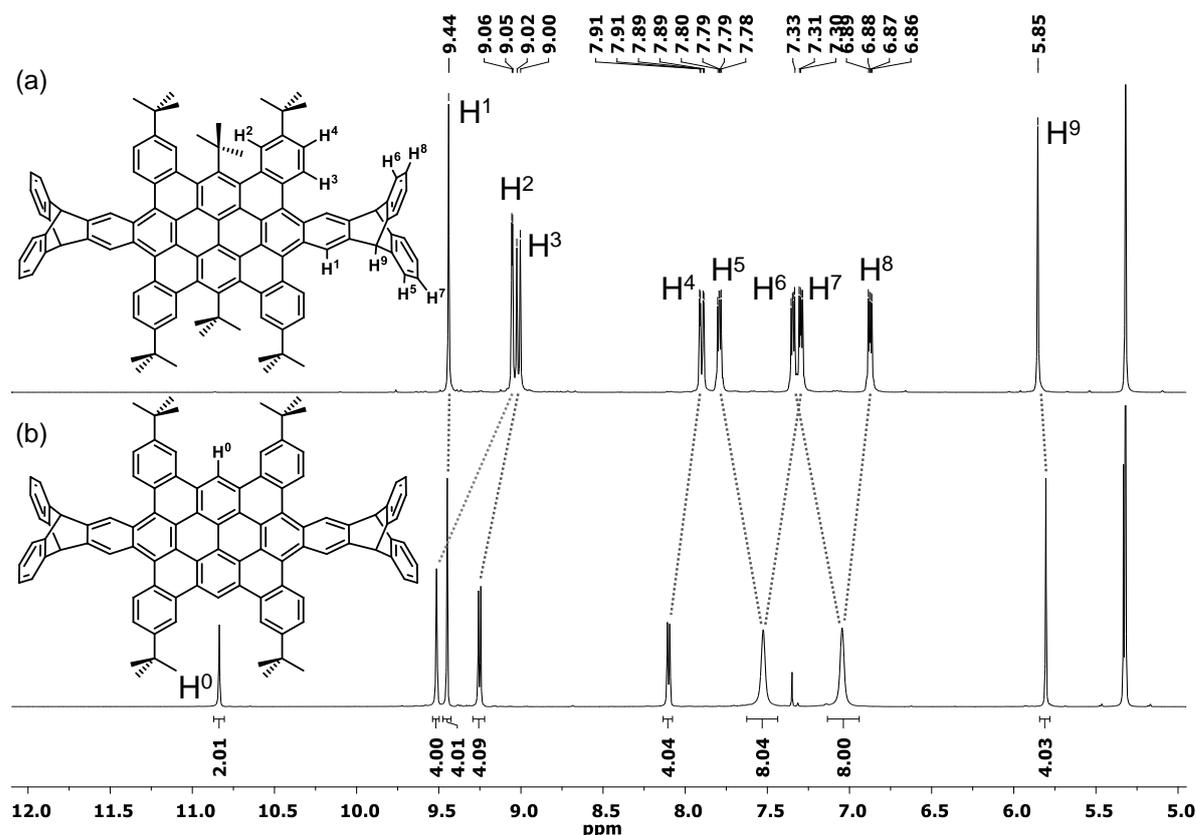


**Schema 2.10** Oxidative Cyclodehydrierung zum Triptycenen-endständigen HBO-Derivat und die spezifische *ipso*-Substitution der zentrierten *tert*-Butylsubstituenten.

In Abbildung 2.14 werden Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Triptycenen-endständigen HBOs **136** bzw. **176** gezeigt und miteinander verglichen. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur in deuteriertem Dichlormethan durchgeführt. **136** zeigt eine Aufspaltung seiner Triptycenenprotonensignale ( $\text{H}^5$ - $\text{H}^8$ ) im Bereich von  $\delta = 6.86$ - $7.80$  ppm in vier Dubletts von Dubletts. Diese Aufspaltung spricht für magnetisch unterscheidbare Protonen am Triptycengerüst, was nur eine Folge einer bei Raumtemperatur in Lösung stabilen Konformation sein kann, die die Triptycenenarme unterschiedlich zum konjugierten Grundgerüst ausrichtet (Abbildung 2.14a). Das Spektrum zeigt ebenso wie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analyse der Verbindung nur einen Signalsatz, was wie am Beispiel der Diels-Alder-Addukte aus Abschnitt 2.2.4.2 auf eine sich selektiv gebildete Konformation hindeutet.

Durch die *De-tert*-butylierung zum HBO **176** erscheinen neben dem zusätzlichen tiefelfeldverschobenen Protonensignal bei  $\delta = 10.84$  ppm ( $\text{H}^0$ ), nur zwei Signale bei  $\delta = 7.53$  ppm und

$\delta = 7.04$  ppm, die den peripheren Triptycenprotonen zugeordnet werden können (Abbildung 2.14b). Die auffällig große Signalhalbwertsbreite deutet hier auf eine für **136** nicht beobachtete Dynamik hin und ähnelt der Beobachtung für das kleinere, Triptycen-enhaltende Dibenzocoronenderivat **172**. Bevor jedoch eine Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften der Moleküle in Lösung diskutiert wird (Abschnitt 2.2.4.6), soll die Konformation der Zielverbindung **136** im Festkörper diskutiert werden. Neben der Analyse des bei Raumtemperatur stabilen HBO-Derivats wird im folgenden Abschnitt auch eine Festkörperanalyse des bei Raumtemperatur in Lösung flexiblen Derivats **176** durchgeführt.

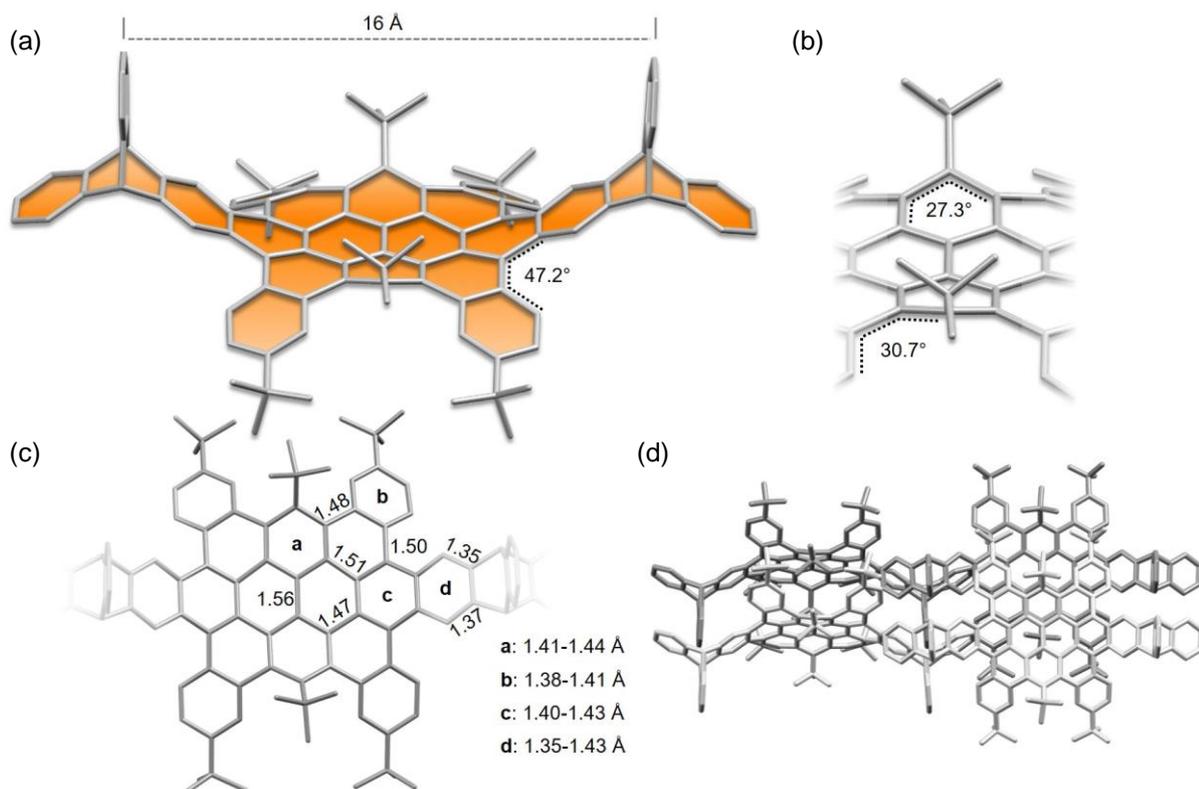


**Abbildung 2.14** Ausschnitt der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (a) **136** (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und (b) **176** (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub>) im Vergleich. Die Signale sind Protonen der abgebildeten Strukturen zugeordnet. Die Abbildungen sind unter der Genehmigung des Wiley-VCH Verlags aus der Originalliteratur, entnommen.<sup>[188]</sup>

### 2.2.4.5 Einkristallstrukturanalyse der HBO-Derivate

Eine Einkristallstrukturanalyse des in Lösung stabilen HBO-Derivats sollte Aufschluss über die Konformation der Verbindung geben. Über Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Chloroform-Lösung von **136** konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Moleküle kristallisieren in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle und die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül. Das Ergebnis der Struktur zeigt den eindeutigen Konstitutions- und Konformationsbeweis

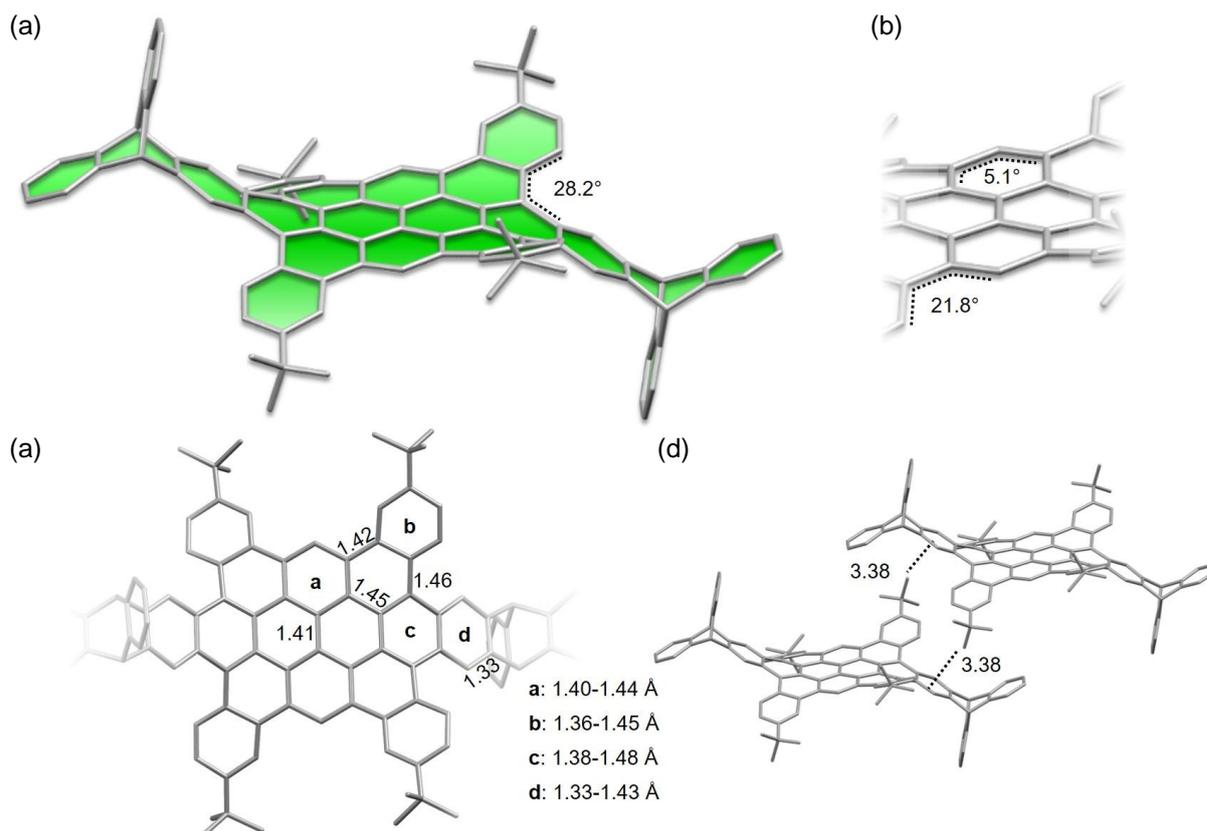
der Zielverbindung **136** (Abbildung 2.15). Das zuvor mit der niedrigsten Standardbildungsenthalpie berechnete *syn*-UUUU Konformer entspricht auch der im Festkörperstruktur beobachteten Konformation. Das selektiv entstandene Isomer zeigt einen Abstand zwischen den orthogonal zum Zentrum des HBO Gerüsts ausgerichteten und nahezu periplanaren Triptycenarmen ( $7^\circ$  Abweichung) von  $d = 16 \text{ \AA}$ . Die Küsten-Regionen, die jeweils bei den anellierten Triptyceneinheiten beginnen, weisen maximale Torsionswinkel von  $47.2^\circ$  auf (Abbildung 2.15a). Die Struktur ist in ihrer Golf-Region stark verzerrt, wie bereits vorherige Geometrieoptimierungen (DFT/B3LYP) prognostiziert haben. Am äußeren Rand des Moleküls kann ein maximaler Torsionswinkel von  $30.7^\circ$  gemessen werden (Abbildung 2.15b). Durch den hohen sterischen Anspruch in dieser Region sind nicht nur die benzoiden 6-gliedrigen Ringe der vormaligen Pyreneinheiten mit einem Torsionswinkel von  $27.3^\circ$  stark verzerrt, auch die *tert*-Butylsubstituenten sind nicht in einer Ebene mit dem aromatischen System, sondern zeigen mit einem Winkel von  $34^\circ$  aus der Pyrenebene heraus.



**Abbildung 2.15** Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen **136** als Stabmodell. (a) Gesamtansicht der Struktur im Festkörper. Die Hintergrundfarbe ist der optischen Fluoreszenz nachempfunden. (b) Vergrößerter Ausschnitt der stark verzerrten Golf-Region. (c) Sicht von oben auf das HBO-Gerüst inkl. Bindungslängen. (d) Packungsmotiv zwischen vier Molekülen. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. In der Festkörperstruktur wurde eine nicht zu vernachlässigende Fehlordnung erkannt, weshalb nur maximale Torsionswinkel beschrieben sind.

Die Festkörperstruktur bestätigt das benzoid vorliegende  $\pi$ -System mit 6-gliedrigen Ringen (a-c), die Bindungslängen im Bereich von  $d = 1.38\text{-}1.43 \text{ \AA}$  bilden (Abbildung 2.15c). Eine Ausnahme ist im Ring **d** zu finden, der mehr an ein Acen-artiges Bindungsmotiv erinnert mit

kürzesten Längen seiner Bindungen von  $d = 1.35$  bzw.  $1.37 \text{ \AA}$ . Die benzoiden Systeme sind jeweils mit nicht-benzoiden Bindungen verknüpft, die Längen von  $d = 1.47$ - $1.56 \text{ \AA}$  aufzeigen. Die Moleküle ordnen sich im Kristall als Strängen an, die aus gleich ausgerichteten Molekülen aufgebaut und ca. um eine Molekülhälfte gegeneinander verschobene sind (Abbildung 2.15d). Von diesen Strängen sind zwei in der Struktur enthalten, deren Moleküle um  $63.8^\circ$  bzgl. ihrer  $\pi$ -Systeme geneigt sind (Winkel zwischen den gemittelten konjugierten Flächen). Dabei konnten ausschließlich kurze C-H $\cdots$ C-Abstände zwischen den Molekülen beobachtet werden.



**Abbildung 2.16** Einkristallstrukturanalyse als Stabmodell der Verbindungen **176**. (a) Gesamtansicht der Struktur im Festkörper. Die Hintergrundfarbe ist der optischen Fluoreszenz nachempfunden (b) Vergrößerter Ausschnitt der Golf-Region. (c) Sicht von oben auf das HBO-Gerüst inkl. Bindungslängen. (d) Packungsmotiv zwischen vier Molekülen. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Es sind jeweils maximal gemessene Torsionswinkel angegeben.

Über Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Toluol-Lösung des *de-tert*-butylierte HBOs **176** konnten Einkristalle erhalten werden. Hierbei wurden orangene Scheiben erhalten, deren Qualität für eine Untersuchung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle und beinhaltet ein Inversionszentrum, sodass die asymmetrische Einheit aus jeweils einer Molekülhälfte besteht.

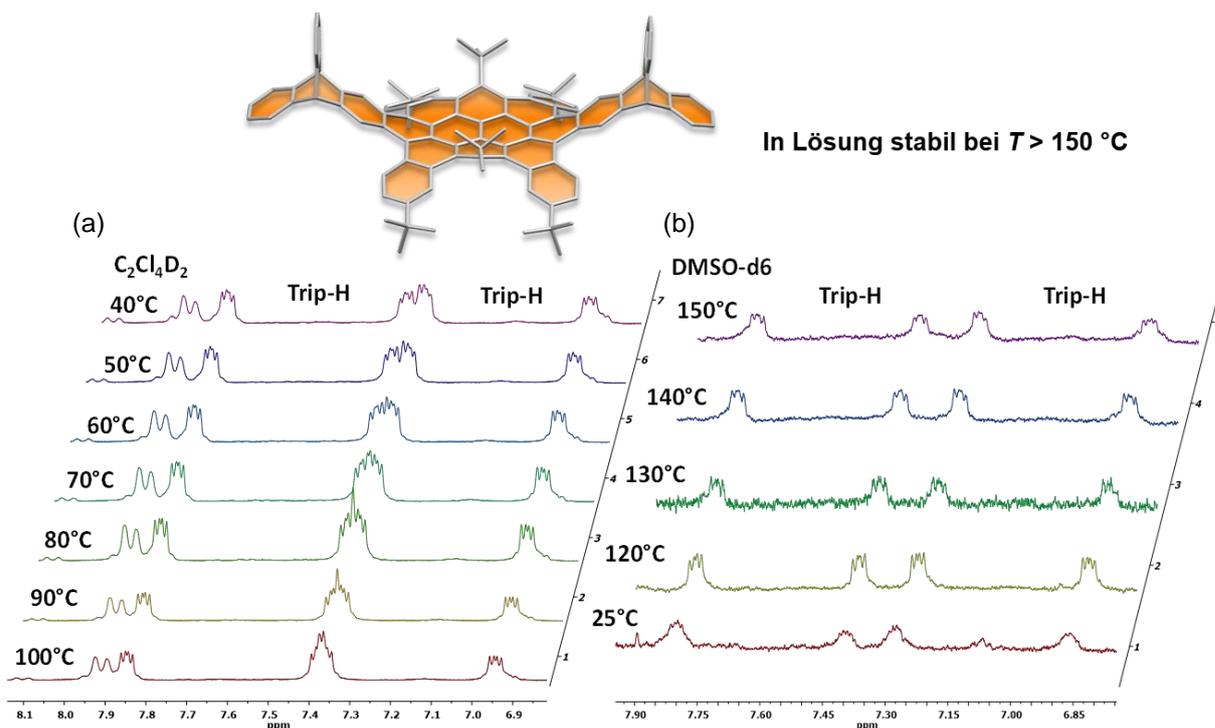
In Abbildung 2.16a ist zu erkennen, dass die Verbindung **176**, im Gegensatz zu **136**, im Festkörper als *S*-Konformer vorliegt. Anzumerken ist hierbei, dass der Vergleich

geometrieoptimierter S- bzw. U-Konformere keinen Unterschied bezüglich ihrer Standardbildungsenthalpie zeigt. Aufgrund der sterischen Entspannung in der Golf-Region werden sowohl am äußeren Rand der Verbindung kleinere Torsionswinkel mit  $21.8^\circ$  gemessen, als auch innerhalb der benzoide Einheiten mit  $5.8^\circ$ , die somit replanarisiert vorliegen (Abbildung 2.16b). Der nahezu halb so große maximale Torsionswinkel von  $28.2^\circ$  einer Küsten-Region des Moleküls im Vergleich zu **136** spricht für die Flexibilitätserhöhung des gesamten Moleküls. Die Erhöhung der Freiheitsgrade durch die Entspannung des Systems lässt sich auch in Lösung beobachten, was im folgenden Abschnitt diskutiert wird. Während der benzoide 6-Ring **a** anhand seiner Bindungslängen gut zu erkennen ist ( $d = 1.40\text{-}1.44 \text{ \AA}$ ), zeigen die übrigen gekennzeichneten Ringe **b-d** starke Variation, die nicht ganz erklärt werden können (Abbildung 2.16c). Insbesondere die Bindung im Ring **d** von  $d = 1.33 \text{ \AA}$ , die die einzige in diesem Längenbereich ist, ist stark verkürzt im Vergleich zu den übrigen dieses Rings ( $d = 1.39\text{-}1.43 \text{ \AA}$ ). Aufgrund dieser Bindungslängenvariation in den formalen Clar-Sextetten lassen sich die verknüpfenden Bindungen auch nicht eindeutig als nicht-benzoide verzeichnen mit Längen von  $d = 1.41\text{-}1.46 \text{ \AA}$ . Die Moleküle ordnen sich als parallele Stränge, die über  $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen ( $d = 3.38 \text{ \AA}$ ) der *tert*-Butyl-Wasserstoffatome zu dem anellierten Triptycenflügel verbunden sind, wie anhand zwei Molekülen in Abbildung 2.16d gezeigt ist.

#### 2.2.4.6 Temperaturabhängige NMR-Experimente der HBOs

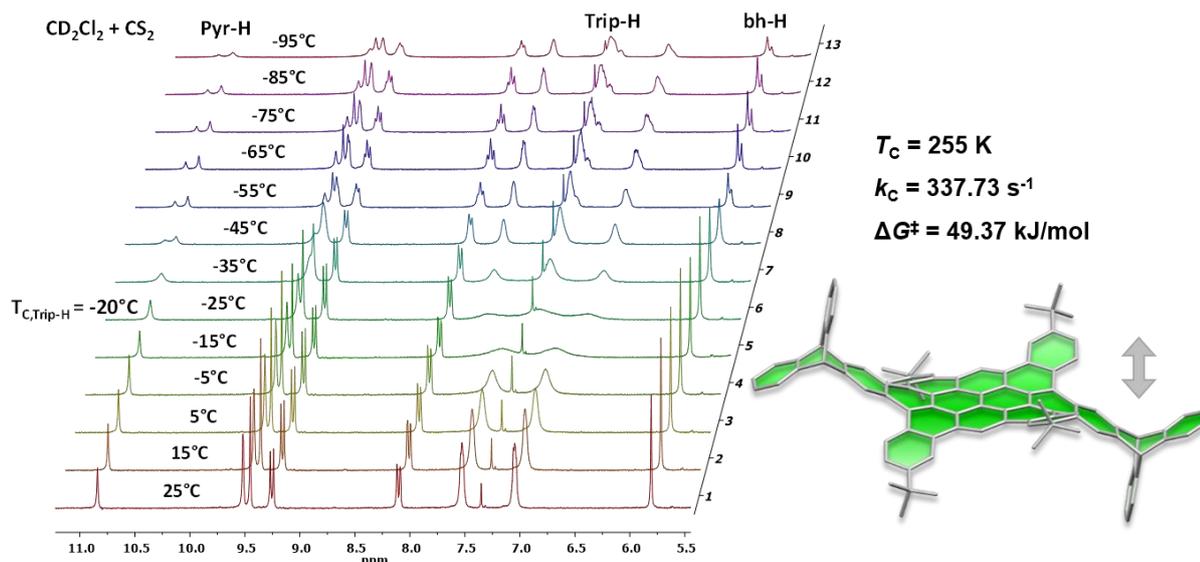
Die in Abschnitt 2.2.3.2 beschriebenen temperaturabhängigen NMR-Analysen wurden auch für die HBO-Derivate angewandt. Hierzu wurde zuerst die Konformationsstabilität des rigiden HBOs **136** untersucht. In deuteriertem Tetrachlorethan mit Temperaturdifferenzen von  $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beginnend bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. In Abbildung 2.17a sind Spektrenausschnitte gezeigt, die den Bereich von  $\delta = 6.8\text{-}8.1 \text{ ppm}$  abbilden und somit die Resonanzen der Triptycenprotonen in der Molekülperipherie wiedergeben.

Bis zu  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ist keine Koaleszenz der Signale zu beobachten und auch in  $\text{DMSO-}d_6$  ist bis  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  weiterhin die Aufspaltung der Triptycenprotonen zu sehen (Abbildung 2.17b). Auch bei dieser Temperatur ist keine Koaleszenz der Signale zu beobachten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die über Kristallstrukturanalyse bestätigte U-Konformation von **136** auch bei diesen Temperaturen in Lösung stabil vorliegt.



**Abbildung 2.17** Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{DMSO-d}_6$ ) von **136** aus der temperaturabhängigen Messreihe beginnend bei  $T = 40\text{ °C}$  bis zu  $T = 150\text{ °C}$ .

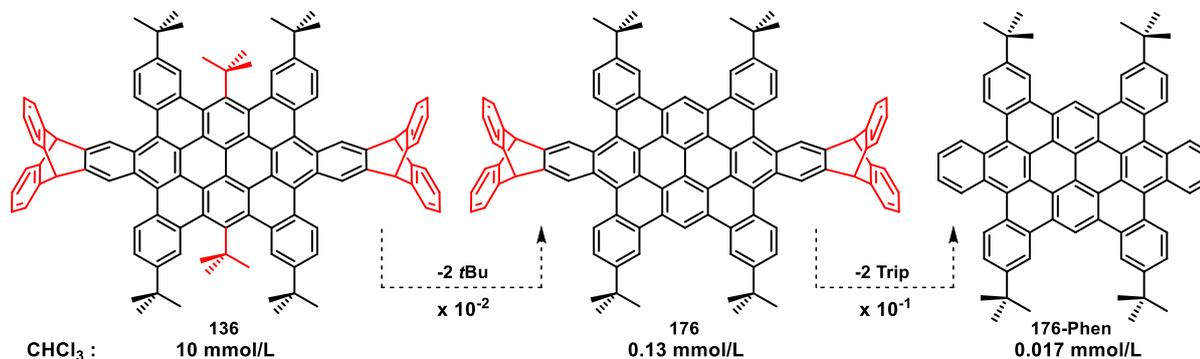
Analog zu den oben beschriebenen Experimenten, wurden temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **176** in einer Mischung aus deuteriertem DCM und Benzol stabilisiertem  $\text{CS}_2$  zur Verbesserung der Löslichkeit durchgeführt. Die aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment bei Raumtemperatur vermutete Dynamik im Molekül lässt sich bei tieferen Temperaturen „einfrieren“, indem die Aufwärts- und Abwärtsbewegung der Triptyceneinheit, vergleichbar zum Triptycenenständigen Dibenzocoronenderivat **172**, durch geringere Energiezufuhr verlangsamt wird. Bei Temperaturen von  $T < -20\text{ °C}$  wird innerhalb der Zeitskala einer  $^1\text{H-NMR}$ -Messung, U- und/oder S-Konformation unterscheidbar, was zu einer Aufspaltung der Signale der peripheren Triptycenenprotonen des Moleküls führt. Da sowohl in der S- als auch in der U-Konformation die Protonen der Triptycenenarme eine unterschiedliche magnetische Umgebung besitzen ist anhand der NMR-Experimente keine eindeutige Konformation zu definieren. Es ist durchaus möglich, dass eine Mischung aus beiden Isomeren bei tiefen Temperaturen beobachtet wird. Ab  $T = -55\text{ °C}$  erscheinen weitere Signale im Spektrum, die nicht eindeutig zugeordnet werden können und möglicherweise unterschiedliche Ausrichtungen in den Küsten-Regionen aufzeigen. In Abbildung 2.18 ist zu sehen, dass eine Koaleszenz bei  $T_C = -20\text{ °C}$  beobachtet wird. Durch Anwendung der Gleichungen 1.1-1.3 aus Abschnitt 2.2.3.2 ergibt sich eine Inversionsenergie von  $\Delta G^\ddagger = 49.37\text{ kJ/mol}$  mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $k_C = 337.73\text{ s}^{-1}$  bei  $T_C$ . Die thermodynamischen Daten stimmen nahezu mit denen des kleinen Analogons **172** überein, was zu erwarten ist, da die gleiche energetische Barriere überwunden werden muss.



**Abbildung 2.18** Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ ) von **176** aus der temperaturabhängigen Messreihe beginnend bei Raumtemperatur bis zu  $T = -95^\circ\text{C}$ . Die Dynamik der Struktur ist schematisch dargestellt.

### 2.2.4.7 Löslichkeitsvermittlung der in der Peripherie integrierten Triptycene

Um den löslichkeitsvermittelnden Effekt der endständigen Triptyceneinheiten auf aromatischen Systemen quantifizieren zu können wurden Löslichkeitsuntersuchungen durchgeführt. Durch die Verzerrung der *tert*-Butylsubstituenten der Golf-Region von **136** ragen die voluminösen Reste aus der  $\pi$ -Ebene heraus und verringern somit zusätzlich die  $\pi$ - $\pi$ -Aggregation.



**Abbildung 2.19** Löslichkeitsexperimente der Verbindungen **136**, **176** und **176-Phen**, durchgeführt in Silberfolie-stabilisiertem Chloroform. Schematische Abstraktion bestimmter Gruppen, die nachweislich einen löslichkeitsvermittelnden Effekt aufzeigen und die gemessenen Konzentrationen der gesättigten Lösungen der jeweiligen Substrate führen zur Quantifizierung der Effekte.

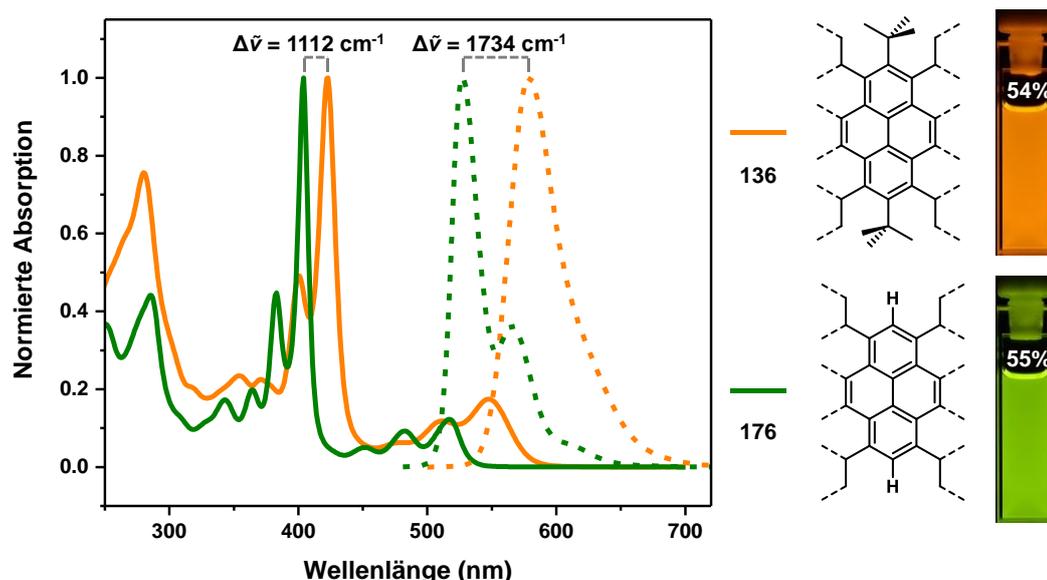
Für eine systematische Betrachtung der beschriebenen Gruppen wurden drei Verbindungen ausgewählt, deren Löslichkeit in Silberfolie-stabilisiertem Chloroform untersucht und miteinander verglichen wurde (Abbildung 2.19). Beginnend mit **136** wurde für das HBO mit endständigen Triptyceneinheiten und *tert*-Butylsubstituenten in seinen Golf-Regionen eine Löslichkeit von 10 mmol/L gemessen. Werden nun die *tert*-Butylsubstituenten vom Molekül entfernt (**176**), kann 0.13 mmol/L gelöst werden, was einer Verringerung der Löslichkeit um zwei Zehnerpotenzen entspricht. Der Austausch von Triptycenen- mit Phenylgruppen (**176-Phen**) führt zu einer

Verringerung der Löslichkeit in Chloroform auf bis zu 0.017 mmol/L. Zusammengefasst ergeben die experimentellen Ergebnisse am HBO-Gerüst, dass zwei in ein aromatisches System eingefügte endständige Triptyceneinheiten die Löslichkeit um den Faktor zehn erhöhen. Die starke Verzerrung von *tert*-Butyl-substituierten Golf-Regionen weist im Gesamten sogar eine Erhöhung der Löslichkeit um den Faktor 100 auf.

Die gezeigten Verbindungen sind die ersten ihrer Klasse und werden im Folgenden als potentielle Materialien für die organische Elektronik auch auf ihre optischen Eigenschaften untersucht und miteinander verglichen. Insbesondere der Einfluss der Verzerrung im Molekül auf die optischen Eigenschaften lässt sich anhand der synthetisierten Beispiele studieren.

#### 2.2.4.8 Optoelektronische Eigenschaften der Triptycen-endständigen HBOs

Im Folgenden werden die Spektren der Triptycen-anellierten HBOs gezeigt und anhand dieser Verbindungen die optischen Eigenschaften erläutert. In Abbildung 2.20 sind die normierten Absorptions- und Emissionsspektren und Photographien monochromatisch bestrahlter Chloroform-Lösungen ( $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ) der Verbindungen **136** und **176** dargestellt.



**Abbildung 2.20** Absorptions- und Emissionsspektren der HBO-Derivate **136** und **176**. Gezeigt sind normierte Spektren, die in Chloroform bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Neben der Verschiebung der Maxima in  $\text{cm}^{-1}$  sind Photographien der gelösten Substanzen abgebildet, die mit monochromatischem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ nm}$  bestrahlt wurden. Die gemessenen Quantenausbeuten sind ebenfalls angegeben.

**136** absorbiert im visuellen Bereich bis zu einer Wellenlänge von  $\lambda = 600 \text{ nm}$ , aufgrund seines Maximums bei  $\lambda_{\text{max}} = 547 \text{ nm}$  und besitzt seine intensivitätsstärkste Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 423 \text{ nm}$  mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 152220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Die Muster dieser beiden Absorptionsbanden deuten auf zwei weitere vibronische Übergänge hin, sodass die Anregung in den  $S_1$ - bzw.  $S_2$ -Zustand unterschieden werden kann. Durch die sterische Entspannung der Verbindung **176**

erfährt die Absorption trotz eines identischen  $\pi$ -Systems eine hypsochrome Verschiebung von bis zu  $\Delta\tilde{\nu} = 1112 \text{ cm}^{-1}$ , sodass das langwelligste Maximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$  zu beobachten ist. Das intensivitätsstärkste Signal der flexiblen Verbindung ist bei  $\lambda_{\text{max}} = 404 \text{ nm}$  zu finden, mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 265009 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , der den des rigiden HBOs um über  $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  übersteigt. **136** emittiert in einer hellorangenen Farbe, mit einem Emissionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$  in Quantenausbeuten von  $\Phi = 54\%$  und einer Fluoreszenzlebensdauer von  $\tau = 6.8 \text{ ns}$ . Die gemessene Stokes-Verschiebung beträgt  $\tilde{\nu}_S = 1040 \text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich emittiert **176** in einer intensiv grünen Farbe und ist, wie in der Absorption zu beobachten, hypsochrom verschoben. Neben einem Emissionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 527 \text{ nm}$ , ist eine Schulter bei  $\lambda_{\text{max}} = 567 \text{ nm}$  zu beobachten. Bis auf die Verschiebung zu kleineren Wellenlängen unterscheiden sich die Emissionseigenschaften ebenso wie die gemessene Quantenausbeute mit  $\Phi = 55\%$  und die Lebenszeit des angeregten Zustands mit  $\tau = 5.5 \text{ ns}$  nur marginal im Vergleich zu **136**. Ein deutlicher Unterschied ist bezüglich der Stokes-Verschiebung zu beobachten, die für **176** mit  $\tilde{\nu}_S = 367 \text{ cm}^{-1}$  erheblich kleiner ausfällt und für einen kleinen Strukturunterschied zwischen angeregtem und Grundzustand spricht.

In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Andreas Dreuw<sup>8</sup> wurden die HBO-Derivate basierend auf den Kristallstrukturen unter der Verwendung von Standard Kohn-Sham DFT-Methoden in Kombination mit B3LYP und dem Basissatz 6-31G\* geometrieoptimiert.<sup>[189]</sup> Die Ergebnisse wurden verwendet, um sowohl zeitabhängige DFT-Berechnungen<sup>[190]</sup> als auch NICS(0)-Werte<sup>[191]</sup> (Engl.: Nucleus independent chemical shift – Dt.: Kernunabhängige chemische Verschiebung) zu berechnen.

**Tabelle 2.1** Berechnete vertikale Anregungsenergien (AE) und Absorptionswellenlängen von **136** und **176** durch TDA/TDDFT-Methoden (6-31G\*) inklusive Austausch-Korrelations-Funktionalen mit variierenden Anteilen an Hartree-Fock Austausch. Ausschließlich angeregte Zustände mit signifikanter Oszillatorstärke (osz.) relevant für die Absorptionsspektren der Verbindungen sind angegeben.

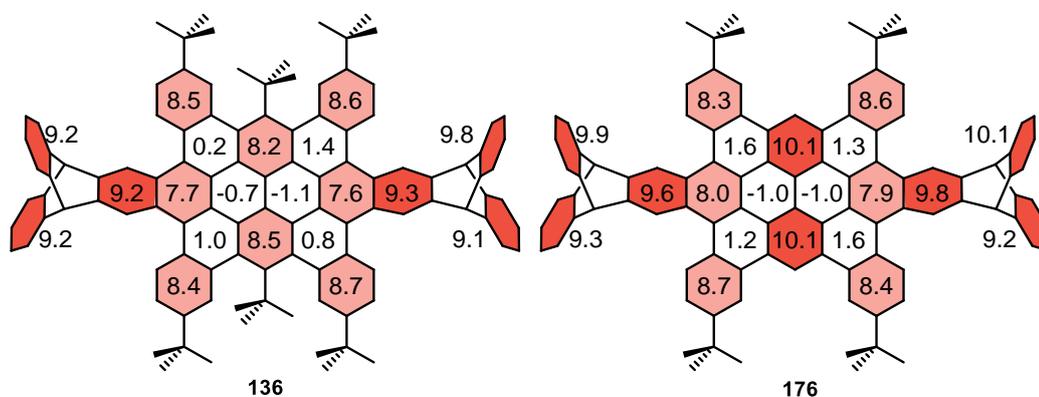
DFT-Methode	<b>136</b>				<b>176</b>			
	S <sub>1</sub>		S <sub>5</sub>		S <sub>1</sub>		S <sub>5</sub>	
	AE (osz.) (eV)	$\lambda$ (nm)	AE (osz.) (eV)	$\lambda$ (nm)	AE (osz.) (eV)	$\lambda$ (nm)	AE (osz.) (eV)	$\lambda$ (nm)
BLYP	1.91 (0.22)	649	2.60 <sup>a</sup> (0.65)	477	2.05 (0.19)	605	2.71 <sup>a</sup> (1.27)	458
B3LYP	2.26 (0.33)	549	3.08 (2.01)	403	2.44 (0.30)	508	3.21 (2.35)	386
BHLYP	2.69 (0.47)	461	3.67 (3.17)	338	2.89 (0.44)	429	3.81 (3.01)	325
CAM-B3LYP	2.74 (0.48)	453	3.67 (3.23)	338	2.93 (0.46)	423	3.82 (3.93)	325

[a] Dieser Zustand korrespondiert mit dem Zustand S6 bei der Anwendung der benannten Methode

<sup>8</sup>Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

Die zeitabhängigen DFT-Berechnungen dienen zur Darstellung vertikaler Übergänge, um die strukturellen Unterschiede von **136** bzw. **176** in Zusammenhang mit ihren Absorptionsspektren zu studieren. Für einen Überblick wurden DFT-Methoden mit unterschiedlichen Anteilen an Hartree-Fock Austausch angewandt (BLYP, B3LYP, BHLYP, CAM-B3LYP). In Tabelle 2.1 sind Übergänge signifikant großer Oszillatorstärken von **136** und **176** angegeben. Je nach Methode ist sowohl der Zustand S1 der rigiden Verbindung um 30-44 nm, als auch der Zustand S5 (S6) um 13-19 nm bathochrom gegenüber **176** verschoben. Die hier gefunden Werte stimmen mit den experimentell beobachteten überein, sodass die Verschiebung der Spektren zueinander als molekulare Eigenschaft und insbesondere auf den Grad der Verzerrung im  $\pi$ -System zurückzuführen ist.

Um die Aromatizität der zur Konjugation beitragenden Bestandteile des  $\pi$ -Systems zu untersuchen, wurden NICS(0)-Werte berechnet, die graphisch in Abbildung 2.21 abgebildet sind. Hierbei wird ein imaginäres Proton im Mittelpunkt einzelner Ringe des aromatischen Systems platziert und dessen Abschirmung berechnet. Da die Abschirmung mit dem diamagnetischen Ringstromeffekt korreliert und dieser ein Indikator für die Aromatizität darstellt, lassen sich weitere Aussagen über die Natur des betrachteten Systems und dessen Beteiligung an der Konjugation treffen.<sup>[192]</sup> Zur besseren Übersicht sind die berechneten Werte mit -1 multipliziert worden. Auffällig in den errechneten Werten sind die zentrierten benzoiden 6-gliedrigen Ringe inmitten der Golf-Regionen. Im rigiden System von **136** wird ein Wert von -8.2 und für das flexible Derivat **176** ein Wert von -10.1 berechnet. Aufgrund seines aliphatischen Gerüsts, sollten *tert*-Butylsubstituenten keinen großen Effekt auf den Ringstrom eines Aromaten haben, weshalb davon auszugehen ist, dass die unterschiedlichen Eigenschaften aus der Rigidität bzw. Verzerrung des  $\pi$ -Systems entstehen. Die übrigen NICS(0)-Werte verdeutlichen die benzoiden Systeme hoher Resonanzstabilisierungsenergie (rot) und die Cyclen, die durch nicht-benzoide Bindungen aufgebaut sind (farblos). Im Vergleich hierzu sind zwischen den Verbindungen **136** und **176** nur marginale Unterschiede zu erkennen.



**Abbildung 2.21** Berechnete NICS(0)-Werte im Zentrum der 6-gliedrigen Ringe. Die Werte sind zur besseren Übersicht mit -1 multipliziert. Die Abbildungen sind unter der Genehmigung des Wiley-VCH Verlags aus der Originalliteratur entnommen.<sup>[188]</sup>

Um zusätzliche Information über die Elektronenaffinität und das Ionisationspotential zu erhalten wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Die Messungen der Proben erfolgte in Dichlormethan mit  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Elektrolyt und Ferrocen als interner Standard. Es wurden jeweils zwei reversible Oxidationswellen und eine Welle der Reduktion beobachtet. Im Vergleich wird für **136** sowohl ein höheres Potential der Reduktion mit  $E_{1/2,\text{red}} = -1.56$  V, als auch ein niedrigeres Oxidationspotential mit  $E_{1/2,\text{ox}} = 0.60$  V erhalten (vgl. **176**:  $E_{1/2,\text{red}} = -1.65$  V,  $E_{1/2,\text{ox}} = 0.67$  V). Die daraus berechnete elektronische Bandlücke mit  $E_{\text{g}(\text{el})} = 2.16$  eV ist mit der optischen Bandlücke nahezu übereinstimmend ( $E_{\text{g}(\text{opt})} = 2.1$  eV). Auch die Ergebnisse von **136** entsprechen den Beobachtungen aus der Analyse der optischen Eigenschaften und ergeben eine elektronische Bandlücke von  $E_{\text{g}(\text{el})} = 2.32$  eV ( $E_{\text{g}(\text{opt})} = 2.3$  eV). Eine Zusammenfassung der experimentellen optoelektronischen Eigenschaften ist in Tabelle 2.2 dargestellt.

**Tabelle 2.2** Optoelektronischen Eigenschaften der HBO-Derivate **136** und **176**.

Vbdg.	$E_{1/2,\text{red}}^{\text{a,b}}$ (V)	$E_{1/2,\text{ox}}^{\text{a,b}}$ (V)	$E_{\text{EA}}^{\text{c}}$ (eV)	$E_{\text{IP}}^{\text{c}}$ (eV)	$E_{\text{g}(\text{el})}^{\text{d}}$ (eV)	$E_{\text{g}(\text{opt})}^{\text{e}}$ (eV)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a,f}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a,g}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{S}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Phi^{\text{a,g}}$	$\tau^{\text{a}}$ (ns)
<b>136</b>	-1.56	0.60, 1.05	-3.24	-5.40	2.16	2.1	547	580	1040	54%	6.8
<b>176</b>	-1.65	0.67, 1.07	-3.15	-5.47	2.32	2.3	517	527	367	55%	5.5

[a] Gemessen in Dichlormethan bei Raumtemperatur. [b] 5 mM Lösung mit  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.1 M) als Elektrolyt und einer Messgeschwindigkeit von  $0.5 \text{ Vs}^{-1}$ .  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  wurde als interner Standard verwendet [c] Berechnet unter Verwendung der allgemeinen Formel  $E_{\text{HOMO/LUMO}} = -(E_{1/2(\text{ox/red})} + 4.8 \text{ eV})$ . [d]  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = E_{\text{g}(\text{el})}$  [e] abgeschätzt vom Absorptionsanfang. [f] Absorptionsmaximum mit der größten Wellenlänge. [g] Emissionsmaximum ( $\lambda_{\text{ex}}$  = Absorptionsmaximum größter Intensität).

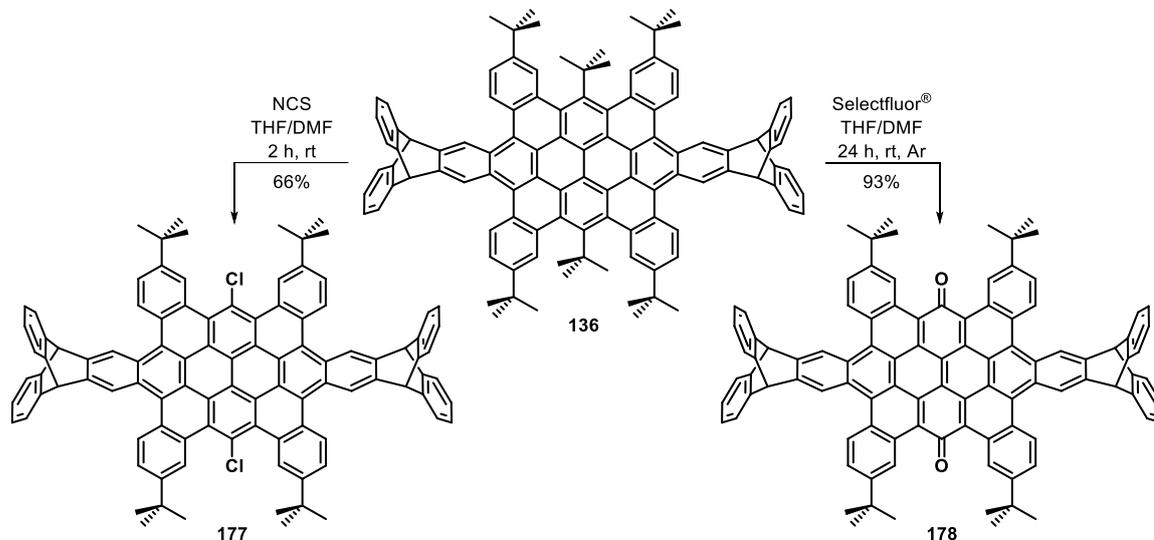
## 2.3 Derivatisierung des Hexabenzoovalengerüsts

Aufgrund der guten Löslichkeit der bereits vorgestellten HBO-Derivate besteht die Möglichkeit, nasschemische postsynthetische Funktionalisierungen durchzuführen. Wie bereits gezeigt, ist es möglich, die *tert*-Butylsubstituenten der Golf-Regionen von Verbindung **136** durch Elektrophile in Form von Protonen zu substituieren. Aus diesem Grund wurden weitere Reagenzien zur elektrophilen aromatischen *ipso*-Substitution getestet, um den Zugang zu weiteren HBO-Derivaten zu ermöglichen und damit diese PAK Klasse zu studieren.

### 2.3.1 *Ipso*-Substitution der *tert*-Butyl Substituenten und Folgereaktionen

Zu Beginn wurde die Reaktivität des HBOs **136** gegenüber Halogenen als Elektrophile getestet. Während in Reaktionen mit *N*-Bromsuccinimid ausschließlich Edukt zurückgewonnen wird, erweist sich *N*-Chlorsuccinimid (Abk.: NCS) als geeignetes Reagenz zur *ipso*-Substitution der *tert*-Butyl-Gruppen der Golf-Regionen um Chloratome einzuführen. Wird NCS in einer

THF/DMF-Mischung mit **136** umgesetzt, kann nach zwei Stunden Reaktionszeit das Dichloro-HBO **177** in 66% isoliert werden (Schema 2.11). Die unterschiedliche Reaktivität von NBS im Vergleich zu NCS kann zwei mögliche Ursachen haben. Zum einen stellt das vorliegende Bromoniumion im Vergleich zum Chlor-Analogon ein größeres Elektrophil aufgrund seiner Stellung im Periodensystem dar und könnte sterisch gehindert sein. Zum anderen sind  $\text{Br}^+$ -Ionen nach dem HSAB-Konzept weichere Säuren im Gegensatz zu den schlechter polarisierbaren  $\text{Cl}^+$ -Ionen, was eine Reaktion womöglich benachteiligt.<sup>[193]</sup>

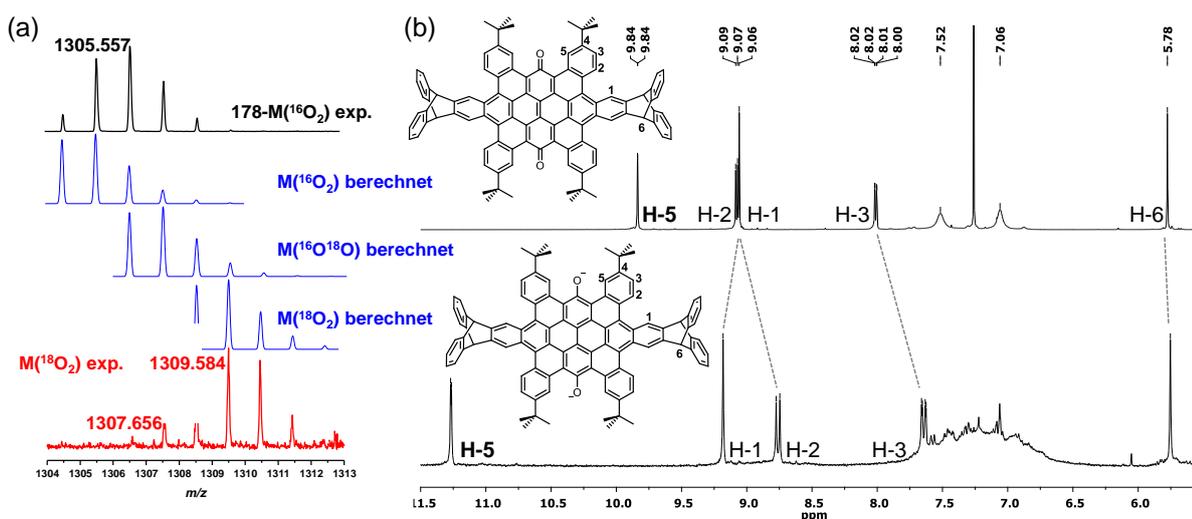


**Schema 2.11** Postsynthetische Funktionalisierung des Hexabenzovalengerüsts.

Als Fluorierungsreagenzien, in denen Fluor-Spezies als Elektrophile reagieren, wie Selectfluor® wurde unter inerten Bedingungen mit **136** umgesetzt. Neben der Rückgewinnung des Edukts von über 80% wurden geringe Mengen (3-10%) des chinoiden HBOs **178** als intensiv violetter Feststoff isoliert. Die Verbindung wurde insbesondere über die signifikante Carbonylschwingung in Spektren aus der IR-Analysen bei  $\tilde{\nu} = 1625 \text{ cm}^{-1}$ , der Resonanz des Kohlenstoffkerns dieser Gruppe bei  $\delta = 189.7 \text{ ppm}$  und über die Detektion eines Signals im Massenspektrum (MALDI) der Verbindung, das dem Molekül-Ion der Verbindung entsprochen hat ( $m/z = 1305.570$ ), identifiziert. Obwohl der mechanistische Verlauf der Reaktion nicht im Detail geklärt ist, wurde als Sauerstoffquelle geringe Mengen an Wassermolekülen aus dem Lösungsmittel vermutet. Als Prüfexperiment wurde **136** in trockenem Lösungsmittel unter Zugabe von  $^{18}\text{O}$ -markiertem Wasser mit Selectfluor® umgesetzt. Die massenspektrometrische Untersuchung der Produkte, deren Isotopenmuster in Abbildung 2.22a zu sehen ist, zeigt eine Überlagerung des einfach ( $m/z = 1307.656$ ) und zweifach  $^{18}\text{O}$ -markierten chinoiden HBOs ( $m/z = 1309.584$ ) und bestätigt Wasser als Reaktant der Oxidation. Es konnte gezeigt werden, dass Selectfluor® *in situ* aus Anionen wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  oder  $\text{NO}_2^-$  ihre korrespondierenden Elektrophile generiert und folglich also solche reagieren.<sup>[194]</sup> Im vorliegenden Fall wäre ein denkbarer Mechanismus, dass vergleichbares

mit den Wassermolekülen geschieht und reaktive  $\text{OH}^+$ -Ionen entstehen, die die reaktiven Positionen zum Dihydroxy-HBO substituieren und die Spezies im Anschluss durch Sauerstoff aus der Luft oxidiert wird. Durch Optimierung der Reaktion und durch die Verwendung von „nassen“ Lösungsmitteln gelang es mit Selectfluor<sup>®</sup> als Oxidationsmittel nach säulenchromatographischer Aufreinigung die Ausbeute von **178** auf 93% zu erhöhen (Schema 2.11).

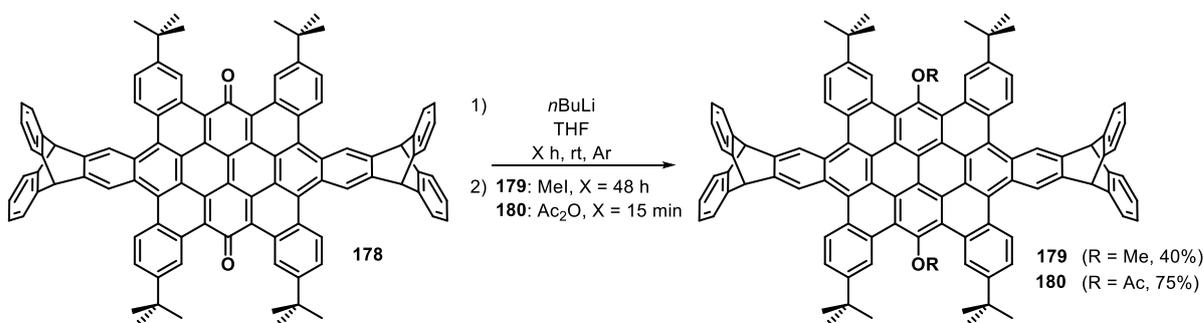
Um Addition von Metallorganyle an die Carbonylfunktionen der chinoiden Einheit von **178** zu realisieren, wurde sie mit Lithiumorganyle, wie Methyllithium, *n*-Butyllithium, Phenyllithium oder lithiiertes Phenylacetylen umgesetzt, wobei eine sofortige intensive grün-färbung festgestellt werden konnte. Unter der Verwendung von Grignardverbindungen, wie *n*-Octylmagnesiumbromid färbte sich die Reaktionslösung tief blau. Keine der verwendeten Reagenzien führte jedoch zu einem Additionsprodukt und das Edukt konnte vollständig zurückgewonnen werden. Zur näheren Untersuchung des Intermediats wurde Verbindung **178** in einem luftdichten NMR-Rohr unter inerten Bedingungen in deuteriertem THF gelöst. Im Argon-Gegenstrom wurde *n*-Butyllithium als 2.5 Molare *n*-Hexan-Lösung hinzugegeben und im Anschluss ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der tief grünen Lösung bei Raumtemperatur aufgenommen. Abbildung 2.22b zeigt einen Vergleich von Spektrenausschnitten zwischen dem Intermediat und dem Edukt **178**. Das stark tieffeldverschobene Signal von  $\delta = 9.84$  ppm (**178**) nach  $\delta = 11.27$  ppm im Spektrum des Intermediats, das dem Wasserstoffkern H-5 zugeordnet werden kann, spricht für eine elektronische Entschirmung des gemessenen Kerns. Liegt das Intermediat als Diphenolat-Spezies vor würde sich die Elektronendichte im Bereich von H-5 erhöhen und könnte dadurch zu einer zusätzlichen Abschirmung führen und eine Hochfeldverschiebung wäre das Resultat. Experimentell wird das Gegenteil beobachtet.



**Abbildung 2.22** (a) Isotopenmuster des Molekül-Ion Signals von **178** (schwarz), simulierte Isotopenmuster mit der chemischen Zusammensetzung von **178**, **178**-( $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ) und **178**-( $^{18}\text{O}$ )<sub>2</sub> (blau) und das erhaltene Isotopenmuster des Molekül-Ion Signals von **178** im Experiment unter Zugabe von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . (b) Ausschnitt aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **178** und der reduzierten Spezies (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) im Vergleich.

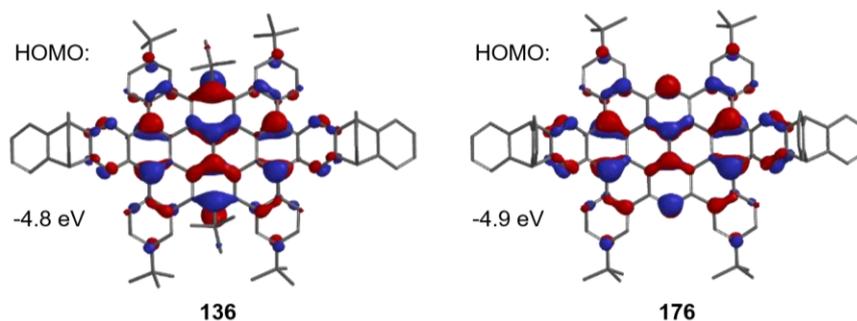
Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, lassen sich in der Festkörperanalyse des chinoiden HBOs kurze Abstände zwischen dem Sauerstoffatom und dem Wasserstoffsubstituenten H-5 feststellen. Somit erscheint es plausibel, dass ein mögliches Sauerstoffanion mit H-5 interagiert und durch seine Negativladung stärkere Wasserstoffbrücken als im Edukt aufbaut, sodass die Elektronendichte um H-5 reduziert wird und eine Tieffeldverschiebung des Kerns im  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment erfolgt. Während leichte Verschiebung der aromatischen Signale zu beobachten sind, ist über den gesamten Bereich von  $\delta = 6.5\text{-}7.6$  ppm ein breites Signal zu erkennen, das durch mehrere einzelne Signale überlagert wird. Eine Zugehörigkeit oder Ursache dieser Resonanzen konnte jedoch nicht gefunden werden. Wird die reduzierte Spezies im Anschluss an das Experiment mit Wasser aufgearbeitet, lässt sich das Edukt vollständig zurückgewinnen.

Einen indirekten Nachweis der Diphenolat-Spezies von **178** wurde durch die Zugabe von Methyljodid bzw. frisch destilliertem Essigsäureanhydrid zum Intermediat erhalten. Die Reaktionen zum Dimethoxy-HBO **179** bzw. Diacetyl-HBO **180** werden jeweils in trockenem THF und unter Argonatmosphäre durchgeführt. Zu Beginn wird durch Zugabe von *n*-Butyllithium die reduzierte Spezies erzeugt und anschließend wird die jeweilige Reagenz hinzugegeben, die durch einen nukleophilen Angriff der Sauerstoffanionen des Intermediats an die partial positiv geladenen Kohlenstoffatome umgesetzt wird. Nach 48 Stunden bei Raumtemperatur und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung kann **179** in 40% und nach 15 Minuten Reaktionszeit **180** in 75% Ausbeute isoliert werden (Schema 2.12).



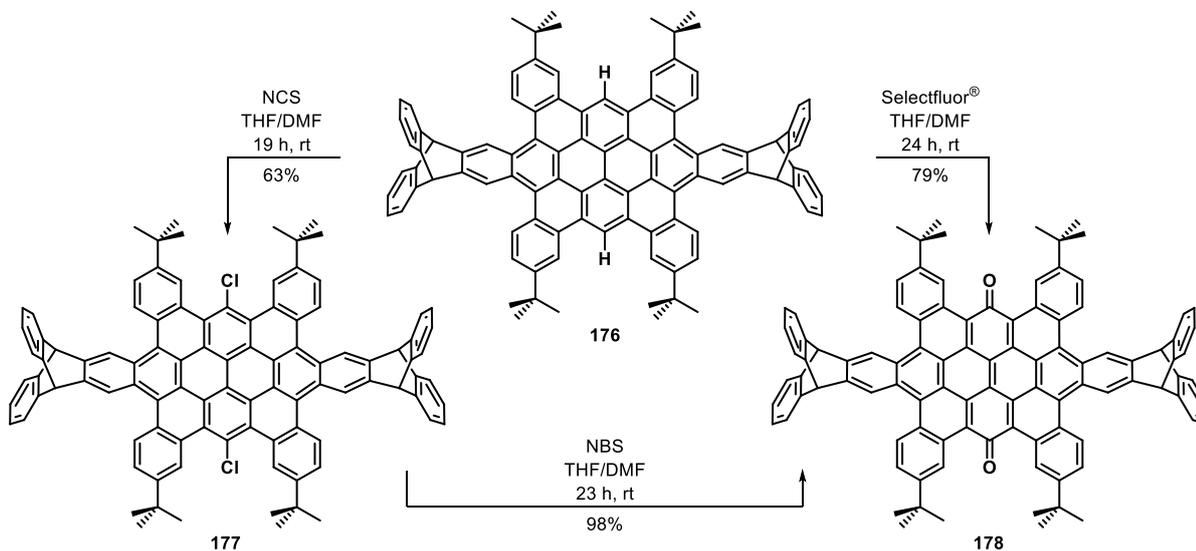
**Schema 2.12** Reduktion des chinoiden HBOs **178** mit anschließender Reaktion des Intermediats zu **179** und **180**.

Die *tert*-Butylsubstituenten in der Golf-Region des ursprünglichen HBOs **136** führen zu einer Verzerrung des aromatischen Systems aus seiner Planarität. Diese Verzerrung wurde zu Beginn für die Reaktivität dieser Position verantwortlich gemacht. Bei Betrachtung des an der elektrophilen *ipso*-Substitution beteiligten Grenzorbitals der Verbindung **136**, im Vergleich zu dem HOMO des in der Golf-Region unsubstituierten HBO **176** (DFT, B3LYP, G-311G\*), sind die Loben auf der reaktiven Position gleichstark ausgeprägt (Abbildung 2.23). Auch die berechneten Energieniveaus der HOMOs sind vergleichbar, wodurch auch vergleichbare Reaktivitäten zu erwarten sind.



**Abbildung 2.23** Über DFT-Methoden (B3LYP, G-311G\*) geometrieoptimierte HBOs **136** und **176** mit den berechneten LUMOs und ihrer energetischen Lage im Vergleich.

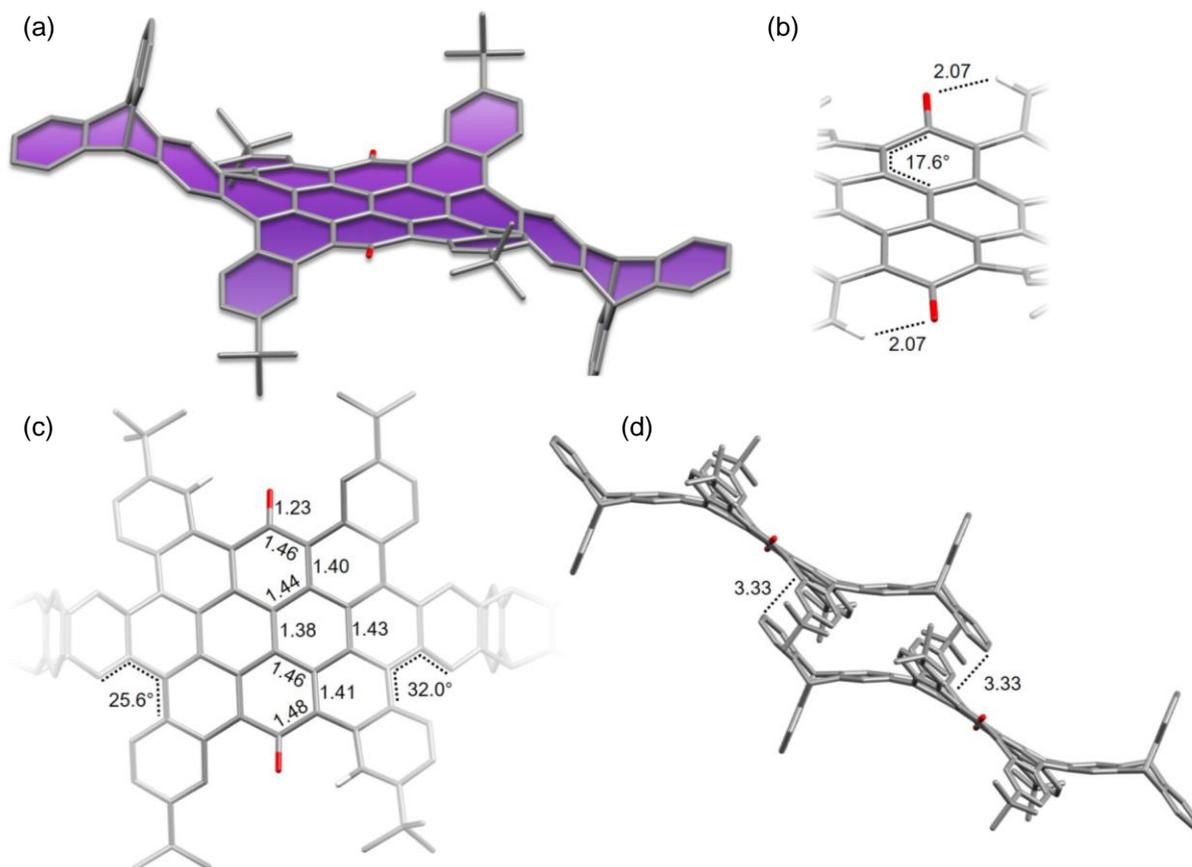
Aus diesem Grund wurde Verbindung **176** unter identischen Bedingungen wie zuvor **136** umgesetzt. Schema 2.13 zeigt, dass sowohl bei Umsetzung mit NCS, als auch unter der Verwendung von Selectfluor<sup>®</sup> als Oxidationsmittel das Dichloro-HBO **177** in 63% Ausbeute und das chinoide HBO **178** in 79% Ausbeute isoliert wird. Die vorliegende Golf-Region zeigt demnach eine Reaktivität unabhängig vom Verzerrungsgrad und Substitutionsmuster, was durch die Oxidation der Dichloroverbindung **177** unter der Verwendung von N-Bromsuccinimid nochmals gezeigt werden kann. Unklar ist an dieser Stelle, woher das Sauerstoffatom des Produktes stammt und wie es eingeführt wird, da zu diesem Reaktionstyp keine Präzedenzfälle vorliegen. Wird **177** mit NBS umgesetzt, kann die chinoide Struktur **178** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in nahezu quantitativen Ausbeuten (98%) isoliert werden (Schema 2.13).



**Schema 2.13** Alternative Funktionalisierungsreaktionen des Hexabenzoovalengerüsts.

Von allen postfunktionalisierten HBO-Derivaten konnte aus Chloroform- oder Dichlormethan-Lösungen kristallines Material erhalten werden. Ergänzend zum unsubstituierten HBO **176** konnten jedoch nur von Verbindungen **178** Kristalle geeigneter Größe und Qualität isoliert werden, um sie röntgenkristallographisch zu untersuchen. Über Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Chloroform-Lösung von **178** konnten dunkel-violette Kristalle erhalten werden. Die

Verbindung kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  als Lösungsmittel-Clathrat mit einem Molekül in der Elementarzelle. Die Lösungsmittelmoleküle konnten aufgrund starker Fehlordnung nicht identifiziert werden und wurden mit der Squeeze-Routinefunktion entfernt.<sup>[141]</sup> Als Symmetrieelement in der Struktur liegt ein der chinoiden Einheit vor.



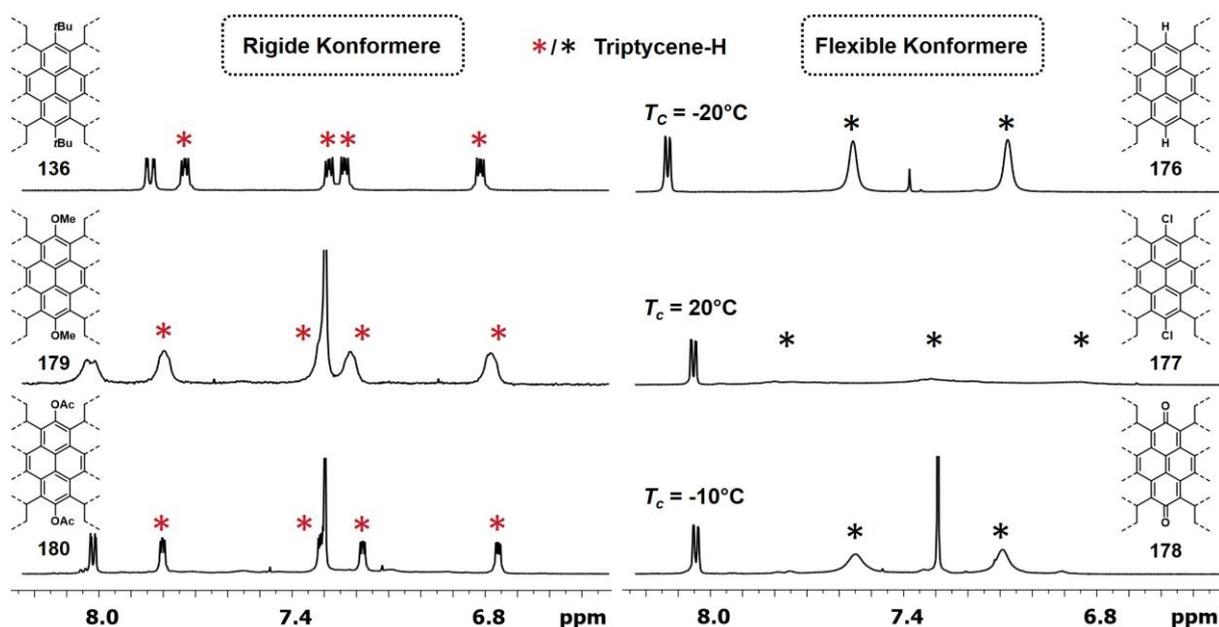
**Abbildung 2.24** Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen **178** als Stabmodell. (a) Gesamtansicht der Struktur im Festkörper. Die Hintergrundfarbe ist der Substanzfarbe im Festkörper nachempfunden (b) Vergrößerter Ausschnitt der Golf-Region. (c) Sicht von oben auf das HBO-Gerüst inkl. Bindungslängen und Winkeln. (d) Packungsmotiv zwischen zwei Molekülen. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Die Abbildungen sind unter der Genehmigung des Wiley-VCH Verlags aus der Originalliteratur, entnommen.<sup>[195]</sup>

Die Verbindung kristallisiert in einer S-Konformation, die aus der Festkörperstruktur des unsubstituierten HBOs bereits bekannt ist (Abbildung 2.24a). Interessanterweise können in der Golf-Region der Verbindung kurze Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und den räumlich nahen Wasserstoffsubstituenten mit  $d = 2.07 \text{ \AA}$  nachgewiesen werden, die die Konformation vermutlich zusätzlich stabilisieren.<sup>[196]</sup> Durch die chinoiden Struktur sind, neben den alternierenden Bindungslängen zwischen Doppel- und Einfachbindung ( $d = 1.38\text{-}1.48 \text{ \AA}$ ), Torsionswinkel in diesem Bereich von  $17.6^\circ$  zu beobachten (Abbildung 2.24b/c). Abbildung 2.24c zeigt ergänzend die Torsionswinkel der Küsten-Regionen mit  $25.6^\circ$  und  $32.0^\circ$ , die Indikatoren für eine Deformierung aus der Planarität darstellen, die zwischen dem rigiden HBO **136** und der des

flexiblen unsubstituierten **176** einzuordnen ist. In Abbildung 2.24d ist ein Ausschnitt des Packungsmotivs der Kristallstruktur gezeigt, das lineare Stränge durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Triptyceneinheiten und des halben HBO-Gerüsts aufweist und somit die S-Konformation stabilisiert. Erwähnenswert sind hierbei die geringen  $\pi$ - $\pi$ -Abstände mit  $d = 3.28$ - $3.33$  Å (kürzeste Abstände der Ebenen), die vor allem in elektronischen Anwendung für den Ladungstransport von Vorteil sind.<sup>[197]</sup>

### 2.3.2 Vergleich thermodynamischer Eigenschaften der HBOs in Lösung

<sup>1</sup>H-NMR-Experimente der HBOs **177-180** bei Raumtemperatur konnten über die Resonanzen der peripheren Triptycenprotonen, anhand ihrer Aufspaltungsmuster mit **179** bzw. **180** zwei weitere in Lösung rigide und mit **177** bzw. **178** zwei flexible Verbindungen zeigen (Abbildung 2.25). Für die rigiden Strukturen blieben die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in deuteriertem Tetrachlorethan bis zu einer Temperatur von  $T = 100$  °C unverändert, wodurch ihre Konformationsstabilität in Lösung auch bei höheren Temperaturen gezeigt wurde.



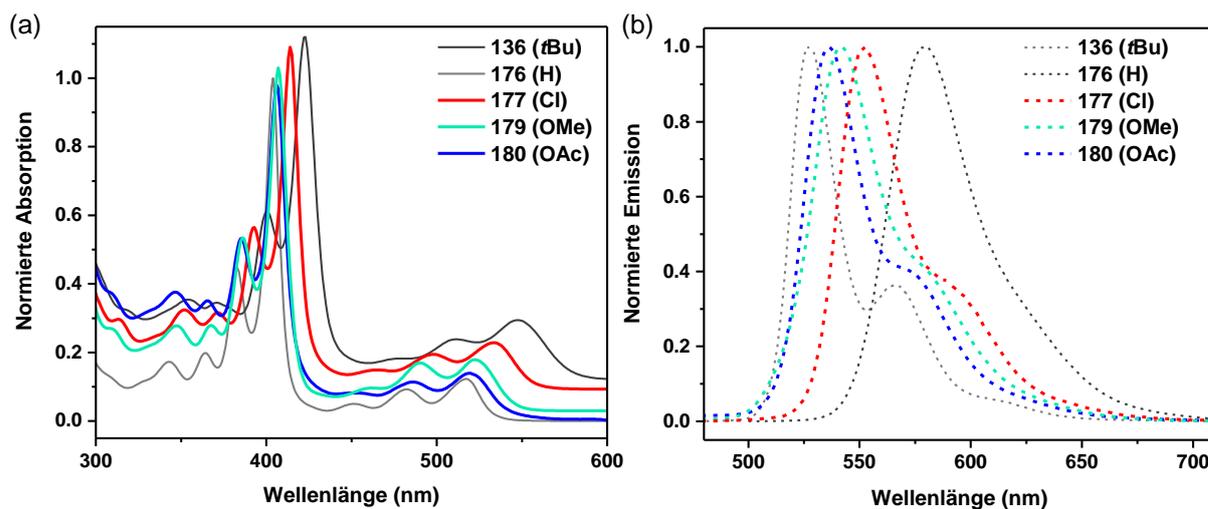
**Abbildung 2.25** Ausschnitte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (600 MHz) aller synthetisierten HBO-Derivate bei Raumtemperatur. Die Ausschnitte wurden so gewählt, dass Signale der peripheren Triptycenprotonen zu erkennen sind. Die flexiblen Derivate sind um die Koaleszenztemperaturen ergänzt, die über temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Experimente bestimmt wurden. **136**, **176** und **177** wurden in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen (**176** unter Zugabe von CS<sub>2</sub>), **178-180** in CDCl<sub>3</sub>. Die Abbildungen sind unter der Genehmigung des Wiley-VCH Verlags aus der Originalliteratur, entnommen.<sup>[195]</sup>

Über temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde für die Dichloroverbindung **177** eine Koaleszenztemperatur von  $T_C = -20$  °C und für die chinoide Struktur **178** eine Koaleszenz bei leicht höheren Temperaturen bestimmt ( $T_C = -10$  °C). Für **177** entspricht der Wert einer Geschwindigkeitskonstanten von  $k_C = 462.84$  s<sup>-1</sup> und einer Energie von  $\Delta G^\ddagger = 56.77$  kJ/mol. Dioxo-HBO **178** weist bei seiner Koaleszenztemperatur eine Geschwindigkeitskonstante von

$k_C = 375.20 \text{ s}^{-1}$  und eine Inversionsenergie von  $\Delta G^\ddagger = 51.18 \text{ kJ/mol}$  auf. Die unterschiedlichen Energiewerte lassen sich auf die Größe der Substituenten in der Golf-Region zurückführen, die bei Überschreitung eines bestimmten Volumens zu rigiden Konformeren führen.

### 2.3.3 Vergleich der optoelektronischen Eigenschaften

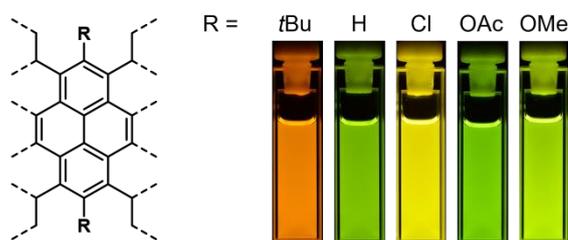
In Abbildung 2.26 sind die Absorptions- und Emissionsspektren der benzoiden HBO-Derivate gezeigt. In grau und dunkelgrau sind die bereits diskutierten Spektren dargestellt, die sowohl das am stärksten bathochrom (**136**) als auch das am stärksten hypsochrom verschobene (**176**) Absorptions- bzw. Emissionsspektrum zeigen. Das rotverschobenste Maximum des Absorptionsspektrums von **136** findet sich bei  $\lambda_{\text{max}} = 547 \text{ nm}$ , das von **176** bei  $\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$  (Abschnitt 2.2.4.8). Während die Acetyl- bzw. Methoxysubstituenten trotz ihrer +M-Effekte nahezu identische Absorptionsbanden im Vergleich zum unsubstituierten HBO aufzeigen, erfährt das Dichloro-substituierte HBO **177** eine bathochrome Verschiebung, sodass sein rotwelligstes Maximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 533 \text{ nm}$  zu finden ist.



**Abbildung 2.26** (a) Normierte Absorptions- und (b) Emissionsspektren der HBO-Derivate im Vergleich. Die Spektren sind aus Gründen der Übersicht versetzt zueinander gezeigt. Die Messungen wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt.

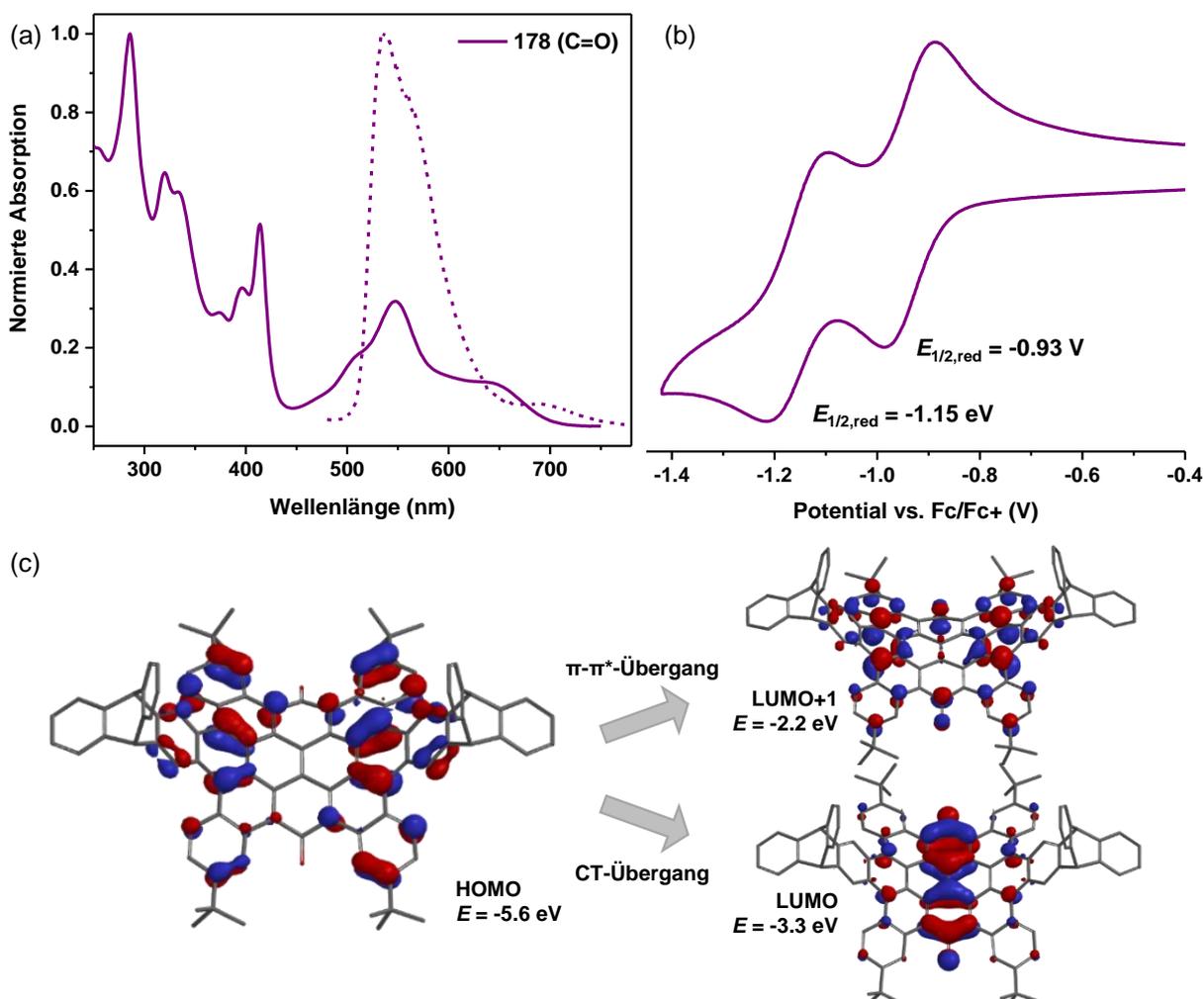
Für die ursprünglichen HBO-Derivate wurden charakteristische Emissionsfarben bei Quantenausbeuten von über 50% beobachtet. Ebenso hohe Ausbeuten mit  $\Phi = 58\%$  können für das Dimethoxy-HBO **179**, das grüne Licht emittiert, gemessen werden. Die Lebenszeiten des angeregten Zustands betragen hierbei  $\tau = 5.4 \text{ ns}$ . Licht grüner Farbe emittiert auch das acylierte HBO **180**, was aufgrund der zu **176**, **179** und **180** vergleichbaren Emissionsbanden mit Maxima zwischen  $\lambda_{\text{max}} = 527\text{-}542 \text{ nm}$ , zu erwarten ist. Bezüglich seiner Fluoreszenzlebenszeiten ist für **180** kein Unterschied zu seinen Kongeneren zu beobachten, jedoch werden niedrigere Quantenausbeuten mit  $\Phi = 38\%$  gemessen. Bei der Analyse der Emissionseigenschaften des Dichloro-HBOs lässt sich zuerst, wie bereits im Absorptionsspektrum, eine bathochrome Verschiebung bezüglich der neu

synthetisierten HBOs beobachten, sodass ein Emissionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 552 \text{ nm}$  gemessen wird. Daraus resultierend emittiert die Verbindung gelbes Licht und ist optisch von den übrigen HBOs zu unterscheiden. Die Verschiebung der Spektren lässt sich vermutlich auf die elektronischen Effekte des Chlorsubstituenten zurückführen und die im Vergleich niedrigere Quantenausbeute von  $\Phi = 22\%$  bei kürzeren Lebenszeiten des angeregten Zustands von  $\tau = 2.3 \text{ ns}$  könnte möglicherweise das Resultat von Spin-Bahn-Kopplungen sein, die vermehrt bei schweren Atomen beobachtet werden (Schweratomeffekt).<sup>[198]</sup> In Abbildung 2.27 sind Photographien von Küvetten gezeigt, die Dichlormethan-Lösungen der unterschiedlichen HBO-Derivate enthalten und mit monochromatischem Licht der Wellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$  bestrahlt wurden. Der Einfluss der Substituenten auf die Emissionseigenschaften ist dabei mit bloßem Auge ersichtlich.



**Abbildung 2.27** Photographien der gelösten Substanzen, die mit monochromatischem Licht der Wellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$  bestrahlt wurden. Das Triptycyl-gerüstige HBO-Gerüst ist hierbei nur angedeutet.

Das tief violette Dioxo-HBO **178** unterscheidet sich in seinen Absorptionseigenschaften von den übrigen Derivaten. Bei größeren Wellenlängen sind zwei sich überlagernde, breite Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{max}} = 631 \text{ nm}$  zu beobachten und stellt zugleich die stärkste bathochrome Verschiebung unter allen HBO-Derivaten dar (Abbildung 2.28a). Über die Berechnung eines geometrieoptimierten Modells mittels DFT-Methoden (B3LYP, G-311G\*) konnten die Grenzorbitale der Verbindung dargestellt werden (Abbildung 2.28c). Es ist eine räumliche Trennung von HOMO und LUMO zu beobachten, wobei das HOMO im benzoiden Teil des  $\pi$ -Systems lokalisiert und das LUMO mehrheitlich im chinoiden System verteilt ist. Ausgehend von der Form und Verschiebung der Absorptionsbande und unter Einbezug der Rechnungen ist hier von einem Elektronentransfer zwischen den räumlich getrennten Molekülorbitalen auszugehen. Obwohl der experimentelle Beweis einer vorliegenden Solvatochromie nicht bestätigt werden konnte, sprechen die übrigen Information für einen Charge-Transfer-Übergang. Weiter ist eine Überlagerung der Absorptions- und Emissionsbanden zu erkennen, denn die Emission zeigt ein Maximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 537 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 414 \text{ nm}$ ) und ist damit hypsochrom zum langwelligsten Absorptionsmaximum verschoben. Durch diese Verschiebung ist davon auszugehen, dass die gemessene Emission vorrangig durch Elektronen aus höher angeregten Zuständen wie aus dem  $S_2$ -Niveau resultiert. Die berechnete Orbitalverteilung des  $S_2$ -Zustand (LUMO+1) ist zum Beispiel vergleichbar zu dem des HOMO auf dem benzoiden Teil des Moleküls verteilt und ermöglicht somit vertikale Übergänge (Abbildung 2.28c).



**Abbildung 2.28** (a) Normiertes Absorptions-, Emissionsspektrum und (b) Cyclovoltammogramm des chinoiden HBO-Derivats **178**. Die CV-Analyse wurde gegen Fc/Fc<sup>+</sup> als interner Standard mit Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1 M) als Elektrolyt bei einer Messgeschwindigkeit von 0.5 Vs<sup>-1</sup> durchgeführt und ist um die berechneten Halbstufenpotentiale ergänzt. Alle Messungen wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. (c) Über DFT-Methoden (B3LYP, G-311G\*) geometrieoptimierte Modelle inklusive berechneter Grenzorbitale und absoluter Energien.

Für die optisch gelbliche Emission wird ein Maximum des emittierenden Lichts zwischen dem Maximum der Dichloro- und Dimethoxy-substituierten Verbindung gemessen. Mit einer Quantenausbeute von  $\Phi = 4\%$  emittiert **178** wesentlich weniger intensiv, was auf die Absorption des HBOs im Wellenlängenbereich der Emission zurückzuführen ist und vermutlich zu einer Selbstausschöpfung des angeregten Zustands führt.

Neben den optischen wurden auch die elektronischen Eigenschaften über cyclovoltammetrische Experimente untersucht. Für die benzoiden HBO-Derivate wurden jeweils zwei reversible Oxidationen und eine reversible Reduktion beobachtet, womit die neu synthetisierten Verbindungen vergleichbar zu den bereits vorgestellten HBO Derivaten sind. In der Tabelle 2.3 sind die erhaltenen Werte aufgelistet. Aus den CV-Analysen der HBO-Derivate **177**, **179** und **180** konnten elektronische Bandlücken berechnet werden, die mit den optischen Bandlücken nahezu übereinstimmen ( $E_{g(\text{el})} = 2.27\text{-}2.33$  eV).

Wie zuvor unterscheidet sich die chinoide Struktur auch in ihren elektronischen Eigenschaften von den übrigen Strukturen. Die Oxidationspotentiale der Verbindung konnten nicht erfasst werden, da sie sich außerhalb des Aufnahmebereichs der verwendeten Lösungsmittel in Kombination mit den Elektrolyten ( $E = 2-(-3)$  V - DCM/ $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  THF/ $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) befinden. Die Messung **178** hat zwei reversible Reduktionspotentiale ergeben, die auf die redoxaktiven Carbonylgruppen zurückzuführen sind. Das Cyclovaltammogramm ist in Abbildung 2.28b gezeigt. Die Elektronenaffinität der Verbindung beträgt umgerechnet  $E_{\text{EA}} = -3.86$  eV und die zweite Reduktion wird um  $\Delta E = +0.22$  V höher gemessen.

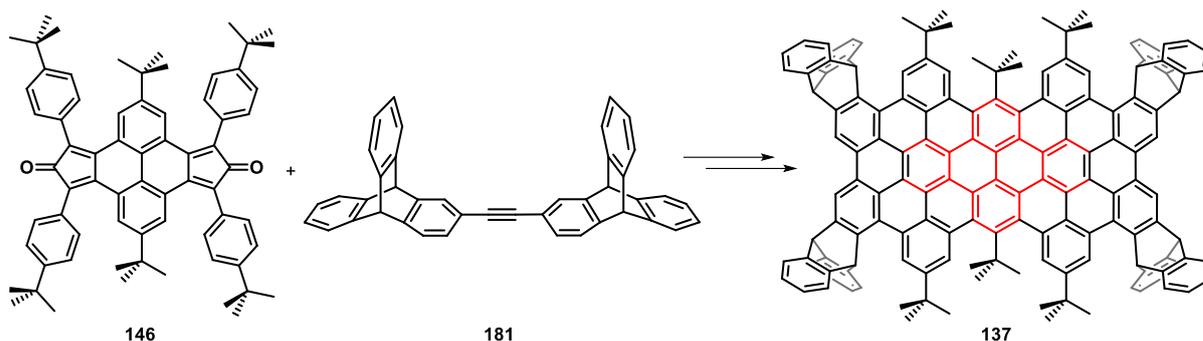
**Tabelle 2.3** Optoelektronischen Eigenschaften aller HBO-Derivate.

Vbdg.	$E_{1/2,\text{red}}^{\text{a,b}}$ (V)	$E_{1/2,\text{ox}}^{\text{a,b}}$ (V)	$E_{\text{EA}}^{\text{c}}$ (eV)	$E_{\text{IP}}^{\text{c}}$ (eV)	$E_{\text{g}(\text{el})}^{\text{d}}$ (eV)	$E_{\text{g}(\text{opt})}^{\text{e}}$ (eV)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a,f}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a,g}}$ (nm)	$\lambda_{\text{s}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Phi^{\text{a,g}}$	$\tau^{\text{a}}$ (ns)
<b>136</b>	-1.56	0.60, 1.05	-3.24	-5.40	2.16	2.1	547	580	1040	54%	6.8
<b>176</b>	-1.65	0.67, 1.07	-3.15	-5.47	2.32	2.3	517	527	367	55%	5.5
<b>177</b>	-1.56	0.71, 1.12	-3.24	-5.51	2.27	2.2	533	552	646	22%	2.3
<b>178</b>	-0.94, -1.16	-	-3.86	-	-	1.8	631	537	-	4%	6.8/2.7
<b>179</b>	-1.85	0.45, 0.79	-2.95	-5.25	2.30	2.3	522	542	707	58%	5.4
<b>180</b>	-1.64	0.69, 1.02	-3.16	-5.49	2.33	2.3	520	536	574	39%	5.5

[a] Gemessen in Dichlormethan bei Raumtemperatur. [b] 5 mM Lösung mit  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.1 M) als Elektrolyt und einer Messrate von  $0.5 \text{ Vs}^{-1}$ .  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  wurde als interner Standard verwendet [c] Berechnet unter der Verwendung der allgemeinen Formel  $E_{\text{IP/EA}} = -(E_{1/2(\text{ox/red})} + 4.8 \text{ eV})$ . [d]  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = E_{\text{g}(\text{el})}$ . [e] Abgeschätzt vom Absorptionsanfang. [f] Absorptionsmaximum mit der größten Wellenlänge. [g] Emissionsmaximum ( $\lambda_{\text{ex}} = \text{Absorptionsmaximum größter Intensität}$ ).

## 2.4 Molekulare Bausteine zu erweiterten Triptycen-endständigen PAKs

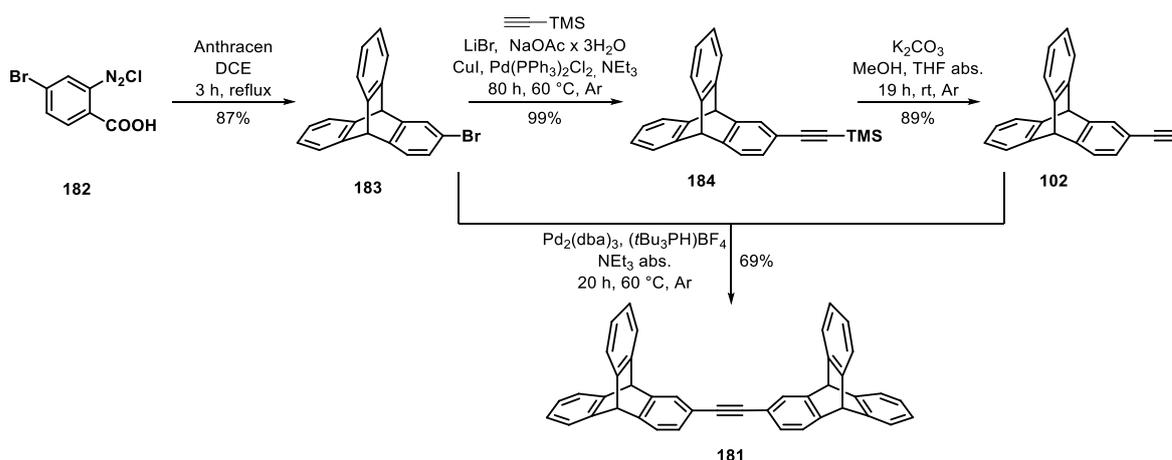
Zum Aufbau des eingangs definierten Zielverbindung **137** bietet sich das bereits erfolgreich verwendete Bis-Cyclopentadienon **146** an, das in einer Diels-Alder-Reaktion mit dem in Abbildung 2.29 gezeigten Ditriptycenacetylen **181** zu **137** führen kann. Durch eine anschließende oxidative Cyclodehydrierung kann das konjugierte System aufgrund der Phenylreste aus **146** erweitert und zugleich in der Peripherie das Phenanthrengerüst zwischen den Triptycenylen substituenten gebildet werden.



**Abbildung 2.29** Geplante Synthese der Zielverbindung **137** durch die Reaktionen zwischen dem Bis-Cyclopentadienons **146** mit einem Ditritypcenacetylen **181**.

### 2.4.1 Synthese von Triptycen-substituierten Acetylenverbindungen

In der Masterarbeit von Ana Lucia Meza Chinchu, durchgeführt im Arbeitskreis von Prof. Dr. Mastalerz an der Universität Heidelberg, wurde bereits eine Synthesestrategie zur Darstellung der Triptycen-substituierten Acetylenverbindungen **102** und **181** entwickelt (Schema 2.14).<sup>[123]</sup> Triptycenacetylen **102** und Ditritypcenacetylen **181** konnten reproduziert und zugleich mit verbesserten Ausbeuten bei 10-fachen Ansatzgrößen hochskaliert werden.



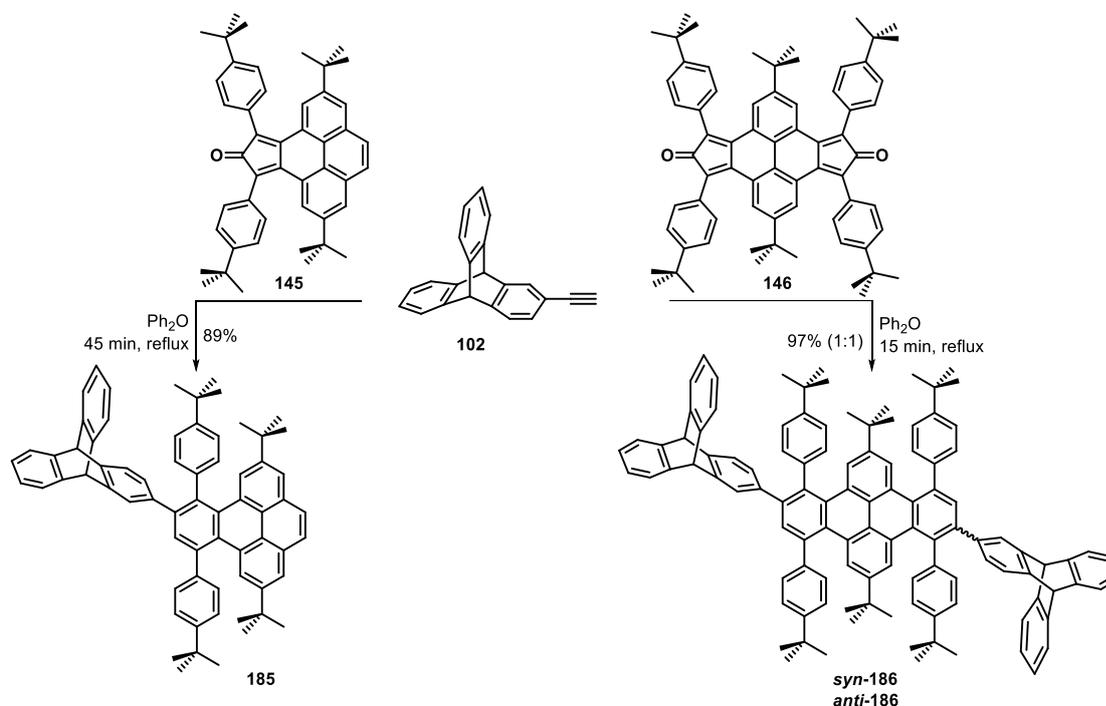
**Schema 2.14** Syntheseroute zu den einfach und zweifach Triptycen-substituierten Acetylenverbindungen **102** und **181**.

Wie in Schema 2.14 gezeigt, wird Bromtritypcens **183** über eine Diels-Alder Reaktion mit dem Chloridsalz dem Salz der käuflich erworbenen Bromanthranilsäure (**182**) und Anthracen in 87% Ausbeute erhalten.<sup>[103]</sup> Die folgende Sonogashira-Hahihara-Kreuzkupplung mit TMS-Acetylen unter der Verwendung von Lithiumbromid und Natriumacetat als Additive führte in quantitativen Ausbeuten zu der Verbindung **184** bei einer isolierten Gesamtmasse von 1.9 g. Durch die Entschützung des gekuppelten Produkts mit Kaliumcarbonat in einer Methanol/THF-Mischung wird das terminale Triptycenacetylen **102** in 89% Ausbeute dargestellt. In einer weiteren Palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion von Bromtritypcen **183** und **102** kann das Ditritypcenacetylen **181** in 69% Ausbeute mit einer Gesamtmasse von 1.6 g isoliert werden. In dieser

Kupplungsreaktion wurde auf einen Co-Katalysator in Form von Kupersalzen verzichtet, da so die Bildung eines, in vorherigen Studien beobachteten, Glaser-Produkts verhindert wird.<sup>[123]</sup>

### 2.4.2 Diels-Alder-Reaktionen mit Triptycenacetylen

Erste Diels-Alder-Reaktionen wurden mit dem Triptycenacetylen **102** durchgeführt. Das Dienophil wurde mit den bereits vorgestellten Dienen **145** und **146** umgesetzt (Schema 2.15). Alkine weisen im Vergleich zu Arinen erheblich geringere Reaktivitäten auf, sodass die zugeführte Energie in Form von Reaktionstemperatur angepasst werden musste. Typischerweise werden Diels-Alder-Reaktionen zwischen den vorliegenden Funktionalitäten unter hohen Temperaturen von über 200 °C durchgeführt, was es nicht möglich macht Diels-Alder-Addukte zu isolieren, sondern lediglich die Isolierung des decarboxylierten Produktes zulässt.<sup>[73, 85, 165f, 169]</sup>



**Schema 2.15** Diels-Alder-Reaktionen der Cyclopentadienonverbindungen **145** bzw. **146** mit dem Triptycenacetylen **102**.

Aufgrund des sterischen Anspruchs des Triptycenylen substituents und zur Verkürzung der Reaktionszeit wurden die Reaktionen in dem hochsiedenden Lösungsmittel Diphenylether (Sdp.: 258 °C) durchgeführt. Dabei wird **102** mit dem Mono-Cyclopentadienon **145** 45 Minuten in siedenden Diphenylether umgesetzt, wodurch die Verbindung **185** in den beschriebenen Ausbeuten von 89% isoliert wird.<sup>[123]</sup> Reagiert **102** mit dem Bis-Cyclopentadienon **146** 15 Minuten unter gleichen Bedingungen, werden zwei Konstitutionsisomere im Gemisch von 1:1 erhalten, da die Triptycensubstituenten sowohl *syn* als auch *anti* zueinander ausgerichtet sein können. Die Identifizierung und Quantifizierung der Isomere erfolgte über signifikante Signale aus  $^1\text{H-NMR}$ -

Experimenten, die über 2D-NMR-Spektren den zentrierten *tert*-Butyl Protonen H<sup>a</sup> zugeordnet werden konnten (Abbildung 2.30). Es wurden drei Signale im Hochfeld bei  $\delta = 0.51$ , 0.58 und 0.65 ppm vorgefunden, deren Integrale ein Verhältnis von 1:2:1 (9:18:9) aufweisen. Aufgrund der Symmetrie sind zwei Signale für die *syn*- und nur ein Signal für die *anti*-Konformation zu erwarten, was dem erhaltenen Signalmuster entspricht. Das Verhältnis deutet auf eine statistische Mischung der beiden Isomere hin und unterscheidet sich somit leicht zu literaturbekannten vergleichbaren Diels-Alder-Reaktionen, die Regioisomere bilden mit Verhältnissen von 55:45 bis 38:62 (*syn:anti*).<sup>[199]</sup> Die Isomerenmischung konnte mittels <sup>13</sup>C-NMR-Analysen bestätigt werden, indem die Anzahl an Kohlenstoffsignalen zwei unterscheidbare Verbindungen aufgezeigt hat. Gleichzeitig wurde in hochauflösenden MALDI-MS-Experimenten nur ein Signal bei  $m/z = 1446.789$  detektiert, das dem des Molekül-Ions von **186** entspricht. Säulenchromatographische Trennungsversuchen der Isomere mit SiO<sub>2</sub> als stationäre Phase bei unterschiedlichen Eluentengemischen (DCM, EE, Petrolether), genauso wie die Anwendung einer Recycling-Gel-Permeations-Chromatographie (*r*GPC) mit Chloroform und Recycling-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*r*HPLC) mit Dichlormethan führten jeweils zu Mischunfraktionen.

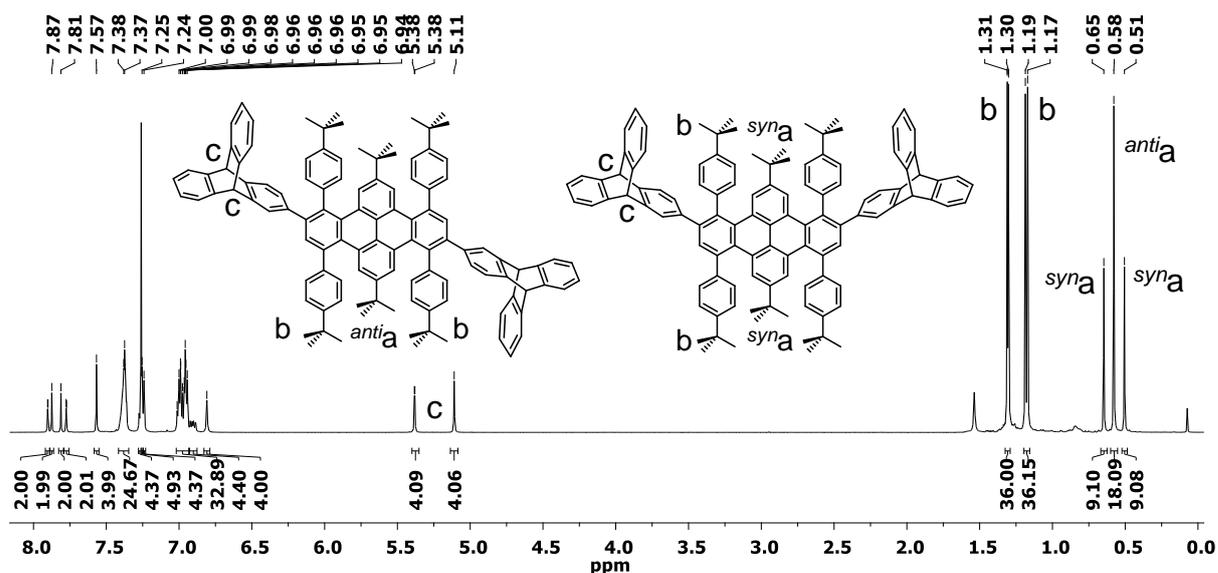
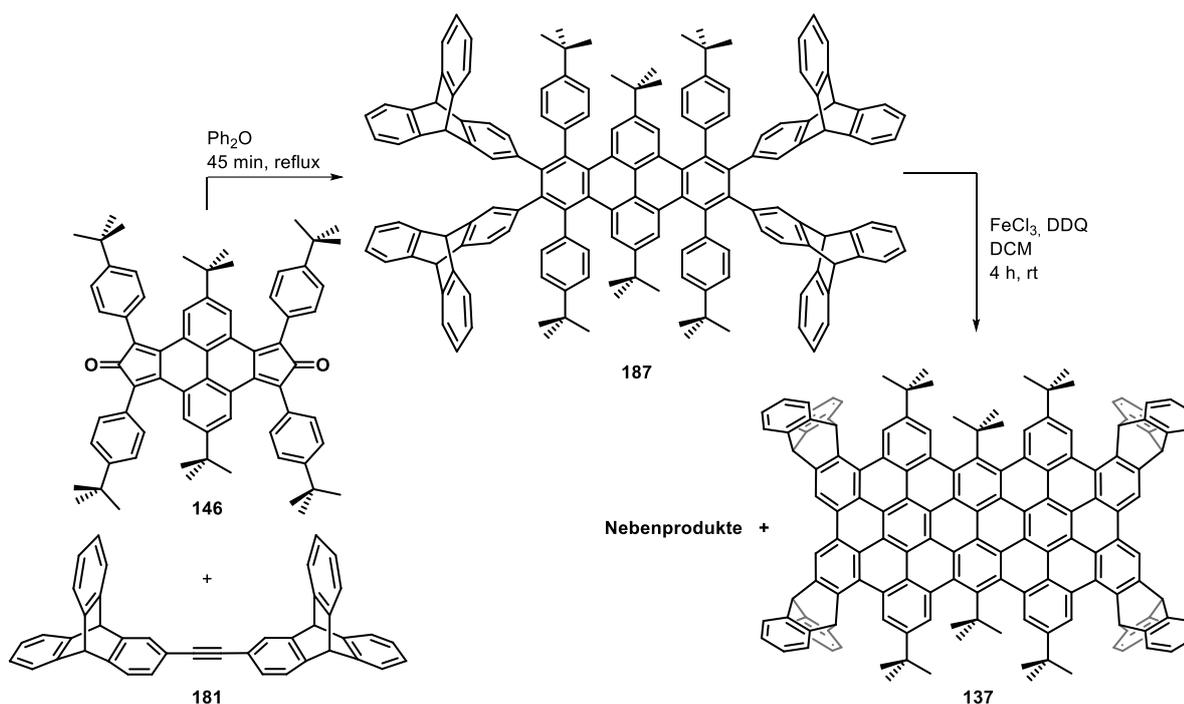


Abbildung 2.30 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von der Mischung aus *syn*-**186** und *anti*-**186**. Aus der Mischungen konnten nur die Signale H<sup>a</sup> eines Isomers zugeordnet werden.

### 2.4.3 Syntheserversuche eines erweiterten Triptycen-endständigen PAKs

Reagiert das Cyclopentadienonderivat **146** mit dem Ditriptycenacetylen **181**, sind keine isomeren Mischungen zu erwarten. Analog zu den zuvor beschriebenen Diels-Alder-Reaktionsbedingungen werden die Edukte in siedendem Diphenylether 45 Minuten zu Verbindung **187** umgesetzt (Schema 2.16).



**Schema 2.16** Geplante Syntheseroute zu dem Triptycen-endständigen PAK **137**.

Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt und über  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente untersucht. Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten, neben intensitätsschwachen Resonanzen durch Verunreinigungen, Signale beobachtet werden, wie die *tert*-Butylprotonen bei  $\delta = 0.45$  und  $0.99$  ppm ( $\text{H}^a$ ,  $\text{H}^b$ ), die Protonen der Triptycenbrückenköpfe bei  $\delta = 4.76$  und  $5.10$  ppm und die Pyrenprotonen bei  $\delta = 7.76$  ppm die vermutlich der Verbindung **187** zugeordnet werden können (Abbildung 2.31). Die massenspektrometrische Untersuchung der isolierten Fraktion hat ein Signal bei  $m/z = 1952.030$  gezeigt, was dem des Molekül-Ions der gewünschten Verbindung entspricht. Ein zweites Signal kleinerer Intensität mit einer Differenz von  $\Delta m/z = 144.1$  bei  $m/z = 1807.93$  konnte beobachtet, aber keiner bestimmten Spezies zugeordnet werden. Über Tandem-MS-Experimente (MALDI) wurde eine Fragmentierung von **187** während der Ionisierung ausgeschlossen, sodass das Signal bei  $m/z = 1807.93$  für ein Nebenprodukt aus der Reaktion steht. Durch mögliche Abspaltungsprodukte während der Reaktion wurde versucht einen Hinweis auf das Nebenprodukt zu erhalten. Die Abstraktion einer *tert*-Butylphenylgruppe führt zu einer Reduktion des molekularen Gewichts um  $\Delta M = 133.1$ . Wird eine *tert*-Butylgruppe entfernt verringert es den Wert um  $\Delta M = 57.0$ . Die Abspaltung einer Triptyceneinheit führt zu einem Molekulargewichtsverlust von  $\Delta M = 253.1$  und zeigt, dass das Nebenprodukt keiner der erwähnten Fragmente entspricht. Es konnte weder durch die Anwendung weiterer Chromatographie-Methoden,<sup>9</sup> noch

<sup>9</sup>Getestete Chromatographie Methoden:  $\text{SiO}_2$  mit unterschiedlichen Lösungsmittelmischungen (EE, DCM,  $\text{CHCl}_3$ , Toluol), HPLC mit unterschiedlichen Lösungsmittelmischungen, -gradienten und Säulenmaterial (C-18, C-8, Nitrobenzol), Recycling-HPLC in Dichlormethan, Recycling-GPC in Chloroform.

durch andere Aufreinigungsmethoden wie Kristallisation und Wasch- bzw. Fällungsvorgänge vom Hauptprodukt getrennt werden, was eine exakte Bestimmung der Ausbeute und die Analyse der Eigenschaften von **187** verhindert.

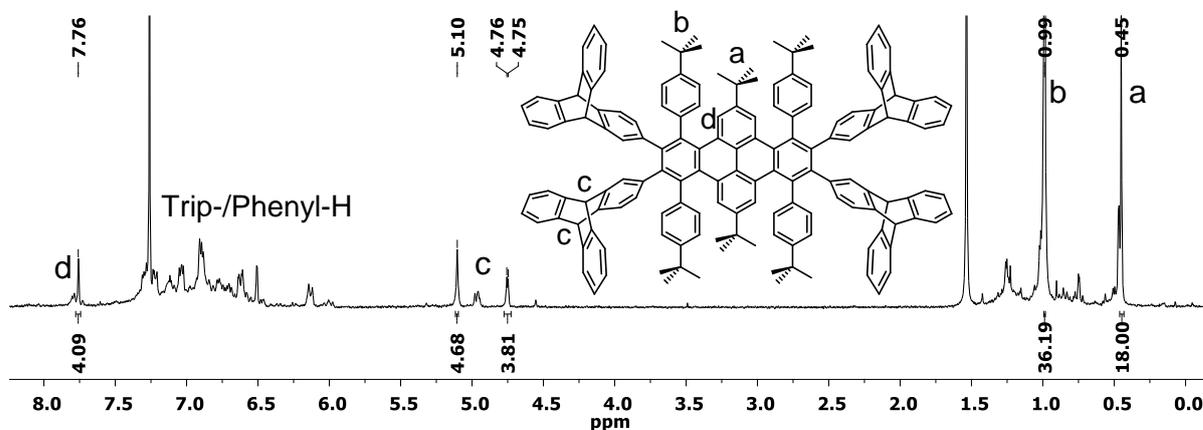
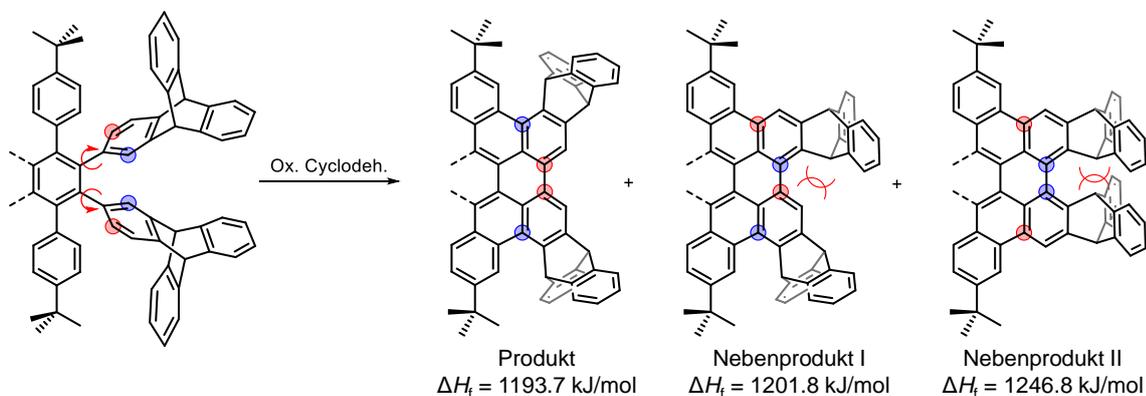


Abbildung 2.31  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **187**.

Verbindung **187** stellt eine Vorstufe des Triptycen-endständigen PAKs **137** dar und wurde trotz Verunreinigungen umgesetzt, sodass möglicherweise nach einer Reaktion eine vollständige Aufreinigung erfolgen kann. Analog zur Synthese von HBO **136** wurde demnach **187** unter der Verwendung von Eisen(III)-chlorid und DDQ in einer Dichlormethan-Lösung vier Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 2.16). Nach der wässrigen Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde eine massenspektrometrische Untersuchung des Rohprodukts durchgeführt, die eine Überlagerung von Isotopenmustern im Bereich von  $m/z = 1930.740$ - $1941.818$  aufzeigte. Die Vielzahl an Signalen deutet auf unterschiedliche Cyclisierungsprodukte im Rohprodukt hin, die nicht voneinander getrennt werden konnten. Obwohl vermutlich das gewünschte Produkt entstanden ist ( $[\text{M}]^+ = 1930.833$ ), gelang es nicht, über die zuvor beschriebenen chromatographischen Aufreinigungsmethoden, das Produkt zu isolieren. Aus diesem Grund wurden Überlegungen zur Problemlösung bzgl. der oxidativen Cyclodehydrierung der Verbindung **187** angestellt.

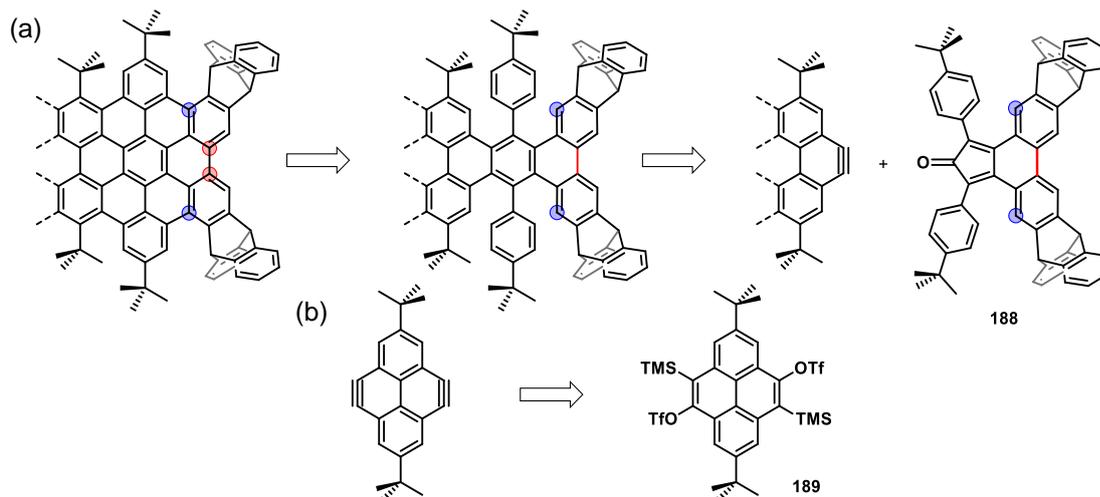
Bei genauerer Betrachtung der Vorstufe von **137** fällt auf, dass durch eine Cyclisierung unterschiedliche Isomere entstehen können. Wie in Schema 2.17 angedeutet, ist es den Triptycen-substituenten möglich um ihre Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu rotieren, was zu verschiedenen Produkten führen kann. Farbliche Markierungen möglicher reaktiver Positionen am Triptycen sollen die unterschiedlichen Bindungsmotive verdeutlichen. Neben dem gewünschten Motiv sind zwei weitere Konstitutionen möglich (Nebenprodukt I und II). Durch die erhöhte sterische Spannung zwischen den Triptycenylen Gruppen im Nebenprodukt I und II, die deutlich wird über den Vergleich der Standardbildungsenthalpien, die über die semi-empirische Methode PM3, basierend auf MMFF geometrieoptimierten Modellen, berechnet wurden (Als Modell wurde die gezeigte Struktur verwendet). Durch die energetische Unterschiede von  $\Delta H_f = 8 \text{ kJ/mol}$  (NP I)

bzw.  $\Delta H_f = 53 \text{ kJ/mol}$  (NP2) bzgl. des Produktes ( $H_f = 1193.7 \text{ kJ/mol}$ ) ist erkennbar, dass die Sterik eine Begründung für das Ausbleiben einer vollständigen Cyclisierung aller gezeigten Positionen liefert. Erste Hinweise darauf konnten durch die MS-Experimente mit um bis zu  $10^9$  Einheiten höheren Werten ( $m/z = 1941.818$ ) bzgl. der exakten Masse des Produktes ( $[M]^+ = 1930.833$ ) erhalten werden.



**Schema 2.17** Schematische Darstellung der unterschiedlichen oxidativen Cyclodehydrierungsmöglichkeiten am gezeigten Substitutionsmuster inklusive Standardbildungsenthalpien berechnet über die semi-empirische Method PM3 basierend auf MMFF geometrieoptimierten Modellen.

Um die Entstehung von Konstitutionsisomeren zu verhindern wurde eine alternative Route entwickelt. Hierzu galt es Diels-Alder-Edukte aus rigiden Bindungsmotiven zu formulieren, sodass die Cyclisierungsreaktion nur zu einem möglichen Konstitutionsisomer führt. In Form einer Retrosynthese sind die Anforderung an mögliche Edukte in Schema 2.18a dargestellt. Die zwei rot markierten Positionen der Triptycensubstituenten sollten vor der Diels-Alder-Reaktion eine Bindung ausbilden, sodass hier keine Rotation erfolgen kann.



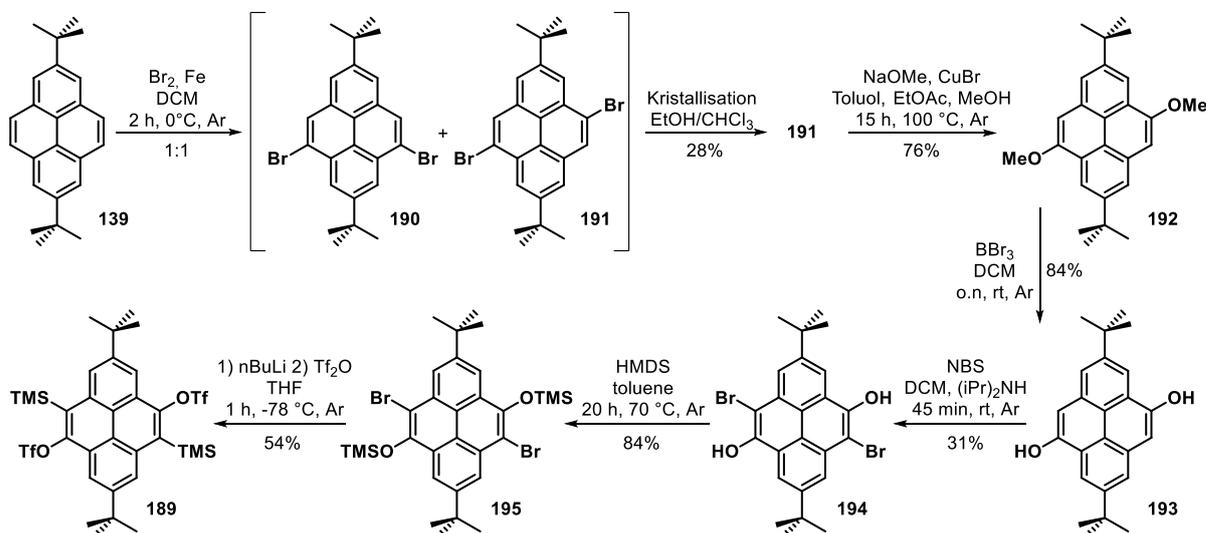
**Schema 2.18** Retrosynthetischer Ansatz zur Darstellung der gewünschten Verbindung **137**. Hierfür wurde das Phenanthren-basierte Cyclopentadienonderivat **188** und das substituierte Pyrenederivat **189** formuliert.

<sup>10</sup>Ungerade Werte resultierten womöglich durch das Vorkommen von  $[M+H]^+$ -Spezies während der Ionisation.

Das Bindungsmotiv wird durch die Entwicklung eines Cyclopentadienonderivats basierend auf dem Triptycen-integrierten Phenanthrengerüst **188** erreicht. In einer Reaktion mit einem in K-Region so substituierten Pyren, dass es Dreifachbindungen ausbilden kann und als Dienophil agiert, kann die gewünschte Vorstufe erreicht werden (Schema 2.18a). Das bereits bekannte Substitutionsmuster *ortho*-stehender Triflat- und TMS-Gruppen sollte hierbei als Arinvorstufe verwendet werden (Schema 2.18b), sodass neben dem Cyclopentadienonderivat **188** das substituierte Pyrenderivat **189** zu synthetisieren ist.

#### 2.4.4 Synthese eines Pyrendiarinvorläufers

Ausgehend von dem in 2,9-Pyren **139** wurde eine literaturbekannte Vorschrift adaptiert, die zu der zweifach Brom-substituierten Verbindung **191** führt.<sup>[200]</sup> Neben dem in Schema 2.19 gezeigten *trans*-Isomer entsteht zugleich das *cis*-Isomer **190** in einem Verhältnis von 1:1. **191** kann durch Kristallisation über eine Chloroform/Ethanol-Mischung aufgereinigt werden, sodass das Dibromopyren in 28% Ausbeute erhalten wird. Unter der Verwendung von frisch hergestelltem Natriummethanolat in Reaktion mit **191** mit Kupferbromid als Katalysator wird nach 15 Stunden bei 100 °C das Dimethoxyphenyl **192** in 76% isoliert.<sup>[201]</sup> Da eine *ortho*-Bromierung dieser Verbindung nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurden zunächst die Methoxygruppen in Hydroxyfunktionen überführt, sodass der *ortho*-dirigierende Effekt erhöht wird.<sup>[202]</sup>

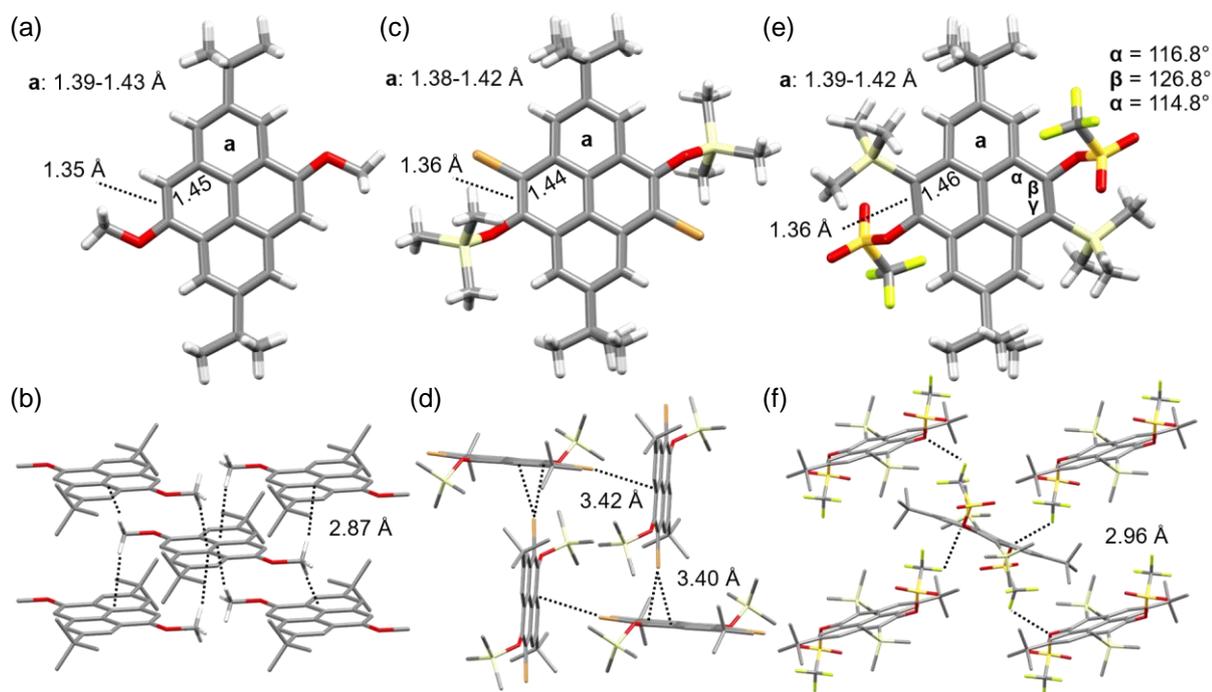


Schema 2.19 Syntheseroute zum Pyren-bis-Arinvorläufer **189**.

**192** wird hierzu mit Bortribromid über Nacht umgesetzt, sodass **193** als Dihydroxyphenyl<sup>11</sup> in 84% isoliert wird (Schema 2.19). Die Hydroxygruppen konnten sowohl über ihre charakteristische OH-Valenzschwingung ( $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ ) als auch durch ein tieffeldverschobenes Signal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\delta = 10.38 \text{ ppm}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>) hinreichend beschrieben werden. Eine *ortho*-

<sup>11</sup>Als tautomere Verbindung wäre auch das Dicarbonyl-Isomer denkbar.

Bromierung bzgl. der Hydroxysubstituenten kann nun am Dihydroxypyren **193** unter Zugabe von Di-*iso*-Propylamin erfolgreich durchgeführt werden.<sup>[203]</sup> Ohne die Zugabe von Di-*iso*-Propylamin konnte nach 48 Stunden Reaktionszeit keine vollständige Umsetzung beobachtet werden. Unter der Verwendung von NBS wird Verbindung **193** innerhalb von 45 Minuten bei Raumtemperatur zu **194** in 31% Ausbeute umgesetzt. In Reaktion mit HMDS werden TMS-Gruppen an den Hydroxy-funktionen eingeführt. Nach 20 Stunden in Toluol bei 70 °C werden alle volatilen Bestandteile der Reaktion im Vakuum entfernt, sodass **195** in 84% Ausbeute erhalten wird. An dem vorliegenden Substitutionsmuster lässt sich nun eine Retro-Brooks-Umlagerung, initiiert durch *n*-Butyllithium, durchführen. Das Intermediat wird mit frisch destilliertem Trifluorsulfonsäureanhydrid umgesetzt und führt schließlich zu dem gewünschten Arinvorläufer **189** in 54% Ausbeute (Schema 2.19).



**Abbildung 2.32** Kristallstrukturen aus der Syntheseroute des Pyren-bis-Arinvorläufers als Stabmodelle. Es ist jeweils die Struktur inklusive Bindungslängen und die Packung mit kurzen Abständen gezeigt. (a, b) **192**, (c, d) **195** und (e, f) Zielverbindung **189**. Farben: Kohlenstoff: grau, Wasserstoff: weiß, Sauerstoff: rot, Silicium: blaugelb, Brom: orange: Schwefel: gelb, Fluor: grün.

Zusätzlich zu der vollständigen Analyse aller Verbindungen (NMR, IR, MS, EA) konnten von der Zielverbindung **189**, dem Vorläufer **195** und dem Methoxy-substituierten Pyren **192** geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 2.32a-f dargestellt und liefern einen endgültigen Konstitutionsbeweis der beschriebenen Verbindungen. Einkristalle von **192** sowie von der Zielverbindung **189** wurden aus einer Dichlormethan/Methanol-Lösung erhalten. Wobei Verbindung **192** bei 0 °C kristallisiert, bilden sich Einkristalle von **189** durch langsames Abdampfen der Lösung bei Raumtemperatur. Das

TMS/Br-substituierte Pyrenderivat **195** kristallisiert aus einer Chloroform-Lösung über Gasphasendiffusion von *n*-Pentan.

Die Festkörperstrukturen der drei Verbindung zeigen in ihren K-Regionen gewöhnliche Bindungsabstände von  $d = 1.35\text{-}1.36 \text{ \AA}$  (Abbildung 2.32a/c/e). Die Bindungen der 6-gliedrigen Ringe **a** der Biphenyleinheiten liegen im benzoiden Bereich mit einer für Pyrenstrukturen bekannten Varianz von  $d = 1.38\text{-}1.43 \text{ \AA}$ . Nicht-benzoiden Bindungen verbinden die benzoiden Aromaten mit der K-Region bei Bindungslängen von  $d = 1.44\text{-}1.46 \text{ \AA}$ .<sup>[204]</sup> In der Festkörperstruktur der Zielverbindung sind die Winkel innerhalb des 6-gliedrigen Rings der K-Region auffällig. Sie variieren von  $114.8^\circ\text{-}126.8^\circ$  und weichen dabei von den optimalen  $120^\circ$  eines aromatischen 6-Rings ab. Da diese großen Winkelunterschiede in den übrigen Pyrenverbindungen nicht beobachtet wurde, sind sie auf die voluminösen Substituenten der K-Region zurückzuführen und auf deren abstoßende Kräfte zueinander.

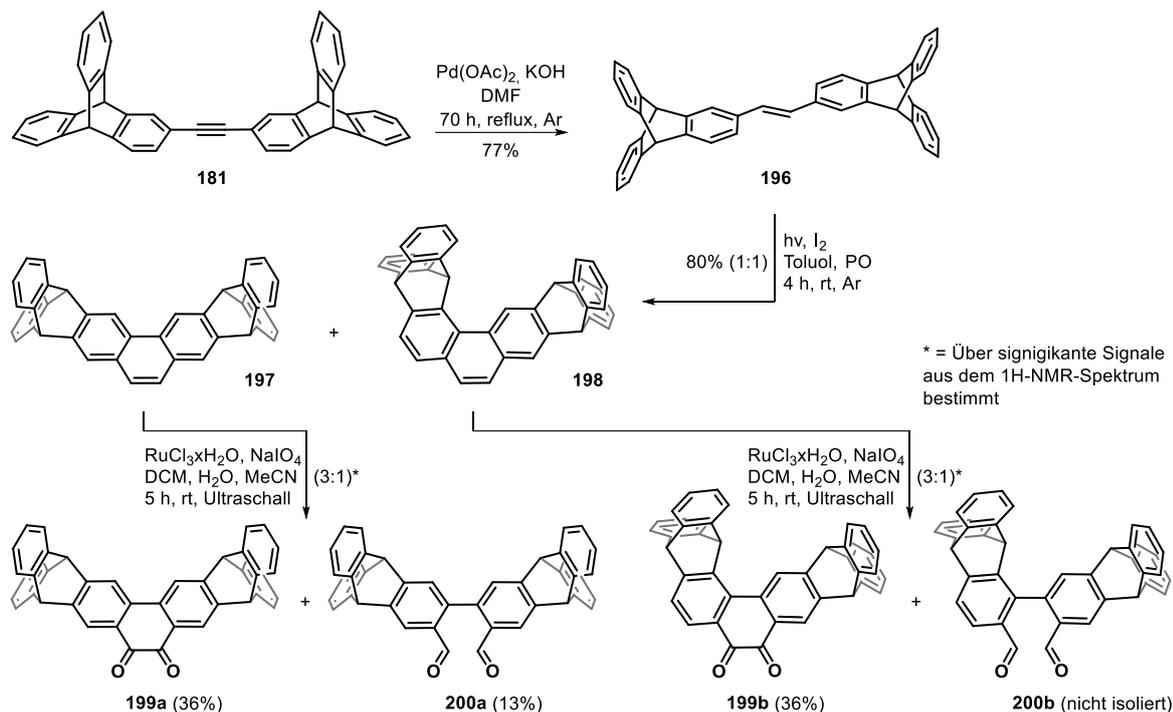
Das Dimethoxyphenanthren **192** ordnet sich als periplanare Schichten an und weist dabei C-H $\cdots$  $\pi$ -Kontakten von  $d = 2.87 \text{ \AA}$  zwischen den Methylgruppen der Methoxysubstituenten und den inneren Kohlenstoffatomen des Pyrens auf (Abbildung 2.32b). Die Kristallpackung von **195** ist durch abwechselnde orthogonal stehende Moleküle Schichten aufgebaut, mit Ar-Br $\cdots$  $\pi$ -Kontakten von  $d = 3.40$  bzw.  $3.42 \text{ \AA}$  (Abbildung 2.32d). Gleiches kann für die Packung von **189** beobachtet werden, wobei hier die Schichten aus zueinander um  $41.2^\circ$  geneigten Molekülen aufgebaut werden (Winkel der gemittelten  $\pi$ -Ebenen zueinander), zwischen denen C-F $\cdots$ O-Kontakten mit Abständen von  $d = 2.96 \text{ \AA}$  vorliegen.

#### 2.4.5 Synthese eines Triptycen-basierten Phenanthren-Cyclopentadienons

Für das Triptycen-basierte Phenanthrencyclopentadienon **188** wurde eine neue Syntheseroute entwickelt. Das synthetisierte Ditriptycenacetylen **181** wurde hierbei verwendet um es zum Alken zu reduzieren, sodass eine photochemische Cyclisierung zum Phenanthrenderivat erfolgen kann. Wie schon am Pyren gezeigt, kann so die K-Region der Verbindung zum  $\alpha$ -Diketon oxidiert werden. Folglich sollte es möglich sein, wie an den Pyrendiketonverbindungen gezeigt, durch zweifache Aldolkondensation mit dem bereits synthetisierten Acetonderivat **144** das Diketon zur Cyclopentadienonverbindung **188** umzusetzen (Schema 2.20).

In der Literatur wird eine selektive Reduktion aromatisch substituierter Alkine zu ihren *cis*-Alkenisomeren beschrieben, die für **181** angewendet werden sollte.<sup>[205]</sup> Unter Verwendung von Kaliumhydroxid in DMF, was *in situ* zur Ameisensäure hydrolysiert wird und die Wasserstoffquelle der Reaktion darstellt, sollte das Ditriptycenacetylen **181** selektiv umgesetzt werden (Schema 2.20). In der Palladium-katalysierten Reaktion wird nach Aufarbeitung eine reduzierte Spezies isoliert, was sich durch einen Signalsatz in den Spektren der NMR-Experimente zeigt. Die Auswertung des

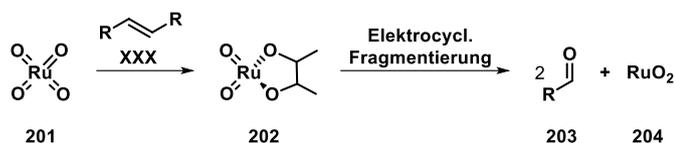
$^1\text{H}/^1\text{H}$ -ROESY-2D-NMR-Experiments zeigt, entgegen der publizierten Ergebnisse, keine Kopplungen über den Raum der aromatischen Protonen *ortho* zur Doppelbindung und damit das Vorliegen der *trans*-Konfiguration von **196**, die mit 77% Ausbeute gewonnen wird. Der Ringschluss zum Phenanthrenderivat wurde photochemisch durchgeführt. Die Bestrahlung mit Licht sorgt hierbei für die freie Rotation um die C-C Doppelbindung, sodass aus der *cis*-Konfiguration die Cyclisierung und anschließend die Oxidation durch elementares Iod zu **197** stattfindet.<sup>[206]</sup>



**Schema 2.20** Syntheseroute zu den Oxidationsprodukten der Triptycyl-basierten Phenanthrenderivate **199a/b**.

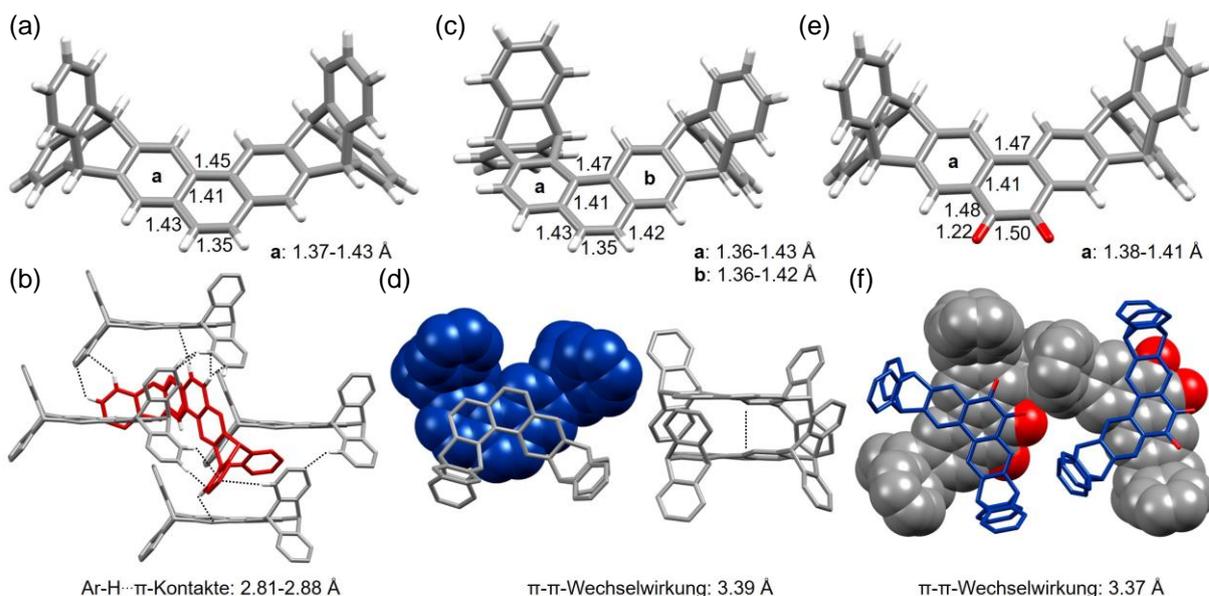
Aufgrund der freien Rotation um die C-C Einfachbindung zwischen der Doppelbindung und des Triptycylsubstituenten ist ein zweites Isomer denkbar. Neben der gewünschten symmetrischen Verbindung **197** wird zudem das unsymmetrische Phenanthrenderivat **198** dargestellt (Schema 2.20). Hierbei wirken sich die repulsiven Kräfte zwischen dem Wasserstoffatom der Küsten-Region und dem der räumlich nahen Brückenkopfposition des unsymmetrischen Produkts nicht auf die Umsetzung aus (abzuleiten aus der deplanarisierten Kristallstruktur, siehe Abbildung 2.31b), sodass bei einer Gesamtausbeute von 80% das Verhältnis der Isomere 1:1 beträgt. Beide Verbindungen konnten unter bekannten Bedingungen Ruthenium-katalysiert in ihrer K-Region zum  $\alpha$ -Diketon oxidiert werden.<sup>[34a]</sup> Durch die Anwendung von Ultraschall anstatt von Siedehitze wurde die Reaktionszeit von mehreren Tagen auf fünf Stunden reduziert (DC-Kontrolle).<sup>[207]</sup> Sowohl für das symmetrische als auch für das unsymmetrische Edukt werden die gewünschten Produkte **199a** bzw. **199b** mit einer Ausbeute von 36% erhalten. Darüber hinaus entstehen während der Reaktion jeweils die Dialdehyde **200a/b** in einem Verhältnis von 3:1 (Diketon:Dialdehyd), was durch Integrale

spezifischer  $^1\text{H-NMR}$ -Signale, wie die Resonanzen der Aldehydprotonen bei  $\delta = 9.62$  bzw.  $9.46$  und  $9.35$  ppm, berechnet wurde. Während **200b** qualitativ nachgewiesen werden konnte, konnte Verbindung **200a** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in 13% Ausbeute isoliert werden. Die Bildung der Dialdehyd-Spezies bei Reaktionen gleichen Typs wurde bereits beobachtet und resultiert aus der vorzeitigen Abspaltung von  $\text{RuO}_2$  aus dem Katalyse-Cyclus durch electrocyclische Fragmentierung (Schema 2.21).<sup>[208]</sup>



**Schema 2.21** Teil des Katalyse-Cyclus bei vorzeitiger Abspaltung von  $\text{RuO}_2$  und der Entstehung vom Aldehyd.

Die absolute Konstitution der Phenanthrenderivate **197** bzw. **198** und des symmetrischen Phenanthrendions **199a** wurde durch röntgenkristallographische Untersuchungen von Einkristallen bestätigt. Die Lösungen der Strukturen sind in Abbildung 2.33a-f gezeigt. Kristalle geeigneter Qualität der Phenanthrenverbindungen **197** bzw. **198** konnten hierbei aus Dichlormethan-Lösungen mit Methanol als Antisolvens gewonnen werden. **197** kristallisierte durch Abdampfen einer Mischung der Lösungsmittel und **198** durch Überschichten der Dichlormethan-Lösung. Kristalle von **199a** wurden aus einer Chloroform-Lösung über Gasphasendiffusion unter Verwendung von *n*-Pentan gewonnen. Die symmetrischen Phenanthrenderivate zeigen jeweils die zu erwartenden planaren aromatischen Systeme. Durch den erhöhten sterischen Anspruch im unsymmetrischen Phenanthrenderivat **198** wird in der Bucht-Region des Phenanthrengerüsts ein Torsionswinkel von  $16.1^\circ$  gemessen, wodurch das Derivat aus seiner Planarität gezwungen wird.

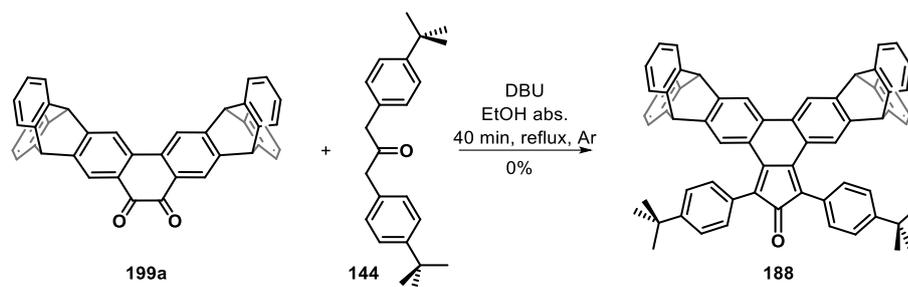


**Abbildung 2.33** Kristallstrukturen aus der Syntheseroute zum Triptycenen-basierten Phenanthrendiketon als Stabmodelle. Es ist jeweils die Struktur inklusive Bindungslängen und die Packung mit kurzen Abständen gezeigt. (a, b) **197**, (c, d) **198** und (e, f) Zielverbindung **199a**.

Während die K-Region der Phenathrenverbindungen **197** und **198** mit einer Bindungslängen von  $d = 1.35 \text{ \AA}$  gemessen werden, ist die ihr gegenüber liegende Bindung für **198** im Vergleich zu **197** ( $d = 1.45 \text{ \AA}$ ) leicht verlängert mit  $d = 1.47 \text{ \AA}$ , was vermutlich auf die Torsion dieser Region zurückzuführen ist (Abbildung 2.33a/c). Die äußeren 6-Ringe **a** (**197**) bzw. **a** und **b** (**198**) variieren von  $d = 1.36\text{-}1.43 \text{ \AA}$ , so wie zuvor bereits für Biphenyleinheiten der Pyrenstrukturen zu beobachten war. Im Phenathrendiketon **199a** verknüpft eine Bindung mit der Länge von  $d = 1.50 \text{ \AA}$  die zwei Carbonylfunktionen und zeigt das kein olefinische Charakter der vormaligen K-Region mehr vorliegt (Abbildung 2.33e). Zudem liegt die Bindung, die die Carbonylfunktionen mit den benzoiden Systemen (**a**:  $d = 1.38\text{-}1.42 \text{ \AA}$ ) verbindet, mit  $d = 1.47 \text{ \AA}$  verlängert vor.

Wobei die Packung des Phenathrens **198** und des Phenathrendions **199a** von  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen dominiert wird, sodass Dimere mit kürzesten Abständen zwischen einzelnen Kohlenstoffatomen von  $d = 3.39$  bzw.  $3.37 \text{ \AA}$ , gemessen werden können (Abbildung 2.33d/f). **197** zeigte keine  $\pi\text{-}\pi$ -Stapelung. Die Packung der Struktur wird durch viele T-förmige C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen bestimmt, die in Abbildung 2.33b gekennzeichnet sind. Sie entstehen durch sich orthogonal ausrichtende Moleküle (grau/rot).

Nach der erfolgreichen Synthese der Verbindung **199a** sollte sie in einer zweifachen Aldolreaktion mit Verbindung **144** zu dem Cyclopentadienonderivat **188** umgesetzt werden (Schema 2.22). Die Edukte wurden in trockenem Ethanol mit der für diesen Reaktionstyp bereits mehrfach erfolgreich verwendeten Base DBU umgesetzt. In früheren Reaktionen wurde nach Zugabe der Base stets ein dunkler Niederschlag festgestellt, der in diesem Fall ausblieb. Wird nach einer typischen Reaktionsdauer von einer Stunde die nach wie vor vorliegende gelbe Suspension abfiltriert, lässt sich als gelber Feststoff ausschließlich Edukt **199a** feststellen. Die Analyse der Mutterlauge der Reaktionen über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erwies neben den Resonanzen des Edukts **144** bei  $\delta = 1.31, 3.86, 7.09$  und  $7.79 \text{ ppm}$  eine Vielzahl an Signalen über das gesamte Spektrum, die keiner bestimmten Spezies zugeordnet werden konnten. Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 15 Stunden wird aus der Suspension eine gelbe Lösung. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment des Rohprodukts zeigt weiterhin Signale, die den Edukten zuzuordnen sind. Dominiert wird das Spektrum jedoch von vielen Signalen kleiner Intensität über den gesamten Messbereich ( $\delta = 0\text{-}10 \text{ ppm}$ ). Massenspektrometrische Untersuchungen sowohl der Mutterlauge nach einer Stunde Reaktionszeit als auch des Rohprodukts nach längerer Reaktionszeit konnten keine Indizien zu einem definierten Produkt liefern. Die säulenchromatographische Aufreinigung erwies eine komplexe Mischung aus Substanzen und verhalf nicht zur Bestimmung von Reaktionsprodukten.



**Schema 2.22** Syntheseversuch der Cyclopentadienon-Spezies **188**, unter den zuvor erfolgreich verwendeten Reaktionsbedingungen.

Um dennoch das gewünschte Produkt zu erhalten wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen getestet, die in Tabelle 2.4 aufgelistet sind. Nach Reaktionszeiten von 1-2 Stunden unter inerten Bedingungen wurden die Rohprodukte wässrig aufgearbeitet und anhand ihre  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ausgewertet. Um Löslichkeitsprobleme auszuschließen, wurde der Reaktion THF hinzugegeben, wodurch das Ergebnis unverändert blieb (Eintrag 2). Neben DBU wird zumeist Kaliumhydroxid als Base verwendet, um Phenanthren-basierte Cyclopentadienonverbindungen zu synthetisieren.<sup>[209]</sup> Werden die Edukte mit Kaliumhydroxid umgesetzt, resultiert eine dunkelgelbe Lösung. Nach Aufarbeitung der Reaktion wurden keine Hinweise auf das gewünschte Produkt oder andere definierte Strukturen gefunden (Eintrag 3).

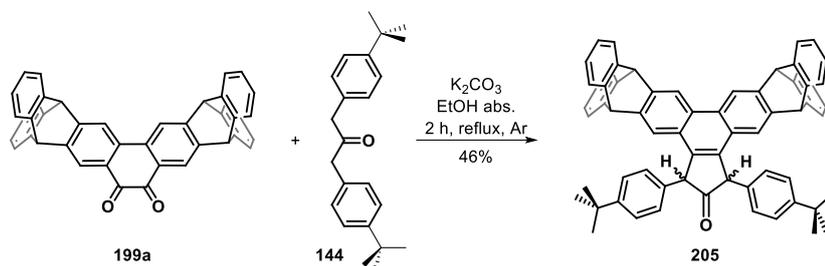
**Tabelle 2.4** Reaktionsbedingungen der Aldolkondensation. Die Reaktionen wurden stets unter inerten Bedingungen durchgeführt.

#	Base	Lösungsmittel <sup>[a]</sup> (1 mL)	Zeit [h]	Beobachtung Reaktionslösung
1	DBU	EtOH	1/15	Dunkelgelbe Suspension/Lösung
2	DBU	EtOH/THF <sup>[b]</sup> (1+0.3)	1	Dunkelgelbe Lösung
3	KOH	EtOH	1	Dunkelgelbe Lösung
4	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH	1	Gelbe Lösung
5	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	EtOH	1	Gelbe Lösung
6	Triton B	EtOH	1	Dunkelgelbe Lösung
7	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH	2	Farblose Suspension
8	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	tBuOH	2	Gelbe Suspension

[a] Die Lösungsmittel wurden durch das Lagern über mehrere Tage über Molsieb (3Å) getrocknet. [b] Getrocknet vorrätig über ein SPS-System.

Als weitere Basen mit vergleichbaren  $\text{pK}_\text{B}$ -Werten wurde Caesiumcarbonat, Kaliumphosphat und Triton B (Benzyltrimethylammoniumhydroxid) verwendet. Im Verlauf der Reaktionen konnte, vergleichbar zu den Standardbedingungen, jeweils kein Niederschlag festgestellt werden und die Analyse der Rohprodukte zeigte keine Indizien für die Entstehung der gewünschten Verbindung **187** (Eintrag 4-6). Wird als Base Kaliumcarbonat der ethanolschen Reaktionslösung hinzugegeben, ist nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag zu beobachten. Nach Filtration, Waschvorgängen und Analyse des Feststoffs wurde die reduzierte Spezies **199** in 46%

Ausbeute erhalten (Eintrag 7, Schema 2.23). Da unter den Reagenzien nur Ethanol als potentielles Reduktionsmittel agieren kann, wurde es in einer weiteren Reaktion mit *tert*-Butanol ausgewechselt, mit dem Resultat, dass die Edukte vollständig zurückgewonnen wurden. (Eintrag 8).



**Schema 2.23** Synthese des Cyclopentenon **205**.

Die Ursache der Unterschiede im Reaktionsverhalten der getesteten Basen konnte bisher nicht geklärt werden. Ein kleiner Fortschritt hinsichtlich der Zielverbindung **188** konnte, durch die Darstellung der reduzierten Form **205** erreicht werden. Über Reaktionen in deutertierten Ethanol könnte hierbei überprüft werden, ob das Lösungsmittel tatsächlich für die Reduktion verantwortlich ist. Weitere Reaktionen mit Kaliumcarbonat in anderen, nicht oxidierbaren Lösungsmitteln wie beispielsweise *tert*-Butanol/Dioxan oder eine Oxidation der vorliegenden Spezies **205** zum Cyclopentadienon führen.

Da Verbindung **188** ein elementarer Bestandteil der Syntheseroute zum Zielmolekül **137** ist und bisher keine Methode gefunden wurde, diese Verbindung zu synthetisieren, konnte im Zuge dieser Arbeit das erweiterte Triptycen-endständige PAK **137** nicht dargestellt werden.

## 2.5 Zusammenfassung

Die Darstellung der Triptycenarinvorläufer **158** und **167** führte in Diels-Alder-Reaktionen mit aromatisch erweiterten Cyclopentadienonverbindungen zu größeren polycyclischen Strukturen. Durch oxidative Cyclodehydrierungsreaktionen der Verbindungen konnten so zum einen größere  $\pi$ -Systeme aufgebaut und zugleich Triptyceneinheiten integriert werden. Mit dieser Strategie wurde unter anderem das Hexabenzoovalenderivat **136** synthetisiert, das sich durch seine rigide U-Konformation, die in Lösung stabil bis über 150 °C vorliegt, auszeichnet. Die Analyse der Festkörperstruktur zeigte dabei eine große Verzerrung aus der Planarität des  $\pi$ -Systems mit Torsionswinkeln in der Peripherie der Struktur von bis zu 47°. Weiter zeigte die Verbindung in ihrer Golf-Region ein reaktives Zentrum gegenüber Elektrophilen, wodurch es gelang, fünf weitere Derivate zu synthetisieren. Sowohl elektronische Effekte der Substituenten als auch der Einfluss der Rigidität bzw. Flexibilität bestimmen dabei die optoelektronischen Eigenschaften der Verbindungen. Die Synthese von Triptycen und Phenylen-endständigen HBOs erlaubte eine

Quantifizierung des löslichkeitsvermittelnden Effekts, der für die zwei Triptyceneinheiten in den HBO-Verbindungen zu einer Erhöhung der Löslichkeit von 10 mmol/L geführt hat.

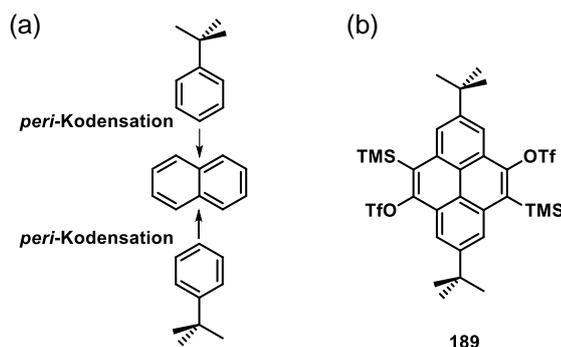
Der löslichkeitsvermittelnde Effekt der Triptyceneinheiten am Beispiel der Verbindung **137** konnte nicht studiert werden. Zwei Syntheserouten wurden entwickelt, die aus unterschiedlichen Gründen nicht zur Zielverbindung geführt haben. Die oxidative Cyclodehydrierung der Triptycensubstituierten Verbindung **187** hat eine Vielzahl an Produkten ergeben, was in MS-Experimenten durch die Überlagerung von mehreren Signalen im  $m/z$ -Bereich des Produkts gezeigt wurde. Eine Separierung der Produkte ist nicht gelungen, und demnach konnten sie auch nicht identifiziert werden. Die zweite entwickelte Route wurde so gewählt, dass in einer abschließenden oxidativen Cyclodehydrierungsreaktion spezifisch nur ein Produkt entstehen kann. Sie scheiterte jedoch an der Synthese des Bis-Triptycensphenthren-basierten Cyclopentadienons **188**, für dessen Bildung keine Reaktionsbedingungen gefunden wurden. Jedoch konnte aus dieser Synthesestrategie der literaturunbekannte Pyren-bis-Arin Vorläufer **189** gewonnen werden, wodurch sich ein Folgeprojekt entwickelt hat, das im nächsten Kapitel vorgestellt wird.



### 3 Pyren-basierte PAKs

Lineare Erweiterung aromatischer Verbindungen zu Acen-artigen Strukturen, die wie in der Einleitung beschrieben (Abschnitt I 1.1.1) ab einer bestimmten Größe zur Oxidation oder Dimerisierung neigen,<sup>[210]</sup> können durch *peri*-Kondensation von Benzolringen aufgrund der resultierenden Kreuzkonjugation stabilisiert werden (Schema 3.1a).<sup>[211]</sup> Durch die Kondensation werden an Acen-artigen Gerüst benzoide Cyclen gebildet, so wie in Pyrensubstrukturen größerer PAKs zu finden sind. Die Methode zur Stabilisierung konnte bereits eindrucksvoll am Beispiel der Pyrazaacene und verwandten Strukturen, dass solche Verbindungen hohe thermische Stabilitäten aufzeigen.<sup>[95, 110, 121-122, 138b, 167, 212]</sup>

Während der Synthese Triptycenen-ender PAKs wurden die in Schema 3.1b gezeigte Verbindung dargestellt, die aufgrund ihres Pyrengrundgerüsts eine ideale Ausgangsverbindung einer linearen Anellierung darstellt und zugleich aromatische Systeme mit großer Resonanzstabilisierungsenergie bildet.



**Schema 3.1** (a) Schematisch dargestellte *peri*-Kondensation. (b) Aus vorherigen Synthesen erhaltene Verbindung.

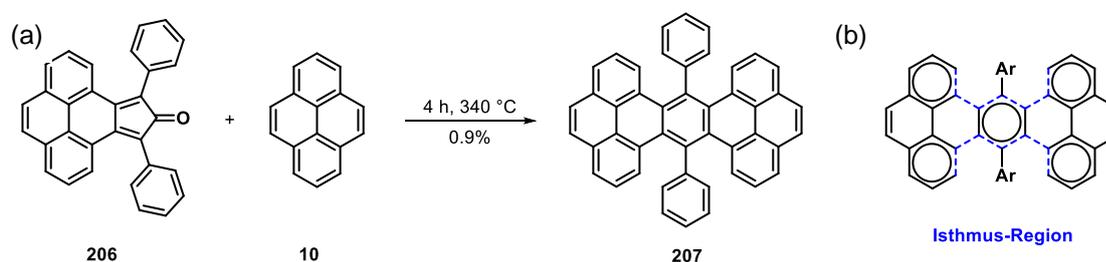
#### 3.1 Lösliche Phenylen-verbrückte Pyren-Oligomere

Eine Möglichkeit positiven Einfluss auf die Löslichkeit von PAKs zu nehmen, stellen voluminöse Substituenten in sterisch anspruchsvollen Regionen der aromatischen Verbindung dar, sodass eine Verzerrung des  $\pi$ -Systems aus seiner Planarität erfolgt. Wie am Beispiel der Twistacene im Abschnitt I 1.1.3 gezeigt, wird so die Aggregation verringert und die Löslichkeit erhöht. Diese Methode beeinflusst maßgeblich die Topologie und führt nicht selten zu verschiedenen Konformeren, die in Abhängigkeit des Volumens der Substituenten eine schnelle Umwandlung ineinander zeigen (niedrige Umwandlungsenergie), oder zu stabilen Konformationen führt (Abschnitt I 1.1.3).

##### 3.1.1 Voluminöse Substituenten in sterisch anspruchsvollen Regionen

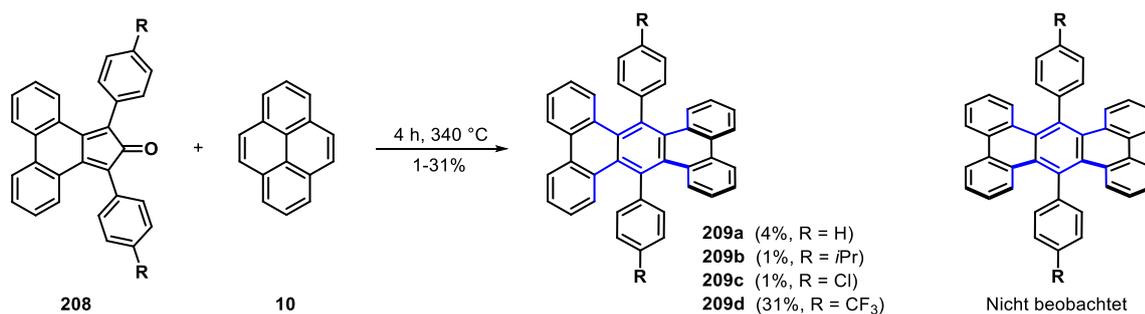
Der kleinste und bisher einzige Vertreter Phenylen-verbrückter Pyrene wurde im Jahre 1987 publiziert.<sup>[169c]</sup> Wie im Schema 3.2a gezeigt, konnte das Pyrendimer **207** durch Pyrolyse der Edukte

**206** und **10** bei 340 °C in sehr geringen Ausbeuten von 0.9% isoliert werden. Die Verbindung ist durch zwei Golf-Regionen geprägt, deren Zentrum jeweils eine Phenyleneinheit bildet. Wie auch für die bereits diskutierten HBO-Derivate beobachtet wird, zeigen die Wasserstoffsubstituenten der Golf-Region in Richtung der Substituenten der Phenylenbrücke, was durch den begrenzten Raum dieser Region zu einer hohen sterischen Spannung führt. Somit ist anzunehmen, dass die Verbindung einen gewissen Grad der Verzerrung aus der Planarität einnehmen wird, um den repulsiven Kräften der Substituenten auszuweichen. Experimentell konnten für **207** keine Studien diesbezüglich durchgeführt werden, da es den Autoren nicht gelang Einkristalle der Verbindung zu gewinnen. In folgenden Diskussionen wird aufgrund der verwendeten Terminologie in PAKs, die sich auf Land/Meer-Regionen beziehen, die in **207** vorliegende doppelte Golf-Region als Isthmus<sup>12</sup>-Region bezeichnet.



**Schema 3.2** Synthese aus dem Jahr 1987 des kleinsten Phenylen-verbrückten Pyren-Oligomers über Pyrolyse.<sup>[169c]</sup>

In analogen Reaktionen mit Phencyclon **208** konnten Pascal *et al.* weitere Verbindungen mit Isthmus-Regionen darstellen, die in Schema 3.3 gezeigt sind. Durch Pyrolyse entsprechender Edukte wurden die Derivate **209a-d** mit Ausbeuten von 1-31% isoliert. Dabei gelang es ihnen Einkristalle der unsubstituierten Verbindung **209a**, des Dichloro- **209c** und des Difluormethyl-derivats **209d** zu erhalten und diese röntgenkristallographisch zu untersuchen.

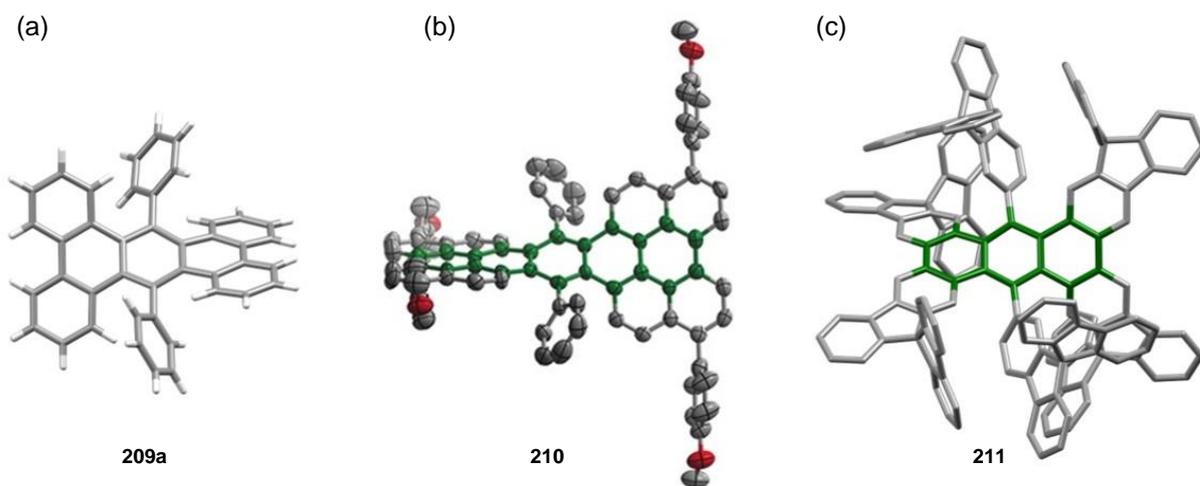


**Schema 3.3** Synthese weiterer literaturbekannter, Phenyl-substituierter Isthmus-Region-Derivate.<sup>[169c]</sup>

Wobei in <sup>1</sup>H-NMR-Experimenten keine Unterscheidung von möglichen Konformeren gemacht werden konnte, hat die Analyse im Festkörper helical angeordnete Strukturen als racemisches Gemisch aus *P*- und *M*-Konformeren ergeben. In Abbildung 3.1a ist beispielhaft ein

<sup>12</sup>Isthmus (altgriechisch: Landenge) beschreibt den engsten Punkt einer zu beiden Seiten von Wasser begrenzten Landbrücke, die zwei größere Landmassen miteinander verbindet. Die Namensgebung erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. Sven Elbert.

Konformer der Kristallstruktur des unsubstituierten Derivats **209a** abgebildet. Eine weitere denkbare Konformation der Verbindung, bei der die endständigen Phenanthreneinheiten periplanar zueinander ausgerichtet sind, wurde im Festkörper nicht beobachtet (Schema 3.3). Für eine genauere Konformationsanalyse wurde die Diisopropyl-substituierte Verbindung **209b** dargestellt und auf ihre Aktivierungsenergie für die Inversion der Enantiomere ineinander untersucht. Die durch eine helicale Konformation diastereotoper Methylgruppen konnten anhand ihrer Protonen-Resonanzen in temperaturabhängigen NMR-Experimenten untersucht werden und zeigen die erwartete Aufspaltung in zwei Dubletts unterhalb der Koaleszenztemperatur ( $T_C = 27\text{ °C}$ ).<sup>[169c]</sup>



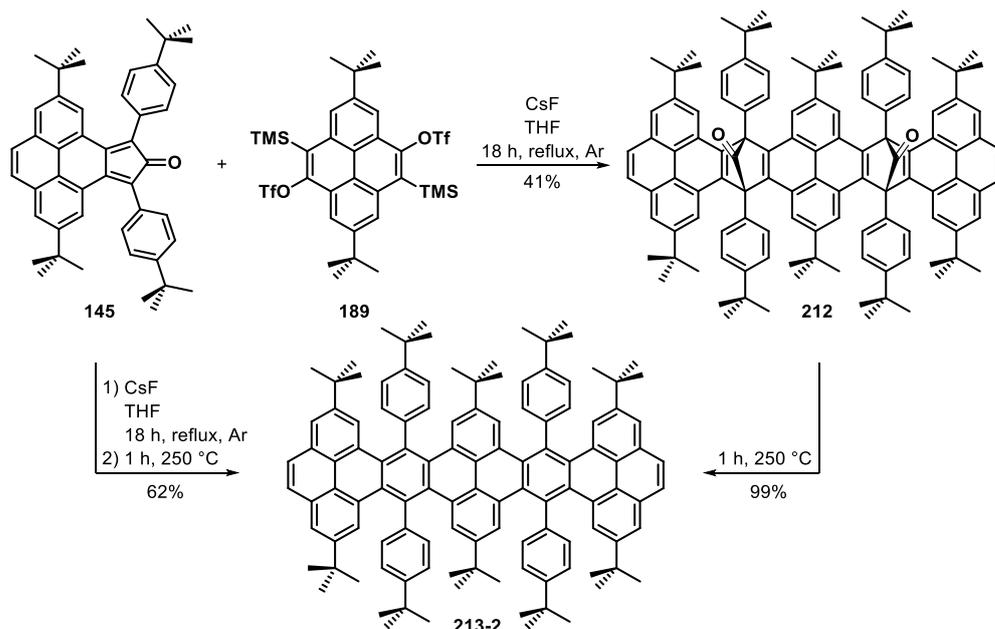
**Abbildung 3.1** Auswahl an Kristallstrukturen von literaturbekannten, Phenyl-substituierter Isthmus-Region-Derivate. (a) Kleinster unsubstituierter Vertreter **209a** aus dem Jahr 1987 als Stabmodell, (b) Phenylen-verbrückte Bis-Benzo[*ghi*]perylen Struktur **210** in ellipsoider Darstellung. Der Ausschnitt der Abbildung ist, unter Genehmigung des Verlags der Originalliteratur, entnommen.<sup>[213]</sup> (c) Spirobifluoren-substituierte und anellierte Verbindung **211** als Stabmodell. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet und die helicale Anordnung in (b, c) grün hervorgehoben.

Neben den kleinen Isthmus-Region-enthaltenen Strukturen konnten seither zwei weitere Verbindungen aromatisch substituierter Derivate gleichen Motivs synthetisiert und im Festkörper analysiert werden. Wie Abbildung 3.1b und c zeigt, sind ausschließlich helicale Konformationen zu beobachten, wobei auch hier die in Schema 3.3 skizzierte zweite Konformation denkbar wäre. Nähere Untersuchungen oder Begründungen für das Einnehmen der helicalen Konformation wurden in keinem der publizierten Manuskripte ausgeführt, wobei anhand der Ergebnisse eine Bevorzugung helicaler Anordnung von aromatisch substituierten Isthmus-Regionen zu erwarten ist.<sup>[169c, 213-214]</sup>

### 3.1.2 Synthese eines Phenylen-verbrückten Pyren-Trimers

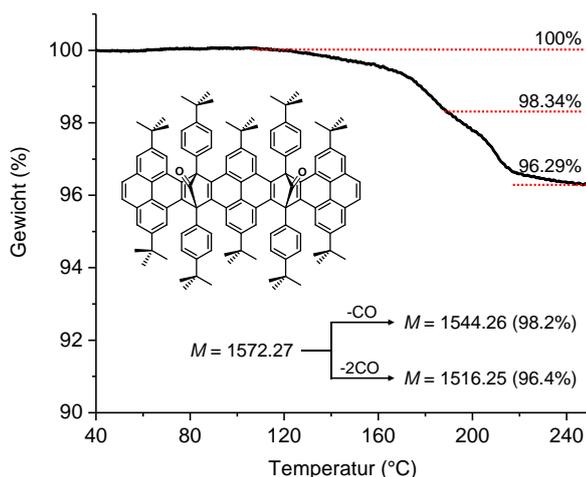
Für die Synthese eines Phenylen-verbrückten Pyren-Trimers wurden die bereits dargestellte Verbindungen **189** verwendet. In Schema 3.4 ist die Reaktion von **189** mit der Mono-Cyclopentadienon-Spezies **145** gezeigt. **189** fungiert als zentrales Verbindungsglied von zwei Molekülen **145**.

Aus der Reaktion der in seinen K-Regionen *in situ* gebildeten Arinfunktionen, wird **188** mit zwei Äquivalenten **145** umgesetzt, die die Endstücke des Trimers darstellen. Daraus resultiert ein Produkt mit acht linear anellierten, aromatischen, 6-gliedrigen Ringen, das aufgrund seines vollständig benzoiden Charakters hohe thermische Stabilitäten aufweisen sollte.<sup>[23]</sup> Durch die verwendeten Edukte entsteht wie in vorherigen Diels-Alder-Reaktionen als Zwischenstufe ein CO-Addukt, das gewöhnlich unter milden Reaktionsbedingungen isoliert und analysiert werden kann. [169h, 215]



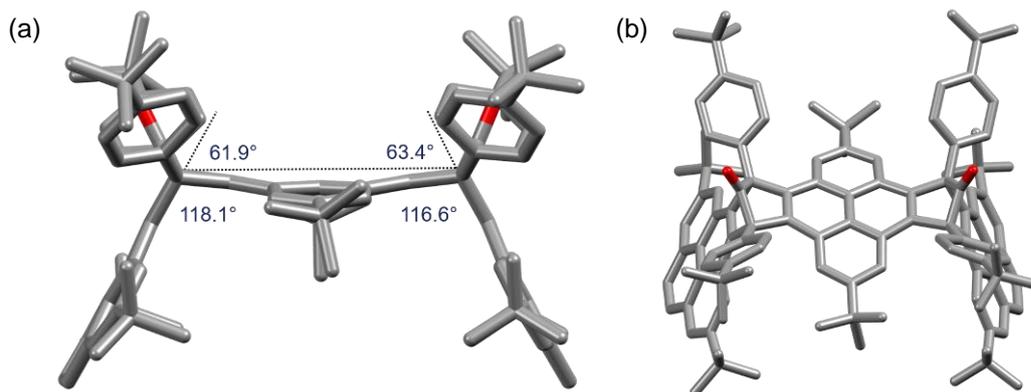
**Schema 3.4** Synthese des Phenylen-verbrückten Pyren-Trimers **213-2** und dem Diels-Alder-Addukt **212** ausgehend von **145** und **189**.

Trotz Umsetzung der Edukte bei 80 °C über 18 Stunden in THF, wird das Diels-Alder-Addukt **212** in 41% Ausbeute isoliert und zeigt damit höhere thermische Stabilität, als in der Studie der Diels-Alder-Addukte aus dem vorherigen Abschnitt (Schema 3.4). TGA-Experimente belegen einen Decarbonylierungsprozess der Verbindung in zwei unterscheidbaren Stufen beginnend bei  $T \approx 130$  °C, der bis  $T = 240$  °C bei einem Temperaturgradienten von 5 °C/min vollständig abgeschlossen ist (Abbildung 3.2). Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der in der TGA verwendeten Substanz, zeigt eine vollständige Umsetzung von **212** zu **213-2**. Basierend auf den Daten der TGA-Analyse erfolgt eine direkte Synthese des Pyren-Trimers **213-2**, durch Erhitzen des Rohprodukts im Anschluss an die Diels-Alder-Reaktionen am Kugelrohrföfen über eine Stunde bei 250 °C. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird das gewünschte Oligomer in 62% Ausbeute erhalten.



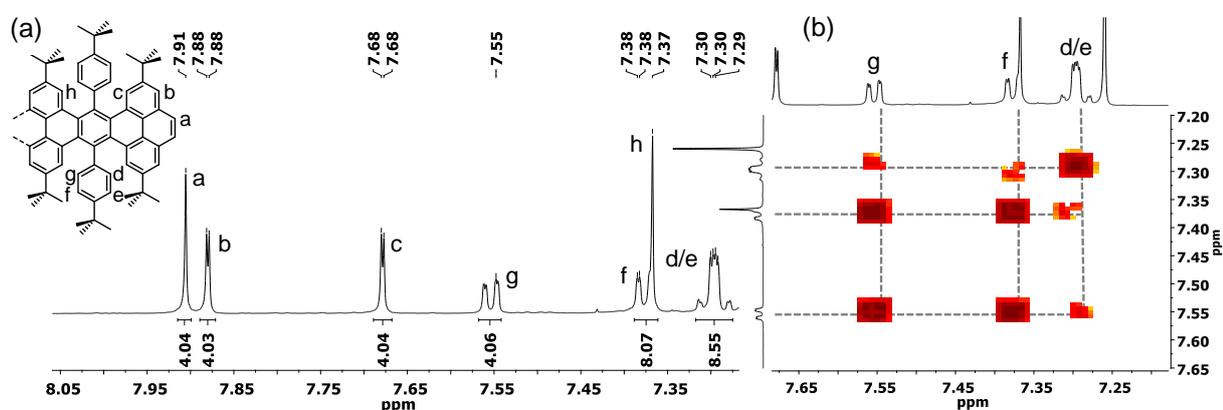
**Abbildung 3.2** Thermogravimetrische Analyse (5 K/min, 10 mL/min N<sub>2</sub>) des Diels-Alder-Adduktes **212**.

Die Analyse von **212** über NMR-Spektroskopie zeigt sowohl in <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, als auch in <sup>13</sup>C-NMR-Experimenten jeweils nur einen Satz an zu erwartenden Signalen einer Spezies, was die Beobachtung von bereits vorgestellten Diels-Alder-Addukten in der Arbeit bestätigt, dass wahrscheinlich nur eines von zwei möglichen Isomeren gebildet wird. Insbesondere im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, durch den erheblich größeren Resonanzbereich ( $\delta = 0\text{--}230$  ppm) im Vergleich zu <sup>1</sup>H-NMR-Experimenten ( $\delta = 0\text{--}15$  ppm), müssten unterschiedliche magnetische Umgebungen einiger Kohlenstoffkerne, wie im *syn*- bzw. *anti*-Isomer vorhanden, eine sichtbar andere Verschiebung aufweisen, was nicht der Fall ist. Durch die Kristallisation der Verbindung **212** aus einer Dichlormethan-Lösung wurden über Diffusion von Methanol als Antisolvens, Kristalle geeigneter Qualität gewonnen, sodass sie röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Abbildung 3.3 zeigt das Ergebnis der Struktur. Verbindung **212** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei unabhängigen Molekülen **212** und zwei Molekülen Dichlormethan als asymmetrische Einheit. Interessanterweise konnte hier erstmal eine *syn*-Konformation eines Diels-Alder-Addukts festgestellt werden. Die endständigen Pyreneinheiten stehen mit Winkel von 118,1° und 116,6° zu einer gedachten Ebene bestehend aus den vier Carbonyl-verbrückten sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatomen (Abbildung 3.3a). Durch die formstabile *syn*-Geometrie und einer thermischen Stabilität bis  $T \approx 150$  °C ist es denkbar Makromoleküle basierend auf dieser Struktur aufzubauen. So könnten cyclische Verbindungen oder Käfigstrukturen synthetisiert werden, die zuletzt durch thermische Behandlung der Materialien unter Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid aromatische Systeme bilden. Die reaktiven K-Regionen können dafür genutzt werden, um benötigte Funktionen für die Synthese der Makromoleküle in Postfunktionalisierungen oder durch vorherige Modifikationen einzufügen.<sup>[216]</sup>



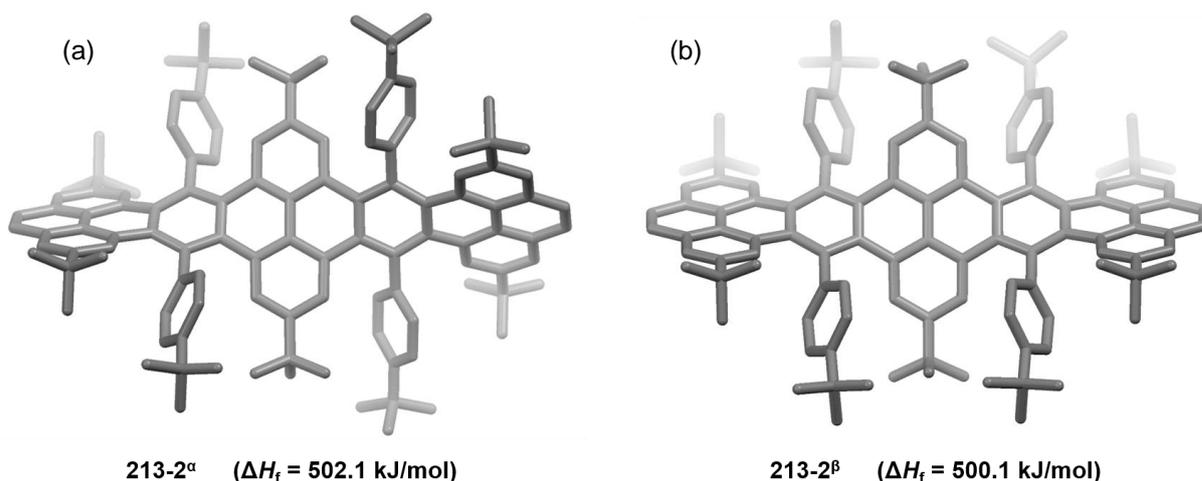
**Abbildung 3.3** Einkristallstrukturanalyse des Diels-Alder-Adduktes **212** als Stabmodell. (a) Seitliche Perspektive zeigt die *syn*-Konformation der Verbindung mit dargestellten Winkel zwischen den aromatischen Ebenen, zu einer gedachten Ebene die über die CO-verbrückten  $sp^3$ -Kohlenstoffatome gebildet wird. (b) Perspektive von oben auf die zentrale Pyreneinheit. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle verzichtet.

Der in Abbildung 3.4a gezeigte Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der aromatisierten Verbindung **213-2** bildet die über 2D-NMR-Experimente gefundene Zuordnung der Signale ab. Es fällt auf, dass die Signale die den Protonen der Phenylsubstituenten zugeordnet wurden, in Dubletts von Dubletts aufspalten. Der Ausschnitt des zweidimensionalen  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektrums in Abbildung 3.4b verdeutlicht durch die Kopplung aller vier Signale miteinander, dass die Wasserstoffatome eines Phenylsubstituenten unterschiedliche magnetische Umgebungen aufweisen. Eine Erklärung lässt sich in rotationsfreien Phenylsubstituenten finden, die aufgrund des sterischen Anspruchs der Isthmus-Region an ihrer Rotation gehindert sind. Selbst hochtemperatur NMR-Experimente bei 110 °C in deuteriem Tetrachlorethan veränderte das Aufspaltungsmuster nicht, was auch bei höheren Temperaturen für eine stabile Konformation in Lösung spricht. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen wurden theoretische Berechnungen möglicher Konformere durchgeführt.



**Abbildung 3.4** (a) Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des Pyren-Trimers **213-2** und (b) ein Ausschnitt des  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektrums (600 MHz, 600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), das die Kopplung der Phenylgebundenen Protonen zeigt.

Unter der Verwendung der semi-empirischen Methode PM3 wurden geometrieoptimierte Konformere berechnet. Für Verbindung **213-2** wurden zwei energetische Minima mit vergleichbarer Standardbildungsenthalpien gefunden, deren Konformationen in Abbildung 3.5 gezeigt sind. Abbildung 3.5a zeigt eine helicale Anordnung der Pyreneinheiten (**213-2<sup>a</sup>**), mit einer berechneten Energie von  $H_f = 502.1$  kJ/mol. Das zweite Konformer (**213-2<sup>b</sup>**) weist in einer Ebene liegende endständige Pyreneinheiten auf, wurde mit  $H_f = 500.1$  kJ/mol berechnet und stellt somit das leicht günstigere Konformer dar (Abbildung 3.5b).

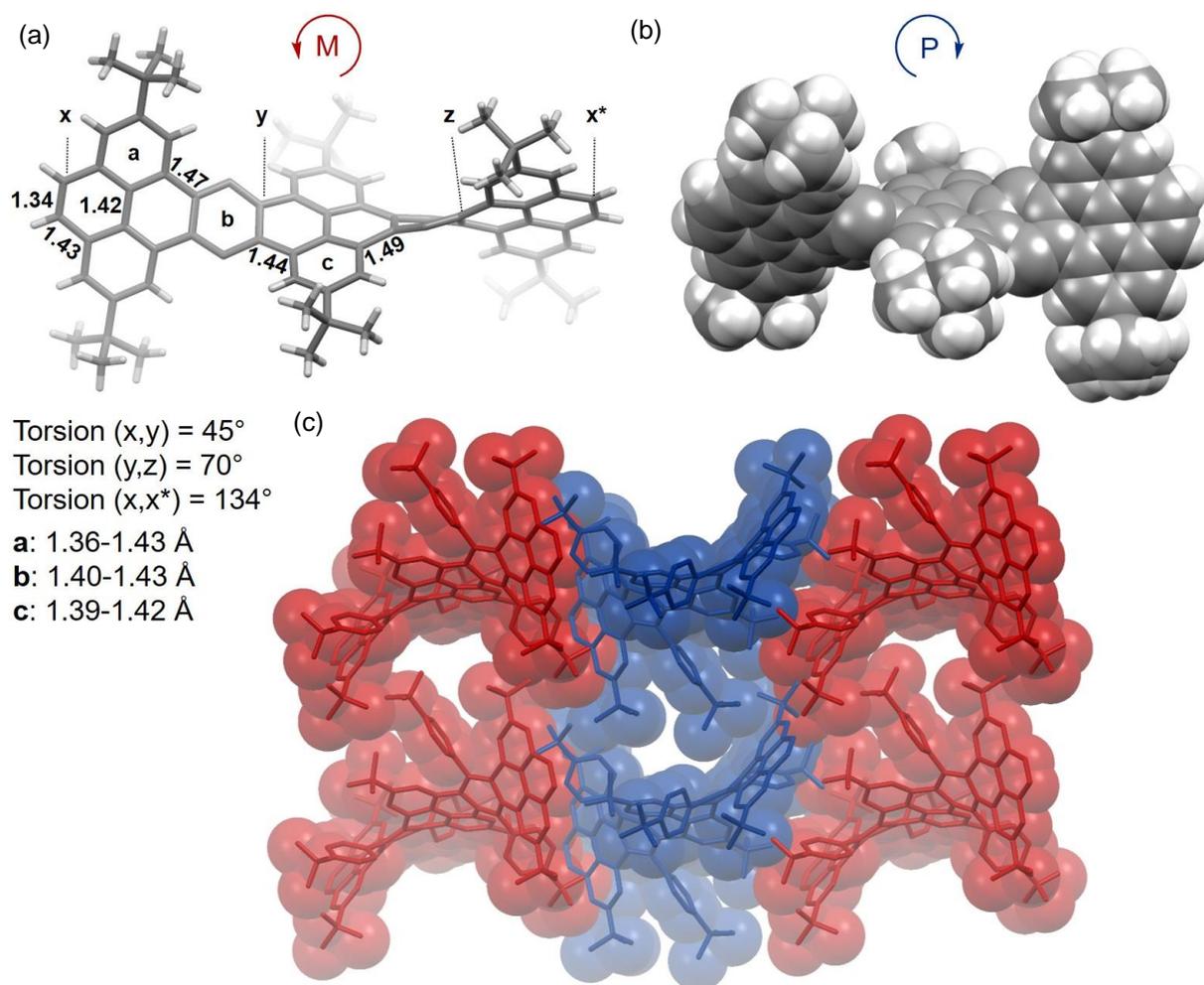


**Abbildung 3.5** Geometrieoptimierte Konformere **213-2<sup>a</sup>** und **213-2<sup>b</sup>** durch die semi-empirische Methode PM3. Die berechneten Standardbildungsenthalpien ( $H_f$ ) sind in der Abbildung ergänzt.

Die Beobachtung eines Signalsatzes in  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimenten spricht für die spezifische Bildung eines der zwei berechneten Konformere. Die Untersuchung im Festkörper sollte Aufschluss über die eingenommene Konformation geben. Einkristalle geeigneter Qualität konnten durch das Überschichten einer Dichlormethan-Lösung von **213-2** mit Methanol gewonnen werden. Die gelben Nadeln liegen als monoklines Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$  vor. Im Molekül befindet sich ein Inversionszentrum, sodass die asymmetrische Einheit aus einem halben Molekül besteht. Das Ergebnis der Struktur ist in Abbildung 3.6 gezeigt und bestätigt die helicale Konformation **213-2<sup>a</sup>**. Durch die axiale Chiralität im Molekül liegt im Festkörper ein Racemat aus dem *P*- und *M*-Isomer vor, vergleichbar zu den literaturbekannten vorgestellten Verbindungen.<sup>[169c, 213-214]</sup>

Die Struktur zeigt eine Ende-bis-Ende-Verdrehung von  $134^\circ$  (Torsion zwischen K-Regionen  $x, x^*$ ) und bildet damit die bisher größte longitudinale Verdrehung vollständig benzoider PAKs (Abbildung 3.6a.) Hierbei ist eine stärkere Verdrehung innerer Pyreneinheiten über den Torsionswinkel der Bindung  $y$  und  $z$  von  $70^\circ$  zu beobachten, als zwischen äußeren Pyreneinheiten ( $45^\circ$ , Torsion zwischen  $x, y$ ). Nur für drei, hochgradig Phenyl-substituierte Acenverbindungen wurden bisher größere Verdrehungen von  $144^\circ$ ,  $170^\circ$  und  $184^\circ$  gemessen.<sup>[74]</sup> Die unterschiedlichen Enantiomere sind in Abbildung 3.6a als Stabmodell und in Abbildung 3.6b als Kalottenmodell

hervorgehoben. Die benzoiden Ringe sind als solche auch in der Festkörperstruktur zu erkennen, da die Bindungslängen von allen im Mittel bei  $d \approx 1.40 \text{ \AA}$  liegen (**a**, **b**, **c**). Dabei zeigt der Ring **a** eine große Varianz bzgl. seiner Bindungslängen mit  $d = 1.36\text{-}1.43 \text{ \AA}$ . In den benzoiden Ringen **b** und **c** sind leicht verlängerte Bindungen zu erkennen, was vermutlich der Verdrehung und der daraus resultierenden schwächeren Resonanzstabilisierung geschuldet ist. Die K-Regionen der Struktur sind davon nicht betroffen und zeigen typische Bindungslängen mit olefinischen Charakter von  $d = 1.34 \text{ \AA}$ . Bindungen, die die benzoiden Einheiten miteinander verknüpfen, werden im Bereich von  $d = 1.42\text{-}1.49 \text{ \AA}$  gemessen. Abbildung 3.6c stellt das Packungsmotiv der Kristallstruktur dar, das aus gestapelten abwechselnden Schichten des *M*-Isomers (rot dargestellt) und *P*-Isomers (blau dargestellt) aufgebaut ist.



**Abbildung 3.6** Einkristallstrukturanalyse des Pyren-Trimers **213-2** (a,b) Unterschiedliche Isomere als Stab- bzw. Kalottenmodell unabhängig voneinander ohne *tert*-Butylphenylsubstituenten zur besseren Übersicht gezeigt. (a) Bindungslängen und –winkel sind angegeben. (c) Packungsmotiv der Kristalle im Hintergrund im Kalottenmodell und im Vordergrund als Stabmodell. *M*-Isomere sind in Rot und *P*-Isomere in Blau dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnten abgeleitet werden, dass die helicale Konformation auch stabil in Lösung vorliegt und somit keine Isomerisierung zwischen *P*- und *M*-Enantiomer vorliegt. Durch die qualitative Analyse der isolierten Kristalle über eine chirale HPLC mit Amylose Tris-(3,5-dimethylphenylcarbammat) als stationärer Phase konnte gezeigt werden, dass die Isomere unterschiedliche Retentionszeiten unter bestimmten Bedingungen aufzeigen. Das Chromatogramm des Experiments bei einem Laufmittelgemisch von *n*-Hexan/*iso*-Propanol (95:5) ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Nach einer Retentionszeit von  $t = 4.32$  bzw. 4.42 min werden zwei aufgetrennte Signale erhalten, wobei vermutlich jeweils eines einem Enantiomer zugeordnet werden kann, da durch die Analyse des kristallisierten Materials ausschließlich *P*- und *M*-Enantiomere enthalten sein können. Hierbei konnte nicht geklärt werden, warum die Signale in unterschiedlicher Intensität erscheinen. Zudem konnten keine HPLC-Parameter gefunden werden, die zu Basislinien-getrennten Signalen führen, sodass eine effektive Trennung der Enantiomere erfolgen kann.

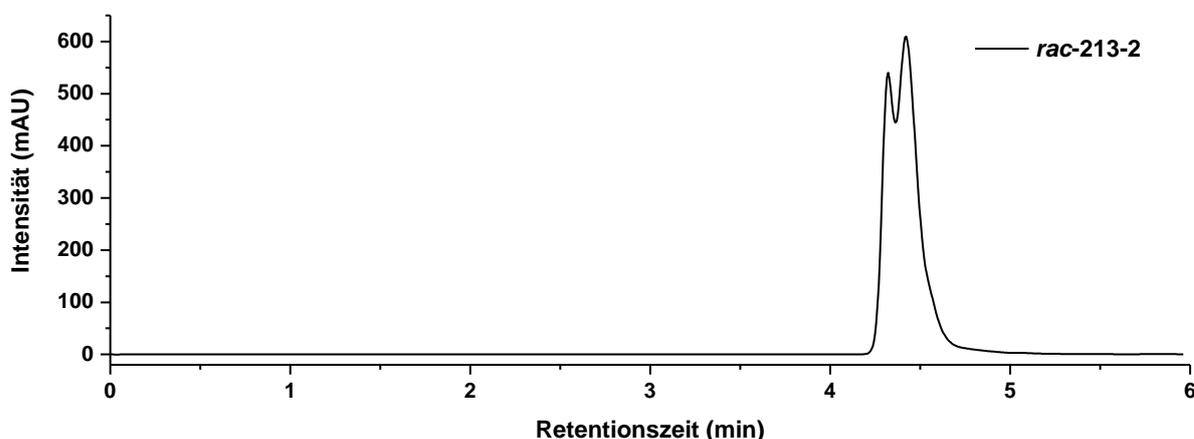


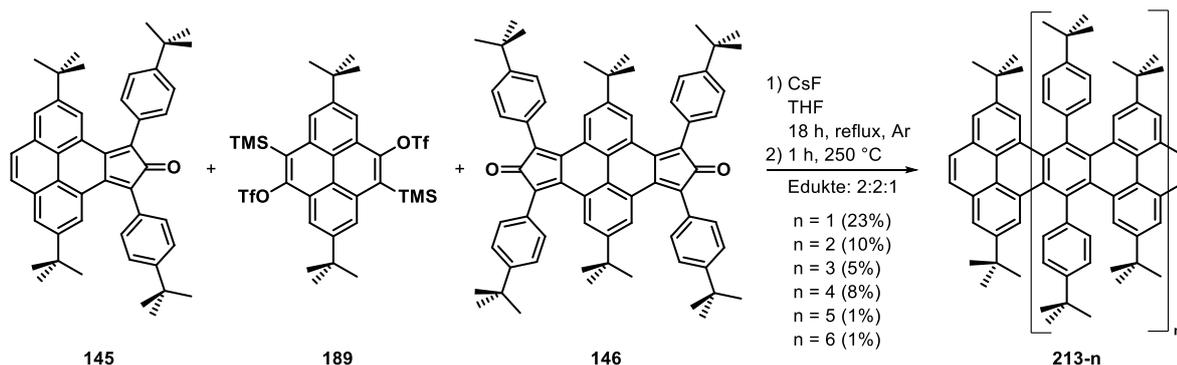
Abbildung 3.7 Chromatogramm der chiralen HPLC des racemischen Gemischs von **213-2** in einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Hexan/*iso*-Propanol (95:5), bei einer Detektionswellenlänge von 350 nm.

### 3.1.3 Schrotschuss-Synthese zu Pyren-Oligomeren unterschiedlicher Größe

Um Phenylen-verbrückte Pyren-Oligomere mit unterschiedlicher Anzahl an Einheiten zu synthetisieren, wurde eine Schrotschuss-Synthese angewandt.<sup>[217]</sup> Die Bezeichnung Schrotschuss ergibt sich aus der Reaktion von Edukten, die zwei oder mehr reaktive Positionen besitzen und somit unendlich oft miteinander reagieren können, bis die Reaktion mit einem potentiellen Endstück beendet wird. Aus diesem Grund wird eine Mischung an Produkten unterschiedlicher Größe erhalten, die im Anschluss voneinander separiert werden müssen. Für die Synthese der Pyren-Oligomere wurden mit dem Bis-Pyrenarinvorläufer **189** und dem Bis-Cyclopentadienon **146**, zwei Edukte zur Fortpflanzung des Oligomers eingesetzt, die durch das Mono-Cyclopentadienon **145**, als Endstück mit nur einer reaktiven Position beendet wird. Da unter den gewählten Reaktionsbedingungen ausschließlich **189** mit den vorliegenden Dienen reagieren kann, wurde ein Verhältnis von 2:2:1 (**145:189:146**) gewählt, sodass ein optimales Mischungsverhältnis für das 5-

gliedrige Pyren-Oligomer **213-4** besteht. Weitere denkbare Produkte sind Oligomere mit ungerader Anzahl an Pyreneinheiten, da eine Reaktion zweier Arin oder Cyclopentadienonfunktionen in anderen durchgeführten Reaktionen nicht beobachtet wird.

Die genannten Edukte wurden unter analogen Reaktionsbedingungen, die zuvor erfolgreich zum Pyren-Trimer **213-2** geführt haben, umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und thermischer Behandlung des Rohprodukts zeigt die massenspektrometrische Analyse des Rohprodukts  $m/z$ -Werte, die Molekül-Ionen von Pyren-Oligomeren der Größen  $n = 1$  bis  $n > 6$  zugeordnet werden konnten (Schema 3.5). Die unerwarteten Produkte mit gerader Anzahl an Pyreneinheiten lassen sich hierbei durch einen  $H_2$ -Transfer auf die Arinfunktionen erklären, der bisher nur in Reaktionen mit sekundären Alkoholen beobachtet und als konzertierter Mechanismus beschrieben wurde.<sup>[218]</sup> Die  $H_2$ -Quelle ist jedoch nicht ganz klar, denn sowohl während der Reaktionen, als auch während des Aufarbeitens ist keine Hydrid-Quelle ersichtlich ist. Durch die unterschiedlichen Molekulargewichte von  $\Delta M = 600.4$  g/mol pro Einheit „n“, können die Oligomere über eine *r*GPC voneinander separiert werden.<sup>[219]</sup>



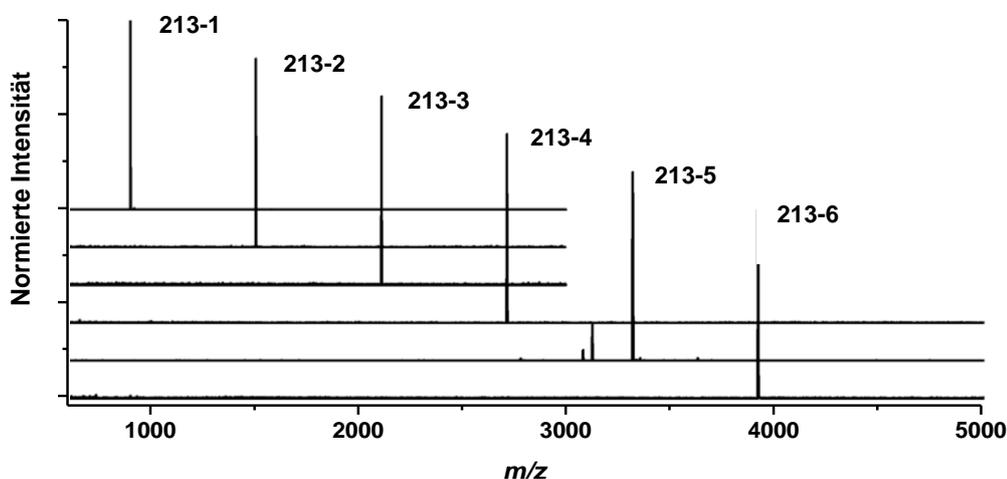
**Schema 3.5** Schrottschuss-Synthese zur Darstellung Phenylen-verbrückter Pyren-Oligomere mit unterschiedlicher Anzahl an Einheiten.

Der kleinste Vertreter **213-1** wird hierbei mit der größten Ausbeute von 23% isoliert.<sup>13</sup> Das bereits diskutierte Oligomer **213-2** wird mit 10% Ausbeute gewonnen. Im Gegensatz zu den übrigen Produkten, wurden das Tetramer **213-3** und das Hexamer **213-5** nach der *r*GPC verunreinigt erhalten, konnten jedoch durch die Anwendung einer *r*HPLC aufgereinigt werden, sodass **213-3** in 5% und **213-5** in 1% Ausbeute isoliert werden. Die Oligomere mit fünf und sieben Pyreneinheiten **213-4** und **213-6** wurden in 5% bzw. 1% Ausbeute erhalten. Durch Addition der einzelnen Ausbeuten resultiert aus der Reaktion eine Gesamtausbeute von 53%.

Abbildung 3.8 zeigt MALDI-MS-Spektren der isolierten Produkte, die durch  $m/z$ -Werte und Isotopenverteilungen ihrer Molekül-Ion Signale zugeordnet werden konnten. Desweiteren konnten,

<sup>13</sup>Ausbeuten wurden anhand der eingesetzten Menge von **189**, anhand seiner im Produkt zwingend enthaltenen Anzahl berechnet. **189** fungiert sowohl als verbrückendes Element als auch als ein Endstück bei gerader Anzahl an Pyreneinheiten

außer im Spektrum des Pyren-Hexamers **213-5** ( $m/z = 3317.176$ ), keine weiteren Signale im vorliegenden Messbereich (**213-1** bis **213-3**  $m/z = 500-3000$  und **213-4** bis **213-6**  $m/z = 500-5000$ ) beobachtet werden. Das Signal zweithöchster Intensität im Spektrum von **213-5** bei  $m/z = 3125.909$  könnte eine Folge von Fragmentierung der Verbindung sein, da der  $m/z$ -Wert einer Abspaltung eines *tert*-Butyl- und eines *tert*-Butyl-Phenylsubstituenten entspräche. Die Beobachtung lässt die Frage offen die bisher nicht beantwortet werden konnte, warum in diesem Beispiel neben dem  $m/z$ -Wert des Molekül-Ions, **213-5** als einzige Verbindung eine Fragmentierung aufzeigt. Möglicherweise sind weiterhin Verunreinigungen vorhanden, die nicht entfernt werden konnten. Tandem-MS-Experimente der Substanz können dazu weitere Hinweise liefern. Eine Auflistung exakter Molekularmassen aller Verbindungen und den detektierten Signalen der MS-Spektren ist in Tabelle 3.1 gezeigt.



**Abbildung 3.8** Hochauflösende MALDI-MS-Spektren von isolierten Pyren-Oligomeren **213-1** bis **213-3**. Da ab einer bestimmten molekularen Masse keine internen Standards zur Verfügung standen, liegen die Ergebnisse der Oligomere **213-4** bis **213-6** als nicht-hochauflösende Spektren vor.

**Tabelle 3.1** Exakte Massen der Pyren-Oligomere und detektierte  $m/z$ -Werte aus den jeweiligen MALDI-MS-Spektren.

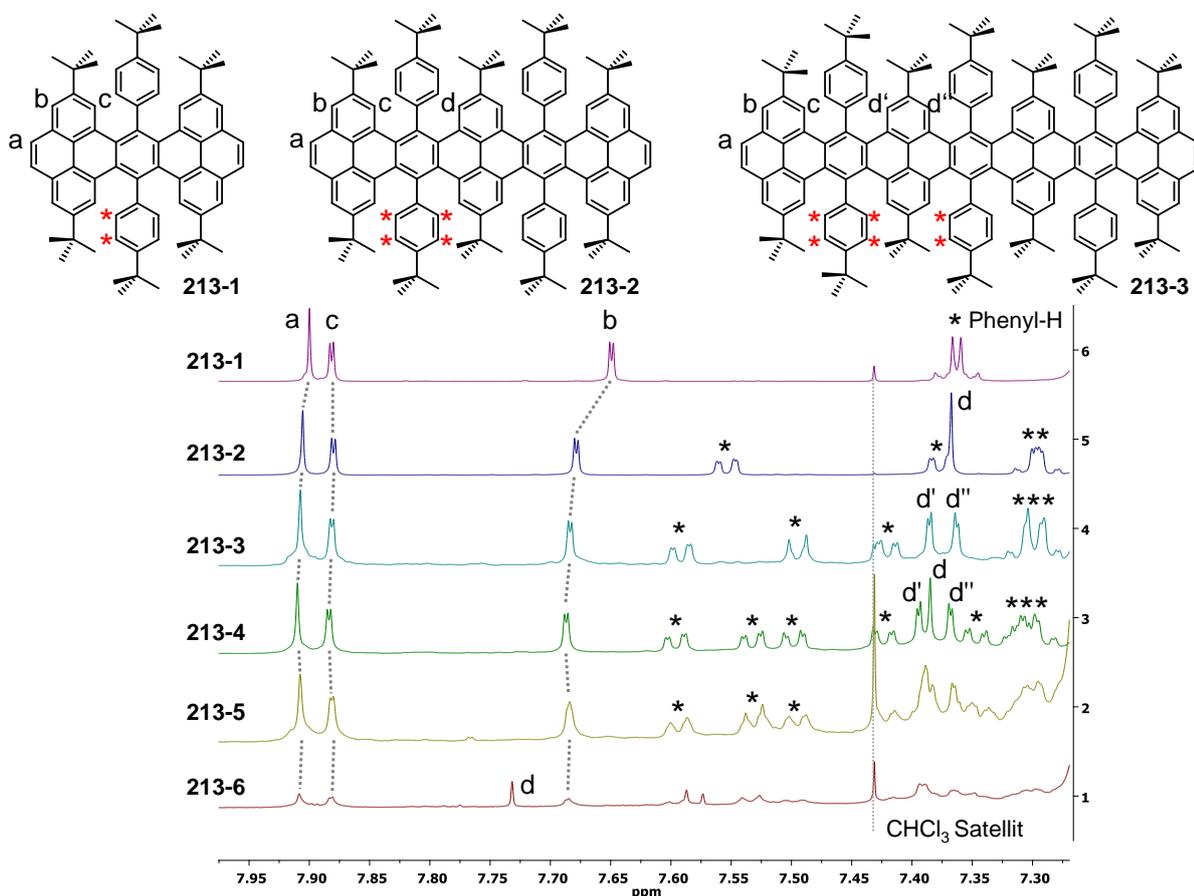
Verbindung	Exakte Masse	$m/z$ -Wert	Molekül-Ion [M+X]
<b>213-1</b>	914.5791	914.5785	[C <sub>70</sub> H <sub>74</sub> ] <sup>+</sup>
<b>213-2</b>	1514.9547	1514.9541	[C <sub>116</sub> H <sub>122</sub> ] <sup>+</sup>
<b>213-3</b>	2115.3303	2115.3297	[C <sub>162</sub> H <sub>170</sub> ] <sup>+</sup>
<b>213-4</b>	2715.7059	2715.595 <sup>a</sup>	[C <sub>208</sub> H <sub>218</sub> ] <sup>+</sup>
<b>213-5</b>	3316.0815	3317.176 <sup>a,b</sup>	[C <sub>254</sub> H <sub>266</sub> + H] <sup>+</sup>
<b>213-6</b>	3916.4571	3916.852 <sup>a</sup>	[C <sub>300</sub> H <sub>314</sub> ] <sup>+</sup>

[a] Aufgrund fehlender Standards innerhalb der gemessenen Größenordnung keine hochauflösenden Spektren. [b] Ein zweites Signale signifikanter Intensität ist bei  $m/z = 3125.909$  zu beobachten und entspräche einer Abspaltung eines *tert*-Butyl- + *tert*-Butyl-Phenylsubstituenten.

Wie in einigen Literaturbeispielen von nicht-planaren ausgedehnten PAKs,<sup>[220]</sup> zeigt jedes Produkt dieser homologen Reihe, trotz eines ausgedehnten  $\pi$ -Systems und teilweise sehr hoher molekularer Massen, eine gute Löslichkeit in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sodass NMR-Experimente in deuteriertem Chloroform bei Raumtemperatur durchgeführt werden konnten.

Neben  $^1\text{H}$ -NMR-Analysen wurde von den kleineren Oligomeren ausreichend Substanz für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gewonnen (**213-1** bis **213-4**). Der aromatische Bereich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Pyren-Oligomere ist in Abbildung 3.9 zu sehen.

Die Zuordnung der Signale konnte für **213-1** und **213-2** über 2D-NMR-Methoden durchgeführt werden. Durch das Auftreten vergleichbarer Signale auch in Oligomeren mit größerer Anzahl an Einheiten gelang es, auch in diesen Spektren signifikante Signale zuzuordnen. So kann das tieffeldverschobenste Signal im gezeigten Ausschnitt aller Spektren den Resonanzen der K-Region gebundenen Wasserstoffatomen  $\text{H}^a$  zugeordnet werden (jeweils  $\delta = 7.91$  ppm).

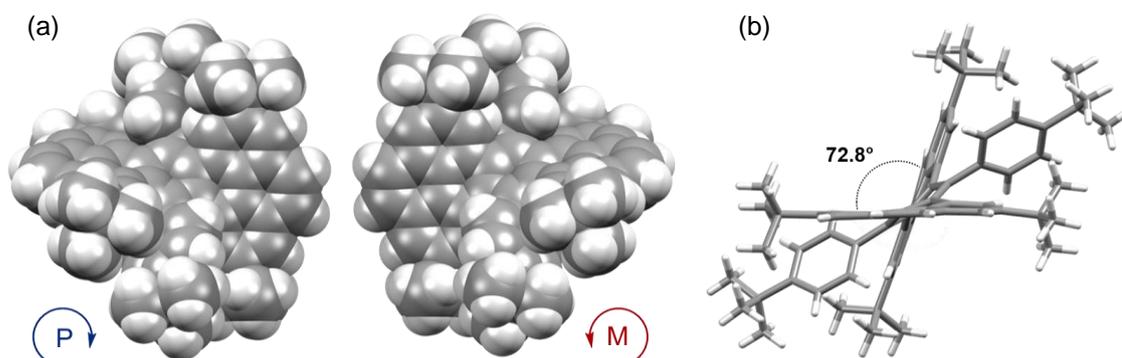


**Abbildung 3.9** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der Pyren-Oligomere **213-1** bis **213-6** inklusive gekennzeichnete Zuordnung der Signale. Im Hochfeld des Spektrenausschnitts ist der Ansatz des Chloformsignals zu erkennen.

Das Vorkommen der erkennbaren Schultern in einigen Signalen von  $\text{H}^a$  konnte nicht geklärt werden, kann aber möglicherweise von anderen Konformeren stammen. Die äußeren Protonen der endständigen Pyreneinheiten  $\text{H}^b$  erscheinen dazu hochfeldverschoben als Dubletts mit kleinen

Kopplungskonstanten von  $J = 1.7$  Hz bei jeweils  $\delta = 7.88$  ppm. Die Resonanzen der zur Molekülmitte gerichteten Protonen dieser Einheit ( $H^c$ ) sind in einem Bereich von  $\delta = 7.65$ - $7.68$  ppm zu beobachten. Ab einer Größe von drei Pyreneinheiten liegen zudem innere Pyren-gebundene Wasserstoffatome vor, die in Abhängigkeit von der Molekülsymmetrie als Singulett ( $d$ ) bei  $\delta = 7.37$  bzw.  $7.39$  ppm (**213-2** bzw. **213-4**) oder als zwei Dubletts ( $H^{d'}$ ,  $H^{d''}$ ) bei Oligomeren mit mindestens vier Pyreneinheiten erscheinen ( $\delta = 7.40$ - $7.36$  ppm). Für die Phenylprotonen  $H^*$  von **213-1** sind zwei Dubletts bei  $\delta = 7.36$  ppm zu beobachten, die für das Pyren-Trimer **213-2** zu vier Dubletts von Dubletts aufspalten ( $\delta = 7.27$ - $7.32$ ,  $7.38$  und  $7.55$  ppm). Aufgrund der nicht-rotierenden Phenylgruppen werden sie sowohl chemisch als auch magnetisch unterscheidbar. Bei Erweiterung um eine Einheit  $n$  zu **213-3** werden zwei weitere Signale beobachtet, die vergleichbar mit denen aus **213-1** zu Dubletts aufspalten. Für jede weitere Einheit  $n$  sind zwei neue Signale zu erwarten, sodass Verbindung **213-4** acht unterschiedliche Resonanzen für die Wasserstoffatome der Phenylgruppen aufzeigt, die jeweils wieder als Dubletts von Dubletts erscheinen. Die Resonanzen der Phenylprotonen von **213-3** oder größerer Oligomere sind in einem Verschiebungsbereich von  $\delta = 7.29$ - $7.60$  ppm zu finden und mit Sternen markiert (Abbildung 3.9).

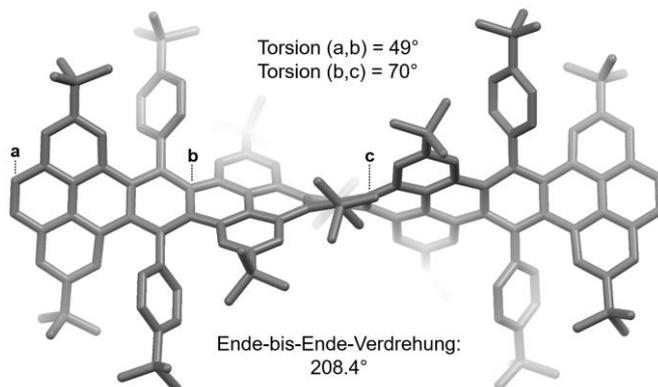
Von den unterschiedlichen Pyren-Oligomeren konnte aus einer Dichlormethan/Methanol-Lösung von **213-2** durch langsames Abdampfen der Lösungsmittel von den Dimer geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 3.10). Die Verbindung kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Substratmolekülen in der Elementarzelle, von denen eines die symmetrische Einheit darstellt. Wie in der Festkörperstruktur des Trimers (**213-3**) werden helical verdrillte Strukturen als *P*- als und *M*-Enantiomere beobachtet (Abbildung 3.10a). Die Verbindung zeigt dabei Ende-bis-Ende-Verdrehung von  $72.8^\circ$  und ist somit vergleichbar zu den Phenanthren-endständigen Verbindung **209a-d**, die in der Einleitung dieses Abschnitts gezeigt wurden (Abbildung 3.10b).



**Abbildung 3.10** Einkristallstrukturanalyse des Pyren-Dimers **213-1**. (a) *M*-Isomer und *P*-Isomer unabhängig voneinander gezeigt als Kalottenmodelle. (b) Verdeutlichte Ende-bis-Ende Verdrehung der Struktur im Stabmodell.

Um den Grad der Verdrehung von größeren Oligomeren abzubilden, wurde ein geometrieoptimiertes Modell des Pyren-Tetramers berechnet. Abbildung 3.11 zeigt das Ergebnis

der helicalen Konformation. Ausgehend von einer endständigen Pyreneinheit wird zwischen den Bindungen a und b ein Torsionswinkel von  $49^\circ$  gemessen. Eine Torsion (b,c) von  $70^\circ$  wird zwischen zwei innerer Pyreneinheiten beobachtet, womit diese um  $21^\circ$  stärker zueinander verdreht sind.

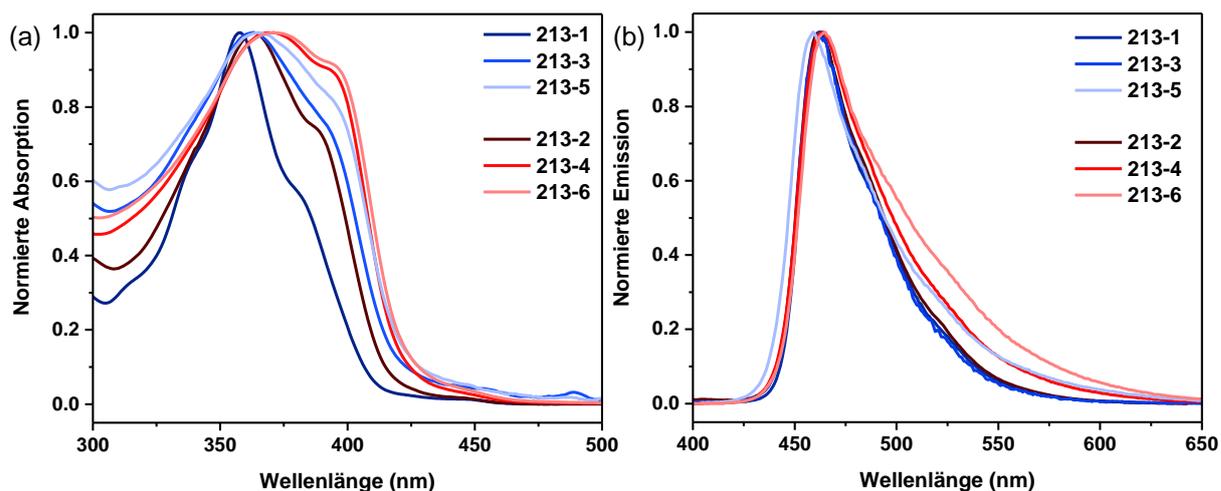


**Abbildung 3.11** Geometrieoptimiertes Modell über MMFF berechnet von dem Pyrentetramer **213-3** mit helicaler Konformationen als Stabmodell. Die elf linear anellierten aromatischen 6-gliedrigen Ringe, die für helicale Verdrehung stehen, sind in grün hervorgehoben.

Die elf linear anellierten aromatischen Ringe stehen für das Maß der helicalen Verdrehung bei einem Torsionswinkel von endständiger zu endständiger K-Region von  $208^\circ$ , womit das gezeigte Oligomer das am stärksten longitudinal verdrehte PAK darstellen würde. Letztendlich bedarf es einer Röntgenkristallstrukturanalyse dieses oder eines Oligomers mit mehr als vier Einheiten, um die helicale Struktur zu bestätigen. Obwohl **213-3** aus einer Chloroform/Ethanol-Lösung durch langsames Abdampfen der Lösungsmittel kristallisiert werden konnte, war die Größe des Kristalle zu klein, um sie röntgenkristallographisch zu untersuchen.

### 3.1.3.1 Vergleich optischer Eigenschaften der Pyren-Oligomere

Alle isolierten Pyren-Oligomere wurden anhand ihrer Absorption bzw. Emission auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Die Spektren sind in Abbildung 3.12 gezeigt und eine Zusammenfassung der Daten ist in Tabelle 3.2 aufgeführt. Aufgrund geringer Unterschiede im Absorptionsverhalten zwischen Oligomeren gerader (blau) und ungerader (rot) Anzahl an Pyreneinheiten, wurden sie farblich unterscheidbar gruppiert. **213-1** besitzt sein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 358$  nm und eine weitere Schulter mit nahezu halber Intensität zu längeren Wellenlängen bei  $\lambda = 380$  nm (Abbildung 3.12a). Das nächst größere Oligomer mit gerade Anzahl an Pyreneinheiten (**213-3**) zeigt neben seiner bathochromen Verschiebung seines Absorptionsmaximums um 5 nm eine relativ schwache Ausprägung der zuvor beschriebenen Schulter, die um 8 nm zu längeren Wellenlängen verschoben ist. Gleiches ist für **213-5** zu beobachten, das identische Verschiebung seines Maximums und seiner Schulter aufzeigt im Vergleich zu **213-3**.



**Abbildung 3.12** (a) Normierte Absorptions- und (b) Emissionsspektren der Phenylen-verbrückten Pyren-Oligomere **208-1** bis **208-6** im Vergleich. Die Messungen wurden in Chloroform bei Raumtemperatur durchgeführt.

In den Spektren von Pyren-Oligomeren ungeraderer Anzahl an Pyreneinheiten ist die zuvor beobachtete Schulter ausgeprägter (Abbildung 3.12a). Ausgehend von **213-2** ( $\lambda_{\max} = 385$  nm) zu **213-4** wird eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen von  $\Delta\lambda = 6$  nm gemessen, wobei das nächst größere Oligomer **213-6** ein Maximum mit der gleichen Verschiebung wie das Pentamer aufzeigt ( $\lambda_{\max} = 391$  nm). Die Absorptionsmaxima der Verbindungen werden mit vergleichbarem Trend beobachtet, sodass es für **213-2** bei kürzeren Wellenlängen mit  $\lambda_{\max} = 363$  nm zu finden und hin zu Oligomeren mit höherer Anzahl an Einheiten bathochrom verschoben ist (**213-6**,  $\lambda_{\max} = 371$  nm). Mit steigender Anzahl an Pyreneinheiten ist zu beobachten, dass auch der Extinktionskoeffizient steigt. Ein maximaler Wert von  $\varepsilon = 223399 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  wird für Verbindung **208-6** beobachtet. Aufgrund der geringen isolierten Menge von **213-5** wurden hierzu nur qualitative Experimente durchgeführt. Die Betrachtung der erhaltenen Extinktionskoeffizienten, **213-1** ausgenommen, lässt dennoch die Vermutung zu, dass pro erweiterter Einheit  $n$  der Koeffizient des Absorptionsmaximums um  $\sim 30000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ansteigt.

**Tabelle 3.2** Optische Eigenschaften der Pyren-Oligomere. Alle Daten wurden aus Chloroform-Lösungen bei Raumtemperatur erhalten.

Verbindung	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ ( $\varepsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (nm)	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{b}}$ ( $\varepsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{c}}$ (nm)	$\lambda_{\text{s}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{g(opt)}}^{\text{d}}$ (eV)	$\Phi$	$\tau$ (ns)
<b>213-1</b>	358 (54014)	380 (31186)	463	4718	3.02	3%	7.5
<b>213-2</b>	363 (105816)	385 (80001)	462	4329	2.99	5%	7.1
<b>213-3</b>	363 (132198)	388 (106112)	462	4128	2.97	7%	7.0
<b>213-4</b>	369 (161176)	391 (146208)	464	4023	2.94	6%	7.0
<b>213-5</b>	365 (-) <sup>e</sup>	389 (-) <sup>e</sup>	463	4109	2.95	6%	6.8
<b>213-6</b>	371 (223399) <sup>f</sup>	391 (206394) <sup>f</sup>	465	4070	2.93	8%	6.9

[a] Absorptionsmaximum, [b] langwelligste Schulter, [c] Emissionsmaximum, [d] abgeschätzt vom Absorptionsanfang. [e] Aufgrund der geringen Substanzmenge sind keine genauen Angaben zum Extinktionskoeffizienten möglich. [f] Aufgrund der geringen Substanzmenge wurde keine zweite Vergleichsmessreihe durchgeführt.

Alle Verbindungen emittieren gelöst in Chlorform grünes Licht mit Emissionsmaxima zwischen  $\lambda_{\max} = 462\text{-}465$  nm (Abbildung 3.12b). Dabei wurde für **213-1** die kleinste Quantenausbeute mit  $\Phi = 3\%$  gemessen, die mit der Größe der Verbindung zunimmt, bis hin zu **208-6** und einer Quantenausbeute von  $\Phi = 8\%$ . Entgegengesetzt verhält sich dabei die Lebenszeit des angeregten Zustands, die mit steigender Größe leicht abnimmt ( $\tau = 7.5\text{-}6.9$  ns, Tabelle 3.2).

### 3.2 K-Region-erweiterte [c]-Heteroanellierte Pyrene

Linear erweiterte heterocyclisch anellierte  $\pi$ -Systeme weisen gegenüber ihren Kohlenwasserstoffen größere Variationsmöglichkeiten bzgl. ihren Eigenschaften durch das Implementieren unterschiedlicher Heteroatome auf. Dabei kann auf die energetische Lage der Grenzorbitale, Absorptionsverhalten, Redox-Eigenschaften und den Ladungstransport Einfluss genommen werden, was durch die Natur und Anzahl der integrierten Heteroatome bestimmt wird.<sup>[221]</sup> Werden 5-gliedrige Heteroaromaten, wie Furan, Thiophen und Pyrrol mit ihren elektronenschiebenden Eigenschaften in ein aromatisches System integriert, bestimmen sie maßgeblich die Charakteristika des Materials.<sup>[221]</sup> Gewöhnlich werden Verbindungen der genannten Bindungsmotive über Anellierung ihrer [b]- oder [d]-Kanten in PAKs eingeführt, da sie so hohe Stabilitäten aufweisen, sodass sie in Anwendungen getestet werden können.<sup>[222]</sup> Furan-, Thiophen- oder Pyrrol-erweiterte PAKs, die über ihre [c]-Bindung anelliert wurden, spielen aufgrund ihrer Instabilität keine Rolle in Materialwissenschaften.<sup>[223]</sup> Als Beispiel sind in Abbildung 3.13 heterocyclisch anellierte Naphthalinderivate gezeigt, von denen die [b]-anellierten Verbindungen nicht nur bekannt sind, sondern zudem vielversprechend als Lochtransport Material in zum Beispiel Dünnschichttransistoren gelten.<sup>[222e]</sup> *peri*-Anellierung 6-gliedriger aromatischer Kohlenwasserstoffe führt zu der in der Einleitung des Kapitels beschriebenen *peri*-Kondensation, die nach der Theorie der Clar-Sextette das gezeigte Naphthalinderivat stabilisiert und somit die literatur-unbekannten [c]-anellierten Analoga zugänglich macht (Abbildung 3.13).<sup>[23]</sup>

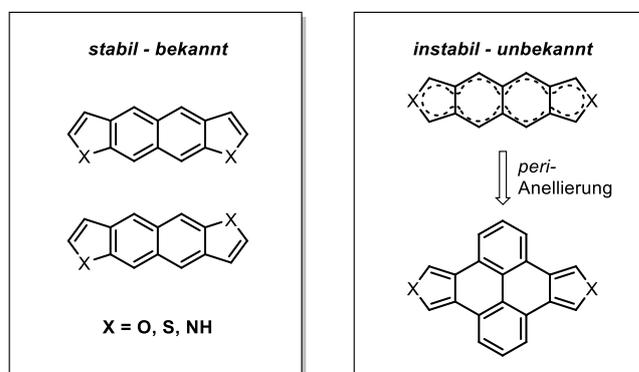
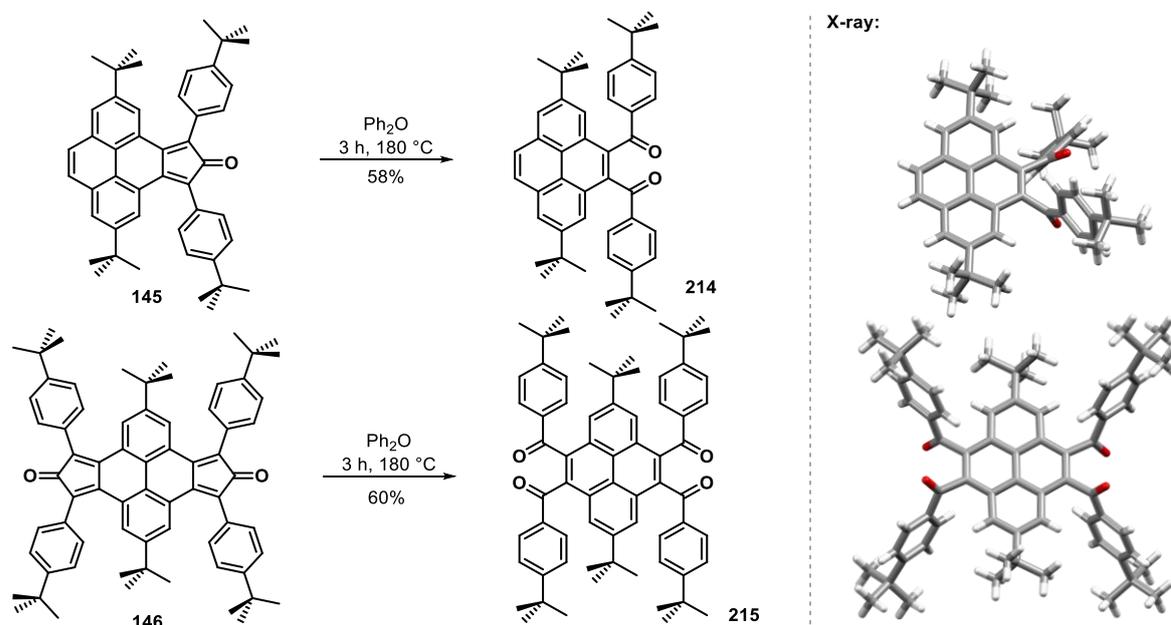


Abbildung 3.13 Strukturen von heterocyclisch anellierten Naphthalinderivaten.

### 3.2.1 Umsetzung der Cyclopentadienonverbindungen mit Luftsauerstoff

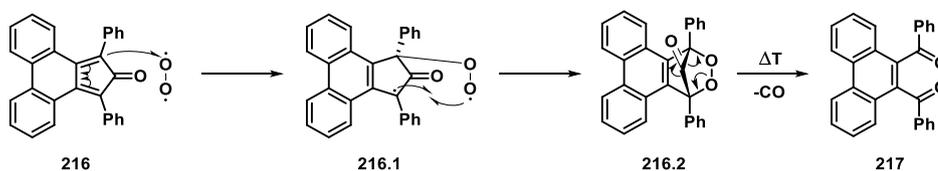
Erste Diels-Alder Reaktionen der Verbindungen **145** und **146** wurden in siedenden Diphenylether (Sdp.: 258 °C) unter Luftatmosphäre durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktionen konnten jedoch weder Diels-Alder-Produkte beobachtet noch die eingesetzten Diene zurückgewonnen werden. Die Analyse über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie hat zugleich eine vollständige Umsetzung der Cyclopentadienonderivate **145** bzw. **146** gezeigt. In  $^{13}\text{C-NMR}$ -Experimenten zeigen die Produkte Signale bei  $\delta = 198.6$  bzw.  $198.2$  ppm, die Carbonyl-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden konnten, deren Existenz in IR-Analysen durch signifikante C=O-Valenzschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 1666\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1664\text{ cm}^{-1}$  bestätigt wurde. Unter Einbezug der Ergebnisse aus massenspektrometrischen Experimenten konnten die Dibenzoylverbindungen **214** und **215** formuliert werden, deren eindeutiger Konstitutionsbeweis über die Analyse ihrer Einkristalle in röntgenkristallographischen Untersuchungen erbracht wurde (Schema 2.24).



**Schema 2.24** Umsetzung der Cyclopentadienonderivate **145** bzw. **146** zu ihren Di-/Tetrabenzoylverbindungen **214** und **215** inklusive ihrer Kristallstrukturen als Stabmodelle.

Viele Cyclopentadienonmotive gelten als instabil, weshalb zumeist auf eine vollständige Aufreinigung verzichtet wird. In älteren Publikationen konnte bereits die Reaktivität von Bindungsmotiven dieser Art gegenüber Sauerstoff gezeigt werden. In Schema 2.25 ist am Beispiel des Phencyclones **216**, an dem dieses Reaktionsverhalten erstmals von Dilthey *et al.* im Jahre 1938 beschrieben wurde, dargestellt.<sup>[173a]</sup> Der gezeigte Mechanismus wurde von Marchand *et al.* im Jahre 2003 näher untersucht und überarbeitet.<sup>[173c]</sup> Ihr Vorschlag beinhaltet, dass der stabilere  $^3\text{O}_2$  Sauerstoff aus der Umgebung hierbei als Reaktant agiert. Theoretische Überlegungen zeigen auf, dass ein konzertierter Reaktionsverlauf, wie aus Diels-Alder-Reaktionen bekannt, Spin-Verboten ist.<sup>[224]</sup> Somit wird ein schrittweiser Prozess vorgeschlagen, bei dem nach erster radikalischer

Bindungsbildung zwischen **216** und  $^3\text{O}_2$  zum Diradikal **216.1** eine rasche Spin-Inversion stattfindet, die zu einem Spin-erlaubten Ringschluss führt (**216.2**). Das Durchführen der Reaktionen unter hohen Temperaturen bis zu 250 °C führt zu einer cheletropen Kohlenstoffmonoxid-Extrusion. Als Folge der Instabilität sogenannter 1,2-Dioxine folgt eine Umlagerung zu der ungesättigten  $\alpha,\gamma$ -Dibenzoylverbindung **217** statt.<sup>[225]</sup>



**Schema 2.25** Reaktionsmechanismus des Phencyclones **216** mit  $^3\text{O}_2$  Sauerstoff.

Basierend auf den dargestellten Dibenzoylpyrenverbindungen **214** bzw. **215** lässt sich durch Kondensationsreaktionen ein Ringschluss zu den [c]-anellierten Furano-, Thiopheno- und Pyrrolopyrenverbindungen durchführen. Aus der Literatur sind nur zwei einfach anellierte Vertreter,<sup>[226]</sup> und ein zweifach [c]-anelliertes Bis-Furanopyren bekannt,<sup>[227]</sup> das in einer Ausbeute von nur 2% dargestellt werden konnte. Aufgrund der Instabilität des Bindungsmotivs, wurde das Bis-Furanopyren aus der Studie von Franz *et al.* als reaktive Zwischenstufe verwendet, sodass keine ausführliche Untersuchung der Substanz erfolgte.

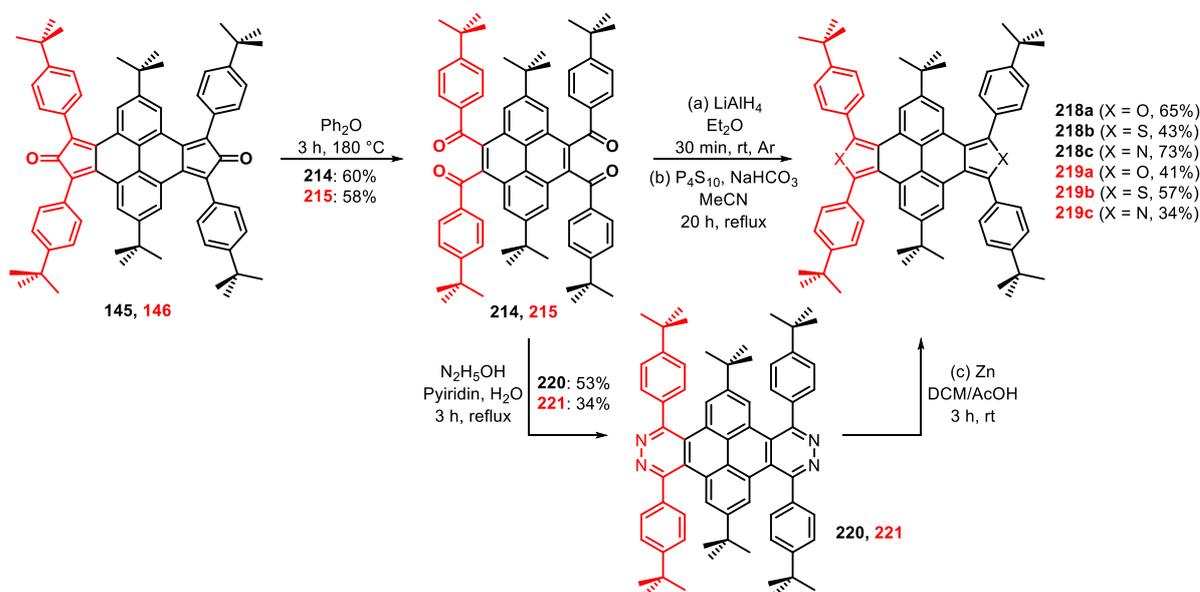
### 3.2.2 Synthese der heteroanellierten Pyrenverbindungen

Die Derivate **145** und **146** konnten, wie bereits beschrieben, mit Sauerstoff aus der Umgebung innerhalb von drei Stunden bei 180 °C zu dem Dibenzoyl- **214** (Schema 3.1 – schwarz hervorgehobener Teil) und dem Tetrabenzoylpyren **215** (Schema 3.1 – gesamte Struktur) in 60% bzw. 58% nach säulenchromatographischer Aufreinigung isoliert werden. Es zeigte sich zudem, dass **146** als Feststoff, nach Lagerung bei Raumtemperatur auf der Laborbank unter Einwirkung des Sonnenlichtes, nach einigen Tagen seine intensiv grüne Farbe vollständig verliert und ein beiger Feststoff zurückbleibt.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie des Feststoffs zeigt eine vollständige Umsetzung zu **215**, was zusätzlich für die Reaktivität gegenüber Luftsauerstoff spricht. Unter gleichen Bedingungen konnte für Verbindung **145**, auch nach mehreren Wochen nur eine partielle Umsetzung zu **214** beobachtet werden.

Das einfach anellierte Isobenzofuran **218a** wurde ausgehend von **214** unter der Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid (LAH) als Reduktionsmittel dargestellt (Schema 3.1). **218a** erweist sich als stabil gegenüber Essigsäure, wodurch eine saure Aufarbeitung des LAHs durchgeführt werden kann. Die säulenchromatographische Aufreinigung mit Kieselgel als stationäre Phase führt zu der sauberen Verbindung **218a**, jedoch wurden dabei große Ausbeutenverluste beobachtet, was für eine Zersetzung des Produkts spricht. Es stellt sich heraus,

dass das Abfiltrieren der Reaktionslösung über Kieselgur und anschließendes Waschen des Rückstandes mit Methanol ausreichend ist und zu einer zufriedenstellenden Ausbeute von 65% führt. Das Thiophenderivat **210b** erweist sich als stabiler gegenüber Kieselgel als die Furan-Spezies. Somit konnte es nach Umsetzung von **165** mit  $P_4S_{10}$  zur Bildung eines Thiocarbonyls und mit  $NaHCO_3$  als Reduktionsmittel, durch säulenchromatographische Aufreinigung in 43% Ausbeute isoliert werden (Schema 3.1).

Um die Isoindolverbindung **218c** direkt aus dem Dibenzoylpyren zu synthetisieren, wurde eine Versuchsreihe<sup>[228]</sup> in Zusammenarbeit mit Tobias Kirschbaum in Form eines Forschungspraktikums durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass eine direkte Synthese prinzipiell unter der Verwendung von Ameisensäure möglich ist, da über MS-Analysen der Rohprodukte ein Signal bei  $m/z = 617.395$  beobachtet wurde, das dem Molekül-Ion von **218c** entspricht. Jedoch ist es nicht gelungen eine Aufreinigungsmethode zu entwickeln, sodass das Produkt ohne Zersetzung, bei gleichzeitigem Entfernen der Nebenprodukte erhalten wird. Sowohl Kieselgel, als auch Triethylamin-desaktiviertes Kieselgel oder basisches Aluminiumoxid als stationäre Phasen in chromatographischen Aufreinigungsversuchen führten nicht zum Erfolg, sodass eine alternative Route gewählt wurde.



**Schema 3.1** Synthese des  $\alpha,\delta$ -Di- und Tetrabenzoylpyrens (**214**, **215**) und deren korrespondierenden [c]-heteroanellierten Derivate **218a-219c**. Die für die Pyrrolderivat-Darstellung benötigten Zwischenstufen der Pyridazinverbindungen **220** und **221** sind ebenfalls gezeigt.

Die Umsetzung von **214** mit Hydrazinhydrat in wässrigem Pyridin (20:1, Pyridin:H<sub>2</sub>O) führt zu dem stabilen Pyridazin anellierten Pyren **220** in 53% (Schema 3.1). **220** wiederum kann nun durch Umsatz mit Zink in essigsaurer Lösung unter reduktiver Ringkontraktion zu dem gewünschten Pyrrolderivat **218c** reagieren.<sup>[229]</sup> Wie zuvor bereits beobachtet, stellt sich **218c** als Instabil gegenüber Kieselgel heraus, kann aber durch Filtration unter der Verwendung von

Kieselgur und anschließenden Waschvorgängen mit Methanol aufgereinigt werden, sodass die Isoindolverbindung in 72% Ausbeute isoliert wird.

Die Synthese der zweifach anellierten Heterocyclen **219a-c** erfolgt über die gleiche Strategie, die erfolgreich zu den einfach erweiterten Substanzen geführt hat (Schema 3.1). Bis-Isobenzofuran **219a** wird aus **215** unter denselben Reaktionsbedingungen wie **218a**, nach Filtration der Reaktionsmischung über Kieselgur und anschließenden Waschen des Rohprodukts, in 41% Ausbeute erhalten. Aufgrund der im Vergleich zur Mono-Thiophen-Spezies größeren Instabilität gegenüber Kieselgel erfolgt die Aufreinigung der Bis-Thiophenverbindung **219b** via Säulen-chromatographie, dessen stationäre Phase zuvor durch Triethylamin desaktiviert wurde. Das Produkt wird so in 57% Ausbeute isoliert. Bis-Pyrrol **219c** wurde über die Bis-Pyridazinverbindung **221** dargestellt, die zuvor in 34% Ausbeute erhalten wurde. Die auch hier beobachtete Instabilität gegenüber Kieselgel bedingt eine schnelle Filtration der Reaktionslösung über Kieselgur zur Entfernung des anorganischen Materials. Anschließendes Waschen des Rohprodukts mit Methanol führt schließlich zum analytisch reinen Produkt in 34% Ausbeute.

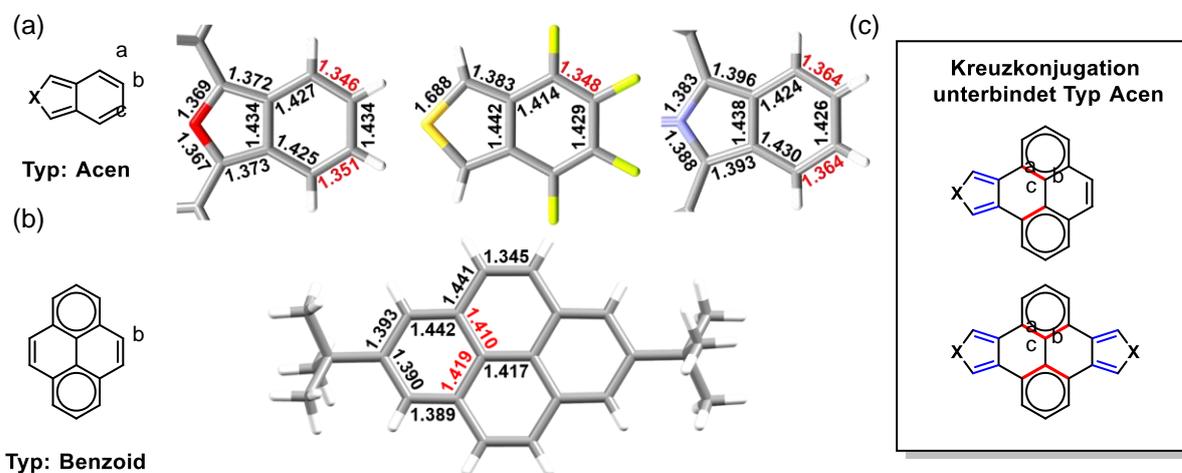
### 3.2.3 Untersuchung der aromatischen Systeme der Heteroanellierten Pyrene

#### 3.2.3.1 Kristallstrukturanalyse der Heteroanellierten Pyrene

Der zu untersuchende Sachverhalt, ob das für Isobenzofuran, -benzothiopen und -indol Verbindungen typische Acenmuster vorliegt, oder ob die Kreuzkonjugation durch Pyren-untereinheiten zu einem weniger stark konjugierten benzoiden System führt, soll über die Bindungslängen von Einkristallen diskutiert werden. Abbildung 3.14a zeigt literaturbekannte Furan-, Thiophen- und Pyrrol-anellierte Festkörperstrukturen, die über ihre [c]-Bindung kondensiert sind. Das Acenbindungsmotiv spiegelt sich in den alternierenden Bindungslängen wieder. In der Lewis-Struktur eingezeichnete Doppelbindungen weisen hierbei kurze Bindungslängen von  $d = 1.35\text{-}1.36 \text{ \AA}$  auf (rot hervorgehoben). Im Gegenzug sind die gezeichneten Einfachbindungen verlängert mit  $d = 1.41\text{-}1.43 \text{ \AA}$ . Durch Kreuzkonjugation unterbinden *peri*-anellierte Benzolringe dieses Acenmotiv, indem Elektronensextette gebildet werden. In solchen Systemen herrscht geringere Konjugation über die einzelnen Ringe hinaus und sorgt gleichzeitig für erhöhte Stabilität. Wie bei Acenmotiven lassen sich auch benzoide Systeme anhand ihrer Bindungslängen identifizieren, wie in Abbildung 3.14b am substituierten Pyren gezeigt ist. Bindungslängen um  $d \approx 1.40 \text{ \AA}$  wie in Benzoleinheiten mit Clar-Sextett sind dabei zu erwarten.<sup>[230]</sup> Im Pyren werden Bindungslängen von  $d = 1.39\text{-}1.42 \text{ \AA}$  gemessen, dessen Variation aufgrund der leichten Verzerrung durch seine K-Regionen mit Doppelbindungscharakter zurückzuführen ist.<sup>[231]</sup>

Interessanterweise sind bei den zu untersuchenden Molekülen an den später geteilten Bindungen (a, b, c) leicht verlängerte Werte von  $d = 1.41$  bzw.  $1.42 \text{ \AA}$  zu beobachten, die in der Acen-

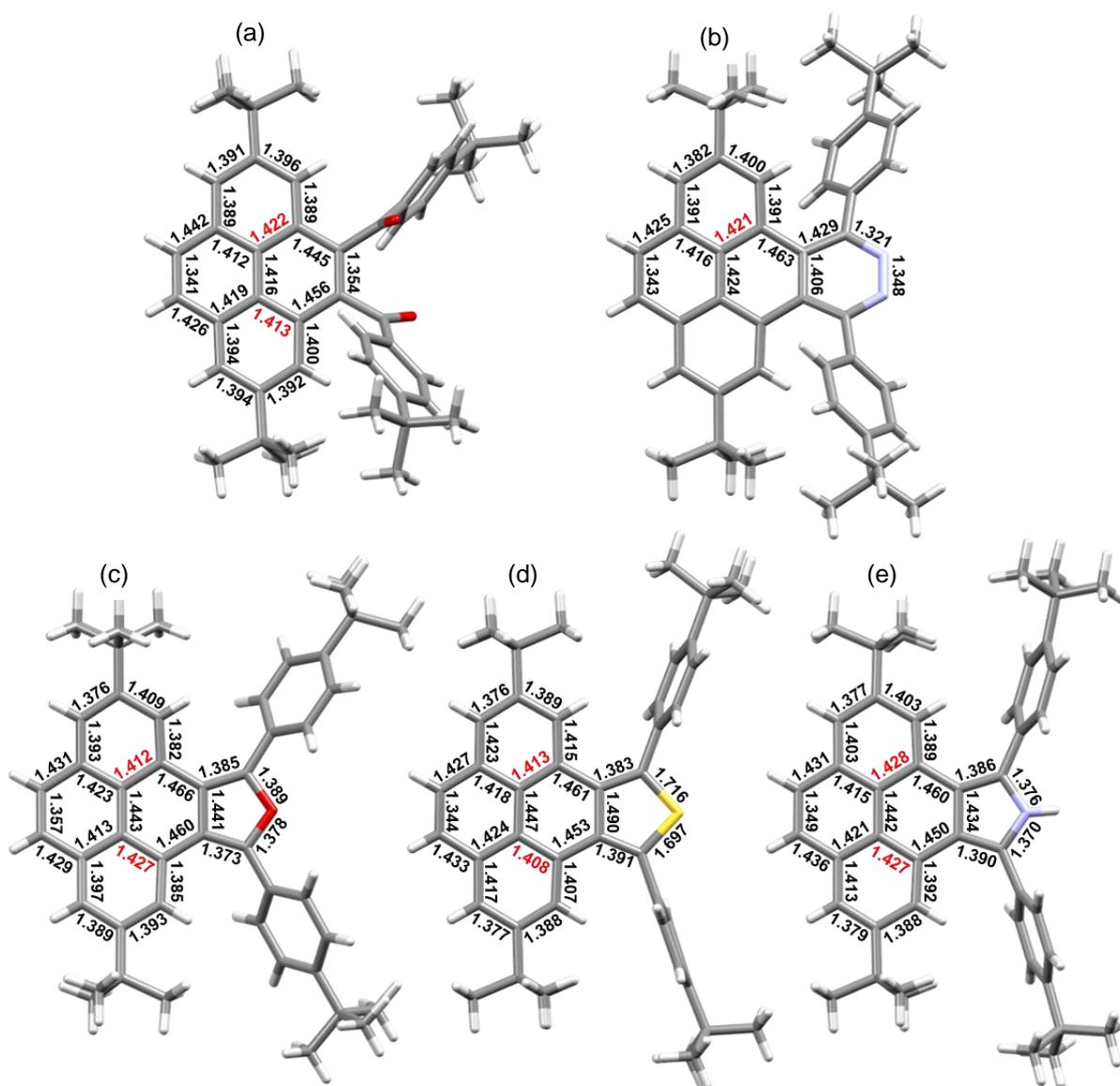
artigen Struktur verkürzt vorliegen (Abbildung 3.14c rot gekennzeichnete Bindungen). Neben diesen Bindungslängen werden zusätzlich die Bindungslängenänderungen der K-Region am Pyren (olefinischer Charakter,  $d = 1.35 \text{ \AA}$ ) und die atomaren Abstände im Heteroaromaten diskutiert.



**Abbildung 3.14** Bindungslängen in Abhängigkeit der Konjugation im Kristallstrukturvergleich (Acen/Benzoid). Gezeigt sind literaturbekannte Vertreter von Isobenzofuran<sup>[232]</sup>, -benzothiophen<sup>[233]</sup>, -indo<sup>[234]</sup> und Pyren<sup>[204]</sup>. Farbcodierung Kohlenstoff: grau, Sauerstoff: rot, Schwefel: gelb, Stickstoff: blau, Fluor: grün, Wasserstoff: weiß.

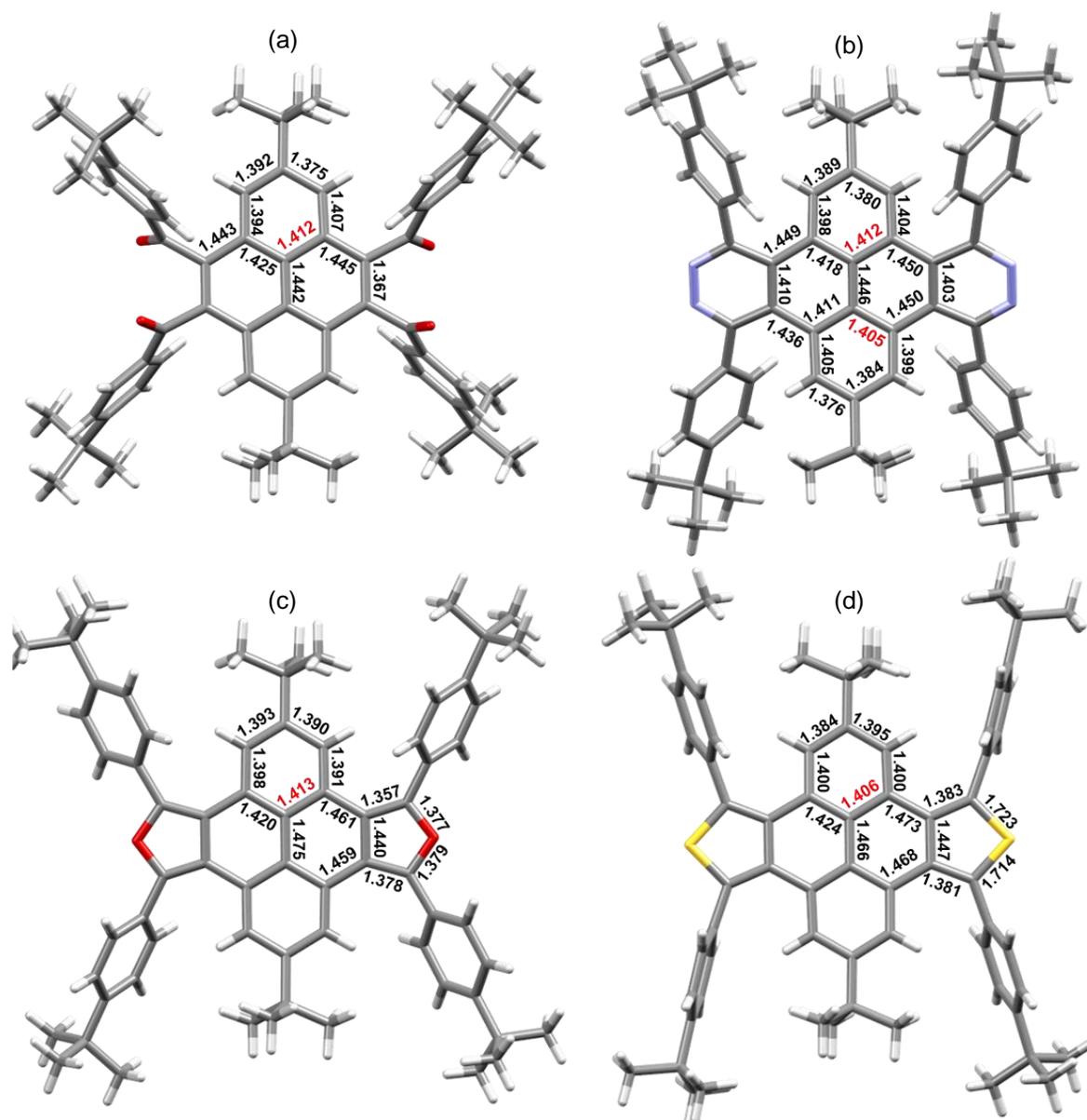
In Abbildung 3.15 sind alle Kristallstrukturen der einfach [*c*]-heteroanellierten Pyrenverbindungen **218a-c** inklusive der Vorläufer Verbindung **214** und der Pyridazin-Zwischenstufe **220** abgebildet. Einkristalle geeigneter Qualität für eine Röntgenkristallstrukturanalyse konnte jeweils aus einer Dichlormethan-Lösung erhalten werden. Während **219c** nach Mischen mit Methanol und anschließendem langsamen Abdampfen der Lösungsmittel bei  $-18 \text{ °C}$  kristallisiert, wurden von allen weiteren Verbindungen Einkristalle durch Übersichten der Dichlormethan-Lösung mit Methanol und langsames Eindiffundieren bei Raumtemperatur erhalten.

Dibenzoylpyren **214** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Moleküle, wobei die asymmetrische Einheit aus einem Molekül aufgebaut ist. Am Pyrengrundgerüst sind keine Veränderungen bezüglich der Bindungslängen zu beobachten. Sowohl die benzoiden Systeme ( $d = 1.39\text{-}1.42 \text{ \AA}$ ) als auch der olefinische Charakter der K-Regionen ( $d = 1.34 \text{ \AA}$ ) bleibt erhalten (Abbildung 3.15a). Pyridazin **220** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Fdd2$ . In der Elementarzelle wurden acht Moleküle gefunden, wobei die asymmetrische Einheit aus einem Molekül besteht. Mit einer Pyridazineinheit wurde ein Clar'sches Sextett an der K-Region des Pyrens anelliert, wodurch der olefinische Charakter der Bindung verloren geht ( $d = 1.41 \text{ \AA}$ ). Durch die geringe Konjugation der benzoiden Systeme sind diese durch sogenannten nicht-benzoide Bindungen miteinander verbunden, die gewöhnlich im Bereich um  $d = 1.45 \text{ \AA}$  zu messen sind und folglich auch in **220** zwischen dem Pyridazinring und der Biphenyleinheit des Pyrens beobachtet werden mit  $d = 1.46 \text{ \AA}$  (Abbildung 3.15b).



**Abbildung 3.15** Vergleich der Kristallstrukturen von einfach [c]-heteroanellierten Pyrenverbindungen **218a-c**, dem Pyridazinderivat **220** und der Dibenzoylverbindung **214** als Stabmodell. Lösungsmittelmoleküle, falls enthalten sind zur besseren Übersicht entfernt. Bindungslängen sind angegeben bei einer Farbcodierung von Kohlenstoff: grau, Sauerstoff: rot, Schwefel: gelb, Stickstoff: blau, Wasserstoff: weiß. Die Abbildungen sind unter der Genehmigung des Wiley-VCH Verlags aus der Originalliteratur, entnommen.<sup>[235]</sup>

Die anellierten 5-gliedrigen Heteroaromaten weisen anhand ihrer gemessenen Bindungslängen eine ähnliche Konjugation auf und werden aus diesem Grund gemeinsam diskutiert (Abbildung 3.15c-e). Furanderivat **218a** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , wie schon für **214** beobachtet. Die Elementarzelle besteht aus vier Molekülen mit einer asymmetrischen Einheit bestehend aus einem Molekül. Thiophen- und Pyrrolderivat **218b** und **210c** kristallisieren in einem triklinen System in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Beide Kristalle zeigen Elementarzelle bestehend aus vier Molekülen mit jeweils einer asymmetrischen Einheit aus zwei unabhängigen Molekülen. Dabei kristallisiert **218b** als Dichlormethan-Clathrat und **218c** als Methanol-Clathrat.



**Abbildung 3.16** Vergleich der Kristallstrukturen von zweifach [c]-heteroanellierten Pyrenverbindungen **219a-c**, dem Pyridazinderivat **221** und der Tetrabenzoylverbindung **215** als Stabmodell. Lösungsmittelmoleküle, falls enthalten sind zur Übersichtlichkeit entfernt. Bindungslängen sind angegeben bei einer Farbcodierung von Kohlenstoff: grau, Sauerstoff: rot, Schwefel: gelb, Stickstoff: blau, Wasserstoff: weiß. Die Abbildungen sind unter der Genehmigung des Wiley-VCH Verlags aus der Originalliteratur, entnommen.<sup>[235]</sup>

Die entscheidenden Bindungen, die die Natur der Konjugation wiedergeben, können mit Bindungslängen von  $d = 1.41\text{-}1.43 \text{ \AA}$  gemessen werden (rote Schrift, Abbildung 3.15). Unter Einbezug der übrigen Bindungslängen der 6-gliedrigen Ringe der Biphenyleinheiten die von  $d = 1.38\text{-}1.42 \text{ \AA}$  variieren, ist eindeutig ein benzoider Charakter zu erkennen. Mit Bindungslängen im nicht-benzoiden Bereich zwischen  $d = 1.45\text{-}1.46 \text{ \AA}$  sind sie mit den Heteroaromaten verbunden. Die K-Region des Pyrens gibt durch seine Bindungslänge weiterhin olefinischen Charakter an ( $d = 1.34\text{-}1.36 \text{ \AA}$ ), wobei die fusionierte K-Region den Gleichen vollständig verloren hat ( $d = 1.44 \text{ \AA}$  für **218a**,  $d = 1.49 \text{ \AA}$  für **218b** und  $d = 1.43 \text{ \AA}$  für **218c**). Innerhalb der 5-gliedrigen Heteroaromaten

können gewöhnliche Bindungslängen ausgehend von der jeweiligen Natur ihres Systems gefunden werden.

Abbildung 3.16 zeigt die Kristallstrukturen der zweifach [c]-heteroanellierten Pyrenverbindungen **219a** und **219b** inklusive der Vorläufer-Verbindung **215** und der Pyridazin-Zwischenstufe **221**. **215** konnte aus einer Dichlormethan-Lösung durch Überschichten und langsamen Eindiffundieren von Methanol kristallisiert werden. Furan **219a** und Thiophen **219b** wurden jeweils aus eine Toluol-Lösung kristallisiert, indem sie mit Methanol überschichtet wurde. Einkristalle des Pyridazins **221** konnten aus einer Chloroform-Lösung über Gasphasendiffusion von *n*-Pentan erhalten werden. Alle Kristallstrukturen liegen in einem triklinen Kristallsystems mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$  vor. **215** enthält zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle des Kristalls, von denen jeweils ihre spiegelsymmetrischen Hälften die asymmetrische Einheit bilden. Die Pyridazinverbindung **221** kristallisiert als Chloroform-Clathrat mit einer Elementarzelle bestehend aus zwei Molekülen, von denen eines die asymmetrische Einheit bildet. **219a** und **219b** zeigen jeweils ein Molekül in der Elementarzelle ihres Kristallsystems. Da sie eine Spiegelebene orthogonal zum  $\pi$ -System aufzeigen, besteht ihre asymmetrische Einheit jeweils aus einem halben Molekül.

In der Kristallstruktur von Tetrabenzoylpyren **215** können mit  $d = 1.37 \text{ \AA}$  leicht verlängerte Bindungen der K-Regionen festgestellt werden. Als Folge erscheint die Bindung, die die *peri*-fusionierten Benzoleinheiten miteinander verbindet, mit  $d = 1.44 \text{ \AA}$  verlängert im Vergleich zu der verwandten Struktur **214** ( $d = 1.42 \text{ \AA}$ ). Die längere Bindung resultiert aus dem verringerten olefinischen Charakter der K-Regionen und nähert sich somit einer nicht-benzoiden Bindung an, so wie sie in Biphenyl-Systemen gewöhnlich beobachtet werden (Abbildung 3.16a). Bis-Pyridazinpyren **221** zeigt gleiche Bindungsverhältnisse wie die Mono-Pyridazinverbindung mit dem Unterschied, dass nun keine Bindung mit olefinischen Charakter mehr vorliegt. Die Struktur lässt sich in vier benzoide Systeme aufteilen mit typischen Bindungslängen entsprechend der Natur des jeweiligen aromatischen Systems. Sie sind durch nicht-benzoide Bindungen mit Längen von  $d = 1.44\text{-}1.45 \text{ \AA}$  verbunden (Abbildung 3.16b).

Wie zuvor schon beobachtet, wird durch die Kreuzkonjugation in Verbindung **219a** und **211b** das Acen-artige Bindungsmotiv vollständig unterbunden, sodass die 6-gliedrigen Ringe der Biphenyleinheiten mit Bindungslängen von  $d = 1.38\text{-}1.42 \text{ \AA}$  als vollständig benzenonid beobachtet werden. Auch die 5-gliedrigen Heteroaromaten zeigen gewöhnliche Bindungslängen bezüglich der Natur ihres Systems. Die daraus resultierenden vier aromatischen Systeme sind durch Bindungen nicht-benzoiden Charakters verbunden ( $d = 1.46\text{-}1.47 \text{ \AA}$ ).

Anhand der Analyse der Bindungslängen ausgehend von Einkristallstrukturanalysedaten konnte gezeigt werden, dass die aromatischen Systeme aufgrund der Kreuzkonjugation nur durch

nicht-benzoide Bindungen miteinander verbunden sind. Das Vorliegen von ausschließlich Clar'schen Sextetten zeugt von geringerer Konjugation der einzelnen aromatischen Systeme, was die formal vorliegenden Isobenzofuran, -benzothiophen und -indol Motive stabilisiert und somit zugänglich für weitere Analysen macht.

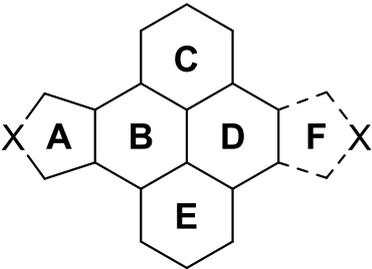
### 3.2.3.2 Quantenchemische Betrachtung der Verbindungen

Für die synthetisierten Verbindungen **218a-219c** und die Zwischenstufen **220/221** wurden jeweils unter der Verwendung von DFT-Methoden quantenchemische Geometrieoptimierung durchgeführt. Hierfür wurde das Funktional B3LYP mit dem Basissatz 6-311+G\* verwendet. Die Ergebnisse bilden die aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Daten, wie Bindungslängen und Winkel, mit hoher Präzision ab.

Für eine quantenchemische Betrachtung der Aromatizität der einzelnen Bestandteile des aromatischen Systems bieten sich NICS-Berechnungen an. Tabelle 3.3 gibt die berechneten NICS(0)-Werte der aromatischen Systeme **A-F** wieder. Ein platziertes Proton inmitten des 5-rings **F** wurde verständlicherweise nur für die zweifach anellierte Aromaten berechnet. Die Berechnungen wurden in Kooperation mit Prof. Dr. Dreuw vom Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen an der Universität Heidelberg durchgeführt.

**Tabelle 3.3** Berechnete NICS(0)-Werte (DFT, B3LYP-6-31G\*) basierend auf zuvor durchgeführten Geometrieoptimierungen der Kristallstrukturen, falls vorhanden (DFT, B3LYP-6-311G\*). Die Tabelle ist um eine schematische Abbildung mit Ring-Bezeichnungen ergänzt.

Verbindung	X	A	B	C	D	E	F
<b>218a</b>	O	-10.3	1.4	-10.1	-6.0	-10.1	-
<b>218b</b>	S	-11.0	1.8	-10.7	-6.2	-10.7	-
<b>218c</b>	NH	-12.4	-0.2	-10.7	-5.5	-10.8	-
<b>219a</b>	O	-10.2	0.6	-8.2	0.3	-8.2	-10.5
<b>219b</b>	S	-11.1	1.1	-8.9	0.7	-8.9	-11.2
<b>219c</b>	NH	-12.6	-0.8	-9.3	0.8	-9.3	-12.6



X = O, S, NH

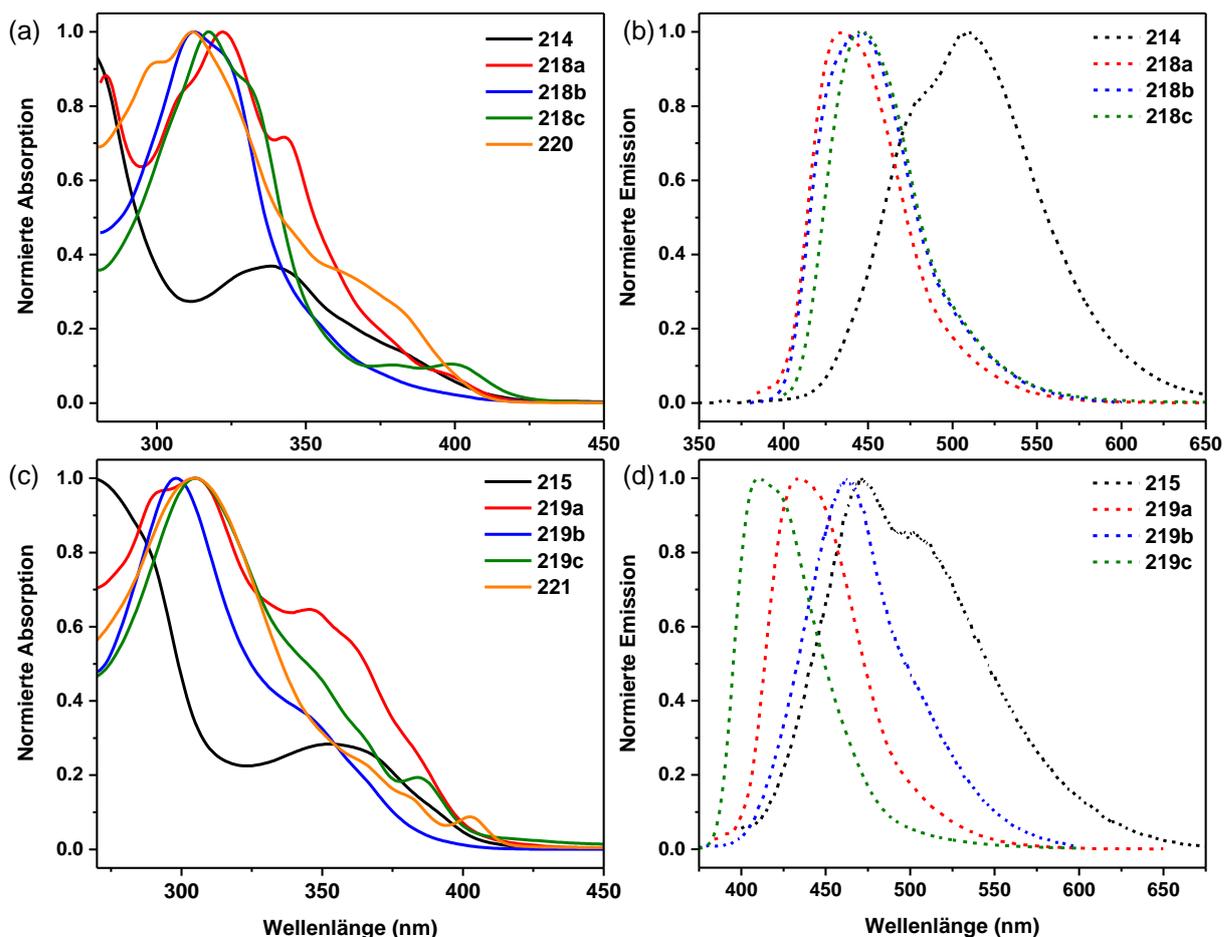
Die berechneten Werte spiegeln das bereits diskutierte Ergebnis aus der Analyse der Festkörperstrukturen wieder. Die durch *peri*-Fusion vorliegenden Ringe **C** und **E** zeigen in allen Strukturen einen vollständig benzoiden Charakter mit NICS(0)-Werten von -8.2 bis -10.8. Der mit **B** gekennzeichnete Ring ergibt Werte um 0, was typisch für nicht-aromatische Ringe in Strukturen mit benzoiden Charakter ist, vergleichbar mit dem zentrierten Ring bei Perylen oder Triphenylen.<sup>[192]</sup> Während die Berechnung für Ring **D** in den Mono-anellierten Strukturen durch die intakte olefinische K-Region Werte von -5.5 bis -6.2 ergibt, zeigen Bis-anellierten Verbindungen vergleichbare Werte zu Ring **B** und geben somit nicht-aromatischen Charakter an.

Ergänzend zu den bisherigen Beobachtungen ist es erwähnenswert, dass zum Beispiel Isobenzofuran und Benzofuran erheblich unterschiedliche Werte in Berechnungen zeigen. Wobei Benzofurane, verlässliche Werte zwischen -9 und -10 aufzeigen, können für die weniger stabilen Isobenzofuranverbindungen Werte im Bereich von -5 bis -15 berechnet werden.<sup>[192]</sup> Auch für die übrigen Motive lassen sich vergleichbare Trends feststellen, was zu dem Schluss führt, dass die beobachteten NICS(0)-Werte der Heteroaromaten von -10.3 bis -12.6 für separierte benzoide  $\pi$ -Systeme sprechen und somit auch der stabilisierende Effekt erklärt werden kann.

### 3.2.3.3 Optoelektronische Eigenschaften

Die diskutierten Ergebnisse deuten auf lokalisierte  $\pi$ -Systeme mit geringer Konjugation untereinander hin, was sich auch in den optischen Eigenschaften der Verbindungen widerspiegelt. So werden maximale Absorptionen der Mono-anellierten Verbindungen bei  $\lambda_{\max} = 391\text{-}398$  nm beobachtet, die vergleichbar mit den Absorptionseigenschaften des Edukts und der Pyridazin-Derivate sind. Sie besitzen ihr rotwelligstes Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 379$  nm bzw. 377 nm (Abbildung 3.17a). Trotz höherer Anzahl an  $\pi$ -Elektronen ist eine hypsochrome Verschiebung zu den Bis-anellierten Analoga von  $\Delta\lambda = 12\text{-}30$  nm zu beobachten, was auf geringere Konjugation zwischen den benzoiden Systemen zurückzuführen ist (Abbildung 3.17c). Maximale Extinktionskoeffizienten wurden dabei von  $\varepsilon = 24928$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> für die Mono-Furanverbindung bei  $\lambda_{\max} = 322$  nm, bis zu  $\varepsilon = 60666$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> bei  $\lambda = 252$  nm für die Tetrabenzoylverbindung **215** gemessen.

Die Benzoyl-substituierten Edukte **214** und **215** emittieren als Dichlormethan-Lösungen grünes Licht mit einer Quantenausbeute von  $\Phi = 18\%$  (**214**) bzw.  $\Phi = 3\%$  (**215**), bei Anregungswellenlängen in ihren Absorptionsmaxima. Die Lebenszeiten der angeregten Zustände unterscheiden sich dabei mit  $\tau = 15$  und 3.8 ns. Während die Pyridazin-erweiterten Verbindungen keine Emission aufweisen, emittieren die übrigen heteroaromatischen Verbindungen blaues Licht, was sich auch an den hypsochrom verschobenen Emissionsspektren bezüglich der Benzoylverbindungen bemerkbar macht (Abbildung 3.17b/d). Die Quantenausbeuten variieren in der Serie, sodass das Thiophen-erweiterte Pyrenderivat sowohl für die Mono- als auch für Bis-anellierte Verbindung die geringsten Werte mit  $\Phi = 7\%$  (**218b**) bzw.  $\Phi = 6\%$  (**219b**) zeigt. Mit  $\Phi = 16\%$  bzw.  $\Phi = 24\%$  zeigen die einfach und zweifach erweiterten Furan-Spezies (**218a/219a**) Werte mittlerer Quantenausbeuten innerhalb der Serie, da für die Pyrrol-Analoga (**218c/219c**) mit  $\Phi = 37\%$  und  $\Phi = 40\%$  weitaus höhere Werte beobachtet werden. Die Lebenszeiten der angeregten Zustände der Zielmoleküle liegen mit Werten von  $\tau = 2.1$  bis 4.8 ns in einem vergleichbaren Bereich.



**Abbildung 3.17** Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von (a,b) **214**, **218a-c**, **220** und (c,d) **215**, **219a-c**, **221** im Vergleich. Die Messungen wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt.

**Tabelle 3.4** Optoelektronische Eigenschaften der heterocyclisch erweiterten Pyrene. Alle Werte wurden aus Dichlormethan-Lösungen bei Raumtemperatur erhalten.

Verbindung	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$E_{G(\text{opt})}^{\text{b}}$ (eV)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{c}}$ (nm)	$\lambda_{\text{s}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi$	$\tau^{\text{d}}$ (ns)	$EA^{\text{e}}$ (eV)
<b>214</b>	379	2.99	511	5767	18%	15	-
<b>218a</b>	396	2.98	434	2211	16%	4.8	-5.38
<b>218b</b>	391	3.12	448	3254	7%	4.8	-5.42
<b>218c</b>	398	2.93	446	2704	37%	4.8	-5.42
<b>220</b>	377	3.04	-	-	-	-	-5.73
<b>215</b>	386	3.04	471	4675	3%	3.8	-
<b>219a</b>	379	3.04	436	3449	24%	2.1	-5.36
<b>219b</b>	361	3.21	462	6056	6%	4.1	-5.43
<b>219c</b>	384	3.05	411	1710	40%	3.0	-5.21
<b>221</b>	402	2.98	-	-	-	-	-

[a] Bathochrom verschobenstes Absorptionsmaximum, [b] abgeschätzt vom Absorptionsanfang, [c] Emissionsmaximum ( $\lambda_{\text{ex}}$  = Absorptionsmaximum größter Intensität), [d] angeregte Zustände mit längster Lebenszeit. [e] 5 mM Lösung mit Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1 M) als Elektrolyt und einer Messrate von 0.5 Vs<sup>-1</sup>. Fc/Fc<sup>+</sup> wurde als interner Standard verwendet. Berechnet unter der Verwendung der allgemeinen Formel  $E_{\text{EA}} = -(E_{1/2(\text{red})} + 4.8 \text{ eV})$ .

Neben den Absorptions- und Emissionseigenschaften, die in Tabelle 3.4 zusammengefasst sind, konnten durch die Kreuzkonjugation der Bindungsmotive erstmal auch cyclovoltammetrische Experimente durchgeführt werden. Hierbei konnten für die Verbindungen **218a-c** und **219a-c** jeweils vergleichbare Reduktionspotentiale beobachtet werden, dessen Werte in eV der Tabelle ergänzt sind. Hierbei wurden Ionisationspotentiale von  $E_{IP} = -5.2$  bis  $-5.4$  eV gemessen, die vergleichbar zu HOMO-Energieniveaus aus DFT-Rechnungen (6-311+G\*\*) sind ( $E_{HOMO} = 5.1$  bis  $5.5$  eV). Ausschließlich die Bis-Pyrrolverbindung **219c** zeigt diesbezüglich eine relativ große Abweichung mit  $E_{HOMO} = 4.9$  eV (vgl.  $E_{IP} = -5.2$ ).

### 3.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden linear anellierte aromatische Verbindungen, die bekanntermaßen hohe Instabilitäten aufweisen, über formale *peri*-Fusion in stabilere Analoga überführt. Genauer wurden zwei Substanzklassen vorgestellt, bei denen es sich zum einem um Phenylverbrückte Pyren-Oligomere bis zu einer Länge von 20 linear anellierten aromatischen 6-gliedrigen Ringen handelt und zum anderen die bisher wenig studierte Klasse der Isobenzofurane, -thiophene und -indole. In beiden Studien führt die erhöhte Resonanzstabilisierungsstrategie zu thermisch stabilen Verbindungen.

Über Diels-Alder-Reaktionen konnte eine gezielte Synthese eines Pyren-Trimers **213-2** erfolgen, dessen Diels-Alder-Addukt **212**, trotz einer Reaktion bei  $80$  °C isoliert werden konnte. Das Zwischenprodukt erwies sich im Bereich der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, als bisher einziges [2+1] Addukt in *syn* Konformation. Durch seine Formstabilität und seinem aufspannende  $120^\circ$ -Winkel kann es dazu verwendet werden, um Makromoleküle aufzubauen und letztendlich durch thermische Behandlung zu aromatisieren.

Das Trimer **213-2** erwies sich sowohl im Festkörper als auch in Lösung bis über  $100$  °C als ein hochgradig verdrilltes Twistacen mit einer helicalen Verdrehung von  $134^\circ$ . Die Verbindung kristallisiert als Racemat aus und eine mögliche Trennung der *P*- und *M*-Isomere konnte über separierte Signale in einem HPLC-Experiment, unter der Verwendung einer chiralen Säule, gezeigt werden.

In einer Schrottschuss-Synthese gelang es vom Dimer **213-1** bis zum Heptamer **213-6**, alle Oligomere nachzuweisen und zu isolieren, sodass sie anhand ihrer optischen Eigenschaften miteinander verglichen werden konnten. Die geometrioptimierte Verbindung **213-3** mit helicaler Geometrie hat dabei bereits eine Verdrillung von über  $200^\circ$  ergeben, was der größten Ende-bis-Ende Verdrehung gleichkäme. Zur Bestätigung der helicalen Struktur ist jedoch eine Untersuchung im Festkörper nötig.

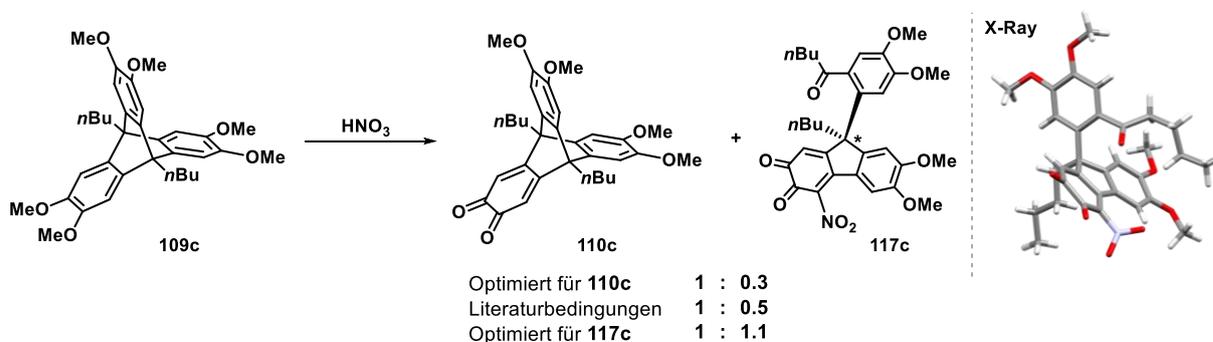
Die 5-gliedrigen heterocyclisch, über ihre [c]-Bindung, anellierten Pyrenverbindungen wurden auf den stabilisierenden Effekt der *peri*-Anellierung Acen-artiger Strukturen untersucht. Hierfür konnten bis auf ein Derivat alle Verbindungen kristallisiert werden. Anhand von Bindungslängen und weiter über quantenchemische Betrachtungen wurde der Einfluss der Kreuzkonjugation auf das Bindungsmotiv analysiert. Die Analysen sprechen für in der Peripherie lokalisierte benzoide Aromaten, anstatt für Acen-artigen Strukturen, wodurch eine Stabilisierung eintritt. Die gewöhnlich instabilen Bindungsmotive konnten so erstmals in substanziellen Mengen hergestellt werden und auf ihre optoelektronischen Eigenschaften untersucht werden.



## 4 Zusammenfassung

Erhebliche Unterschiede bei polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit ihres Bindungsmotivs, in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, führen zur stetigen Entwicklung neuartiger Verbindungen und Anwendungsmöglichkeiten. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer aromatischer Systeme, in denen sich insbesondere Triptycenen als rigide Verbindung zu Nutzen gemacht und gewöhnlich instabile Moleküle durch *peri*-Anellierung stabilisiert wurden.

Als zentraler Baustein wurde Triptycenen verwendet, um seine aromatischen Arme zu Azaacenstrukturen zu erweitern. Ausgehend von Hexamethoxytriptycenen, dessen Veratroleinheiten selektiv zu *ortho*-Chinonfunktionen oxidiert werden konnten, wurde eine Methode zur schrittweisen Erweiterung entwickelt. Im Gegensatz zu in Brückenkopfposition unsubstituierten Hexamethoxytriptycenderivaten zeigt die Oxidation der ersten Veratroleinheit von **109c** erheblich schlechtere Ausbeuten als 90%, da neben dem gewünschten Produkt **110c** in einem Verhältnis von 2:1 ein umgelagertes Nebenprodukt (**117c**) isoliert werden konnte (Abbildung 4.1). Hierbei wurde die Umlagerungsreaktion zu funktionalisierten Fluorenverbindungen ausführlich untersucht, sodass ein mechanistischer Vorschlag entwickelt wurde und das Produktverhältnis durch Variation der Reaktionsbedingungen sowohl zugunsten des Neben-, als auch zugunsten des gewünschten Produkts beeinflusst werden konnte.

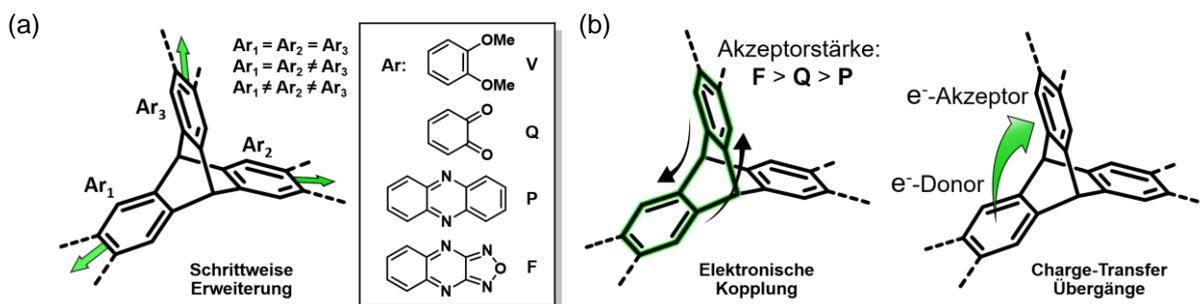


**Abbildung 4.1** Oxidationsreaktion von **109c** zum *ortho*-Chinon **110c** und dem umgelagerten Fluorenderivat **117c**.

Die *ortho*-Chinontriptycene wurden jeweils mit zwei unterschiedlichen Diaminen (*ortho*-Furazandiamin, *ortho*-Phenylendiamin) umgesetzt, wodurch Verbindungen dargestellt werden konnten, die gleichzeitig Elektronendonoren (Veratrol) und Elektronenakzeptoreinheiten (Azaacen, *ortho*-Chinon) enthalten und somit an Push-Pull-Systeme erinnern (Abbildung 4.2a). Anhand cyclovoltammetrischer Experimente konnten sowohl in symmetrisch erweiterten, aber auch bei unterschiedlich erweiterten Derivaten die Reduktionen der elektronenarmen Triptycenenarme beobachtet und zugeordnet werden. Durch die Zuordnung der Reduktionswellen in allen synthetisierten Derivaten wurde der Einfluss der funktionalisierten Triptycenenarme aufeinander

analysiert. Hierbei wurden lineare Korrelationen bzgl. ihrer Reduktionsenergie erhalten, die zu einer Quantifizierung der Akzeptorstärke geführt hat ( $F > Q > P$ , Abbildung 4.2b).

Die intensiven Farben der Push-Pull-Systeme konnten über die Analyse ihrer optischen Eigenschaften auf Charge-Transfer-Übergänge zurückgeführt werden, die bei einem Verhältnis von 2:1 (Donor:Akzeptor) die stärksten Übergangsraten gezeigt haben (Abbildung 4.2b). Es wurde zugleich beobachtet, dass mit zunehmender Akzeptorstärke sich die Absorption in den rotwelligen Bereich verschiebt, mit dem Resultat, dass die einfach Furazan-erweiterte Verbindung **F**<sub>1</sub>**V**<sub>2</sub> durch seinen Charge-Transfer-Übergang visuelles Licht bis  $\lambda = 700$  nm absorbiert.

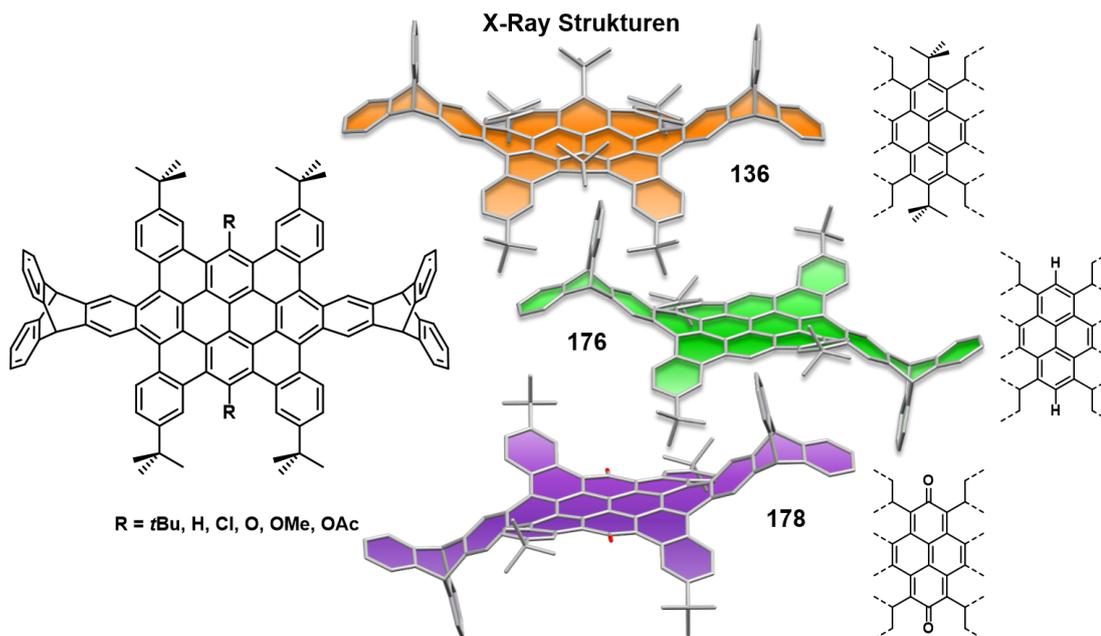


**Abbildung 4.2** Schematische Darstellung von (a) unterschiedlich funktionalisierter Triptycenderivate und (b) der elektronischen Kopplung inklusive Akzeptorstärken bzw. CT-Übergänge zwischen Triptycencarmen.

Triptycenen als endständige Gruppe in PAKs konnte anhand weniger Beispiele eine erhöhte Löslichkeit bewirken. Bisher verwendete löslichkeitsvermittelnde Alkylseitenketten, die einem geordneten Kristallisationsprozess entgegenwirken, könnten durch die rigiden Triptycenenmoleküle ausgetauscht werden. Durch verschiedene Triptycenenarine und einem Diritryptycenacetylen ist es über Diels-Alder-Reaktionen gelungen sie in polycyclische aromatische Systeme zu integrieren. Insbesondere Arinverbindungen führten, neben einem Triptycendibenzocoronon, zu der Hexabenzoovalenstruktur **136**, dessen konjugiertes System erstmals synthetisiert wurde und über eine Löslichkeitssteigerung von 10 mmol/L gegenüber der Phenylen-kondensierten Verbindung **136-Phen** aufweisen konnte. Die sterisch anspruchsvollen Golf- und Küsten-Regionen der Struktur zwingen die  $\pi$ -Ebene aus ihrer Planarität, sodass **136** eine in Lösung bis über 150 °C stabile U-Konformation ausbildet, die im Festkörper nachgewiesen werden konnte (Abbildung 4.3).

Die Golf-Regionen des HBOs zeigten sich als reaktiv gegenüber Elektrophilen, sodass die *tert*-Butylgruppen mit Wasserstoff- und Chloratomen ausgetauscht werden konnten. Zudem konnten die Positionen zu dem *para*-chinoiden HBO **178** oxidiert werden. Die Beanspruchung eines kleinen Raums dieser Substituenten löst die Rigidität der Struktur, sodass die Verbindungen in Lösung flexibel sind und eine schnelle Umwandlung der U- und S-Konformere ineinander erfolgt. Temperaturabhängige NMR-Experimente konnten dabei Aufschluss auf die Umwandlungsenergie zwischen diesen Konformationen geben. Wie **136** konnten Verbindungen **176** und **178**, durch den Verzicht auf lange Alkylseitenketten, kristallisiert und im Festkörper studiert werden, die im

Gegensatz zu **136** eine S-Konformation aufweisen (Abbildung 4.3). Die verringerte Aggregation in Lösung äußert sich zudem in der Analyse der optischen Eigenschaften der HBOs mit Quantenausbeuten von  $\Phi \leq 58\%$ . Neben den emittierenden Eigenschaften wurde zudem ein Unterschied des Absorptionsbereichs in Abhängigkeit vom Grad der Verzerrung und Substitutionsmusters beobachtet. Die am stärksten verzerrte Verbindung **136** zeigt das bathochrom verschobene Spektrum und das Spektrum der in der Golf-Region unsubstituierten Verbindung **176** ist am weitesten hypsochrom verschoben.

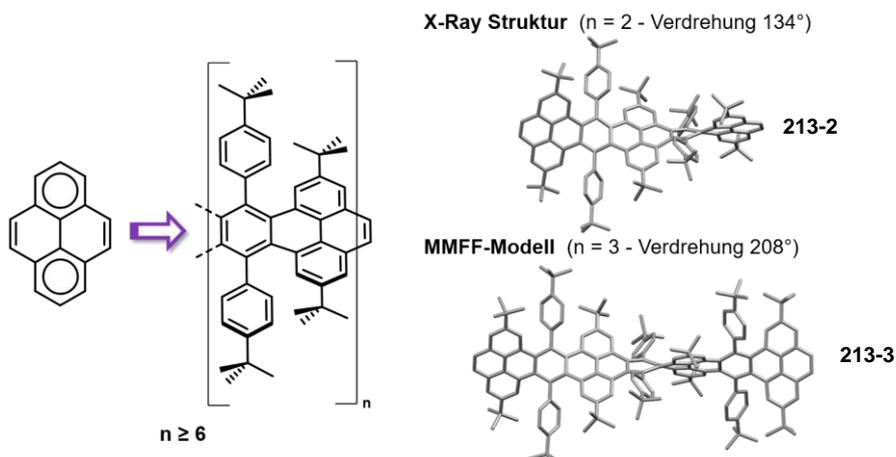


**Abbildung 4.3** HBO-Derivate und die analysierten Kristallstrukturen.

Phenylen-verbrückte Pyren-Oligomere mit bis zu 20 linear anellierten Benzolringen konnten über *peri*-Anellierung weiterer 6-gliedriger Aromaten durch die resultierende Kreuzkonjugation hergestellt werden (Abbildung 4.4). Die gezielte Synthese eines Pyren-Trimers ( $n = 2$ ) führte neben dem Zielprodukt **213-2** zu der Isolierung und Kristallisation eines [2+1] Diels-Alder-Adduktes, dessen Festkörperstruktur nach Kristallisation ausschließlich aus *syn*-Konformeren besteht. Auch das gewünschte Produkt konnte im Festkörper analysiert werden und erwies ein racemisches Gemisch aus helical angeordnete Strukturen mit einer Ende-bis-Ende-Verdrehungen von  $134^\circ$ . Hochtemperatur NMR-Experimente zeigten eine thermische Stabilität des Twistacens in Lösung bis über  $100^\circ\text{C}$ .

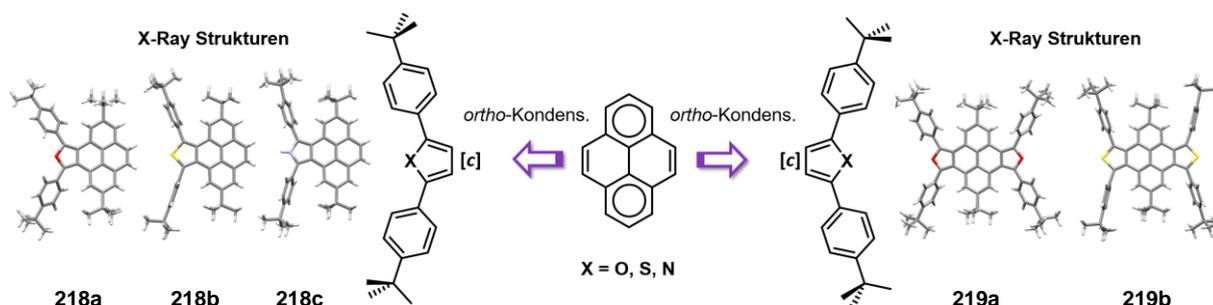
Die Entwicklung einer Schrottschuss-Synthese hat die Darstellung von Oligomeren mit zwei bis sieben Pyreneinheiten ermöglicht, die durch *r*GPC- und *r*HPLC-Methoden voneinander separiert und aufgereinigt werden konnten. Aufgrund ihrer sterisch anspruchsvollen Isthmus-Regionen zeigen geometrieoptimierte Modelle stark verzerrte Strukturen, die vergleichbar zur Festkörperstruktur von **213-2** auch eine helicale Konformation an energetisches Minimum aufweisen (Abbildung 4.4). Die Konformationen größerer Oligomere konnte jedoch nicht entgültig

beschrieben werden. Während ihre Molekülionensignale in MALDI-MS-Spektren zweifelsfrei nachgewiesen werden konnten, gelang es zudem die Protonensignale in  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durch den Vergleich mit dem Spektren von **213-1** und **213-2** für alle Verbindungen zuzuordnen.



**Abbildung 4.4** Schematische Darstellung der Phenylen-verbrückten Pyren-Oligomere inklusive der Kristallstruktur des Trimers **208-2** und einem MMFF-Modell des helical angeordneten Tetramers **208-3**.

Die aus den Diels-Alder-Reaktionen verwendeten Cyclopentadienonderivate konnte in Reaktionen mit Luftsauerstoff zu ihren Di- bzw. Tetrabenzoylanaloga umgesetzt werden. Sie ermöglichten die Synthese von Furan-, Thiophen- und Pyrrolderivaten (**218a-c** und **219a-c**), in denen die Heteroatomaten über ihre [c]-Bindung an die K-Regionen von Pyrenen kondensiert werden (Abbildung 4.5).



**Abbildung 4.5** Schematische Darstellung der über ihre [c]-Bindung Pyren-fusionierten 5-gliedrigen Heteroaromaten mit untersuchten Kristallstrukturen.

Die resultierenden und gewöhnlich instabilen Bindungsmotive Isobenzofuran, -benzothiophen und -indol konnten durch den stabilisierenden Effekt der *peri*-anellierten Benzolringe im Pyrengerüst in guten Ausbeuten isoliert und analysiert werden. Die Kristallisation der Zielverbindungen gestatteten eine detaillierte Studie der Bindungslängen, die das Ausmaß der Kreuzkonjugation aufgezeigt hat. Die Darstellung substantieller Mengen der sonst schwer zugänglichen Bindungsmotive, lies die Analyse ihrer optoelektronischen Eigenschaften zu, die im Vergleich zu ihren Edukten kleinere Bandlücken und somit hypsochrom verschobene Absorptions- und Emissionsspektren gezeigt haben, was auf die geringere Konjugation zwischen den benzoiden Einheiten zurückzuführen ist.

## IV Experimenteller Teil / Experimental Section

### 1 General Remarks

All reactions were carried out under ambient conditions unless otherwise noted. Oxygen and moisture free conditions were realized by three cycles of evacuation and subsequent flushing of the reaction vessel with argon. The applied vacuum using this technique was at least  $p = 10^{-1}$  mbar.

**Chiral High Performance Liquid Chromatography (chiral-HPLC):** Chiral HPLC analysis was carried out using a Hewlett Packard HP 1100 with DAICEL Chiralpak AD-H column (25 cm  $\times$  0.46 cm, Amylose tris-(3,5-dimethylphenylcarbamate)) in combination with a DAICEL Chiralpak AD-H precolumn (1 cm  $\times$  0.4 cm).

**Column Chromatography:** Flash column chromatography was performed on silica gel with particle sizes of 0.04-0.063 mm (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) or 0.02-0.05 mm (Macherey, Nagel & Co. KG, Düren). Used solvents and solvents mixtures are given in the corresponding reaction procedures.

**Cyclic Voltammetry (CV):** Electrochemical data were obtained in THF or DCM containing 1 mM experimental compound and 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  or  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , as indicated. 1 mM ferrocene was used as an internal standard. Cyclic voltammograms were obtained at various scan rates ranging from 0.1 mV/s to 0.5 mV/s using a Pt or glassy carbon working electrode, a Pt/Ti counter electrode, and an Ag reference electrode.

**Elemental Analysis (EA):** Elemental analysis was performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using an Elementar Vario EL machine.

**Fluorescence Quantum Yields:** Quantum yields  $\Phi$  were obtained by the absolute method<sup>[236]</sup> using a PTI Quantum Master 40 with an Ulbricht integration sphere (LabSphere<sup>®</sup>, diameter: 6", coated with Spectrafect<sup>®</sup>).

**Fluorescence Lifetimes:** Fluorescence lifetimes  $\tau$  were determined using a Horiba Jobin Yvon Fluorocube with a pulsed light source (excitation wavelength: 376 nm, pulse duration: < 200 ns).

**Infrared Spectroscopy (IR):** IR spectra were recorded on a Fourier transform spectrophotometer (Bruker Lumos) equipped with a Zn/Se or Ge ATR crystal. The positions of the peaks are reported in wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ ) and their signal intensity is described with vs (very strong), s (strong), m (medium), w (weak), br (broad).

**Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR):** NMR spectra ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and 2D NMR experiments) were recorded in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{DMSO}-d_6$ , Tetrachlorethan-*d*2 or THF-*d*8 using a

Bruker DRX 300 ( $^1\text{H}$ : 300 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75 MHz), Bruker Avance III 300 ( $^1\text{H}$ : 300 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75 MHz), Bruker Avance III 400 ( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 101 MHz), Bruker Avance III 500 ( $^1\text{H}$ : 500 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 126 MHz) or Bruker Avance III 600 ( $^1\text{H}$ : 600 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 151 MHz) spectrometer at 298 K, unless otherwise noted. Chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in parts per million (ppm) relative to the traces of  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta_{\text{H}} = 7.26$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 77.16$  ppm),<sup>[237]</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta_{\text{H}} = 5.32$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 54.00$  ppm),<sup>[238]</sup>  $\text{DMSO-}d_5$  ( $\delta_{\text{H}} = 2.50$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 39.52$  ppm),<sup>[237]</sup> Tetrachlorethan-*d*1 ( $\delta_{\text{H}} = 5.91$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 74.2$ , 25.37 ppm)<sup>[238]</sup> or THF-*d*7 ( $\delta_{\text{H}} = 3.58$ , 1.72 ppm,  $\delta_{\text{C}} = 67.57$ , 25.37 ppm)<sup>[238]</sup> in the corresponding deuterated solvent.

**Melting Points (mp):** Melting points were determined in open glass capillaries using a Büchi Melting Point B-540 apparatus. The melting points are not corrected

**Mass Spectrometry (MS):** High resolution mass spectrometry experiments were carried out on a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) mass spectrometer ApexQe hybrid 9.4 T (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) equipped with a 9.4 T superconducting magnet and interfaced to an Apollo II MTP Dual ESI/MALDI source for DART, ESI and MALDI experiments. MALDI-TOF MS experiments were carried out on a Bruker AutoFlex Speed time-of-flight with DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile) as matrix. Electron ionization (EI) mass spectra were recorded on a Varian 3800, on a JEOL JMS-700 or on a JEOL AccuTOF GCx spectrometer. Electrospray ionization (ESI) mass spectra were recorded on a Finnigan LCQ quadrupole ion trap. Chemical ionization (CI) mass spectra were recorded on a MAT SSQ-7000 or on a JEOL AccuTOF GCx spectrometer. Molecule fragments were given as a mass-to-charge proportion ( $m/z$ ).

**Photochemistry:** Photoreactions were carried out in a Peschl Ultraviolet LAB Batch-M photoreactor (250-400 mL) by irradiation with a medium pressure mercury lamp ( $P = 150$  W).

**Recycling High Performance Liquid Chromatography (rHPLC):** Preparative HPLC was performed on a Shimadzu LC-20AP recycling System using a normal phase column ( $\text{SiO}_2$ , 5  $\mu\text{m}$  particle size) from Restek with a flow-rate of 0.1-150 mL/min and a pressure maximum of 300 bar. Detection of the sample were realized by a SPD-M20A photo diode array with a wavelength range of 190-800 nm.

**Recycling Gel Permeation Chromatography (rGPC):**

Preparative GPC was performed on a Shimadzu LC-20AD recycling System using a PSS pre column (size: 50 x 20 mm) and PSS SDV column (size: 300 x 20 mm, porosity: 100 Å) with a flow-rate of  $10^{-4}$ -10 mL/min and a pressure maximum of 200 bar. The columns were temperature

regulated (40 °C) by a CTO-20AC air circulation oven. Detection of the sample were realized by a SPD-M20A photo diode array with a wavelength range of 190-800 nm.

**Software:** Microsoft Word 2013 was used to write this thesis, chemical formulas were drawn using ChemDraw Ultra 16.0 by Cambridgesoft and graphs were processed with OriginPro 2015G by OriginLab Corporation. IR and MS spectra were processed using ACD/Spectrus Processor (S40S41) by Advanced Chemistry Development, Inc. and plotted using OriginPro. NMR spectra were integrated and processed using MestReNova (v6.0.2-5475).

**Thermal Gravimetric Analysis (TGA):** Thermal gravimetric analysis was measured on a Mettler-Toledo TGA/DSC1 instrument with a TGA/DSC-Sensor 1100 equipped with a MX1 balance (Mettler-Toledo) and a GC100 gas control box for nitrogen supply. TGA samples were measured in 70 HL Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucibles. All measurements were carried out under a flow of nitrogen (10 mL/min) with a temperature gradient of 5 °C/min.

**Theoretical Calculations:** Geometry optimizations were carried out either by MMFF method using PerkinElmer Chem3D (Version 16.0.0.82), or Spartan '14, (Version 1.1.8) by Wavefunction, Inc. using semi-empirical or DFT methods. Further specification regarding certain calculations is indicated.

**Thin Layer Chromatography (TLC):** Fluorescent labeled silica coated aluminum plates were used for TLC experiments (60 F254, Merck KGaA). The results were examined using UV-light irradiation with maxima at  $\lambda_{\text{ex}} = 254$  nm and  $\lambda_{\text{ex}} = 366$  nm.

**Ultra Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry (UPLC-MS):** Ultra-Performance Liquid Chromatography was performed on a Waters UPLC-SQD2 machine connected to a single quadrupole mass spectrometer with an APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) source. A BEH-C8, 2.1/50 mm column with a gradient of 30/70 – 10/90 water/acetonitrile and a flow of 0.6 mL/min was used.

**UV/Vis and Fluorescence Spectroscopy:** Absorption spectra were recorded on Jasco UV/Vis V-660 or V-670 spectrophotometers. Fluorescence spectra were recorded on a Jasco FP-6500 spectrofluorometer. Molar attenuation coefficients  $\epsilon$  were calculated by analyzing concentration dependent absorptions spectra within the valid Lambert-Beer region.

**X-ray crystal structure analysis:** Crystal structure analysis was accomplished on a Quazar Bruker APEX I ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073$  Å), Bruker APEX II ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073$  Å) or a Stoe Stadivari ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54186$  Å) diffractometer. Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects, an empirical absorption correction was applied using SADABS<sup>[239]</sup> based on the Laue symmetry of the reciprocal space. The structures were solved by intrinsic phasing or by direct methods with dual-

space recycling and refined by full-matrix least squares methods based on F2 against all unique reflections.<sup>[240]</sup> All non-hydrogen atoms were given anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were input at calculated positions and refined with a riding model. When found necessary, disordered groups and/or solvent molecules were subjected to suitable geometry and adp restraints and/or constraints.

## 1.1 Solvents

**Acetic acid (glacial):** Sigma-Aldrich, 100%

**Acetone:** Honeywell  $\geq 99.5\%$

**Acetonitrile:** Sigma-Aldrich,  $\geq 99.9\%$

**Chloroform:** Sigma-Aldrich,  $> 99\%$

**Chloroform-*d*:** Sigma-Aldrich, 99.8%

**1,2-Dichloroethane:** Honeywell,  $> 99\%$

**Dichloromethane:** VWR Chemicals stab. with 0.2% ethanol,  $> 99\%$  or Honeywell,  $>99\%$

**Dichloromethane-*d*<sub>2</sub>:** Sigma-Aldrich, 99.9%

**Diethylene glycol diethyl ether:** Sigma-Aldrich 98%

**Diethyl ether:** Honeywell,  $\geq 99.5\%$

***N,N*-Dimethylformamide:** Fisher Chemicals, 99.99%

**Dimethylsulfoxid:** Sigma-Aldrich, 99.9%

**Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub>:** Sigma-Aldrich, 99.9%

**Diphenyl ether:** Sigma-Aldrich, 99%

**Ethanol:** Honeywell,  $> 98\%$

**Ethylacetate:** Honeywell,  $\geq 99.5\%$

***n*-Hexane:** Fisher Chemicals, 99%

**Methanol:** Sigma-Aldrich,  $> 99.8\%$

***n*-Pentane:** Sigma-Aldrich, 98%

**Petroleum ether (40-60 °C):** Honeywell puriss.

**Pyridine:** Grüssing, 99%

**1,1,2,2-Tetrachloroethane-*d*<sub>2</sub>:** Deutero, 99.5%

**Tetrahydrofuran:** Sigma-Aldrich,  $> 99.9\%$

**Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub>:** Sigma-Aldrich,  $\geq 99.5$

**Triethylamine:** Sigma-Aldrich,  $> 99.5\%$

**Toluene:** Sigma-Aldrich, 99.7%

**Water:** deionized

## 1.2 Chemicals and Reagents

**Acetic acid anhydride:** Grüssing, 99%

**Aluminium chloride:** abcr, 99%

**2-Amino-5-bromo-benzoeic acid:** Sigma-Aldrich, 97%

**2-Amino-4,5-dimethoxybenzoeic acid:** Acros Organics, 98%

**Ammonium chloride:** VWR Chemicals,  $\geq 99\%$

**Anthracene:** Sigma-Aldrich, 97%

**Anthraflavic acid:** Sigma-Aldrich, 99%

**Anthranilic acid:** Merck, 99%

**Benzaldehyde:** Acros Organics,  $\geq 98\%$

**Benzyltrimethylammonium hydroxide:** Sigma-Aldrich, 40wt. % in methanol

**Bis(triphenylphosphin)palladium(II) dichloride:** Sigma-Aldrich, 99.99%

**Boron tribromide:** Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$

**Bromine:** Sigma-Aldrich reagent grade

**2-Bromophenol:** Sigma-Aldrich, 98%

**N-Bromsuccinimide:** Sigma-Aldrich 99% or Carbolution 98%

**n-Butyllithium** solution 1.6 M in hexanes: Sigma-Aldrich

**n-Butyllithium** solution 2.5 M in hexanes: Sigma-Aldrich

**Caesium carbonate:** Sigma-Aldrich 99.9%

**Caesium fluoride:** Sigma-Aldrich 99.9%

**Celite 545:** VWR Chemicals

**N-Chlorsuccinimide:** Fluka Chemicals, 98%

**Copper(I) bromide:** Acros Organics, 98%

**Copper(I) iodide:** Sigma-Aldrich, 99.9%

**Copper sulfate:** Sigma-Aldrich, 98%

**1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene:** Carbolution, 97%

- 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone:** Sigma-Aldrich, 98%
- Diisopropylamine:** Acros Organics, 99%
- 1,2-Dimethoxybenzene:** Sigma-Aldrich, 99%
- Ferrocene:** Sigma-Aldrich, 99.9%
- Heptanaldehyde:** Acros Organics, 95%
- Hexamethyldisilazane:** Carbolution, 98%
- Hydrochloric acid (conc.):** Sigma-Aldrich, 36%
- Hydrochloric acid solution 1M in diethyl ether:** Sigma-Aldrich
- Hydrazinium hydroxide:** Merck, 100% N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, for synthesis
- Iodine:** Honeywell, 99.8%
- Iron(III) chloride anhydrous:** Institute stock
- Iron powder:** Merck, puriss.
- Isoamyl nitrite:** TCI, > 95%
- Lithium aluminum hydride:** Acros Organics, 95% and Merck for synthesis
- Lithium bromide:** Institute Stock
- Lithium chloride:** Sigma-Aldrich, 99%
- Magnesium sulfate:** Sigma-Aldrich, ≥ 98%
- Maleic anhydride:** Merck, ≥ 99%
- Methanesulfonic acid:** Roth, ≥ 99.5%
- Methyl iodide:** Sigma-Aldrich, ≥ 99% and Acros Organics, 99%
- Molecular sieve (3Å):** Carl Roth
- Nitric acid (conc.):** Sigma-Aldrich, 64-66%
- Nitric acid (fum.):** Merck, 100%
- Nitrosonium tetrafluoroborate:** abcr, 98%
- ortho-Furazandiamine:** Sigma-Aldrich, 97%
- ortho-Phenylendiamine:** Institute stock
- Palladium(II)-acetate:** Carbolution, 99%

- Phosphorus pentasulfide:** Sigma-Aldrich, 99%
- Propionaldehyde:** Sigma-Aldrich, 97%
- Propylene oxide:** Acros Organics, 99.5%
- Potassium carbonate:** Grüssing, 99%
- Potassium hydroxide:** Sigma-Aldrich,  $\geq 86\%$
- Tripotassium phosphate:** Institute Stock
- Pyrene:** Sigma-Aldrich, 98% and 95%, respectively and Acros Organics, 98%
- Ruthenium(III) chloride hydrate:** abcr, contains 39-42% Ru, 99.9%
- Selectfluor®:** abcr, 97%
- Sodium:** Merck KGaA, stored as rods under paraffin oil, for synthesis
- Sodium acetate:** Grüssing, 99%
- Sodium bicarbonate:** Grüssing, 99.5%
- Sodium borohydride:** Institute stock, for synthesis and Merck,  $\geq 96\%$
- Sodium carbonate:** Grüssing GmbH, 99%
- Sodium chloride:** Sigma-Aldrich,  $\geq 99.8\%$
- Sodium hydride:** Sigma-Aldrich, 60% as a dispersion in mineral oil
- Sodium hydroxide:** Merck,  $\geq 99\%$
- Sodium metabisulfite:** Sigma-Aldrich,  $\geq 97.5\%$
- Sodium periodate:** Sigma-Aldrich,  $\geq 99.8\%$  and VWR technical grade
- Sodium sulfate:** Acros Organics, extra pure, water free, 99%
- Sulfuric acid (conc.):** Sigma-Aldrich, 95-97%
- 4-tert-Butylbenzyl bromide:** Sigma-Aldrich, 97% and Acros Organics, 97%
- tert-Butyl chloride:** Sigma-Aldrich, 99%
- Tetrabutylammonium hexafluorophosphate:** Fluka Analytics,  $\geq 99.0\%$
- Toluenesulfonylmethyl isocyanide:** Sigma-Aldrich, 98%
- Trifluoromethanesulfonic anhydride:** abcr 99%, Acros Organics  $\geq 98\%$  and Carbolution, 98%
- Trimethylsilylacetylene:** Carbolution, 97%

**Tris(dibenzylideneacetone)bispalladium(0):** Carbolution, 98%

**Tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate:** abcr, 99%

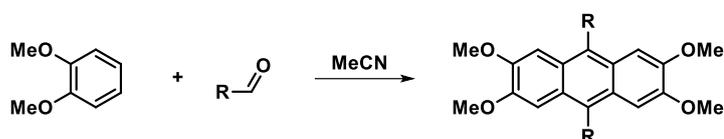
**Valeraldehyde:** Sigma-Aldrich, 97%

**Water-<sup>18</sup>O:** Sigma-Aldrich, 97%

**Zinc (powder):** Grüssing GmbH, 95%

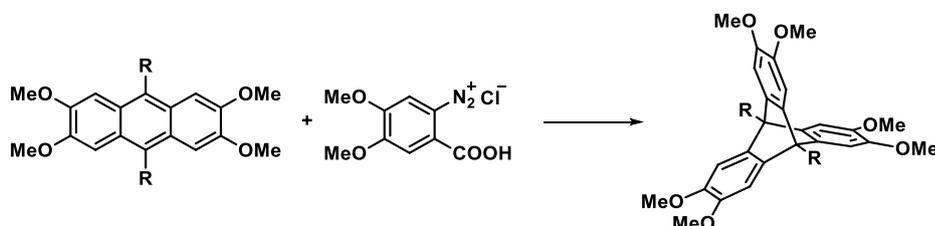
### 1.3 General Procedures

#### General procedure (GP1) of 2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dialkyl-anthracene



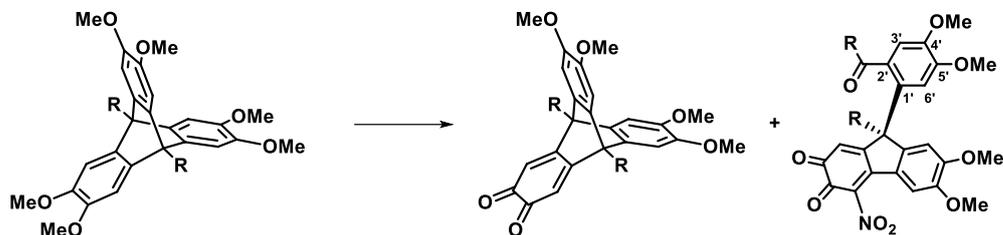
According to literature known procedures,<sup>[129, 241]</sup> concentrated sulfuric acid was cooled down to 0 °C. A cooled mixture of veratrole (1 eq.), aldehyde (1 eq.) and acetonitrile (1 eq.) was added slowly to keep the temperature lower than 5 °C. After two hours at 0 °C the crude product was precipitated by pouring the reaction mixture on ice/methanol (2:1, v:v). The solid was collected by filtration and purified by washing with water and ethanol to give the product.

#### General procedure (GP2) of 9,10-dialkyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxytriptycene



A mixture of 9,10-dialkyl-2,3,6,7-tetramethoxyanthracene (1 eq.) and freshly synthesized diazonium salt (4.4 eq.) derived from 2-amino-4,5-dimethoxybenzoic acid<sup>[143]</sup> was refluxed in dichloroethane and propylene oxide for 22 hours. After cooling the reaction mixture to room temperature, the solvents were removed under reduced pressure and methanol was added. The resulting slurry was stirred for ten minutes to precipitate unreacted anthracene, which was collected by filtration. The crude product was precipitated by pouring the filtrate mixture on ice/methanol (2:1, v:v), which was collected by filtration. The solid was washed with methanol and *n*-pentane to give the pure compound as a colorless solid. Further purification of the filtrate by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 3:1) give after drying in vacuum the pure compound.

**General procedure (GP3) of 9*H*,10*H*-2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dialkyl-9,10-[1,2]benzenoanthracene-14,15-dione and 9-alkyl-9-(4,5-dimethoxy-2-(1-oxoalkyl)phenyl)-9,6,7-dimethoxy-4-nitro-2*H*-fluorene-2,3(9*H*)-dione:**



To a solution of 9,10-dialkyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxytryptycene (1 eq.) in ethanol stabilized dichloromethane (0.01%) and glacial acetic acid (7.5 mL, v:v, 1:1), concentrated nitric acid (0.15 mL) was added dropwise. After five minutes, the reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (4 x 30 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (30%, 3 x 20 mL) and dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$ . After removal of the solvent, the products were purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (light petroleum ether/ethyl acetate) to give after drying in vacuum the pure compounds.

## 2 Synthesis

### 2.1 Hexamethoxytriptycenes

#### 2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-diethylantracene (114a)

According to **GP1**, reaction of veratrole (39 mL, 0.3 mol), propionaldehyde (21.8 mL, 0.3 mol) and acetonitrile (16 mL, 0.3 mol) to give the product as a pale yellow solid (18%, 9.5 g), mp 226 °C (lit. 232-234 °C).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.41 (s, 4H), 4.07 (s, 12H), 3.47 (q,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 1.44 ppm (t,  $J$  = 7.6 Hz, 6H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[129]</sup>

#### 2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dibutylantracene (114b)

According to **GP1**, reaction of veratrole (25.6 mL, 0.2 mol), valeraldehyde (21.3 mL, 0.2 mol) and acetonitrile (16 mL, 0.3 mol) to give the product as a pale yellow solid (18%, 7.4 g), mp 208 °C (lit. 205-206 °C).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.43 (s, 4H), 4.09 (s, 12H), 3.45 (m, 4H), 1.84 (dt,  $J$  = 15.1, 7.4 Hz, 4H), 1.62 (dd,  $J$  = 14.7, 7.3 Hz, 4H), 1.06 ppm (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[129]</sup>

#### 2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dihexylantracene (114c)

According to **GP1**, reaction of veratrole (25.6 mL, 0.2 mol), heptanaldehyde (28.2 mL, 0.2 mol) and acetonitrile (10.6 mL, 0.2 mol) to give the product as a pale yellow solid (16%, 7.4 g), mp 170 °C (lit. 173-174 °C).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.40 (s, 4H), 4.06 (s, 12H), 3.45-3.38 (m, 4H), 1.88-1.75 (m, 4H), 1.59 (dt,  $J$  = 14.8, 7.2 Hz, 4H), 1.48-1.40 (m, 4H), 1.37 (dd,  $J$  = 14.4, 7.3 Hz, 4H), 0.92 ppm (t,  $J$  = 7.2 Hz, 6H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[242]</sup>

#### 9,10-Diethyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxytriptycene (109b)

According to **GP2** 8 dichloroethane: 200 mL, propylene oxide: 35 mL), reaction of 9,10-diethyl-2,3,6,7-tetramethoxyanthracene (2.01 g, 5.67 mmol) to give the product as a colorless solid (29%, 0.81 g), mp 265-266 °C (lit. 274-276 °C).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.99 (s, 6H), 3.84 (s, 18H), 2.98 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 1.74 ppm (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[129]</sup>

**9,10-Dibutyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxytriptycene (109c)**

According to **GP2** (dichloroethane: 250 mL, propylene oxide: 40 mL), reaction of 9,10-dibutyl-2,3,6,7-tetramethoxyanthracene (2.83 g, 6.89 mmol) to give the product as a colorless solid (48%, 1.83 g), mp 161-162 °C (lit. 161-162 °C).

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.96 (s, 6H), 3.83 (s, 18H), 2.88-2.78 (m, 4H), 2.16 (dt,  $J$  = 15.0, 7.6 Hz, 4H), 1.96-1.78 (m, 4H), 1.18 ppm (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[129]</sup>

**9,10-Dihexyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxytriptycene (109d)**

According to **GP2** (dichloroethane: 115 mL, propylene oxide: 28.5 mL), reaction of 9,10-dihexyl-2,3,6,7-tetramethoxyanthracene (1.5 g, 3.31 mmol) to give the product as a colorless powder (33%, 0.64 g), mp 182-183 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.96 (s, 6H, Ar-H), 3.83 (s, 16H, OCH<sub>3</sub>), 2.83 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 2.22-2.13 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.90-1.80 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.59-1.41 (m, 8H, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.99 ppm (t,  $J$  = 7.2 Hz, 6H, -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 145.5 (ArC-OMe), 142.2 (br, (ArC)<sub>3</sub>-C), 107.7 (ArC-H), 56.5 (OCH<sub>3</sub>), 52.6 ((Ar)<sub>3</sub>-C), 32.4 (-CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 32.0 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 28.9 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 26.1 (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 23.0 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.3 ppm (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3005 (w), 2954 (m), 2930 (m), 2912 (m), 2850 (w), 1613 (w), 1581 (w), 1484 (s), 1462 (s), 1403 (w), 1272 (vs), 1189 (m), 1150 (s), 1039 (s), 1020 (s), 983 (m), 858 (w), 790 (w), 762 (m), 665 (w), 626 cm<sup>-1</sup> (m).

**MS (APCI)**: Exact mass calculated for [C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 602.361, found:  $m/z$  (%) = 603.409 [M+H<sup>+</sup>] (100), 620.327 [M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] (23).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>: C: 75.71, H: 8.36; found: C: 75.41, H: 8.40.

**2.2 Oxidation of Hexamethoxytriptycenes****9H,10H-2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-diethyl-9,10-[1,2]benzenoanthracene-14,15-dione (110b) and 9-(4,5-dimethoxy-2-(1-oxoethyl)phenyl)-9-ethyl-6,7-dimethoxy-4-nitro-2H-fluorene-2,3(9H)-dione (117b)**

According to **GP3**, reaction of 9,10-diethyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxytriptycene (300 mg, 0.61 mmol) give after separation by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 1:1) and drying in vacuum:

*First Fraction* ( $R_f$  = 0.33): 9H,10H-2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-diethyl-9,10-[1,2]benzenoanthracene-14,15-dione as a red solid (149 mg, 45%), mp 262-263 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 6.99 (s, 4H, Ar-H), 6.09 (s, 2H, Quin-H), 3.90 (s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 2.73 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.64 ppm (t,  $J$  = 7.2 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 180.6 (Ar'CO), 157.0 (br, Ar'C), 149.4 (ArC-OMe), 133.1 (br, Ar'C-H), 118.4 (br, ArC), 108.4 (ArC-H), 56.7 (OCH<sub>3</sub>), 51.2 ((Ar)<sub>3</sub>-C), 20.1 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.7 ppm (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 449 nm (6411).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2970 (w), 2935 (w), 2851 (w), 1732 (w), 1691 (w), 1662 (m), 1589 (m), 1555 (m), 1498 (s), 1455 (m), 1340 (m), 1303 (m), 1259 (vs), 1210 (s), 1149 (m), 1119 (m), 1045 (m), 1010 (m), 950 (w), 863 (m), 785 (m), 772 (m), 730 (w), 701 (w), 681 (w), 667 cm<sup>-1</sup> (w).

**MS (APCI)**: Exact mass calculated for [C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 460.189, found:  $m/z$  (%) = 461.217 [M+H<sup>+</sup>] (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> · 2/3 H<sub>2</sub>O: C: 71.10, H: 6.21; found: C: 71.17, H: 6.26.

*Second fraction* ( $R_f$  = 0.20): 9-(4,5-dimethoxy-2-(1-oxoethyl)phenyl)-9-ethyl-6,7-dimethoxy-4-nitro-2H-fluorene-2,3(9H)-dione was further purified by crystallization from chloroform/*n*-pentane to give the product as deep purple crystals (66 mg, 20%), mp 181 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.33 (s, 1H, Ar'-H), 7.05 (s, 1H, 5H-fluorene), 6.79 (s, 1H, Ar'-H), 6.38 (s, 1H, 8H-fluorene), 6.18 (s, 1H, 1H-fluorene), 4.02 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.90 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.88 (2H, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.54 (dq,  $J$  = 14.2, 7.1 Hz, 1H, -C(O)CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.41 (dq,  $J$  = 14.1, 7.1 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.30 (dq,  $J$  = 14.4, 7.2 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.04 (t,  $J$  = 18.2, 7.1 Hz, 1H, C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.70 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, -C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.68 ppm (t,  $J$  = 7.3, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 204.8 (-C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 177.1 (C-3), 169.7 (C-2), 165.7 (C-9a), 157.7 (C-7), 151.1 (C-8a), 150.7 (Ar'C-5), 149.9 (C-6), 148.1 (Ar'C-4), 144.9 (C-4a), 136.0 (C-4), 134.5 (Ar'C-2), 132.5 (Ar'C-1), 126.1 (C-4b), 122.6 (C-1), 111.9 (Ar'C-6), 111.6 (Ar'C-3), 107.1 (C-5), 105.8 (C-8), 56.9 (OCH<sub>3</sub>), 56.5 (OCH<sub>3</sub>), 56.5 (OCH<sub>3</sub>), 56.3 (OCH<sub>3</sub>), 56.3 ((Ar)<sub>3</sub>C), 35.6 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 35.6 (-C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.4 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.0 ppm (-C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 529 (8529), 368 nm (7340).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2970 (w), 2935 (w), 2879 (w), 2851 (w), 1732 (w), 1691 (w), 1662 (m), 1589 (m), 1555 (m), 1517 (m), 1498 (s), 1455 (m), 1340 (m), 1303 (m), 1259 (vs), 1227 (m), 1210 (s), 1198 (s), 1149 (m), 1119 (m), 1068 (w), 1045 (m), 1010 (m), 950 (w), 919 (w), 895 (w), 863 (m), 785 (m), 772 (m), 730 (w), 701 (w), 681 cm<sup>-1</sup> (w).

**MS (APCI)**: Exact mass calculated for [C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>9</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 521.169, found:  $m/z$  (%) = 522.189 [M+H<sup>+</sup>] (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>9</sub> · 5/4 CHCl<sub>3</sub>: C: 52.38, H: 4.25, N: 2.09; found: C: 52.24, H: 4.58, N: 1.87.

**9H,10H-2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dibutyl-9,10-[1,2]benzenanthracene-14,15-dione (110c) and 9-butyl-9-(4,5-dimethoxy-2-(1-oxopentyl)phenyl)-6,7-dimethoxy-4-nitro-2H-fluorene-2,3(9H)-dione (117c)**

According to **GP3**, reaction of 9,10-dibutyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxytryptcene (300 mg, 0.55 mmol) give after separation by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 3:1) and drying in vacuum:

*First fraction:* ( $R_f = 0.20$ ): 9H,10H-2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dibutyl-9,10-[1,2]benzenoanthracene-14,15-dione as a red solid (125 mg, 44%), mp 147-148 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta = 6.97$  (s, 4H, Ar-H), 6.09 (s, 2H, Quin-H), 3.90 (s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 2.62 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.09-2.00 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.86-1.75 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.16 ppm (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta = 180.6$  (Ar'CO), 157.0 (br, Ar'C), 149.4 (ArC-OMe), 133.1 (br, Ar'C-H), 118.3 (br, ArC), 108.3 (ArC-H), 56.6 (OCH<sub>3</sub>), 50.8 ((Ar)<sub>3</sub>C), 28.1 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27.7 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 24.8 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.3 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 450 nm (6939).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2954$  (b), 2873 (b), 1737 (w), 1679 (w), 1658 (m), 1604 (w), 1579 (m), 1495 (s), 1462 (m), 1405 (w), 1356 (m), 1331 (w), 1273 (s), 1233 (m), 1218 (m), 1194 (w), 1169 (m), 1155 (m), 1035 (m), 868 (m), 793 (m), 755 (m), 735 (m), 686 (m), 614 cm<sup>-1</sup> (w).

**MS** (HR-MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z = 516.25119$ , found:  $m/z$  (%) = 517.26425 [M+H<sup>+</sup>] (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O: C: 71.89, H: 7.16; found: C: 71.81, H: 7.38.

*Second fraction:* ( $R_f = 0.10$ ): 9-butyl-9-(4,5-dimethoxy-2-(1-oxopentyl)phenyl)-6,7-dimethoxy-4-nitro-2H-fluorene-2,3(9H)-dione was further purified by crystallization from chloroform/*n*-pentane to give the product as deep purple crystals (63 mg, 20%), mp 197 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta = 7.30$  (s, 1H, Ar'-H), 7.07 (s, 1H, 5H-fluorene), 6.82 (s, 1H, Ar'-H), 6.40 (s, 1H, 8H-fluorene), 6.18 (s, 1H, 1H-fluorene), 4.01 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.90 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.54-2.44 (m, 1H, -C(O)CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.30-2.17 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.13-2.03 (m, 1H, -C(O)CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.38-1.23 (m, 4H), 1.20-1.04 (m, 4H) 0.85 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H, -C(O)C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 0.83 ppm (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta = 204.1$  (-C(O)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 177.2 (C-3), 169.8 (C-2), 165.9 (C-9a), 157.9 (C-7), 151.5 (C-8a), 151.0 (Ar'C-5), 150.3 (C-6), 148.6 (Ar'C-4), 144.6 (C-4a), 136.4 (C-4), 135.0 (Ar'C-2), 132.9 (Ar'C-1), 125.9 (C-4b), 122.7 (C-1), 113.1 (Ar'C-6), 112.6 (Ar'C-3), 107.6 (C-5), 106.3 (C-8), 56.8 (OCH<sub>3</sub>), 56.8 (OCH<sub>3</sub>), 56.5 (OCH<sub>3</sub>), 56.5 (OCH<sub>3</sub>), 56.2 ((Ar)<sub>3</sub>C),

42.6 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 42.2 (-C(O)CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27.1 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 26.0 (-C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 23.2 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.4 (-C(O)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.9 (-C(O)C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 13.8 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 531 (10348), 368 nm (9172).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955 (w), 2934 (b), 2871 (b), 1680 (m), 1656 (m), 1588 (m), 1555 (s), 1519 (m), 1499 (vs), 1464 (s), 1456 (s), 1336 (s), 1323 (s), 1300 (s), 1258 (vs), 1223 (s), 1215 (s), 1195 (s), 1150 (m), 1126 (m), 1101 (m), 1019 (m), 865 (m), 795 (w), 789 (w), 775 cm<sup>-1</sup> (w).

**MS** (APCI): Exact mass calculated for [C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>9</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 577.231, found:  $m/z$  (%) = 578.237 [M+H<sup>+</sup>] (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>9</sub>: C: 66.54, H: 6.11, N: 2.42; found: C: 66.84, H: 6.44, N: 2.32.

**9H,10H-2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dihexyl-9,10-[1,2]benzeneanthracene-14,15-dione (110d) and 9-(4,5-dimethoxy-2-(1-oxohexyl)phenyl)-9-hexyl-6,7-dimethoxy-4-nitro-2H-fluorene-2,3(9H)-dione (117d)**

According to **GP3**, reaction of 9,10-dihexyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxytryptcene (301 mg, 0.50 mmol) gave after separation by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 3:1) and drying in vacuum:

*First fraction* ( $R_f$  = 0.32): 9H,10H-2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dihexyl-9,10-[1,2]benzeneanthracene-14,15-dione as a red solid (140 mg, 49%), mp 145-146 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 6.97 (s, 4H, Ar-H), 6.08 (s, 2H, Quin-H), 3.90 (s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 2.65-2.57 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 2.08-2.02 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.84-1.73 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.57-1.40 (m, 8H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 0.98 ppm (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 180.6 (Ar'CO), 157.0 (br, Ar'C), 149.4 (ArC-OMe), 133.1 (br, Ar'C-H), 118.2 (br, ArC), 108.3 (ArC-H), 56.6 (OCH<sub>3</sub>), 50.8 ((Ar)<sub>3</sub>-C), 32.1 (-CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 31.4 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 28.4 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 25.5 (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 22.8 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 ppm (-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 451 nm (7049).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2950 (b), 2930 (b), 2853 (b), 1680 (w), 1659 (m), 1605 (w), 1579 (m), 1489 (m), 1464 (m), 1403 (w), 1354 (w), 1276 (s), 1234 (w), 1214 (m), 1194 (w), 1168 (w), 1150 (m), 1035 (m), 856 (w), 792 (w), 759 (w), 724 (w), 687 (w), 615 cm<sup>-1</sup> (m).

**MS** (CI): Exact mass calculated for [C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>NO<sub>6</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 572.314, found:  $m/z$  (%) = 573.850 [M+H<sup>+</sup>] (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>: C: 75.50, H: 7.74; found: C: 75.83, H: 7.74.

*Second fraction* ( $R_f = 0.14$ ): 9-(4,5-dimethoxy-2-(1-oxohexyl)phenyl)-9-hexyl-6,7-dimethoxy-4-nitro-2*H*-fluorene-2,3(9*H*)-dione was further purified by crystallization from chloroform/*n*-pentane to give the product as deep purple crystals (81 mg, 26%), mp 213 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta = 7.29$  (s, 1H, Ar'-H), 7.05 (s, 1H, 5H-fluorene), 6.81 (s, 1H, Ar'-H), 6.37 (s, 1H, 8H-fluorene), 6.18 (s, 1H, 1H-fluorene), 4.01 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.56-2.45 (m, 1H, -C(O)CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 2.30-2.17 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 2.12-2.01 (m, 2H, -C(O)CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 1.35-1.02 (m, 16H), 0.88 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, -C(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>), 0.84 ppm (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, 323 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 204.2$  (-C(O)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 177.2 (C-3), 169.8 (C-2), 165.9 (C-9a), 157.9 (C-7), 151.5 (C-8a), 151.0 (Ar'C-5), 150.3 (C-6), 148.6 (Ar'C-4), 144.6 (C-4a), 136.4 (C-4), 135.0 (Ar'C-2), 132.9 (Ar'C-1), 125.9 (C-4b), 122.7 (C-1), 113.1 (Ar'C-6), 112.6 (Ar'C-3), 107.6 (C-5), 106.3 (C-8), 56.8 (OCH<sub>3</sub>), 56.8 (OCH<sub>3</sub>), 56.5 (OCH<sub>3</sub>), 56.5 (OCH<sub>3</sub>), 56.3 ((Ar)<sub>3</sub>C), 42.9 (-CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 42.6 (-C(O)CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 31.8 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 31.6 (-C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 29.8 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 29.1 (-C(O)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 25.0 (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 23.9 (-C(O)C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 22.7 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.5 (-C(O)C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>), 14.0 ppm (-C(O)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 533 (10865), 368 nm (9327).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2955$  (b), 2930 (b), 2857 (b), 1683 (w), 1657 (m), 1590 (m), 1555 (m), 1519 (m), 1500 (vs), 1465 (m), 1439 (w), 1327 (s), 1301 (m), 1259 (vs), 1213 (s), 1190 (m), 1145 (m), 1125 (w), 1109 (w), 1030 (w), 1005 (w), 967 (w), 926 (w), 866 (w), 787 (w), 774 (w), 697 cm<sup>-1</sup> (w).

**MS** (CI): Exact mass calculated for [C<sub>36</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>9</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z = 633.294$ , found:  $m/z$  (%) = 634.285 [M+H<sup>+</sup>] (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>36</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>9</sub> · CHCl<sub>3</sub>: C: 59.01, H: 5.89, N: 1.86; found C: 59.29, H: 5.61, N: 1.89.

### **Improved procedure of 9*H*,10*H*-2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dibutyl-9,10-[1,2]benzeno-anthracene-14,15-dione (110c)**

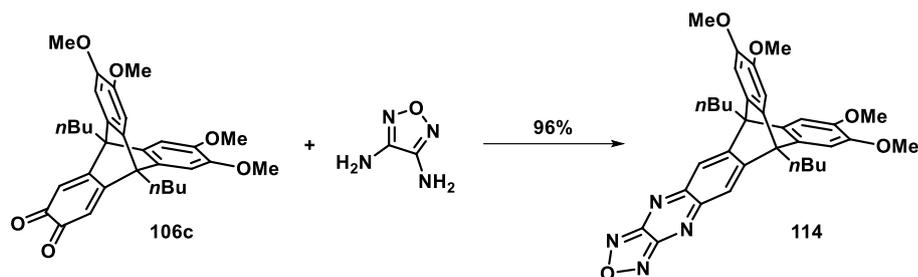
To a solution of 9,10-dibutyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxytryptcene (2.031 g, 3.71 mmol) in amylene stabilized dichloromethane (25 g/L) and glacial acetic acid (40 mL, v:v, 1:1), concentrated nitric acid (0.86 mL) was added dropwise. After five minutes, the reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 75 mL). The combined organic layer was washed with aqueous sodium bicarbonate solution (10%, 3 x 50 mL) and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Then solvent was removed under reduced pressure and the product mixture separated by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane/ethyl acetate = 5:3:1) to give the product after drying in vacuum as a red solid (1.097 g, 57%) mp. 147-148 °C (lit.: 147-148 °C).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[243]</sup>

## 2.3 Symmetric and Unsymmetric Extended Triptycenaazaacenes

### 2.3.1 Oxodiazolo Derivatives

#### 6*H*,11*H*-6,11-dibutyl-8,9,17,18-tetramethoxy-6,11-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*g*][1,2,5]oxa-diazolo[3,4-*b*]quinoxaline (118)



In a screw-capped vial 9*H*,10*H*-2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dibutyl-9,10-[1,2]benzoanthracene-14,15-dione (440 mg, 0.85 mmol) and *ortho*-furazandiamine (94 mg, 0.94 mmol) was dissolved in glacial acetic acid (5 mL). The resulting red solution was refluxed for five minutes. The reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 30 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (30%, 3 x 30 mL) and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (dichloromethane) to give the product after drying in vacuum as a deep red solid (476 mg, 96%), mp 236-237 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 7.51 (s, 2H, Ar-H), 7.06 (s, 4H, <sup>MeO</sup>Ar-H), 3.88 (s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 2.97-2.89 (m, 4H, -CCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.27-2.13 (m, 4H, -CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.98-1.85 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.23 ppm (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 155.4 (br, ArC), 152.3 (<sup>Fur</sup>ArC), 151.6 (<sup>Pyr</sup>ArC), 148.3 (<sup>OMe</sup>ArC-OMe), 136.5 (br, <sup>OMe</sup>ArC), 119.5 (ArC-H), 108.6 (<sup>OMe</sup>ArC-H), 56.7 (OCH<sub>3</sub>), 52.0 (Ar<sub>3</sub>C), 28.5 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27.9 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 25.1 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.4 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

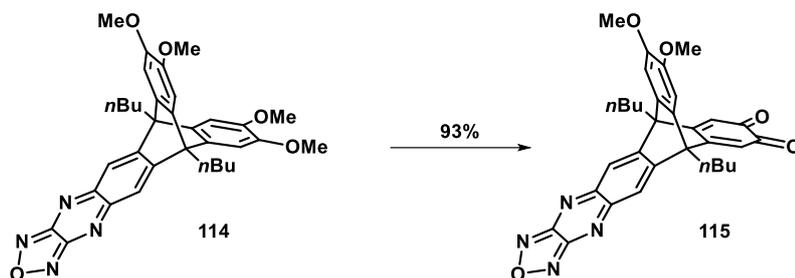
**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 504 (8313), 478 (sh, 7830), 443 (sh, 6331), 345 (sh, 6919), 335 (7633), 323 nm (sh, 6688).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (w), 2939 (w), 2872 (w), 1605 (w), 1576 (w), 1491 (s), 1466 (m), 1452 (m), 1431 (vs), 1403 (m), 1378 (m), 1276 (vs), 1240 (m), 1228 (m), 1193 (m), 1164 (s), 1064 (w), 1038 (s), 1020 (s), 881 (w), 867 (m), 783 (w), 761 (m), 736 (m), 693 (m), 628 (m), 616 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 580.26857, found:  $m/z$  (%) = 580.27066 [M<sup>+</sup>] (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O: C: 68.21, H: 6.40, N: 9.36; found: C: 68.02, H: 6.39, N: 9.13.

**6*H*,11*H*-6,11-Dibutyl-8,9-dimethoxy-6,11-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*g*][1,2,5]oxadiazolo[3,4-*b*]quinoxaline-17,18-dione (119)**



To a solution of 6*H*,11*H*-6,11-dibutyl-8,9,17,18-tetramethoxy-6,11-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*g*][1,2,5]oxadiazolo[3,4-*b*]quinoxaline (461 mg, 0.79 mmol) in dichloromethane and glacial acetic acid (8 mL, v:v, 1:1), concentrated nitric acid (0.83 mL) was added dropwise. After five minutes, the reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 30 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (30%, 3 x 20 mL) and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (dichloromethane/ethanol = 1000:1) to give the product after drying in vacuum as a dark red solid (406 mg, 93%), mp 245-246 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 7.89 (s, 2H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, <sup>MeO</sup>Ar-H), 6.34 (s, 2H, Quin-H), 3.92 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.86-2.67 (m, *J* = 2H, -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.18-1.96 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.94-1.77 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.20 ppm (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 179.7 (CO), 154.3 (br, Quin-C), 152.2 (<sup>Fur</sup>ArC), 150.4 (<sup>Pyr</sup>ArC), 150.3 (<sup>OMe</sup>ArC-OMe), 149.1 (br, ArC), 131.1 (br, <sup>OMe</sup>ArC), 123.6 (ArC-H), 121.5 (Quin-CH), 108.4 (<sup>OMe</sup>ArC-H), 56.6 (OCH<sub>3</sub>), 51.3 (Ar<sub>3</sub>C), 28.3 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27.3 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 24.8 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.3 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

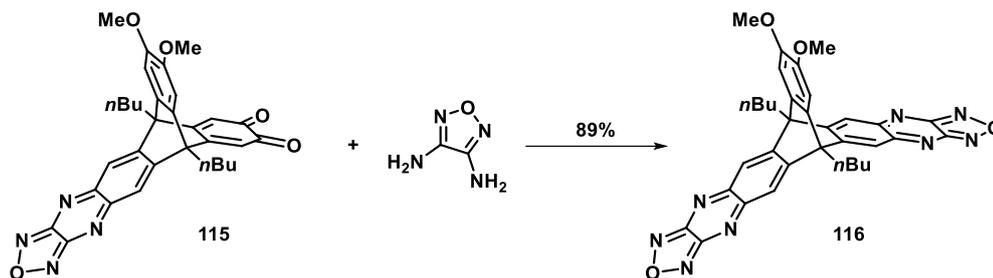
**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 599 (784), 573 (sh, 1081), 508 (2698), 463 (sh, 4780), 409 (8180), 369 (sh, 12549), 356 (13526), 342 (sh, 11159), 323 nm (sh, 7269).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (m), 2930 (w), 2871 (w), 2830 (w), 1682 (m), 1660 (s), 1603 (w), 1580 (m), 1509 (m), 1462 (m), 1452 (m), 1433 (vs), 1403 (m), 1391 (m), 1346 (m), 1281 (vs), 1230 (m), 1217 (m), 1195 (w), 1177 (m), 1152 (m), 1066 (w), 1038 (m), 1020 (s), 877 (m), 869 (m), 789 (w), 724 (w), 703 (m), 677 (w), 618 (w), 602 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 550.2216, found: *m/z* (%) = 551.2304 [M+H]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O: C: 67.59, H: 5.67, N: 9.85; found: C: 67.62, H: 5.15, N: 9.82.

**6*H*,14*H*-6,14-Dibutyl-20,21-dimethoxy-6,14-[1,2]benzenobenzo[1,2-*g*:4,5-*g'*][1,2,5]dioxadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*b'*]diquinoxaline (120)**



In a screw capped vial 6*H*,11*H*-6,11-dibutyl-8,9-dimethoxy-6,11-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*g*]-[1,2,5]oxadiazolo[3,4-*b*]quinoxaline-17,18-dione (403 mg, 0.73 mmol) and *ortho*-furazandiamine (81 mg, 0.81 mmol) was suspended in glacial acetic acid (8 mL) and chloroform (4 mL). The resulting suspension was refluxed for four hours. The reaction mixture was cooled down to room temperature and the product was filtered off as dark red solid and washed with methanol (3 x 4 mL) and *n*-pentane (3 x 4 mL) (379 mg, 84%). The mother liquor was poured on water and extracted with dichloromethane (3 x 20 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (30%, 3 x 20 mL) and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. After removal of the solvent, product was suspended in methanol, filtrated off and washed with *n*-pentane (3 x 4 mL) to give the product as a red solid (20 mg, 5%; total yield: 399 mg, 89%), mp 326 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 7.89 (s, 4H, Ar-H), 7.10 (s, 2H, <sup>MeO</sup>Ar-H), 3.92 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.14-3.02 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.35-2.20 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2.06-1.93 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.28 ppm (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 152.2 (<sup>Fur</sup>ArC), 151.1 (br, ArC), 150.6 (<sup>Pyr</sup>ArC), 149.5 (<sup>OMe</sup>ArC-OMe), 133.6 (br, <sup>OMe</sup>ArC), 123.0 (ArC-H), 108.7 (<sup>OMe</sup>ArC-H), 56.7 (OCH<sub>3</sub>), 52.2 (Ar<sub>3</sub>C), 28.6 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27.5 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 25.0 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.4 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

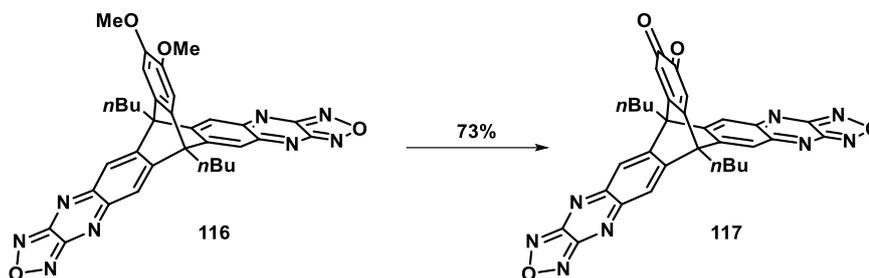
**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 519 (sh, 4618), 451 (sh, 10243), 431 (11339), 367 (23105), 359 (22667), 342 (sh, 18306), 326 nm (sh, 12510).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2961 (w), 2950 (w), 2938 (w), 2873 (w), 1509 (m), 1480 (w), 1458 (m), 1429 (s), 1399 (w), 1387 (w), 1368 (m), 1276 (vs), 1228 (w), 1191 (w), 1172 (m), 1146 (w), 1064 (w), 1034 (m), 1017 (vs), 899 (w), 881 (w), 865 (s), 805 (w), 791 (w), 777 (w), 738 (w), 708 (m), 697 (s), 685 (w), 628 (w), 604 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 614.23900, found: *m/z* (%) = 614.23887 [M]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O: C: 65.48, H: 5.01, N: 17.97; found: C: 65.65, H: 5.07, N: 18.08

**6*H*,14*H*-6,14-dibutyl-6,14-[1,2]benzenobenzo[1,2-*g*:4,5-*g'*][1,2,5]dioxadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*b'*]diquinoxaline-20,21-dione (121)**



To a solution of 6*H*,14*H*-6,14-dibutyl-20,21-dimethoxy-6,14-[1,2]benzenobenzo[1,2-*g*:4,5-*g'*]-[1,2,5]dioxadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*b'*]diquinoxaline (373 mg, 0.61 mmol) in dichloromethane and glacial acetic acid (20 mL, v:v, 1:1), concentrated nitric acid (4.2 mL) was added dropwise to give a red solution. After one hour, the yellow reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 30 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (30%, 3 x 30 mL) and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (dichloromethane/ethanol = 1000:1) to give the product after drying in vacuum as a dark yellow solid (260 mg, 73%), mp > 192 °C decomposition.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 8.07 (s, 4H, Ar-H), 6.54 (s, 2H, Quin-H), 2.96-2.84 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.21-2.04 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2.04-1.86 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 ppm (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

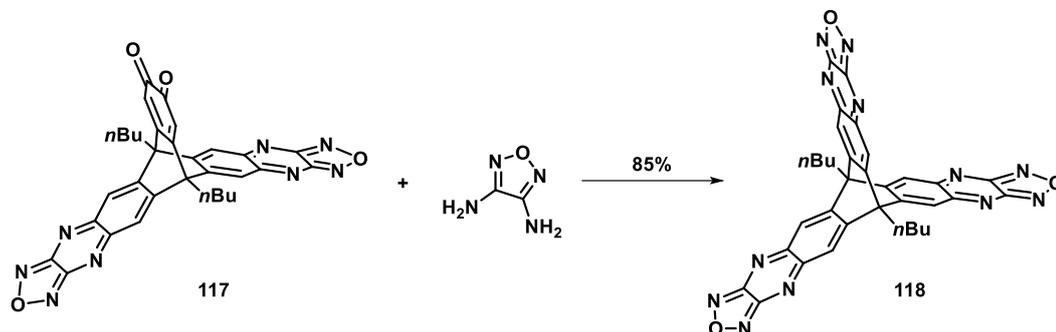
**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 178.8 (Quin-CO), 152.1 (<sup>Fur</sup>ArC), 151.7 (br, Quin-C), 150.0 (<sup>Pyr</sup>ArC), 146.1 (br, ArC), 125.7 (ArC-H), 124.1 (Quin-CH), 51.7 (Ar<sub>3</sub>C), 28.5 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 26.9 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 24.7 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.2 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 453 (sh, 3160), 422 (sh, 6111), 376 (30562), 358 (30301), 344 (sh, 21229), 327 nm (sh, 13437).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (w), 2934 (w), 2873 (w), 1690 (w), 1666 (s), 1578 (w), 1521 (w), 1470 (w), 1446 (w), 1427 (s), 1376 (m), 1337 (m), 1278 (m), 1209 (w), 1017 (vs), 873 (m), 807 (w), 703 (s), 657 (w), 604 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 584.19205, found:  $m/z$  (%) = 584.19249 [M]<sup>+</sup> (100).

**9,10-Dibutyl-[1,2,5]trioxadiazolo[3,4:5,6]tripyrazino[2,3-*b*:2',3'-*e*:2'',3''-*h*]triptycene (122)**



In a screw capped vial 6*H*,14*H*-6,14-dibutyl-6,14-[1,2]benzenobenzo[1,2-*g*:4,5-*g'*][1,2,5]dioxadiazolo[3,4-*b*:3',4'*b'*]diquinoxaline-20,21-dione (211 mg, 0.36 mmol) and *ortho*-furazandiamine (43 mg, 0.44 mmol) was dissolved in chloroform and glacial acetic acid (7 mL, v:v, 1:1). The resulting dark yellow solution was refluxed for two hours. The reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 20 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (30%, 3 x 20 mL) and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. After removal of the solvent, the crude product was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (dichloromethane/ethanol = 1000:1) to give the product as a dark yellow solid (201 mg, 85%), mp > 250 °C decomposition.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 8.12 (s, 6H, Ar-H), 3.32-3.14 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.42-2.26 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2.17-2.01 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 ppm (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

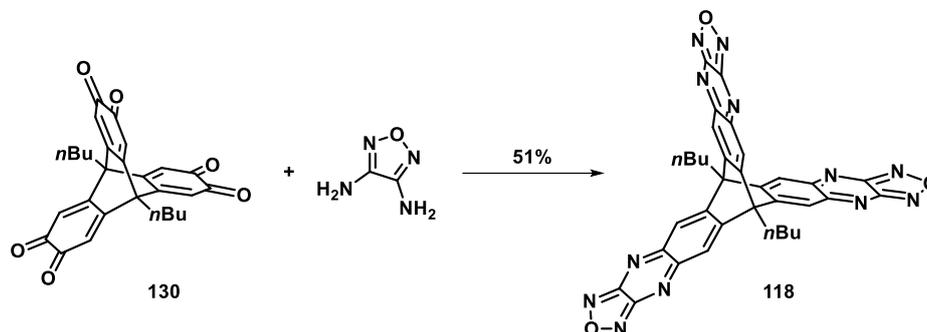
**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 152.2 (<sup>*Fur*</sup>ArC), 150.0 (<sup>*Pyr*</sup>ArC), 147.8 (br, ArC), 125.3 (ArC-H), 52.4 (Ar<sub>3</sub>C), 28.7 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27.2 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 24.9 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.3 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 457 (sh, 4859), 416 (sh, 11048), 379 (50479), 360 (48247), 347 (sh, 32053), 330 (sh, 18744), 316 nm (sh, 13717).

**FT-IR** (ATR): ν̄ = 2959 (w), 2934 (w), 2873 (w), 1737 (w), 1476 (w), 1460 (w), 1425 (s), 1372 (m), 1317 (w), 1017 (vs), 871 (s), 812 (w), 703 (vs), 608 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>N<sub>12</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 648.20943, found: *m/z* (%) = 649.21576 [M+H]<sup>+</sup> (100).

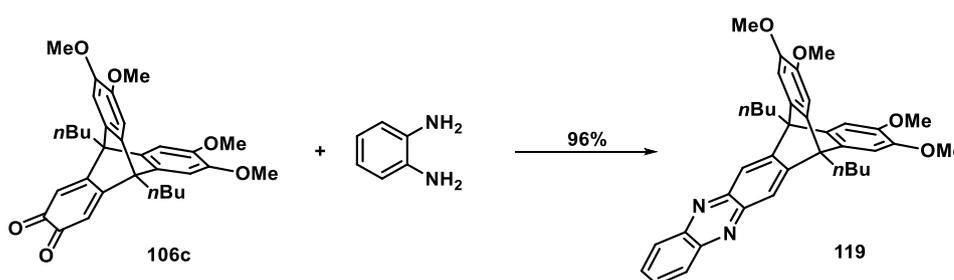
### Alternative procedure of 9,10-Dibutyl-[1,2,5]trioxadiazolo[3,4:5,6]tripyrazino[2,3-*b*:2',3'-*e*:2'',3''-*h*]triptycene (122)



In a screw capped vial 9,10-dibutyl-2,3,6,7,12,13-tri-*ortho*-quinonetriptycene (13.7 mg, 0.03 mmol) and *ortho*-furazandiamine (9.9 mg, 0.099 mmol) was suspended in glacial acetic acid (1 mL). After five minutes under reflux conditions the reaction mixture turned into a yellow solution. After one hour the mixture was neutralized with an aqueous sodium bicarbonate solution (30%), extracted several times with dichloromethane until the aqueous solution remained colorless. The organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (30%, 2 x 20 mL), with water (3 x 20 mL) and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure to give the product as a yellow solid (10 mg, 51%), mp > 250 °C decomposition. Analytical data are in accordance to the procedure described above.

### 2.3.2 Phenazine Derivatives

#### 7*H*,12*H*-7,12-Dibutyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine (123)



In a screw-capped vial 9*H*,10*H*-2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dibutyl-9,10-[1,2]benzenoanthracene-14,15-dione (307 mg, 0.59 mmol) and *ortho*-phenylenediamine (70.6 mg, 0.65 mmol) was dissolved in glacial acetic acid (5 mL). The resulting red solution was refluxed for five minutes. The mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 15 mL). The aqueous layer was neutralized with an aqueous sodium bicarbonate solution (30%) and extracted with dichloromethane until the aqueous layer remained colorless (6 x 15 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (30%, 1 x 20 mL) and dried over

anhydrous  $\text{MgSO}_4$ . After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (dichloromethane/ethyl acetate = 20:1) to give the product after drying in vacuum as a yellow solid (336 mg, 96%), mp 220 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K):  $\delta$  = 8.17 (dd,  $J$  = 6.7, 3.4 Hz, 2H, *o*Quinox-H), 7.95 (s, 2H, Ar-H), 7.75 (dd,  $J$  = 6.7, 3.4 Hz, 2H, *m*Quinox-H), 7.09 (s, 4H, <sup>MeO</sup>Ar-H), 3.86 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.10-2.95 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2.28 (dt,  $J$  = 15.1, 7.7 Hz, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), 2.02-1.87 (m, 4H,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.24 ppm (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H,  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K):  $\delta$  = 151.8 (br, ArC), 147.2 (<sup>OMe</sup>ArC-OMe), 143.3 (Quinox-C-4a,8a), 142.8 (Quinox-C-2,3), 139.1 (br, <sup>OMe</sup>ArC), 129.8 (Quinox-C-6,7), 129.5 (Quinox-C-5,8), 119.9 (ArC-H), 108.7 (<sup>OMe</sup>ArC-H), 56.7 (OCH<sub>3</sub>), 52.4 (Ar<sub>3</sub>C), 28.9 ( $-\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 28.0 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), 25.2 ( $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.4 ppm ( $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_3$ ).

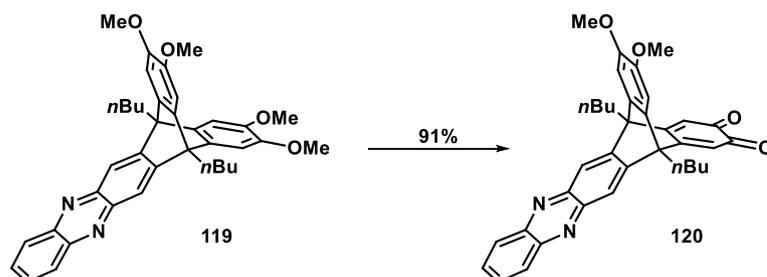
**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 408 (17862), 354 (sh, 7189) 330 nm (sh, 4894).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2953 (m), 2932 (m), 2869 (w), 2828 (w), 1605 (w), 1578 (w), 1486 (s), 1464 (s), 1425 (s), 1403 (m), 1378 (w), 1362 (w), 1276 (vs), 1228 (m), 1201 (m), 1193 (m), 1162 (s), 1130 (m), 1066 (w), 1038 (s), 1003 (w), 979 (w), 885 (m), 858 (w), 822 (m), 790 (w), 754 (vs), 695 (w), 620  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**MS** (HR-MALDI): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ :  $m/z$  = 588.29881, found:  $m/z$  (%) = 589.31496  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 1/2$  *n*-pentane: C: 77.85, H: 7.42, N: 4.48; found: C: 77.58, H: 7.31, N: 4.15.

### 7*H*,12*H*-7,12-Dibutyl-9,10-dimethoxy-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-18,19-dione (124)



To a solution of 7*H*,12*H*-7,12-dibutyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine (336 mg, 0.57 mmol) in dichloromethane and glacial acetic acid (8 mL, v:v, 1:1), concentrated nitric acid (0.83 mL) was added dropwise. After five minutes, the reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 30 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (10%, 3 x 30 mL) and dried over

anhydrous  $\text{MgSO}_4$ . After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (dichloromethane/ethyl acetate = 20:1) to give the product after drying in vacuum as a red solid (289 mg, 91%), mp 166 °C.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K):  $\delta$  = 8.27 (s, 2H, Ar-H), 8.25 (dd,  $J$  = 6.7, 3.7 Hz, 2H, *o*Quin-H), 7.84 (dd,  $J$  = 6.7, 3.1 Hz, 2H, *m*Quinox-H), 7.04 (s, 2H, <sup>*OMe*</sup>Ar-H), 6.29 (s, 2H, Quin-H), 3.92 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.95-2.71 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2.36-2.04 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), 1.97-1.81 (m, 4H,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.22 ppm (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H,  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K):  $\delta$  = 180.1 (Quin-CO), 156.1 (br, Quin-C), 149.8 (<sup>*OMe*</sup>ArC-OMe), 144.1 (Quinox-C-4a,8a), 143.6 (br, ArC), 142.9 (Quinox-C-2,3), 132.2 (br, <sup>*OMe*</sup>ArC), 130.9 (Quinox-C-6,7), 129.8 (Quinox-C-5,8), 123.7 (ArC-H), 120.4 (Quin-CH), 108.5 (<sup>*OMe*</sup>ArC-H), 56.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 51.3 ( $\text{Ar}_3\text{C}$ ), 28.6 ( $-\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 27.4 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), 24.9 ( $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.3 ppm ( $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_3$ ).

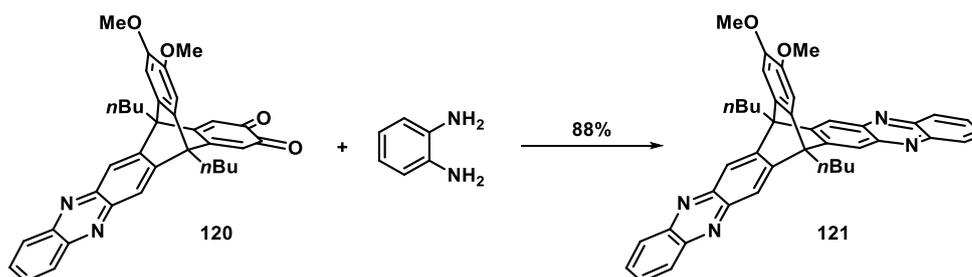
**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 588 (sh, 644), 545 (sh, 868), 449 (sh, 3702), 379 (22851), 359 (sh, 15034), 320 nm (sh, 4376).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (m), 2932 (m), 2871 (w), 1684 (m), 1662 (vs), 1605 (w), 1578 (m), 1505 (s), 1464 (m), 1431 (s), 1405 (w), 1348 (m), 1278 (vs), 1217 (m), 1193 (m), 1174 (m), 1148 (m), 1130 (m), 1071 (w), 1030 (m), 885 (m), 826 (w), 759 (s), 720 (m), 667 (w), 604  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ :  $m/z$  = 558.25186, found:  $m/z$  (%) = 558.25237  $[\text{M}]^+$  (100).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C: 74.98, H: 6.29, N: 4.86; found: C: 75.03, H: 6.17, N: 4.55.

### 7*H*,16*H*-7,16-Dibutyl-22,23-dimethoxy-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine (125)



In a screw capped vial 7*H*,12*H*-7,12-dibutyl-9,10-dimethoxy-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-18,19-dione (289 mg, 0.52 mmol) and *ortho*-phenylenediamine (67 mg, 0.62 mmol) was dissolved in glacial acetic acid (6 mL). The resulting yellow solution was refluxed for six hours. The mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (6 x 20 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (10%, 2 x 30 mL), which was extracted with dichloromethane (3 x 30 mL). The combined organic layer was dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$ . After removal of the solvent, the product was purified by column

chromatography on SiO<sub>2</sub> (dichloromethane/ethyl acetate = 20:1) to give the product after drying in vacuum as a yellow solid (290 mg, 88%), mp 246 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 8.23 (s, 4H, Ar-H), 8.21 (dd, *J* = 6.8, 3.5 Hz, 4H, *o*Quinox-H), 7.78 (dd, *J* = 6.7, 3.3 Hz, 4H, *m*Quinox-H), 7.18 (s, 2H, <sup>OMe</sup>Ar-H), 3.90 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.30-3.20 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.50-2.38 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2.03 (dq, *J* = 14.6, 7.3 Hz, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.31 ppm (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 148.9 (br, ArC), 147.9 (<sup>OMe</sup>ArC-OMe), 143.6 (Quinox-C-4a,8a), 142.6 (Quinox-C-2,3), 137.0 (br, <sup>OMe</sup>ArC), 130.3 (Quinox-C-6,7), 129.6 (Quinox-C-5,8), 122.0 (ArC-H), 108.9 (<sup>OMe</sup>ArC-H), 56.6 (OCH<sub>3</sub>), 52.5 (Ar<sub>3</sub>C), 29.2 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27.7 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 25.2 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.4 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

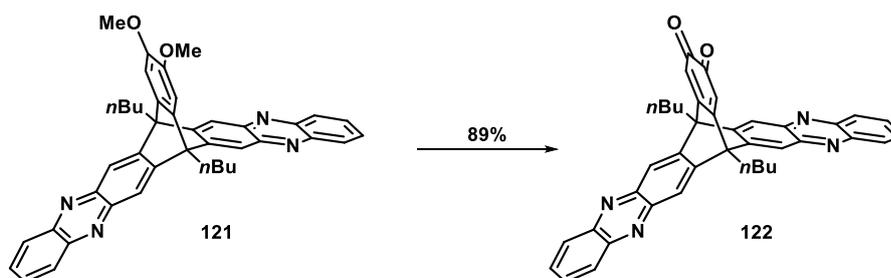
UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 399 (22991), 371 (23563), 361 (sh, 20948), 336 (sh, 8089), 320 nm (sh, 4856).

FT-IR (ATR): ν̄ = 3050 (w), 2944 (w), 2930 (w), 2912 (w), 2873 (w), 2867 (w), 1509 (w), 1462 (m), 1452 (m), 1433 (m), 1421 (m), 1405 (m), 1362 (m), 1334 (m), 1297 (w), 1276 (m), 1225 (m), 1199 (m), 1175 (m), 1152 (w), 1128 (m), 1068 (m), 1038 (m), 1011 (w), 899 (w), 885 (w), 807 (m), 783 (w), 750 (vs), 732 (m), 687 (w), 624 cm<sup>-1</sup> (w).

HR-MS (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>42</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 630.29948, found: *m/z* (%) = 631.30600 [M+H]<sup>+</sup> (100).

EA: Anal. calcd for C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C: 79.97, H: 6.07, N: 8.88; found: C: 77.61, H: 6.62, N: 6.95

### 7*H*,16*H*-7,16-Dibutyl-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine-22,23-dione (126)



To a solution of 7*H*,16*H*-7,16-dibutyl-22,23-dimethoxy-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine (204 mg, 0.32 mmol) dichloromethane and glacial acetic acid (4 mL, v:v, 1:1), concentrated nitric acid (0.85 mL) was added dropwise to give a dark yellow solution. After three hours the dark yellow reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (4 x 15 mL). The combined organic layer was washed with a saturated aqueous sodium bicarbonate solution (3 x 10 mL) and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The product was precipitated with *n*-pentane from a concentrated dichloromethane solution. After filtration, washing with *n*-pentane (3 x 3 mL) and drying in vacuum the product was collected as a pale yellow/green solid. (173 mg, 89%), mp > 317 °C decomposition.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K):  $\delta$  = 8.36 (s, 4H, Ar-H), 8.23 (dd,  $J$  = 6.8, 3.4 Hz, 4H, *o*Quinox-H), 7.82 (dd,  $J$  = 6.8, 3.4 Hz, 4H, *m*Quinox-H), 6.47 (s, 2H, Quin-H), 3.11-2.96 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2.36-2.24 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), 2.03-1.92 (m, 4H,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.27 ppm (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H,  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_3$ ).

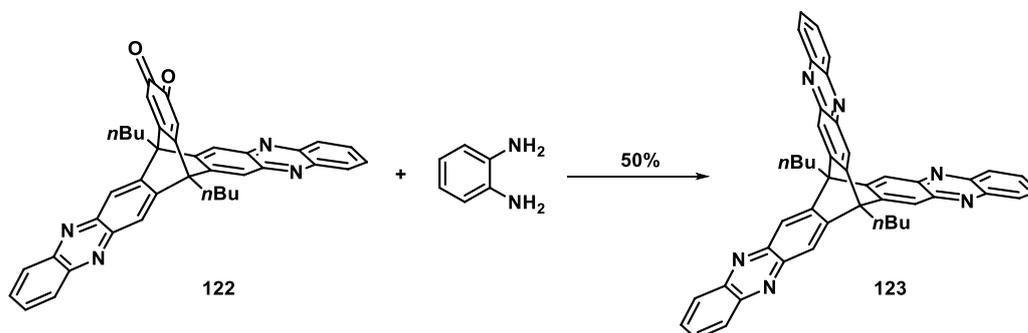
**$^{13}\text{C NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K):  $\delta$  = 179.7 (Quin-CO), 154.9 (br, Quin-C), 144.2 (Quinox-C-4a,8a), 142.9 (Quinox-C-2,3), 142.5 (br, ArC), 131.1 (Quinox-C-6,7), 129.9 (Quinox-C-5,8), 124.6 (ArC-H), 122.4 (br, Quin-CH), 51.7 ( $\text{Ar}_3\text{C}$ ), 29.0 ( $-\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 27.1 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), 24.8 ( $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.2 ppm ( $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_3$ ).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 380 (36311), 363 (sh, 25233), 332 (sh, 6571), 320 nm (sh, 4856).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (m), 2871 (w), 1737 (w), 1688 (w), 1664 (s), 1578 (w), 1511 (m), 1468 (w), 1423 (m), 1407 (w), 1364 (m), 1344 (m), 1278 (m), 1215 (w), 1195 (w), 1126 (m), 911 (w), 889 (w), 836 (w), 810 (w), 756 (vs), 718 (w), 697  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2]^+$ :  $m/z$  = 600.25253, found:  $m/z$  (%) = 601.26098  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100).

### 9,10-Dibutyl-triquinoxalino[2,3-*b*:2',3'-*e*:2'',3''-*h*]tritycene (127)



In a screw capped vial 7*H*,16*H*-7,16-dibutyl-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine-22,23-dione (21 mg, 0.03 mmol) and *ortho*-phenylenediamine (4 mg, 0.04 mmol) was dissolved in a mixture of chloroform and glacial acetic acid (4 mL, v:v, 1:1). The resulting yellow solution was refluxed overnight. An additional amount of *ortho*-phenylenediamin (4 mg, 0.04 mmol) was added and the mixture was refluxed further five hours. The reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 15 mL). The aqueous layer was neutralized with a saturated aqueous sodium bicarbonate solution and extracted with dichloromethane (3 x 15 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (10%, 3 x 20 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3 x 15 mL) and the combined organic layer was dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$ . After removal of the solvent, the product was

purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (dichloromethane/ethyl acetate = 20:1) to give the product after drying in vacuum as a yellow solid (11 mg, 50%), mp > 272 °C decomposition.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 8.42 (s, 6H, Ar-H), 8.28-8.19 (m, 6H, *o*Quinox-H), 7.84-7.75 (m, 6H, *m*Quinox-H), 3.54-3.38 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.59 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2.16 (s, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.39 ppm (t, *J* = 6.7 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

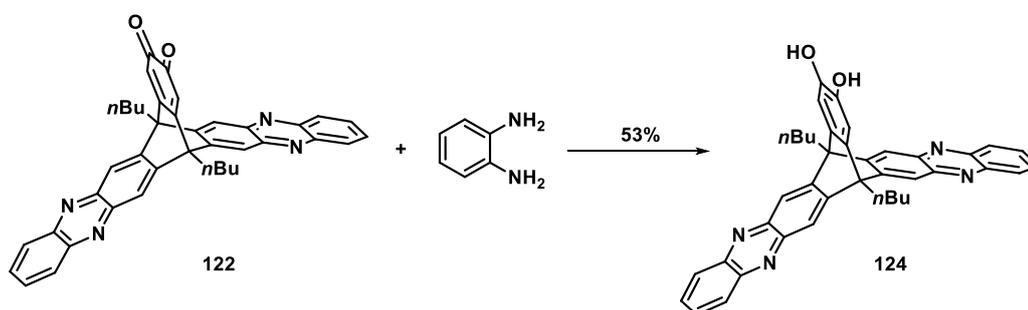
<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 146.8 (br, ArC), 143.8 (Quinox-C-4a,8a), 142.6 (Quinox-C-2,3), 130.7 (Quinox-C-6,7), 129.7 (Quinox-C-5,8), 123.5 (ArC-H), 52.7 (Ar<sub>3</sub>C), 29.6 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27.4 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 25.1 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.4 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 386 (58803), 377 (sh, 54077), 356 (sh, 28542), 337 nm (sh, 11920).

FT-IR (ATR): ν̄ = 2957 (w), 2932 (w), 2871 (w), 1511 (m), 1468 (w), 1423 (s), 1403 (m), 1362 (m), 1305 (w), 1281 (w), 1195 (w), 1126 (m), 911 (w), 889 (w), 816 (w), 803 (w), 756 (vs), 608 cm<sup>-1</sup> (w).

HR-MS (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>46</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 672.30015, found: *m/z* (%) = 673.31115 [M+H]<sup>+</sup> (100).

#### 7H,16H-7,16-Dibutyl-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine-22,23-diol (128)



In a screw capped vial 7H,16H-7,16-dibutyl-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine-22,23-dione (35 mg, 0.06 mmol) and *ortho*-phenylenediamine (9.5 mg, 0.09 mmol) was dissolved in a mixture of dichloromethane and glacial acetic acid (4 mL, v:v, 1:1). The resulting yellow solution was refluxed for three hours. The precipitate was filtrated off and washed with dichloromethane to give the product after drying in vacuum as an orange solid (21 mg, 53%), mp decomposition > 300 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 323 K): δ = 8.87 (br, 2H; OH), 8.18 (dd, *J* = 6.7, 3.4 Hz, 4H, *o*Quinox-H), 8.11 (s, 4H, Ar-H), 7.87 (dd, *J* = 6.7, 3.4 Hz, 4H, *m*Quinox-H), 7.07 (s, 2H; <sup>OH</sup>Ar-H), 3.19-3.10 (m, 4H; -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.33-2.18 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2.07-1.92 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27 ppm (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 323 K): δ = 148.3 (br, ArC), 143.2 (Quinox-C-4a,8a), 142.7 (ArC-OH), 141.5 (Quinox-C-2,3), 134.3 (br, OHArc), 130.3 (Quinox-C-6,7), 128.9 (Quinox-

C-5,8), 120.9 (ArC-H), 111.6 (<sup>OH</sup>ArC-H), 51.2 (Ar<sub>3</sub>C), 27.9 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 26.8 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 23.9 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.0 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

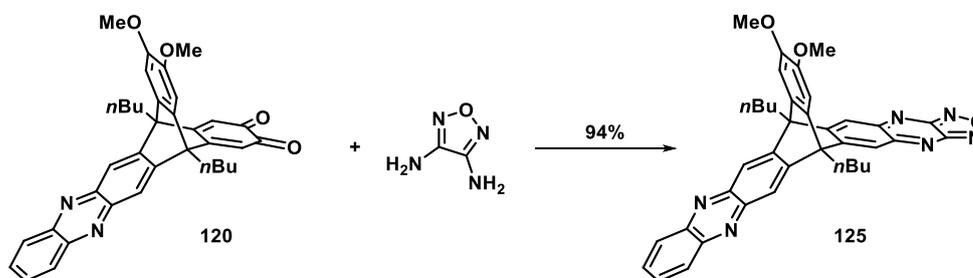
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3059 (w), 2957 (m), 2871 (w), 1603 (w), 1505 (m), 1466 (m), 1440 (m), 1427 (s), 1407 (m), 1366 (m), 1303 (s), 1252 (m), 1232 (m), 1199 (m), 1174 (w), 1156 (m), 1132 (m), 1066 (w), 928 (w) 916 (w), 891 (w), 816 (w), 797 (w), 754 (vs), 685 (w), 671 (w), 628 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>: m/z = 603.27545, found: m/z = 603.27958.

### 2.3.3 Unsymmetric Extended Triptycenacacenes

#### 6*H*,15*H*-6,15-Dibutyl-21,22-dimethoxy-6,15-[1,2]benzeno[1,2,5]oxadiazolo[3'',4'':5',6']-pyrazino[2',3':6,7]naphtho[2,3-*b*]phenazine (129)

##### Route A



In a screw capped vial 7*H*,12*H*-7,12-dibutyl-9,10-dimethoxy-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-18,19-dione (91 mg, 0.16 mmol) and *ortho*-furazandiamine (18 mg, 0.18 mmol) was dissolved in glacial acetic acid (3 mL). The resulting red solution was refluxed overnight. The mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 30 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (10%, 3 x 30 mL) and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (dichloromethane) to give the product after drying in vacuum as a red solid (96 mg, 94%), mp 278 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 8.28 (s, 2H, <sup>Phen</sup>Ar-H), 8.24 (dd, *J* = 6.7, 3.4 Hz, 2H, *o*Quinox-H), 7.82 (dd, *J* = 6.8, 3.3 Hz, 2H, *m*Quinox-H), 7.80 (s, 2H, Ar-H) 7.14 (s, 2H, <sup>OMe</sup>Ar-H), 3.91 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.25-3.07 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.47-2.25 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2.09-1.94 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.29 ppm (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 153.4 (br, ArC), 152.2 (<sup>Fur</sup>ArC), 151.0 (<sup>Pyr</sup>ArC), 148.8 (<sup>OMe</sup>ArC-OMe), 146.1 (br, <sup>Phen</sup>ArC), 143.9 (Quinox-C-4a,8a), 142.7 (Quinox-C-2,3), 135.1 (br, <sup>OMe</sup>ArC), 130.7 (Quinox-C-6,7), 129.7 (Quinox-C-5,8), 123.1 (<sup>Phen</sup>ArC-H), 121.8 (ArC-H), 108.8 (<sup>OMe</sup>ArC-H), 56.6 (OCH<sub>3</sub>), 52.3 (Ar<sub>3</sub>C), 28.9 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27.6 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 25.1 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.4 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

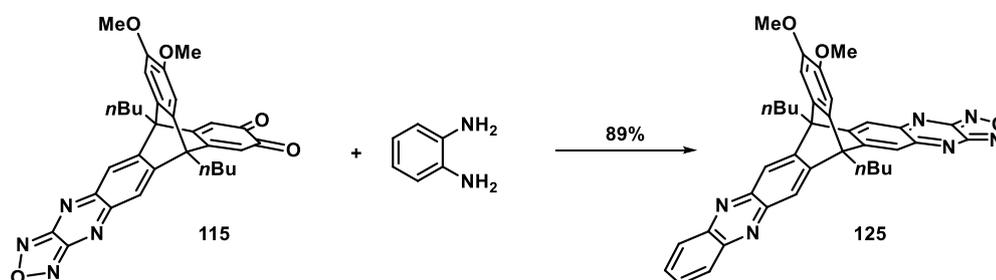
**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 527 (sh, 3467), 493 (sh, 5131), 454 (6108), 382 (25961), 371 (sh, 24200), 367 (sh, 23147), 344 (sh, 14010), 321 nm (sh, 7955).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2948 (m), 2928 (w), 2910 (w), 2867 (w), 1601 (w), 1595 (w), 1511 (s), 1480 (w), 1462 (m), 1427 (vs), 1380 (m), 1360 (m), 1299 (m), 1276 (vs), 1225 (m), 1193 (m), 1174 (s), 1154 (w), 1130 (m), 1066 (m), 1036 (m), 1020 (vs), 901 (w), 879 (m), 867 (m), 812 (m), 785 (w), 754 (vs), 730 (w), 708 (m), 685 (w), 620 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 622.26924, found:  $m/z$  (%) = 623.28012 [M+H]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> · 2/3 H<sub>2</sub>O: C: 71.91, H: 5.6, N: 13.24; found: C: 72.12, H: 5.33, N: 12.98.

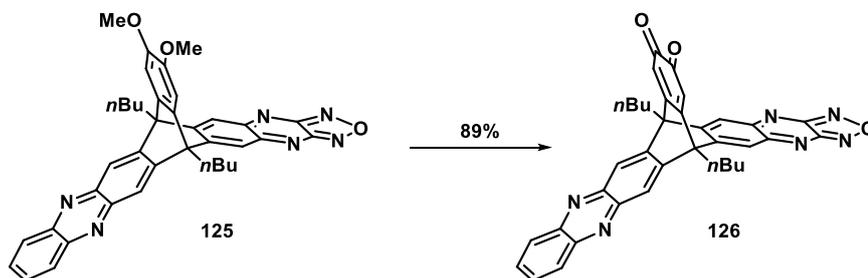
### Route B



In a screw capped vial 6*H*,11*H*-6,11-dibutyl-8,9-dimethoxy-6,11-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*g*]-[1,2,5]oxadiazolo[3,4-*b*]quinoxaline-17,18-dione (50 mg, 0.09 mmol) and *ortho*-phenylenediamine (10 mg, 0.1 mmol) was dissolved in glacial acetic acid (3 mL). The resulting red solution was refluxed overnight. The mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 30 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (10%, 3 x 30 mL) and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (dichloromethane) to give the product after drying in vacuum as a red solid (50 mg, 89%), mp 278 °C.

Analytical data are in accordance to the procedure described above.

**6*H*,15*H*-6,15-Dibutyl-6,15-[1,2]benzo[1,2,5]oxadiazolo[3'',4'':5',6']pyrazino[2',3':6,7]naphtho[2,3-*b*]phenazine-21,22-dione (130)**



To a solution of 6*H*,15*H*-6,15-dibutyl-21,22-dimethoxy-6,15-[1,2]benzo[1,2,5]oxadiazolo[3'',4'':5',6']pyrazino[2',3':6,7]naphtho[2,3-*b*]phenazine (45 mg, 0.07 mmol) in dichloromethane and glacial acetic acid (6 mL, v:v, 1:1), concentrated nitric acid (1.26 mL) was added dropwise to give a red solution. After one hour, the dark yellow reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 30 mL). The combined organic layer was washed with a saturated aqueous sodium bicarbonate solution (3 x 30 mL) and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (dichloromethane) to give the product after drying in vacuum as yellow solid (38 mg, 89%), mp > 205 °C decomposition.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 8.39 (s, 2H, <sup>Phen</sup>Ar-H), 8.26 (dd,  $J$  = 6.6, 3.4 Hz, 2H, *o*Quinox-H), 8.04 (s, 2H, Ar-H), 7.88 (dd,  $J$  = 6.8, 3.2 Hz, 2H, *m*Quinox-H), 6.51 (s, 2H, Quin-H), 3.05-2.90 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.31-2.13 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2.03-1.90 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27 ppm (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):  $\delta$  = 179.3 (Quin-CO), 153.4 (br, Quin-C), 152.2 (<sup>Fur</sup>ArC), 150.2 (<sup>Pyr</sup>ArC), 147.9 (br, ArC), 144.4 (Quinox-C-4a,8a), 142.9 (Quinox-C-2,3), 140.8 (br, <sup>Phen</sup>ArC), 131.5 (Quinox-C-6,7), 129.9 (Quinox-C-5,8), 125.3 (<sup>Phen</sup>ArC-H), 124.9 (ArC-H), 123.3 (Quin-CH), 51.7 (Ar<sub>3</sub>C), 28.7 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27.0 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 24.8 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.2 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

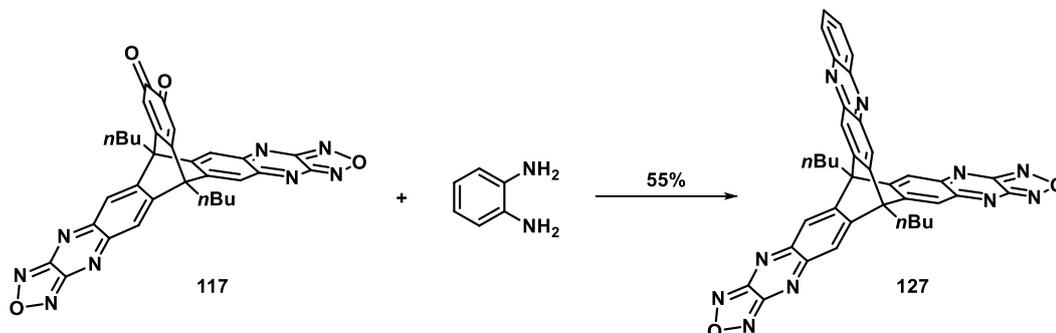
**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 462 (sh, 1875), 437 (sh, 3690), 379 (33948), 364 (sh, 27522), 344 (sh, 16358), 324 nm (sh, 12745).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (m), 2875 (w), 1735 (w), 1688 (m), 1666 (vs), 1580 (m), 1515 (m), 1468 (m), 1458 (m), 1427 (s), 1387 (m), 1364 (m), 1344 (s), 1281 (s), 1213 (w), 1195 (w), 1130 (m), 1101 (w), 1073 (w), 1022 (s), 967 (w), 883 (m), 846 (w), 818 (m), 763 (s), 720 (w), 706 (m), 681 (w), 671 (w) 610 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 592.22229, found:  $m/z$  (%) = 593.22878 [M+H]<sup>+</sup> (100).

**EA:** Anal. calcd for  $C_{36}H_{28}N_6O_3 \cdot 2/5 CH_2Cl_2$ : C: 69.68, H: 4.62, N: 13.47; found: C: 69.67, H: 4.65, N: 13.59.

**9,10-Dibutyl-[1,2,5]dioxadiazolo[3,4:5,6]dipyrazino[2,3-*e*:2',3'-*h*]quinoxalino[2,3-*b*]tritycene (131) - Route A**



In a screw capped vial 6*H*,14*H*-6,14-dibutyl-6,14-[1,2]benzenobenzo[1,2-*g*:4,5-*g'*][1,2,5]dioxadiazolo[3,4-*b*:3',4'*b'*]diquinoxaline-20,21-dione (49 mg, 0.08 mmol) and *ortho*-phenylenediamine (12.1 mg, 0.11 mmol) were dissolved in chloroform and glacial acetic acid (8 mL, v:v, 1:1) and refluxed overnight. The dark yellow reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 30 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (10%, 3 x 15 mL), which was extracted with dichloromethane (2 x 10 mL) again. The combined organic layer was dried over anhydrous  $Na_2SO_4$ . After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on  $SiO_2$  (dichloromethane/ethyl acetate = 20:1) to give the product after drying in vacuum as a yellow solid (30 mg, 55%), mp > 230 °C decomposition.

**$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ , 323 K):  $\delta$  = 8.45 (s, 2H, <sup>Phen</sup>Ar-H), 8.25 (dd,  $J$  = 6.8, 3.4 Hz, 2H, *m*Phen-H), 8.08 (s, 4H, Ar-H), 7.86 (dd,  $J$  = 6.8, 3.4 Hz, 2H, *o*Phen-H), 3.35-3.26 (m, 4H,  $-CH_2C_3H_7$ ), 2.42 (dt,  $J$  = 15.1, 7.7 Hz, 4H,  $-CH_2CH_2C_2H_5$ ), 2.16-2.05 (m, 4H,  $-C_2H_4CH_2CH_3$ ), 1.35 ppm (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H,  $-C_3H_6CH_3$ ).

**$^{13}C$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ , 323 K):  $\delta$  = 152.2 (<sup>Fur</sup>ArC), 150.3 (<sup>Pyr</sup>ArC), 149.6 (br, ArC), 144.3 (Quinox-C-4a,8a), 143.1 (br, <sup>Phen</sup>ArC), 142.7 (Quinox-C-2,3), 131.3 (Quinox-C-6,7), 129.9 (Quinox-C-5,8), 125.0 (<sup>Phen</sup>ArC-H), 124.5 (ArC-H), 52.5 (Ar<sub>3</sub>C), 29.0 ( $-CH_2C_3H_7$ ), 27.3 ( $-CH_2CH_2C_2H_5$ ), 25.0 ( $-C_2H_4CH_2CH_3$ ), 14.3 ppm ( $-C_3H_6CH_3$ ).

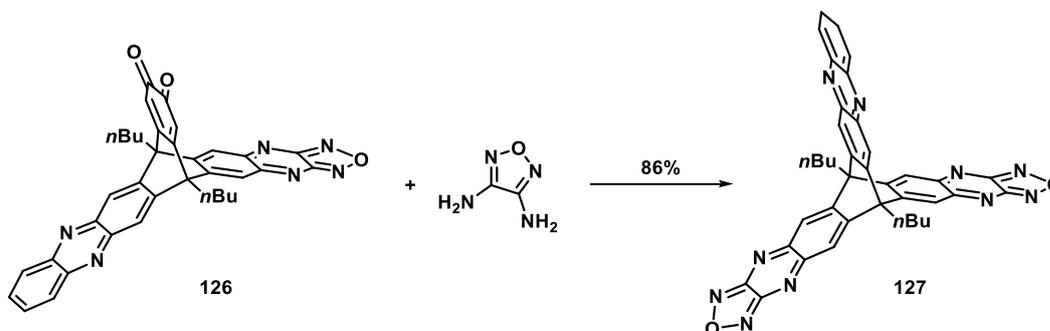
**UV/Vis** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) = 462 (sh, 3078), 440 (sh, 5594), 382 (40319), 372 (sh, 36434), 342 (sh, 17941), 328 nm (sh, 13660).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (w), 2873 (w), 1515 (w), 1470 (w), 1458 (w), 1425 (vs), 1370 (m), 1317 (w), 1287 (w), 1217 (w), 1193 (w), 1128 (m), 1103 (w), 1020 (vs), 871 (m), 818 (w), 807 (w), 761 (m), 703 (s), 610  $cm^{-1}$  (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for  $[C_{32}H_{24}N_8O_4]^+$ :  $m/z = 657.25532$ , found:  $m/z$  (%) = 657.25019  $[M]^+$  (100).

**EA**: Anal. calcd for  $C_{38}H_{28}N_{10}O_2 \cdot 1/2 CH_2Cl_2$ : C: 66.14, H: 4.18, N: 20.03; found: C: 66.54, H: 4.34, N: 19.60.

### Route B

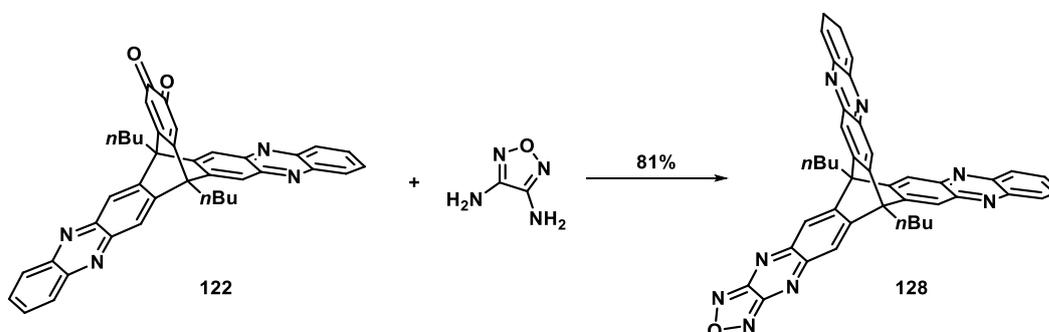


In a screw capped vial 6*H*,15*H*-6,15-dibutyl-6,15-[1,2]benzeno[1,2,5]oxadiazolo[3'',4'':5',6']-pyrazino[2',3':6,7]naphtho[2,3-*b*]phenazine-21,22-dione (70 mg, 0.12 mmol) and *ortho*-furazandiamine (13 mg, 0.13 mmol) were dissolved in glacial acetic acid (3 mL) and refluxed overnight. The dark yellow reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 15 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (10%, 3 x 15 mL), which was extracted with dichloromethane (2 x 10 mL) again. The combined organic layer was dried over anhydrous  $Na_2SO_4$ . The product was precipitated with *n*-pentane from a concentrated dichloromethane solution to give the product after filtration as a yellow solid (67 mg, 86%), mp > 230 °C decomposition.

Analytical data are in accordance to the procedure described above.

### 9,10-Dibutyl-diquinoxalino[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,2,5]oxadiazolo[3,4:5,6]pyrazino[2,3-*h*]-triptycene (132)

#### Route A



In a screw capped vial 7*H*,16*H*-7,16-dibutyl-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine-22,23-dione (20 mg, 0.03 mmol) and *ortho*-furazandiamine (4 mg, 0.04 mmol) were dissolved in

glacial acetic acid (2 mL) and refluxed overnight. The dark red reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 10 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (10%, 3 x 10 mL), which was extracted with dichloromethane (2 x 10 mL) again. The combined organic layer was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The product was precipitated with *n*-pentane from a concentrated dichloromethane solution to give the product after filtration as a yellow solid (18 mg, 81%), mp > 250 °C decomposition.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 8.43 (s, 4H, <sup>Phen</sup>Ar-H), 8.23 (dd, *J* = 6.8, 3.4 Hz, 4H, *o*Quinox-H), 8.03 (s, 2H, Ar-H), 7.83 (dd, *J* = 6.8, 3.4 Hz, 4H, *m*Quinox-H), 3.43-3.33 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.50 (dt, *J* = 15.2, 7.7 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2.19-2.06 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.37 ppm (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 152.2 (<sup>Fur</sup>ArC), 151.5 (br, ArC), 150.5 (<sup>Pyr</sup>ArC), 144.6 (br, <sup>Phen</sup>ArC), 144.0 (Quinox-C-4a,8a), 142.6 (Quinox-C-2,3), 131.0 (Quinox-C-6,7), 129.8 (Quinox-C-5,8), 124.2 (<sup>Phen</sup>ArC-H), 123.6 (ArC-H), 52.6 (Ar<sub>3</sub>C), 29.3 (-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27.3 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 25.0 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.4 ppm (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>).

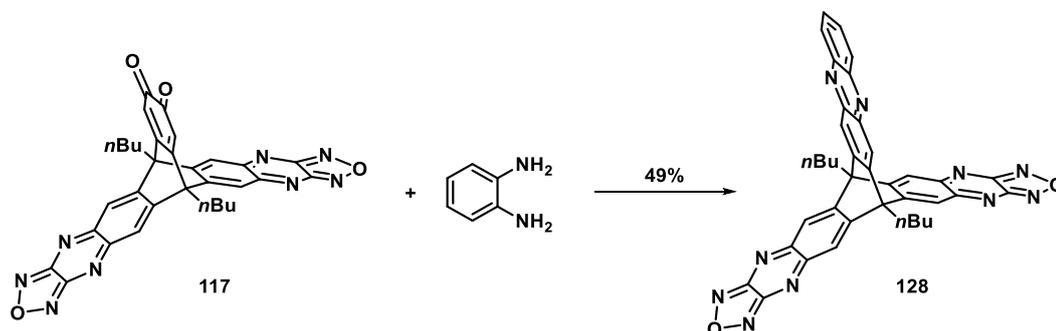
**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 468 (sh, 1304), 446 (sh, 2771), 381 (42517), 354 (sh, 21245), 342 (sh, 13544), 334 nm (sh, 10989).

**FT-IR** (ATR): ν̄ = 2957 (m), 2871 (w), 1509 (m), 1468 (m), 1468 (m), 1425 (s), 1409, (m), 1376 (m), 1364 (m), 1217 (w), 1191 (m), 1126 (s), 1105 (w), 1022 (s), 913 (w), 897 (m), 887 (m), 872 (m), 818 (m), 756 (vs), 748 (vs), 703 (s), 610 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O]<sup>+</sup>: *m/z* = 665.27718, found: *m/z* (%) = 665.27742 [M]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O: C: 69.29, H: 4.59, N: 16.81; found: C: 69.86, H: 4.80, N: 14.47

## Route B



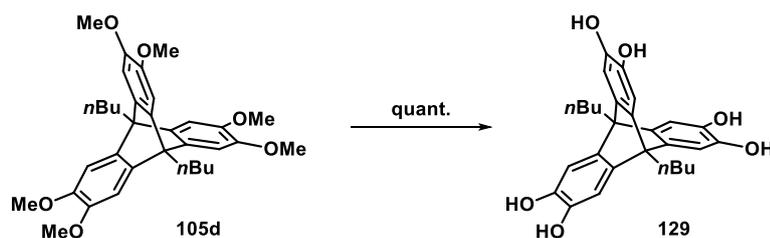
In a screw capped vial 6*H*,14*H*-6,14-dibutyl-6,14-[1,2]benzenobenzo[1,2-*g*:4,5-*g'*][1,2,5]dioxadiazolo[3,4-*b*:3',4'*b'*]diquinoxaline-20,21-dione (65 mg, 0.11 mmol) and *ortho*-phenylenediamine (13 mg, 0.12 mmol) were dissolved in chloroform and glacial acetic acid (8 mL, v:v, 1:1) and refluxed overnight. The dark yellow reaction mixture was poured on ice/water and extracted with dichloromethane (3 x 30 mL). The combined organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution (10%, 3 x 15 mL), which was extracted with dichloromethane (2 x 10 mL)

again. The combined organic layer was dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (dichloromethane/ethyl acetate = 20:1) to give the product after drying in vacuum as a yellow solid (35 mg, 49%), mp > 250 °C decomposition.

Analytical data are in accordance to the procedure described above.

### 2.3.4 Triptycenhexaketon

#### 9,10-Dibutyltriptycene-2,3,6,7,12,13-hexaol (133)

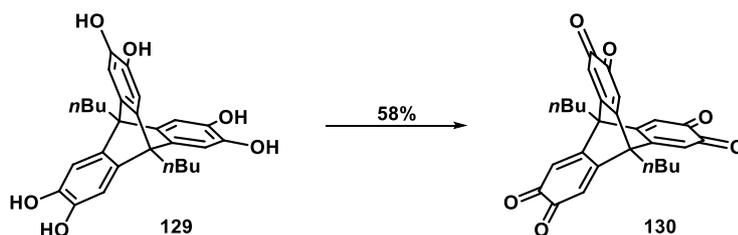


To a solution of 9,10-dibutyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxytriptycene (500 mg, 0.91 mmol) in dry dichloromethane (15 mL),  $\text{BBr}_3$  (2 mL, 21.67 mmol) was added slowly under argon atmosphere. After 150 minutes at room temperature, the mixture is poured on ice/water and the light purple precipitate was filtrated off to give the product (423 mg, quant.), mp > 323 °C decomposition. (lit. > 300 °C decomposition).

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 8.43 (s, 6H), 6.69 (s, 6H), 2.50 (t, 4H), 1.93 (m, 4H), 1.73 (m, 4H), 1.11 ppm (t, 6H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[143]</sup>

#### 9,10-Dibutyl-2,3,6,7,12,13-tri-ortho-quinonetriptycene (134)



According to literature known procedure,<sup>[142]</sup> with slight changes of the conditions, 9,10-dibutyltriptycene-2,3,6,7,12,13-hexaol (75 mg, 0.16 mmol) was suspended in ethanol (3.5 ml) and protected from light. A mixture of glacial acetic acid and a solution of concentrated nitric acid (1.5 mL, v:v, 1:1) was added slowly. After 18 hours at room temperature *n*-pentane (2 mL) was added and the crude product was collected by filtration. The residue was washed with ethanol (3 x 2 mL) and *n*-pentane (3 x 2 mL) to give the product as a green solid (43 mg, 58%).

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.42 (s, 6H, Quin-H), 2.24 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 4H,  $-\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 1.70 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), 1.63 (m, 4H,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.06 ppm (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H,  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_3$ ).

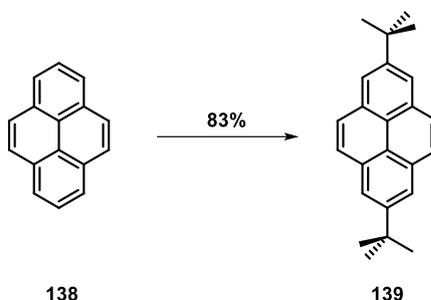
**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 178.6 (CO), 148.9 (ArC), 125.3 (ArC-H), 50.3 (OCH<sub>3</sub>), 27.8 ( $-\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 26.3 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), 24.3 ( $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.0 ppm ( $-\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}_3$ ).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (w), 2934 (w), 2873 (vw), 2860 (vw), 1735 (w), 1688 (m), 1662 (vs), 1566 (m), 1472 (w), 1460 (w), 1338 (m), 1327 (m), 1274 (s), 1197 (w), 1146 (w), 1119 (w), 1089 (w), 1046 (w), 1013 (w), 881 (w), 871 (w), 840 (w), 689 (w), 648  $\text{cm}^{-1}$  (w).

## 2.4 Hexabenzoovalenes and Smaller Analogues

### 2.4.1 Pyrene-based Cyclopentadienones

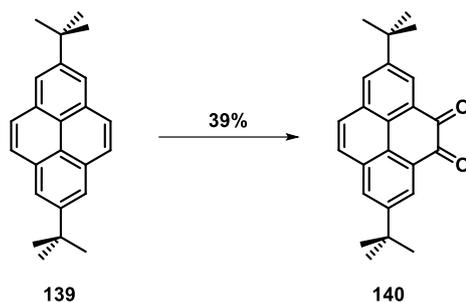
#### Di-*tert*-butylpyrene (139)



To a solution of pyrene (10.0 g, 49.4 mmol) in *tert*-butyl chloride (250 mL),  $\text{AlCl}_3$  (9.9 g, 74.3 mol) was added portionwise at 0 °C. The mixture was stirred for 3.5 hours at room temperature. After addition of water (300 mL), the organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 x 200 mL). The combined organic phases were washed with water (200 mL), dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by washing with ethanol to give the product as a colorless solid (12.8 g, 83%), mp 207 °C (lit. 209-211 °C).

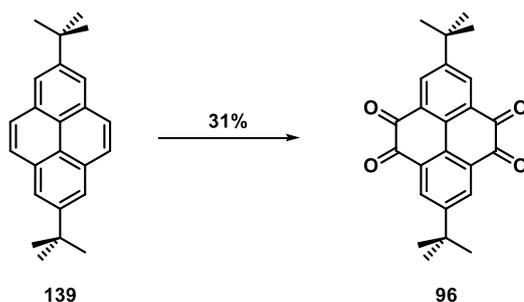
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.18 (s, 4H; H-4/5/9/10), 8.02 (s, 4H; H-1/3/6/8), 1.58 ppm (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[34a]</sup>

**2,7-Di-*tert*-butylpyrene-4,5-dione (140)**

To a solution of 2,7-di-*tert*-butylpyrene (2.00 g, 6.4 mmol) in dichloromethane (25.5 mL) and acetonitrile (25.5 mL). Water (32 mL), NaIO<sub>4</sub> (6.37 g, 29.8 mmol) and RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (132 mg, 0.64 mmol) were added subsequently. The mixture was stirred for 23 hours at room temperature. After addition of water (320 mL), the organic phase was separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 x 100 mL). The combined organic phases were washed with 0.6 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (100 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 10:1), to yield the crude product as an orange solid, which was recrystallized from ethanol to give the product as an orange crystalline solid (880 mg, 39%), mp 234-238 °C (lit. 241-244 °C). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.55 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H; H-3/6), 8.12 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H; H-1/8), 7.80 (s, 2H; H-9/10), 1.49 ppm (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[34a]</sup>

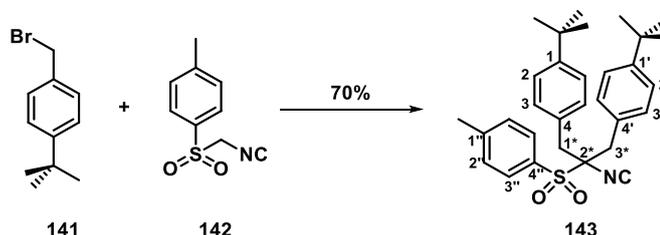
**2,7-Di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone (96)**

To a solution of 2,7-di-*tert*-butylpyrene (12.8 g, 40.7 mmol) in dichloromethane (220 mL) and acetonitrile (150 mL). Water (200 mL), NaIO<sub>4</sub> (71.5 g, 334.3 mmol) and RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (1.0 g, 4.9 mmol) were added subsequently. The mixture was refluxed for 24 hours. After addition of water (500 mL), the organic phase was separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 x 400 mL). The combined organic phases were washed with 0.6 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (100 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was recrystallized several times over chloroform/ethanol to give the product as an orange solid (4.79 g, 31%), mp 338 °C (lit. 339-342 °C).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.47 (s, 4H, H-1/3/6/8), 1.42 ppm (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[34a]</sup>

#### 4,4'-(2-Isocyano-2-tosylpropane-1,3-diyl)bis(*tert*-butylbenzene) (143)



Sodium hydrid (522 mg, 13.1 mmol) was suspended in dry DMSO (16 mL) under argon atmosphere and stirred at 0 °C. A solution of 4-*tert*-butylbenzyl bromide (2 mL, 10.9 mmol) and TOSMIC (1.06 g, 5.4 mmol) in dry DMSO (16 mL) was added slowly and the mixture was stirred for three hours at room temperature. Subsequently, the reaction was quenched with water (40 mL) and the organic phase was extracted with dichloromethane (3 x 20 mL). The combined organic phases were dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and dried under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (light petroleum ether/dichloromethane = 2:1) to give the product as a colorless solid (1.85 g, 70%), mp 143 °C (lit. 143 °C).

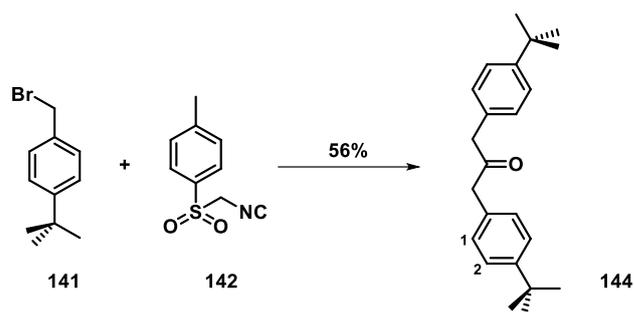
$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.75 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, Ar-H-3''), 7.27 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, Ar-H-2''), 7.24 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 4H, Ar-H-2/2'), 7.05 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 4H, Ar-H-3/3'), 3.32 (d,  $J$  = 14.3 Hz, 2H, Ar-H-1\*/3\*), 3.17 (d,  $J$  = 14.3 Hz, 2H, Ar-H-1\*/3\*), 2.43 (s, 3H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 1.28 ppm (s, 18H, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.7 (NC), 151.0 (Ar-C-1/1'), 146.0 (Ar-C-1''), 131.4 (Ar-C-3''), 130.9 (Ar-C-4/4'), 130.7 (Ar-C-3/3'), 129.7 (Ar-C-2''), 129.5 (Ar-C-4''), 125.4 (Ar-C-2/2'), 82.1 (C-2\*), 39.3 (C-1\*/3\*), 34.6 (Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 (Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 21.9 ppm (Ar- $\text{CH}_3$ ).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3082 (s), 3055 (s), 3030 (s), 2960 (s), 2908 (s), 2870 (s), 2132 (s), 2080 (s), 1918 (s), 1595 (s), 1516 (s), 1462 (s), 1434 (s), 1416 (s), 1394 (s), 1378 (s), 1361 (s), 1327 (s), 1295 (s), 1270 (s), 1203 (s), 1179 (s), 1147 (s), 1123 (s), 1111 (s), 1085 (s), 1066 (s), 1042 (s), 1021 (s), 973 (m), 863 (m), 843 (m), 824 (s), 806 (s), 740 (m), 707 (s), 683 (s), 666 (m), 627 (s), 606  $\text{cm}^{-1}$  (s).

**HR-MS** (ESI): Exact mass calculated for  $[2 \text{ C}_{31}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{S}+\text{K}]^+$ :  $m/z$  = 1013.4722, found:  $m/z$  (%) = 1013.4709  $[2\text{M}+\text{K}]^+$  (33), 997.4966  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$  (100), 526.2176  $[\text{M}+\text{K}]^+$  (15), 510.2436  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (73).

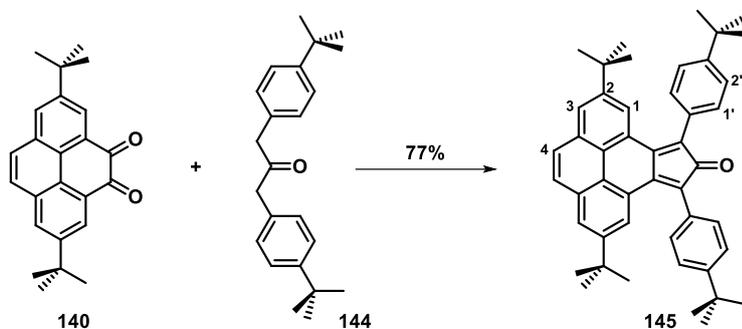
**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{S}$ : C: 76.35, H: 7.65, N: 2.87; found: C: 76.48, H: 7.86, N: 2.49.<sup>[188]</sup>

**1,3-Bis(4-*tert*-butyl)phenyl)propan-2-one (144)**

To a suspension of sodium hydride (1.74 mg, 26.2 mmol) in dry DMSO (32 mL) a solution of 4-*tert*-butylbenzyl bromide (4 mL, 21.8 mmol) and TOSMIC (2.12 g, 10.8 mmol) in dry DMSO (32 mL) was added dropwise at 10 °C under argon atmosphere. The mixture was stirred for three hours at room temperature. Subsequently, the reaction was quenched with water (80 mL), the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 x 100 mL) and the organic phase was washed with HCl solution (1M, 2 x 150 mL). The combined organic phases were dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvents were removed under reduced pressure. The solid was suspended in Et<sub>2</sub>O (48 mL). After addition of concentrated hydrochloric acid (4 mL) at 0 °C, the mixture was stirred for another 30 minutes at 0 °C. After addition of dichloromethane (120 mL) and water (50 mL) the organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 100 mL). The combined organic phases were washed with saturated solution of sodium bicarbonate (3 x 40 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography in SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 2:1) to give the product as a colorless solid (1.97 g, 56%), mp 82-84 °C.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.33 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, Ar-H-1), 7.09 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, Ar-H-2), 3.69 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.31 ppm (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Analytical are in accordance with the literature.<sup>[171a, 171b]</sup>

**2,7-Di-*tert*-butyl-9,11-bis(4-*tert*-butyl)phenyl)-10*H*-cyclopenta[*e*]pyren-10-one (145)**

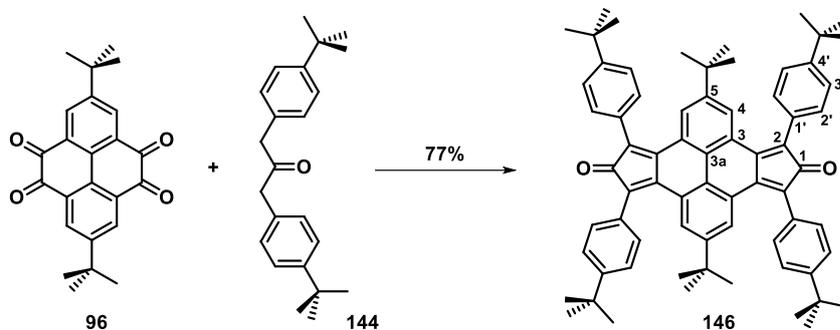
To a suspension of 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5-dione (193 mg, 0.56 mol) and 1,3-bis(4-*tert*-butyl)phenyl)propan-2-one (150 mg, 0.47 mol) in dry ethanol (4 mL), DBU (36  $\mu$ L, 0.24 mol) was

added dropwise under argon atmosphere. The mixture was stirred for 40 minutes at 78 °C. The formed solid was collected by vacuum filtration, washed with cold ethanol (2 x 2 mL) and dried under vacuum to give the product as a pale brown solid (228 mg, 77%). The product was used for subsequent reaction without further purification.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.84 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2H, Ar-*H*-1), 7.63 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2H, Ar-*H*-3), 7.59 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H, Ar-*H*-1'), 7.38 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H, Ar-*H*-2'), 1.38 (s, 18H, <sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.11 ppm (s, 18H, <sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[171c]</sup>

### 2,8-Di-*tert*-butyl-4,6,10,12-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)dicyclopenta[*e*,*l*]pyrene-5,11-dione (146)



To a suspension of 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone (175 mg, 0.48 mmol) and 1,3-bis(4-*tert*-butyl)phenylpropan-2-one (300 mg, 0.93 mmol) in dry ethanol (9 mL), DBU (0.5 mL, 3.35 mmol) was added dropwise under argon atmosphere. The mixture was stirred for 40 minutes at 78 °C. The formed solid was collected by vacuum filtration, washed with cold ethanol (2 x 2 mL) and dried under vacuum to give the product as a pale green solid (352 mg, 77%). The product was used for subsequent reaction without further purification.

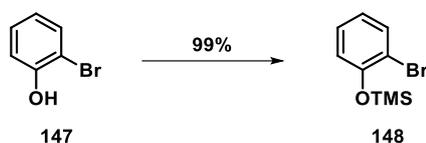
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.43 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 8H, Ar-*H*-2'), 7.31 (s, 4H, Ar-*H*-4), 7.26 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 8H, Ar-*H*-3'), 1.32 (s, 36H, <sup>Phen</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.63 ppm (s, 18H, <sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (m), 2904 (w), 2867 (w), 1699 (vs), 1509 (w), 1460 (m), 1427 (w), 1395 (w), 1364 (m), 1317 (m), 1309 (m), 1297 (w), 1268 (m), 1203 (w), 1148 (w), 1117 (w), 1109 (w), 1097 (m), 1020 (w), 995 (w), 948 (w), 893 (w), 852 (m), 842 (m), 828 (m), 773 (w), 734 (w), 712 (w), 685 (w), 642 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>70</sub>H<sub>74</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 946.56888, found:  $m/z$  (%) = 946.5770 [M]<sup>+</sup> (100).

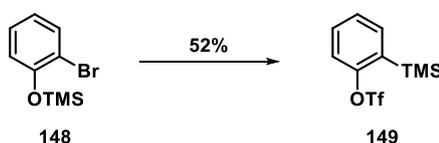
## 2.4.2 Benzyne Precursors

### (2-bromophenoxy)trimethylsilane (148)



2-Bromophenol (5 g, 28.9 mmol) was heated up to 70 °C. HMDS (7.8 mL, 37.5 mmol) was added and the mixture was stirred for two hours at 70 °C. After cooling the mixture to room temperature, volatiles were removed *in vacuo* to give the product as a yellow oil (6.87 g, 99%), which was used without further purification.

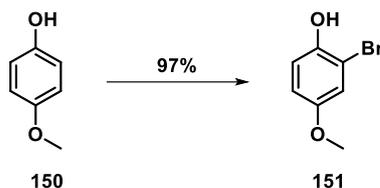
### 2-(Trimethylsilyl)phenyl trifluoromethanesulfonate (149)



To a solution of (2-bromophenoxy)trimethylsilane (4.2 g, 17.1 mmol) in dry tetrahydrofuran (50 mL), *n*-butyllithium (8.1 mL, 20.3 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise under argon at -100 °C. The mixture was allowed to warm to -80 °C within 30 minutes. It was cooled to -100 °C and Tf<sub>2</sub>O (4 mL, 23.6 mmol) was added slowly. The reaction mixture was stirred for 30 minutes at -100 °C before it was quenched with a saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (50 mL) and allowed to warm up to room temperature. The organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 x 60 mL). The combined organic phase was washed with water (100 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 20:1) to give the product as a colorless liquid (2.67 g, 52%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.75-7.51 (m, 1H), 7.49-7.40 (m, 1H), 7.38-7.31 (m, 2H), 0.38 ppm (s, 9H).

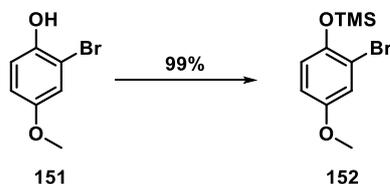
The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[170]</sup>

**2-Bromo-4-methoxyphenol (151)**

To a solution of 4-methoxyphenol (10.4 g, 83.5 mmol) in dichloromethane (300 mL), bromine (4.56 mL, 89.0 mmol) was added dropwise at 0 °C. The mixture was stirred for 15 minutes at 0 °C and then for 75 minutes at room temperature. The reaction mixture was quenched with saturated aqueous Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (100 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (4 x 75 mL). The combined organic phase was washed with water (50 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 20:1) to give the product as a lavender colored oil (16.5 g, 97 %), mp 40-41 °C (lit. 43-44 °C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.01 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H, Ar-H-3), 6.94 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, Ar-H-6), 6.80 (dd, *J* = 9.0 Hz, 3.1 Hz, 1H, Ar-H-5), 5.22 (s, 1H, Ar-OH), 3.75 ppm (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

The analytical data are in accordance with those from literature.<sup>[176, 244]</sup>

**(2-Bromo-4-methoxyphenoxy)trimethylsilane (152)**

2-Bromo-4-methoxyphenol (16.5 g, 81.1 mmol) was heated up to 70 °C. HMDS (12.6 mL, 60.8 mmol) was added and the mixture was stirred for two hours at 70 °C. After cooling the mixture to room temperature, volatiles were removed *in vacuo* to give the product as a colorless oil (22.1 g, 99%),  $n_D^{20} = 1.5195$ .

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.08 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H, Ar-H-3), 6.80 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Ar-H-6), 6.73 (dd, *J* = 8.9 Hz, 2.9 Hz, 1H, Ar-H-5), 3.74 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 0.29 ppm (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

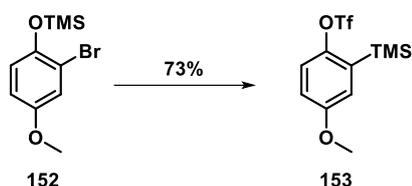
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 154.6 (Ar-C-4), 146.5 (Ar-C-1), 121.0 (Ar-C-6), 118.3 (Ar-C-3), 115.5 (Ar-C-2), 114.3 (Ar-C-5), 55.9 (OCH<sub>3</sub>), 0.5 ppm (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3002 (m), 2959 (m), 2903 (m), 2835 (m), 1602 (m), 1565 (w), 1491 (s), 1440 (s), 1271 (s), 1256 (s), 1216 (s), 1181 (m), 1133 (w), 1039 (s), 920 (s), 847 (s), 757 (m), 694 (w), 666 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (EI): Exact mass calculated for [C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>: *m/z* = 274.0019, found: *m/z* (%) = 274.0043 [M]<sup>+</sup> (74), 258.9764 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (52), 179.0529 [M-CH<sub>3</sub>-HBr]<sup>+</sup> (100).

EA: Anal. calcd for  $C_{10}H_{15}BrO_2Si \cdot 1/2 H_2O$ : C: 42.26, H: 5.67; found: C: 42.10, H: 5.28.<sup>[188]</sup>

#### 4-Methoxy-2-(trimethylsilyl)phenyl trifluoromethanesulfonate (153)

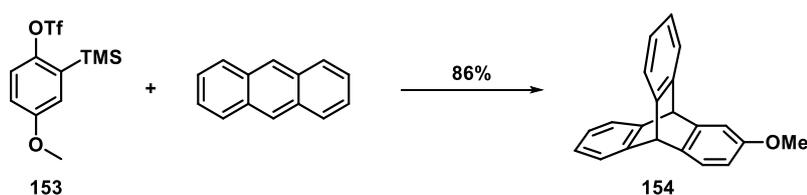


A procedure of Peña *et al.* was adapted.<sup>[245]</sup> To a solution of (2-bromo-4-methoxyphenoxy)trimethylsilane (14.0 g, 50.8 mmol) in dry tetrahydrofuran (160 mL) *n*-butyllithium (24.4 mL, 61.0 mmol, 2.5 M in *n*-hexane) was added dropwise at  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  under argon atmosphere. The mixture was allowed to warm to  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  within 30 minutes. It was cooled to  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $\text{TF}_2\text{O}$  (12 mL, 70.9 mmol) was added slowly. The reaction mixture was stirred for 20 minutes at  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  before it was quenched with a saturated aqueous solution of  $\text{NaHCO}_3$  (150 mL) and then allowed to warm up to room temperature. The organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 x 100 mL). The combined organic phase was washed with water (100 mL), dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (light petroleum ether/toluene = 4:1) to give the product as a colorless oil (12.2 g, 73%),  $n_D^{20} = 1.5532$ .

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.24$  (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H, Ar-H-6), 7.00 (d,  $J = 3.2$  Hz, 1H, Ar-H-3), 6.89 (dd,  $J = 9.0$  Hz, 3.2 Hz, 1H, Ar-H-5), 3.82 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 0.36 ppm (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[246]</sup>

#### 2-Methoxytritycene (154)



Anthracene (8.64 g, 48.5 mmol) and  $\text{CsF}$  (19.0 g, 125.1 mmol) were suspended in dry acetonitrile (100 mL) under argon and heated under reflux. A solution of 4-methoxy-2-(trimethylsilyl)phenyl trifluoromethanesulfonate (19.0 g, 57.9 mmol) in dry acetonitrile (15 mL) was added and the mixture was stirred for seven hours at  $82\text{ }^{\circ}\text{C}$  and further 15 hours at room temperature. Residual  $\text{CsF}$  was filtrated off, the solvent was removed *in vacuo* and the residue was dissolved in dichloromethane (200 mL). The aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 x 100 mL) and the combined organic phase was washed with water (2 x 200 mL), dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the solvents were removed under reduced pressure. Residual anthracene was removed by

reacting it with maleic anhydride (4.0 g, 40.1 mmol) in glycol ether (100 mL) under reflux conditions. After 20 minutes the mixture was poured on a mixture of methanol/water (300 mL, v:v, 2:1) and was stirred for ten minutes. The precipitate was filtrated off, washed with water (3 x 50 mL) and methanol (3 x 50 mL). The methanol phase was diluted with water and extracted with dichloromethane (4 x 100 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvents were removed under reduced pressure. The filtrated solid and the extracted crude product was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 50:1) to give the product as a colorless solid (11.9 g, 86%), mp 164-166 °C (lit.: 168 °C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.46-7.37 (m, 4H, Ar-H-5/8/13/16), 7.31 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H, Ar-H-4), 7.08 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 1H, Ar-H-1), 7.03-6.94 (m, 4H, Ar-H-6/7/14/15), 6.51 (dd,  $J$  = 8.1 Hz, 2.5 Hz, 1H, Ar-H-3), 5.56 (s, 1H, bridgehead-H-10), 5.55 (s, 1H, bridgehead-H-9), 3.68 ppm (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 156.7 (Ar-C-2), 146.9 (Ar-C-9a), 145.8/145.2 (Ar-C-8a/10a/11/12), 137.5 (Ar-C-4a), 125.0/124.8 (Ar-C-6/7/14/15), 124.2 (Ar-C-4), 123.7/123.4 (Ar-C-5/8/13/16), 110.6 (Ar-C-1), 109.2 (Ar-C-3), 55.2 (O-CH<sub>3</sub>), 52.8 (bridgehead-C-9), 51.7 ppm (bridgehead-C-10).

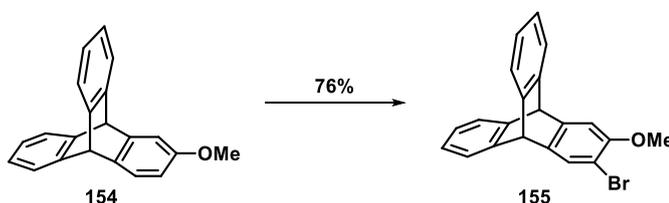
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3071 (w), 3045 (w), 3018 (w), 3002 (w), 2955 (w), 2835 (w), 1891 (w), 1623 (w), 1604 (w), 1582 (m), 1488 (w), 1461 (s), 1428 (m), 1336 (w), 1300 (w), 1282 (m), 1237 (s), 1192 (w), 1177 (w), 1167 (w), 1152 (m), 1132 (m), 1114 (m), 1091 (m), 1028 (s), 929 (w), 899 (w), 857 (m), 818 (w), 807 (m), 784 (m), 771 (w), 743 (s), 730 (s), 673 (m), 640 (w), 614 cm<sup>-1</sup> (s).

**HR-MS** (EI): Exact mass calculated for [C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 284.1196, found:  $m/z$  (%) = 284.1219 [M]<sup>+</sup> (100), 269.0940 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (12), 253.1026 [M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (59), 239.0848 [M-OCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (25).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O · 1/6 H<sub>2</sub>O: C: 87.78, H: 5.73; found: C: 87.92, H: 5.65.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[247]</sup>

## 2-Bromo-3-methoxytriptycene (155)



To a solution of 2-methoxytriptycene (11.9 g, 41.7 mmol) in dimethylformamide (350 mL), NBS (7.8 g, 43.9 mmol) was added under argon atmosphere. The mixture was stirred for 40 hours at room temperature. Water was added (600 mL) and the mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 300 mL). The combined organic phase was washed with brine (3 x 200 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by column

chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 20:1) to give the product as a colorless solid (11.3 g, 76%), mp 174-175 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.54 (s, 1H, Ar-H-1), 7.40-7.33 (m, 4H, Ar-H-5/8/13/16), 7.04 (s, 1H, Ar-H-4), 7.04-6.98 (m, 4H, Ar-H-6/7/14/15), 5.37 (s, 1H, bridgehead-H-10), 5.34 (s, 1H, bridgehead-H-9), 3.86 ppm (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

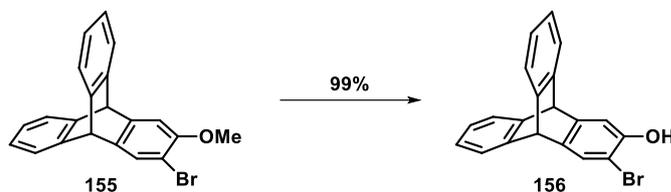
**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 152.7 (Ar-C-3), 146.7 (Ar-C-4a), 145.3/144.9 (Ar-C-8a/10a/11/12), 139.1 (Ar-C-9a), 127.7 (Ar-C-1), 125.2/125.0 (Ar-C-6/7/14/15), 123.8/123.6, (Ar-C-5/8/13/16), 109.5 (Ar-C-4), 105.6 (Ar-C-2), 56.3 (OCH<sub>3</sub>), 52.5 (bridgehead-C-10), 51.2 ppm (bridgehead-C-9).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3075 (s), 3024 (s), 2967 (s), 2941 (s), 2911 (m), 2891 (m), 2850 (m), 2828 (w), 1957 (w), 1918 (w), 1613 (s), 1601 (s), 1574 (w), 1487 (w), 1468 (s), 1439 (s), 1395 (s), 1306 (s), 1271 (s), 1191 (s), 1174 (s), 1157 (s), 1124 (s), 1099 (s), 1035 (s), 960 (s), 937 (s), 917 (m), 878 (s), 862 (s), 846 (s), 830 (s), 799 (m), 781 (m), 755 (s), 745 (s), 735 (s), 687 (m), 666 (w), 625 cm<sup>-1</sup> (s).

**HR-MS** (EI): Exact mass calculated for [C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>BrO]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 362.0301, found:  $m/z$  (%) = 362.0304 [M]<sup>+</sup> (100), 283.1134 [M-Br]<sup>+</sup> (71), 268.0902 [M-Br-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (27), 252.0964 [M-Br-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (52), 239.0863 [M-Br-OCH<sub>3</sub>-CH]<sup>+</sup> (46).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>BrO: C: 69.44, H: 4.16; found: C: 69.19, H: 4.38.

### 3-Bromotriptycen-2-ol (156)



To a solution of 2-bromo-3-methoxytriptycene (11.3 g, 31.1 mmol) in dry dichloromethane (150 mL), BBr<sub>3</sub> (7.1 mL, 73.7 mmol) was added dropwise under argon atmosphere at 0 °C. The cooling source was removed and the mixture was stirred for overnight at room temperature. Water (300 mL) was added, the organic phase separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 x 150 mL). The combined organic phase was washed with brine (100 mL) and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed *in vacuo* to give the product as a colorless solid (10.8 g, 99%), mp 190-191 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 10.01 (s, 1H, OH), 7.51 (s, 1H, Ar-H-1), 7.44-7.37 (m, 4H, Ar-H-5/8/13/16), 7.05 (s, 1H, Ar-H-4), 7.01-6.97 (m, 4H, Ar-H-6/7/14/15), 5.54 (s, 1H, bridgehead-H-9), 5.52 ppm (s, 1H, bridgehead-H-10).

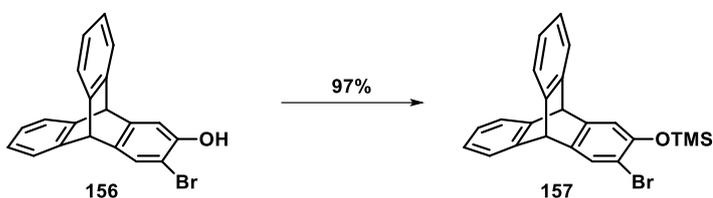
**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 151.0 (Ar-C-2), 146.1 (Ar-C-4a), 145.3/144.9 (Ar-C-8a/10a/11/12), 137.6 (Ar-C-9a), 127.5 (Ar-C-1), 125.0/124.9 (Ar-C-6/7/14/15), 123.6/123.4 (Ar-C-5/8/13/16), 112.6 (Ar-C-4), 104.0 (Ar-C-3), 52.1 (bridgehead-C-9), 51.2 ppm (bridgehead-C-10).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3517 (w), 3484 (w), 3436 (w), 3067 (w), 3040 (w), 3021 (w), 2960 (w), 1729 (w), 1616 (w), 1602 (w), 1581 (m), 1485 (w), 1458 (s), 1336 (s), 1282 (w), 1243 (m), 1200 (s), 1155 (s), 1117 (m), 1099 (m), 1024 (m), 981 (m), 943 (w), 916 (w), 879 (s), 851 (m), 831 (m), 802 (m), 742 (s), 696 (m), 658 (m), 626  $\text{cm}^{-1}$  (s).

**HR-MS** (EI): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BrO}]^+$ :  $m/z$  = 348.0144, found:  $m/z$  (%) = 348.0122  $[\text{M}]^+$  (74), 269.0932  $[\text{M}-\text{Br}]^+$  (100), 239.0886  $[\text{M}-\text{Br}-\text{OH}-\text{CH}]^+$  (36).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BrO} \cdot 1/4 \text{H}_2\text{O}$ : C: 67.91, H: 3.85; found: C: 68.18, H: 3.83.

### ((3-Bromotriptycen-2-yl)oxy)trimethylsilane (157)



To a solution of 3-bromotriptycen-2-ol (10.8 g, 31.1 mmol) in dry toluene (60 mL), HMDS (12.9 mL, 62.1 mmol) was added dropwise under argon atmosphere. The mixture was stirred over night at 70 °C. After cooling to room temperature, volatiles were removed *in vacuo* to give the product as an off-white solid (12.4 mg, 95%), mp 163-166 °C.

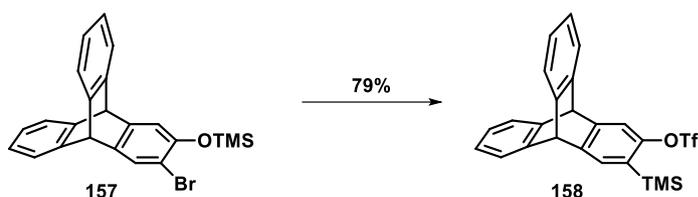
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.50 (s, 1H, Ar-H-4), 7.38-7.34 (m, 4H, Ar-H-5/8/13/16), 7.02-6.98 (m, 4H, Ar-H-6/7/14/15), 6.91 (s, 1H, Ar-H-1), 5.31 (s, 1H, bridgehead-H-10), 5.30 (s, 1H, bridgehead-H-9), 0.26 ppm (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.6 (Ar-C-2), 146.4 (Ar-C-9a), 145.3/145.0 (Ar-C-8a/10a/11/12), 139.8 (Ar-C-4a), 128.1 (Ar-C-4), 125.5/125.4 (Ar-C-6/7/14/15), 123.8/123.7 (Ar-C-5/8/13/16), 116.8 (Ar-C-1), 111.8 (Ar-C-3), 53.9 (bridgehead-C-9), 53.1 (bridgehead-C-10), 0.6 ppm ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3066 (w), 3020 (w), 2958 (w), 1599 (w), 1566 (w), 1485 (w), 1457 (s), 1397 (m), 1308 (m), 1252 (s), 1188 (m), 1155 (m), 1121 (m), 1100 (w), 996 (m), 917 (w), 897 (s), 865 (s), 837 (s), 801 (m), 743 (s), 679 (m), 661 (m), 645 (m), 626  $\text{cm}^{-1}$  (s).

**HR-MS** (EI): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BrOSi}]^+$ :  $m/z$  = 420.0540, found:  $m/z$  (%) = 420.0548  $[\text{M}]^+$  (100), 405.0292  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (35), 341.1389  $[\text{M}-\text{Br}]^+$  (100), 239.0845  $[\text{M}-\text{TMS}-\text{Br}-\text{CH}]^+$  (29).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BrOSi}$ : C: 65.55, H: 5.02; found: C: 65.34, H: 5.32.<sup>[188]</sup>

**3-(Trimethylsilyl)triptycen-2-yl trifluoromethanesulfonate (158)**

To a solution of ((3-bromotriptycen-2-yl)oxy)trimethylsilane (3.06 g, 7.26 mmol) in dry tetrahydrofuran (30 mL), *n*-butyllithium (3.48 mL, 8.71 mmol, 2.5 M in hexane) was added dropwise under argon at -100 °C. The mixture was allowed to warm to -80 °C within 30 minutes. It was cooled to -100 °C and Tf<sub>2</sub>O (1.72 mL, 10.22 mmol) was added slowly. The reaction mixture was stirred for 30 minutes at -100 °C before it was quenched with a saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (40 mL) and allowed to warm up to room temperature. The organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 x 60 mL). The combined organic phase was washed with water (200 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/toluene = 4:1) to give the product as a colorless solid (2.85 g, 79%), mp 158-160 °C.

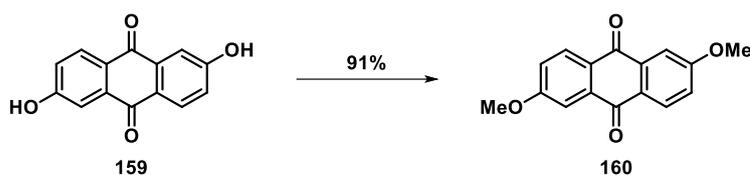
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.47 (s, 1H, Ar-H-4), 7.43-7.39 (m, 4H, Ar-H-5/8/13/16), 7.38 (s, 1H, Ar-H-1), 7.05-7.01 (m, 4H, Ar-H-6/7/14/15), 5.45 (s, 1H, bridgehead-H-10), 5.43 (s, 1H, bridgehead-H-9), 0.30 ppm (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 152.4 (Ar-C-2), 149.3 (Ar-C-9a), 144.8/144.7 (Ar-C-8a/10a/11/12), 144.4 (Ar-C-4a), 130.5 (Ar-C-4), 128.6 (Ar-C-3), 125.8/125.7 (Ar-C-6/7/14/15), 124.1/123.9 (Ar-C-5/8/13/16), 120.2 (OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 115.4 (Ar-C-1), 54.0 (bridgehead-C-9), 53.7 (bridgehead-C-10), -0.7 ppm (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3068 (w), 2961 (w), 1612 (w), 1598 (w), 1567 (w), 1459 (m), 1415 (w), 1389 (s), 1294 (w), 1252 (m), 1207 (s), 1138 (s), 1116 (m), 975 (s), 897 (s), 875 (m), 840 (s), 803 (w), 783 (w), 756 (s), 746 (s), 663 (s), 636 (s), 627 cm<sup>-1</sup> (s).

**HR-MS** (FAB): Exact mass calculated for [C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SSi]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 474.0927, found:  $m/z$  (%) = 474.0961 [M]<sup>+</sup> (100), 459.0737 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (33), 325.2 [M-OTf]<sup>+</sup> (65), 252.2 [M-OTf-TMS]<sup>+</sup> (65).

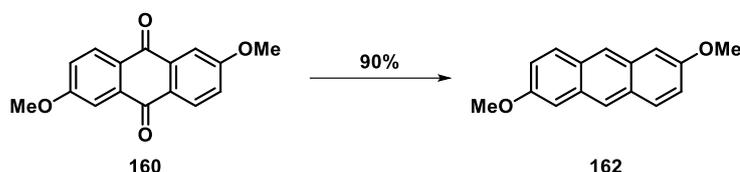
**EA**: Anal. calcd for C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SSi: C: 60.74, H: 4.46; found: C: 60.65, H: 4.66.<sup>[188]</sup>

**2,6-Dimethoxyanthraquinone (160)**

A suspension of anthraflavic acid (1.00 g, 4.16 mmol) and potassium carbonate (3.34 g, 24.14 mmol) in dimethylformamide (25 mL) was stirred for one hour at 80 °C. Methyl iodine (1.5 mL, 24.14 mmol) was added dropwise at room temperature to the purple suspension. The reaction mixture was stirred at 80 °C in a closed vial for 24 hours. After cooling down to room temperature trimethylamine (3 mL) was added and it was stirred for another hour. The mixture was poured into water (50 mL) and the precipitate was filtrated. After washing with water (2 x 10 mL) and methanol (2 x 10 mL), the product was obtained as a yellow solid (1.01 g, 91%), mp 255 °C (lit. 257 °C).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.24 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.73 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 2H), 7.24 (dd,  $J$  = 8.7, 2.7 Hz, 2H), 3.98 ppm (s, 6H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[177]</sup>

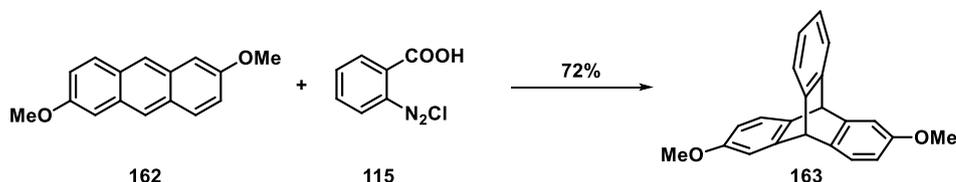
**2,6-Dimethoxyanthracene (162)**

Zinc powder (1.46 g, 22.3 mmol) in water (2 mL) was activated with a tip of a spatula of copper sulfate and added to a solution of 2,6-dimethoxyanthraquinone (0.99g, 3.69 mmol) in an aqueous solution of sodium hydroxide (10%, 20 mL) and toluene (5 mL). The reaction mixture was stirred under reflux at 140 °C for 40 h. After cooling to room temperature, excess zinc was dissolved using concentrated hydrochloric acid and the reaction mixture was extracted with dichloromethane (5 x 40 mL). The combined organic phases were washed with brine (50 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvents were removed under reduced pressure. A mixture of the desired product and the corresponding anthrone was obtained (1:2). The mixture was added portionwise to a solution of LiAlH<sub>4</sub> (0.50 g, 2.00 mmol) in diethyl ether (50 mL) at 0 °C under argon atmosphere. After stirring the mixture for 1.5 hours at 0 °C it was poured on ice cold 2 N hydrochloric acid solution. It was extracted with dichloromethane (6 x 50 mL). The combined organic phases were washed with aqueous potassium carbonate solution (5 %, 50 mL), water (50 mL) and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After removal of the solvents under reduced pressure, the product was obtained as a yellow solid (0.79 g, 90%), mp 170 °C (lit. 168-172 °C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.20 (s, 2H), 7.84 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 7.18 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 2H), 7.15 (dd,  $J$  = 9.0, 2.5 Hz, 2H), 3.96 ppm (s, 6H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[177a]</sup>

### 2,6-Dimethoxytryptcene (163)

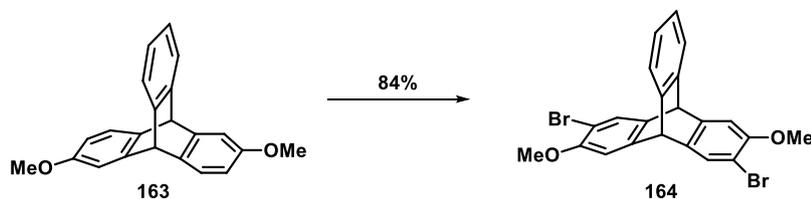


A mixture of 2,6-dimethoxyanthracene (0.79 g, 3.34 mmol) and freshly synthesized diazonium salt (6.28 g, 25.67 mmol) derived from anthranilic acid were refluxed in dichloroethane (67 mL) and propylene oxide (2 mL) for 2.5 hours. The solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 100:1) to give the product as an off-white solid (0.76 mg, 72%), mp 165 °C (lit.: 168-172 °C).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.35 (dd,  $J$  = 5.3, 3.2 Hz, 2H), 7.26 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.98 (dd,  $J$  = 5.4, 3.1 Hz, 2H), 6.48 (dd,  $J$  = 8.1, 2.5 Hz, 2H), 5.29 (s, 6H), 3.73 ppm (s, 2H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[178]</sup>

### 2,6-Dibromo-3,7-dimethoxytryptcene (164)



2,6-Dimethoxytryptcene (598 mg, 1.90 mmol) was dissolved in dimethylformamide (15 mL) under argon atmosphere. After addition of NBS (900 mg, 5.06 mmol), the mixture was stirred for 18 hours at room temperature. Water was added (60 mL) and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 60 mL). The combined organic phase was washed with brine (60 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 20:1) to give the product as a colorless solid (760 mg, 84%), mp 263-265 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.53 (s, 2H, H-4/8), 7.36 (dd,  $J$  = 5.3, 3.2 Hz, 2H, H-14/15), 7.01 (m, 4H; H-1/6/13/16), 5.28 (s, 2H, bridgehead-H), 3.86 ppm (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

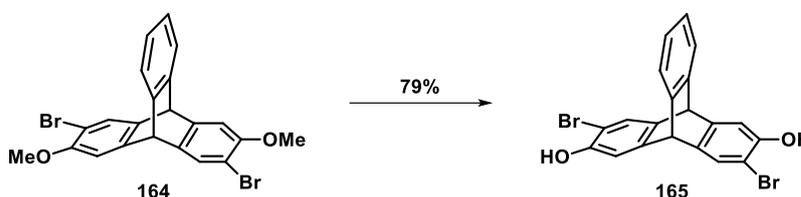
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.6 (s, C-OMe), 146.3 (s, C-4a/8a), 144.7 (s, C-11/12), 138.6 (s, C-9a/10a), 128.4 (s, C-4/8), 125.7 (s, C-14/15), 123.7 (s, C-14/15), 108.9 (s, C-13/16), 107.2 (s, C-Br), 56.6 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 53.1 ppm (s, bridgehead-C).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1735 (w), 1611 (w), 1599 (m), 1464 (s), 1438 (s), 1391 (s), 1303 (m), 1268 (vs), 1248 (m), 1191 (w), 1175 (w), 1148 (m), 1124 (m), 1109 (w), 1040 (vs), 956 (w), 881 (m), 861 (m), 748 (s), 691 (m), 634  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**HR-MS** (EI): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2]^+$ :  $m/z$  = 471.9491 found:  $m/z$  (%) =  $[\text{M}]^+$  (100), 392.0252  $[\text{M}-\text{Br}]^+$  (15), 362.0136  $[\text{M}-\text{Br}-\text{OMe}]^+$  (26), 312.1150  $[\text{M}-2\text{Br}]^+$  (57).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ : C: 55.96, H: 3.42; found: C: 56.03, H: 3.69.

### 2,6-Dibromo-3,7-dihydroxytriptycene (165)



2,6-Dibromo-3,7-dimethoxytriptycene (665 mg, 1.41 mmol) was dissolved in dry dichloromethane (20 mL) under argon.  $\text{BBr}_3$  (0.6 mL, 6.35 mmol) was added dropwise at 0 °C and the mixture was stirred at room temperature overnight. Afterwards, water (50 mL) was added, the organic phase separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). The combined organic phases were washed with brine (50 mL) and dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The solvent was removed *in vacuo* to give the product as a colorless solid (481 mg, 77%), mp 160-163 °C.

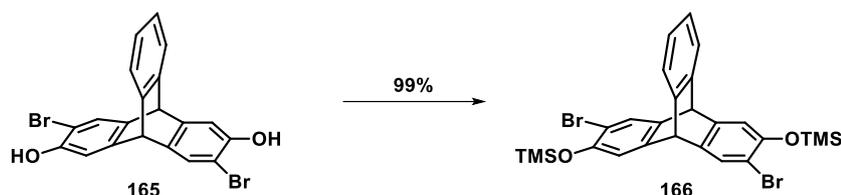
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.43 (s, 2H, H-4/8), 7.34 (dd,  $J$  = 5.2, 3.3 Hz, 2H, H-14/15), 7.06 (s, 2H, H-1/6), 7.02 (dd,  $J$  = 5.3, 3.2 Hz, 2H, H-13/16), 5.32 (br, 2H, OH), 5.23 ppm (s, 2H, bridgehead-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.9 (s, C-OMe), 146.7 (s, C-4a/8a), 144.4 (s, C-11/12), 138.4 (s, C-9a/10a), 126.9 (s, C-4/8), 125.8 (s, C-13/16), 123.8 (s, C-14/15), 112.4 (s, C-1/6), 105.6 (s, C-Br), 52.6 ppm (s, bridgehead-C).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3497 (w), 1615 (w), 1578 (m), 1458 (vs), 1425 (w), 1409 (m), 1332 (s), 1276 (m), 1242 (m), 1201 (s), 1178 (s), 1158 (m), 1146 (m), 1117 (s), 1091 (w), 977 (m), 877 (m), 746 (s), 734 (m), 697 (m), 632 (m), 604  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**HR-MS** (EI): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2]^+$ :  $m/z$  = 443.9178 found:  $m/z$  (%) = 443.9189  $[\text{M}]^+$  (59), 363.0027  $[\text{M}-\text{Br}]^+$  (18), 284.0836  $[\text{M}-2\text{Br}]^+$  (100).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ : C: 53.01, H: 2.89; found: C: 53.25, H: 2.98.

**((3,7-Bromotriptycen-2,6-diyl)bis(oxy)bis(trimethylsilane) (166)**

2,6-Dibromo-3,7-dihydroxytryptcene (426 mg, 0.96 mmol) was suspended in dry toluene (15 mL) under argon atmosphere. After dropwise addition of HMDS (1.0 mL, 0.96 mmol), the mixture was stirred for 24 hours at 70 °C. Subsequently, remaining HMDS as well as side-products were removed *in vacuo* to give the product as an off-white solid (559 mg, 99%), mp 210 °C.

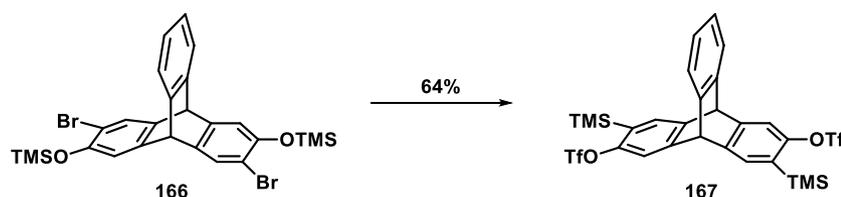
**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.48 (s, 1H, H-4/9), 7.29-7.25 (m, 4H, H-14/15), 7.01 (dd,  $J$  = 5.3, 3.1 Hz, 2H, H-13/16), 6.81 (s, 2H, H-1), 5.31 (s, 2H, bridgehead-H), 5.19 (s, 1H, bridgehead-H), 0.27 ppm (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149.8 (s, C-OH), 145.8 (s, C-4a/8a), 144.8 (s, C-11/12), 139.3 (s, C-9a/10a), 128.2 (s, C-4/8), 125.6 (s, C-13/16), 123.7 (s, C-14/15), 116.7 (s, C-1/6), 110.9 (s, C-Br), 52.7 (s, bridgehead-C), 0.64 ppm (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1613 (w), 1597 (w), 1562 (w), 1484 (w), 1458 (s), 1391 (m), 1309 (m), 1299 (m), 1252 (s), 1183 (w), 1148 (w), 1124 (m), 989 (m), 916 (m), 897 (s), 840 (vs), 779 (w), 750 (s), 662 (m), 634 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (EI): Exact mass calculated for [C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 587.9968 found:  $m/z$  (%) = 587.9960 [M]<sup>+</sup> (100), 509.0810 [M-Br]<sup>+</sup> (14) 428.1629 [M-2Br]<sup>+</sup> (75).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: C: 53.07, H: 4.80; found: C: 52.79, H: 4.92.

**3,7-(Trimethylsilyl)tryptcene-2,6-diyl bistrifluoromethanesulfonate (167)**

((3,7-Bromotriptycen-2,6-diyl)bis(oxy)bis(trimethylsilane) (528 mg, 0.90 mmol) was dissolved in dry tetrahydrofuran (10 mL) under argon and stirred at -100 °C. After dropwise addition of *n*-butyllithium (0.86 mL, 2.5 M, 2.15 mmol), the mixture was allowed to warm to -80 °C over 30 minutes. Afterwards, the mixture was cooled to -100 °C again and Tf<sub>2</sub>O (0.45 mL, 2.69 mmol) was added slowly. The reaction mixture was stirred for further 30 minutes at -100 °C before it was quenched with a saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (10 mL) and warmed to room temperature. The organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 x 30 mL). The combined organic phase was washed with water (60 mL), dried over anhydrous

MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 20:1) to give the product as a colorless solid (389 mg, 64%), mp 226 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.50 (s, 2H, H-4), 7.43 (dd, *J* = 5.0, 3.3 Hz, 2H, H-13/16), 7.40 (s, 2H, H-1), 7.06 (dd, *J* = 5.3, 3.1 Hz, 1H, H-14/15z), 5.47 (s, 1H, bridgehead-H), 0.31 ppm (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 152.5 (s, C-OTf), 148.6 (s, C-4a/8a), 143.8 (s, C-11/12), 143.5 (s, C-9a/10a), 130.9 (s, C-4), 129.2 (s, C-TMS), 126.1 (s, C-13/16), 124.3 (s, C-14/15), 117.5 (s, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 115.6 (s, C-1), 53.33 (s, bridgehead-C), -0.7 ppm (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

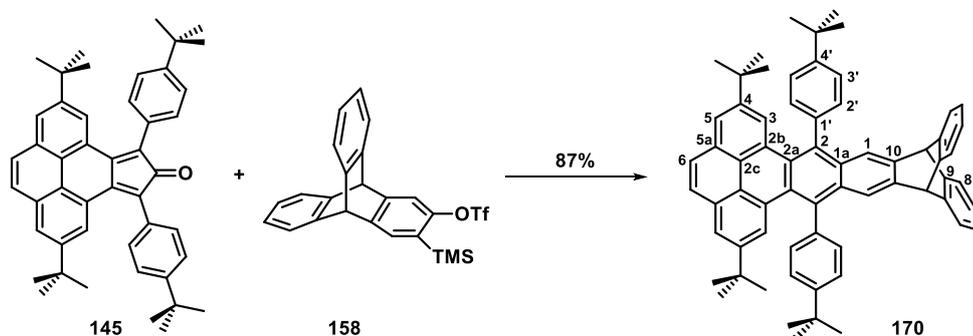
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1458 (w), 1417 (m), 1376 (w), 1250 (m), 1207 (s), 1138 (s), 1115 (m), 977 (s), 916 (w), 901 (m), 889 (m), 840 (vs), 812 (s), 750 (m), 669 (w), 606 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for [C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 694.0770, found: *m/z* (%) = 712.1103 [M+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: C: 48.40, H: 4.06; found: C: 48.33, H: 4.44.

### 2.4.3 Triptycene Annulated Dibenzocoronene and Precursors

#### 11*H*,16*H*-2,7-Di-*tert*-butyl-9,18-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-11,16-[1,2]benzenedibenzo-*[de,yz]*hexacene (170)



In a screw-capped vial a suspension of 2,7-di-*tert*-butyl-9,11-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-10*H*-cyclopenta[*e*]pyren-10-one (30 mg, 0.05 mmol), 3-(trimethylsilyl)triptycen-2-yl trifluoromethanesulfonate (36 mg, 0.06 mmol) and CsF (17 mg, 0.11 mmol) in dry acetonitrile (2 mL) and dry dichloromethane (1 mL) was stirred for 24 hours at 90 °C under argon atmosphere. The yellow solution was cooled to room temperature and purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 10:1) to give the product as an off-white solid (36 mg, 87%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.04 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, H-3), 7.87 (s, 2H, H-1), 7.80 (s, 2H, H-6), 7.78 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, H-5), 7.56 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, H-3'), 7.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, H-2'), 7.43

(dd,  $J = 5.3, 3.2$  Hz, 4H, H-8), 7.02 (dd,  $J = 5.4, 3.1$  Hz, 4H, H-7), 5.49 (s, 2H, bridgehead-H), 1.47 (s, 18H, <sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.09 ppm (s, 18H, <sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 150.0$  (C-4'), 147.1 (C-4), 144.8 (C-9), 141.7 (C-10), 139.8 (C-1'), 135.7 (C-2), 132.3 (C-2'), 130.6 (C-1a), 130.3 (C-5a), 130.1 (C-2a), 129.8 (C-2b), 127.4 (C-3), 127.0 (C-6), 126.4 (C-3'), 125.6 (C-7), 124.0 (C-8), 123.8 (C-2c), 121.9 (C-5), 120.6 (C-1), 53.8 (bridgehead-C), 34.9 (<sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.9 (<sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 (<sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 ppm (<sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

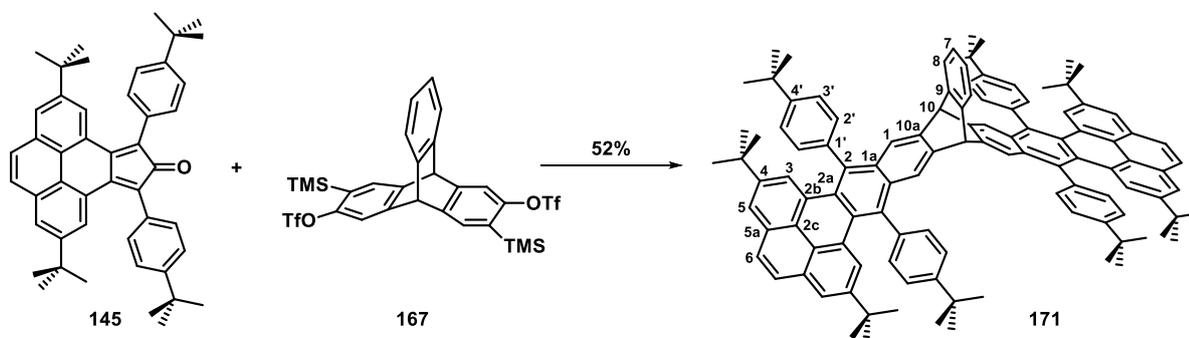
UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 382 (sh, 11891), 364 (sh, 25351), 340 (55880), 329 (sh, 44749), 289 (42489), 272 (45192), 264 (45223), 241 nm (64008).

FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2959$  (m), 2932 (m), 2906 (m), 2867 (m), 1487 (m), 1460 (s), 1440 (m), 1427 (m), 1395 (m), 1362 (m), 1264 (m), 1236 (s), 1217 (s), 1177 (m), 1164 (m), 1156 (m), 1140 (m), 1113 (m), 1024 (m), 940 (m), 893 (m), 881 (s), 850 (m), 834 (s), 801 (m), 748 (vs), 730 (s), 693 n(m), 640 (m), 628 (m), 618 (m), 606 cm<sup>-1</sup> (m).

HR-MS (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>66</sub>H<sub>62</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z = 854.4846$ , found:  $m/z$  (%) = 854.4840 [M]<sup>+</sup> (100).

EA: Anal. calcd for C<sub>66</sub>H<sub>62</sub> · 1/3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C: 90.18, H: 7.15; found: C: 90.31, H: 7.19.

### 2,7,15,20-tetra-*tert*-butyl-9,13,22,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-17,18-dimethyl-11,24-dihydro-11,24-[1,2]benzenodibenzo[*pq,uv*]phenathreno[4,5-*abc*]octacene (171)



In a closed screw capped vial 3,7-(trimethylsilyl)tritypcen-2,6-diyl bistrifluoromethanesulfonate (77 mg, 0.11 mmol), 2,7-di-*tert*-butyl-9,11-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-10*H*-cyclopenta[*e*]pyren-10-one (199 mg, 0.32 mmol) and CsF (66 mg, 0.44 mmol) in dry tetrahydrofuran (6 mL) was stirred for 18 hours at 75 °C under argon atmosphere. The reaction mixture was quenched with water (60 mL) and dichloromethane was added (40 mL). The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 x 40 mL). The combined organic phase was washed with water (60 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. After 30 minutes at 160 °C at a Kugelrohr oven under reduced pressure the solid was

purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 6:1) to give the product as an off-white solid (84 mg, 52%), mp > 400 °C.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.01 (s, 4H, H-3), 7.92 (s, 4H, H-1), 7.80 (s, 4H, H-6), 7.78 (s, 4H, H-5) 7.60 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, H-2'), 7.57 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, H-2'), 7.51-7.46 (m, 8H, H-3'), 7.45 (d, *J* = 3.3 Hz, 2H, H-8), 7.05 (dd, *J* = 4.7, 2.9 Hz, 2H, H-7), 5.59 (s, 2H, H-10), 1.48 (s, 36H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.09 ppm (s, 36H, Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

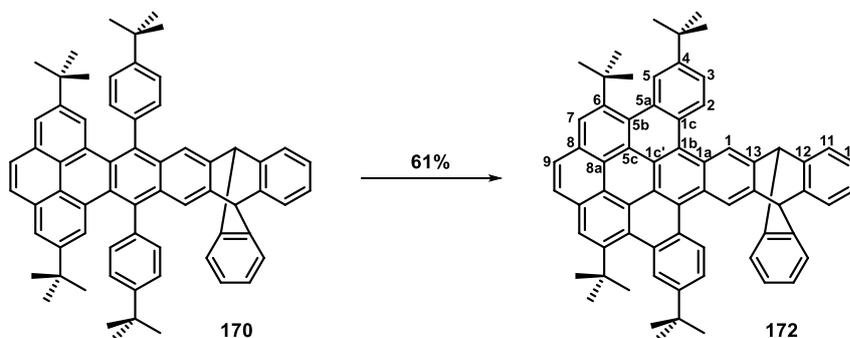
<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.0 (C-4'), 147.1 (C-4), 144.5 (C-9), 141.3 (C-10a), 139.8 (C-1'), 135.7 (C-2), 132.5 (C-3'), 132.3 (C-3'), 130.9 (C-1a), 130.3 5a, 130.1 (C-2b), 129.8 (C-2a), 127.4 (C-3), 126.9 (C-6), 126.4 (C-2'), 126.4 (C-2'), 125.8 (C-7), 124.0 (C-2c), 123.8 (C-8), 121.9 (C-5), 120.8 (C-1), 53.4 (bridgehead-C), 34.9 (<sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.9 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 (<sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 ppm (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (s), 2903 (w), 2864 (w), 1609 (w), 1508 (m), 1462 (s), 1441 (w), 1394 (m), 1364 (m), 1348 (w), 1265 (m), 1219 (m), 1205 (w), 1144 (w), 1115 (w), 1018 (w), 897 (w), 881 (vs), 835 (vs), 797 (w), 750 (m), 729 (s), 692 (w), 629 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>112</sub>H<sub>100</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 1454.8608, found: *m/z* (%) = 1454.8602 [M]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>112</sub>H<sub>100</sub> · 1/3 CHCl<sub>3</sub>: C: 90.20, H: 7.43; found: C: 90.08, H: 7.71.

### 6*H*,11*H*-2,15,17,22-Tetra-*tert*-butyl-6,11-[1,2]benzenoanthra[2,3-*d*]dibenzo[*a,g*]coronene (172)



To a solution of 11*H*,16*H*-2,7-di-*tert*-butyl-9,18-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-11,16-[1,2]benzenedi-benzo[*de,yz*]hexacene (140 mg, 0.16 mmol) in dichloromethane (60 mL) MeSO<sub>3</sub>H (8 mL) was added dropwise at 0 °C. Subsequently DDQ (89 mg, 0.39 mmol) was added in one portion. The reaction mixture was quenched after stirring for 15 minutes at 0 °C with a saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (70 mL). The solution was stirred vigorously for another five minutes. The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 50 mL). The combined organic phase was washed with water (50 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was purified by column

chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 10:1) to give the product as a yellow solid (85 mg, 61%), mp > 400 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.31 (s, 2H, H-1), 8.98 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-2), 8.80 (s, 2H, H-7), 8.59 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, H-5), 8.36 (s, 1H, H-9), 7.74 (dd, *J* = 8.7 Hz, 2.0 Hz, 2H, H-3), 7.52 (br, 4H, H-10), 7.05 (br, 4H, H-9), 5.78 (s, 1H, bridgehead-H), 1.81 (s, 18H, <sup>Py</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.54 ppm (s, 18H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 145.3 (C-4), 145.2 (C-6), 145.2 (C-11), 142.3 (C-12), 131.4 (s, C-1c), 129.3 (C-5), 128.9 (C-7b), 128.5 (C-7), 128.4 (C-2), 127.4 (C-5a), 127.3 (C-5b), 127.0 (C-1a), 126.7 (C-8), 125.7 (C-9), 125.4 (C-1b), 124.2 (C-3), 124.1 (C-1c\*/5c), 124.0 (C-10), 123.3 (C-1), 122.1 (C-1c\*/5c), 121.2 (-C7a), 54.5 (bridgehead-C), 38.9 (s, <sup>Py</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.4 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (<sup>Py</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 ppm (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 428 (17740), 405 (19694), 371 (87296), 358 (sh, 60002), 299 (41104), 288 (sh, 34913), 243 (sh, 66185) 239 nm (71783).

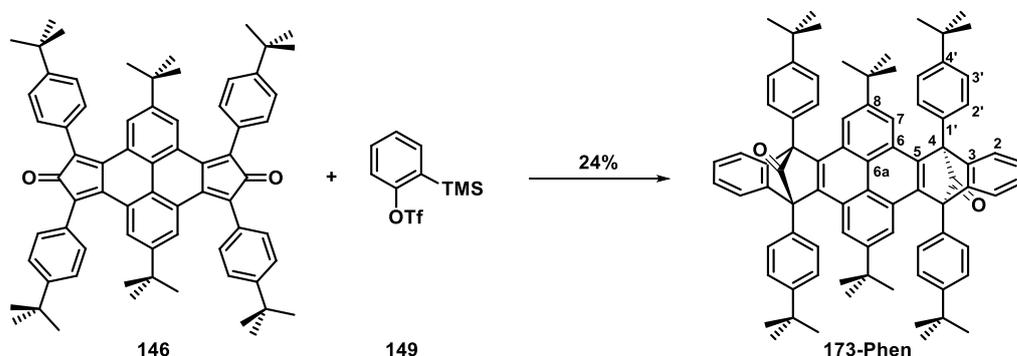
FT-IR (ATR): ν̄ = 2959 (m), 2906 (m), 2867 (w), 1478 (m), 1460 (s), 1440 (m), 1411 (w), 1397 (m), 1360 (m), 1309 (w), 1291 (m), 1250 (m), 1228 (m), 1217 (m), 1199 (m), 1187 (m), 1172 (m), 1156 (w), 1113 (m), 1077 (w), 1026 (m), 932 (w), 907 (m), 897 (s), 861 (m), 842 (w), 828 (s), 805 (m), 757 (s), 748 (vs), 683 (m), 626 cm<sup>-1</sup> (s).

HR-MS (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>66</sub>H<sub>58</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 850.4533, found: *m/z* (%) = 850.4520 [M]<sup>+</sup> (100).

EA: Anal. calcd for C<sub>66</sub>H<sub>58</sub> · 1/3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C: 90.59, H: 6.72; found: C: 90.70, H: 6.77.

#### 2.4.4 Hexabenzoovalene Synthesis

##### 2,11-di-*tert*-butyl-4,9,13,18-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-4,9,13,18-tetrahydro-4,9:13,18-dimethanodibenzo[*hi,uv*]hexacene-19,20-dione (173-Phen)



A suspension of 2,8-di-*tert*-butyl-4,6,10,12-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)dicyclopenta[*e,l*]pyrene-5,11-dione (0.72 g, 0.76 mmol), 2-(trimethylsilyl)phenyl trifluoromethanesulfonate (6.82 g, 2.29 mmol) and CsF (0.70 g, 4.58 mmol) in dry acetonitrile (9 mL) and dry dichloromethane

(4.5 mL) was stirred for 17 hours at 80 °C under argon atmosphere. The solid was filtrated off and washed with methanol (3 x 7 mL). The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 10:1) to give the product as a colorless solid (191 mg, 24%), decarbonylation > 150 °C.

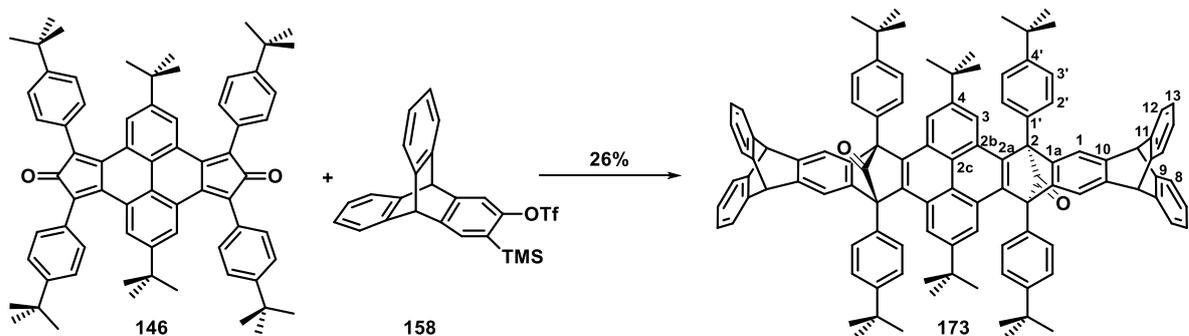
**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.25 (bs, 4H, H-2'/3'), 8.17-7.13 (m, 4H, H-2), 7.92 (s, 4H, H-7), 7.64 (bs, 4H, H-2'/3'), 7.40 (bs, 4H, H-2'/3'), 7.34 (bs, 4H, H-2'/3'), 7.23-7.18 (m, 4H, H-1), 1.38 (s, 36H, <sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 ppm (s, 18H, <sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 195.1 (CO), 150.4 (C-4'), 147.1 (C-8), 145.1 (C-3), 142.9 (C-5), 132.2 (C-1'/2'/3'), 130.3 (C-1'/2'/3'), 127.1 (C-1'/2'/3'), 126.1 (C-1), 125.9, 125.4 (C-6a), 123.8 (C-2), 121.9 (C-6), 120.8 (C-7), 66.1 (C-4), 34.9 (<sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (<sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (<sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.2 ppm (<sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (vs), 2904 (m), 2867 (m), 1794 (vs), 1752 (m), 1741 (m), 1605 (m), 1517 (m), 1456 (s), 1395 (m), 1364 (s), 1270 (m), 1228 (w), 1217 (w), 1203 (m), 1154 (w), 1126 (w), 1105 (w), 1095 (w), 1026 (w), 962 (w), 940 (m), 922 (m), 877 (s), 842 (w), 818 (m), 752 (vs), 734 (m), 717 (m), 697 (w), 673 (m), 648 (w), 640 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>82</sub>H<sub>82</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 1098.7663, found:  $m/z$  (%) = 1043.645 [M-2CO]<sup>+</sup> (100).

**6H,11H,19H,24H-2,15-Di-*tert*-butyl-4,13,17,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-4,13,17,26-tetrahydro-4,13:17,26-dimethano-bis([1,2]benzeno)dibenzo[*ghi,lm*]decacene (173)**



A suspension of 2,8-di-*tert*-butyl-4,6,10,12-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)dicyclopenta[*e,l*]pyrene-5,11-dione (0.1 g, 0.11 mmol), 3-(trimethylsilyl)tritypcen-2-yl trifluoromethanesulfonate (200 mg, 0.43 mmol) and CsF (126 mg, 0.84 mmol) in dry acetonitrile (4 mL) and dry dichloromethane (2 mL) was stirred for 24 hours at room temperature under argon atmosphere. The solid was filtrated off and washed with methanol (3 x 5 mL). The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 20:1) to give the product as a colorless solid (41 mg, 26%), decarbonylation > 150 °C.

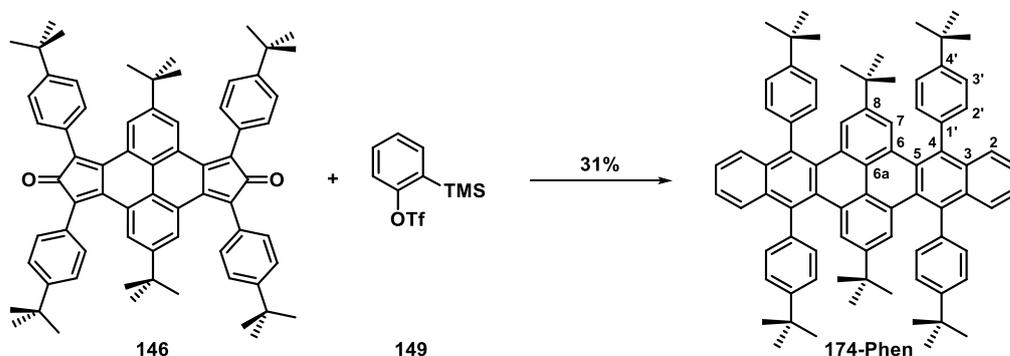
**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.19 (bs, 4H, H-2'/3'), 8.14 (s, 4H, H-1), 7.83 (s, 4H, H-3), 7.63 (bs, 4H, H-2'/3'), 7.46 (dd,  $J$  = 5.2, 3.2 Hz, 4H, H-8/12), 7.33 (bs, 4H, H-2'/3'), 7.21 (dd,  $J$  = 5.3, 3.2 Hz, 4H, H-8/12), 7.04 (dd,  $J$  = 5.5, 2.9 Hz, 4H, H-7/13), 6.81 (dd,  $J$  = 5.6, 3.0 Hz, 4H, H-7/13), 5.44 (s, 4H, bridgehead-H), 1.38 (s, 36H, <sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.9 ppm (s, 18H, <sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 194.0 (CO), 150.2 (C-4'), 146.7 (C-4), 145.3 (C-9/11), 145.1 (C-9/11), 143.4 (C-10), 142.8 (C-1'), 142.3 (C-2a), 132.3 (C-2'/3'), 130.5 (C-1a), 127.1 (C-2'/3'), 125.9 (C-2b), 125.8 (C-2'/3'), 125.5 (C-7/13), 125.2 (C-2'/3'), 125.1 (C-7/13), 123.9 (C-8/12), 123.7 (C-8/12), 121.9 (C-2c), 120.7 (C-3), 119.7 (C-1), 66.1 (C-2), 54.4 (bridgehead-C), 34.4 (<sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (<sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (<sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.2 ppm (<sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955 (m), 2926 (w), 2905 (w), 2864 (w), 1807 (m), 1605 (w), 1516 (w), 1458 (m), 1447 (m), 1393 (w), 1362 (w), 1315 (w), 1300 (w), 1269 (w), 1256 (w), 1223 (w), 1198 (w), 1165 (w), 1153 (w), 1126 (w), 1113 (m), 1080 (w), 1070 (w), 1036 (w), 1022 (m), 964 (w), 935 (w), 912 (w), 901 (w), 876 (m), 831 (w), 816 (m), 800 (m), 768 (w), 737 (vs), 712 (w), 681 (w), 644 (w), 627 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>108</sub>H<sub>98</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 1451.7600, found:  $m/z$  (%) = 1395.7880 (100) [M-2CO]<sup>+</sup>.

### 2,11-Di-*tert*-butyl-4,9,13,18-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)dibenzo[*hi,uv*]hexacene (174-Phen)



A suspension of 2,8-di-*tert*-butyl-4,6,10,12-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)dicyclopenta[*e,l*]pyrene-5,11-dione (1.15 g, 1.21 mmol), 2-(trimethylsilyl)phenyl trifluoromethanesulfonate (1.08 g, 3.64 mmol) and CsF (1.10 mg, 7.28 mmol) in dry acetonitrile (60 mL) and dry dichloromethane (40 mL) was stirred for 17 hours at 80 °C under argon atmosphere. The reaction was quenched with water (100 mL) and dichloromethane was added (200 mL). The organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 200 mL). The combined organic phase was washed with brine (2 x 100 mL), water (100 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvents were removed under reduced pressure. The dark yellow solid was heated at 200 °C on a Kugelrohr

oven for 30 minutes. The residue was washed with light petroleum ether (3 x 5 mL) to give the product as a pale yellow (394 mg, 31%), decomposition > 380 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.87-7.82 (m, 4H, H-2), 7.72 (s, 4H, H-7), 7.53 (d, *J* = 8.2, 8H, H-3'), 7.46 (d, *J* = 8.2, 8H, H-2'), 7.42-7.38 (m, 4H, H-1), 1.40 (s, 36H, <sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.66 ppm (s, 18H, <sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

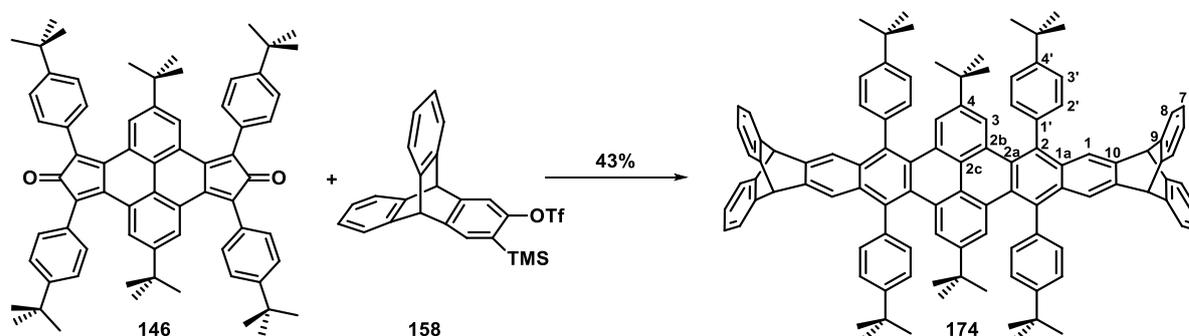
**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.8 (C-4'), 145.5 (C-8), 139.5 (C-4), 135.7 (C-1'), 132.3 (C-3), 131.9 (C-2'), 129.7 (C-5/6a), 128.7 (C-5/6a), 127.0 (C-2), 126.9 (C-7), 126.2 (C-3'), 125.7 (C-6), 125.3 (C-1), 34.8 (<sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.6 (<sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 (<sup>Phenyl</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.3 ppm (<sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2953 (s), 2902 (m), 2867 (w), 1601 (w), 1507 (m), 1474 (m), 1460 (m), 1395 (m), 1362 (s), 1266 (m), 1201 (w), 1132 (w), 1105 (w), 1024 (w), 1001 (w), 889 (w), 826 (s), 765 (vs), 683 (m), 610 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>80</sub>H<sub>82</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 1042.6417, found: *m/z* (%) = 1042.6450 [M]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>80</sub>H<sub>82</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O: C: 91.29, H: 7.95; found: C: 91.23, H: 8.25

**6H,11H,19H,24H-2,15-Di-*tert*-butyl-4,13,17,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-6,11:19,24-bis([1,2]benzeno)dibenzo[*g*<sub>1</sub>*h*<sub>1</sub>,*l*<sub>m</sub>]decacene (174)**



In a screw-capped vial a suspension of 2,8-di-*tert*-butyl-4,6,10,12-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)dicyclopenta[*e,l*]pyrene-5,11-dione (110 mg, 0.12 mmol), 3-(trimethylsilyl)tritypcen-2-yl trifluoromethanesulfonate (121 mg, 0.26 mmol) and CsF (150 mg, 1.04 mmol) in dry tetrahydrofuran (6 mL) was stirred for 18 hours at 75 °C under argon atmosphere. The reaction mixture was quenched with water (20 mL) and dichloromethane was added (40 mL). The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 60 mL). The combined organic phase was washed with water (100 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. After 30 minutes at 160 °C at a Kugelrohr oven under reduced pressure the solid was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 4:1) to give the product as an off-white solid (68 mg, 43%), mp > 400 °C.

**$^1\text{H NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.80 (s, 4H, H-1), 7.57-7.49 (m, 12H, H-3/H-3'), 7.44-7.36 (m, 16H, H-8/H-2'), 7.00 (dd,  $J$  = 5.3, 3.0 Hz, 8H, H-7), 5.45 (s, 4H, bridgehead-H), 1.42 (s, 36H,  $^{\text{Phenyl}}\text{Ar-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.61 ppm (s, 18H,  $^{\text{Pyr}}\text{Ar-C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.6 (C-4'), 145.3 (C-4), 144.9 (C-9), 141.2 (C-10), 139.6 (C-1'), 135.2 (C-2), 132.0 (C-2'), 130.6 (C-1a), 129.8 (C-2b), 128.7 (C-2a), 126.5 (C-3), 126.2 (C-3'), 125.5 (C-7), 125.3 (C-2c), 123.9 (C-8), 120.6 (C-1), 53.8 (bridgehead-C), 34.8 ( $^{\text{Pyr}}\text{Ar-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.6 ( $^{\text{Phenyl}}\text{Ar-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.7 ( $^{\text{Pyr}}\text{Ar-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 ppm ( $^{\text{Phenyl}}\text{Ar-C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 366 (sh, 36734), 342 (sh, 72667), 332 (80056), 323 (sh, 68340), 293 (66228), 278 (sh, 55003), 239 nm (49530).

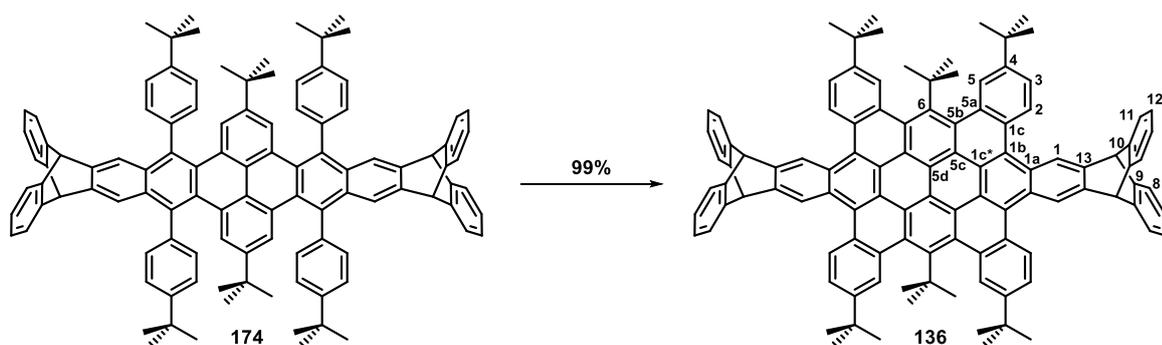
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (s), 2930 (m), 2904 (m), 2867 (m), 1478 (m), 1460 (vs), 1431 (m), 1397 (m), 1364 (s), 1264 (s), 1240 (m), 1217 (m), 1201 (m), 1185 (m), 1170 (m), 1113 (s), 1056 (m), 1024 (s), 932 (m), 905 (m), 889 (m), 863 (m), 832 (vs), 801 (s), 787 (m), 775 (m), 742 (vs), 626  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{108}\text{H}_{98}]^+$ :  $m/z$  = 1394.7663, found:  $m/z$  (%) = 1394.7620  $[\text{M}]^+$  (100).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{108}\text{H}_{98} \cdot 2 \text{CHCl}_3$ : C: 80.82, H: 6.17; found: C: 80.98, H: 6.12

#### 2.4.5 Hexabenzovalene Derivatives

##### 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,17,19,32,34-Hexa-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)-[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (136)



To a solution of 6*H*,11*H*,19*H*,24*H*-2,15-di-*tert*-butyl-4,13,17,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-6,11:19,24-bis([1,2]benzeno)dibenzo[*g,h,l,m*]decacene (400 mg, 0.29 mmol) in dry dichloromethane (175 mL)  $\text{FeCl}_3$  (1.12 g, 6.9 mmol) was added under argon atmosphere. Subsequently DDQ (391 mg, 1.72 mmol) was added in one portion. The reaction mixture was quenched after stirring for three hours at room temperature with a saturated aqueous solution of  $\text{NaHCO}_3$  (200 mL). The solution was stirred vigorously for another five minutes. The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 100 mL). The combined organic phase was washed with water (100 mL), dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the solvent was evaporated

under reduced pressure. The residue was suspended in methanol and the crude product filtered off. Washing with methanol (3 x 3 mL) gave the product as a red solid (397 mg, 99%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, NEt<sub>3</sub> stabilized): δ = 9.44 (s, 4H, H-1), 9.05 (d, *J* = 2.0 Hz, 4H, H-5), 9.01 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H-2), 7.90 (dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, 4H, H-3), 7.79 (dd, *J* = 5.3, 3.2 Hz, 4H, H-8), 7.34 (dd, *J* = 5.4, 3.2 Hz, 4H, H-11), 7.30 (dd, *J* = 5.4, 3.1 Hz, 4H, H-7), 6.87 (dd, *J* = 5.6, 3.1 Hz, 4H, H-12), 5.85 (s, 4H, bridgehead-H), 1.69 (s, 36H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.53 ppm (s, 18H, <sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 148.5 (s, C-4), 145.7 (s, C-9), 145.6 (s, C-10), 143.0 (s, C-6), 142.7 (s, C-13), 134.8 (s, C-5b), 134.0 (s, C-1b), 131.8 (s, C-5), 129.8 (s, C-2), 127.6 (s, C-1c), 127.4 (s, C-1a), 126.5 (s, C-7), 126.3 (s, C-5a), 125.9 (s, C-12), 125.4 (s, C-3), 124.8 (s, C-8), 124.2 (s, C-11), 123.3 (s, C-1), 122.7 (C-1c\*/5c/5d), 122.1 (C-1c\*/5c/5d), 119.5 (C-1c\*/5c/5d), 54.7 (s, bridgehead-C), 44.1 (s, <sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.3 (s, <sup>Pyr</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.8 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.0 ppm (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

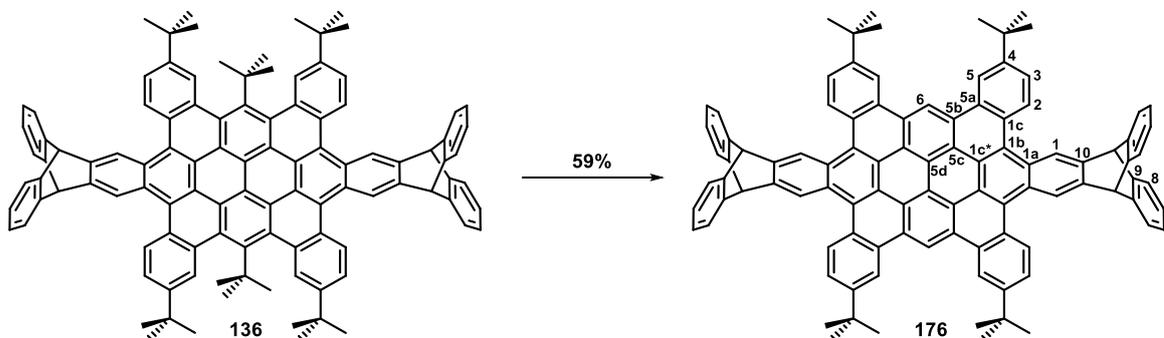
**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 547 (26836), 511 (18410), 422 (152220), 400 (75314), 377 (sh, 33064), 371 (34808), 357 (35600), 316 (sh, 32347), 295 (sh, 62329), 280 (115448), 268 (sh, 93101), 258 (sh, 81856), 240 nm (66815).

**FT-IR** (ATR): ν̄ = 2957 (s), 2908 (m), 2867 (m), 1460 (vs), 1434 (m), 1395 (m), 1362 (s), 1258 (s), 1240 (m), 1193 (m), 1181 (m), 1117 (m), 1085 (m), 1026 (s), 975 (m), 909 (m), 863 (m), 834 (s), 807 (m), 787 (m), 773 (m), 744 (vs), 691 (m), 626 cm<sup>-1</sup> (s).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>108</sub>H<sub>90</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 1387.7076, found: *m/z* (%) = 1387.6960 [M]<sup>+</sup> (100), 1375.7410 [M-C]<sup>+</sup> (16).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>108</sub>H<sub>90</sub> · 1/2 CHCl<sub>3</sub>: C: 90.02, H: 6.30; found: C: 90.40, H: 6.56.

**6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-Tetra-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (176)**



To a solution of 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,17,19,32,34-hexa-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (50 mg, 0.036 mmol) in chloroform (3 mL) hydrochloric acid (2 mL, 1M in diethyl ether) was added. The red solution was stirred for one hour

under reflux. The resulting orange precipitate was collected by filtration and washed with diethyl ether (2 x 2 mL) to give the product as an orange solid (27.3 mg, 60%). The mother liquor was poured in water (10 mL), extracted with dichloromethane (3 x 10 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was washed with methanol (2 x 2 mL) and diethyl ether (2 x 2 mL) to give additional product (total: 39.9 mg, 87%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub> (5:1)): δ = 10.84 (s, 2H, H-6), 9.51 (br, 4H, H-5), 9.45 (s, 4H, H-1), 9.25 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H-2), 8.10 (dd, *J* = 8.3, 1.6 Hz, 4H, H-3), 7.53 (br, 8H, H-8), 7.04 (br, 8H, H-7), 5.80 (s, 4H, bridgehead-H), 1.82 ppm (s, 36H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub> (5:1)): δ = 150.3 (s, C-4), 145.4 (s, C-9), 142.8 (s, C-10), 131.7 (s, C-5a), 130.6 (s, C-2), 128.3 (s, C-1c) 128.2 (s, C-1c\*/C-5d), 127.8 (s, C-1b), 126.1 (s, C-7), 125.7 (s, C-3), 125.4 (s, C-1a), 124.5 (s, C-8), 123.6 (s, C-1), 123.5 (s, C-5b), 123.0 (s, C-5c), 122.5 (C-1c\*/5d), 120.6 (s, C-5), 115.7 (s, C-6), 54.8 (s, bridgehead-C), 35.9 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.1 ppm (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

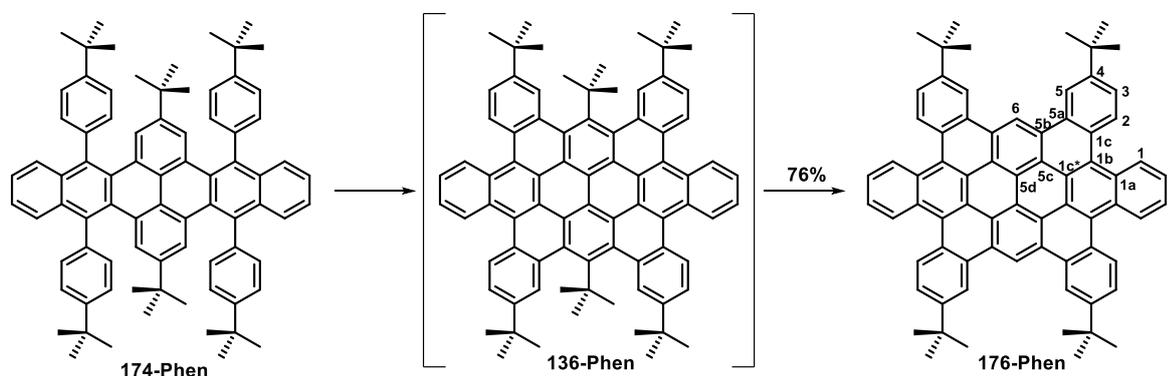
**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 517 (31904), 482 (23975), 451 (12913), 404 (265009), 383 (116391), 364 (51578), 343 (44958), 331 (sh, 31596), 307 (sh, 34929), 286 nm (114812).

**FT-IR** (ATR): ν̄ = 2955 (s), 2904 (m), 2867 (m), 1612 (w), 1460 (s), 1438 (m), 1392 (m), 1364 (m), 1260 (s), 1197 (w), 1187 (w), 1040 (w), 869 (m), 836 (s), 791 (m) 744 (vs), 638 (w), 626 (s), 607 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>100</sub>H<sub>74</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 1275.5824, found: *m/z* (%) = 1275.5850 [M]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>100</sub>H<sub>74</sub> · 3/4 CHCl<sub>3</sub>: C: 88.64, H: 5.52; found: C: 88.56, H: 5.75.

### 2,11,15,24-Tetra-*tert*-butylhexabenz[*a,d,g,l,o,r*]ovalene (176-Phen)



To a solution of 6*H*,11*H*,19*H*,24*H*-2,15-di-*tert*-butyl-4,13,17,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-6,11:19,24-bis([1,2]benzeno)dibenzo[*g*<sub>1</sub>*h*<sub>1</sub>*l*<sub>m</sub>]decacene (120 mg, 0.09 mmol) in dry dichloromethane (60 mL) FeCl<sub>3</sub> (337 mg, 2.08 mmol) was added under argon atmosphere. Subsequently DDQ (117 mg, 0.52 mmol) was added in one portion. The reaction mixture was quenched after

stirring for 3.5 hours at room temperature with a saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (60 mL). The solution was stirred vigorously for another five minutes. The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 60 mL). The combined organic phase was washed with water (100 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was suspended in methanol and the crude product filtered off. Washing with *n*-pentane (2 x 2 mL) and methanol (3 x 3 mL) gave the product as a red solid (107 mg, 90%), mp > 400 °C. Impurities detected by NMR spectroscopy could not be removed completely. The crude product was used for subsequent reactions.

To a solution of crude 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,17,19,32,34-hexa-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis-([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenz[*a,g,l,r*]ovalene (35 mg, 0.034 mmol) in chloroform (1 mL) hydrochloric acid (1 mL, 1M in diethyl ether) was added. The red solution was stirred for one hour under reflux. The resulting orange precipitate was collected by filtration and washed with diethyl ether (2 x 2 mL) to give the product as an orange solid (8 mg). The mother liquor was poured in water (10 mL), extracted with dichloromethane (2 x 30 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was washed with methanol (2 x 2 mL) and diethyl ether (2 x 2 mL) to give additional product (total: 24 mg, 76%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.60 (br, 2H, H-6), 9.50-9.20 (br, 12H, H-2,3,5), 8.00 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, H-1/7), 8.10 (br, 4H, H-1/7), 1.76 ppm (s, 36H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K): δ = 150.1, 147.0, 131.5, 130.3, 129.0, 125.9, 125.1, 123.3, 122.6, 122.2, 120.3, 35.6 (br, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 ppm (br, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 521 (27933), 486 (22133), 455 (13493), 396 (133829), 390 (114136), 378 (82905), 359 (46391), 341 (49650), 286 (103286), 277 nm (86866).

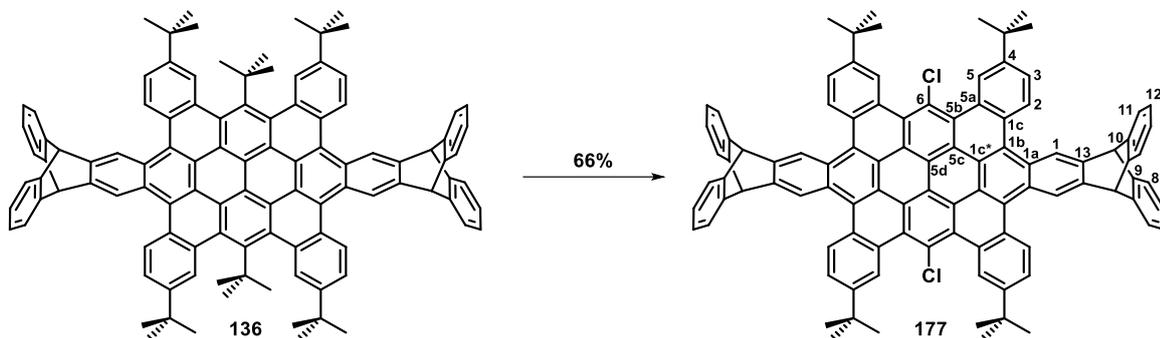
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2953 (s), 2902 (m), 2865 (m), 1615 (m), 1517 (w), 1478 (m), 1462 (m), 1444 (m), 1421 (w), 1393 (w), 1362 (m), 1260 (s), 1134 (w), 1042 (m), 977 (w), 871 (s), 832 (s), 795 (m), 767 (vs), 742 (m), 671 (w), 655 (s), 634 (w), 618 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** of the intermediate (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>80</sub>H<sub>74</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 1034.5791, found: *m/z* (%) = 1034.5830 [M]<sup>+</sup> (100), 1022.644 [M-C]<sup>+</sup> (16).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>72</sub>H<sub>58</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 922.4539, found: *m/z* (%) = 922.4540 [M]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>72</sub>H<sub>58</sub> · H<sub>2</sub>O: C: 91.87, H: 6.43; found: C: 91.98, H: 6.45.<sup>[195]</sup>

**6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-Tetra-*tert*-butyl-17,34-di-chloro-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (177)**



To a solution of 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,17,19,32,34-hexa-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (50 mg, 0.04 mmol) in dry tetrahydrofuran (10 mL) and dimethylformamide (10 mL), NCS (225 mg, 1.69 mmol) was added under argon atmosphere. After two hours, the reaction mixture was poured on water (25 mL). The crude product was filtrated off and purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 2:1) to give the product as an orange solid (32 mg, 66%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 10.04 (d, *J* = 1.8 Hz, 5H, H-5), 9.30 (s, 4H, H-1), 9.06 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H-2), 8.02 (dd, *J* = 8.4, 1.9 Hz, 4H, H-3), 7.83-6.74 (bm, 16H, Trip-H), 5.80 (s, 4H, bridgehead-H), 1.70 (s, 36H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.53 ppm (s, 18H, <sup>*Pyr*</sup>Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 148.9 (s, C-4), 145.3 (s, C-9), 143.4 (s, C-10), 130.4 (s, C-1b), 129.9 (s, C-2), 129.7 (s), 129.0 (s, C-5a), 127.5 (s, C-5), 127.3 (s, C-1a), 126.5 (s, C-3), 126.2 (s), 126.0 (s, C-5b), 126.0 (s, C-1c), 124.4 (s), 124.2 (s), 123.2 (s, C-1c), 121.5 (s), 120.6 (s), 54.5 (s, bridgehead-C) 35.9 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 ppm (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

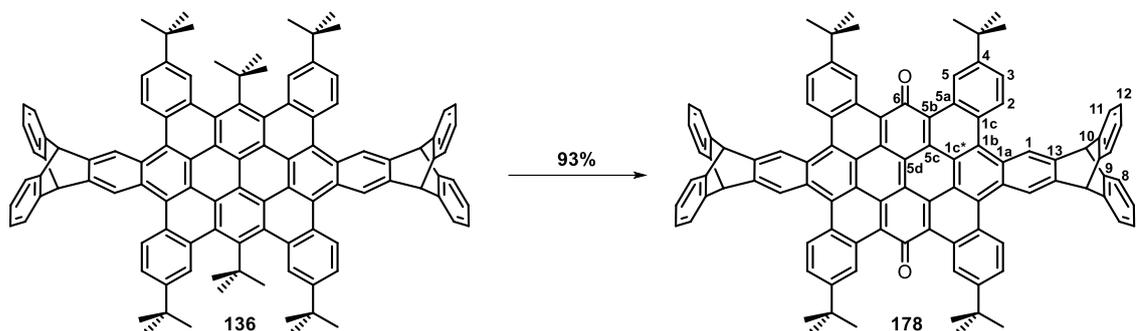
**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 533 (25932), 498 (19915), 465 (11964), 414 (180034), 393 (86433), 372 (42268), 352 (43955), 335 (30616), 313 (39665), 282 (98060), 254 nm (85421).

**FT-IR** (ATR): ν̄ = 2957 (m), 2926 (w), 2906 (w), 2867 (w), 1611 (w), 1460 (s), 1434 (m), 1395 (w), 1364 (m), 1262 (m), 1201 (w), 1177 (w), 1119 (w), 973 (w), 905 (w), 836 (s), 799 (w), 785 (w), 742 (vs), 675 (w), 626 (s), 614 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>100</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 1344.5027, found: *m/z* (%) = 1344.498 [M]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>100</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O: C: 87.00, H: 5.55; found: C: 87.32, H: 5.89.<sup>[195]</sup>

**6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-Tetra-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene-7,34-dione (178)**



To a solution of 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,17,19,32,34-hexa-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (377 mg, 0.27 mmol) in tetrahydrofuran and dimethylformamide (26 mL, v:v, 1:1), Selectfluor® (962 mg, 2.72 mmol) was added. The dark solution was stirred for 24 hours at room temperature. The reaction mixture was quenched with water (150 mL) and dichloromethane was added (150 mL). The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 100 mL). The combined organic phase was washed with brine (100 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 2:1 to dichloromethane) to give the product as a dark violet solid (329 mg, 93%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.84 (d, *J* = 1.2 Hz, 4H, H-5), 9.08 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-2), 9.06 (s, 4H, H-1), 8.01 (dd, *J* = 8.6, 1.7 Hz, 4H, H-3), 7.52 (bs, 8H, H-8/11), 7.06 (bs, 8H, H-7/12), 5.78 (s, 4H, bridgehead-H), 1.69 ppm (s, 36H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 189.7 (s, CO), 151.3 (s, C-4), 144.8 (s, C-9/10), 144.7 (s, C-13), 131.7 (s, C-1a), 131.3 (s, C-1b), 129.5 (s, C-2a), 128.8 (s, C-5a), 128.3 (s, C-1c), 128.1 (s, C-2), 126.7 (C-1d\*/5c/5d), 126.1 (s, C-3), 126.0 (s, C-5b), 125.8 (s, C-7/12), 125.1 (s, C-1), 124.1 (s, C-8/11), 123.4 (C-1d\*/5c/5d), 120.2 (C-1d\*/5c/5d), 54.1 (s, bridgehead-C), 35.7 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 ppm (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

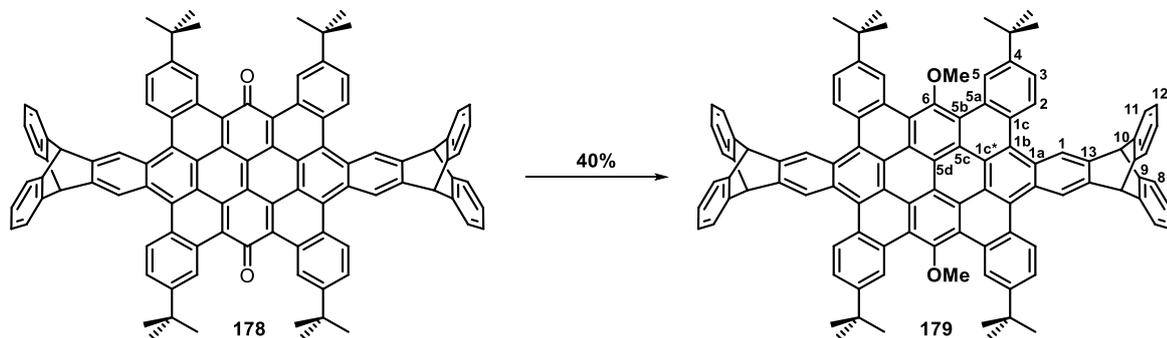
**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 631 (12824), 593 (sh, 15052), 547 (35147), 514 (sh, 21044), 474 (sh, 8838), 414 (56458), 396 (38805), 374 (31940), 333 (65629), 320 (71076), 286 (109463), 254 nm (sh, 78548).

**FT-IR** (ATR): ν̄ = 2957 (s), 2906 (m), 2867 (m), 1625 (vs), 1578 (m), 1478 (s), 1460 (s), 1429 (s), 1385 (s), 1362 (s), 1256 (s), 1240 (m), 1203 (m), 1185 (m), 1154 (m), 1128 (s), 1095 (s), 909 (m), 863 (w), 832 (m), 818 (m), 742 (vs), 653 (m), 628 cm<sup>-1</sup> (s).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>100</sub>H<sub>72</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 1305.5568, found: *m/z* (%) = 1306.570 [M+H]<sup>+</sup> (100), 1324.570 [M+H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> (5).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>100</sub>H<sub>72</sub>O<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C: 87.24, H: 5.36; found: C: 87.48, H: 5.75.<sup>[195]</sup>

**6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-Tetra-*tert*-butyl-17,34-di-methoxy-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (179)**



To a solution of 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-tetra-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene-7,34-dione (20 mg, 0.015 mmol) in tetrahydrofuran (2 mL), *n*-butyllithium (0.04 mL, 1.6 M in hexane, 0.064 mmol) was added under argon. The dark green solution was stirred for 30 minutes at room temperature. Iodomethane (0.4 mL) was added. The solution was stirred for 48 hours at room temperature. After addition of triethylamine (0.5 mL), the mixture was stirred for 10 minutes at room temperature and poured on water (10 mL). The suspension was extracted with dichloromethane (3x20 mL), washed with water (20 mL) and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and filtrated off. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 4:1) The product was washed with methanol (3 x 1 mL) to give the product as a bright orange solid (8 mg, 40%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.43 (br, 4H, H-5), 9.31 (br, 4H, H-1), 9.07 (br, 4H, H-2), 7.99 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H, H-3), 7.76 (br, 8H, H-8/11), 7.28 (br, 4H, H-7/12), 7.18 (br, 4H, H-8/11), 6.75 (br, 4H, H-7/12), 5.73 (s, 4H, bridgehead-H), 4.08 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>) 1.71 ppm (s, 36H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

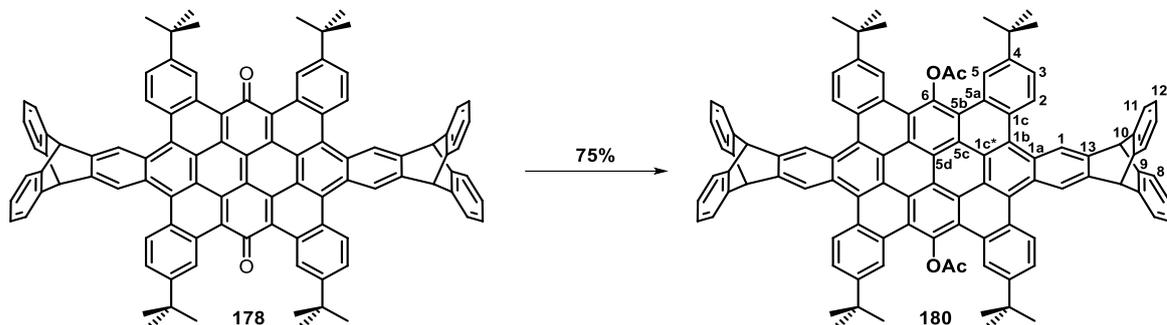
**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 151.4 (C-4), 145.1 (C-9/10), 142.3 (C-13), 126.0 (C-7/12), 125.3 (C-7/12), 124.4 (C-8/11), 123.6 (C-8/11), 60.6 (OCH<sub>3</sub>), 54.2 (bridgehead-C), 35.5 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 ppm (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 522 (19970), 490 (19564), 461 (9582), 407 (128169), 386 (65293), 368 (32754), 347 (32598), 334 (sh, 26121), 308 (sh, 31875), 288 (69437), 282 nm (sh, 67381).

**FT-IR** (ATR): ν̄ = 2952 (m), 2925 (m), 1607 (w), 1458 (m), 1435 (m), 1391 (w), 1364 (m), 1315 (w), 1283 (w), 1260 (m), 1188 (w), 1126 (w), 1087 (w), 1029 (m), 981 (w), 908 (w), 837 (m), 810 (w), 791 (m), 743 (vs), 720 (w), 702 (w), 676 (w), 658 (w), 627 (m), 607 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>102</sub>H<sub>78</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 1335.6035, found: *m/z* (%) = 1335.602 [M+H]<sup>+</sup> (100).

**6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-Tetra-*tert*-butyl-17,34-di-acetate-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (180)**



To a solution of 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-tetra-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene-7,34-dione (10 mg, 0.008 mmol) in tetrahydrofuran (2 mL), *n*-butyllithium (0.02 mL, 1.6 M in hexane, 0.032 mmol) was added under argon. The dark green solution was stirred for 30 minutes at room temperature. Freshly distilled acetic anhydride (0.2 mL) was added. The orange solution was stirred for 15 minutes. The reaction mixture was quenched with water (2 mL) and the precipitate was filtrated off. The crude product was washed with methanol (3 x 1 mL) and *n*-pentane (1 x 1 mL) to give the product as an orange solid (8 mg, 75%), mp > 400 °C.

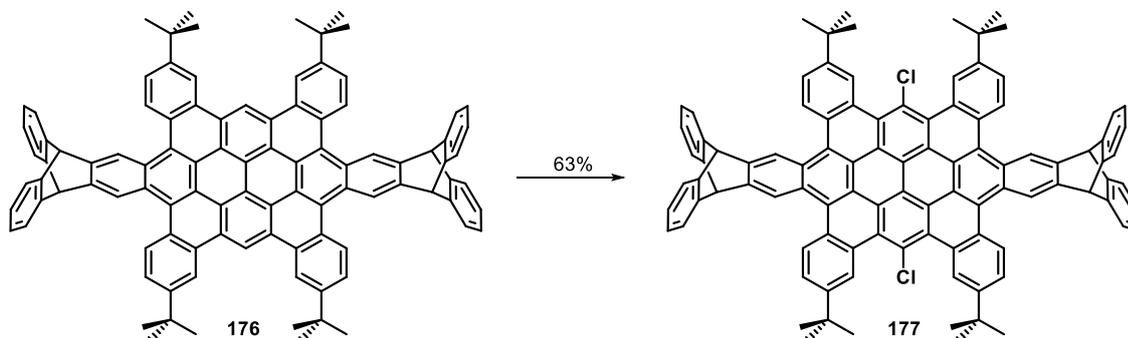
**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.94 (d, *J* = 1.7 Hz, 4H, H-5), 9.26 (s, 4H, H-1), 9.09 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H-2), 7.98 (dd, *J* = 8.4, 1.9 Hz, 4H, H-3), 7.77 (dd, 8H, H-8/11), 7.27 (dd, *J* = 5.1, 3.2, 4H, H-7/12), 7.14 (dd, *J* = 5.5, 3.3, 4H, H-8/11), 6.72 (dd, *J* = 5.8, 2.9, 4H, H-7/12), 5.72 (s, 4H, bridgehead-H), 2.57 (s, 6H, C(O)CH<sub>3</sub>) 1.72 ppm (s, 36H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 168.3 (CO), 149.2 (C-4), 145.0 (C-9/10), 144.6 (C-9/10), 143.3 (C-6), 142.6 (C-13), 130.1 (C-2), 129.8 (C-5a), 128.7 (C-1c), 126.9 (C-1a), 126.0 (C-7/12), 125.6 (C-3), 125.6 (C-1b), 125.3 (C-7/12), 124.6 (C-5), 124.4 (C-8/11), 123.7 (C-1d\*/5c/5d), 123.6 (C-8/11), 123.1 (C-5b), 123.0 (C-1), 121.5 (C-1d\*/5c/5d), 120.4 (C-1d\*/5c/5d), 54.2 (bridgehead-C), 35.6 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 22.7 ppm (COCH<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 520 (16724), 486 (14212), 452 (11011), 406 (100165), 385 (55657), 386 (37623), 347 (40219), 334 (sh, 35301), 307 (sh, 40384), 284 nm (76794).

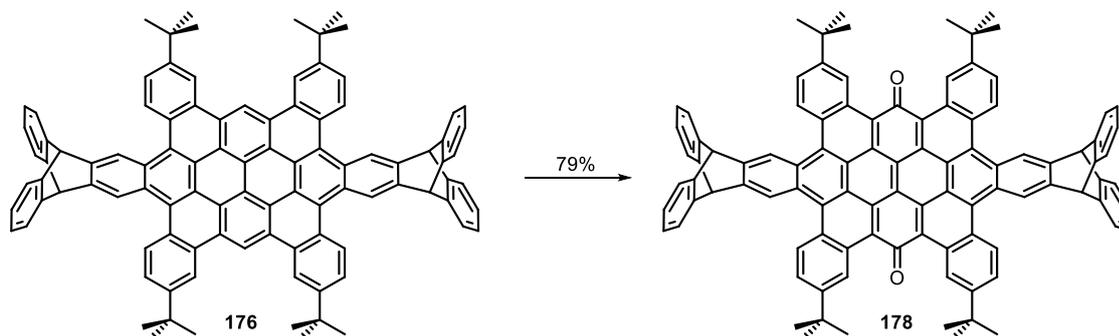
**FT-IR** (ATR): ν̄ = 2959 (m), 2930 (w), 2869 (w), 1778 (m), 1610 (w), 1461 (m), 1436 (w), 1394 (w), 1364 (m), 1314 (w), 1261 (m), 1173 (vs), 1124 (m), 1070 (w), 1031 (m), 926 (w), 908 (w), 836 (m), 788 (w), 742 (s), 627 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>104</sub>H<sub>78</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 1391.5935, found: *m/z* (%) = 1391.594 [M]<sup>+</sup> (100).

**Alternative Synthesis Routes to 177 and 178****Alternative synthesis to 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-tetra-*tert*-butyl-17,34-dichloro-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (177)**

To a solution of Synthesis of 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-tetra-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (19 mg, 0.02 mmol) in dry tetrahydrofuran (2 mL), NCS (20 mg, 0.15 mmol) was added under argon atmosphere. After 19 hours, the reaction mixture was poured on water (20 mL) and dichloromethane was added (50 mL). The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 50 mL). The combined organic phase was washed with brine (500 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 4:1 to 1:1) to give the product as an orange solid (13 mg, 63%), mp > 400 °C.

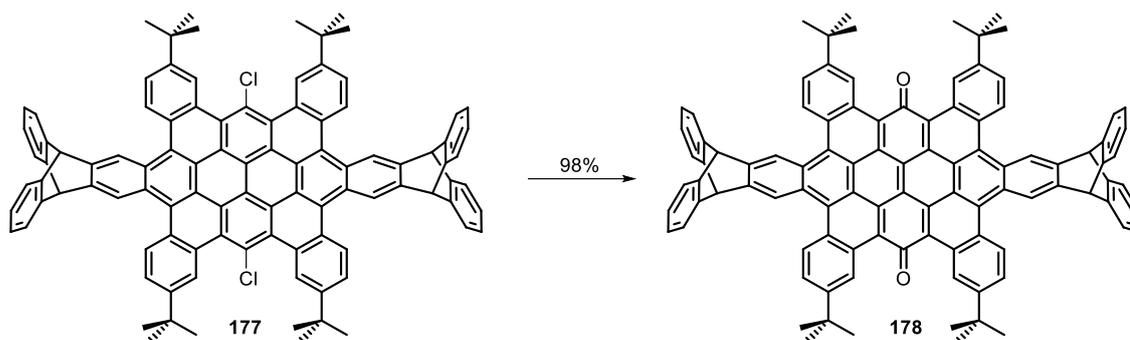
The analytical data are in accordance to the procedure described above.

**Alternative synthesis of 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-tetra-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene-7,34-dione (178)**

To a solution of 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-tetra-*tert*-butyl-6,11:23,28-bis([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (15 mg, 0.01 mmol) in tetrahydrofuran and dimethylformamide (4 mL, 1:1, v:v) Selectfluor<sup>®</sup> (42 mg, 0.12 mmol) was added. The dark solution was stirred for 24 hours at room temperature. The reaction mixture was quenched with water (50 mL) and dichloromethane was added (30 mL). The organic layer was separated and the aqueous

phase was extracted with dichloromethane (2 x 30 mL). The combined organic phase was washed with brine (2 x 50 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 2:1 to 1:1) to give the product as a dark violet solid (12 mg, 79%), mp > 400 °C.

The analytical data are in accordance to the procedure described above.

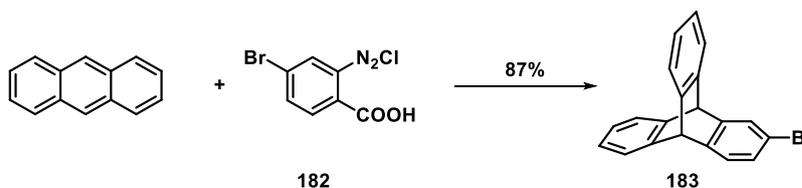


To a solution of 6*H*,11*H*,23*H*,28*H*-2,15,19,32-tetra-*tert*-butyl-17,34-dichloro-6,11:23,28-bis-([1,2]benzenoanthra)[2,3-*d*:2',3'-*o*]tetrabenzo[*a,g,l,r*]ovalene (10 mg, 0.01 mmol) in tetrahydrofuran and dimethylformamide (2 mL, 1:1, v:v), NBS (22 mg, 0.12 mmol) was added. The dark solution was stirred for 24 hours at room temperature. The reaction mixture was quenched with water (50 mL) and dichloromethane was added (30 mL). The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 30 mL). The combined organic phase was washed with H<sub>2</sub>O (2 x 50 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 1:1) to give the product as a dark violet solid (9.5 mg, 98%), mp > 400 °C. The analytical data are in accordance to the procedure described above.

## 2.5 Building Blocks for Extended Triptycene-endcapped PAHs

### 2.5.1 Triptycene Alkynes

#### 2-Bromotriptycene (183)



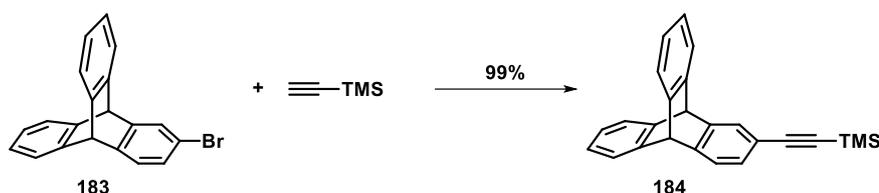
A mixture of anthracene (2.26 g, 12.7 mmol) and freshly synthesized diazonium salt (6.69 g, 25.4 mmol) derived from 2-amino-5-bromobenzoic acid<sup>[143]</sup> were refluxed in dichloroethane (255 mL) and propylene oxide (7 mL) for three hours. After cooling the reaction mixture to room

temperature, the solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 20:1) to give the product after drying in vacuum as a colorless powder (3.67 g, 87%), mp 161-162 °C (lit. 161-162 °C).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.53 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-1), 7.40-7.37 (m, 4H, H-5/8/13/16), 7.25(d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H-4), 7.12 (dd, *J* = 7.9 Hz, 1.9 Hz, 1H, H-3), 7.03-7.00 (m, 4H, H-6/7/14/15), 5.40 (s, 1H, H-9), 5.38 ppm (s, 1H, H-10).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[103]</sup>

### ((Triptycen-2-yl)ethynyl)-trimethylsilane (184)

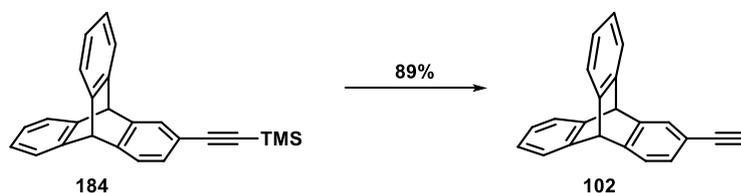


2-Bromotriptycene (2.65 g, 7.95 mmol), CuI (150 mg, 0.79 mmol), LiBr (1.91 g, 21.99 mmol) and NaOAc · 3H<sub>2</sub>O (1.29 mg, 15.73 mmol) were dissolved in dry triethylamine (20 mL) under argon. After addition of ethynyltrimethylsilane (11.2 mL, 78.68 mmol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (558 mg, 0.79 mmol), the mixture was stirred for 22 hours at 60 °C. Subsequently, the solvent was removed under reduced pressure and the residue purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 20:1) to give the product after drying in vacuum as an off-white solid (2.76 mg, 99%), mp 163-164 °C.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.49 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H, H-1), 7.39-7.33 (m, 4H, H-5/8/13/16), 7.30 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H-4), 7.11 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H, H-3), 7.03-6.95 (m, 4H, H-6/7/14/15), 5.40 (s, 1H, H-9), 5.37 (s, 1H, H-10), 0.20 ppm (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[123]</sup>

### 2-Ethynyltriptycene (102)



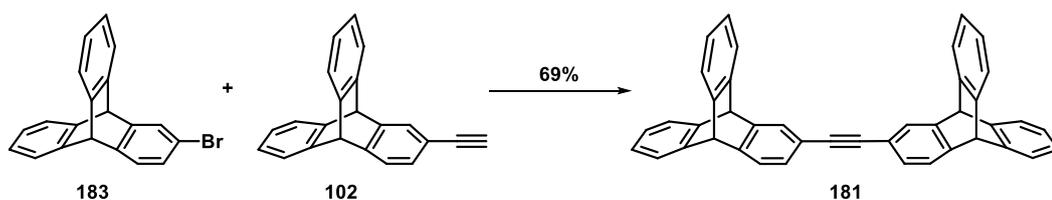
((Triptycen-2-yl)ethynyl)-trimethylsilane (2.76 g, 2.87 mmol) was dissolved in a mixture of dry methanol (40 mL) and dry tetrahydrofuran (40 mL) under an argon atmosphere. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.63 g, 11.79 mmol) was added and the mixture was stirred for 19 hours at room temperature. After addition of dichloromethane (150 mL) and water (50 mL) the organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2x 50 mL), the combined organic phase was

washed with water (100 mL), dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated in vacuo. The residue was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (light petroleum ether/dichloromethane = 10:1) to give the product as a colorless solid (1.95 mg, 89%), mp 78-80 °C (lit. 78-80 °C).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.50 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, H-1), 7.41-7.34 (m, 4H, H-5/8/13/16), 7.32 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, H-4), 7.14 (dd,  $J$  = 7.6, 1.5 Hz, 1H, H-3), 7.04-6.96 (m, 4H, H-6/7/14/15), 5.41 (s, 1H, H-9), 5.40 (s, 1H, H-10), 2.95 ppm (s, 1H, acetylene-H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[248]</sup>

### 2,2-Bis-triptyceneacetylene (181)



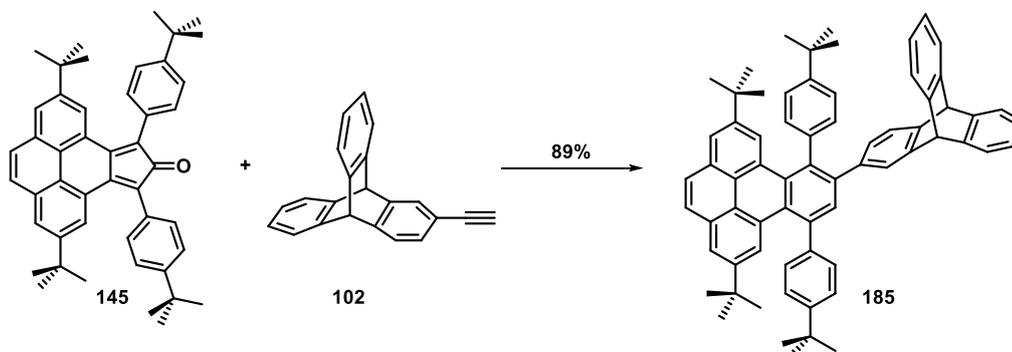
Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (251 mg, 0.21 mmol), tri-*tert*-butyl phosphonium tetrafluoroborate (201 mg, 0.59 mol), 2-bromotriptycene (1.44 g, 5.29 mmol) and 2-ethynyltriptycene (1.47 g, 1.27 mmol) were suspended in dry triethylamine (16 mL) under argon. The mixture was stirred for 22 hours at 60 °C. The suspension was filtered with ethyl acetate through a short plug of silica and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (light petroleum ether/dichloromethane = 5:1) to give the product as a colorless solid (1.60 mg, 69%), decomposition > 360 °C (lit. 380-381 °C).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.50 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 2H), 7.39-7.36 (m, 8H), 7.32 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 7.12 (dd,  $J$  = 7.6, 1.5 Hz, 2H), 7.01-6.98 ppm (m, 8H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[123]</sup>

### 2.5.2 Triptycene Substituted PAHs

#### (9,10)-2-(2,7-di-*tert*-butyl-9,12-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)benzo[*e*]pyren-10-yl)-9,10-dihydro-9,10-[1,2]benzenoanthracene (185)



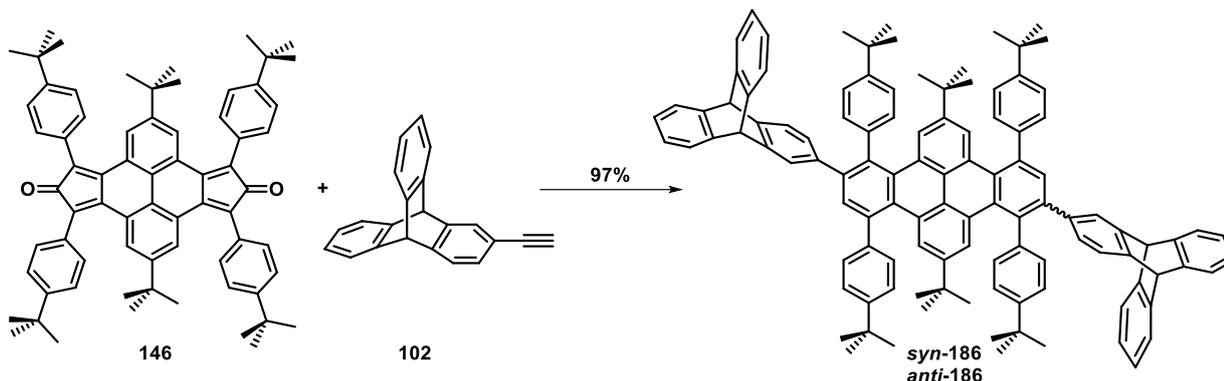
2,7-Di-*tert*-butyl-9,11-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-10*H*-cyclopenta[*e*]pyren-10-one (42 mg, 0.07 mmol) and (9,10)-2-ethynyl-9,10-dihydro-9,10-[1,2]benzenoanthracene (28 mg, 0.10 mmol) were

suspended in diphenyl ether (0.5 mL). The reaction mixture was stirred at 258 °C in a closed vial for 45 minutes. The yellow solution was cooled to room temperature and purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 20:1) to give the product as a colorless solid (53 mg, 89%), mp 165 °C (lit.: 158-159 °C).

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.19 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.13 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.93 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.92-7.89 (m, 3H), 7.62 (s, 1H), 7.45-7.37 (m, 6H), 7.28 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.27 (s, 1H), 7.08 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.03-6.95 (m, 6H), 6.93 (dd, *J* = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 6.84 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H), 5.40 (s, 1H), 5.13 (s, 1H), 1.37 (s, 9H), 1.24 (s, 9H), 1.12 (s, 9H), 1.06 ppm (s, 9H).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[123]</sup>

**9*H*,10*H*-2,9-di-*tert*-butyl-4,7,11,14-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,12-bis(9,10-[1,2]benzenoanthracen-2-yl)dibenzo[*fg,op*]tetracene (*syn*-186) and 9*H*,10*H*-2,9-di-*tert*-butyl-4,7,11,14-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,13-bis(9,10-[1,2]benzenoanthracen-2-yl)dibenzo[*fg,op*]tetracene (*anti*-186)**



2,8-Di-*tert*-butyl-4,6,10,12-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)dicyclopenta[*e,l*]pyrene-5,11-dione (28 mg, 0.03 mmol) and (9,10)-2-ethynyl-9,10-dihydro-9,10-[1,2]benzenoanthracene (25 mg, 0.09 mmol) were suspended in dry diphenyl ether (1 mL) under argon. The reaction mixture was stirred at 258 °C in a closed vial for 15 minutes. The yellow solution was cooled to room temperature and purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 20:1) to give the product as an isomeric *syn/anti* mixture as a colorless solid (40 mg, 97%), mp > 400 °C.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.90, 7.90, 7.87, 7.81, 7.78, 7.77, 7.57, 7.38, 7.37, 7.25, 7.24, 7.01, 7.00, 6.99, 6.99, 6.98, 6.96, 6.96, 6.96, 6.95, 6.95, 6.94, 6.81, 5.38, 5.38, 5.11, 1.31, 1.30, 1.19, 1.17, 0.65, 0.58, 0.51. ppm.

<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.8, 149.1, 149.1, 145.5, 145.5, 145.4, 145.4, 145.3, 144.4, 144.4, 143.1, 143.0, 142.5, 142.3, 140.1, 139.8, 139.6, 139.5, 139.3, 139.2, 138.1, 138.1, 136.5,

136.5, 133.0, 132.7, 132.7, 131.7, 131.6, 130.7, 130.6, 129.5, 129.4, 128.9, 128.8, 128.1, 128.0, 126.6, 126.2, 126.2, 126.1, 125.7, 125.7, 125.6, 125.5, 125.5, 125.2, 125.1, 124.7, 124.1, 123.7, 123.7, 123.6, 123.4, 123.0, 123.0, 54.1, 53.9, 34.6, 34.5, 34.4, 34.4, 31.5, 31.5, 31.1, 31.0, 30.9 ppm.

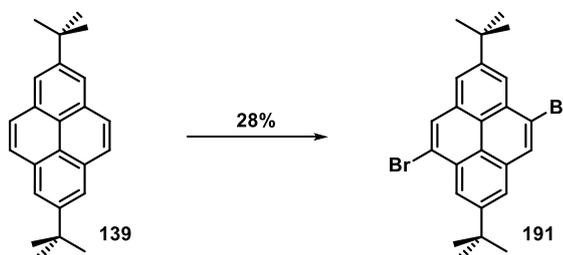
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (s), 2902 (w), 2867 (w), 1511 (w), 1458 (s), 1393 (m), 1364 (m), 1268 (m), 1201 (w), 1117 (w), 1013 (w), 883 (m), 832 (s), 793 (w), 742 (vs), 626  $\text{cm}^{-1}$  (s).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{112}\text{H}_{102}]^+$ :  $m/z$  = 1446.7982, found:  $m/z$  (%) = 1446.7890  $[\text{M}]^+$  (100).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{112}\text{H}_{102} \cdot 1/2 \text{CHCl}_3$ : C: 89.32, H: 6.85; found: C: 89.32, H: 6.88.

### 2.5.3 K-Region modified Pyrenes as a Bis-Benzyne

#### 4,9-Dibromo-2,7-di-*tert*-butylpyrene (191)



Following a literature known procedure,<sup>[200]</sup> 2,7-di-*tert*-butylpyrene (1.0 g, 3.18 mmol) and iron powder (0.2 g, 3.58 mmol) were suspended in dichloromethane (40 mL) under argon atmosphere. Bromine (0.34 mL) solved in dichloromethane (10 mL) was added dropwise within two minutes at 0 °C. The reaction mixture was stirred for two hours at 0 °C. Saturated  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  solution (30 mL) was added, the organic phase separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (2 x 30 mL). The combined organic phase was dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The crude product was recrystallized over chloroform/ethanol to give the product after filtration as a colorless solid (420 mg, 28%), mp 290-292 °C.

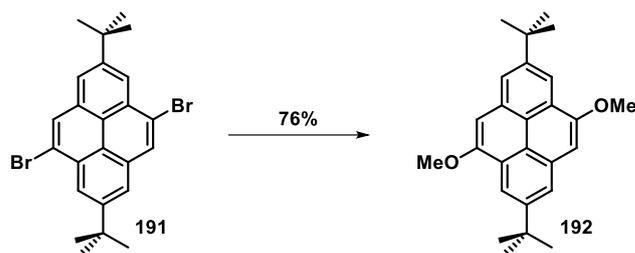
**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.62 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2H, H-3), 8.42 (s, 2H, H-5), 8.18 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2H, H-1), 1.60 ppm (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.2 (C-2), 131.3 (C-5a), 131.1 (C-5), 129.4 (C-3a), 123.1 (C-3), 123.0 (C-1), 122.9 (C-3b), 122.8 (C-4), 35.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.0 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2947 (m), 2901 (w), 2862 (w), 1603 (m), 1578 (m), 1474 (m), 1458 (m), 1439 (m), 1410 (w), 1389 (m), 1358 (m), 1258 (m), 1209 (m), 1198 (m), 1190 (m), 1138 (w), 1036 (m), 1009 (m), 937 (m), 887 (m), 876 (vs), 854 (vs), 822 (w), 802 (w), 781 (m), 760 (w), 721 (s), 663 (s), 613  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Br}_2]^+$ :  $m/z$  = 473.0303, found:  $m/z$  (%) = 473.0288  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100), 944.0405  $[2\text{M}]^+$  (18).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{24} \cdot 1/4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C: 59.02, H: 5.00; found: C: 59.31, H: 4.92.

**4,9-Dimethoxy-2,7-di-*tert*-butylpyrene (192)**

A solution of sodium methoxide in methanol was freshly prepared by adding sodium (1.5 g, 65.2 mmol) portionwise to dry methanol (15 ml) under argon at 0 °C. After addition of dry toluene (30 mL) and ethyl acetate (3 mL), 4,9-dibromo-2,7-di-*tert*-butylpyrene (1.70 g, 3.61 mmol) and CuBr (118 mg, 0.82 mmol) were added. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 15 hours in a sealed vessel under argon. Water (50 mL) and dichloromethane were added to the mixture and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 50 mL) and the combined organic phase was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The crude product was suspended in methanol (4 mL), filtrated off and washed with methanol (2 x 4 mL) to give the product as a colorless solid (1.03 g, 76%), mp 245-247 °C.

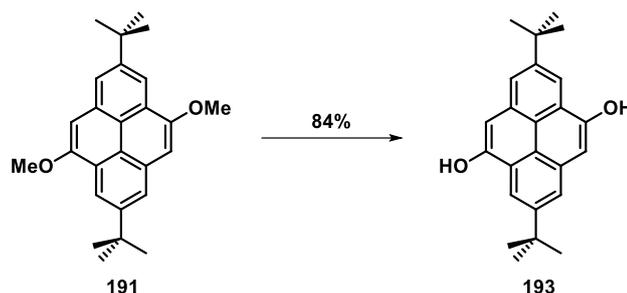
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.44 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2H, H-3), 8.10 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H, H-1), 7.26 (s, 2H, H-5), 1.58 ppm (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 154.8 (C-4), 148.8 (C-2), 131.7 (C-5a), 125.4 (C-3a), 121.7 (C-1), 120.3 (C-3b), 114.5 (C-3), 102.2 (C-5), 55.7 (C-OMe), 35.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.2 ppm (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2953 (m), 2901 (w), 2866 (w), 2831 (w), 1595 (s), 1495 (m), 1472 (m), 1458 (w), 1447 (w), 1435 (w), 1423 (m), 1391 (w), 1360 (m), 1312 (w), 1263 (w), 1240 (vs), 1215 (m), 1198 (m), 1159 (s), 1126 (m), 1099 (w), 1038 (m), 1020 (w), 999 (w), 959 (w), 870 (s), 814 (m), 735 (m), 712 (m), 687 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 374.2246, found:  $m/z$  (%) = 375.2311 [M+H]<sup>+</sup> (100), 389.2468 [2M]<sup>+</sup> (17).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>: C: 82.44, H: 8.07; found: C: 82.44, H: 7.25.

**2,7-Di-*tert*-butylpyrene-4,9-diol (193)**

To a solution of 4,9-dimethoxy-2,7-di-*tert*-butylpyrene (1.03 g, 2.75 mmol) in dry dichloromethane (90 mL),  $\text{BBr}_3$  (0.77 mL, 8.35 mmol) was added dropwise under argon atmosphere at 0 °C. The cooling source was removed and the mixture was stirred for 16 hours at room temperature. Water (50 mL) was added, the organic phase separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (2 x 60 mL). The combined organic phase was dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . After removal of the solvent *in vacuo*, the crude product was solved in dichloromethane and precipitated with *n*-pentane to give the product after filtration as a colorless solid (799 mg, 84%), mp > 200 °C decomposition.

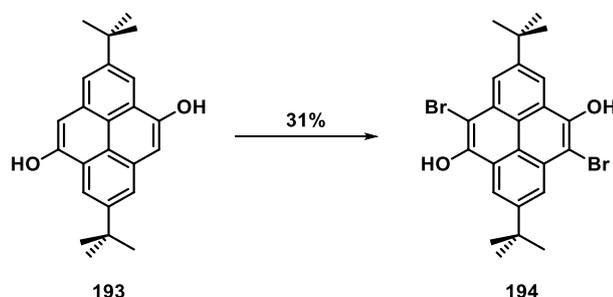
**$^1\text{H}$  NMR** (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 10.38 (s, 1H, OH), 8.28 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2H, H-3), 8.05 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H, H-1), 7.33 (s, 2H, H-5), 1.52 ppm (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 152.1 (C-4), 147.8 (C-2), 131.8 (C-5a), 124.7 (C-3a), 120.3 (C-1), 119.1 (C-3b), 113.3 (C-3), 105.0 (C-5), 35.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.8 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3300 (w), 2961 (m), 2907 (w), 2870 (w), 1601 (s), 1485 (m), 1475 (m), 1443 (w), 1394 (w), 1362 (m), 1296 (w), 1254 (m), 1227 (s), 1209 (m), 1182 (w), 1144 (s), 1123 (s), 968 (m), 899 (w), 879 (vs), 845 (w), 837 (w), 739 (m), 700 (m), 689 (m), 635  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2]^+$ :  $m/z$  = 346.1933, found:  $m/z$  (%) = 347.2000  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100), 361.1793 (62), 378.2058 (15), 724.3976 (11), 738.3768 (27).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2 \cdot 1/3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C: 77.98, H: 7:17; found: C: 77.84, H: 7.23.

**5,10-Dibromo-2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,9-diol (194)**

To a solution of 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,9-diol (445 mg, 1.28 mmol) in dry dichloromethane (80 mL) and *i* $\text{Pr}_2\text{NH}$  (0.038 mL, 0.46 mmol), a solution of NBS (460 mg, 2.58 mmol) in dry

dichloromethane (25 mL) was added dropwise over 20 minutes under argon. After one hour at room temperature water (50 mL) was added and the mixture was acidified with aqueous HCl (4M) to pH = 1. The phases were separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (2 x 50 mL). The combined organic phase was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The crude product was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 10:1) to give the product as a colorless solid (202 mg, 31%), mp > 250 °C decomposition.

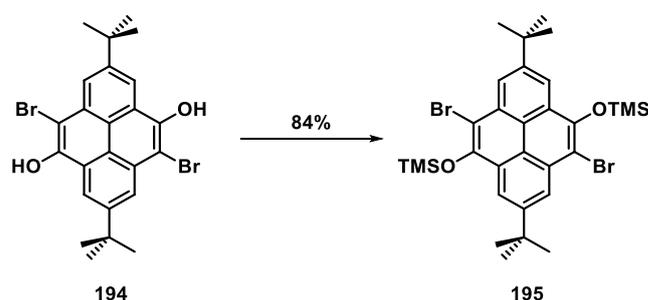
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.57 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, H-3), 8.45 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, H-1), 6.47 (s, 2H, OH), 1.61 ppm (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.3 (C-2), 148.0 (C-4), 129.1 (C-5a), 123.8 (C-3a), 122.1 (C-1), 119.5 (C-3b), 116.7 (C-3), 104.4 (C-5), 35.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.1 ppm (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3487 (w), 3472 (w), 2959 (m), 2905 (w), 2870 (w), 1605 (w), 1582 (s), 1479 (m), 1462 (m), 1418 (w), 1394 (w), 1362 (m), 1308 (w), 1283 (m), 1242 (w), 1219 (s), 1155 (s), 1130 (m), 1030 (w), 1009 (w), 935 (w), 891 (w), 872 (s), 731 (s), 654 cm<sup>-1</sup> (vs).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for [C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 504.0123, found: *m/z* (%) = 505.0201 [M+H]<sup>+</sup> (100).

**((5,10-Dibromo-2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,9-diyl)bis(oxy))bis(trimethylsilane) (195)**



5,10-Dibromo-2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,9-diol (180 mg, 0.36 mmol) was suspended in dry toluene (10 mL) under argon atmosphere. After dropwise addition of HMDS (0.29 mL, 1.43 mmol), the mixture was stirred for 20 hours at 70 °C. Subsequently, remaining HMDS as well as side-products were removed *in vacuo* to give the product as an off-white solid (214 mg, 84%), mp 245-247 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.65 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, H-1), 8.42 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, H-3), 1.61 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.49 ppm (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

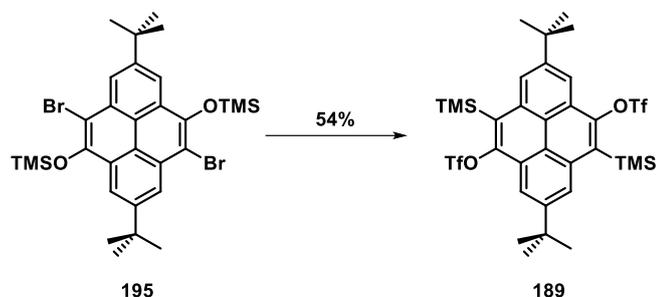
**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.8 (C-2), 149.0 (C-4), 130.4 (C-3a), 127.7 (C-5a), 123.1 (C-1), 120.3 (C-3b), 117.6 (C-3), 111.1 (C-5), 36.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.6 ppm (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (w), 2905 (w), 1599 (w), 1572 (m), 1472 (m), 1443 (w), 1394 (w), 1381 (w), 1362 (w), 1308 (m), 1261 (m), 1242 (s), 1202 (w), 1171 (m), 1136 (w), 1032 (w), 1011 (w), 1001 (w), 957 (w), 866 (s), 845 (vs), 787 (m), 762 (m), 748 (m), 737 (m), 681 (w), 650 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Si}_2]^+$ :  $m/z = 648.0913$ , found:  $m/z$  (%) = 648.0928  $[\text{M}]^+$  (100).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ : C: 55.55, H: 6.22; found: C: 56.07, H: 6.27.

**2,7-Di-*tert*-butyl-5,10-bis(trimethylsilyl)pyrene-4,9-diyl bis(trifluoromethanesulfonate)**  
(189)



((5,10-Dibromo-2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,9-diyl)bis(oxy))bis(trimethylsilane) (50 mg, 0.08 mmol) was dissolved in dry tetrahydrofuran (5 mL) under argon and stirred at  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ . After dropwise addition of *n*-butyllithium (0.07 mL, 2.5 M, 0.18 mmol), the mixture was allowed to warm to  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  over 30 minutes. Afterwards, the mixture was cooled to  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  again and  $\text{Tf}_2\text{O}$  (0.04 mL, 0.23 mmol) was added slowly. The reaction mixture was stirred for further 30 minutes at  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  before it was quenched with a saturated aqueous solution of  $\text{NaHCO}_3$  (30 mL) and warmed to room temperature. Dichloromethane was added and the organic phase was separated. The aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 30 mL). The combined organic phase was washed with water (30 mL), dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (light petroleum ether/dichloromethane = 20:1) to give the product as a colorless solid (31 mg, 54%), mp  $> 248\text{ }^\circ\text{C}$  decomposition.  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.63$  (d,  $J = 1.6$  Hz, 2H, H-1), 8.47 (d,  $J = 1.3$  Hz, 2H, H-3), 1.58 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.69 ppm (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

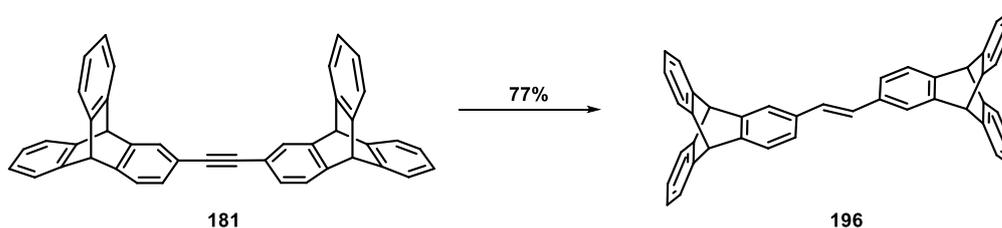
**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 149.1$  (C-4), 149.1 (C-2), 133.3 (C-3a), 131.1 (C-5), 127.0 (C-1), 125.0 (C-5a), 123.9 (C-3b), 117.8 (C-3), 117.4 ( $\text{CF}_3$ ), 35.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.4 ppm ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2964$  (w), 1560 (w), 1431 (w), 1398 (m), 1364 (w), 1248 (m), 1209 (s), 1138 (s), 1063 (m), 1024 (w), 1003 (m), 932 (m), 878 (w), 835 (vs), 802 (m), 766 (m), 739 (w), 719 (w), 700 (w), 650 (w), 629 (m)  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2]^+$ :  $m/z = 754.1709$ , found:  $m/z$  (%) = 754.1720  $[\text{M}]^+$  (7), 772.2059  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  (100).

**EA**: Anal. calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2 \cdot 5/2 \text{H}_2\text{O}$ : C: 48.04, H: 5.67; found: C: 48.07, H: 5.41.

## 2.5.4 Triptycene-based Cyclopentadienone

**(*E*)-2,2-Triptycenethylene (196)**

2,2-Bis-triptyceneacetylene (1.57 g, 2.95 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (28 mg, 0.12 mmol) and KOH (418 mg, 7.46 mmol) were suspended in dry dimethylformamide (20 mL) under argon. The reaction mixture was stirred for 70 hours at 145 °C. At room temperature the mixture was filtrated through a plug of celite, which was further flushed with ethyl acetate. After removal of the solvents under reduced pressure the crude product was suspended in methanol (4 mL) and filtrated off to give the product as a colorless solid (1.22 g, 77%), mp 249-251 °C.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40-7.37 (m, 4H, H-8), 7.31-7.28 (m, 4H, H-5), 7.28 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 7.6, 2H, H-1), 7.04-6.99 (m, 8H, H-6,7), 6.88 (dd, *J* = 7.6, 1.4, 2H, H-3), 6.36 (s, 2H, HC=CH), 5.38 (s, 2H, H-10), 5.19 ppm (s, 2H, H-9).

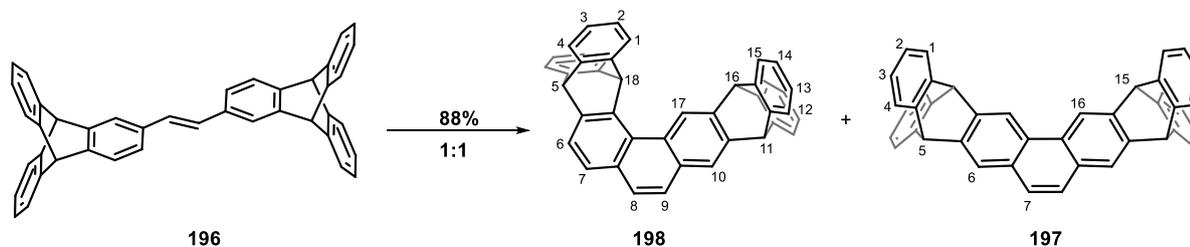
<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 145.4 (C-8a/10a), 145.3 (C-8a/10a), 145.2 (C-9a), 144.4 (C-4a), 134.4 (C-2), 129.6 (HC=CH), 126.0 (C-3), 125.3 (C-6/7), 125.3 (C-6/7), 124.0 (C-1), 123.8 (C-5), 123.7 (C-8), 123.6 (C-4), 54.0 (C-9), 53.9 ppm (C-10).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1456 (m), 1423 (w), 1191 (w), 1153 (w), 908 (w), 893 (w), 883 (w), 826 (w), 793 (w), 746 (vs), 737 (vs), 712 (w), 665 (w), 642 (w), 625 (s), 617 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for [C<sub>42</sub>H<sub>28</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 532.2191, found: *m/z* (%) = 532.2182 [M]<sup>+</sup> (10), 550.2521 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>42</sub>H<sub>28</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O C: 93.13, H: 5.40; found: C: 92.89, H: 5.22.

**5,11,16,18-Tetrahydro-5,18:11,16-bis([1,2]benzeno)anthra[1,2-*a*]tetracene (198) and 5,10,15,18-Tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene (197)**



A suspension of (*E*)-2,2-triptycenethylene (165 mg, 0.31 mmol) and iodine (86 mg, 0.34 mmol) in dry toluene (300 mL) and propylene oxide (0.3 mL) was irradiated with a medium pressure mercury

lamp for four hours under a constant argon stream through the reaction mixture. After washing the solution with a saturated aqueous  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  solution the organic phase was separated and dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The solvents were removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (light petroleum ether/ethyl acetate = 20:1) to give the products as colorless solids.

*First Fraction* ( $R_f = 0.22$ ): 5,11,16,18-tetrahydro-5,18:11,16-bis([1,2]benzeno)anthra[1,2-*a*]tetracene as a colorless solid (71 mg, 43%), mp 362-364 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.98$  (s, 1H, H-17), 7.87 (s, 1H, H-10), 7.65-7.57 (m, 5H, H-1,7,15), 7.52-7.42 (m, 7H, H-4,6,8,9,12), 7.11-7.02 (m, 8H, H-2,3,13,14), 6.93 (s, 1H, H-18), 5.75 (s, 1H, H-16), 5.64 (s, 1H, H-11), 5.63 ppm (s, 1H, H-5).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 146.4$  (C-4a/11a/15a/18a), 145.4 (C-4a/11a/15a/18a), 145.3 (C-5a), 145.1 (C-4a/11a/15a/18a), 145.0 (C-4a/11a/15a/18a), 143.0 (C-16a), 142.3 (C-17b), 142.3 (C-10a), 131.7 (C-17a), 131.0 (7a), 128.0 (C-9a), 127.6 (-17b), 127.1 (C-4/8/9/12), 125.9 (C-4/8/9/12), 125.7 (C-6), 125.7 (C-2/3/13/14), 125.4 (C-2/3/13/14), 125.2 (C-2/3/13/14), 124.1 (C-1/15), 124.0 (C-4/8/9/12), 123.9 (C-1/15), 123.8 (C-4/8/9/12), 123.0 (C-10), 122.8 (C-7), 122.6 (C-17), 55.3 (C-5), 55.1 (C-16), 53.9 (C-11), 52.5 ppm (C-18).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 1458$  (m), 1416 (w), 1200 (w), 1194 (w), 1157 (w), 1138 (w), 1107 (w), 1096 (w), 1020 (w), 934 (w), 889 (m), 833 (m), 798 (w), 760 (s), 746 (vs), 700 (m), 625  $\text{cm}^{-1}$  (vs).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{42}\text{H}_{26}]^+$ :  $m/z = 530.2035$ , found:  $m/z$  (%) = 531.2099  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (28), 548.2363  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  (100).

*Second Fraction* ( $R_f = 0.15$ w): 5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene as a colorless solid (74 mg, 45%), mp > 400 °C.

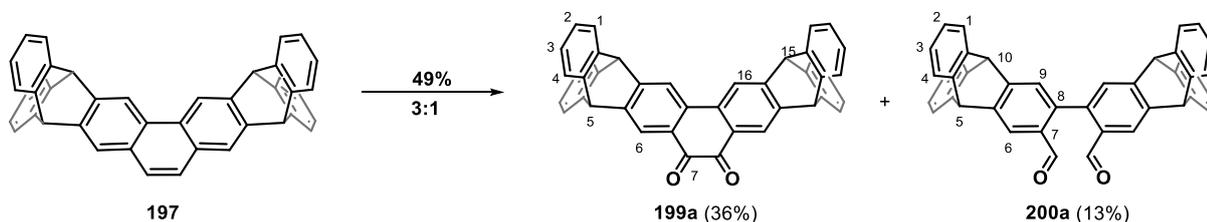
**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.64$  (s, 2H, H-16), 7.78 (s, 2H, H-6), 7.55 (s, 2H, H-7), 7.48-7.36 (m, 8H, H-1/4), 7.10-6.93 (m, 8H, H-2/3), 5.63 (s, 2H, H-15), 5.56 ppm (s, 2H, H-5).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.1$  (C-4a), 145.0 (14a), 143.1 (C-5a), 142.6 (C-15a), 130.2 (C-16a), 128.2 (C-6a), 126.4 (C-7), 125.6 (2C, C-1/4), 123.9 (C-2/3), 123.9 (C-2/3), 122.9 (C-6), 117.3 (C-16), 54.6 (C-15), 53.9 ppm (C-5).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 1458$  (m), 1443 (w), 1192 (w), 1157 (w), 1101 (w), 1022 (w), 934 (w), 893 (m), 811 (w), 791 (w), 746 (vs), 646 (w), 625 (s), 618  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{42}\text{H}_{26}]^+$ :  $m/z = 530.2035$ , found:  $m/z$  (%) = 531.2106  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (15), 548.2369  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  (100), 1078.4411  $[\text{2M}+\text{NH}_4]^+$  (30).

**5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene-7,8-dione (199a) and 3-(3-formyl-9,10-dihydro-[1,2]benzenoanthracen-2-yl)-9,10-dihydro-9,10-[1,2]benzenoanthracene-2-carbaldehyde (200a)**



In a screw capped vial 5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene (383 mg, 0.72 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (5 mg, 0.02 mmol) and  $\text{NaIO}_4$  (748 mg, 3.46 mmol) were suspended in dichloromethane (3 mL), acetonitrile (3 mL) and water (3.75 mL). The mixture was sonicated for six hours at room temperature. Saturated aqueous  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  solution (50 mL) and dichloromethane (60 mL) were added, the organic phase was separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (2 x 60 mL). The combined organic phase was dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The solvents were removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (light petroleum ether/ethyl acetate = 4:1) to give the products.

*First Fraction* ( $R_f = 0.20$ ): 3-(3-formyl-9,10-dihydro-[1,2]benzenoanthracen-2-yl)-9,10-dihydro-9,10-[1,2]benzenoanthracene-2-carbaldehyde as a beige solid (54 mg, 13%), mp > 400 °C.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.62$  (s, 2H, CHO), 8.02 (s, 2H-6), 7.46-7.33 (m, 8H, H-1/4), 7.24 (s, 2H, H-9), 7.07-7.03 (m, 8H, H-2/3), 5.56 (s, 2H, H-5), 5.42 ppm (s, 2H, H-10).

$^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 190.9$  (CHO), 151.1 (C-9a), 146.2 (C-5a), 144.6 (C-4a/10a), 144.3 (C-4a/10a), 143.9 (C-4a/10a), 143.5 (C-4a/10a), 139.9 (C-7), 132.3 (C-8), 127.3 (C-9), 126.0 (C-2/3), 126.0 (C-2/3), 125.9 (C-2/3), 125.8 (C-2/3), 124.3 (C-1/4), 124.1 (C-1/4), 122.2 (C-6), 54.2 (C-10), 53.8 ppm (C-5).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 1736$  (w), 1686 (s), 1674 (s), 1616 (w), 1599 (w), 1458 (m), 1396 (m), 1250 (m), 1217 (w), 1192 (m), 1171 (w), 1155 (w), 1111 (w), 1101 (w), 1051 (w), 1020 (w), 961 (w), 918 (w), 908 (w), 897 (w), 879 (w), 833 (w), 798 (w), 777 (m), 744 (vs), 667 (w), 627 (s), 611  $\text{cm}^{-1}$  (m).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_2]^+$ :  $m/z = 562.1933$ , found:  $m/z$  (%) = 563.2011  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (23), 580.2277  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  (100).

*Second Fraction* ( $R_f = 0.15$ ): 5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene-7,8-dione as a bright orange solid. (146 mg, 36%), mp > 400 °C.

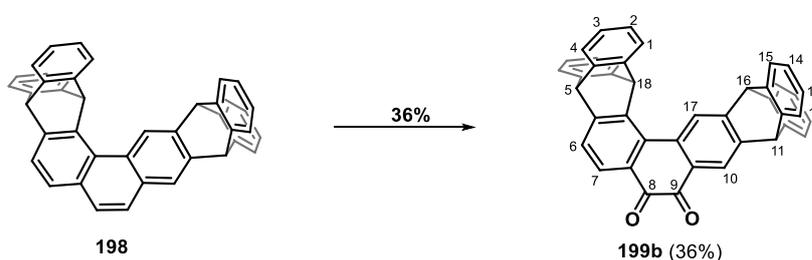
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.08$  (s, 2H, H-6), 8.00 (s, 2H, H-16), 7.41 (dd,  $J = 5.7, 2.8$  Hz, 8H, H-1/4), 7.05 (dd,  $J = 5.0, 3.5$  Hz, 8H, H-2/3), 5.54 (s, 2H, H-5), 5.50 ppm (s, 2H, H-15).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 180.1 (CO), 153.7 (C-15a), 146.6 (C-5a), 144.0 (C-4a), 143.3 (C-14a), 134.5 (C-6a), 128.4 (C-16a), 126.1 (C-2), 125.9 (C-3), 124.9 (C-6), 124.2 (C-1), 124.1 (C-4), 119.3 (C-16), 54.7 (C-5), 53.46 ppm (C-15).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1674 (m), 1599 (m), 1458 (m), 1420 (m), 1331 (w), 1290 (w), 1252 (w), 1227 (w), 1198 (m), 1153 (w), 1115 (w), 1105 (w), 1022 (w), 988 (w), 935 (w), 901 (w), 800 (w), 781 (w), 744 (vs), 690 (w), 625  $\text{cm}^{-1}$  (s).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{O}_2]^+$ :  $m/z$  = 560.1776, found:  $m/z$  (%) = 561.1849  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100).

### 5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene-7,8-dione (199b)



In a screw capped vial 5,11,16,18-tetrahydro-5,18:11,16-bis([1,2]benzeno)anthra[1,2-*a*]tetracene (68 mg, 0.13 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (4 mg, 0.02) and  $\text{NaIO}_4$  (132 mg, 0.62 mmol) were suspended in dichloromethane (1 mL), acetonitrile (1 mL) and water (1.25 mL). The mixture was sonicated at room temperature for 2.5 hours. Saturated aqueous  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  solution (50 mL) and dichloromethane (50 mL) were added, the organic phase was separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (2 x 50 mL). The combined organic phase was dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The solvents were removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (light petroleum ether/ethyl acetate = 4:1) to give the product 5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene-7,8-dione as a yellow solid (26 mg, 36%), mp > 400 °C.

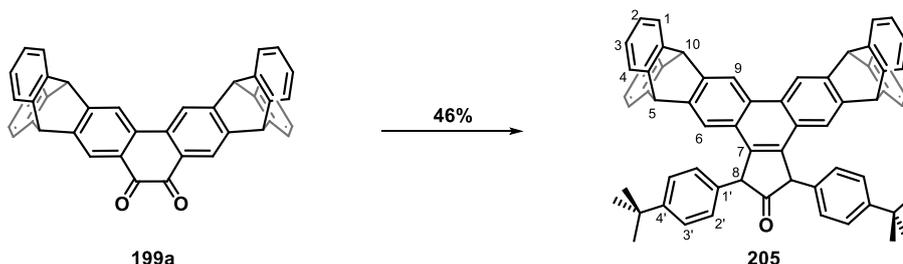
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.04 (s, 1H, H-10), 7.99 (s, 1H, H-17), 7.73 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, H-7), 7.51-7.49 (m, 2H, H-15), 7.48 (dd,  $J$  = 7.0, 0.7 Hz, 1H, H-1), 7.43-7.39 (m, 4H, H-4/12), 7.35 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, H-6), 7.09-7.02 (m, 8H, H-2/3/13/14), 6.18 (s, 1H, H-18), 5.58 (s, 1H, H-16), 5.54 (s, 1H, H-11), 5.47 ppm (s, 1H, H-5).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 182.6 (C-9), 181.5 (C-8), 154.7 (C-5a), 152.9 (C-16a), 146.5 (C-10a), 144.3 (C-4a/11a/15a/18a), 144.1 (C-4a/11a/15a/18a), 143.7 (C-4a/11a/15a/18a), 143.5 (C-4a/11a/15a/18a), 143.3 (C-17c), 135.6 (C-17a), 133.2 (C-17b), 129.0 (C-9a), 128.4 (C-7), 128.1 (C-7a), 126.3 (C-2/3/13/14), 126.3 (C-2/3/13/14), 126.1 (C-2/3/13/14), 126.0 (C-2/3/13/14), 124.9 (C-10), 124.8 (C-17), 124.5 (C-6), 124.4 (C-4/12/15), 124.3 (C-4/12/15), 124.3 (C-4/12/15), 124.0 (C-11), 55.2 (C-16), 55.1 (C-5), 53.7 (C-11), 51.2 ppm (C-18).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1676 (m), 1614 (w), 1599 (mw 1574 (w), 1558 (w), 1458 (m), 1408 (w), 1327 (w), 1283 (m), 1263 (w), 1229 (w), 1198 (w), 1155 (w), 1123 (w), 1109 (w), 1099 (w), 1063 (w), 1022 (w), 1007 (w), 897 (w), 851 (w), 800 (w), 744 (vs), 710 (w), 694 (w), 683 (w), 667 (w), 640 (m), 627  $\text{cm}^{-1}$  (s).

**HR-MS** (DART): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{O}_2]^+$ :  $m/z$  = 560.1776, found:  $m/z$  (%) = 561.1828  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100), 578.2093  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  (38).

**7,9-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,7,9,11,16,19-hexahydro-8H-5,19:11,16-bis([1,2]benzeno)-cyclopenta[j]heptaphen-8-one (205)**



5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene-7,8-dione (106 mg, 0.19 mmol), 1,3-Bis(4-*tert*-butyl)phenylpropan-2-one (64 mg, 0.20 mmol) and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (28 mg, 0.20 mmol) were suspended in dry ethanol (3 mL) under argon atmosphere. The mixture was stirred for two hours at 78 °C. The formed solid was collected by vacuum filtration, washed with methanol (3 x 2 mL) and dried under vacuum to give the product as a colorless solid (74 mg, 44%), mp > 400 °C.

**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.68 (s, 2H, H-9), 7.41 (s, 2H, H-6), 7.40-7.26 (m, 8H, H-1/4), 7.11 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 4H, H-3'), 7.01 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 4H, H-2'), 6.99-6.88 (m, 8H, H-2/3), 5.57 (s, 2H, H-10), 5.33 (s, 2H, H-5), 4.95 (s, 2H, H-8), 1.15 ppm (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

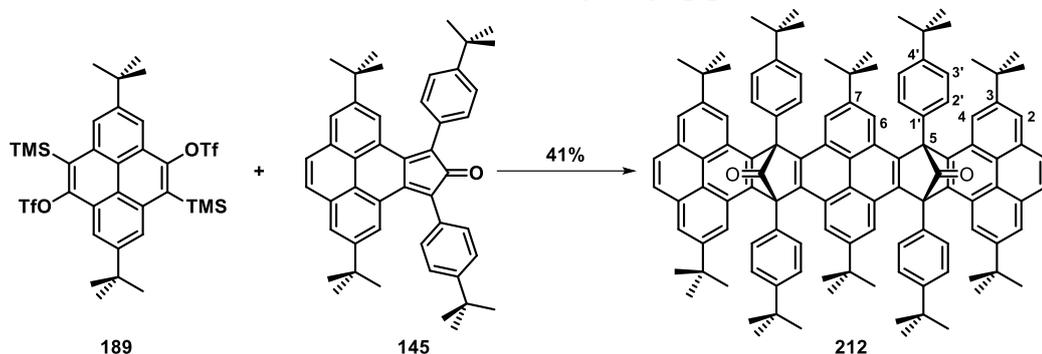
**$^{13}\text{C NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 211.7 (CO), 149.9 (C-4'), 145.0 (C-4a/10a), 144.9 (C-4a/10a), 143.3 (C-9a), 143.1 (C-5a), 135.2 (C-6a), 134.6 (C-1'), 129.1 (C-6b), 128.0 (C-2'), 126.9 (C-7), 125.8 (C-3'), 125.6 (C-2/3), 125.6 (C-2/3), 123.9 (C-1/4), 123.8 (C-1/4), 120.7 (C-6), 118.1 (C-9), 58.6 (C-8), 54.6 (C-10), 53.6 (C-5), 34.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2951 (w), 2901 (w), 2862 (w), 1751 (m), 1508 (w), 1475 (w), 1458 (m), 1437 (m), 1412 (w), 1391 (w), 1377 (w), 1360 (w), 1288 (w), 1267 (w), 1177 (w), 1155 (w), 1138 (w), 1121 (w), 1105 (w), 1078 (w), 1047 (w), 1022 (w), 883 (m), 831 (w), 818 (m), 800 (w), 764 (w), 744 (vs), 716 (w), 635 (s), 627  $\text{cm}^{-1}$  (s).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{65}\text{H}_{52}\text{O}]^+$ :  $m/z$  = 848.4018, found:  $m/z$  (%) = 848.4013  $[\text{M}]^+$  (100).

## 2.6 Pyrene Oligomers

### 2,7,11,15,20,24-hexa-*tert*-butyl-9,13,22,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-9,13,22,26-tetrahydro-9,26:13,22-dimethanohexabenzo[*a1b1,de,g1h1,jk,pq,uv*]octacene-27,28-dione (212)



In a screw-capped vial a suspension of 2,7-di-*tert*-butyl-9,11-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-10*H*-cyclopenta[*e*]pyren-10-one (43 mg, 0.07 mmol), of 2,7-di-*tert*-butyl-5,10-bis(trimethylsilyl)pyrene-4,9-diyl bis(trifluoromethanesulfonate)) (13 mg, 0.02 mmol) and CsF (10 mg, 0.07 mmol) in dry tetrahydrofuran (1 mL) was stirred for 18 hours at 80 °C under argon atmosphere. The reaction mixture was quenched with water (40 mL) and dichloromethane was added (40 mL). The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 40 mL). The combined organic phase was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residual solid was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 2:1) to give the product as an off-white solid (11 mg, 41%), decarbonylation > 220 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.82 (s, 4H, H-6), 8.74 (d, *J* = 1.6 Hz, 4H, H-4), 8.01 (d, *J* = 1.7 Hz, 4H, H-2), 7.96 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H, H-2'), 7.83 (s, 4H, H-1), 7.76 (d, *J* = 4.8 Hz, 4H, H-2'), 7.59 (d, *J* = 5.1 Hz, 4H, H-3'), 7.50 (d, *J* = 5.6 Hz, 4, H-3'), 1.43 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.35 (s, 36H, <sup>end</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.27 ppm (s, 18H, <sup>centered</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

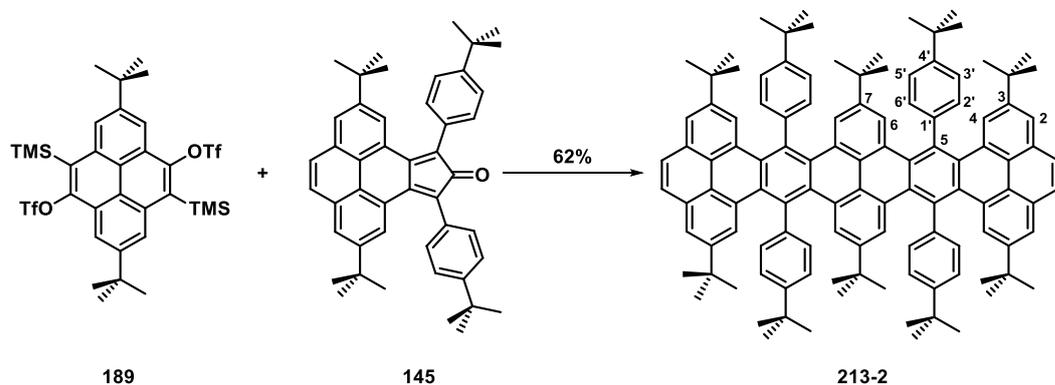
**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 194.5 (CO), 150.1 (C-4'), 147.6 (C-3), 146.7 (C-7), 144.2 (C-5a), 143.9 (C-4b), 132.0 (C-2'), 131.6 (C-2'), 131.3 (C-1a), 130.1 (C-1'), 127.5 (C-1), 127.0 (C-5b), 126.2 (C-1b), 124.6 (C-3'), 123.0 (C-6), 122.7 (C-2), 122.6 (C-4a/5c), 122.6 (C-4a/5c), 121.9 (C-4), 69.5 (C-5), 35.6 (<sup>centered</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.4 (<sup>end</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 (<sup>end</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 (<sup>centered</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 ppm (Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 389 (sh, 5489), 350 (65695), 333 (33537), 318 (60161), 307 (58989), 295 (sh, 47785), 256 nm (97471).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (s), 2905 (m), 2868 (m), 1811 (m), 1788 (m), 1740 (w), 1605 (m), 1516 (m), 1462 (m), 1408 (w), 1393 (m), 1364 (m), 1269 (m), 1252 (m), 1202 (m), 1117 (w), 1022 (w), 928 (s), 879 (vs), 824 (m), 800 (w), 727 (s), 714 (m), 694 (w), 652 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>118</sub>H<sub>122</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 1571.9478, found: *m/z* (%) = 1515.944 [M-2CO]<sup>+</sup> (100), 1370.827 (23).

**2,7,11,15,20,24-hexa-*tert*-butyl-9,13,22,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)hexa-benzo[*a1b1,de,g1h1,jk,pq,uv*]octacene (213-2)**



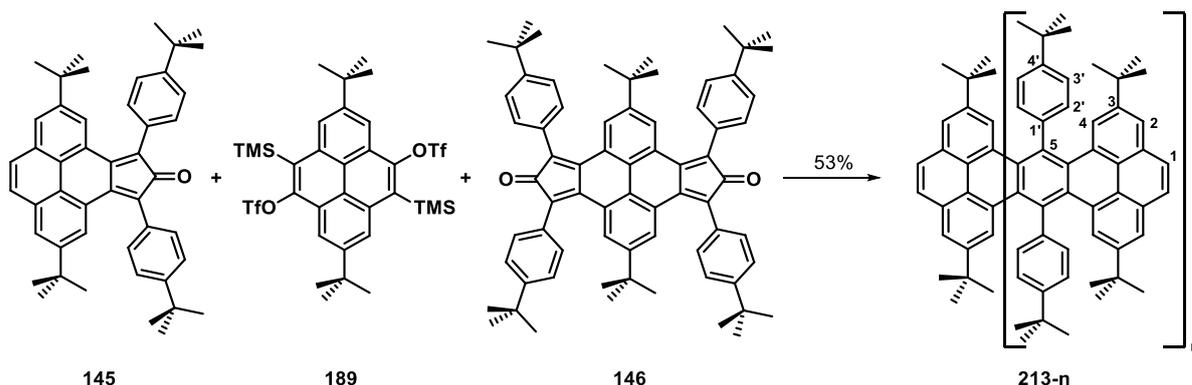
In a screw-capped vial a suspension of 2,7-di-*tert*-butyl-9,11-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-10*H*-cyclopenta[*e*]pyren-10-one (48 mg, 0.08 mmol), of 2,7-di-*tert*-butyl-5,10-bis(trimethylsilyl)pyrene-4,9-diyl bis(trifluoromethanesulfonate) (29 mg, 0.04 mmol) and CsF (25 mg, 0.17 mmol) in dry tetrahydrofuran (2 mL) was stirred for 18 hours at 80 °C under argon atmosphere. The reaction mixture was quenched with water (40 mL) and dichloromethane was added (50 mL). The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 50 mL). The combined organic phase was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residual solid heated in a Kugelrohr oven for one hour at 250 °C and purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 4:1) to give the product as a yellow solid (36 mg, 62%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.91 (s, 4H, H-1), 7.88 (d, *J* = 1.7 Hz, 4H, H-2), 7.68 (d, *J* = 1.7 Hz, 4H, H-4), 7.55 (dd, *J* = 8.3, 1.4, Hz, 4H, H-5'), 7.38 (dd, *J* = 8.3, 1.5, Hz, 4H, H-6'), 7.37 (s, 4H, H-6), 7.32-7.28 (m, 8H, H-2'/3'), 1.28 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.10 (s, 36H, <sup>end</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.60 ppm (s, 18H, <sup>centered</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.9 (C-4'), 146.6 (C-3), 145.5 (C-7), 141.2 (C-5), 134.6 (C-1), 133.2 (C-5'), 133.0 (C-3'), 131.4 (C-4a), 131.4 (C-4b/5a-c), 130.3 (C-1a), 129.6 (C-4b/5a-c), 128.9 (C-4b/5a-c), 127.3 (C-2'), 127.1 (C-6'), 127.0 (C-1), 126.6 (C-4), 125.2 (C-6), 124.6 (C-4b/5a-c), 123.8 (C-1b), 121.6 (C-2), 34.9 (Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (<sup>end</sup>Pyr -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.6 (<sup>centered</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 (Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (<sup>end</sup>Pyr -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 ppm (<sup>centered</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 385 (sh, 80001), 363 (105816), 342 (sh, 75260), 319 nm (sh, 42538).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>116</sub>H<sub>122</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 1514.9547, found: *m/z* (%) = 1514.9541

Oligopyrene Synthesis (**213-n**)

In a screw-capped vial a suspension of 2,7-di-*tert*-butyl-9,11-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-10*H*-cyclopenta[*e*]pyren-10-one (24 mg, 0.04 mmol), 2,7-di-*tert*-butyl-5,10-bis(trimethylsilyl)pyrene-4,9-diyl bis(trifluoromethanesulfonate) (30 mg, 0.04 mmol), 2,8-di-*tert*-butyl-4,6,10,12-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)dicyclopenta[*e,l*]pyrene-5,11-dione (18.5 mg, 0.02 mmol), and CsF (24 mg, 0.16 mmol) in dry tetrahydrofuran (2 mL) was stirred for 18 hours at 80 °C under argon atmosphere. The reaction mixture was quenched with water (50 mL) and dichloromethane was added (50 mL). The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 x 50 mL). The combined organic phase was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under reduced pressure.

The residual solid was heated for one hour at 250 °C in a Kugelrohr oven and solved in Chloroform (3.5 mL) filtrated through a syringe filter and purified by recycling gel permeations chromatography to give the products with a size of  $n = 1-6$ .

*First Fractions (GPC):* ( $n > 6$ ) larger Oligomers, which could not be further purified.

*Second Fraction (GPC):* ( $n = 6$ ) **213-6** as a yellow solid (0.7 mg, 1%), mp > 400 °C.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.27 (d,  $J = 2.2$  Hz, 4H), 8.04 (d,  $J = 2.2$  Hz, 4H), 8.02 (d,  $J = 2.2$  Hz, 4H), 7.91 (br, 4H, H-1), 7.88 (br, 4H, H-4), 7.73 (s, 7.68 (br, 4H, H-2), 7.59 (s, 4H), 7.57 (s, 4H), 7.54 (m, 10H), 7.53 (m, 10H), 7.42-7.25 (m, 68H), 1.30 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.26 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.25 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.24 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.11 (s, 36H, <sup>end</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.64-0.57 ppm (br, 36H, <sup>centered</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 391 (sh, 206394), 371 (223399), 342 nm (sh, 167443).

MS (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>300</sub>H<sub>314</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z = 3916.457$ , found:  $m/z$  (%) = 3916.852 [M]<sup>+</sup> (100).

*Third Fraction (GPC):* ( $n = 5$ ): Byproducts were removed by recycling HPLC using dichloromethane as a solvent to give **213-5** as a yellow solid (1 mg, 1%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.91 (s, 4H, H-1), 7.88 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 4H, H-4), 7.88 (br, 4H, H-2), 7.59 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H), 7.53 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4H), 7.50 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4H), 7.39-7.30 (m, 44H), 1.30 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.26 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.25 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.24 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.11 (s, 36H, <sup>end</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.64-0.57 ppm (br, 54H, <sup>centered</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 389 (sh), 365, 314 nm (sh).

**MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>254</sub>H<sub>266</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 3316.081, found:  $m/z$  (%) = 3317.176 [M+H]<sup>+</sup> (100), 3125.909 [M-*t*Bu-<sup>t</sup>BuPhenyl]<sup>+</sup> (22).

*Fourth Fraction (GPC)*: (n = 4) 2,7,11,15,19,23,28,32,36,40-deca-*tert*-butyl-9,13,17,21,30,34,38,42-octakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)hexabenz[*a*1*b*1*f*g,*g*1*h*1,*l*m,*m*1*n*1,*rs*]dipyreno[4,5-*b*:4',5'-*w*]-decacene (**213-4**) as a yellow solid (4.1 mg, 8%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.91 (s, 4H, H-1), 7.88 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 4H, H-4), 7.69 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 4H, H-2), 7.60 (dd,  $J$  = 8.2, 1.5 Hz, 4H, H-Phenyl), 7.53 (dd,  $J$  = 8.3, 1.7 Hz, 4H, H-Phenyl), 7.50 (dd,  $J$  = 8.3, 1.8 Hz, 4H, H-Phenyl), 7.42 (dd,  $J$  = 8.2, 1.7 Hz, 4H, H-Phenyl), 7.39 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 4H, H-8), 7.39 (s, 4H, H-10), 7.37 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 4H, H-6), 7.35 (dd,  $J$  = 8.3, 1.9 Hz, 4H, H-Phenyl), 7.32-7.29 (m, 12H, H-Phenyl), 1.30 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.24 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.11 (s, 36H, <sup>end</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.61 ppm (s, 54H, <sup>inner</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149.9 (C-4'/4''), 149.8 (C-4'/4''), 146.6 (C-2), 145.4 (C-7/11), 145.3 (C-7/11), 141.3, 141.0, 134.7, 133.9, 133.2, 133.2, 133.0, 131.6, 131.5, 131.4, 131.4, 130.3, 129.6, 129.1, 128.9, 128.8, 127.3, 127.1, 127.0 (C-10), 126.6 (C-2), 125.3 (C-8), 125.1 (C-1), 124.9 (C-6), 124.4, 123.8, 121.6 (C-4), 34.9 (<sup>end</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.6 (<sup>inner</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.6 (<sup>inner</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 (<sup>end</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 (<sup>inner</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 ppm (<sup>inner</sup>Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 391 (sh, 146208), 369 (161176), 342 nm (sh, 118616).

**MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>208</sub>H<sub>218</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 2715.706, found:  $m/z$  (%) = 2715.595 [M]<sup>+</sup>.

*Fifths Fraction (GPC)*: (n = 3) Byproducts were removed by recycling HPLC using dichloromethane as a solvent to give 2,7,11,15,19,24,28,32-octa-*tert*-butyl-9,13,17,26,30,34-hexakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)hexabenz[*e*1*f*1,*h*i,*k*111,*no*,*tu*,*yz*]phenanthro[4,5-*abc*]decacene (**213-3**) as a yellow solid (2.2 mg, 5%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.91 (s, 4H, H-1), 7.88 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 4H, H-4), 7.68 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 4H, H-2), 7.59 (dd,  $J$  = 8.1, 1.5 Hz, 4H, H-Phenyl), 7.49 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 4H, H-Phenyl), 7.42 (dd,  $J$  = 8.1, 1.9 Hz, 4H, H-Phenyl), 7.39 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 4H, <sup>inner</sup>Pyr-H), 7.36 (d,  $J$  = 1.6 Hz,

4H, *inner*Pyr-H), 7.32-7.27 (m, 12H, H-Phenyl), 1.30 (s, 36H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.22 (s, 18H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.11 (s, 36H, *end*Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.60 ppm (s, 36H, *inner*Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149.9, 146.6, 145.4, 141.3, 134.7, 133.2, 133.1, 133.1, 133.0, 131.6, 131.6, 131.6, 131.4, 131.4, 130.3, 129.6, 129.6, 129.1, 128.8, 127.3, 127.1, 127.0, 126.6, 125.3, 125.0, 124.4, 123.8, 121.9, 121.6, 34.9, 34.7, 34.6, 34.6, 31.8, 31.5, 31.5, 31.4 ppm.

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 388 (sh, 103865), 363 (132198), 343 (sh, 106112), 319 nm (74663).

HR-MS (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>162</sub>H<sub>170</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 2115.3303, found:  $m/z$  (%) = 2115.3297 [M]<sup>+</sup>.

*Sixth Fraction (GPC)*: (n = 2) 2,7,11,15,20,24-hexa-*tert*-butyl-9,13,22,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)hexa-benzo[*a1b1,de,g1h1,jk,pq,uv*]octacene (**213-2**) as a yellow solid (6.0 mg, 10%), mp > 400 °C.

Analytical data are in accordance to the procedure described above.

*Seventh Fraction (GPC)*: (n = 1) 2,7,11,16-tetra-*tert*-butyl-9,18-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)tetra-benzo[*de,jk,op,uv*]pentacene (**213-1**) as a yellow solid (8.3 mg, 23%), mp > 400 °C.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.90 (s, 4H, H-1), 7.88 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 4H, H-2), 7.65 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 4H, H-4), 7.36 (d,  $J$  = 4.1 Hz, 8H, H-2'/3'), 1.34 (s, 18H, Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.09 ppm (s, 36H, Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 150.0 (C-4'), 146.6 (C-3), 141.1 (C-5), 135.3 (C-1'), 133.1 (C-3'), 131.3 (C-4a), 130.3 (C-1a), 129.4 (C-4b), 127.2 (C-2'), 127.0 (C-1), 126.5 (C-4), 123.9 (C-1b), 121.9 (C-2), 34.9 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 ppm (Phenyl-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

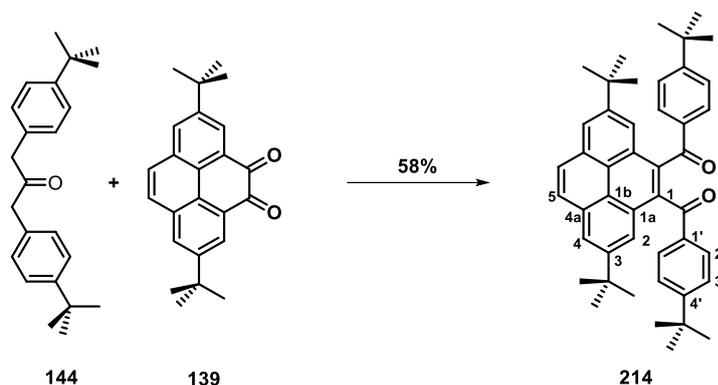
UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 380 (sh, 31186), 358 (54014), 342 (sh, 37480), 319 nm (sh, 18945).

HR-MS (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>70</sub>H<sub>74</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 914.5791, found:  $m/z$  (%) = 914.5785 [M]<sup>+</sup>.

## 2.7 Heteroannulated Pyrenes

### 2.7.1 1,4-Dibenzoyl Precursors

#### 2,8-Di-*tert*-butyl-4,6,10,12-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)dicyclopenta[*e,l*]pyrene-5,11-dione (214)



To a suspension of 1,3-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)propan-2-one (210 mg, 0.65 mmol) and 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5-dione (210 mg, 0.61 mmol) in dry ethanol (6 mL), DBU (0.15 mL, 1.0 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred for 40 minutes at 78 °C. The formed solid was collected by vacuum filtration, washed with ethanol (2 x 2 mL) and dried under vacuum. The brownish red solid was suspended in diphenyl ether (1 mL) and stirred for three hours at 180 °C. The residual was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 1:1) to give the product as a light yellow solid (223 mg, 58%), mp 281-283 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.24 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 2H, Ar-H-4), 8.09 (s, 2H, Ar-H-5), 7.93 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 2H, Ar-H-2), 7.78 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 4H, Ar-H-2'), 7.36 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4H, Ar-H-3'), 1.34 (s, 18H, Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.30 ppm (s, 18H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

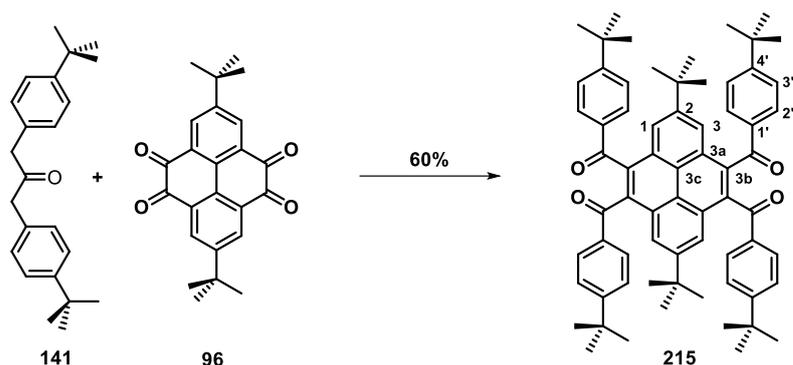
**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 198.6 (CO), 157.4 (C-4'), 149.0 (C-3), 137.0 (C-1a), 136.0 (C-1'), 130.9 (C-4a), 130.2 (C-2'), 127.8 (C-5), 127.6 (C-1), 125.5 (C-3'), 123.5 (C-4), 122.9 (C-1b), 122.6 (C-2), 35.3 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.3 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.2 ppm (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 379 (sh, 5921), 361 (sh, 9129), 339 (14734), 278 (sh, 38246), 271 nm (40061).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2961 (s), 2906 (m), 2869 (m), 1729 (w), 1666 (s), 1605 (s), 1566 (w), 1460 (s), 1425 (w), 1407 (m), 1395 (m), 1362 (m), 1340 (w), 1315 (m), 1266 (vs), 1223 (m), 1201 (m), 1187 (m), 1179 (s), 1152 (w), 1109 (m), 1013 (w), 960 (m), 918 (w), 879 (m), 852 (m), 830 (w), 812 (w), 771 (w), 744 (w), 728 (m), 712 (m), 695 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 634.38108, found:  $m/z$  (%) = 634.434 [M]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O: C: 85.80, H: 7.98, N: found: C: 85.65, H: 8.03.

**(2,7-Di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetrayl)tetrakis((4-*tert*-butyl)phenyl)methanone (215)**

To a suspension of 1,3-bis(4-*tert*-butylphenyl)propan-2-one (640 mg, 1.98 mmol) and 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5-dione (330 mg, 0.88 mmol) in dry ethanol (16 mL), DBU (1.0 mL, 6.70 mmol) was added dropwise under argon atmosphere. The mixture was stirred for 40 minutes at 78 °C. The formed solid was collected by vacuum filtration, washed with cold ethanol (2 x 2 mL) and dried under vacuum. The dark green solid was suspended in diphenyl ether (3 mL) and stirred for three hours at 180 °C. The residual was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane = 1:1) to give the product as an orange solid (503 mg, 60%) mp 370-372 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.98 (s, 4H, Ar-H-1/3), 7.77 (d, *J* = 8.3 Hz, 8H, Ar-H-2'), 7.39 (d, *J* = 8.6 Hz, 8H, Ar-H-3'), 1.30 (s, 36H, Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.09 ppm (s, 18H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 198.2 (CO), 157.7 (C-4'), 149.4 (C-2), 137.1 (C-3b), 135.8 (C-1'), 130.2 (C-2'), 127.6 (C-3a), 125.6 (C-3'), 123.8 (C-1/3), 122.7 (C-3c), 35.4 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.3 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.3 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.2 ppm (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

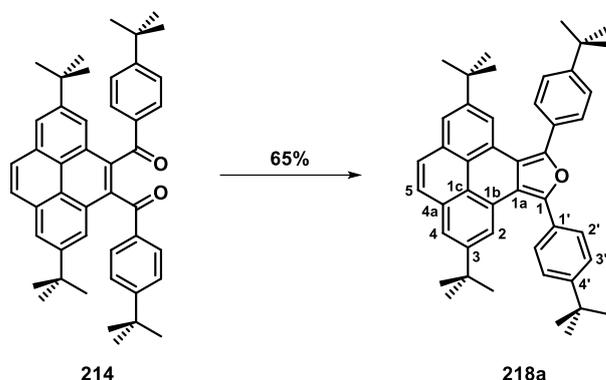
**UV/VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 386 (sh, 6832), 353 (14749), 269 (51580), 252 nm (60666).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (s), 2905 (w), 2868 (w), 1664 (s), 1603 (s), 1564 (w), 1474 (w), 1462 (m), 1406 (m), 1364 (m), 1315 (w), 1261 (vs), 1217 (m), 1186 (m), 1155 (w), 1111 (m), 1016 (w), 982 (w), 932 (m), 878 (w), 851 (m), 837 (m), 812 (w), 773 (w), 731 (w), 710 (w), 675 (w), 631 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>68</sub>H<sub>74</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 954.55871, found: *m/z* = 954.591 [M]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>68</sub>H<sub>74</sub>O<sub>4</sub>: C: 85.49, H: 7.81, N; found: C: 85.15, H: 7.81.

## 2.7.2 Mono-Heterocycle Extended Pyrenes

2,7-Di-*tert*-butyl-9,11-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)pyreno[4,5-*c*]furan (218a)

(2,7-Di-*tert*-butylpyrene-4,5-diyl)bis((4-(*tert*-butyl)phenyl)methanone) (29 mg, 0.05 mmol) and lithium aluminum hydride (1.9 mg, 0.05 mmol) were suspended in dry diethyl ether (4 mL) under argon atmosphere. The reaction mixture was stirred for 30 minutes at room temperature. The reaction was quenched with water (0.01 mL) and the solvent was evaporated by exposing argon flow to the mixture. Acetic acid (1 mL) was added and the suspension was stirred for 30 minutes at room temperature. After addition of dichloromethane (30 mL), the mixture was filtrated through a pad of celite. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was suspended in methanol (2 mL), filtrated off and washed with methanol (3 x 2 mL) to give the product as a pale colorless solid (18 mg, 65%), mp 289-291 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.43 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H, Ar-H-4), 7.92 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H, Ar-H-2), 7.85 (s, 2H, Ar-H-5), 7.48 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H, Ar-H-2'), 7.63 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H, Ar-H-3'), 1.43 (s, 18H, Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.34 ppm (s, 18H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

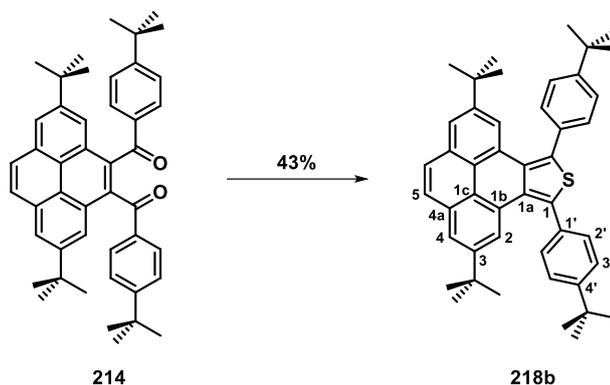
**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 152.8 (C-3), 149.2 (C-4'), 148.0 (C-1), 132.1 (C-1a), 130.4 (C-1'), 129.7 (C-2'), 127.9 (C-5), 126.2 (C-1a), 126.1 (C-3'), 123.6 (C-1c), 122.9 (C-2), 119.8 (C-4), 118.2 (C-4a), 35.5 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.3 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 ppm (Ar-C(CH<sub>3</sub>)).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 343 (sh, 17632), 322 (24928), 283 nm (21848).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955 (s), 2903 (m), 2867 (m), 1752 (w), 1625 (w), 1607 (m), 1507 (m), 1501 (m), 1478 (m), 1462 (m), 1436 (w), 1417 (w), 1393 (w), 1362 (m), 1270 (m), 1219 (m), 1203 (w), 1154 (w), 1142 (w), 1132 (w), 1115 (m), 1087 (w), 1024 (w), 1015 (w), 987 (w), 883 (s), 865 (w), 840 (vs), 797 (m), 730 (m), 694 (w), 644 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>O]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 618.386, found:  $m/z$  (%) = 618.388 [M]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>O·4/5 H<sub>2</sub>O: C: 86.14, H: 8.25, O 5.61; found: C: 86.03, H: 8.30.

**2,7-Di-tert-butyl-9,11-bis(4-(tert-butyl)phenyl)pyreno[4,5-c]thiophene (218b)**

(2,7-Di-tert-butylpyrene-4,5-diyl)bis((4-(tert-butyl)phenyl)methanone) (46 mg, 0.07 mmol), phosphorous pentasulfide (97 mg, 0.44 mmol), and  $\text{NaHCO}_3$  (54 mg, 0.64 mmol) was suspended in dry acetonitrile (3 mL) under argon atmosphere. The reactions mixture was stirred for 20 hours under reflux conditions. At room temperature the suspension was filtrated off and the solid was purified by column chromatography on  $\text{SiO}_2$  (light petroleum ether/dichloromethane = 10:1) to give the product as a colorless solid (20 mg, 43 %), mp 340-342 °C.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 8.10 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2H, H-4), 7.88 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2H, H-2), 7.83 (s, 2H, H-5), 7.63 (s, 8H, H-2'/3'), 1.45 (s, 18H, Pyr- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.18 ppm (s, 18H, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

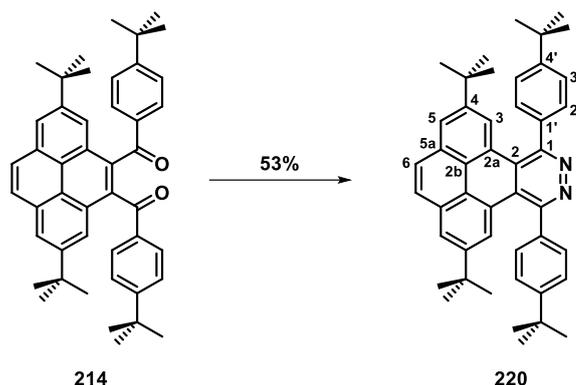
**$^{13}\text{C NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 152.3 (C-3), 148.9 (C-4'), 136.4 (C-1), 134.1 (C-1a), 131.9 (C-1'), 131.7 (C-4a), 130.9 (C-2'), 128.5 (C-1b), 127.8 (C-5), 126.8 (C-3'), 123.5 (C-1c), 122.6 (C-2), 121.9 (C-4), 35.3 (Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ /Pyr- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.7 ppm (Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ /Pyr- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) = 325 (sh, 36531), 312 nm (40428).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2963 (m), 2904 (w), 2867 (w), 1607 (w), 1501 (w), 1472 (m), 1458 (m), 1395 (w), 1374 (m), 1364 (m), 1266 (m), 1248 (w), 1203 (w), 1113 (m), 1022 (w), 909 (w), 891 (s), 838 (vs), 818 (m), 734 (m), 704 (w), 691 (m), 661  $\text{cm}^{-1}$  (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for  $[\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{S}]^+$ :  $m/z$  = 634.363, found:  $m/z$  (%) = 634.353  $[\text{M}]^+$  (100), 501.250  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$  (70).

**EA**: Anal. calcd. for  $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{S} \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ : C: 86.20, H: 7.97; found: C: 86.06, H: 8.12.

**2,7-Di-tert-butyl-9,12-bis(4-(tert-butyl)phenyl)phenanthro[4,5-fgh]phthalazine (220)**

To a solution of (2,7-di-tert-butylpyrene-4,5-diyl)bis((4-(tert-butyl)phenyl)methanone) (204 mg, 0.32 mmol) in pyridine (2 mL), hydrazinium hydroxide (0.1 mL, 2.06 mmol) and water (0.1 mL) was added. The reaction mixture was stirred at 80°C for six hours. At room temperature, the product was filtrated off, washed with water (5 mL) and dried under reduced pressure (68 mg). The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/ethyl acetate = 10:1 to 2:1) to give the product as an off-white solid (total: 108 mg, 53%), mp > 370 °C decomposition.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.32 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, H-3), 8.17 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H, H-5), 8.01 (s, 2H, H-6), 7.60 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, H-2'), 7.57 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H-3'), 1.41 (s, 18H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.17 ppm (s, 18H, Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

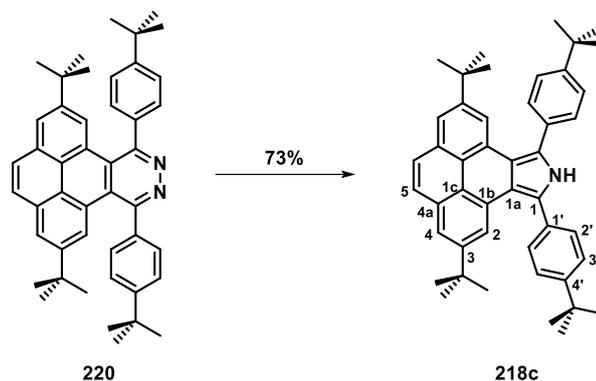
**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 157.7 (C-1), 152.4 (C-4'), 148.5 (C-4), 139.3 (C-1'), 131.2 (C-5a), 130.0 (C-2'), 128.2 (C-2a), 127.7 (C-6), 126.8 (C-3'), 126.3 (C-3), 125.6 (2b/2), 125.2 (C-5), 125.0 (C-2b/2), 35.4 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 ppm (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 377 (sh, 8246), 359 (sh, 10715), 312 (30200), 302 (sh, 26303), 259 nm (sh, 31623).

**FT-IR** (ATR): ν̄ = 2963 (m), 2904 (w), 2867 (w), 1607 (w), 1501 (w), 1472 (m), 1458 (m), 1395 (w), 1374 (m), 1364 (m), 1266 (m), 1248 (w), 1203 (w), 1113 (m), 1022 (w), 909 (w), 891 (s), 838 (vs), 818 (m), 734 (m), 704 (w), 691 (m), 661 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 630.397 found: *m/z* (%) = 630.996 [M]<sup>+</sup> (30), 631.408 [M+H]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub> · 1/3 H<sub>2</sub>O: C: 86.75, H: 8.02, N: 4.40; found: C: 86.83, H: 7.81, N: 4.48.

**2,7-Di-*tert*-butyl-9,11-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-10H-phenanthro[4,5-*efg*]isoindole (218c)**

To a solution of 2,7-di-*tert*-butyl-9,12-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)phenanthro[4,5-*fgh*]phthalazine (63 mg, 0.10 mmol) in dichloromethane and glacial acetic acid (5 mL, v:v, 3:2), zinc powder (35 mg, 0.54 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for three hours. The suspension was filtrated through a plug of celite, which was washed with dichloromethane (20 mL). The solution was concentrated under reduced pressure. The resulting precipitate was filtrated off and washed with methanol (5 x 3 mL) to give the product as an off-white solid (45 mg, 73%), mp 347-349 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.90 (s, 1H, N-H), 8.26 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2H, H-2), 7.85 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2H, H-4), 7.84 (s, 2H, H-5), 7.73 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4H, H-2'), 7.63 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4H, H-3'), 1.44 (s, 18H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.29 ppm (s, 18H, Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

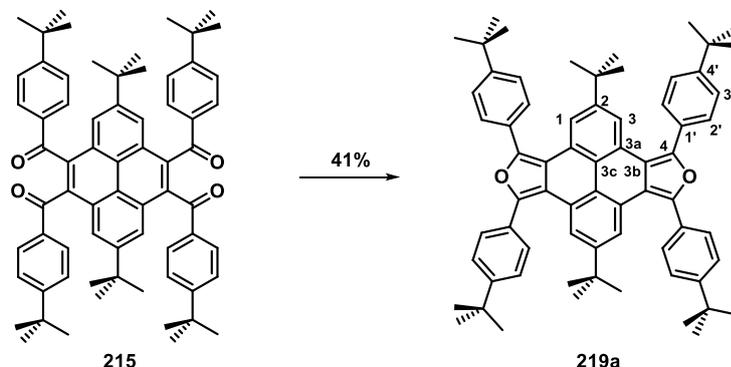
**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 151.9 (C-4'), 148.7 (C-3), 132.3 (C-1), 132.0 (C-4a), 130.4 (C-2'), 128.4 (C-1b), 127.8 (C-5), 126.4 (C-3'), 126.3 (C-1'), 122.8 (C-1c), 121.0 (C-4), 118.9 (C-2), 117.1 (C-1a), 35.4 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 ppm (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 399 (3085), 379 (2998), 328 (sh, 25704), 317 (29228), 308 nm (sh, 24093).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3439 (m), 2959 (s), 2903 (w), 2866 (m), 1605 (w), 1506 (w), 1462 (m), 1414 (m), 1400 (w), 1360 (m), 1265 (m), 1198 (w), 1144 (m), 1115 (m), 1101 (m), 1022 (m), 988 (w), 959 (w), 878 (vs), 841 (vs), 795 (m), 729 (m), 646 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>46</sub>H<sub>51</sub>N]<sup>+</sup>:  $m/z$  = 617.402, found:  $m/z$  (%) = 617.395 [M]<sup>+</sup> (100).

## 2.7.3 Bis-Heterocycle Extended Pyrenes

2,8-Di-*tert*-butyl-4,6,10,12-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)pyreno[4,5-*c*:9,10-*c'*]difuran  
(219a)

(2,7-Di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetrayl)tetrakis((4-(*tert*-butyl)phenyl)methanone) (56 mg, 0.06 mmol) and lithium aluminum hydride (5.5 mg, 1.45 mmol) was suspended in dry diethyl ether (5 mL) under argon atmosphere. The reactions mixture was stirred for 30 minutes at room temperature. The reaction was quenched with water (0.01 mL) and the solvent was evaporated by exposing argon flow to the mixture. Acetic acid (1 mL) was added and the suspension was stirred for 30 minutes at room temperature. After addition of dichloromethane (200 mL), the mixture was filtrated through a pad of celite. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was suspended in methanol (2mL), filtrated off and washed with methanol (3 x 2 mL) to give the product as a pale yellow solid (22 mg, 41%), mp > 400 °C.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub> (4:1)): δ = 8.15 (s, 4H, H-1/3), 7.79 (d, *J* = 8.1 Hz, 8H, H-2'/3'), 7.59 (d, *J* = 8.3 Hz, 8H, H-2'/3'), 1.44 (s, 36H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.11 ppm (s, 18H, Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

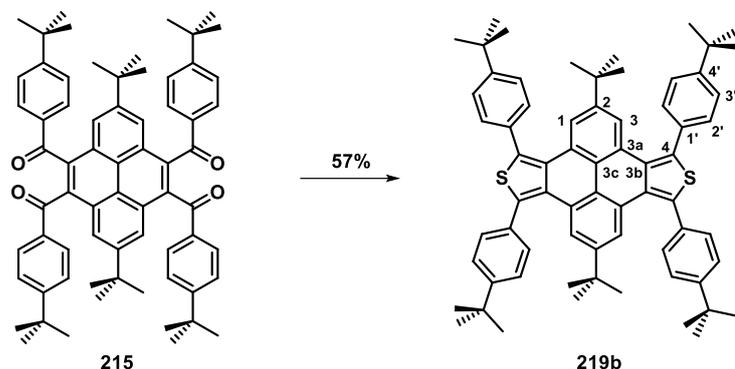
<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub> (4:1)): δ = 152.4 (C-4'), 149.0 (C-2), 147.5 (C-1'), 130.5 (C-4), 129.8 (C-3'), 126.9 (C-3b), 126.1 (C-2'), 123.7 (C-3a), 120.1 (C-1/3), 118.5 (C-3c), 35.4 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 ppm (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 379 (sh, 8406), 357 (sh, 16131), 345 (18471), 305 (27268), 294 nm (27121).

FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959 (m), 2907 (w), 2870 (w), 2837 (w), 1740 (w), 1726 (w), 1672 (w), 1664 (w), 1641 (w), 1566 (s), 1514 (w), 1501 (w), 1464 (vs), 1425 (m), 1410 (m), 1366 (w), 1263 (m), 1236 (w), 1153 (w), 1097 (m), 1070 (m), 1016 (m), 989 (w), 926 (w), 835 (m), 793 (w), 729 (w), 694 (m), 629 cm<sup>-1</sup> (w).

HR-MS (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>68</sub>H<sub>74</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 922.569, found: *m/z* (%) = 922.567 [M]<sup>+</sup> (100).

**2,8-Di-*tert*-butyl-4,6,10,12-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)pyreno[4,5-*c*:9,10-*c'*]dithiophene (219b)**



(2,7-Di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetrayl)tetrakis((4-(*tert*-butyl)phenyl)methanone) (54 mg, 0.06 mmol), phosphorous pentasulfide (150 mg, 0.34 mmol), and NaHCO<sub>3</sub> (84 mg, 1.13 mmol) was suspended in dry acetonitrile (5 mL) under argon atmosphere. The reactions mixture was stirred for 20 hours under reflux conditions. At room temperature the suspension was filtrated off and the solid was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (light petroleum ether/dichloromethane/NEt<sub>3</sub> = 100:10:1) to give the product as a colorless solid (31 mg, 57%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>/CS<sub>2</sub> 4:1): δ = 7.82 (s, 4H, H-1/3), 7.57 (d, *J* = 8.1 Hz, 8H, H-2'/3'), 7.53 (d, *J* = 8.1 Hz, 8H, H-2/3'), 1.40 (s, 36H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.76 ppm (s, 18H, Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>/CS<sub>2</sub> 4:1): δ = 152.0 (C-4'), 148.1 (C-2), 136.1, 134.8, 132.3, 131.2, 129.1, 127.0, 124.3, 122.2 (C-1/3), 35.5 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 ppm (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

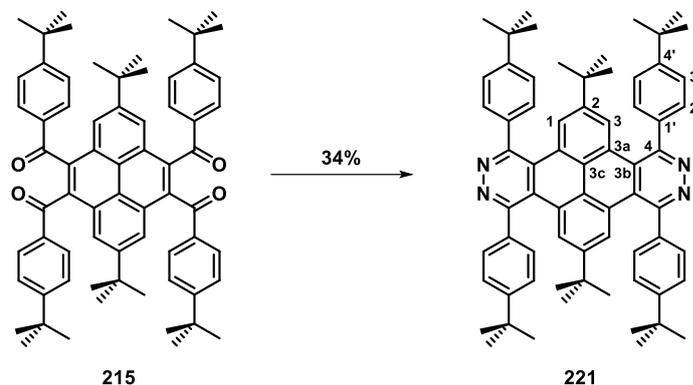
**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 361 (sh, 12996), 341 (sh, 22108), 298 nm (57853).

**FT-IR** (ATR): ν̄ = 2957 (s), 2930 (m), 2903 (m), 2866 (m), 1609 (w), 1542 (w), 1502 (w), 1458 (m), 1394 (w), 1364 (m), 1265 (m), 1202 (w), 1111 (m), 1022 (w), 1009 (m), 881 (w), 827 (vs), 739 (w), 679 (w), 662 (m), 640 cm<sup>-1</sup> (w).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>68</sub>H<sub>74</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 954.523, found: *m/z* (%) = 954.522 [M]<sup>+</sup> (100), 938.542 [M-S+O]<sup>+</sup> (80).

**EA**: Anal. calcd. for C<sub>68</sub>H<sub>74</sub>S<sub>2</sub> · 5/2 H<sub>2</sub>O: C: 81.63, H: 7.96; found: C: 81.59, H: 7.65.

**2,9-Di-*tert*-butyl-4,7,11,14-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)pyridazino[4',5':9,10]phenanthro[4,5-*fg*h]phthalazine (221)**



To a solution of (2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetrayl)tetrakis((4-(*tert*-butyl)phenyl)methanone) (165 mg, 0.17 mmol) in pyridine (4 mL), hydrazinium hydroxide (0.1 mL, 2.06 mmol) and water (0.1 mL) was added. The reaction mixture was stirred at 80°C for six hours, quenched with water (20 mL) and extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). The organic phase was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on SiO<sub>2</sub> (dichloromethane/ethyl acetate 100:1) to give the product as a pale yellow solid (55 mg, 34%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.35 (s, 4H, H-1/3), 7.63 (d, *J* = 8.5 Hz, 8H, H-2'), 7.51 (d, *J* = 8.5 Hz, 8H, H-3'), 1.36 (s, 36H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.77 ppm (s, 18H, Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.8 (C<sub>q</sub>), 152.6 (C<sub>q</sub>, C-4'), 147.7 (C-2), 137.6 (C<sub>q</sub>), 129.7 (C-2'), 127.9 (C-1/3), 126.5 (C-3'), 126.4 (C<sub>q</sub>), 125.2 (C<sub>q</sub>), 35.0 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.9 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.7 ppm (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

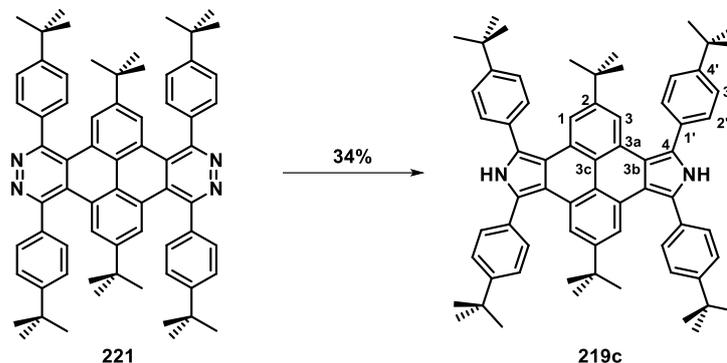
**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 402 (3045), 380 (sh, 5070), 366 (sh, 7845), 305 nm (34679).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (s), 2904 (m), 2867 (m), 1741 (w), 1607 (w), 1460 (m), 1399 (m), 1364 (s), 1268 (m), 1254 (m), 1240 (m), 1197 (m), 1164 (m), 1132 (s), 1119 (s), 1103 (s), 1048 (vs), 1028 (s), 1013 (s), 973 (w), 950 (w), 932 (w), 891 (m), 850 (s), 832 (s), 803 (w), 693 (w), 685 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>68</sub>H<sub>74</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 946.591 found: *m/z* (%) = 947.595 [M+H]<sup>+</sup> (100).

**EA**: Anal. calcd for C<sub>68</sub>H<sub>74</sub>N<sub>4</sub> · 1/2 ethyl acetate: C: 84.80, H: 7.93, N: 5.65; found: C: 84.68, H: 7.99, N: 5.56.

**2,8-Di-*tert*-butyl-4,6,10,12-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,11-dihydropyrrolo-[3',4':9,10]phenanthro[4,5-*efg*]isoindole (219c)**



To a solution of 2,9-di-*tert*-butyl-4,7,11,14-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)pyridazino[4',5':9,10]-phenanthro[4,5-*fgh*]phthalazine (40 mg, 0.04 mmol) in dichloromethane and glacial acetic acid (5 mL, v:v, 3:2), zinc powder (35 mg, 0.54 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1.5 hours. The suspension was filtrated through a plug of celite, which was washed with dichloromethane (20 mL). The solution was concentrated under reduced pressure. The resulting precipitate was filtrated off and washed with methanol (5 x 3 mL) to give the product as an off-white solid (13 mg, 34%), mp > 400 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (500MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.81 (s, 2H, N-H), 7.96 (s, 4H, Pyr-H), 7.68 (d, *J* = 8.2 Hz, 8H, Ar-H-2'), 7.58 (d, *J* = 8.2 Hz, 8H, Ar-H-3'), 1.41 (s, 18H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.98 ppm (s, 18H, Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 151.6 (C-4'), 147.9 (C-2), 132.7 (C-1'/3c), 130.3 (C-2'), 128.8 (C-3b), 126.3 (C-3'), 125.6 (C-1'/3c), 121.8 (C-3a), 117.5 (C-4), 117.5 (C-1/3), 35.2 (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 31.6 (Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 ppm (Pyr-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**UV/Vis** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) = 384 (7524), 361 (sh, 13178), 340 (sh, 21150), 305 nm (39254).

**FT-IR** (ATR): ν̄ = 3439 (m), 2961 (w), 2903 (w), 2866 (w), 1607 (w), 1591 (w), 1507 (w), 1487 (w), 1462 (m), 1414 (m), 1400 (w), 1362 (m), 1265 (m), 1232 (w), 1196 (w), 1177 (m), 1142 (w), 1113 (m), 1101 (m), 1082 (w), 1070 (w), 1045 (w), 1024 (m), 1015 (w), 1001 (w), 988 (w), 959 (w), 878 (vs), 856 (m), 841 (vs), 795 (m), 729 (s), 679 (w), 646 cm<sup>-1</sup> (m).

**HR-MS** (MALDI): Exact mass calculated for [C<sub>68</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: *m/z* = 920.601, found: *m/z* (%) = 920.600 [M]<sup>+</sup> (100), 935.612 [M-H+O]<sup>+</sup> (10).

## V Literaturverzeichnis

- [1] a) H. Klauk, *Organic Electronics II: More Materials and Applications, Vol. 2*, John Wiley & Sons, **2012**; b) K. Hagen, *Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications*, Wiley-VCH, **2006**.
- [2] a) Y. L. Chang, Z. H. Lu, *J. Display Technol.* **2013**, *9*, 459-468; b) P. K. Bhatnagar, in *Nanomaterials and Their Applications, Vol. 84*, Springer, Singapore, **2018**, pp. 261-287.
- [3] a) Y. Yamashita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024313; b) C. Reese, M. Roberts, M.-m. Ling, Z. Bao, *Mater. Today* **2004**, *7*, 20-27; c) H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2643-2666; d) T. Hasegawa, J. Takeya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024314; e) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117.
- [4] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15027.
- [5] a) W. S. Wong, A. Salleo, *Flexible Electronics: Materials and Applications, Vol. 11*, Springer Science & Business Media, **2009**; b) J. Lewis, *Mater. Today* **2006**, *9*, 38-45.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- [7] a) J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff, L. Shi, *Science* **2010**, *328*, 213-216; b) S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. A. Balandin, R. S. Ruoff, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 203; c) A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902-907; d) A. A. Balandin, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 569.
- [8] a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, *438*, 197; b) X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 538.
- [9] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, *321*, 385-388.
- [10] a) M. Segal, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 612; b) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191; c) A. K. Geim, P. Kim, in *Scientific American*, **2008**; d) J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 206; e) P. Avouris, C. Dimitrakopoulos, *Mater. Today* **2012**, *15*, 86-97.
- [11] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1752-1758.
- [12] a) W. Yuan, G. Shi, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10078-10091; b) C. Shanshan, C. Weiwei, C. David, R. Yujie, L. Xuesong, Z. Yanwu, K. Junyong, S. R. Rodney, *New J. Phys.* **2010**, *12*, 125011.
- [13] S. Park, J. An, J. W. Suk, R. S. Ruoff, *Small* **2010**, *6*, 210-212.
- [14] J. Ryu, Y. Kim, D. Won, N. Kim, J. S. Park, E.-K. Lee, D. Cho, S.-P. Cho, S. J. Kim, G. H. Ryu, H.-A. S. Shin, Z. Lee, B. H. Hong, S. Cho, *ACS Nano* **2014**, *8*, 950-956.

- [15] a) P. Chandrasekhar, in *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: Including Carbon Nanotubes and Graphene*, Springer International Publishing, Cham, **2018**, pp. 123-124; b) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, *Nature* **2012**, *490*, 192.
- [16] a) Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, S.-S. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 113103; b) X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312-1314; c) Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S.-E. Zhu, S. H. Sim, Y. I. Song, B. H. Hong, J.-H. Ahn, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 490-493; d) X. Chen, L. Zhang, S. Chen, *Synth. Met.* **2015**, *210*, 95-108; e) S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 574.
- [17] a) E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *72*, 310-337; b) E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204-286.
- [18] M. Randić, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449-3606.
- [19] R. H. Mitchell, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301-1316.
- [20] R. Rieger, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315-325.
- [21] H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry: IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013*, Royal Society of Chemistry, **2013**.
- [22] D. Bonchev, A. T. Balaban, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **1981**, *21*, 223-229.
- [23] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, J. Wiley, **1972**.
- [24] P. G. Copeland, R. E. Dean, D. McNeil, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1960**, 1687-1689.
- [25] E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1959**, 142-147.
- [26] V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2696-2699.
- [27] a) Z. Wang, Z. Tomovic, M. Kastler, R. Prestsch, F. Negri, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7794-7795; b) Ž. Tomović, M. D. Watson, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 755-758.
- [28] B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 305-310.
- [29] R. S. Becker, L. V. Natarajan, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 344-349.
- [30] A. Maliakal, K. Raghavachari, H. Katz, E. Chandross, T. Siegrist, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4980-4986.
- [31] R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612-9613.
- [32] R. N. Jones, *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 353-371.
- [33] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028-8029.
- [34] a) J. Hu, D. Zhang, F. W. Harris, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707-708; b) R. Rieger, M. Kastler, V. Enkelmann, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6322-6325.

- [35] P. P. Fu, H. M. Lee, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2797-2803.
- [36] a) J. A. Miller, *Cancer Res.* **1970**, *30*, 559-576; b) J. K. Selkirk, R. G. Croy, H. V. Gelboin, *Science* **1974**, *184*, 169-171; c) P. G. Shields, E. D. Bowman, A. M. Harrington, V. T. Doan, A. Weston, *Cancer Res.* **1993**, *53*, 3486-3492.
- [37] a) H. Henstock, *J. Chem. Soc.* **1923**, *123*, 3097-3099; b) P. Nandi, J. L. Dye, J. E. Jackson, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5790-5792; c) S. Rozen, Y. Bareket, J. Blum, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2333-2334.
- [38] T. Shimada, C. L. Hayes, H. Yamazaki, S. Amin, S. S. Hecht, F. P. Guengerich, T. R. Sutter, *Cancer Res.* **1996**, *56*, 2979-2984.
- [39] S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J. F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1746-1753.
- [40] I. Berlman, *Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds*, Elsevier, **2012**.
- [41] E. Clar, W. Kelly, J. W. Wright, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1954**, 1108-1111.
- [42] M. G. Rossmann, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1959**, 2607-2613.
- [43] R. Weitzenböck, A. Klingler, *Monatsh. Chem.* **1918**, *39*, 315-323.
- [44] A. O. McIntosh, J. M. Robertson, V. Vand, *Nature* **1952**, *169*, 322.
- [45] R. A. Pascal, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4809-4819.
- [46] a) B. L. Merner, L. N. Dawe, G. J. Bodwell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 5487-5491; b) B. L. Merner, K. S. Unikela, L. N. Dawe, D. W. Thompson, G. J. Bodwell, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5930-5932.
- [47] R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity*, CUP Archive, **1991**.
- [48] C. Mannich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 159-165.
- [49] L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4748-4760.
- [50] a) H. Naarmann, M. Hanack, R. Mattmer, *Synthesis* **1994**, *1994*, 477-478; b) M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900-9930.
- [51] I. M. Matheson, O. C. Musgrave, C. J. Webster, *Chem. Commun.* **1965**, 278-279.
- [52] N. Boden, R. C. Borner, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, M. V. Jesudason, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 851-858.
- [53] S. Kumar, M. Manickam, *Chem. Commun.* **1997**, 1615-1666.
- [54] S. Kumar, S. K. Varshney, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1841-1843.
- [55] J. A. Hyatt, *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, *23*, 460-463.
- [56] S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4327-4342.
- [57] a) A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1609-1611; b) M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099-2109.

- [58] a) F. Dötz, J. D. Brand, S. Ito, L. Gherghel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7707-7717; b) V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1604-1607.
- [59] P. A. Heiney, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 4*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, pp. 521-568.
- [60] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139-1241.
- [61] D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, P. Schuhmacher, K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 457-460.
- [62] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etbachi, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141.
- [63] L. A. Haverkate, M. Zbiri, M. R. Johnson, B. Deme, F. M. Mulder, G. J. Kearley, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 13809-13816.
- [64] a) W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8074-8075; b) W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, M. Mondeshki, J. Piris, I. Schnell, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3634-3640; c) J. Motoyanagi, Y. Yamamoto, A. Saeki, M. A. Alam, A. Kimoto, A. Kosaka, T. Fukushima, S. Seki, S. Tagawa, T. Aida, *Chem Asian J* **2009**, *4*, 876-880.
- [65] X. Feng, W. Pisula, M. Takase, X. Dou, V. Enkelmann, M. Wagner, N. Ding, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2872-2874.
- [66] X. Feng, W. Pisula, T. Kudernac, D. Wu, L. Zhi, S. De Feyter, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4439-4448.
- [67] X. Feng, J. Wu, M. Ai, W. Pisula, L. Zhi, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3093-3096.
- [68] X. Feng, M. Liu, W. Pisula, M. Takase, J. Li, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2684-2689.
- [69] a) J. L. Li, M. Kastler, W. Pisula, J. W. F. Robertson, D. Wasserfallen, A. C. Grimsdale, J. S. Wu, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2528-2533; b) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119-1122.
- [70] a) A. M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H. D. Chanzy, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 495-499; b) W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 684-689; c) S. Xiao, J. Tang, T. Beetz, X. Guo, N. Tremblay, T. Siegrist, Y. Zhu, M. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10700-10701.
- [71] a) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541; b) F. Jäckel, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 188303.

- [72] X. Qiao, M. A. Padula, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. E. Schutt, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 741-745.
- [73] H. M. Duong, M. Bendikov, D. Steiger, Q. Zhang, G. Sonmez, J. Yamada, F. Wudl, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4433-4436.
- [74] R. G. Clevenger, B. Kumar, E. M. Menuey, K. V. Kilway, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3113-3116.
- [75] M. Ball, Y. Zhong, Y. Wu, C. Schenck, F. Ng, M. Steigerwald, S. Xiao, C. Nuckolls, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 267-276.
- [76] S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7556-7560.
- [77] Y.-C. Hsieh, T.-C. Wu, J.-Y. Li, Y.-T. Chen, M.-Y. Kuo, P.-T. Chou, Y.-T. Wu, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1868-1871.
- [78] J. Luo, X. Xu, R. Mao, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13796-13803.
- [79] T. Fujikawa, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7763-7768.
- [80] Q. Xu, H. M. Duong, F. Wudl, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3357-3359.
- [81] a) C. Murawski, K. Leo, M. C. Gather, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6801-6827; b) D. Zhang, J. Qiao, D. Zhang, L. Duan, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702847.
- [82] J. Li, Y. Zhao, J. Lu, G. Li, J. Zhang, Y. Zhao, X. Sun, Q. Zhang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 109-113.
- [83] Q. Zhang, Y. Divayana, J. Xiao, Z. Wang, E. R. T. Tiekink, H. M. Doung, H. Zhang, F. Boey, X. W. Sun, F. Wudl, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7422-7426.
- [84] a) J. Xiao, Z. Liu, X. Zhang, W. Wu, T. Ren, B. Lv, L. Jiang, X. Wang, H. Chen, W. Su, J. Zhao, *Dyes Pigment.* **2015**, *112*, 176-182; b) J. Duan, H. Pan, C. Wei, J. Xiao, G. Zhai, W. Su, *RSC Advances* **2017**, *7*, 10570-10574; c) C. Wei, J. Wu, D. Zhang, W. Su, J. Xiao, Z. Cui, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 424-431.
- [85] J. Xiao, Y. Divayana, Q. Zhang, H. M. Doung, H. Zhang, F. Boey, X. W. Sun, F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8167-8170.
- [86] J. Xiao, S. Liu, Y. Liu, L. Ji, X. Liu, H. Zhang, X. Sun, Q. Zhang, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 561-564.
- [87] Z. Liu, J. Xiao, Q. Fu, H. Feng, X. Zhang, T. Ren, S. Wang, D. Ma, X. Wang, H. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11136-11141.
- [88] a) X. M. Zhang, S. L. Li, Z. Y. Liu, S. Wang, J. C. Xiao, *Npg Asia Mater.* **2015**, *7*, e230; b) T. Ren, M. Song, J. Zhao, W. Wang, X. Shen, C. Gao, Y. Yi, J. Xiao, *Dyes Pigment.* **2016**, *125*, 356-361.
- [89] O. Hinsberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1901**, *319*, 257-286.
- [90] a) U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810-3821; b) U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3898-3910.

- [91] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 27-50.
- [92] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 4680-4689.
- [93] S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4990-4993.
- [94] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452-483.
- [95] A. H. Endres, M. Schaffroth, F. Paulus, H. Reiss, H. Wadepohl, F. Rominger, R. Krämer, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 1792-1795.
- [96] a) D. Liu, Z. Li, Z. He, J. Xu, Q. Miao, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4396-4400; b) Q. Miao, *Synlett* **2012**, 2012, 326-336.
- [97] I. Kyosuke, N. Masaharu, T. Toshinori, O. Hironori, S. Tomoaki, T. Makoto, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 937-939.
- [98] Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1535-1539.
- [99] M. Qian, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5541-5549.
- [100] H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 183-184.
- [101] E. Clar, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1931**, 64, 1676-1688.
- [102] P. D. Bartlett, M. J. Ryan, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 2649-2653.
- [103] L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 3089-3092.
- [104] a) M. W. Galley, R. C. Hahn, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2006-2009; b) H. Tanida, R. Muneyuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4794-4804; c) H. Tanida, R. Muneyuki, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 2787-2790.
- [105] H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M. A. Meador, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1641-1654.
- [106] T. M. Long, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 601-604.
- [107] a) R. Bhola, P. Payamyar, D. J. Murray, B. Kumar, A. J. Teator, M. U. Schmidt, S. M. Hammer, A. Saha, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14134-14141; b) P. Kissel, D. J. Murray, W. J. Wulftange, V. J. Catalano, B. T. King, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 774-778.
- [108] a) C. L. Hilton, C. R. Jamison, H. K. Zane, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 405-407; b) B. Kumar, C. E. Strasser, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 311-316.
- [109] D. Reinhard, F. Rominger, M. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 9342-9348.
- [110] B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Lett.* **2014**, 16, 704-707.
- [111] Y. Jiang, C.-F. Chen, *Synlett* **2010**, 2010, 1679-1681.
- [112] B. Kohl, M. V. Bohnwagner, F. Rominger, H. Wadepohl, A. Dreuw, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 646-655.
- [113] S. Inagaki, K. Yamamura, K. Nakasuji, T. Nakazawa, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2093-2094.
- [114] K. Kawasumi, T. Wu, T. Zhu, H. S. Chae, T. Van Voorhis, M. A. Baldo, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 11908-11911.

- [115] P. Biegger, S. Stolz, S. N. Intorp, Y. Zhang, J. U. Engelhart, F. Rominger, K. I. Hardcastle, U. Lemmer, X. Qian, M. Hamburger, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 582-589.
- [116] V. Lami, D. Leibold, P. Fassl, Y. J. Hofstetter, D. Becker-Koch, P. Biegger, F. Paulus, P. E. Hopkinson, M. Adams, U. H. Bunz, *Solar RRL* **2017**, *1*.
- [117] a) E. H. Menke, V. Lami, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1048-1051; b) E. H. Menke, D. Leibold, V. Lami, Y. J. Hofstetter, M. Mastalerz, Y. Vaynzof, *Org. Electron.* **2017**, *47*, 211-219; c) E. H. Menke, D. Leibold, A. P. Ullrich, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 834-838.
- [118] D. Meng, H. Fu, B. Fan, J. Zhang, Y. Li, Y. Sun, Z. Wang, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1286-1290.
- [119] C. Zhang, Y. Liu, X.-Q. Xiong, L.-H. Peng, L. Gan, C.-F. Chen, H.-B. Xu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5912-5915.
- [120] B. Kohl, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2016**.
- [121] B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17308-17313.
- [122] B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 6051-6056.
- [123] A. L. Meza Chinchu, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2015**.
- [124] a) B. D. Lindner, F. Paulus, A. L. Appleton, M. Schaffroth, J. U. Engelhart, K. M. Schelkle, O. Tverskoy, F. Rominger, M. Hamburger, U. H. F. Bunz, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9609-9612; b) F. Paulus, B. D. Lindner, F. Rominger, A. Leineweber, Y. Vaynzof, H. Sirringhaus, U. H. F. Bunz, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1604-1609; c) F. Maass, A. Stein, B. Kohl, L. Hahn, L. H. Gade, M. Mastalerz, P. Tegeder, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2866-2873; d) F. Paulus, J. U. Engelhart, P. E. Hopkinson, C. Schimpf, A. Leineweber, H. Sirringhaus, Y. Vaynzof, U. H. F. Bunz, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 1194-1200; e) F. Paulus, M. Porz, M. Schaffroth, F. Rominger, A. Leineweber, Y. Vaynzof, U. H. F. Bunz, *Org. Electron.* **2016**, *33*, 102-109.
- [125] J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8683-8690.
- [126] a) J. Cao, X.-Z. Zhu, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7420-7423; b) Y. Jiang, C.-F. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 6377-6403; c) M. Mastalerz, S. Sieste, M. Cenić, I. M. Oppel, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6389-6393; d) X. Roy, J. H. Chong, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4551-4558; e) Z. Meng, Y. Han, L.-N. Wang, J.-F. Xiang, S.-G. He, C.-F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9739-9745; f) N. G. White, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8390-8397; g) H. Ma, J.-J. Chen, L. Tan, J.-H. Bu, Y. Zhu, B. Tan, C. Zhang, *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 1039-1043; h) P. Chandrasekhar, G. Savitha, J. N. Moorthy, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7297-7305.
- [127] J.-M. Zhao, H.-Y. Lu, J. Cao, Y. Jiang, C.-F. Chen, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 219-222.
- [128] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534; b) C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201.

- [129] B. S. Ghanem, M. Hashem, K. D. M. Harris, K. J. Msayib, M. Xu, P. M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N. B. McKeown, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5287-5294.
- [130] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [131] a) A. N. Grinev, G. Y. Uretskaya, L. S. Sarkisova, N. V. Arkhangel'skaya, I. S. Nikolaeva, N. S. Bogdanova, G. N. Pershin, *Pharm. Chem. J.* **1980**, *14*, 692-695; b) A. N. Grinev, I. K. Arsenichev, I. S. Nikolaeva, L. A. Golovanova, T. V. Pushkina, O. V. Okinshevich, A. N. Fomina, G. N. Pershin, *Pharm. Chem. J.* **1985**, *19*, 411-417; c) S. Ohayon, L. Spasser, A. Aharoni, A. Brik, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3281-3289; d) S. Ohayon, M. Refua, A. Hendler, A. Aharoni, A. Brik, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 599-603; e) S. Ohayon, M. Refua, A. Hendler, A. Aharoni, A. Brik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 599-603.
- [132] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (USA), **1989**.
- [133] K. A. Williams, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5166-5168.
- [134] H. Ahlbrecht, G. Bringmann, J. M. Brown, H. Duddeck, P. Duhamel, *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry Vol. E 21a, Supplement: Stereoselective Synthesis: Nomenclature, Principles, Analytic, Axially Chiral Compounds, Bond Disconnection, Alkylation Reaction, Insertion into CH Bonds*, Georg Thieme Verlag, **2014**.
- [135] a) H. Greenland, J. Pinhey, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 2655-2658; b) A. Grinev, G. Y. Uretskaya, L. Sarkisova, N. Arkhangel'skaya, I. Nikolaeva, N. Bogdanova, G. Pershin, *Pharm. Chem. J.* **1980**, *14*, 692-695; c) A. N. Grinev, I. K. Sorokina, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1983**, *19*, 945-948.
- [136] a) U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 147-159; b) N. J. Turro, M. Tobin, L. Friedman, J. B. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 516-516; c) T. D. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 515-516; d) H. Iwamura, *Chem. Lett.* **1974**, *3*, 5-8; e) H. Iwamura, *Chem. Lett.* **1974**, *3*, 1205-1208; f) H. Iwamura, K. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2652-2654; g) H. Iwamura, H. Tukada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 969-970; h) R. O. Day, V. W. Day, S. J. Fuerniss, J. R. Hohman, D. M. S. Wheeler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 853-854; i) H. Iwamura, H. Tukada, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 3451-3454; j) Y. Kawada, H. Tukada, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 181-182; k) M. Iwamura, T. Asano, Y. Tanaka, H. Iwamura, *Chem. Lett.* **1981**, *10*, 1423-1426; l) H. Hemetsberger, F.-U. Neustern, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1175-1182; m) L. A. Paquette, E. Bay, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6693-6701; n) T. Y. Fu, J. N. Gamlin, G. Olovsson, J. R. Scheffer, J. Trotter, D. T. Young, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2025-2028; o) B. Borecka, J. N. Gamlin, A. D. Gudmundsdottir, G. Olovsson, J. R. Scheffer, J. Trotter, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2121-2124.
- [137] a) W. Theilacker, E. Möllhoff, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 781-781; b) T. D. Walsh, R. T. Ross, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3123-3126.

- [138] a) R. Garcia, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8037-8040; b) A. Mateo-Alonso, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6311-6324.
- [139] M. Zander, *Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe und Fullerene*, Springer-Verlag, **2013**.
- [140] G. Crank, M. I. H. Makin, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 1163-1165.
- [141] a) P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 194-201; b) A. Spek, *Acta Crystallogr. D* **2009**, *65*, 148-155.
- [142] Y.-C. Zhao, Q.-Y. Cheng, D. Zhou, T. Wang, B.-H. Han, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11509-11514.
- [143] X.-Z. Zhu, C.-F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13158-13159.
- [144] a) T. Kobayashi, T. Kubota, K. Ezumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2172-2174; b) H.-D. Martin, B. Mayer, R. Gleiter, W. Schäfer, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2546-2553.
- [145] a) V. J. Chebny, T. S. Navale, R. Shukla, S. V. Lindeman, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2253-2256; b) T. S. Navale, K. Thakur, V. S. Vyas, S. H. Wadumethrige, R. Shukla, S. V. Lindeman, R. Rathore, *Langmuir* **2012**, *28*, 71-83; c) M. R. Talipov, T. S. Navale, R. Rathore, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14676-14680.
- [146] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367-2371.
- [147] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 054107.
- [148] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *PCCP* **2008**, *10*, 6615-6620.
- [149] H. D. J. Thom, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- [150] a) S. More, R. Bhosale, S. Choudhary, A. Mateo-Alonso, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4170-4173; b) A. B. Marco, D. Cortizo-Lacalle, C. Gozalvez, M. Olano, A. Atxabal, X. Sun, M. Melle-Franco, L. E. Hueso, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10754-10757.
- [151] F. Bures, *RSC Advances* **2014**, *4*, 58826-58851.
- [152] a) H. Iwamura, K. Makino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 720-721; b) N. Harada, H. Uda, K. Nakasuji, I. Murata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1449-1453; c) S. Sasaki, G. P. C. Drummen, G.-i. Konishi, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2731-2743.
- [153] P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [154] a) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669-681; b) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094.
- [155] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9*, 14-19.
- [156] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 8-16.
- [157] a) G. Sauvé, R. Fernando, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 3770-3780; b) L. Lu, L. Yu, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4413-4430; c) C. L. Chochos, N. Tagmatarchis, V. G. Gregoriou, *RSC Advances* **2013**, *3*, 7160-7181.

- [158] S. Kim, S. W. Hwang, M.-K. Kim, D. Y. Shin, D. H. Shin, C. O. Kim, S. B. Yang, J. H. Park, E. Hwang, S.-H. Choi, G. Ko, S. Sim, C. Sone, H. J. Choi, S. Bae, B. H. Hong, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8203-8208.
- [159] a) K. Müllen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6531-6541; b) A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616-6643; c) Y. Segawa, H. Ito, K. Itami, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15002.
- [160] a) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267-1300; b) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718-747.
- [161] a) R. Scholl, K. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series)* **1932**, *65*, 902-915; b) E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1957**, 4616-4619.
- [162] a) E. Clar, *Nature* **1948**, *161*, 238; b) D. M. Donaldson, J. M. Robertson, *Nature* **1949**, *164*, 1002.
- [163] a) E. Clar, W. Kelly, J. M. Robertson, M. Rossmann, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1956**, 3878-3881; b) R. D. Broene, F. Diederich, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5227-5230.
- [164] a) *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 1958, 125-156; b) A. Halleux, R. Martin, G. King, *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 1177-1183.
- [165] a) J. Luo, X. Xu, R. Mao, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13796-13803; b) M. Ball, Y. Zhong, Y. Wu, C. Schenck, F. Ng, M. Steigerwald, S. Xiao, C. Nuckolls, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 267-276; c) X. Gu, X. Xu, H. Li, Z. Liu, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16203-16208; d) J. Liu, B.-W. Li, Y.-Z. Tan, A. Giannakopoulos, C. Sanchez-Sanchez, D. Beljonne, P. Ruffieux, R. Fasel, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6097-6103; e) T. Fujikawa, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3587-3595; f) I. I. Schuster, L. Craciun, D. M. Ho, R. A. Pascal Jr, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8875-8882; g) J. M. Alonso, A. E. Díaz-Álvarez, A. Criado, D. Pérez, D. Peña, E. Guitián, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173-177.
- [166] a) J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864-11873; b) J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321-5322; c) E. E. Nesterov, Z. Zhu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10083-10088; d) T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1181-1189.
- [167] B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6149-6154.
- [168] B. Gao, M. Wang, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8297-8306.
- [169] a) J. M. Alonso, A. E. Díaz-Álvarez, A. Criado, D. Pérez, D. Peña, E. Guitián, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 177-181; b) J. Lu, J. Zhang, X. Shen, D. M. Ho, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8035-8041; c) R. A. Pascal, W. D. McMillan, D. Van Engen, R. G. Eason, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4660-4665; d) D. Rodríguez-Lojo, D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3386-3388; e) D. Rodríguez-Lojo, D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, *Chem.*

- Commun.* **2013**, *49*, 6274-6276; f) D. Rodriguez-Lojo, D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5418-5420; g) N. Smyth, D. Van Engen, R. A. Pascal, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1937-1940; h) R. S. Walters, C. M. Kraml, N. Byrne, D. M. Ho, Q. Qin, F. J. Coughlin, S. Bernhard, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16435-16441; i) Q. Zhang, Y. Divayana, J. Xiao, Z. Wang, E. R. T. Tiekink, H. M. Doung, H. Zhang, F. Boey, X. W. Sun, F. Wudl, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7422-7426.
- [170] Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1211-1214.
- [171] a) S. K. Sadhukhan, C. Viala, A. Gourdon, *Synthesis* **2003**, *2003*, 1521-1525; b) D. Lungerich, J. F. Hitzengerger, M. Marcia, F. Hampel, T. Drewello, N. Jux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12231-12235; c) Y. Fogel, M. Kastler, Z. Wang, D. Andrienko, G. J. Bodwell, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11743-11749.
- [172] T. Yamato, A. Miyazawa, M. Tashiro, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2505-2511.
- [173] a) W. Dilthey, S. Henkels, M. Leonhard, *J. prakt. Chem.* **1938**, *151*, 97-126; b) J. Rigaudy, N. Kim Cuong, J. Baranne-Lafont, P. Duminy, C. Chassagnard, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1345-1353; c) A. P. Marchand, G. Srinivas, W. H. Watson, *ARKIVOC* **2003**, *3*, 8-15.
- [174] D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, *Synthesis* **2002**, *10*, 1454-1458.
- [175] W. H. Moser, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2065-2084.
- [176] S. Kajigaeshi, T. Kakinami, T. Okamoto, H. Nakamura, M. Fujikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 4187-4189.
- [177] a) F. Keller, C. Rüchardt, *J. prakt. Chem.* **1998**, *340*, 642-648; b) D. W. Cameron, P. E. Schutz, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2121-2125.
- [178] J.-B. Giguere, J.-F. Morin, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1047-1051.
- [179] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127-8134.
- [180] J. B. Lambert, *Spektroskopie-Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, Pearson Deutschland, **2012**.
- [181] H. Günther, *NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie; 49 Tabellen*, Thieme, **1992**.
- [182] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107-115.
- [183] B. Dietrich, J. Lehn, J. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2885-2888.
- [184] H. Sigurd, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1320-1329.
- [185] a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220; b) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221-264; c) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 320-341; d) J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **2004**, *10*, 155-164.
- [186] C. L. Hilton, J. M. Crowfoot, P. Rempala, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13392-13399.
- [187] D. Wasserfallen, M. Kastler, W. Pisula, W. A. Hofer, Y. Fogel, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1334-1339.

- [188] a) K. Baumgärtner, A. L. Meza Chinchu, A. Dreuw, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15823-15827; b) K. Baumgärtner, A. L. Meza Chinchu, A. Dreuw, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15594-15598.
- [189] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [190] a) C. D. Pun, *Recent Advances in Density Functional Methods, Vol. 1*, World Scientific, **1995**;  
b) A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009-4037.
- [191] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [192] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.
- [193] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [194] R. G. Syvret, K. M. Butt, T. P. Nguyen, V. L. Bullock, R. D. Rieth, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4487-4493.
- [195] K. Baumgärtner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8751-8755.
- [196] a) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76; b) T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80.
- [197] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926-952.
- [198] D. Schulte-Frohlinde, H. Hermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 562-567.
- [199] a) Y. Byun, A. Coskun, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2576-2583; b) Y. Byun, M. Cho, D. Kim, Y. Jung, A. Coskun, *Macromolecules* **2017**, *50*, 523-533.
- [200] F. Liu, X. Shen, Y. Wu, L. Bai, H. Zhao, X. Ba, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 4157-4161.
- [201] J. K. H. Hui, P. D. Frischmann, C.-H. Tso, C. A. Michal, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2453-2460.
- [202] a) H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4979-4987; b) C. Hansch, A. Leo, R. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [203] S. Fujisaki, H. Eguchi, A. Omura, A. Okamoto, A. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1576-1579.
- [204] A. C. Hazell, J. G. Lomborg, *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 1059-1064.
- [205] J. Li, R. Hua, T. Liu, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2966-2970.
- [206] A. G. Neo, C. López, V. Romero, B. Antelo, J. Delamano, A. Pérez, D. Fernández, J. F. Almeida, L. Castedo, G. Tojo, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6764-6770.
- [207] K. Tabatabaeian, M. Mamaghani, N. O. Mahmoodi, A. Khorshidi, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 416-420.
- [208] B. Plietker, M. Niggemann, A. Pollrich, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1116-1124.
- [209] a) R. A. Pascal Jr, W. D. McMillan, D. Van Engen, R. G. Eason, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4660-4665; b) J. R. Dias, B. Liu, *Monatsh. Chem.* **1990**, *121*, 13-30; c) R. P. L'Esperance, D.

- Van Engen, R. Dayal, R. A. Pascal, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 688-694; d) G. Y. Wooi, J. M. White, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 972-974; e) G. D. Dennis, D. Edwards-Davis, L. D. Field, A. F. Masters, T. Maschmeyer, A. J. Ward, I. E. Buys, P. Turner, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 135-146; f) D. Chaudhuri, H. Wettach, K. J. van Schooten, S. Liu, E. Sigmund, S. Hoger, J. M. Lupton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 7714-7717; g) H. Wettach, S. Hoger, D. Chaudhuri, J. M. Lupton, F. Liu, E. M. Lupton, S. Tretiak, G. Wang, M. Li, S. De Feyter, S. Fischer, S. Forster, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1404-1415; h) T. Pauloehrl, A. Welle, M. Bruns, K. Linkert, H. G. Börner, M. Bastmeyer, G. Delaittre, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9714-9718; i) T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, F. Orange, M. J. F. Guinel, A. Enders, A. Sinitskii, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4172-4174; j) B. Alameddine, R. S. Anju, F. Al-Sagheer, T. A. Jenny, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 10363-10370; k) X. Geng, J. T. Mague, J. P. Donahue, R. A. Pascal, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3838-3847; l) J. Karunakaran, A. K. Mohanakrishnan, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 966-970.
- [210] a) S. H. Chan, H. K. Lee, Y. M. Wang, N. Y. Fu, X. M. Chen, Z. W. Cai, H. N. C. Wong, *Chem. Commun.* **2005**, 66-68; b) B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A. F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7151-7155; c) B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A. F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 7013-7017; d) I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274-16286; e) A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179-1181.
- [211] T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260-7314.
- [212] a) P.-Y. Gu, Z. Wang, G. Liu, H. Yao, Z. Wang, Y. Li, J. Zhu, S. Li, Q. Zhang, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4172-4175; b) Z. Wang, P. Gu, G. Liu, H. Yao, Y. Wu, Y. Li, G. Rakesh, J. Zhu, H. Fu, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7772-7775; c) D. Cortizo-Lacalle, A. Pertegas, M. Melle-Franco, H. J. Bolink, A. Mateo-Alonso, *Org Chem Front.* **2017**, *4*, 876-881; d) B. Kohl, M. V. Bohnwagner, F. Rominger, H. Wadepohl, A. Dreuw, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 646-655; e) L. Jiang, A. C. Papageorgiou, S. C. Oh, Ö. Sağlam, J. Reichert, D. A. Duncan, Y.-Q. Zhang, F. Klappenberger, Y. Guo, F. Allegretti, S. More, R. Bhosale, A. Mateo-Alonso, J. V. Barth, *ACS Nano* **2016**, *10*, 1033-1041; f) J. Li, S. Chen, Z. Wang, Q. Zhang, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 1518-1530.
- [213] Y. Yang, L. Yuan, B. Shan, Z. Liu, Q. Miao, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18620-18627.
- [214] Y. Shi, H. Qian, N. T. Lucas, W. Xu, Z. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4110-4113.
- [215] a) E. V. Dehmlow, H. G. Schell, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1-8; b) R. N. Warrener, R. A. Russell, I. G. Pitt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1675-1676; c) S. Miki, O. Kobayashi, H. Kagawa, Z.-i. Yoshida, H. Nakatsuji, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 65-68; d) S. Miki, J. Ito, R. Noda, N. Nishijima, K. Fukunishi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4269-4276; e) J. Zhang, D. M. Ho, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10919-10926.

- [216] J. M. Casas-Solvas, J. D. Howgego, A. P. Davis, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 212-232.
- [217] Y. Tobe, N. Utsumi, A. Nagano, M. Sonoda, K. Naemura, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 8075-8083.
- [218] P. H. Willoughby, D. Niu, T. Wang, M. K. Haj, C. J. Cramer, T. R. Hoye, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13657-13665.
- [219] S. Höger, *Nachrichten aus der Chemie* **2011**, *59*, 453-455.
- [220] a) T. J. Sisto, Y. Zhong, B. Zhang, M. T. Trinh, K. Miyata, X. Zhong, X. Y. Zhu, M. L. Steigerwald, F. Ng, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5648-5651; b) Y. Zhong, B. Kumar, S. Oh, M. T. Trinh, Y. Wu, K. Elbert, P. Li, X. Zhu, S. Xiao, F. Ng, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8122-8130; c) A. Narita, X. Feng, Y. Hernandez, S. A. Jensen, M. Bonn, H. Yang, I. A. Verzhbitskiy, C. Casiraghi, M. R. Hansen, A. H. R. Koch, G. Fytas, O. Ivasenko, B. Li, K. S. Mali, T. Balandina, S. Mahesh, S. De Feyter, K. Müllen, *Nat. Chem.* **2013**, *6*, 126; d) A. Narita, I. A. Verzhbitskiy, W. Frederickx, K. S. Mali, S. A. Jensen, M. R. Hansen, M. Bonn, S. De Feyter, C. Casiraghi, X. Feng, K. Müllen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 11622-11630.
- [221] M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479-3716.
- [222] a) N. P. Buu-Hoi, D. Lavit, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1959**, 38-41; b) J. N. Chatterjea, R. F. Curtis, S. P. Dhoubhadel, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1961**, 765-767; c) N. C. Davy, G. Man, R. A. Kerner, M. A. Fusella, G. E. Purdum, M. Sezen, B. P. Rand, A. Kahn, Y.-L. Loo, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 673-681; d) K. Nakahara, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, H. Matsui, T. Ueno, Y. Tanaka, M. Yano, T. Matsushita, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, J. Takeya, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5342-5344; e) M. Nakano, K. Niimi, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8099-8111; f) S. M. Rafiq, R. Sivasakthikumar, J. Karunakaran, A. K. Mohanakrishnan, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 5099-5114; g) T. Serevičius, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, R. Rimkus, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, *Dyes Pigment.* **2013**, *98*, 304-315; h) M. Watanabe, Y. Doi, H. Hagiwara, A. T. Staykov, S. Ida, T. Matsumoto, T. Shinmyozu, T. Ishihara, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9159-9166; i) A. Jurić, A. Sabljčić, N. Trinajstić, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 273-282; j) A. L. Marzinzik, P. Rademacher, M. Zander, *J. Mol. Struct.* **1996**, *375*, 117-126; k) K. Nogi, H. Yorimitsu, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4055-4065; l) M. Zander, W. Franke, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 699-706; m) L. Chen, S. R. Puniredd, Y.-Z. Tan, M. Baumgarten, U. Zschieschang, V. Enkelmann, W. Pisula, X. Feng, H. Klauk, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17869-17872; n) C.-Y. Chiu, B. Kim, A. A. Gorodetsky, W. Sattler, S. Wei, A. Sattler, M. Steigerwald, C. Nuckolls, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1480-1486; o) V. Coropceanu, O. Kwon, B. Wex, B. R. Kaafarani, N. E. Gruhn, J. C. Durivage, D. C. Neckers, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2073-2080; p) X. Feng, J. Wu, M. Ai, W. Pisula, L. Zhi, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3033-3036; q) U. Kraft, J. E. Anthony, E. Ripaud, M. A. Loth, E. Weber, H. Klauk, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 998-1004; r) Y. Ogawa, K. Yamamoto, C. Miura, S. Tamura,

- M. Saito, M. Mamada, D. Kumaki, S. Tokito, H. Katagiri, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 9902-9909; s) I. Osaka, S. Shinamura, T. Abe, K. Takimiya, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1297-1304; t) M. M. Payne, S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3325-3328; u) M. L. Tang, S. C. B. Mannsfeld, Y.-S. Sun, H. A. Becerril, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 882-883.
- [223] a) R. Bonnett, S. A. North, in *Adv. Heterocycl. Chem., Vol. 29* (Eds.: A. R. Katritzky, A. J. Boulton), Academic Press, **1981**, pp. 341-399; b) T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, *The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications*, John Wiley & Sons, **2013**; c) B. Iddon, in *Adv. Heterocycl. Chem., Vol. 14* (Eds.: A. R. Katritzky, A. J. Boulton), Academic Press, **1972**, pp. 331-381.
- [224] M. Seip, H. D. Brauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4486-4490.
- [225] J. P. Smith, A. K. Schrock, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1041-1047.
- [226] a) J. Moursounidis, D. Wege, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 235-249; b) V. Gandhi, M. L. Thompson, T. D. Lash, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1787-1799.
- [227] D. Franz, S. J. Robbins, R. T. Boéré, P. W. Dibble, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7544-7547.
- [228] a) M. J. Haddadin, B. J. Agha, R. F. Tabri, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 494-497; b) D.-T. Hsu, C.-H. Lin, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9180-9187; c) R. Kuhn, H. Kainer, *Chem. Ber.* **1952**, *85*, 498-507; d) H. S. P. Rao, S. Jothilingam, H. W. Scheeren, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1625-1630.
- [229] a) N. J. Bach, E. C. Kornfeld, N. D. Jones, M. O. Chaney, D. E. Dorman, J. W. Paschal, J. A. Clemens, E. B. Smalstig, *J. Med. Chem.* **1980**, *23*, 481-491; b) D. L. Boger, R. S. Coleman, J. S. Panek, D. Yohannes, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4405-4409; c) A. F. Pozharskii, M. A. Mekh, V. A. Ozeryanskii, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 253-259.
- [230] R. Kiralj, M. M. C. Ferreira, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **2002**, *42*, 508-523.
- [231] W. E. Moffitt, C. A. Coulson, *Proceedings of the Physical Society* **1948**, *60*, 309.
- [232] R. T. Boere, P. W. Dibble, K. E. Fischer, *Acta Crystallogr. E* **2008**, *64*, o686.
- [233] H. Uoyama, K. Nakamura, M. Tukiji, M. Furukawa, H. Uno, *Heterocycles* **2007**, *73*, 673-688.
- [234] J. J. Eisch, W. Liu, L. Zhu, A. L. Rheingold, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 7489-7498.
- [235] K. Baumgärtner, T. Kirschbaum, F. Krutzek, A. Dreuw, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17817-17822.
- [236] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 1535.
- [237] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [238] S. Budavari, M. J. O'Neil, A. Smith, P. E. Heckelman, *The Merck Index, an encyclopedia of chemical drug, and biologicals*, 11 ed., Merck Co., **1989**.
- [239] G. M. Sheldrick, *SADABS 2012/1: Program for Absorption Correction; Bruker Analytical X-ray Division*, Madison (USA), **2012**.
- [240] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.

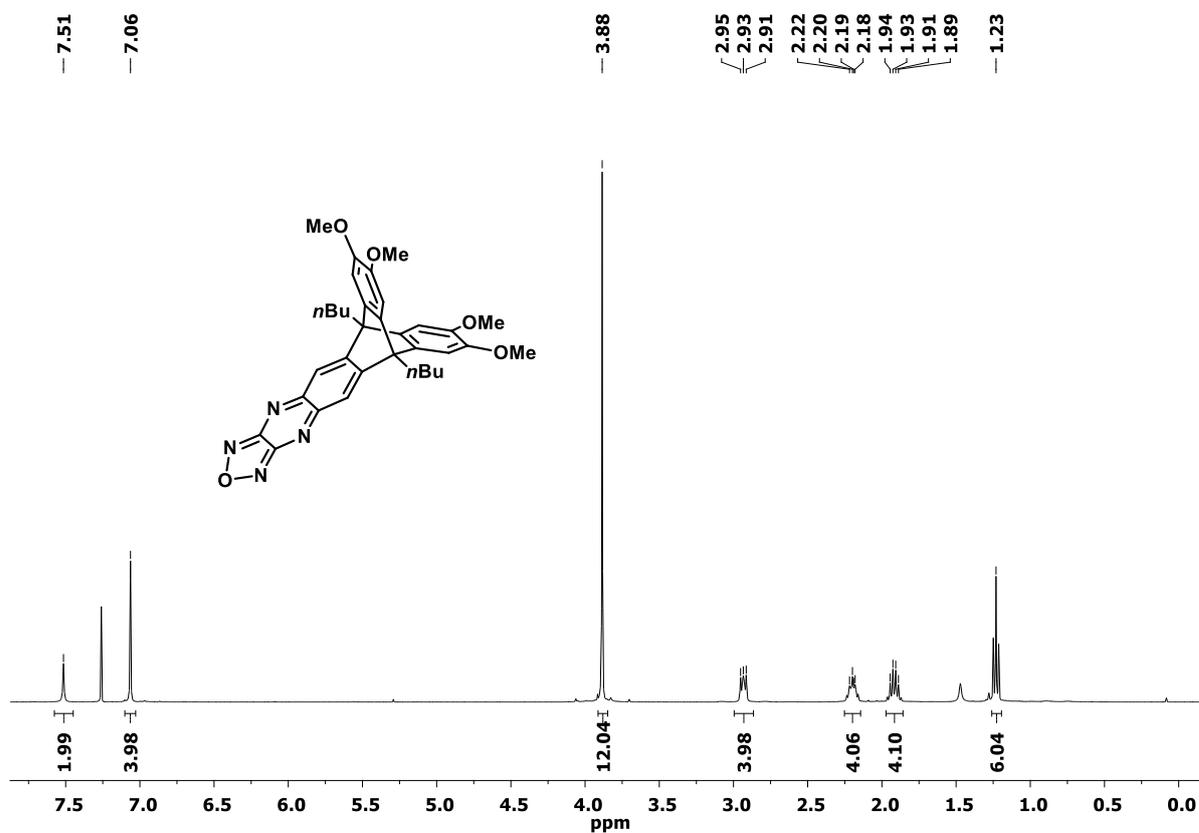
- [241] Y. V. ShklyaeV, Y. V. Nifontov, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 844-849.
- [242] G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Ooppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5226-5230.
- [243] K. Baumgärtner, F. Rominger, M. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8881-8886.
- [244] P. Bachu, J. Sperry, M. A. Brimble, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3343-3350.
- [245] E. Abitelli, S. Protti, M. Fagnoni, A. Albin, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3501-3507.
- [246] B. V. Lakshmi, U. K. Wefelscheid, U. Kazmaier, *Synlett* **2011**, *2011*, 345-348.
- [247] J. I. G. Cadogan, J. K. A. Hall, J. T. Sharp, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1860-1862.
- [248] P.-F. Li, C.-F. Chen, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9250-9259.



## VI Anhang

### 1 NMR-Spektren

Im Folgenden finden sich die NMR Spektren der bislang noch nicht publizierten, literaturunbekannten Verbindungen.



**Abbildung A1** <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K) of 6*H*,11*H*-6,11-dibutyl-8,9,17,18-tetramethoxy-6,11-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*g*][1,2,5]oxadiazolo[3,4-*b*]quinoxaline (**118**).

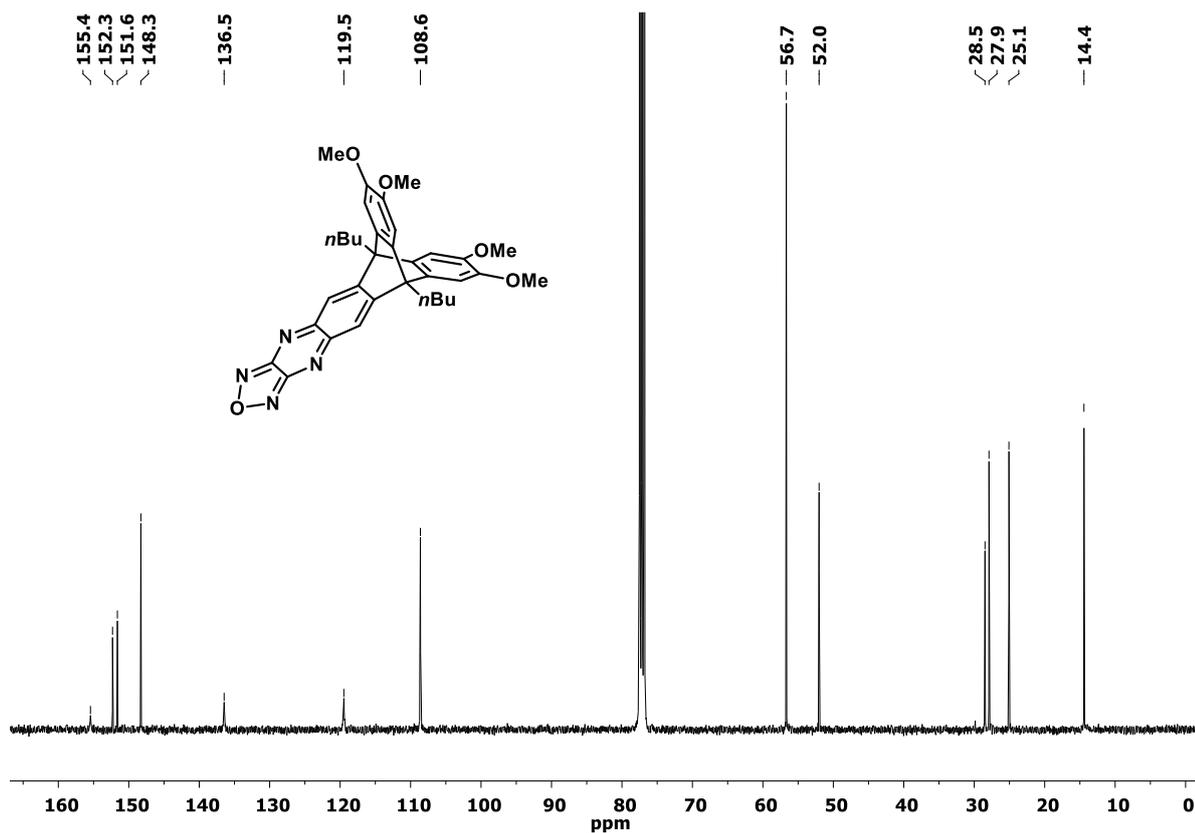


Abbildung A2  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 6H,11H-6,11-dibutyl-8,9,17,18-tetramethoxy-6,11-[1,2]benzenonaphtho[2,3-g][1,2,5]oxadiazolo[3,4-b]quinoxaline (118).

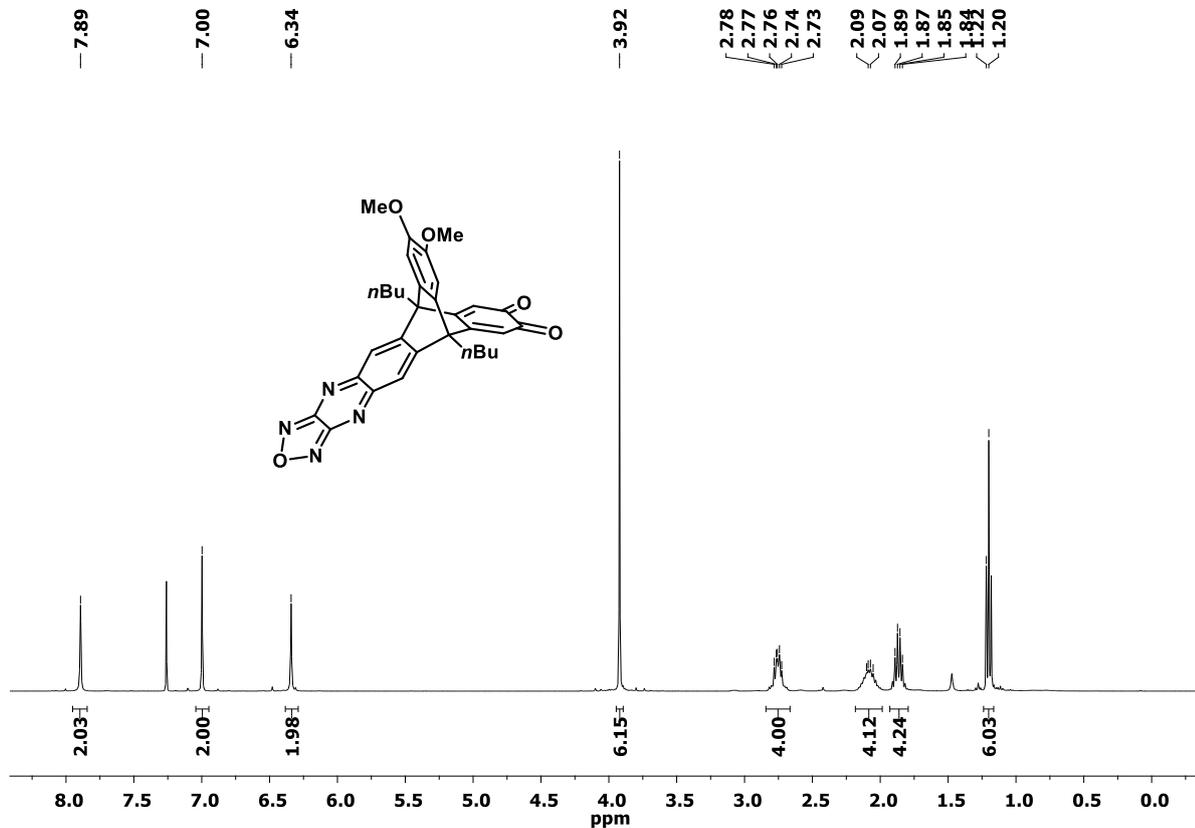


Abbildung A3  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 6H,11H-6,11-dibutyl-8,9-dimethoxy-6,11-[1,2]benzenonaphtho[2,3-g][1,2,5]oxadiazolo[3,4-b]quinoxaline-17,18-dione (119).

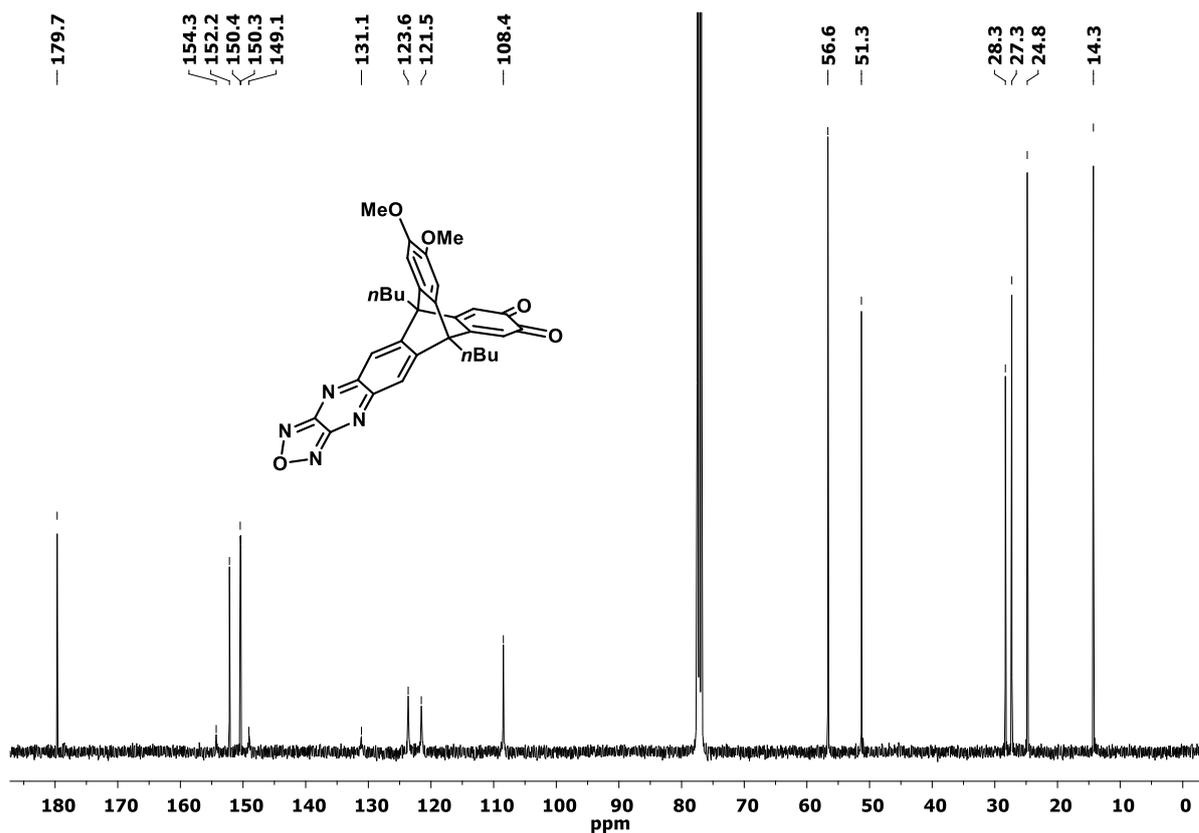


Abbildung A4  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 6*H*,11*H*-6,11-dibutyl-8,9-dimethoxy-6,11-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*g*][1,2,5]oxadiazolo[3,4-*b*]quinoxaline-17,18-dione (**119**).

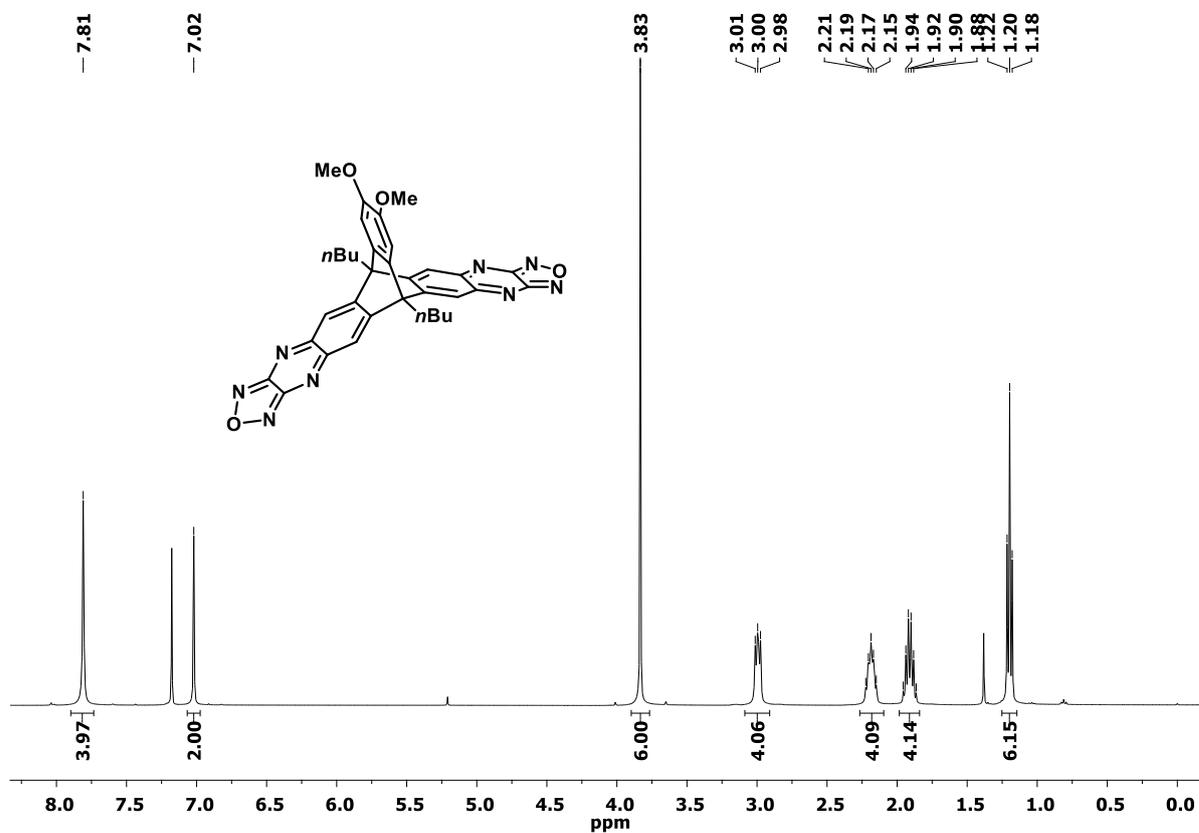


Abbildung A5  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 6*H*,14*H*-6,14-dibutyl-20,21-dimethoxy-6,14-[1,2]benzenobenzo[1,2-*g*:4,5-*g'*][1,2,5]dioxadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*b'*]diquinoxaline (**120**).

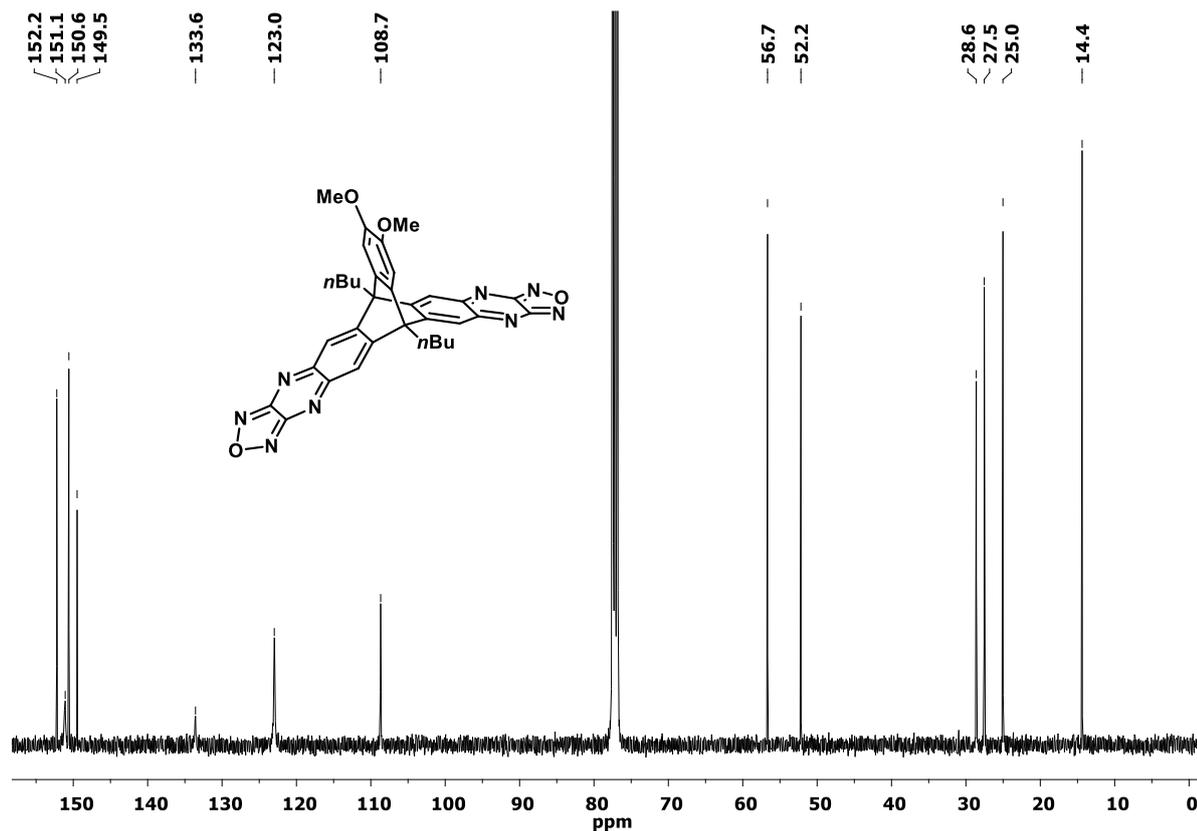


Abbildung A6  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 6*H*,14*H*-6,14-dibutyl-20,21-dimethoxy-6,14-[1,2]benzenobenzo[1,2-*g*:4,5-*g'*][1,2,5]dioxadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*b'*]diquinoxaline (**120**).

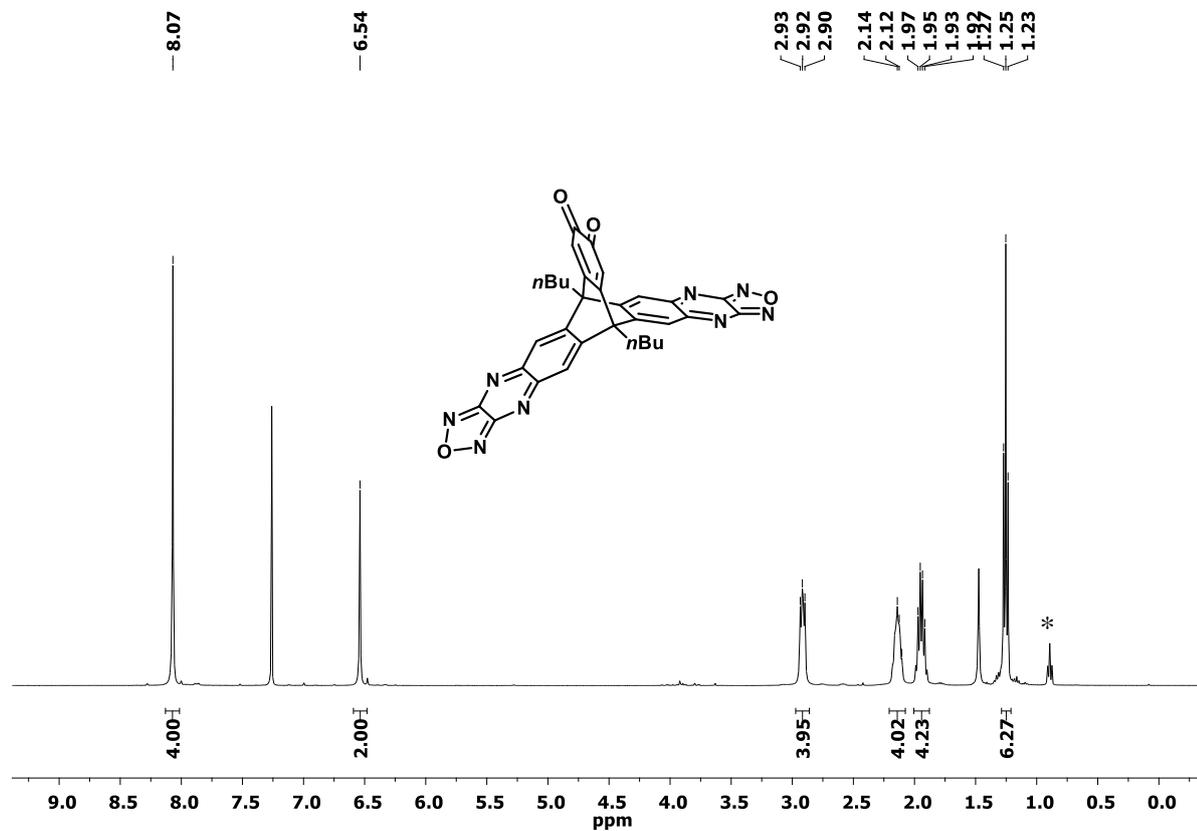
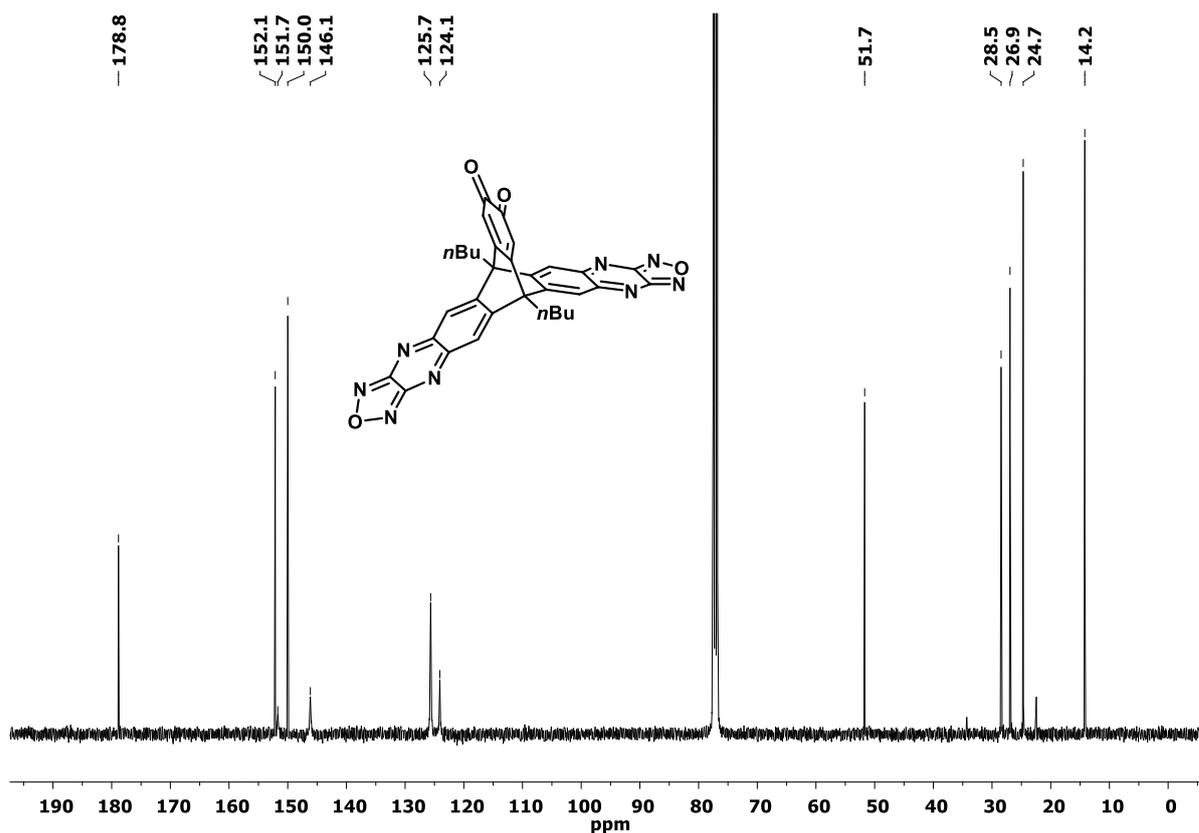
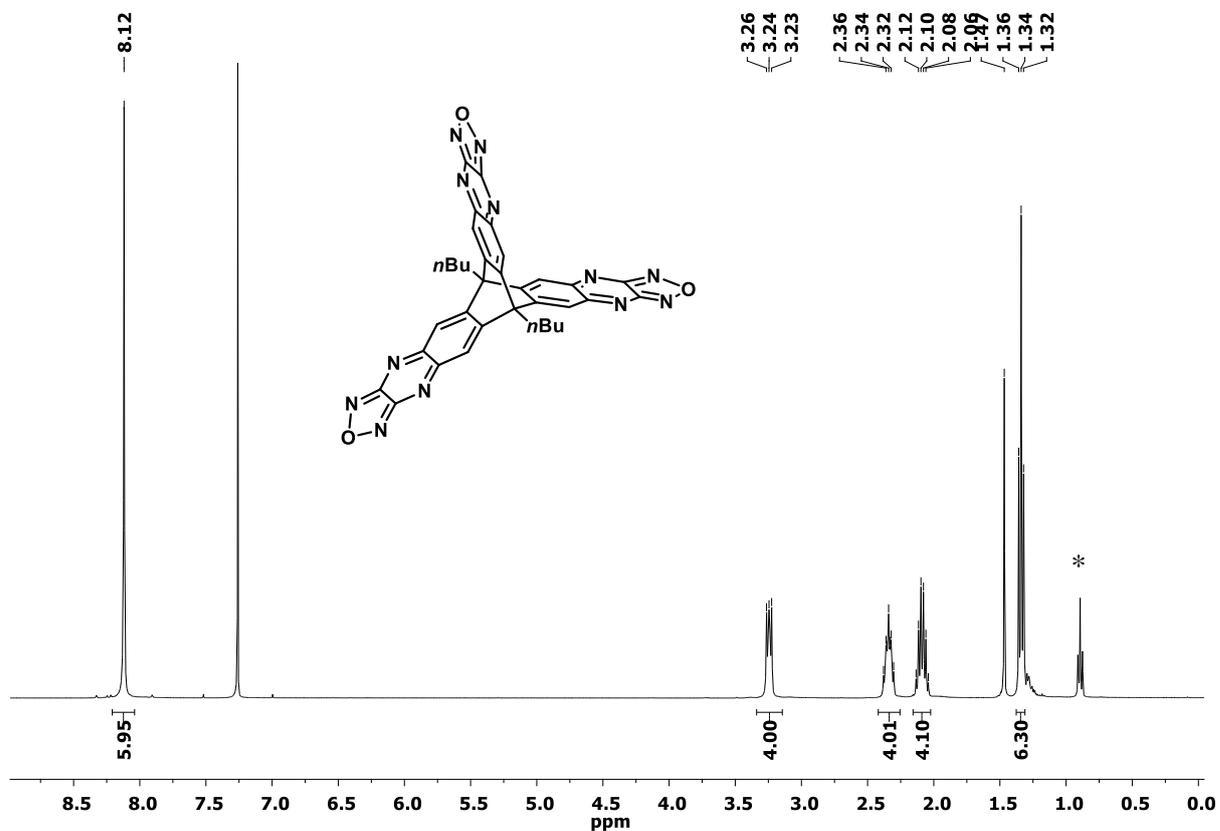


Abbildung A7  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 6*H*,14*H*-6,14-dibutyl-6,14-[1,2]benzenobenzo[1,2-*g*:4,5-*g'*][1,2,5]dioxadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*b'*]diquinoxaline-20,21-dione (**121**). The asterisk indicates residual grease.



**Abbildung A8**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 6*H*,14*H*-6,14-dibutyl-6,14-[1,2]benzenobenzo[1,2-*g*:4,5-*g'*][1,2,5]dioxadiazolo[3,4-*b*:3',4'-*b'*]diquinoxaline-20,21-dione (**121**).



**Abbildung A9**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 9,10-dibutyl-[1,2,5]trioxadiazolo[3,4:5,6]tripyrazino[2,3-*b*:2',3'-*e*:2'',3''-*h*]triptycene (**122**). The asterisk indicates residual grease.

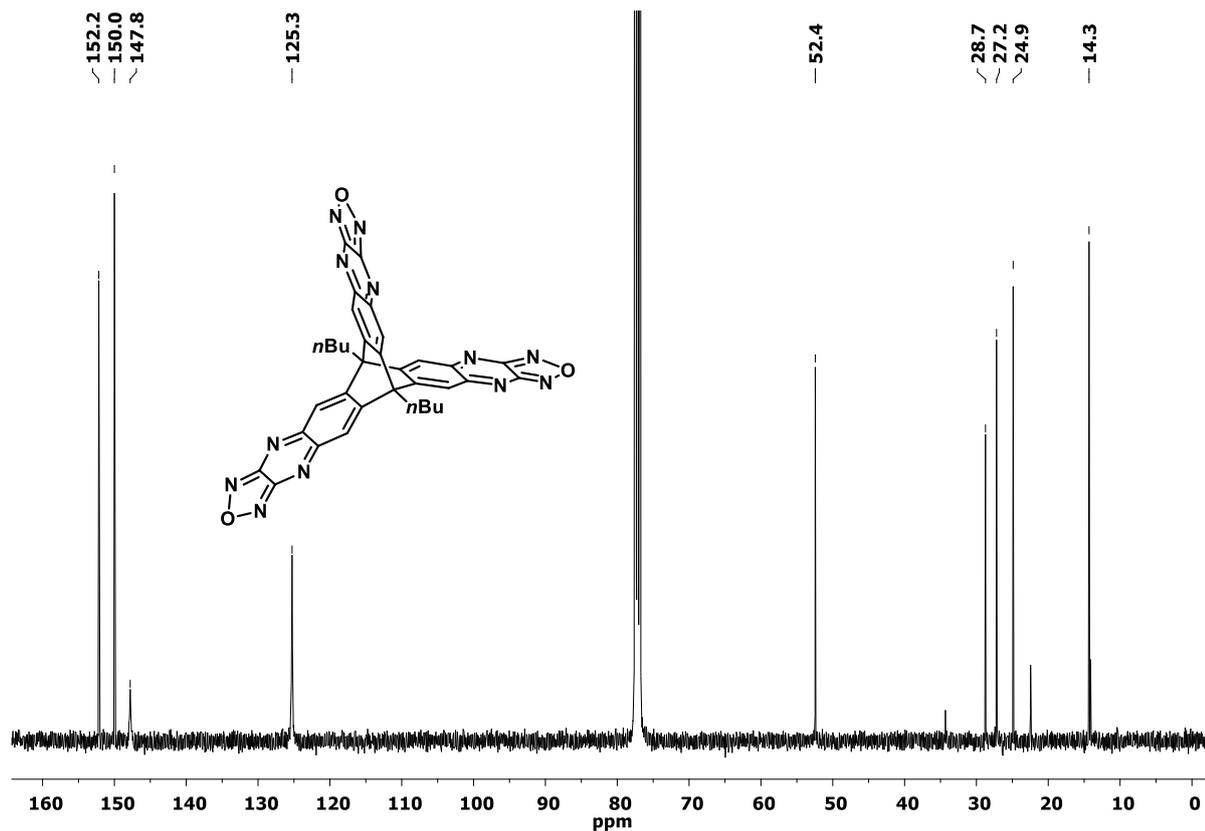


Abbildung A10  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 9,10-dibutyl-[1,2,5]trioxadiazolo[3,4:5,6]triazino[2,3-b:2',3'-e:2'',3''-h]triptycene (**122**).

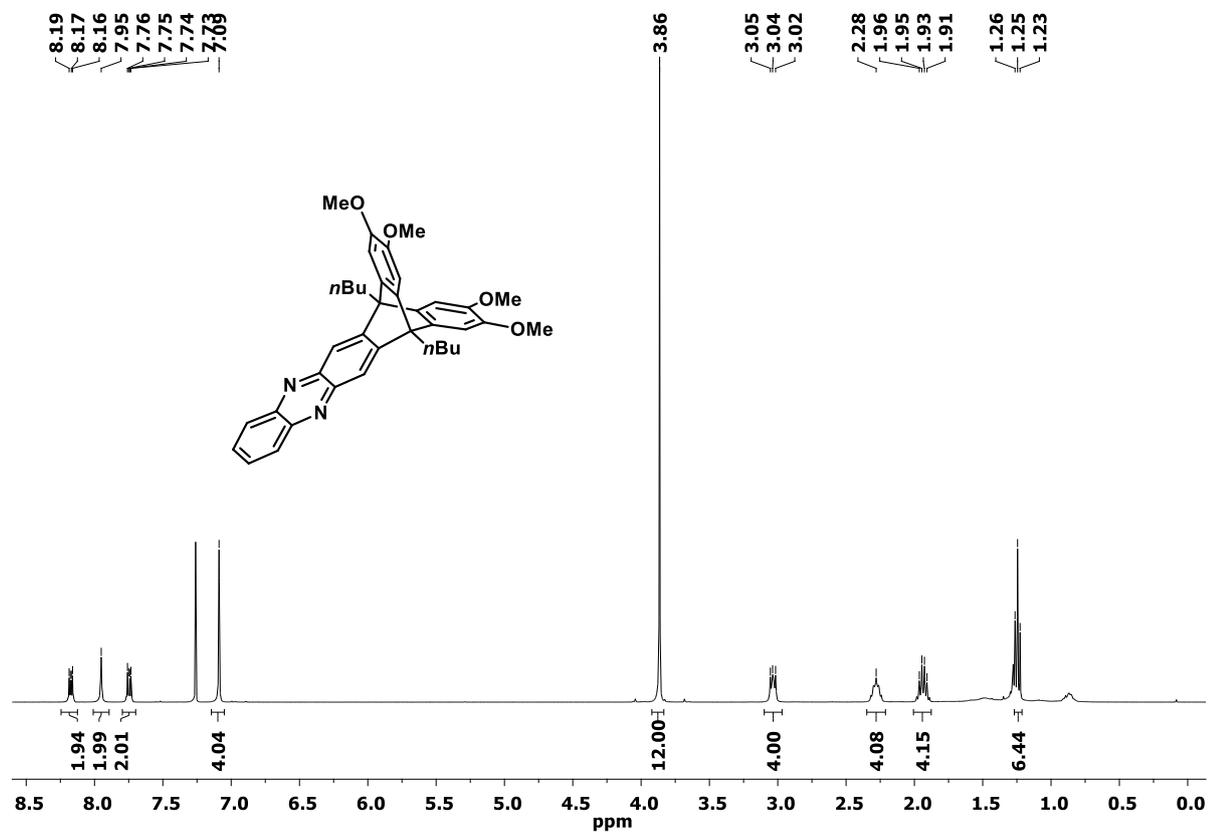


Abbildung A11  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 7H,12H-7,12-dibutyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-b]phenazine (**123**).

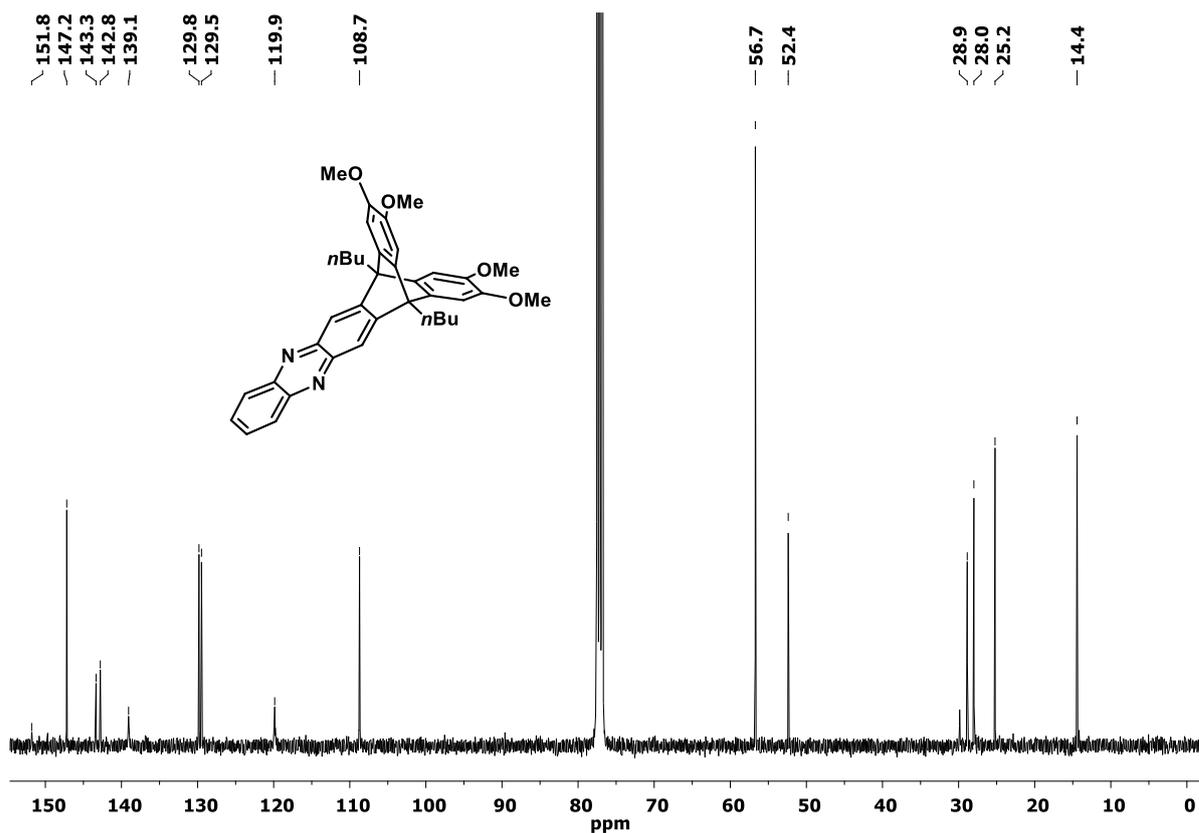


Abbildung A12  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 7*H*,12*H*-7,12-dibutyl-9,10,18,19-tetramethoxy-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine (**123**).

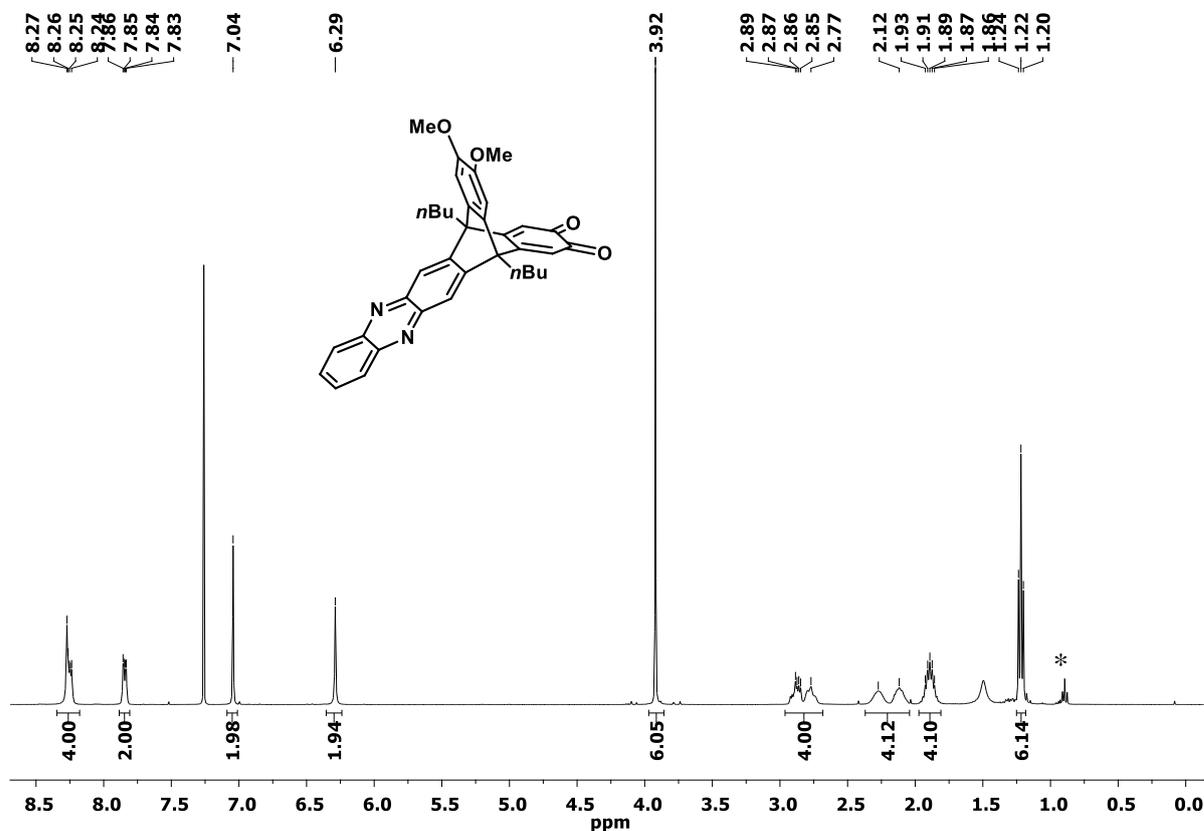
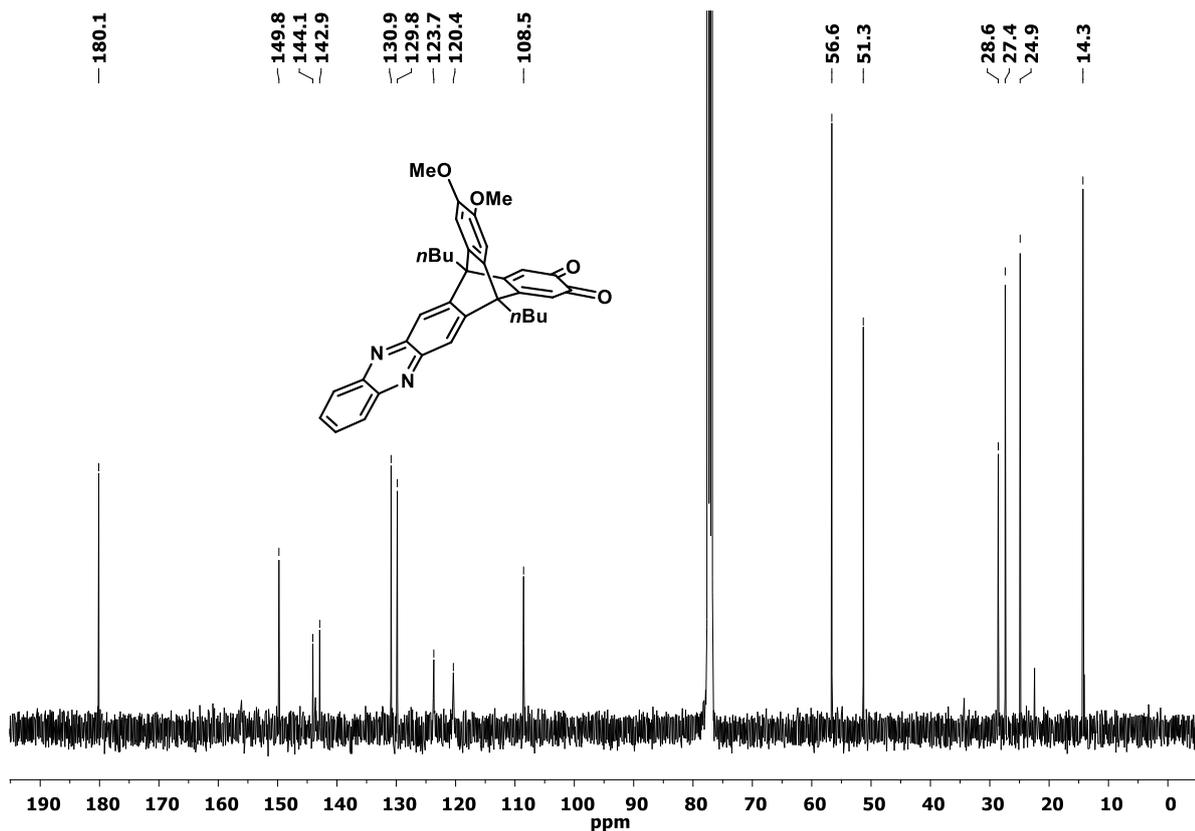
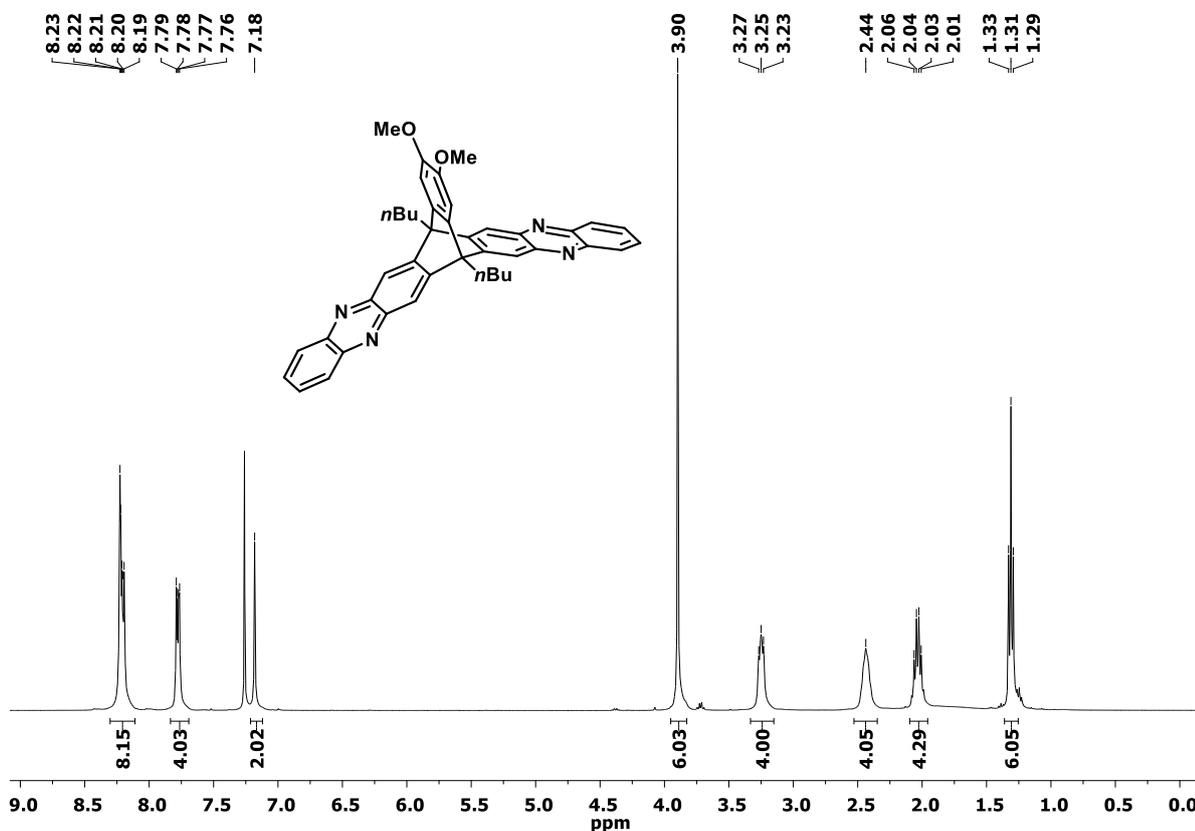


Abbildung A13  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 7*H*,12*H*-7,12-dibutyl-9,10-dimethoxy-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*b*]phenazine-18,19-dione (**124**). The asterisk indicates residual grease.



**Abbildung A14**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 7H,12H-7,12-dibutyl-9,10-dimethoxy-7,12-[1,2]benzenonaphtho[2,3-b]phenazine-18,19-dione (**124**).



**Abbildung A15**  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 7H,16H-7,16-dibutyl-22,23-dimethoxy-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-b:4,5-b']diphenazine (**125**).

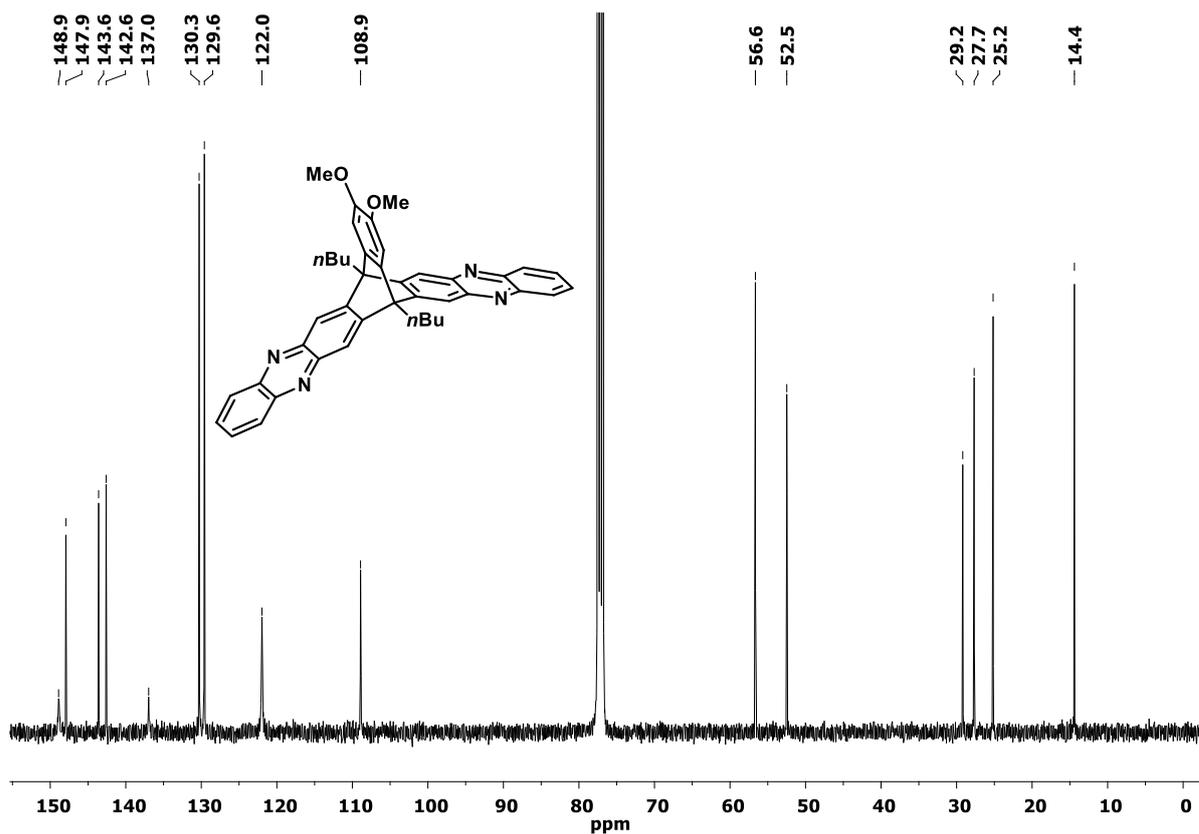


Abbildung A16  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 7H,16H-7,16-dibutyl-22,23-dimethoxy-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-b:4,5-b']diphenazine (125).

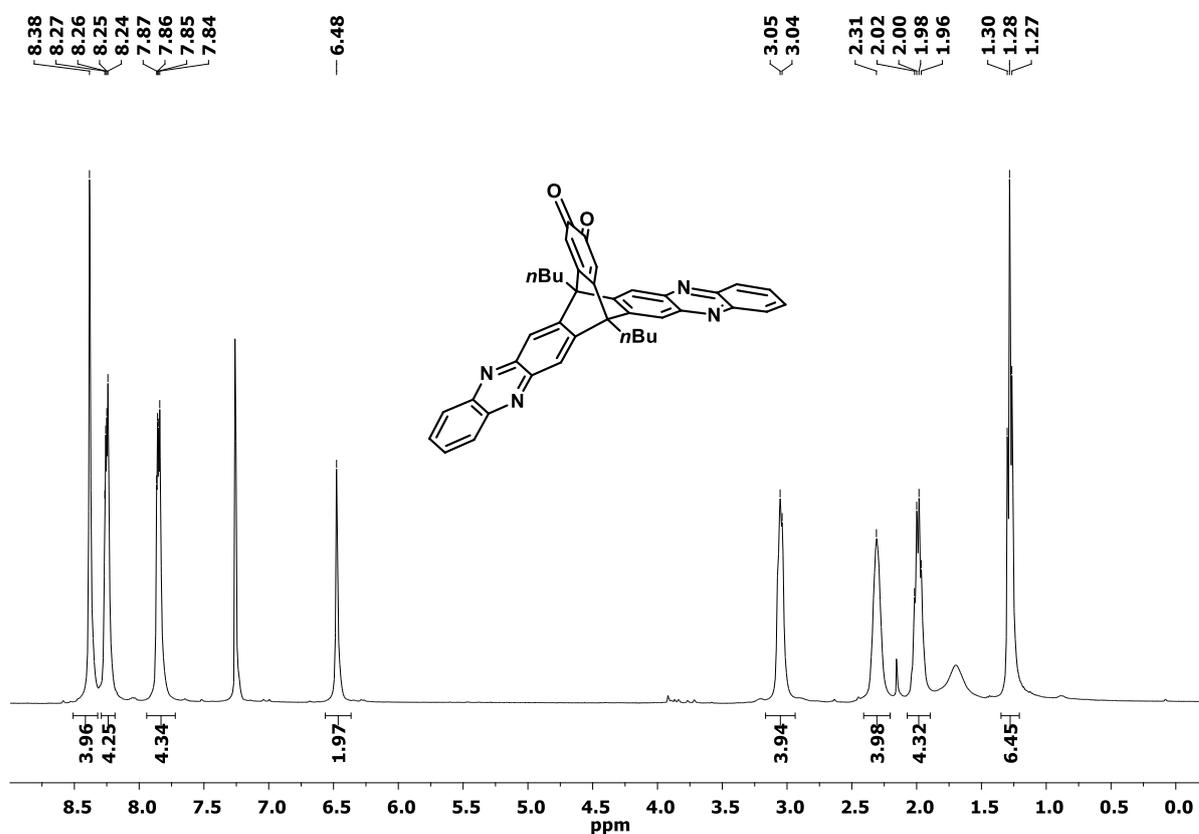


Abbildung A17  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 7H,16H-7,16-dibutyl-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-b:4,5-b']diphenazine-22,23-dione (126).

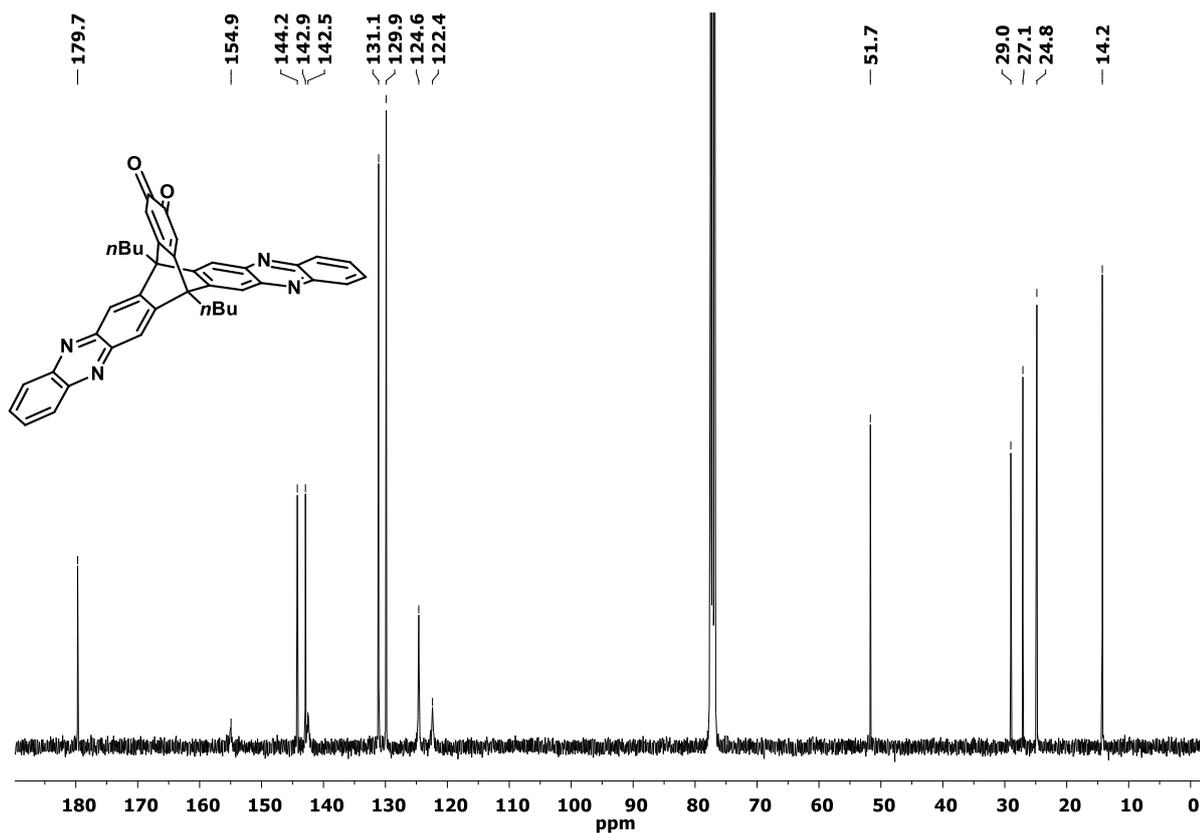


Abbildung A18  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 7H,16H-7,16-dibutyl-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-b:4,5-b']diphenazine-22,23-dione (126).

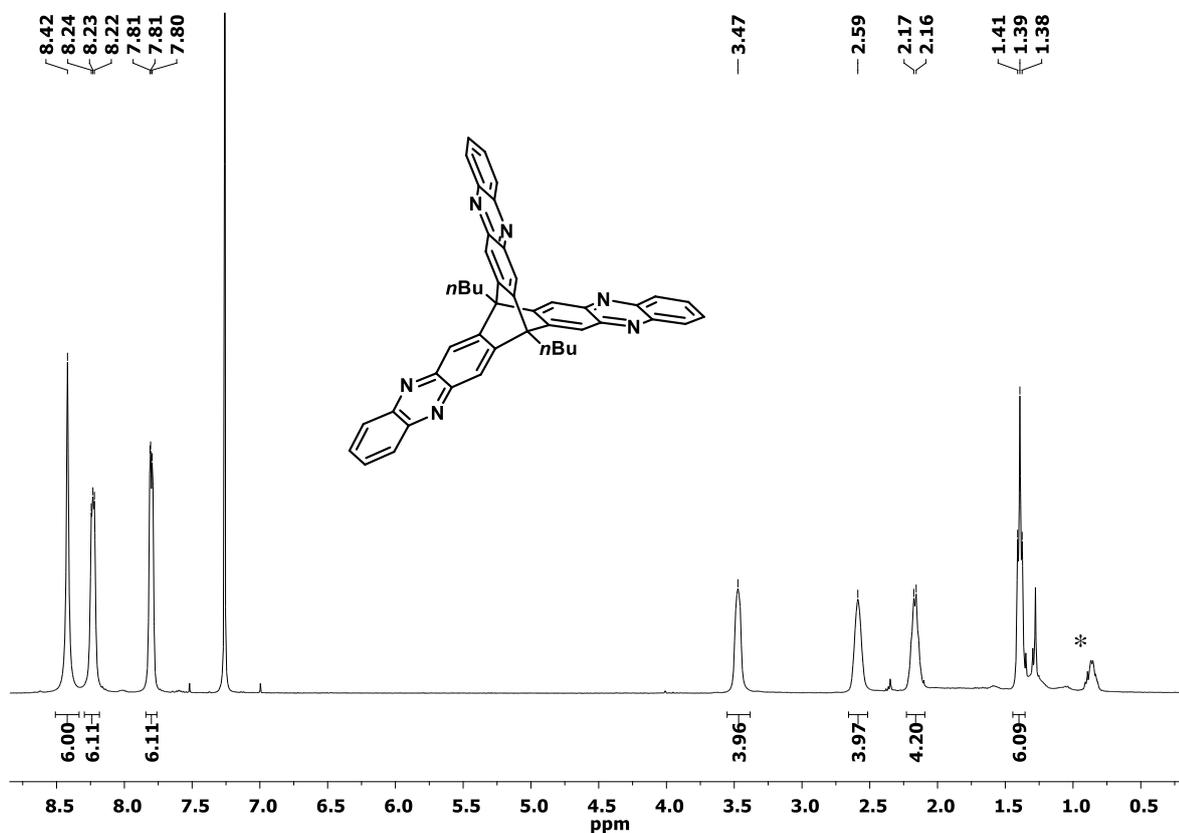


Abbildung A19  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 9,10-dibutyl-triquinoxalino[2,3-b:2',3'-e:2'',3''-h]-triptycene (127). The asterisk indicates residual grease.

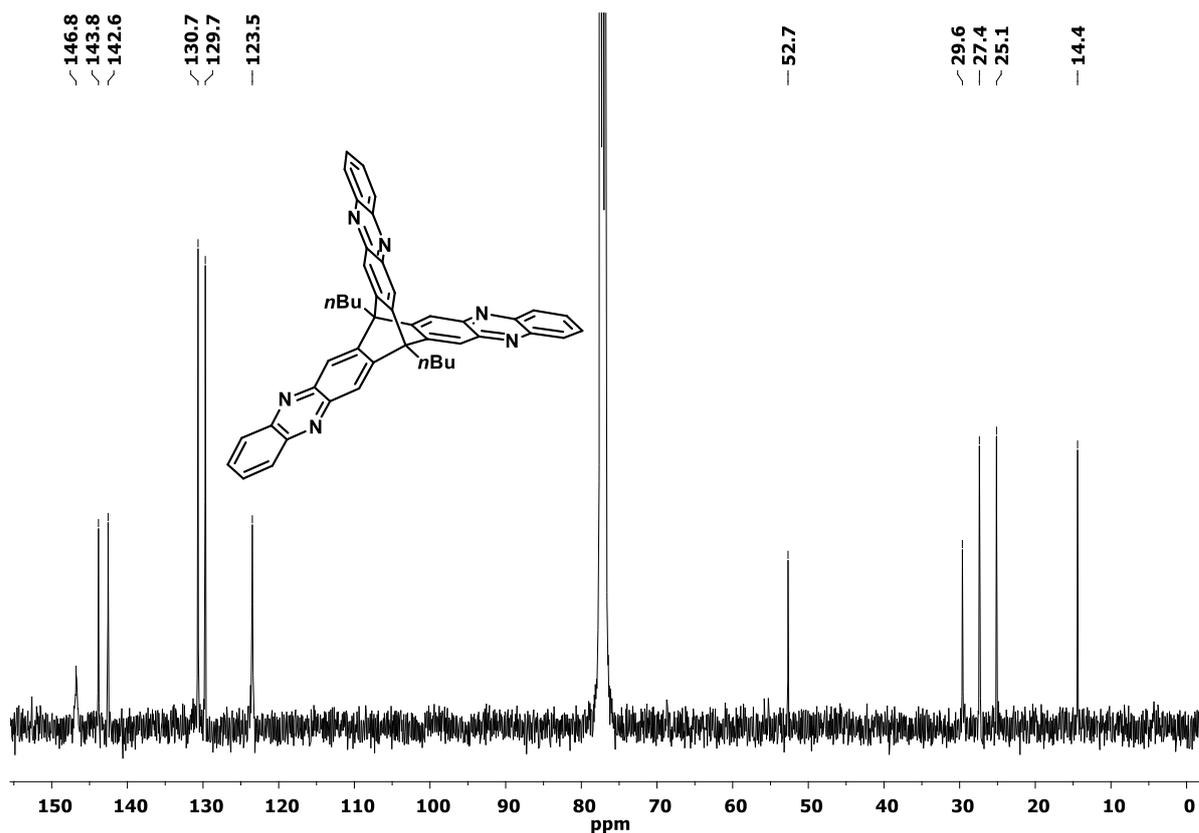


Abbildung A20 <sup>13</sup>C NMR spectrum (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K) of 9,10-dibutyl-triquinoxalino[2,3-*b*:2',3'-*e*:2'',3''-*h*]-triptycene (**127**).

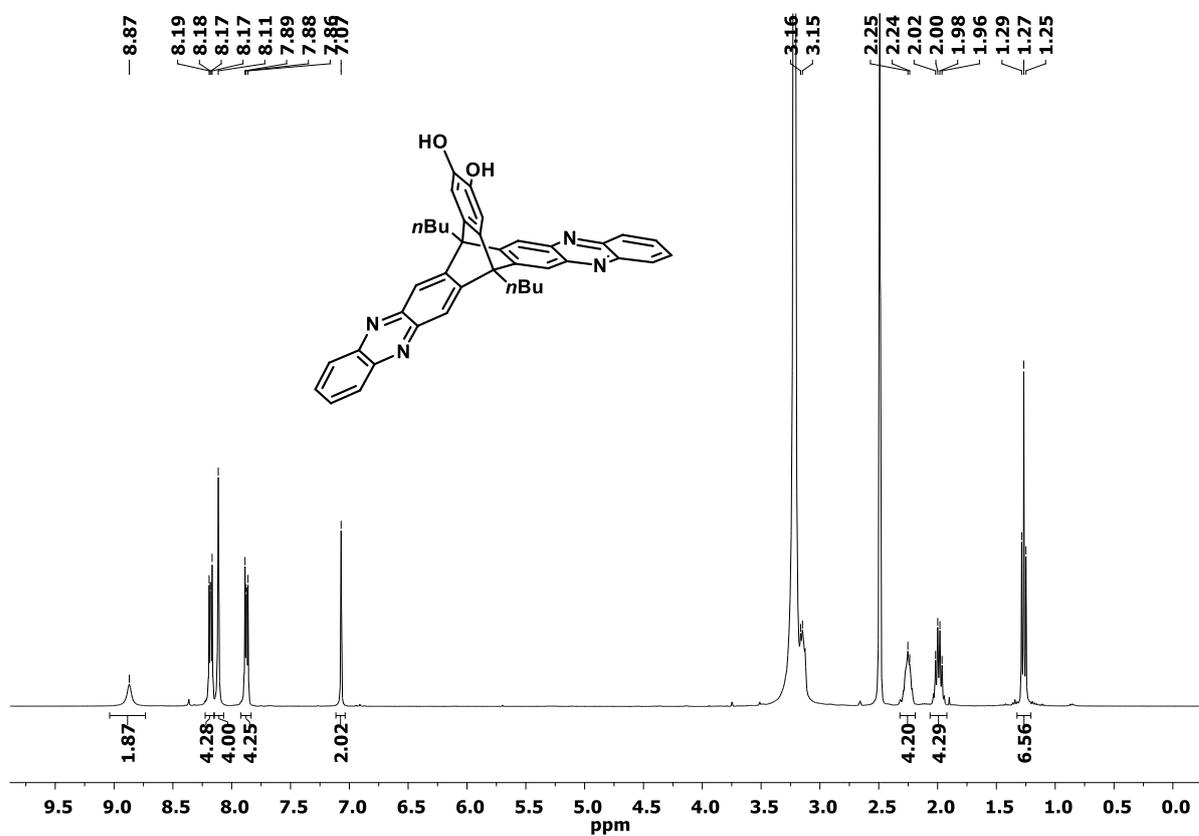


Abbildung A21 <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) of 7*H*,16*H*-7,16-dibutyl-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]diphenazine-22,23-diol (**128**).

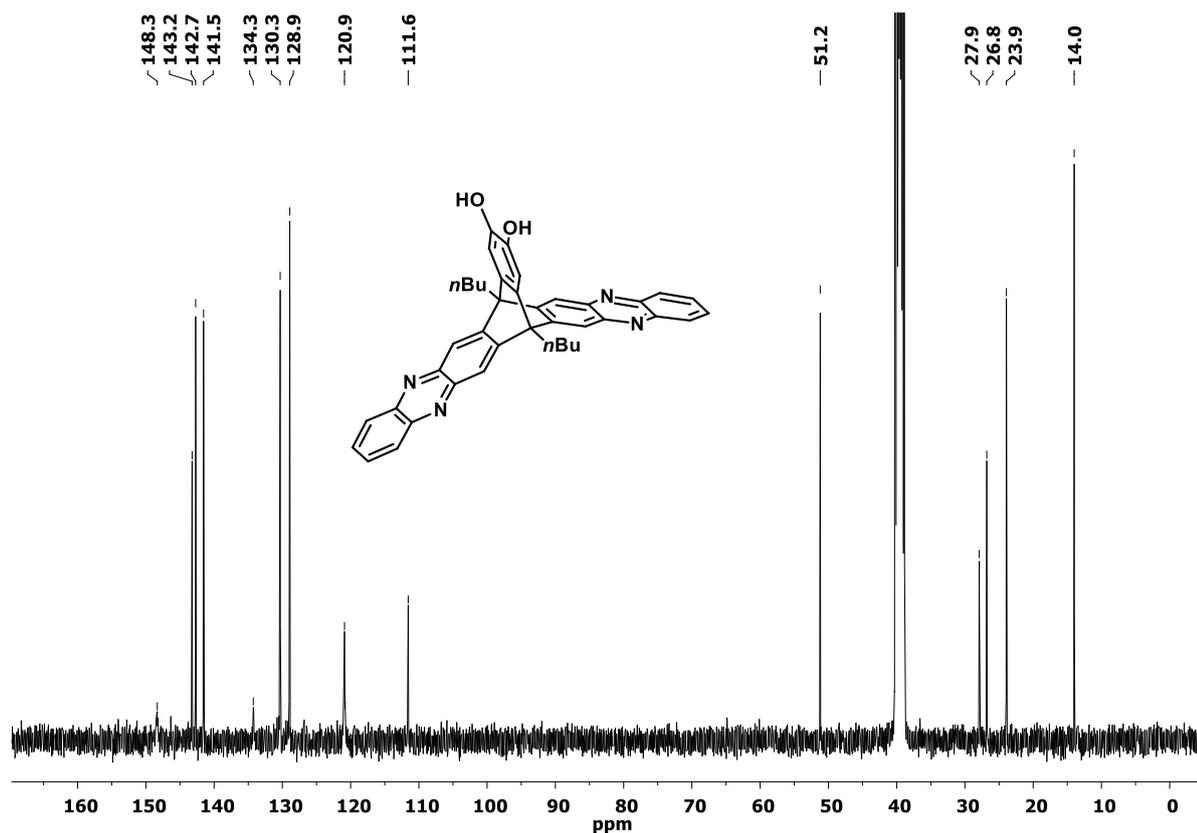


Abbildung A22 <sup>13</sup>C NMR spectrum (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) of 7H,16H-7,16-dibutyl-7,16-[1,2]benzenobenzo[1,2-b:4,5-b']diphenazine-22,23-diol (128).

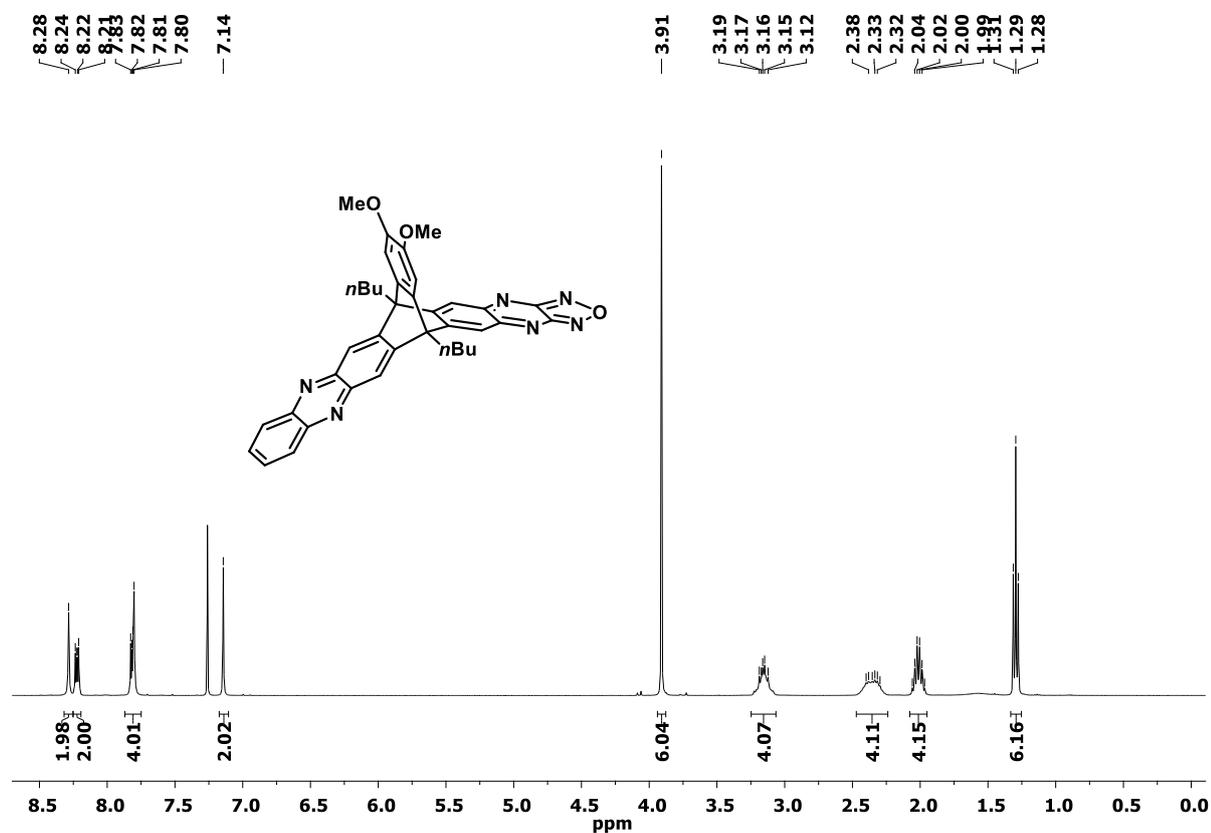


Abbildung A23 <sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K) of 6H,15H-6,15-dibutyl-21,22-dimethoxy-6,15-[1,2]-benzeno[1,2,5]oxadiazolo[3',4'':5',6']pyrazino[2',3':6,7]naphtho[2,3-b]phenazine (129).

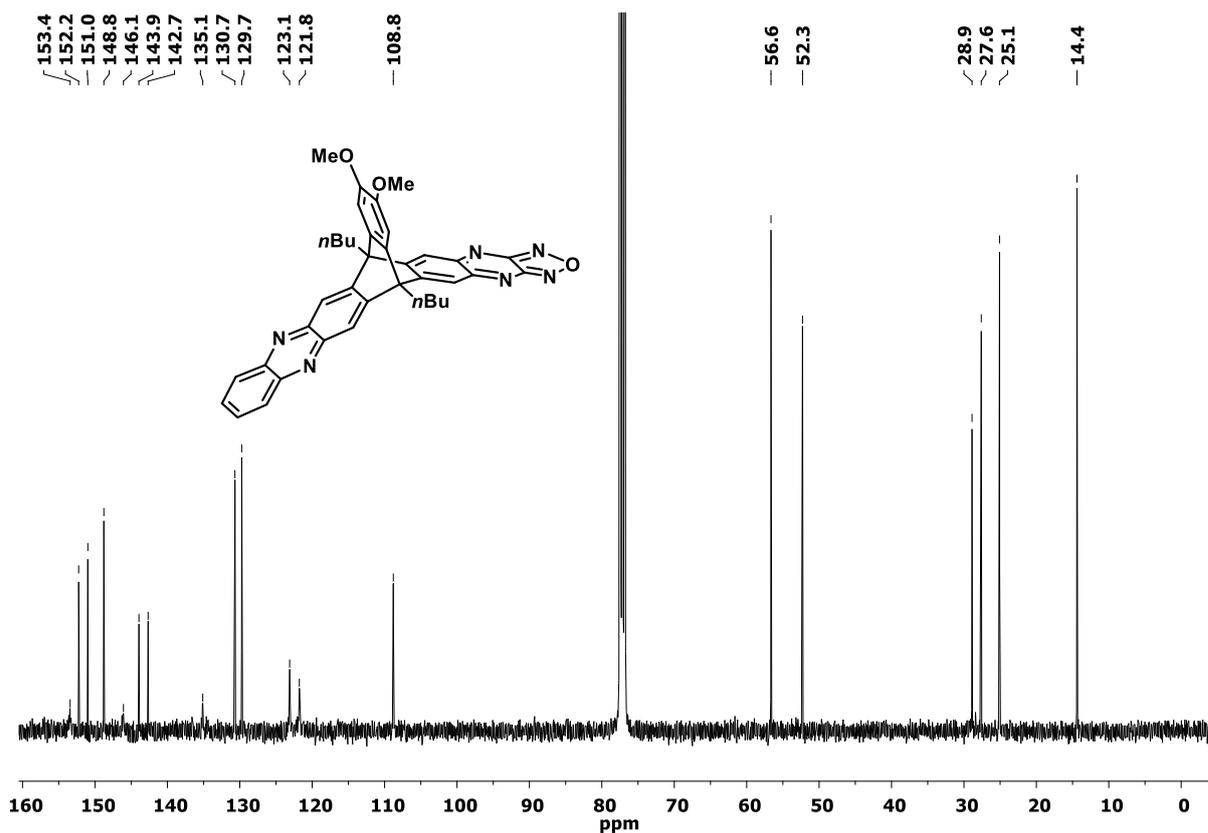


Abbildung A24  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 6*H*,15*H*-6,15-dibutyl-21,22-dimethoxy-6,15-[1,2]-benzeno[1,2,5]oxadiazolo[3'',4'':5',6']pyrazino[2',3':6,7]naphtho[2,3-*b*]phenazine (**129**).

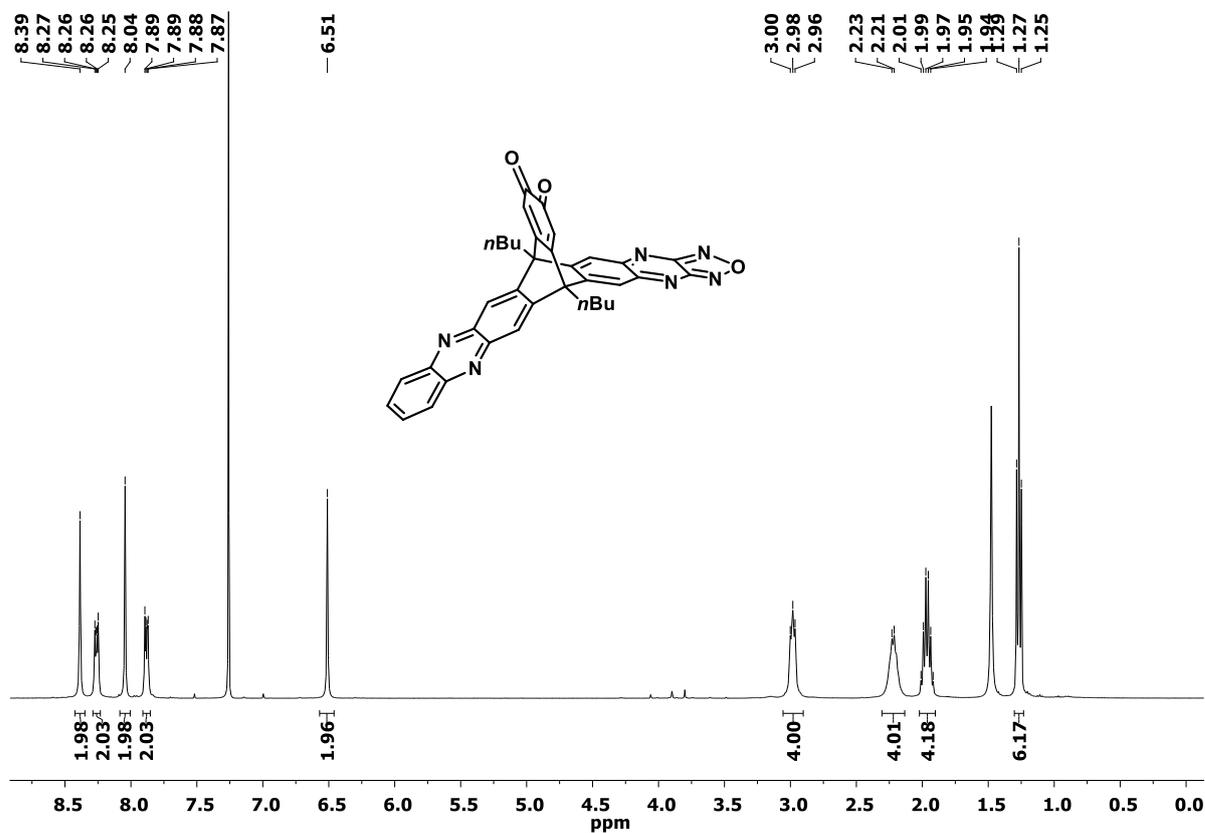


Abbildung A25  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 6*H*,15*H*-6,15-dibutyl-6,15-[1,2]benzeno[1,2,5]oxadiazolo[3'',4'':5',6']pyrazino[2',3':6,7]naphtho[2,3-*b*]phenazine-21,22-dione (**130**).

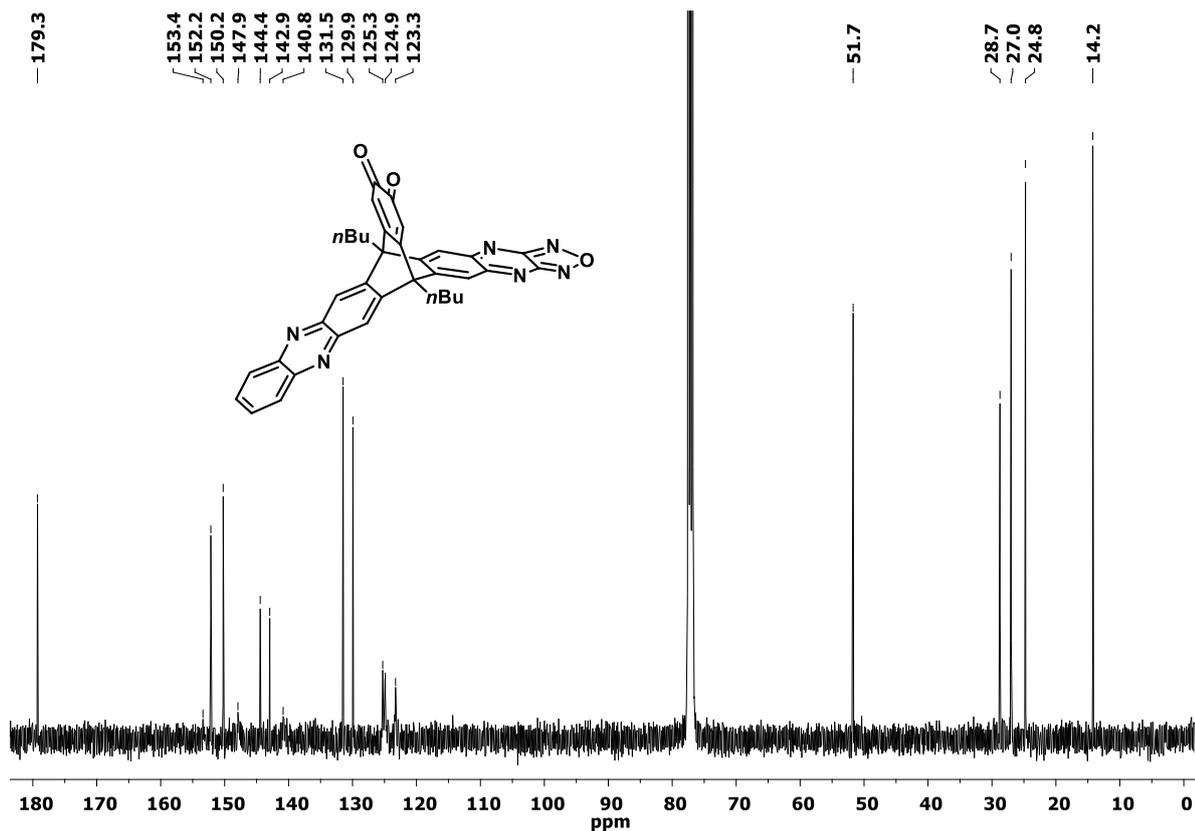


Abbildung A26  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 6H,15H-6,15-dibutyl-6,15-[1,2]benzo[1,2,5]oxadiazolo[3'',4'':5',6']pyrazino[2',3':6,7]naphtho[2,3-b]phenazine-21,22-dione (**130**).

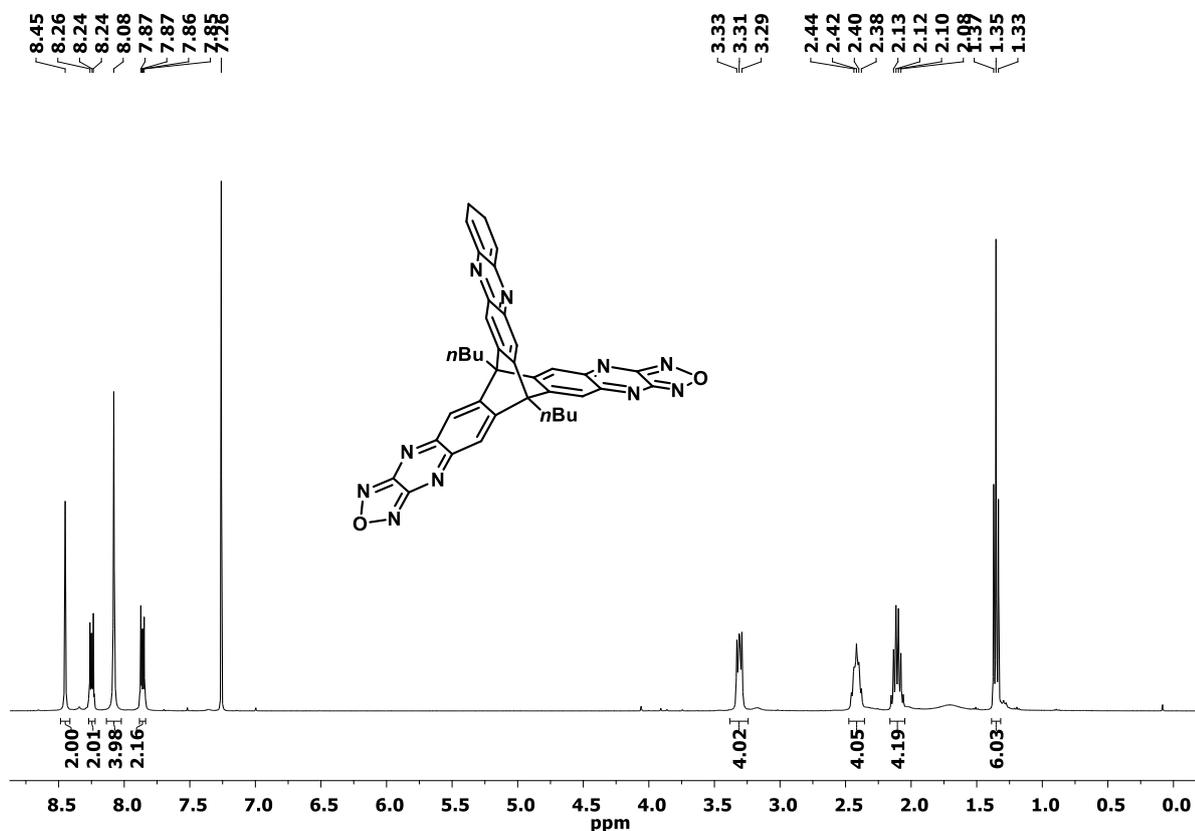


Abbildung A27  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 9,10-dibutyl-[1,2,5]dioxadiazolo[3,4:5,6]dipyrazino[2,3-e:2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]tripterycene (**131**).

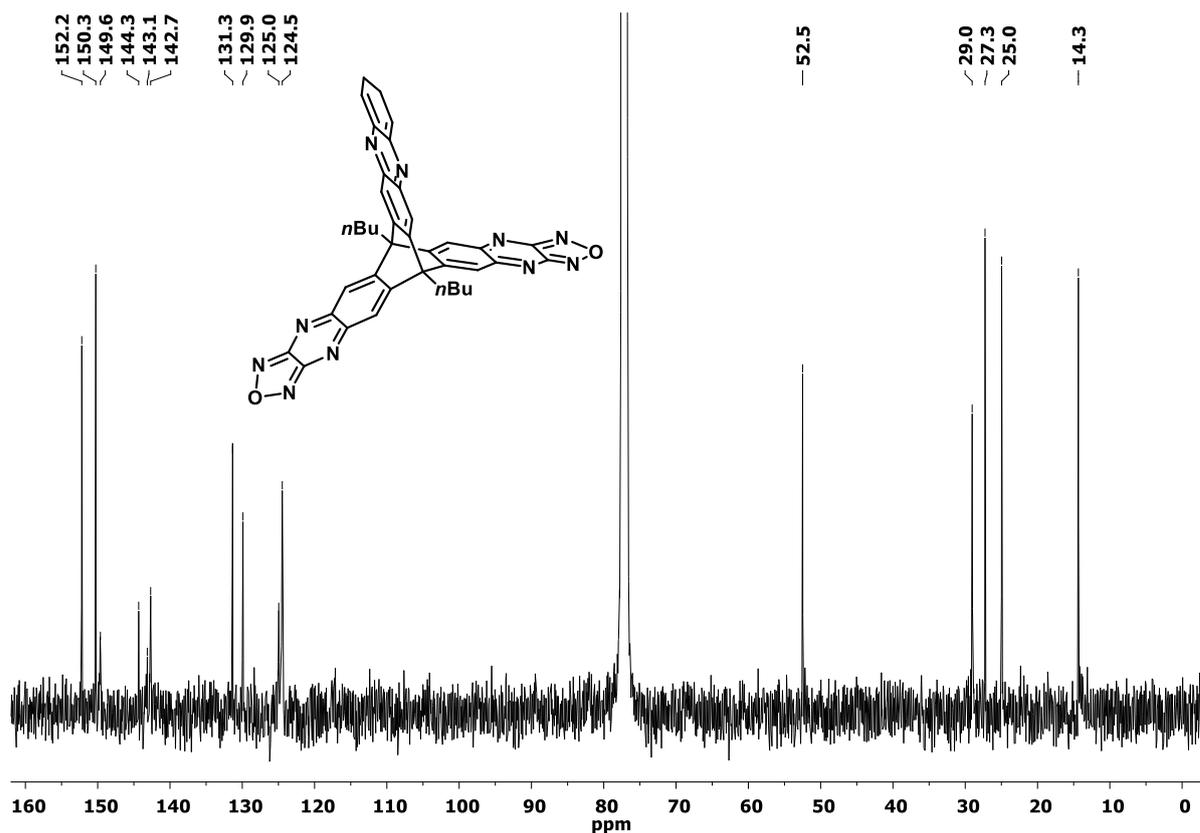


Abbildung A28  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 9,10-dibutyl-[1,2,5]dioxadiazolo[3,4:5,6]dipyrazino[2,3-e:2',3'-h]quinoxalino[2,3-b]triptycene (**131**).

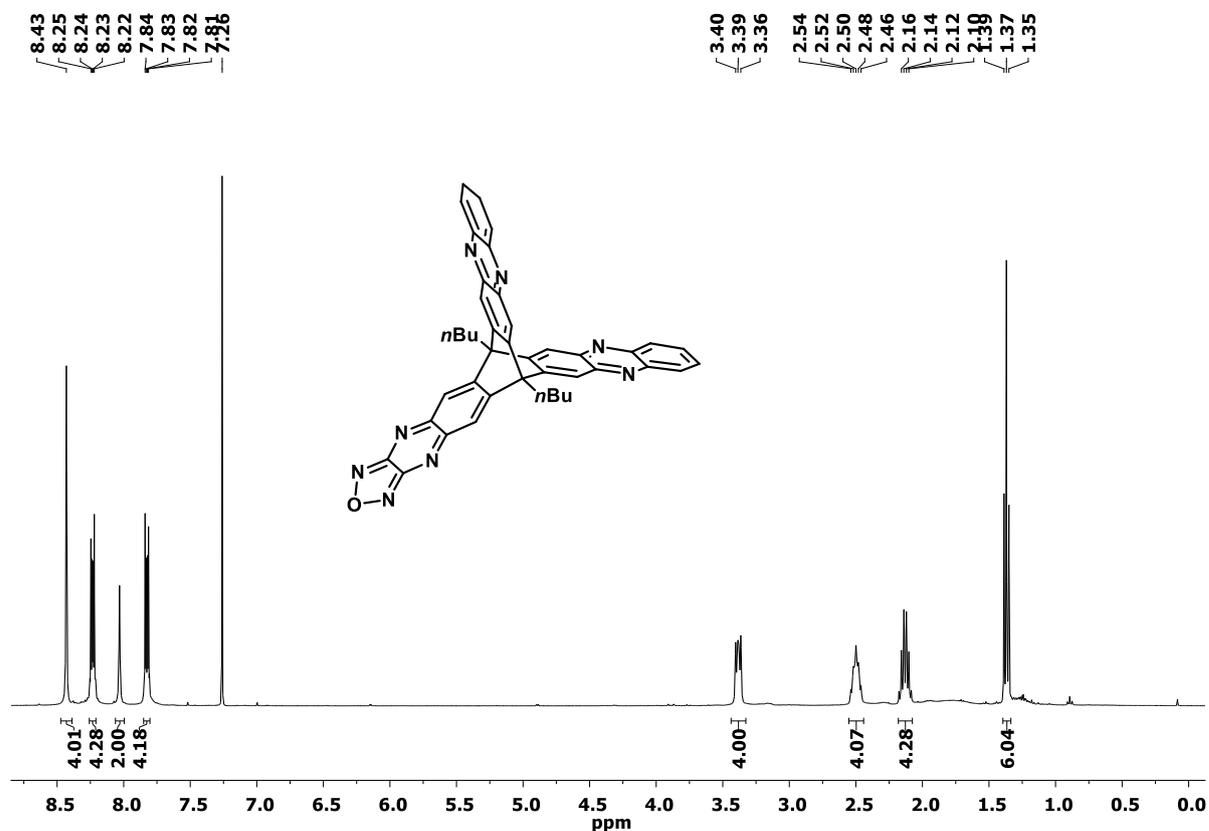


Abbildung A29  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 9,10-dibutyl-diquinoxalino[2,3-b:2',3'-e][1,2,5]oxadiazolo[3,4:5,6]pyrazino[2,3-h]triptycene (**132**).

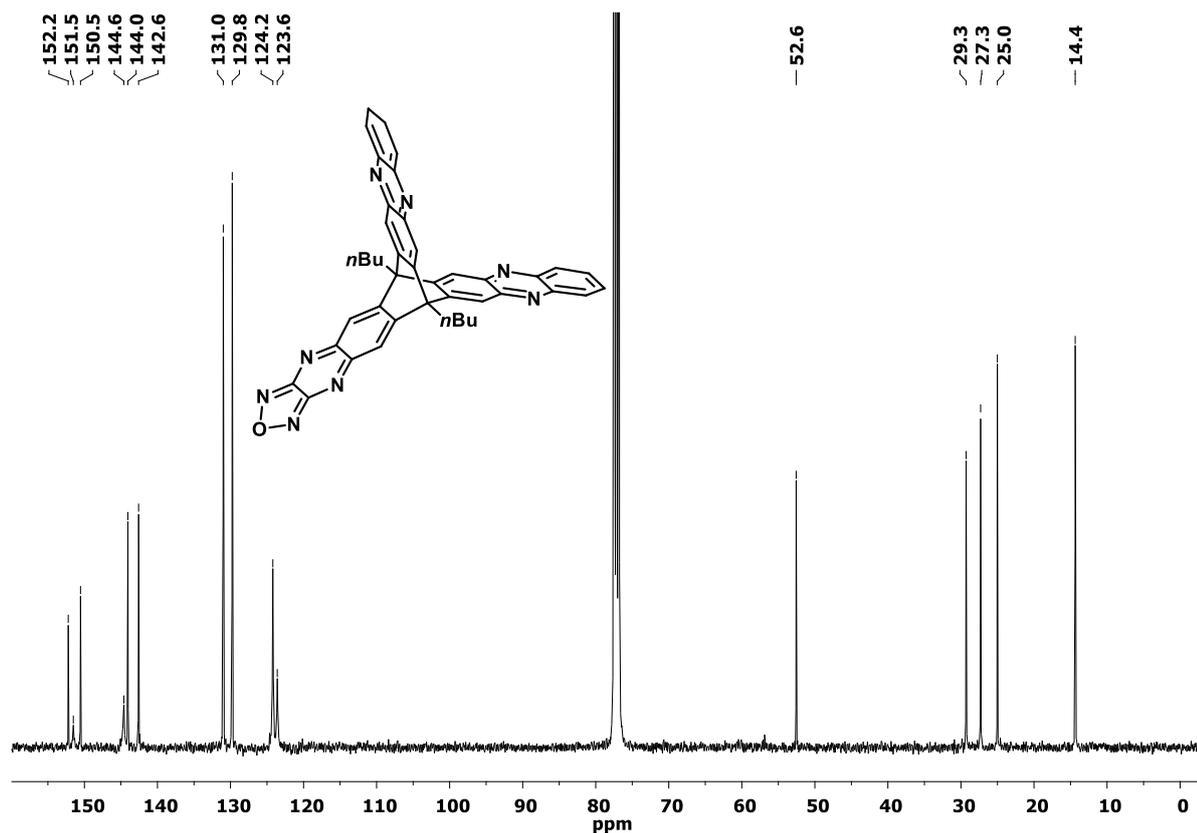


Abbildung A30  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 9,10-dibutyl-diquinoxalino[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,2,5]oxadiazolo[3,4:5,6]pyrazino[2,3-*h*]tritycene (**132**).

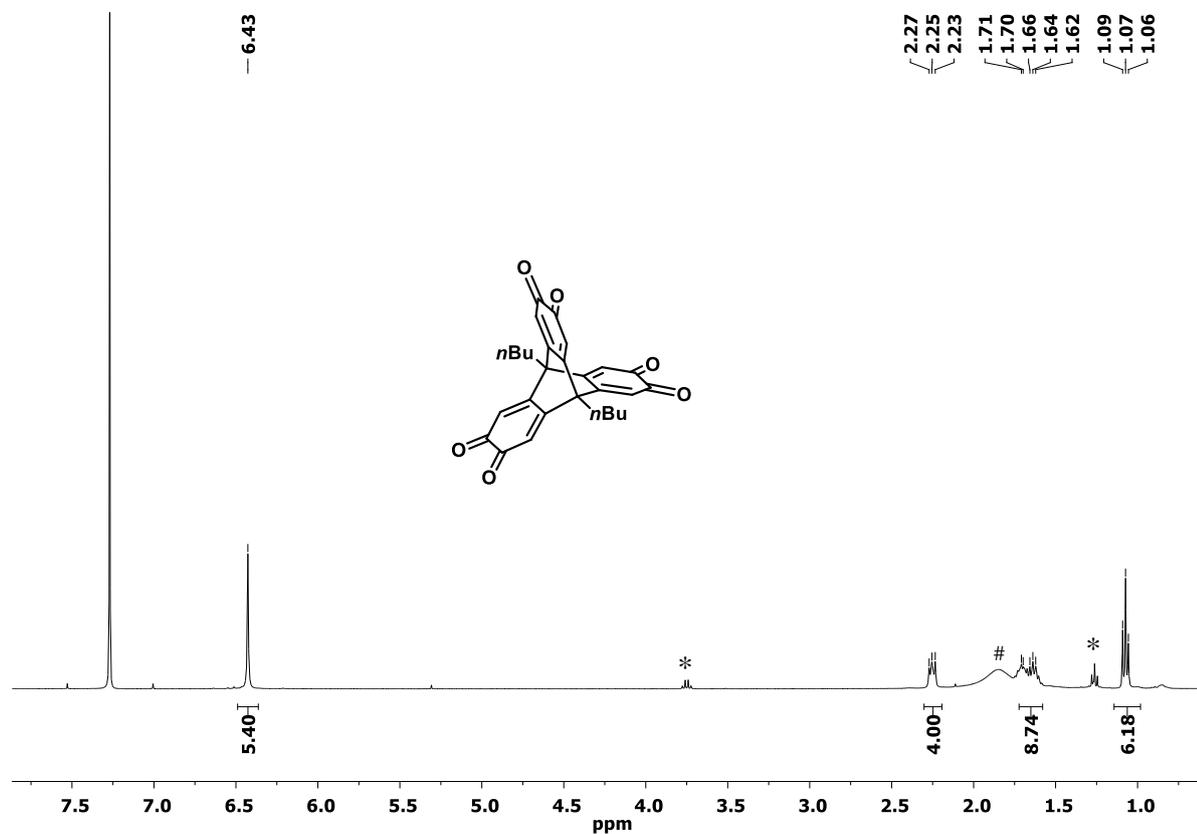


Abbildung A31  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 9,10-dibutyl-2,3,6,7,12, 13-triptycenhexaketone (**134**). The asterisks indicate residual ethanol. The hash indicate the broad water signal.

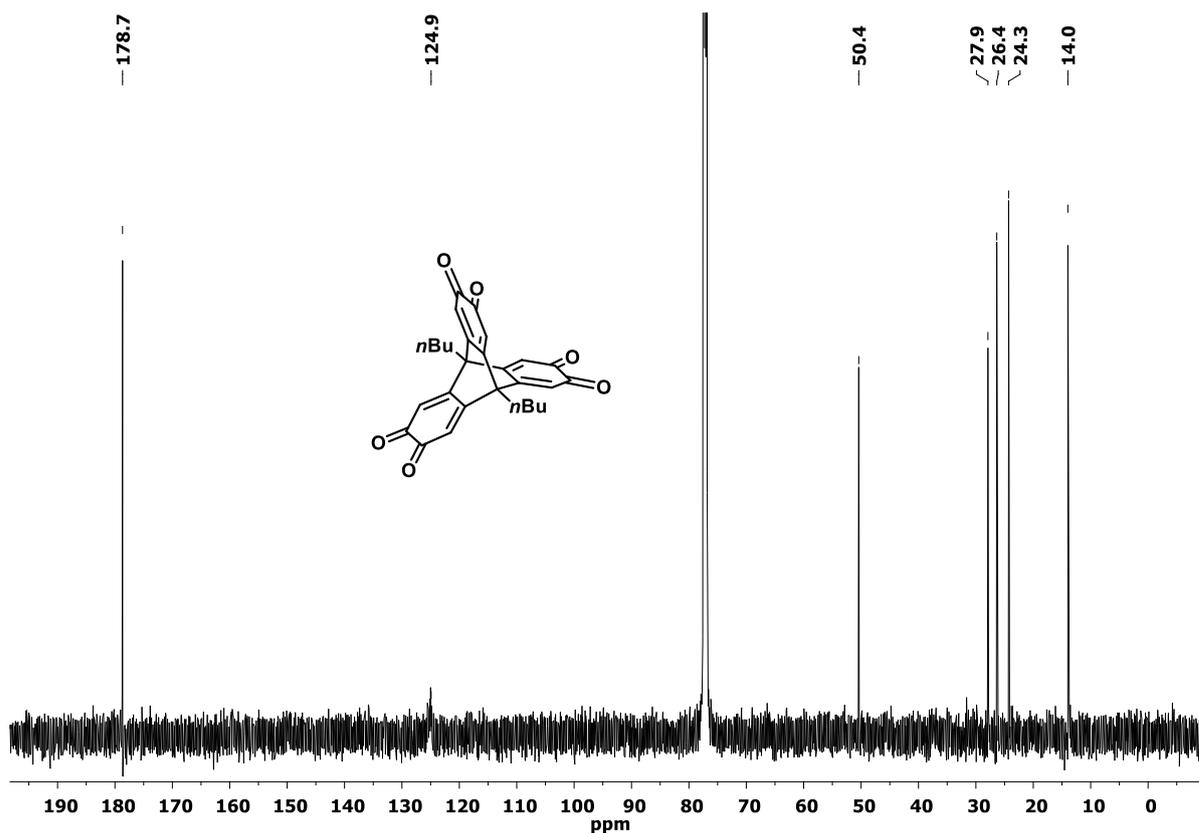


Abbildung A32  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 9,10-dibutyl-2,3,6,7,12,13-triptycenhexaketone (134).

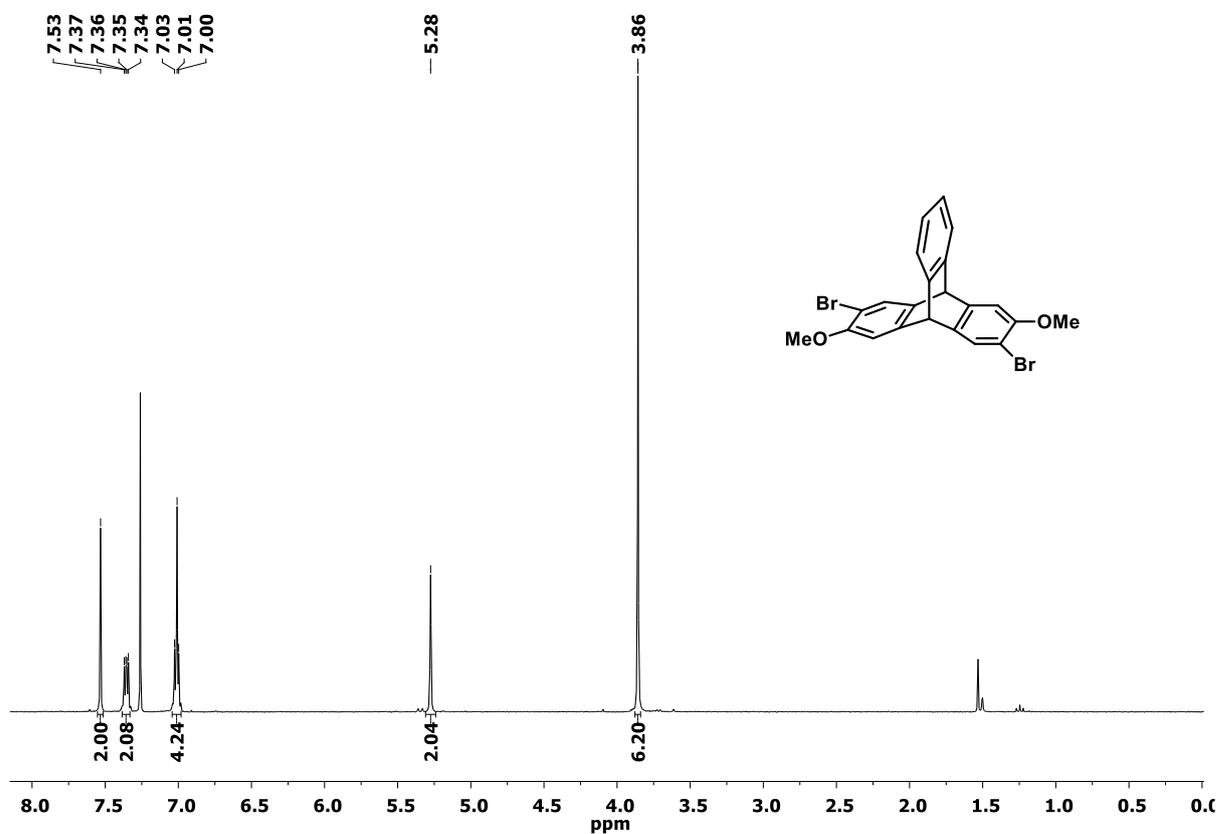
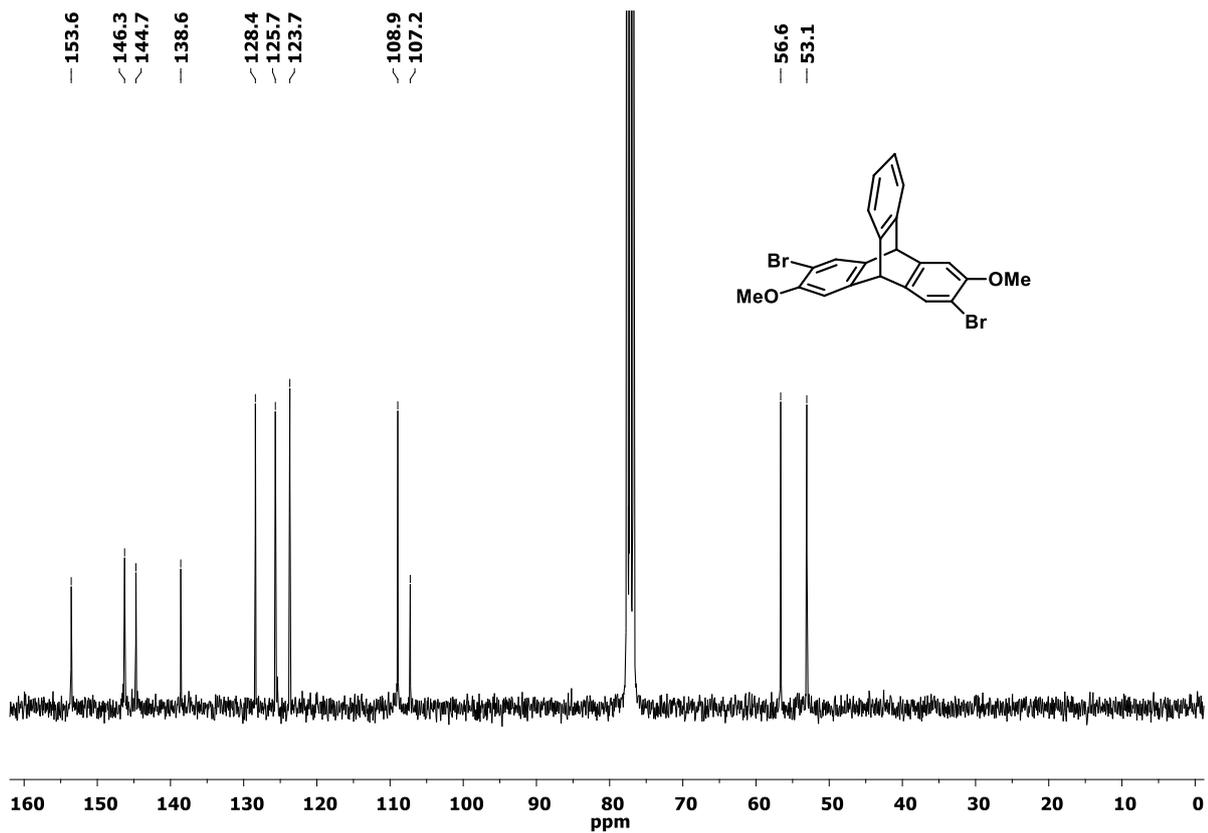
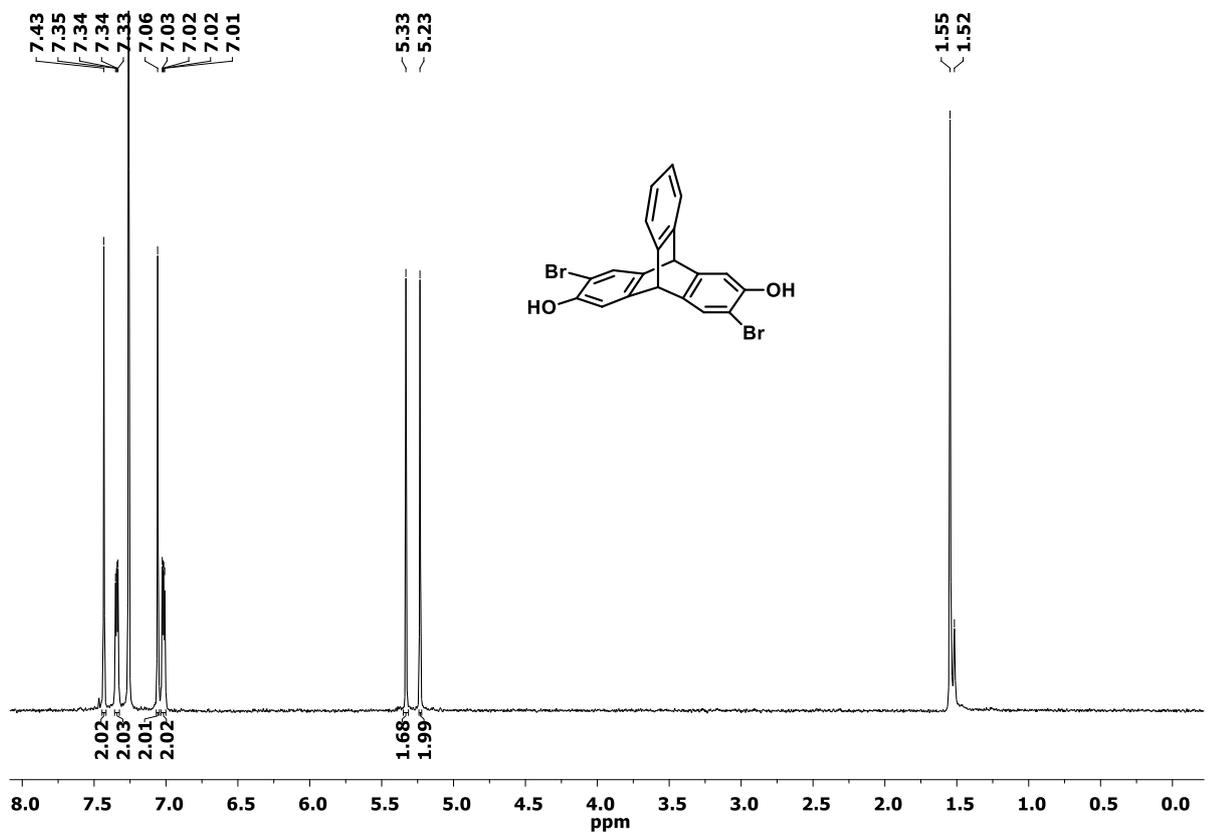
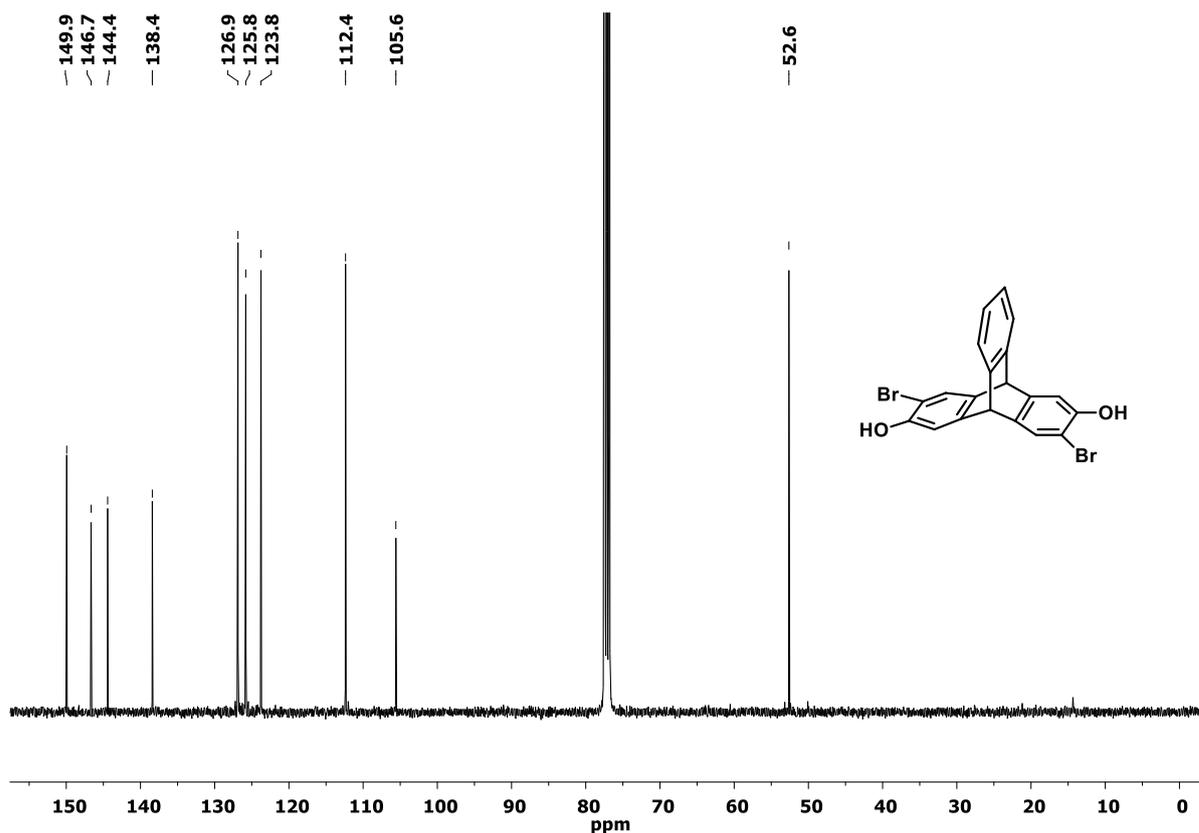
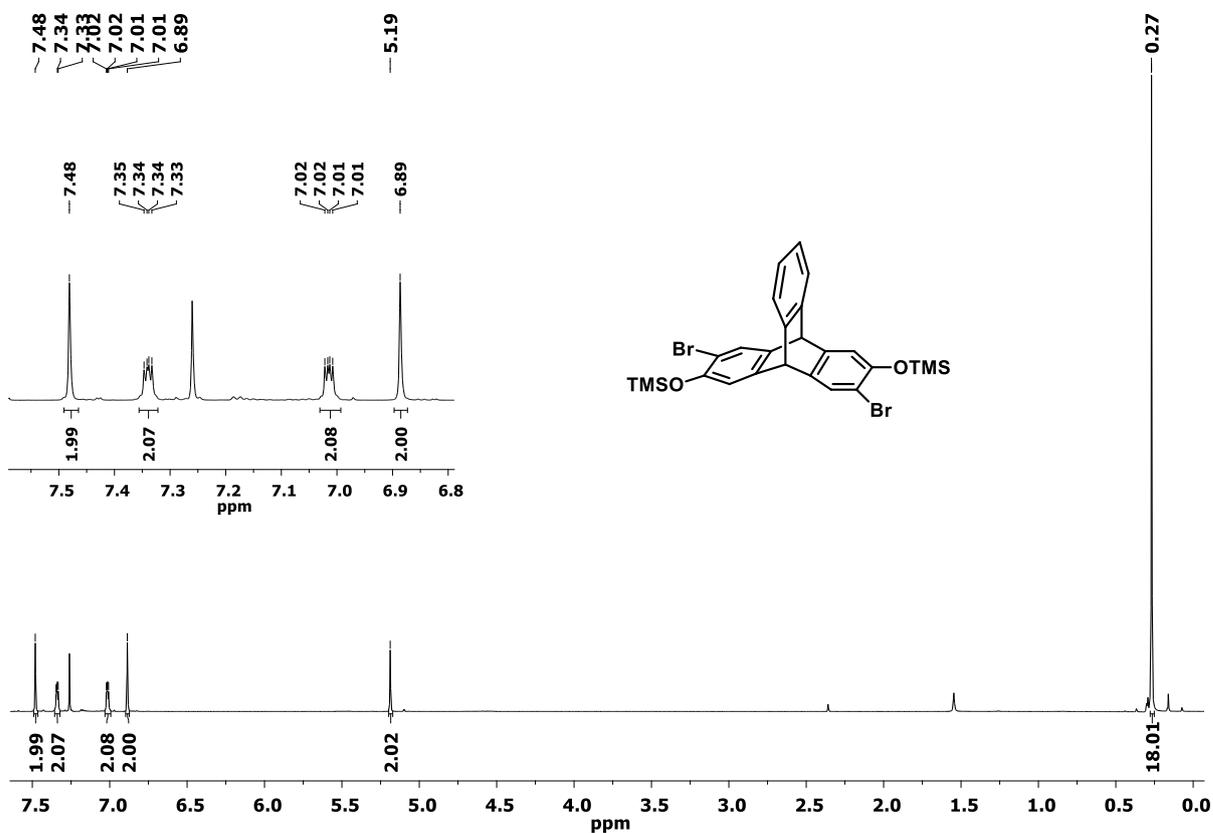


Abbildung A33  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,6-dibromo-3,7-dimethoxytryptene (164).

Abbildung A34  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,6-dibromo-3,7-dimethoxytryptene (**164**).Abbildung A35  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,6-dibromo-3,7-dihydroxytryptene (**165**).

Abbildung A36  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,6-dibromo-3,7-dihydroxytryptene (165).Abbildung A37  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of ((3,7-bromotryptycen-2,6-diyl)bis(oxy)bis(trimethylsilane)) (166).

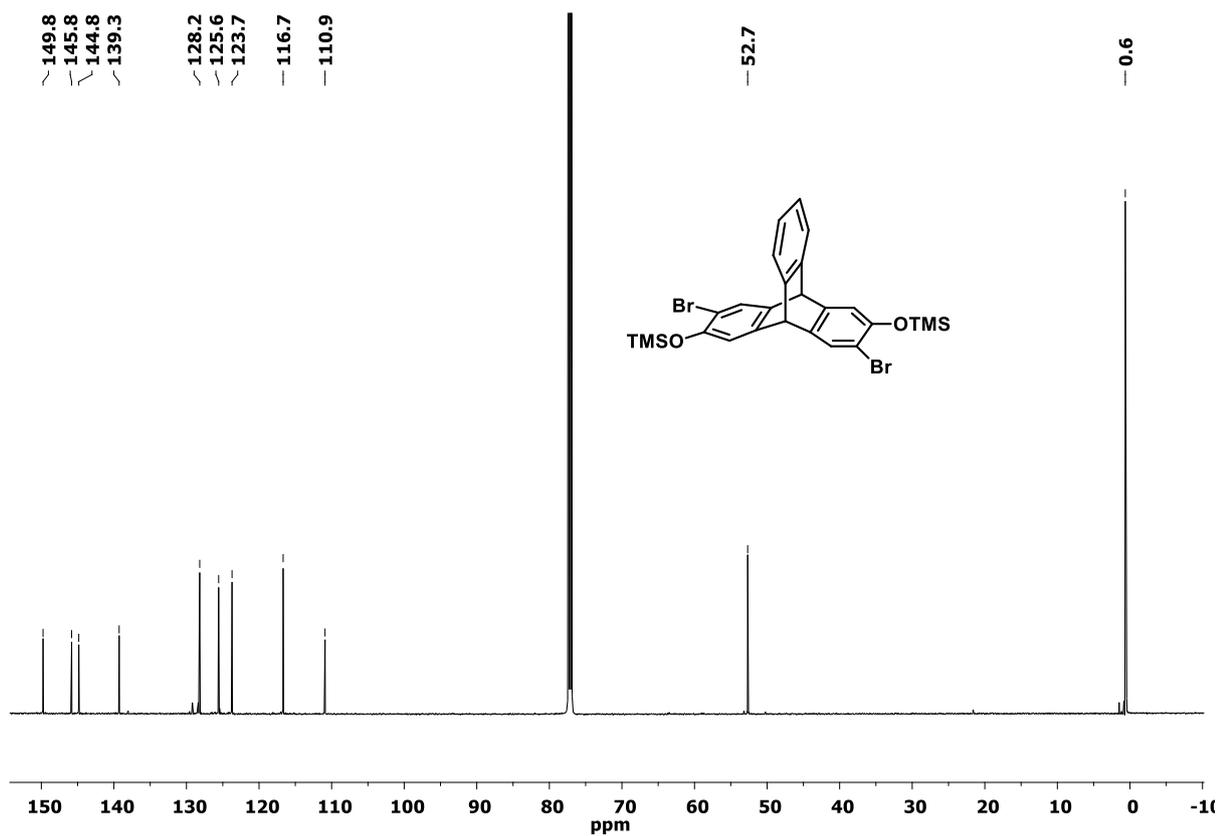


Abbildung A38  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of ((3,7-bromotriptycen-2,6-diyl)bis(oxy)bis(trimethylsilane)) (166).

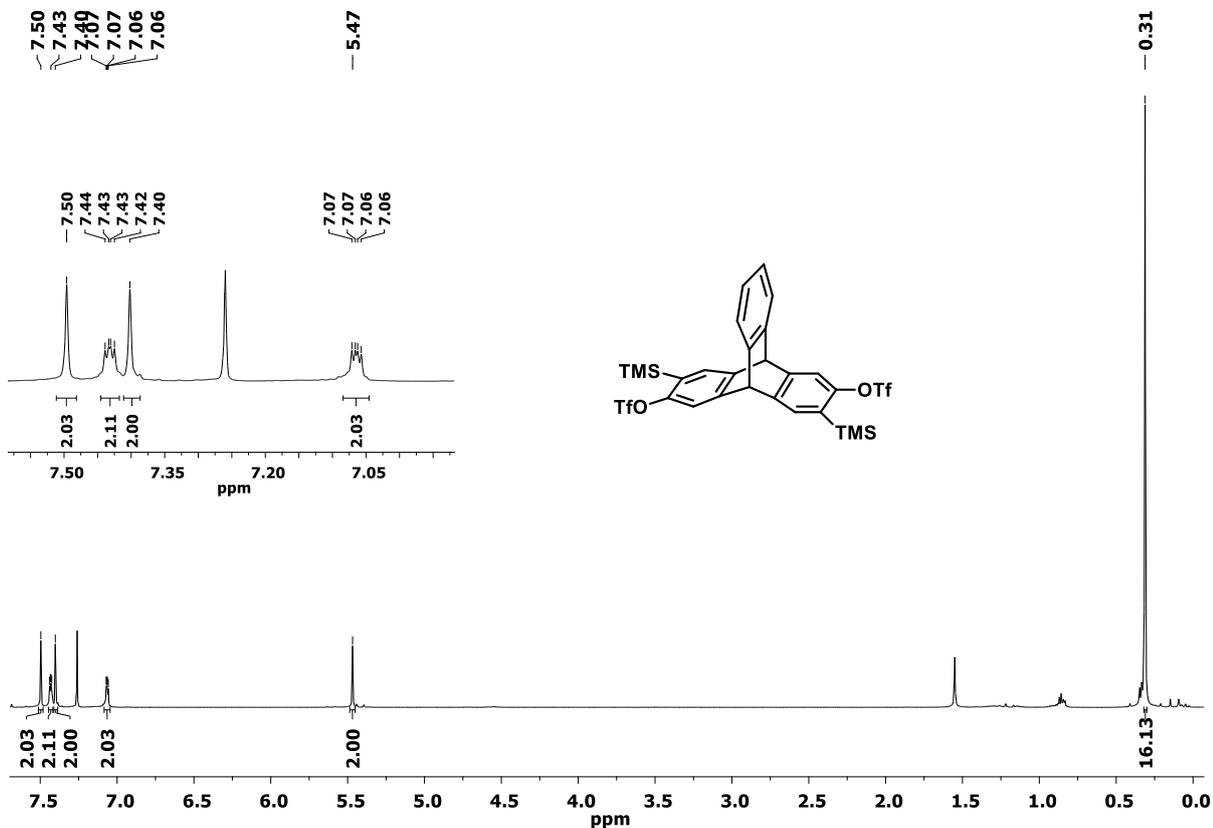


Abbildung A39  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 3,7-(trimethylsilyl)triptycen-2,6-diyl bistrifluoromethanesulfonate (167).

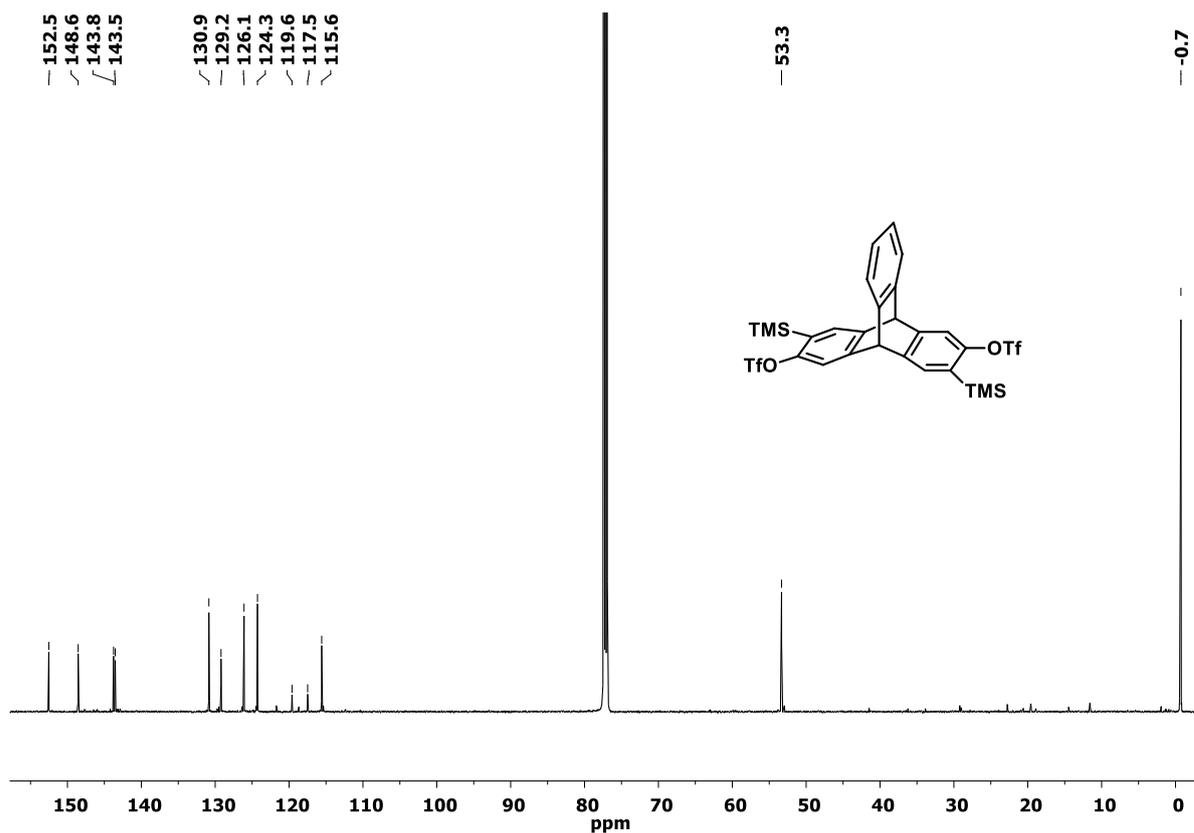


Abbildung A40  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 3,7-(trimethylsilyl)tritypcen-2,6-diyl bistrifluoromethanesulfonates (167).

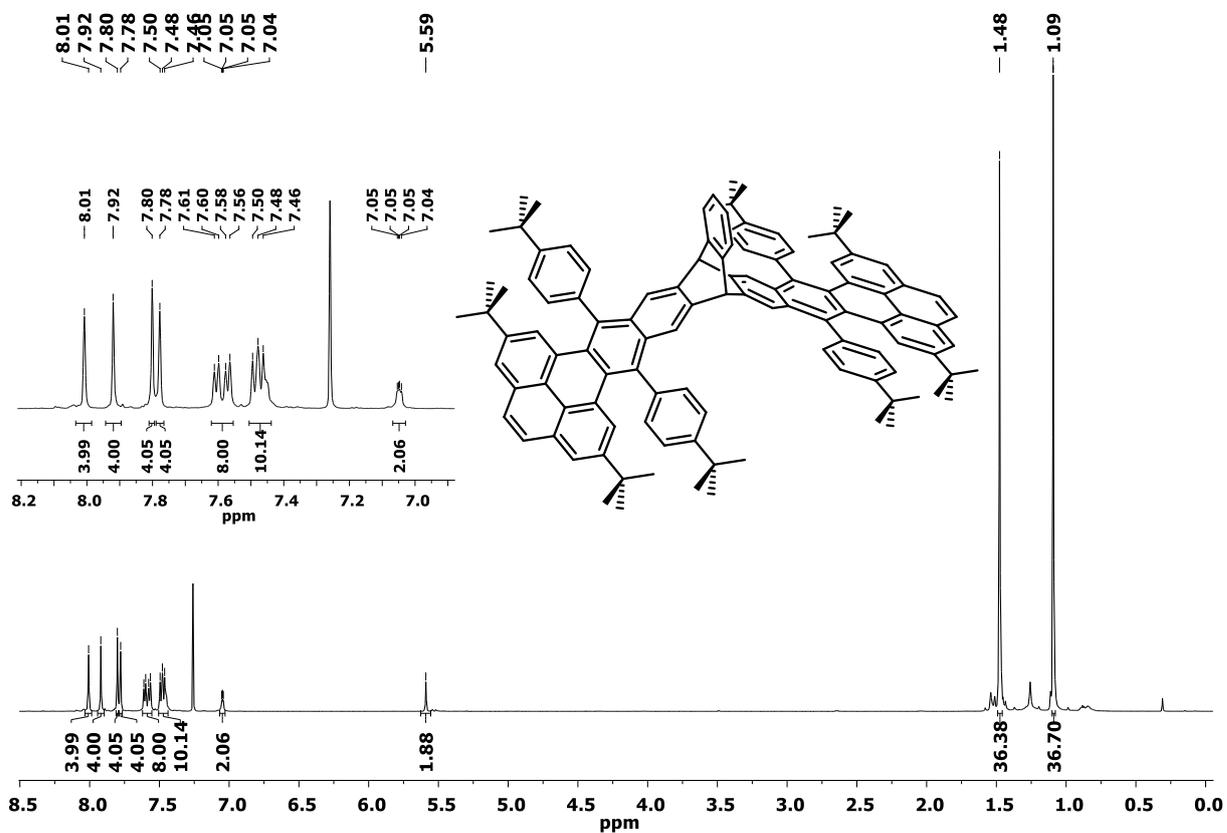


Abbildung A41  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7,15,20-tetra-*tert*-butyl-9,13,22,26-tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)-17,18-dimethyl-11,24-dihydro-11,24-[1,2]benzenodibenzo[*pq,uv*]phenathreno[4,5-*abc*]octacene (171).



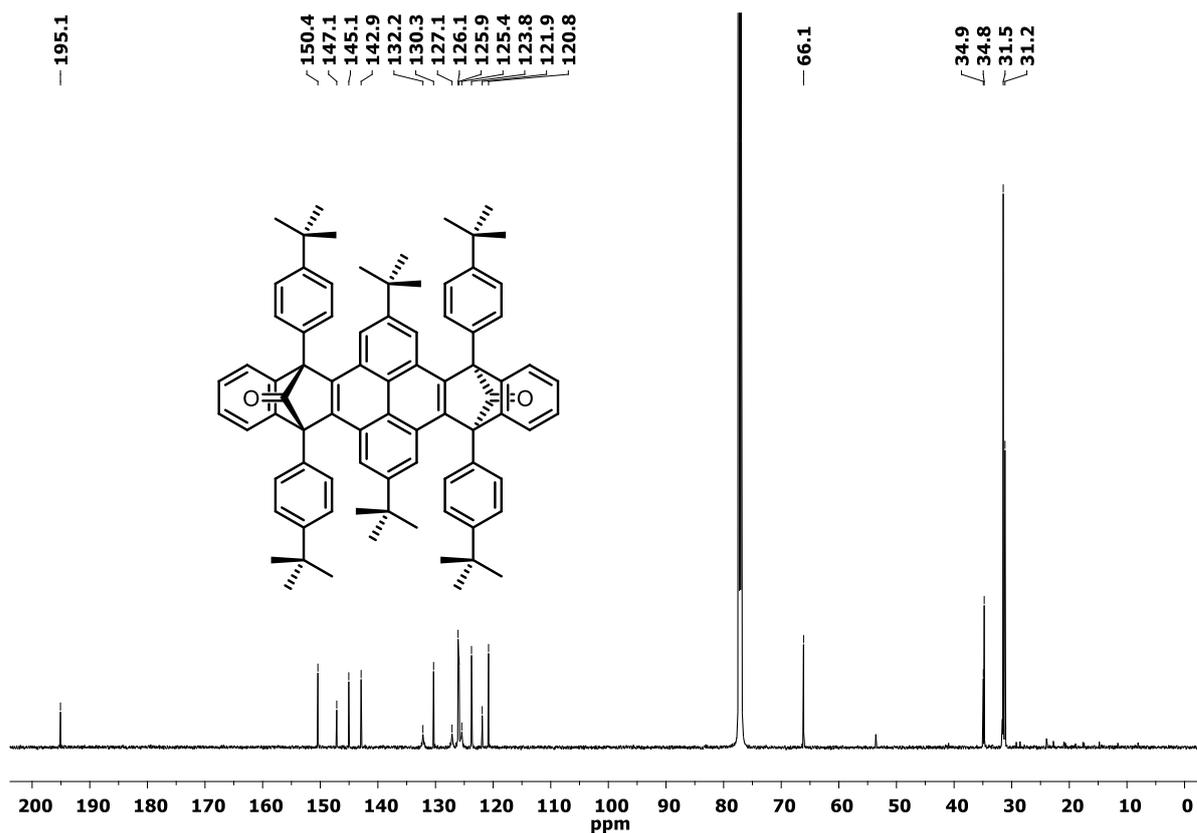


Abbildung A44  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,11-di-*tert*-butyl-4,9,13,18-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-4,9,13,18-tetrahydro-4,9:13,18-dimethanodibenzo[*hi,uv*]hexacene-19,20-dione (**173-Phen**).

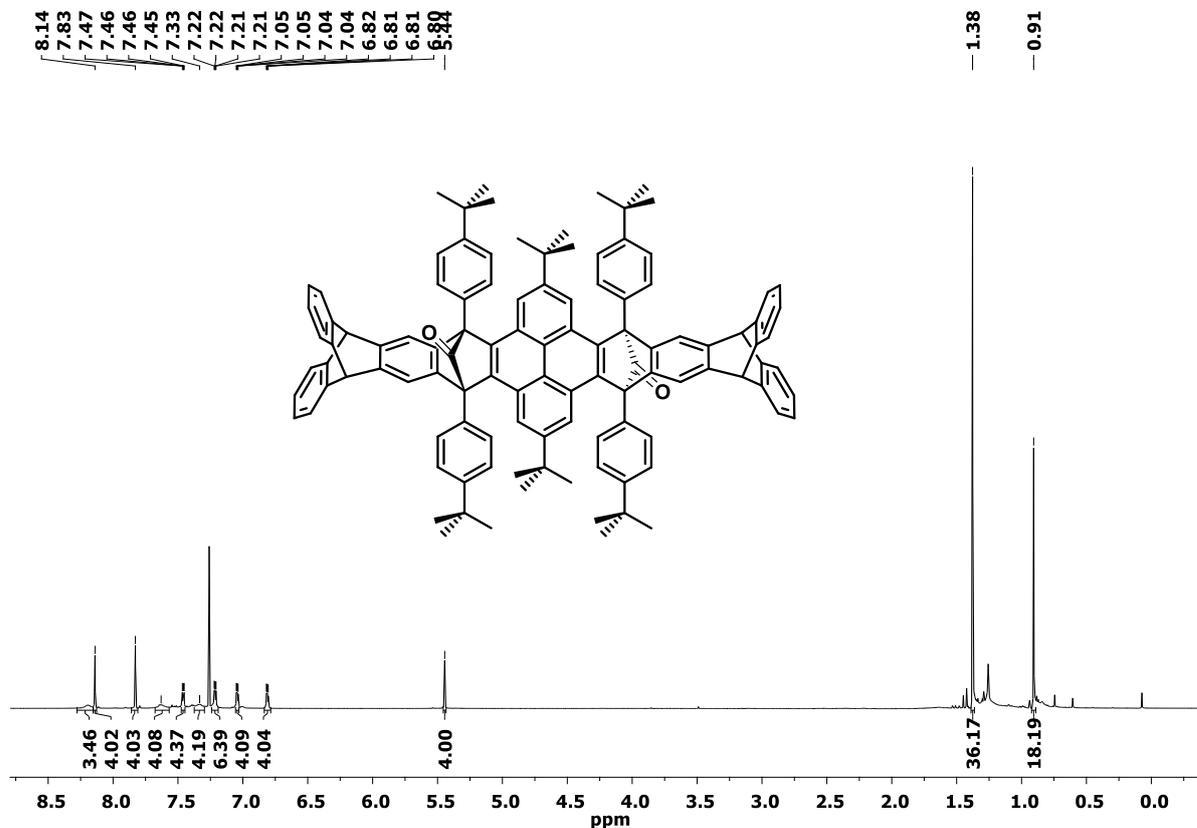


Abbildung A45  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 6*H*,11*H*,19*H*,24*H*-2,15-di-*tert*-butyl-4,13,17,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-4,13,17,26-tetrahydro-4,13:17,26-dimethano-bis([1,2]benzeno)dibenzo[*g,h*l,*lm*]decacene (**173**).

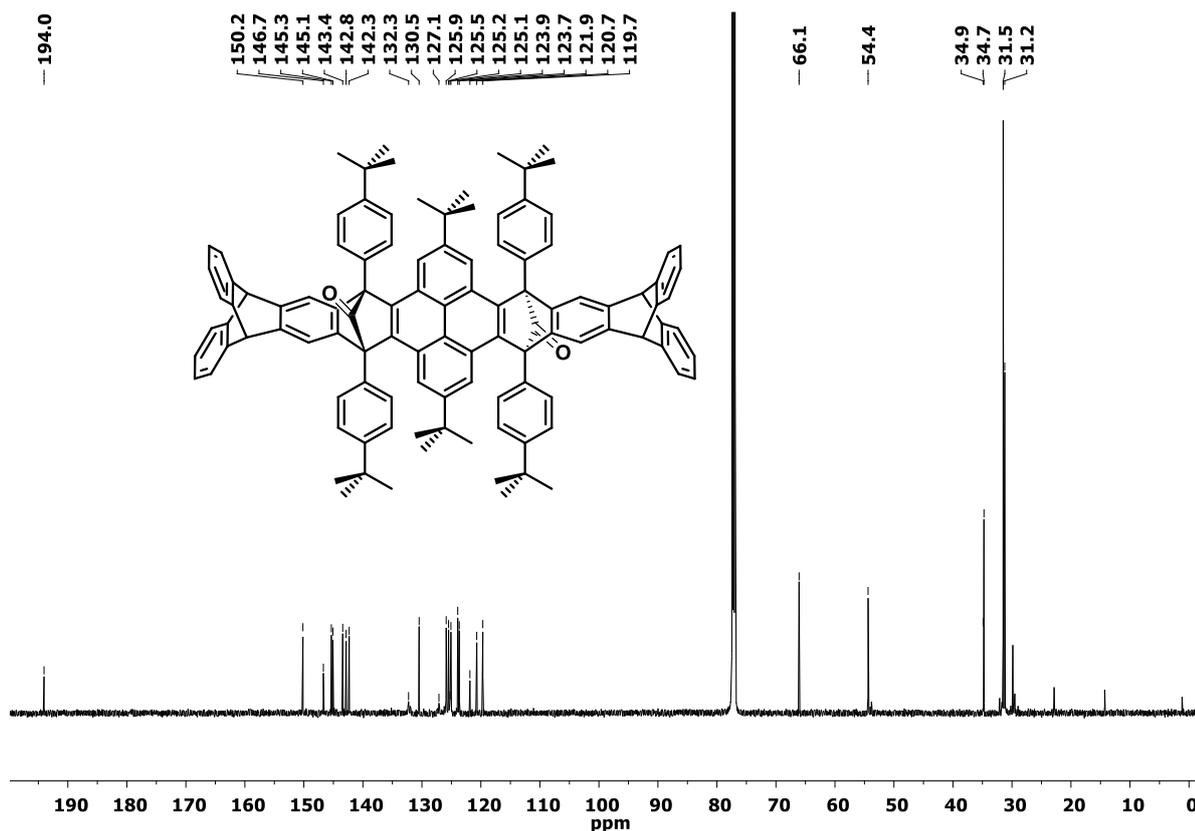


Abbildung A46  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 6H,11H,19H,24H-2,15-di-tert-butyl-4,13,17,26-tetrakis(4-tert-butylphenyl)-4,13,17,26-tetrahydro-4,13:17,26-dimethano-bis([1,2]benzeno)dibenzo[ghi,lm]decacene (173).

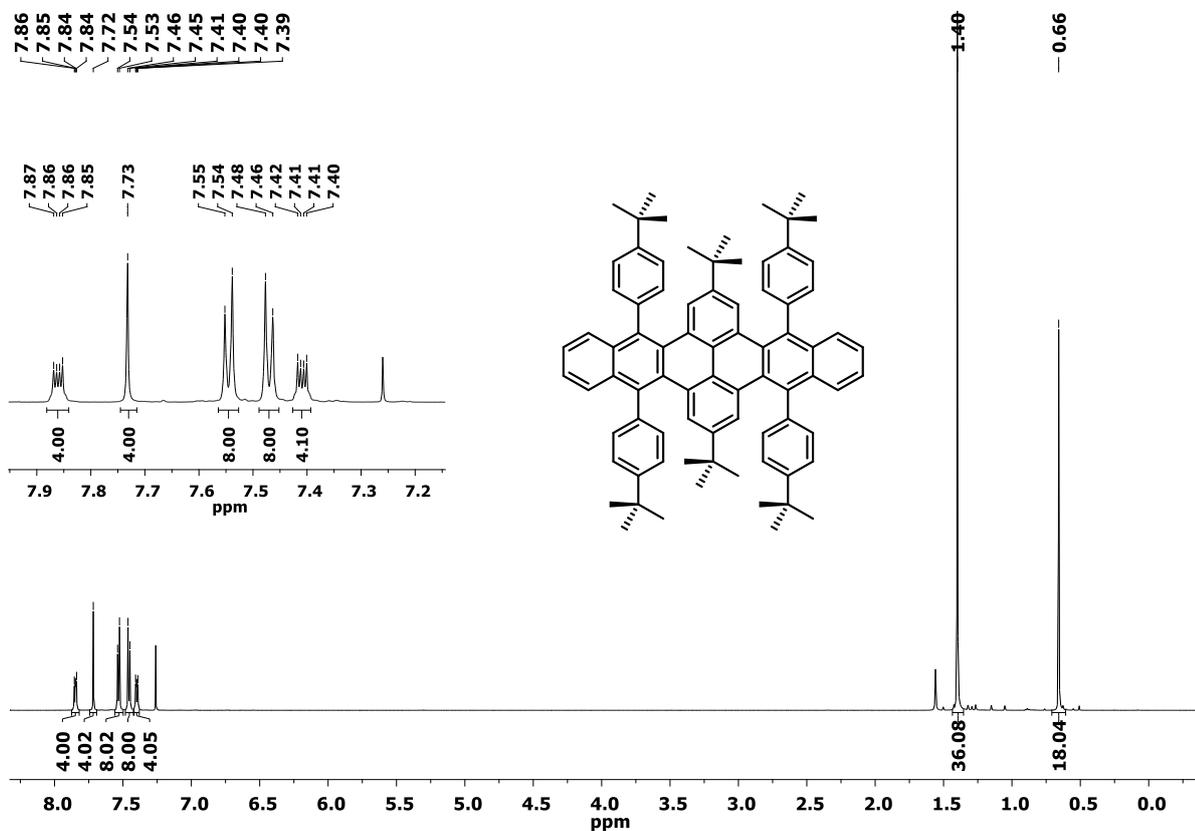


Abbildung A47  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,11-di-tert-butyl-4,9,13,18-tetrakis(4-tert-butylphenyl)-dibenzo[hi,uv]hexacene (174-Phen).

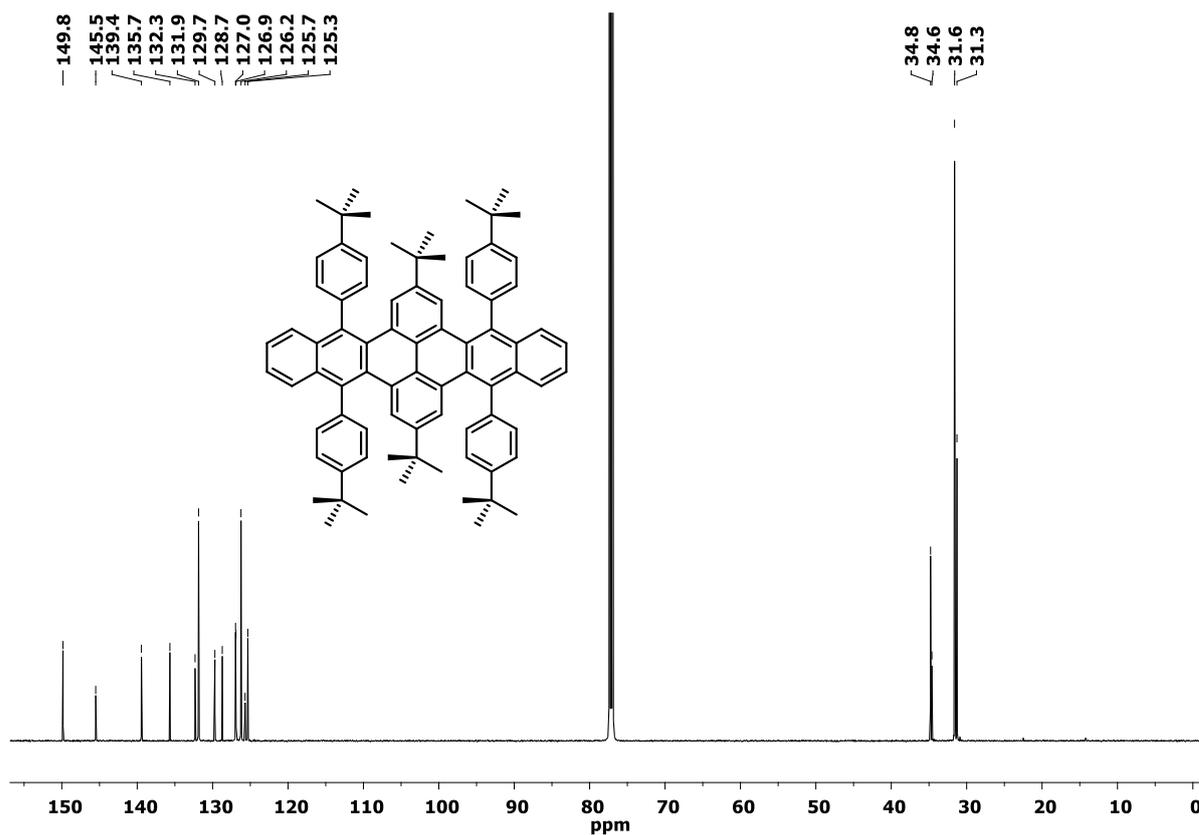


Abbildung A48  $^1\text{H}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,11-di-*tert*-butyl-4,9,13,18-tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)dibenzo[hi,uv]hexacene (174-Phen).

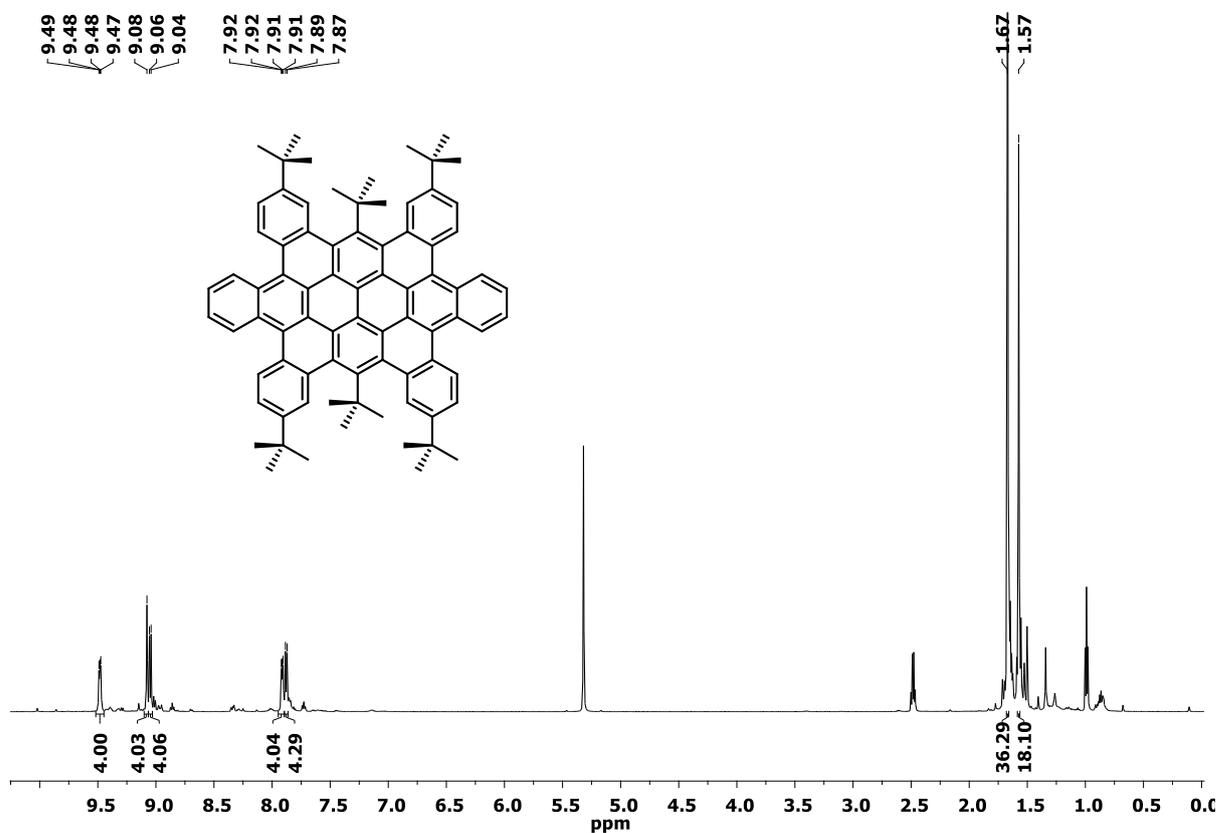


Abbildung A49  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) of 2,11,13,15,24,26-hexa-*tert*-butyl-hexabenz[o,a,d,g,l,o,r]ovalene (136-Phen).

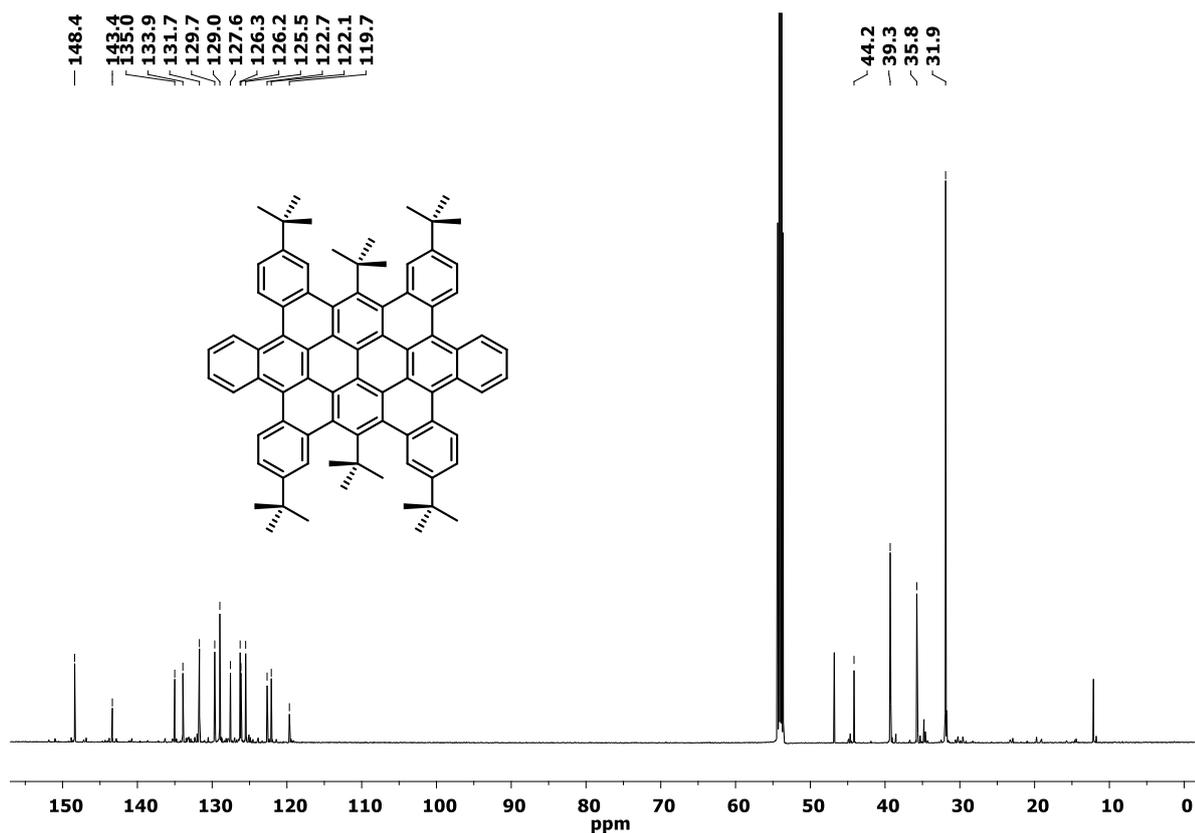


Abbildung A50  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) of 2,11,13,15,24,26-hexa-*tert*-butyl-hexabenzoovalene (136-Phen).

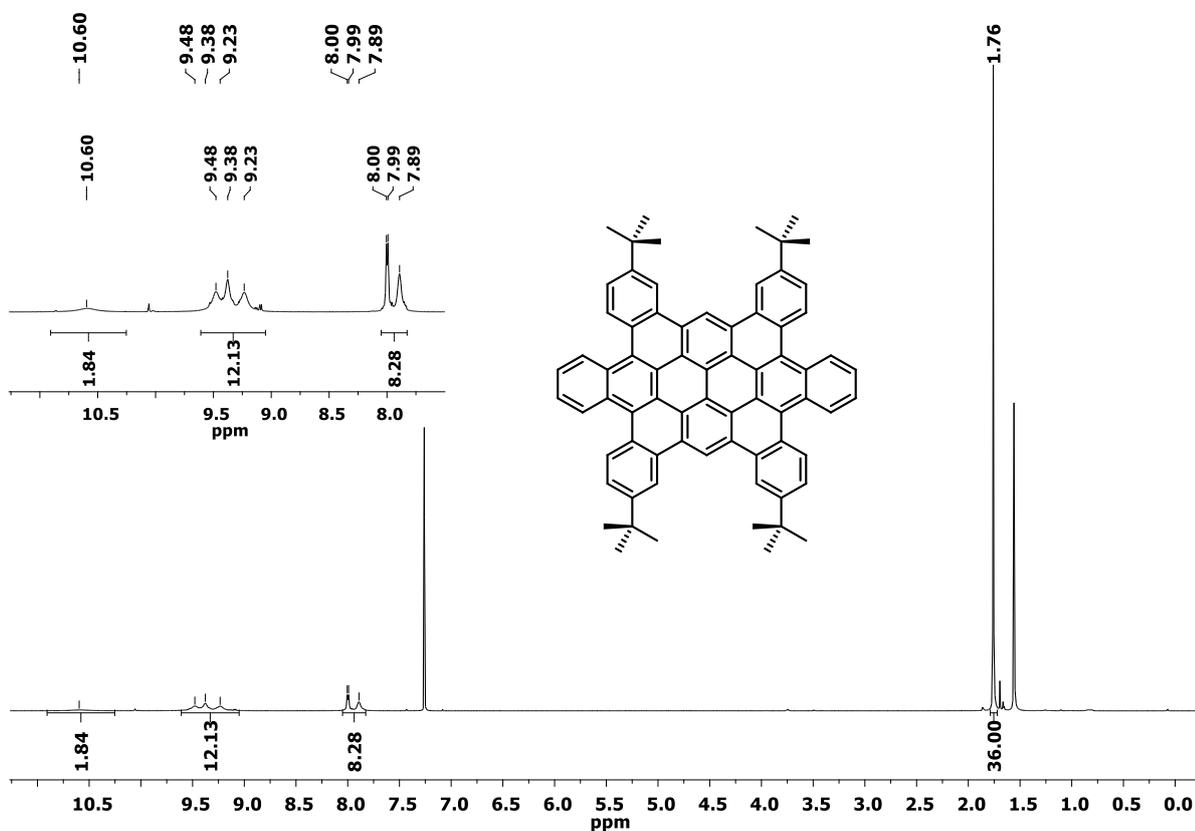


Abbildung A51  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,11,15,24-tetra-*tert*-butyl-hexabenzoovalene (176-Phen).

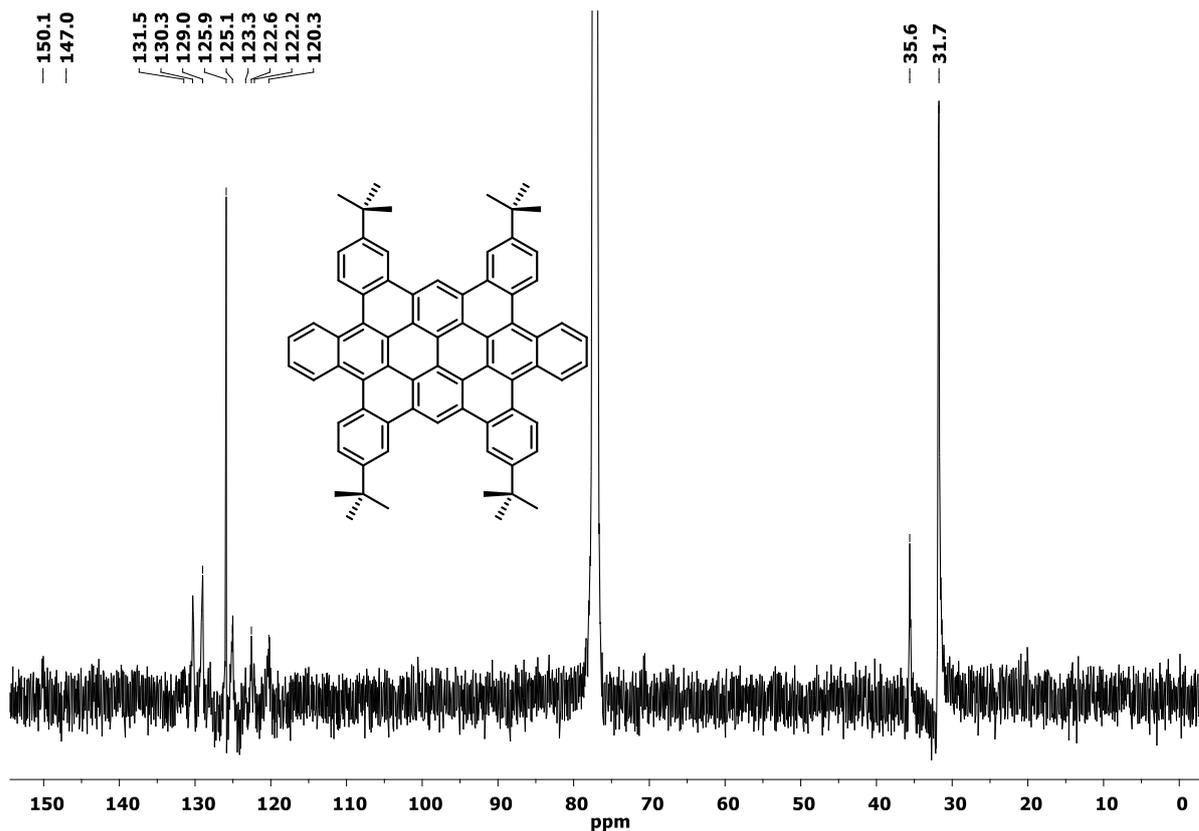


Abbildung A52  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 323 K) of 2,11,15,24-tetra-*tert*-butylhexabenzoovalene (176-Phen).

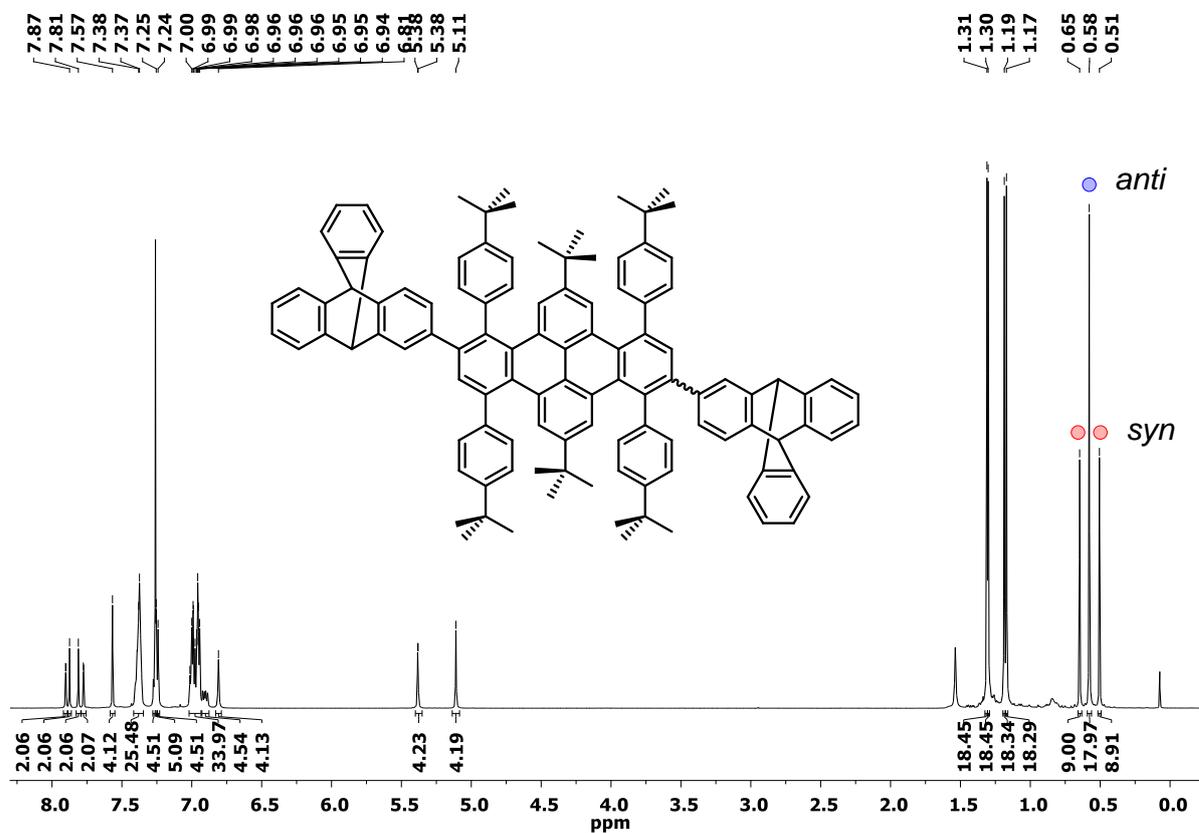
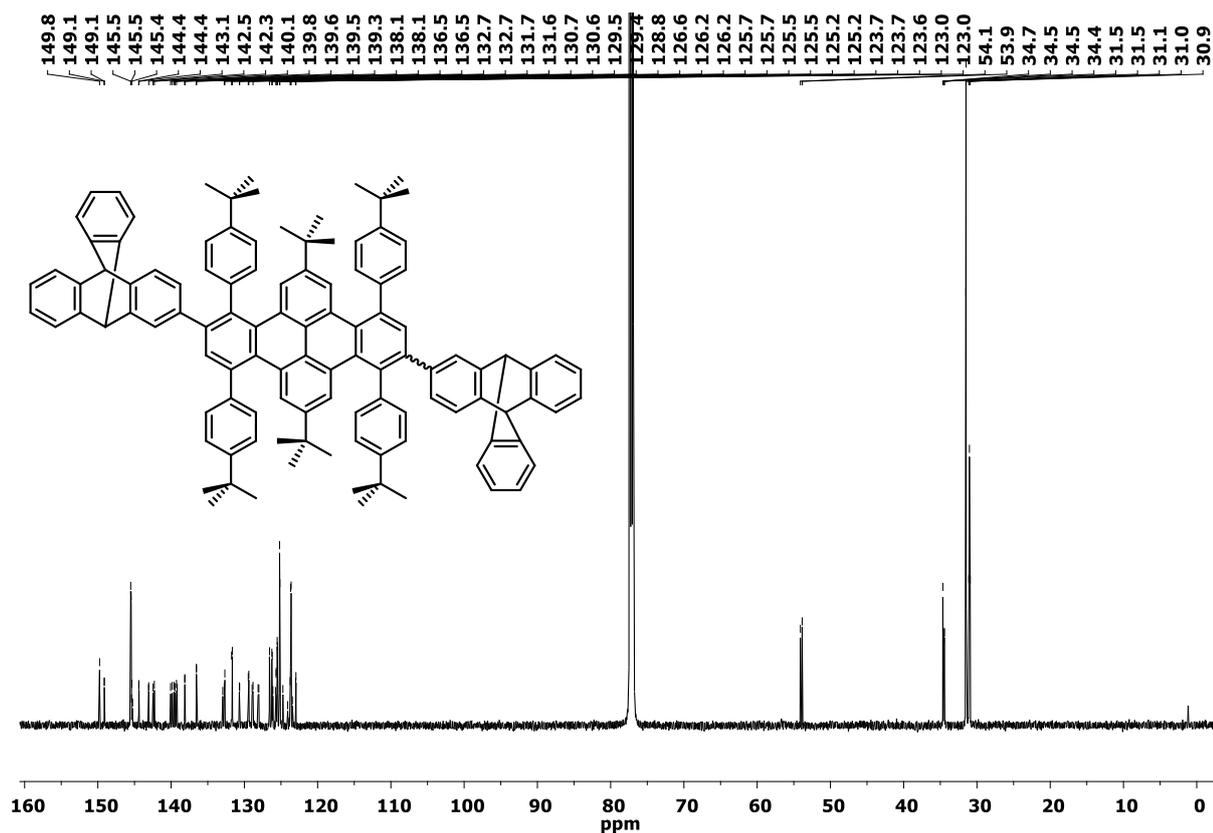
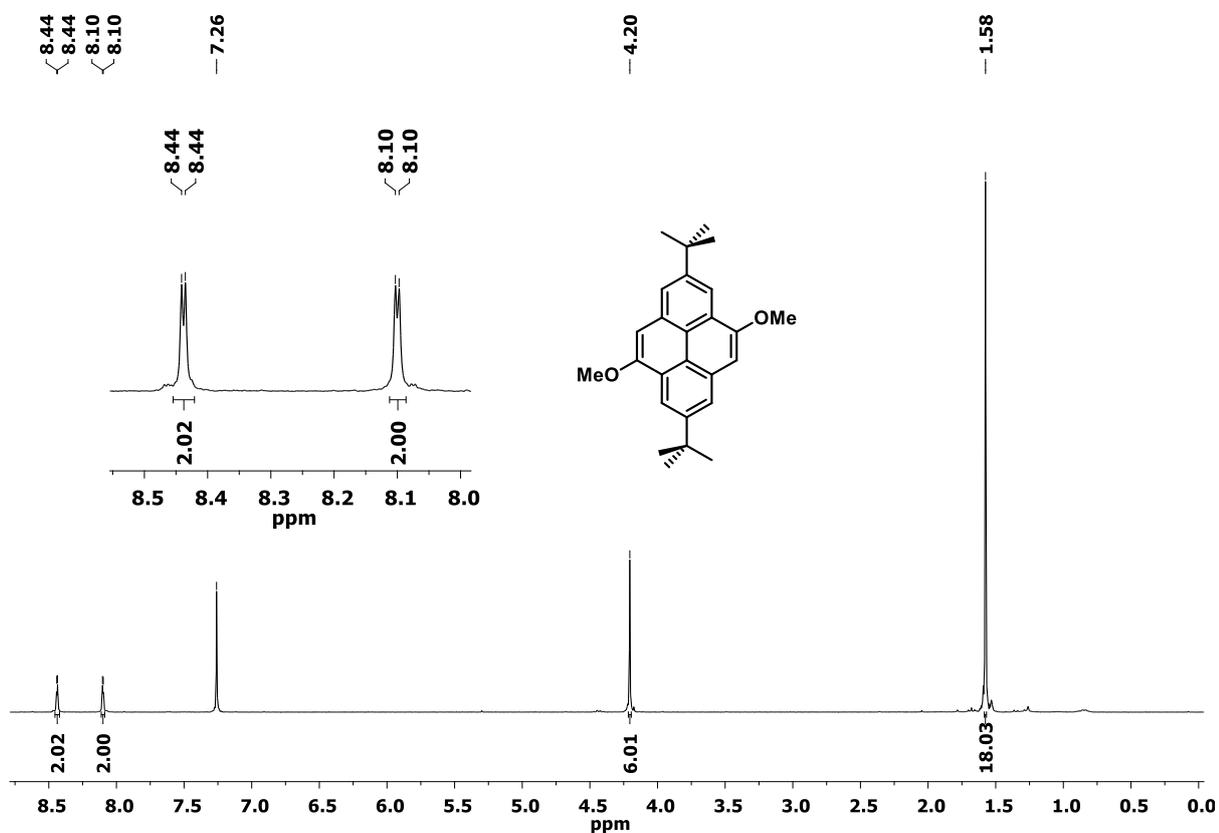


Abbildung A53  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of an isomeric mixture (*syn/anti*-186).

Abbildung A54  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of an isomeric mixture (*syn/anti*-186).Abbildung A55  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 4,9-dimethoxy-2,7-di-*tert*-butylpyrene (192).

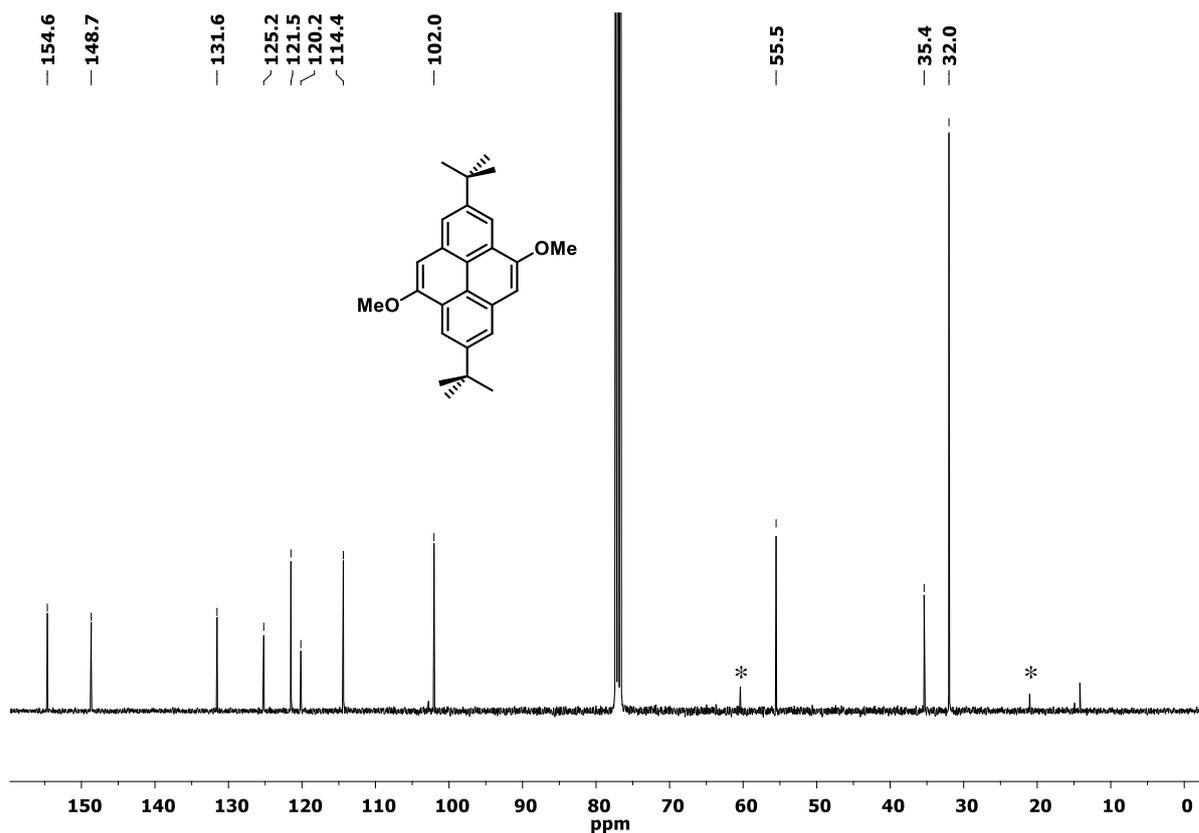


Abbildung A56  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 4,9-dimethoxy-2,7-di-tert-butylpyrene (192). The asterisks indicate residual EE.

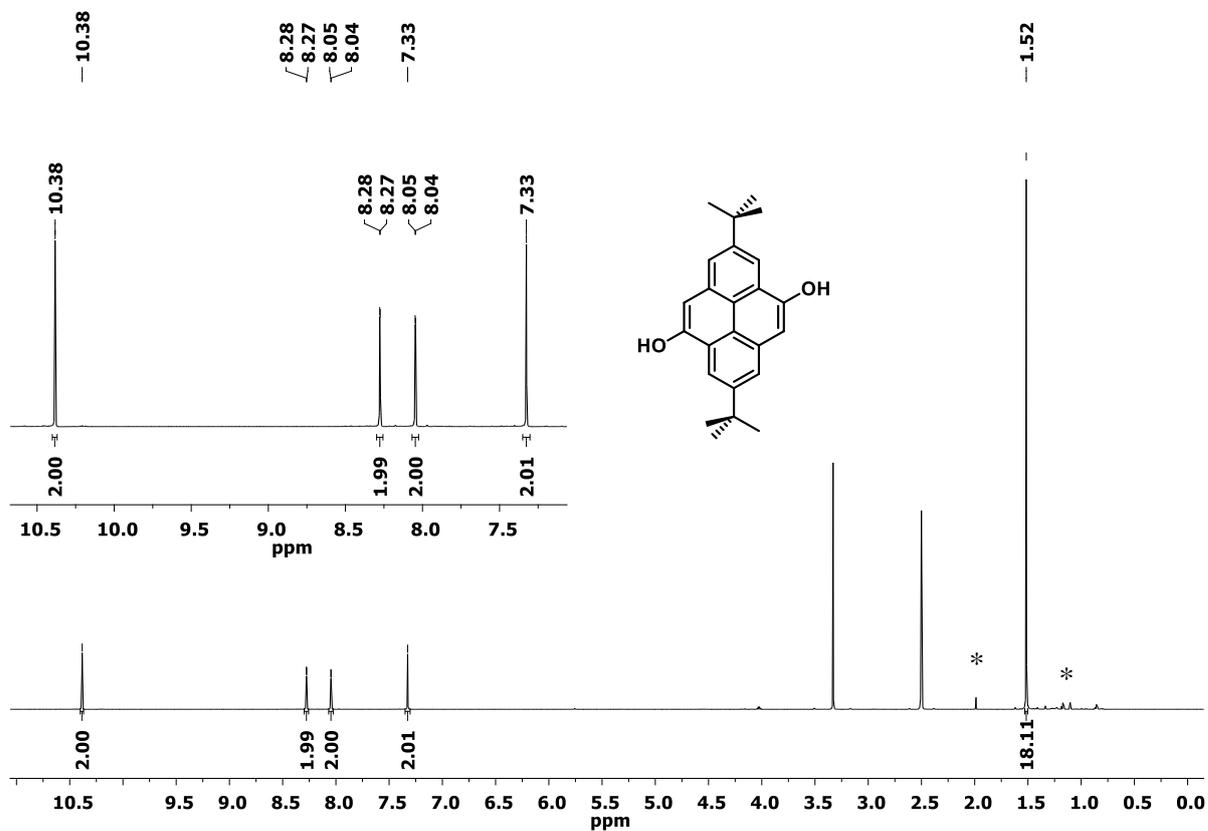


Abbildung A57  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of 2,7-di-tert-butylpyrene-4,9-diol (193). The asterisks indicate residual EE.

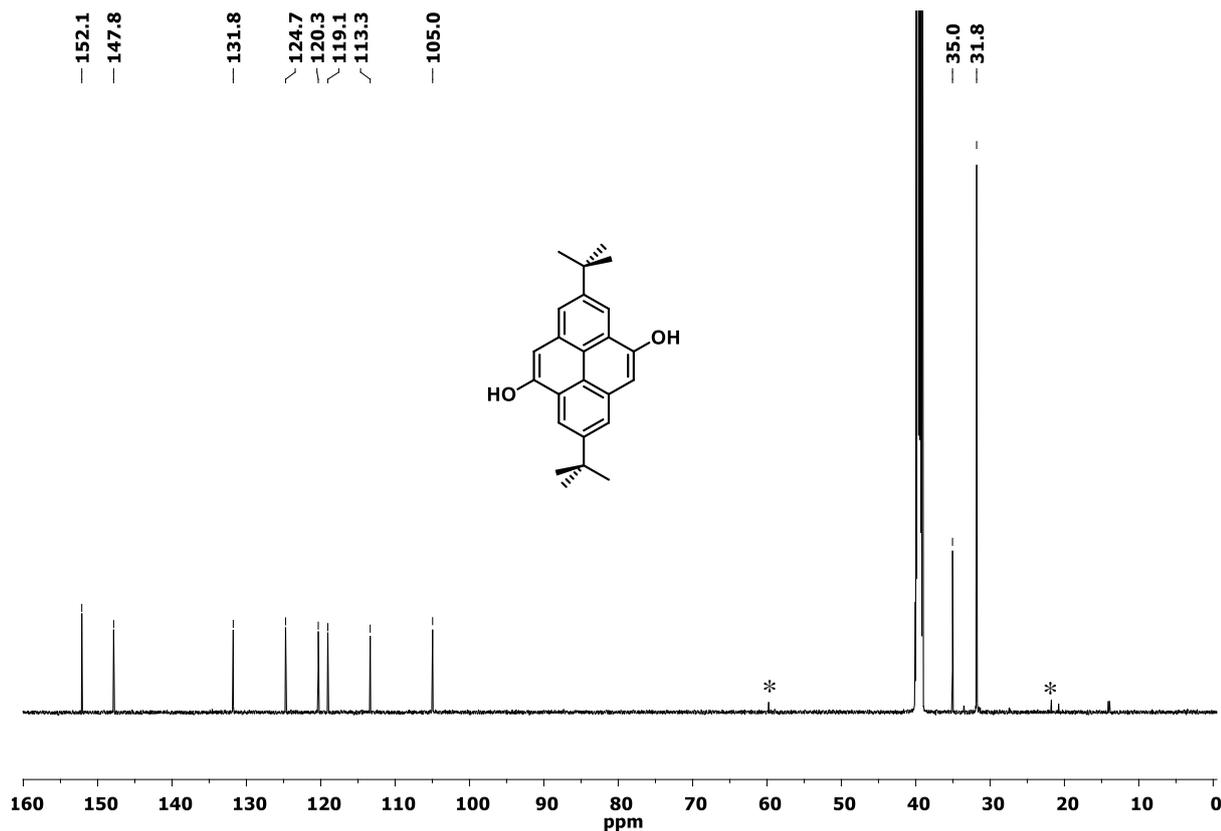


Abbildung A58  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz, DMSO- $d_6$ ) of 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,9-diol (193). The asterisks indicate residual EE.

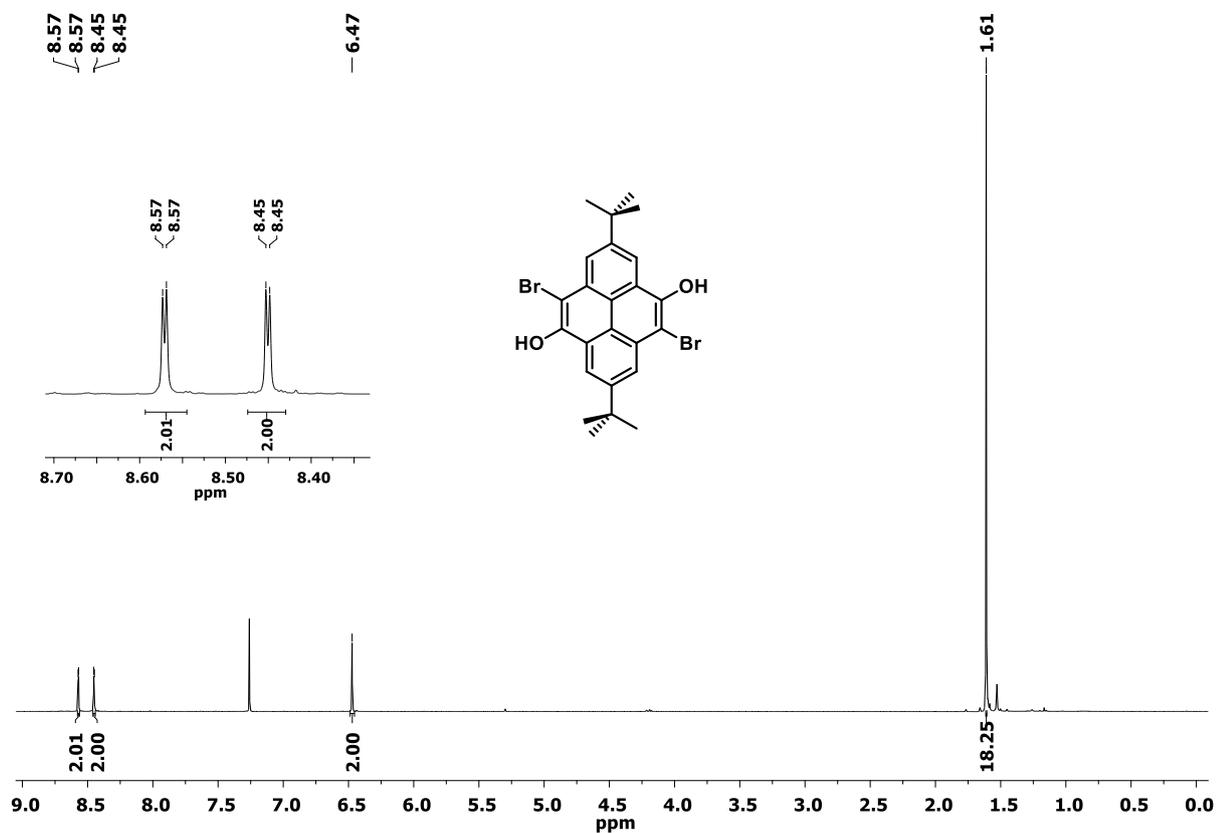


Abbildung A59  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 5,10-dibromo-2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,9-diol (194).

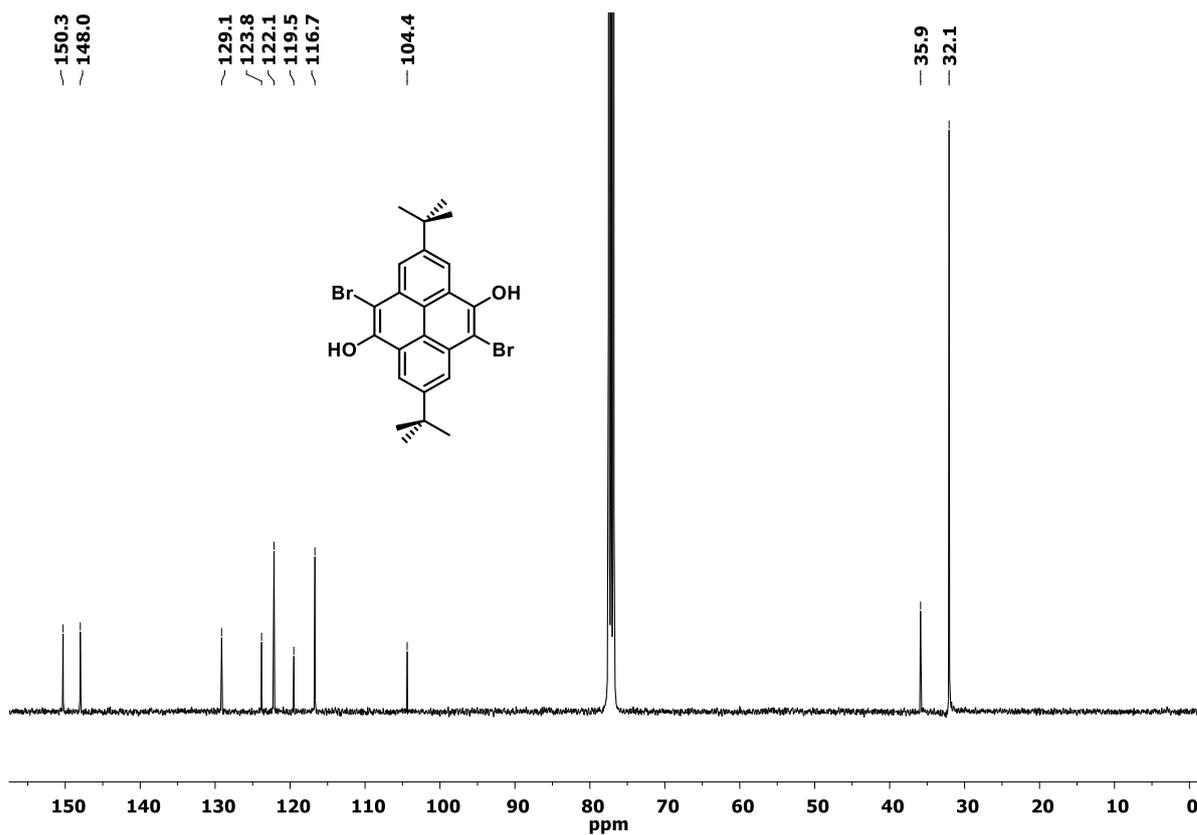


Abbildung A60  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 5,10-dibromo-2,7-di-tert-butylpyrene-4,9-diol (194).

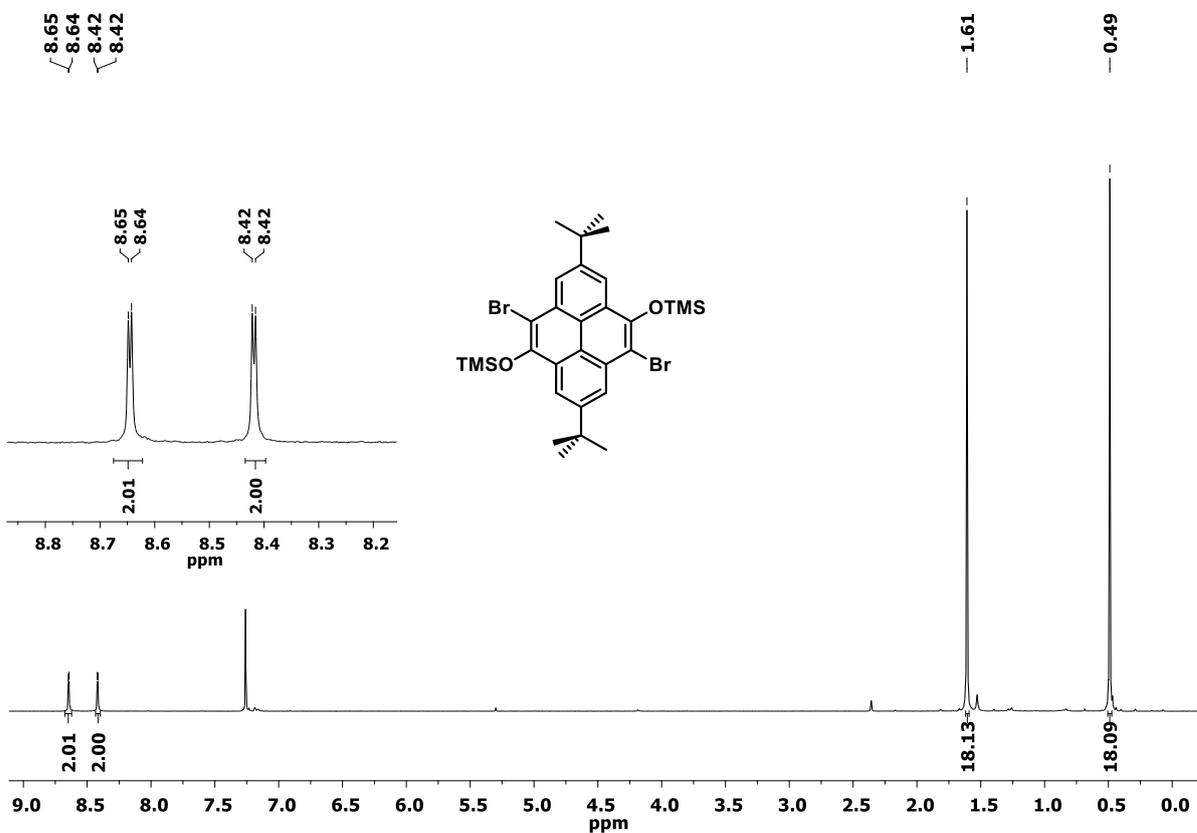


Abbildung A61  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of ((5,10-dibromo-2,7-di-tert-butylpyrene-4,9-diyl)bis(oxy))bis(trimethylsilane) (195).

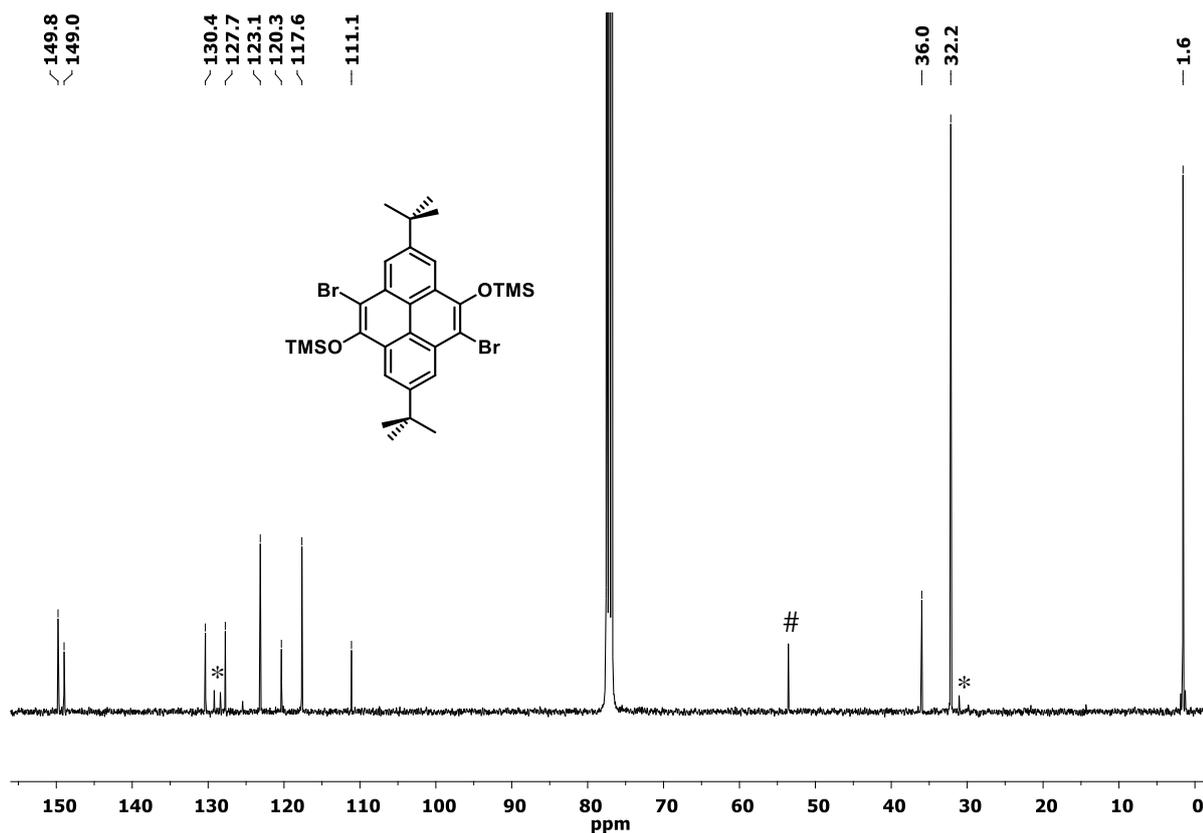


Abbildung A62  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of ((5,10-dibromo-2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,9-diyl)bis(oxy))-bis(trimethylsilane) (**195**). The asterisks indicate residual toluene and the hash DCM.

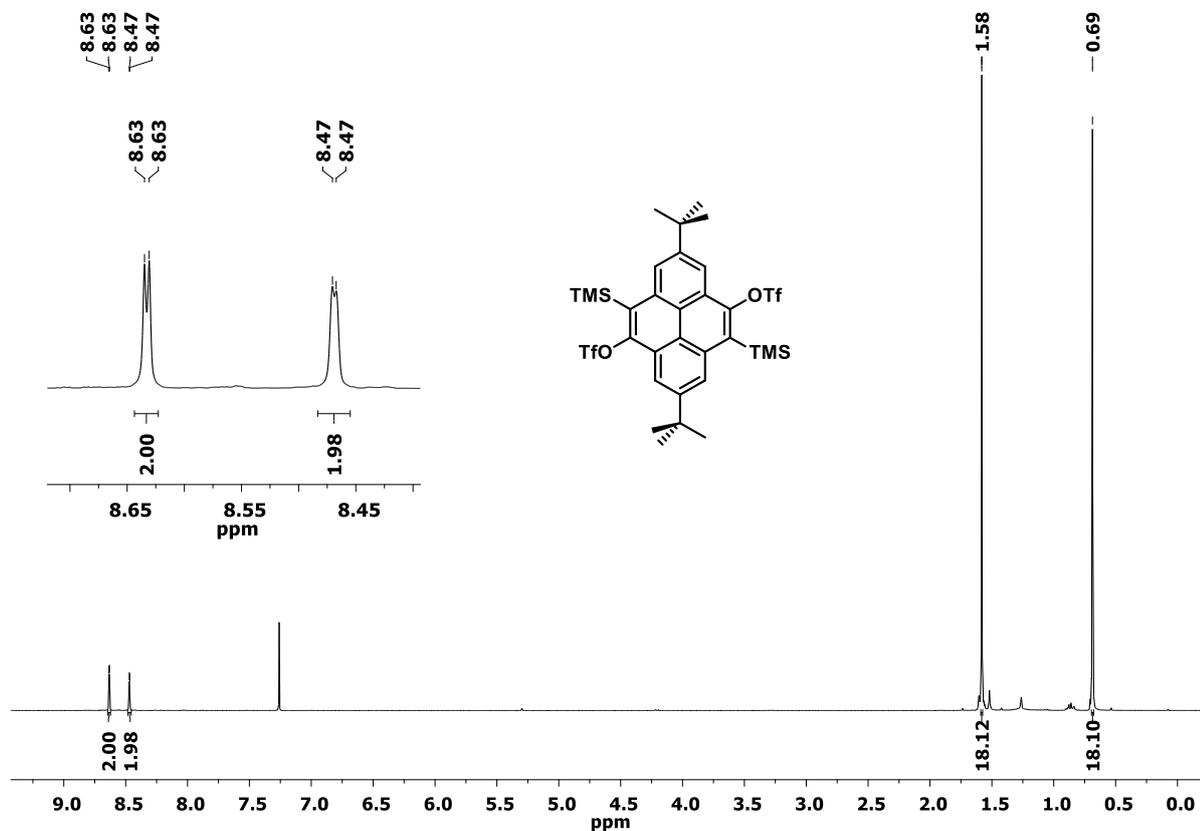


Abbildung A63  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7-di-*tert*-butyl-5,10-bis(trimethylsilyl)pyrene-4,9-diyl bis(trifluoromethanesulfonate) (**189**).



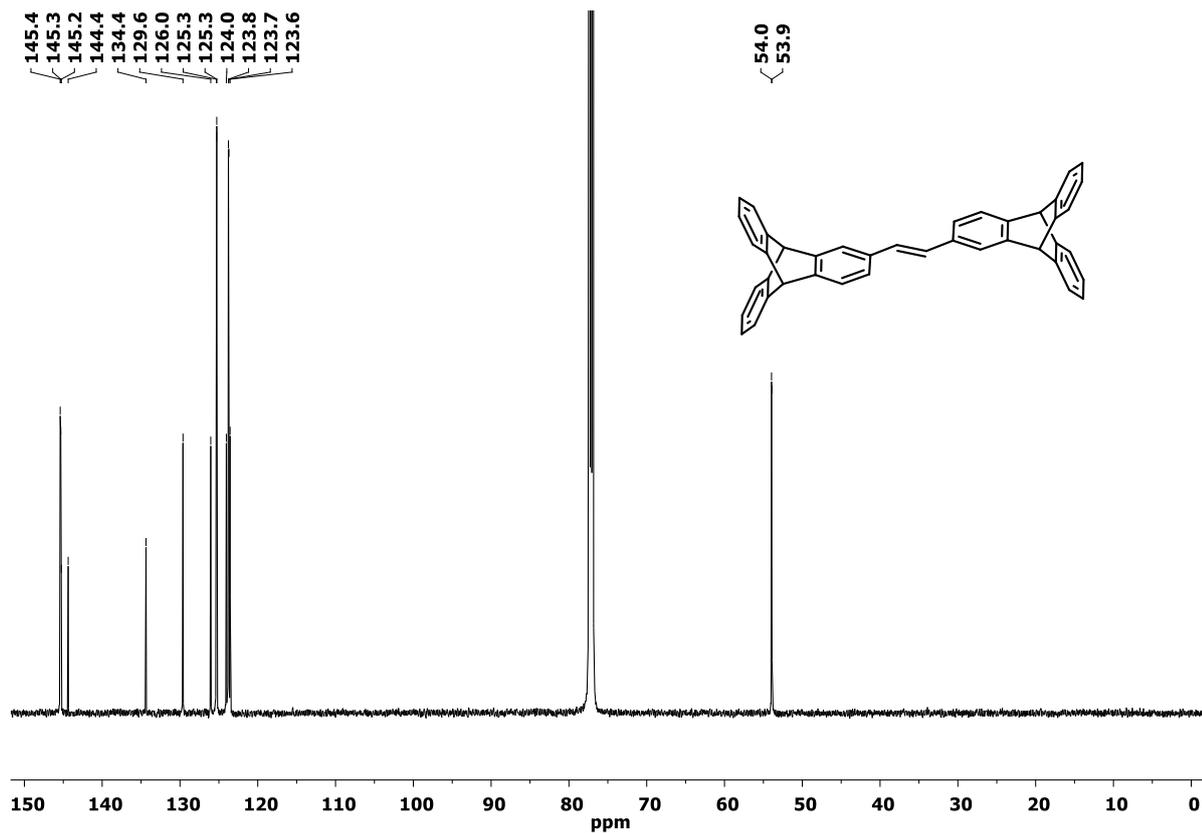


Abbildung A66  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,2-*trans*-tryptcene (196).

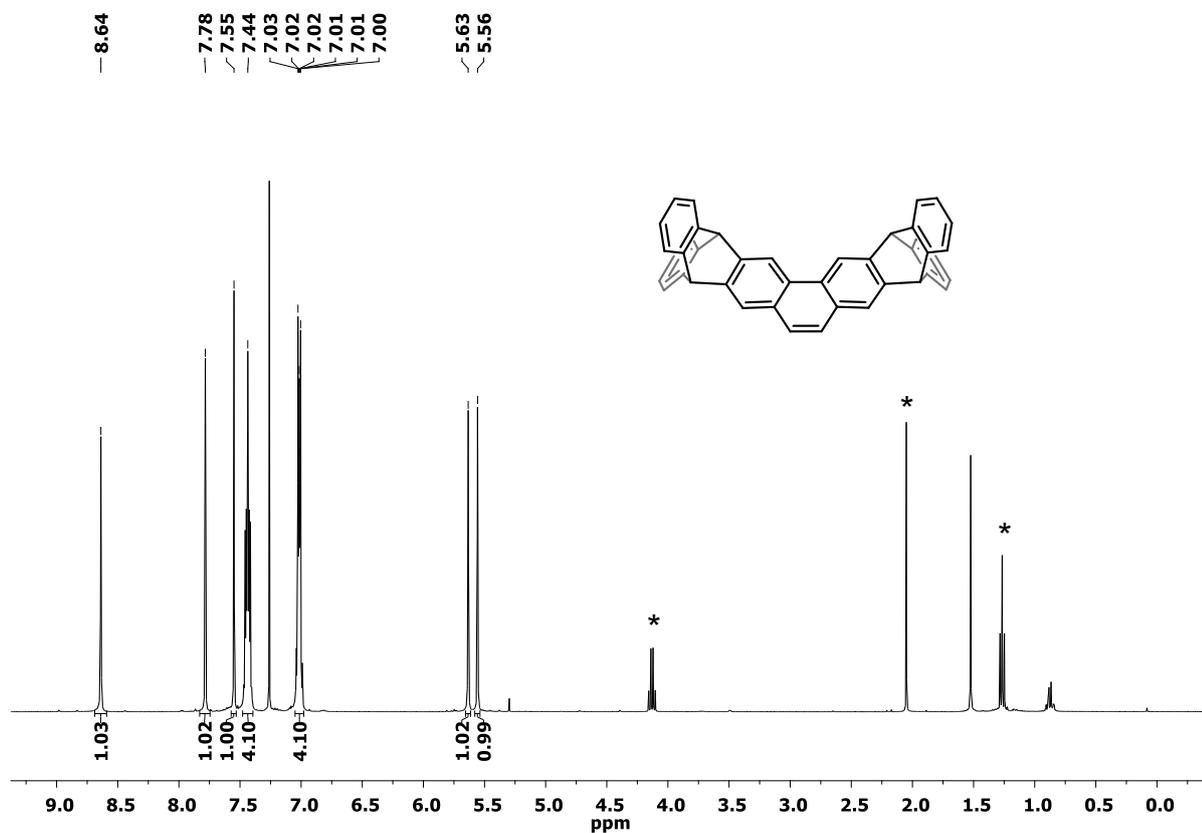


Abbildung A67  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)-heptaphene (197). The asterisks indicate residual EE.

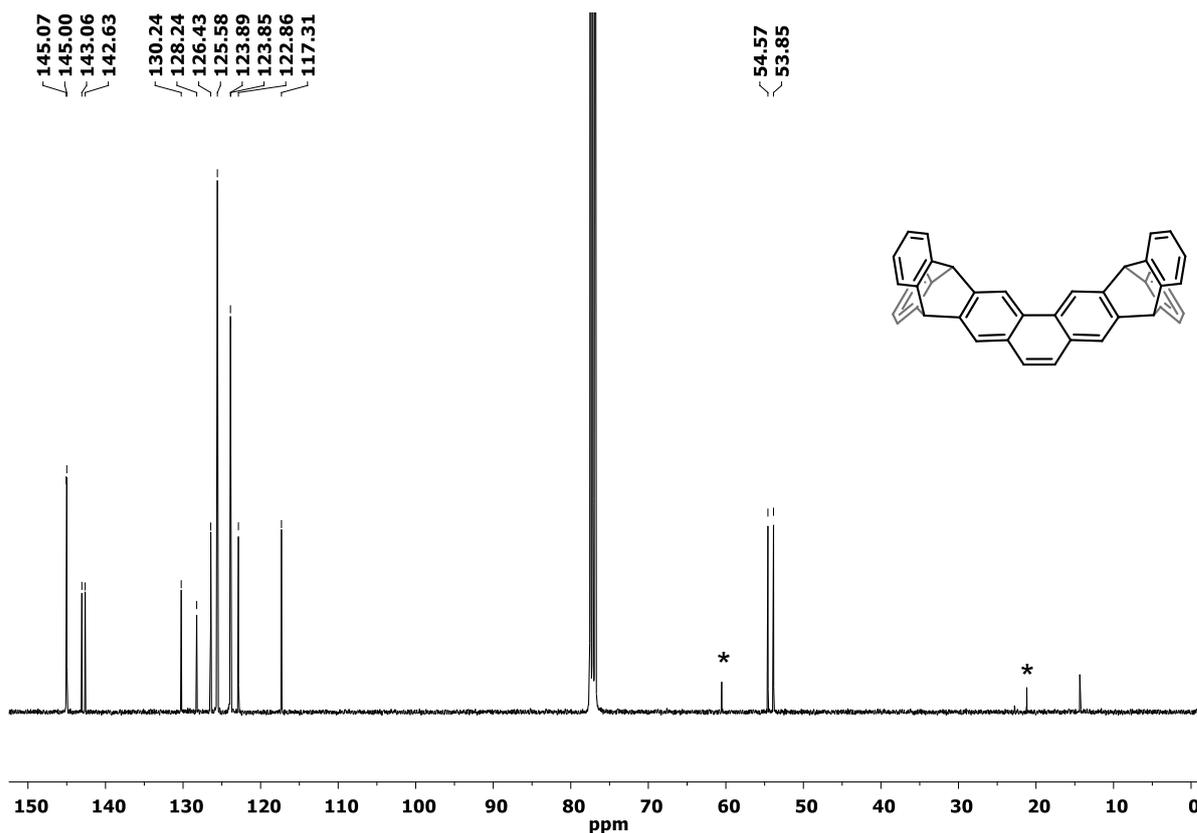


Abbildung A68  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene (**197**). The asterisks indicate residual EE.

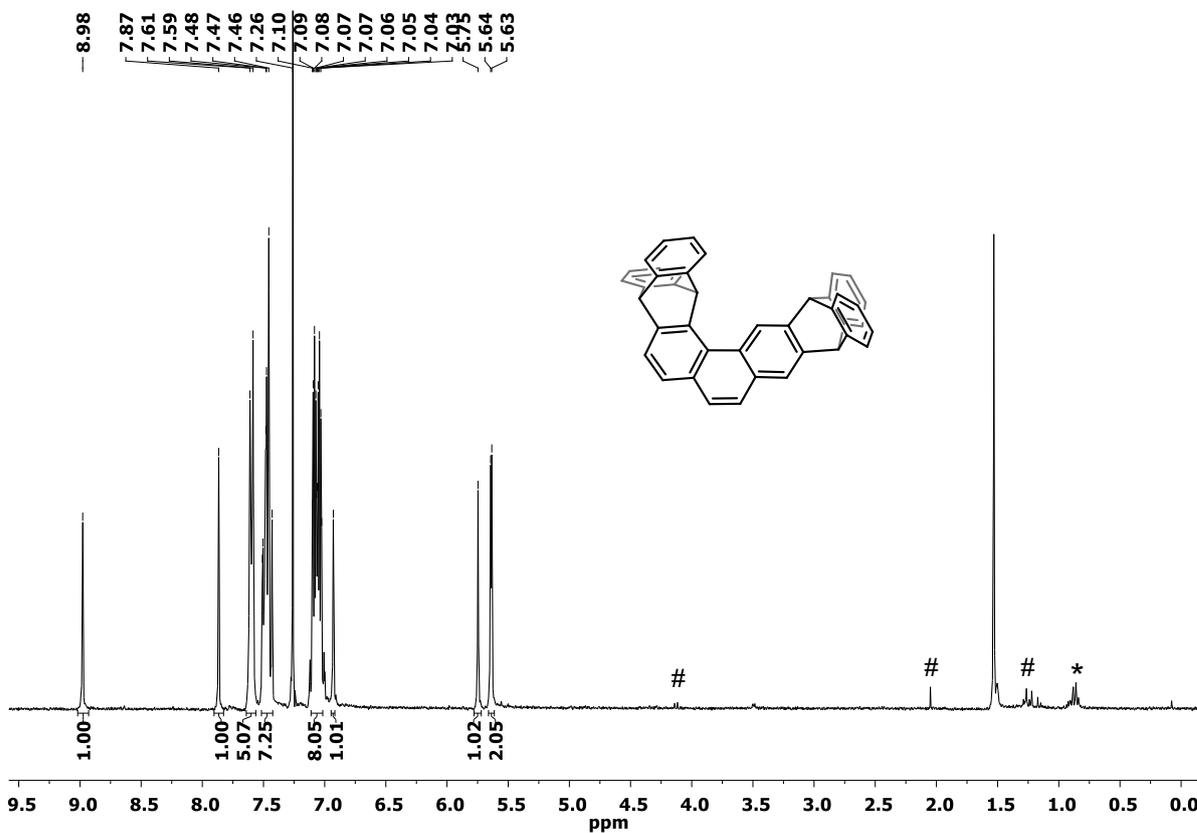


Abbildung A69  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 5,11,16,18-tetrahydro-5,18:11,16-bis([1,2]benzeno)anthra[1,2-*a*]tetracene (**198**). The asterisk indicates residual grease and the hashes EE.

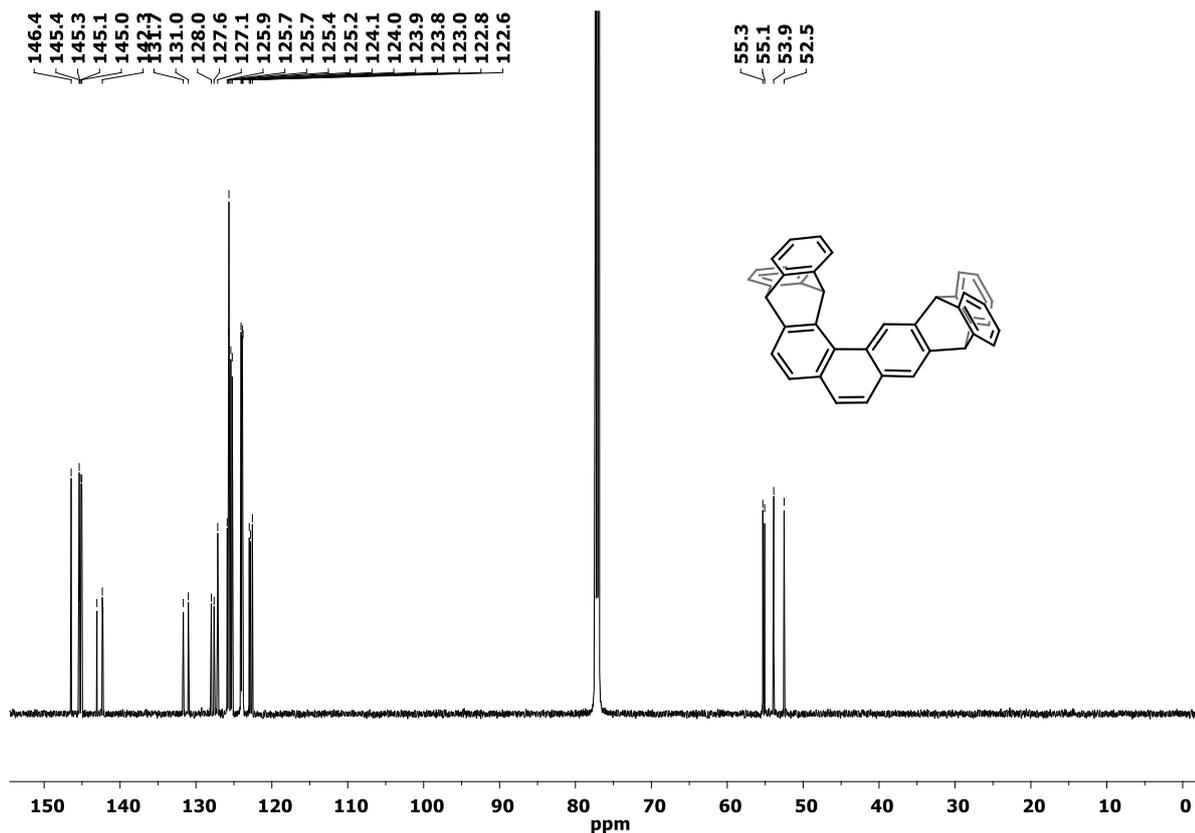


Abbildung A70  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 5,11,16,18-tetrahydro-5,18:11,16-bis([1,2]benzo)anthra[1,2-a]tetracene (198).

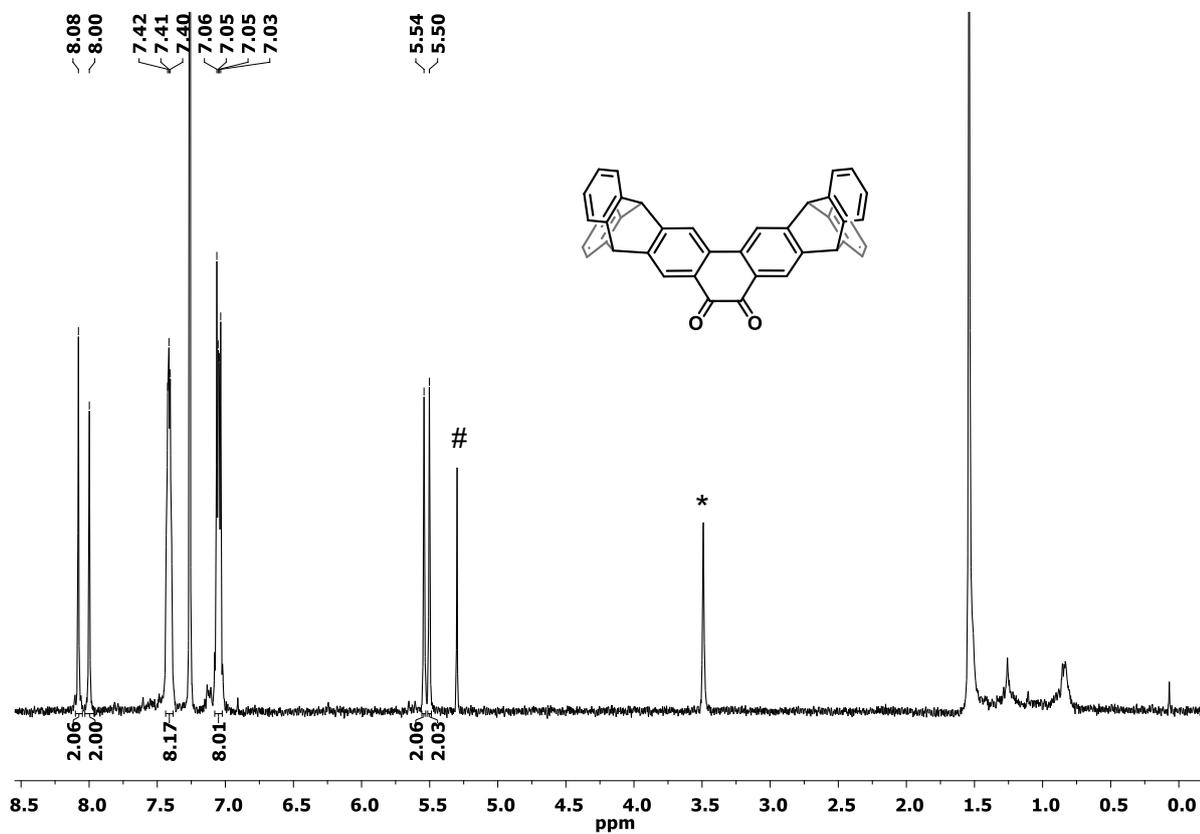


Abbildung A71  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzo)heptaphene-7,8-dione (199a). The asterisks indicate residual MeOH and the hash residual DCM.

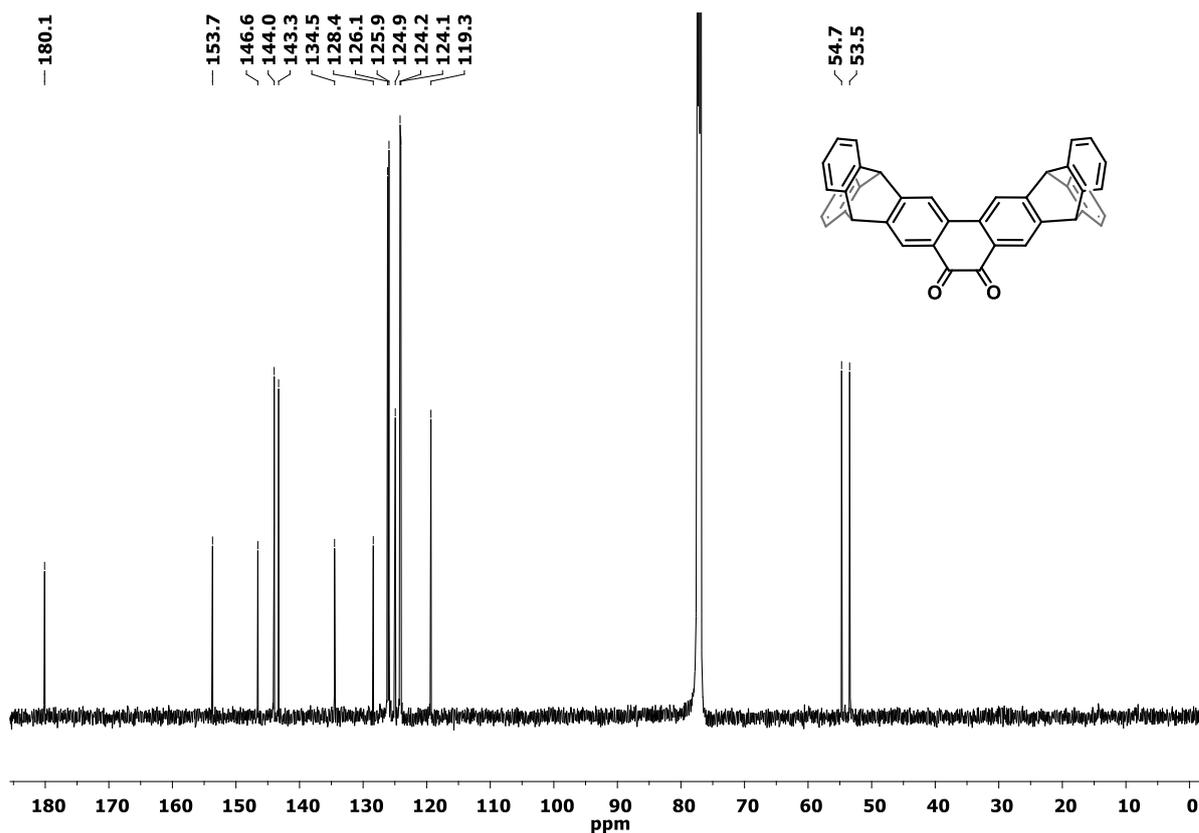


Abbildung A72  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene-7,8-dione (199a).

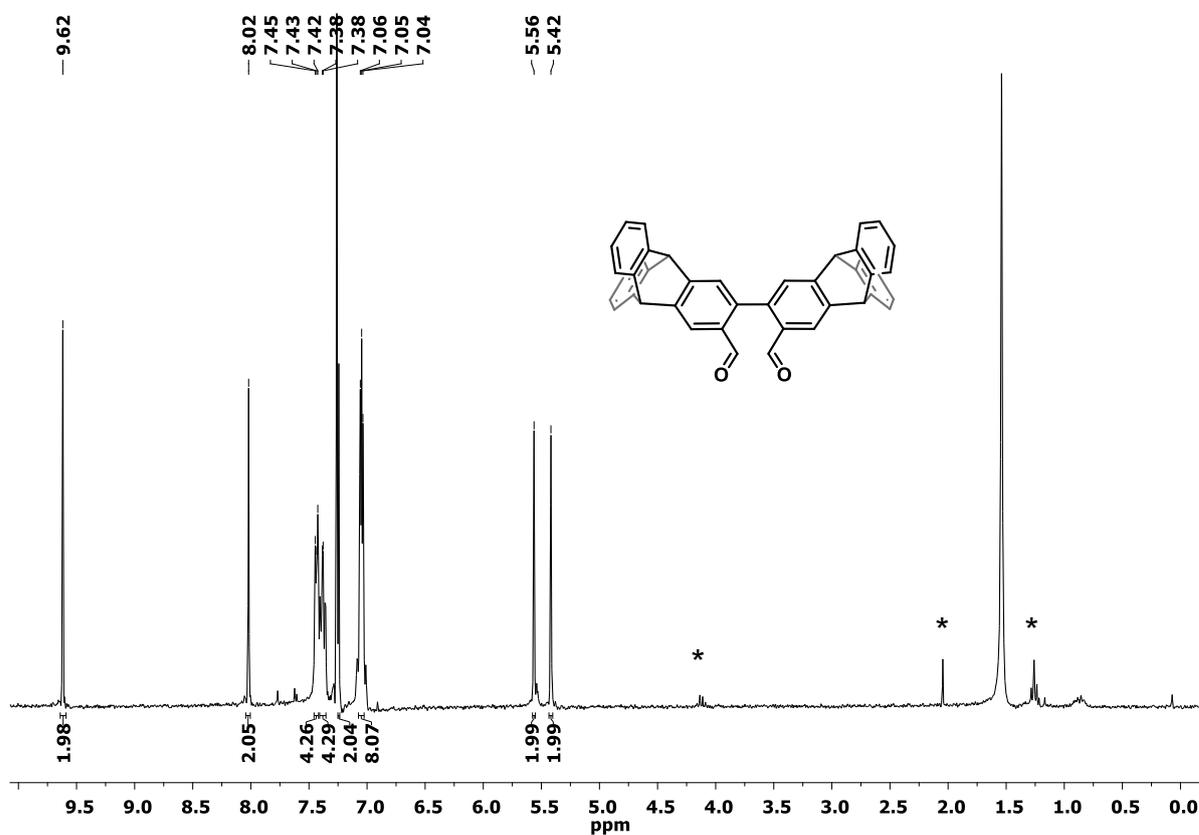


Abbildung A73  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of formyl-9,10-dihydro-[1,2]benzenoanthracen-2-yl)-9,10-dihydro-9,10-[1,2]benzenoanthracene-2-carbaldehyde (200a). The asterisks indicate residual EE

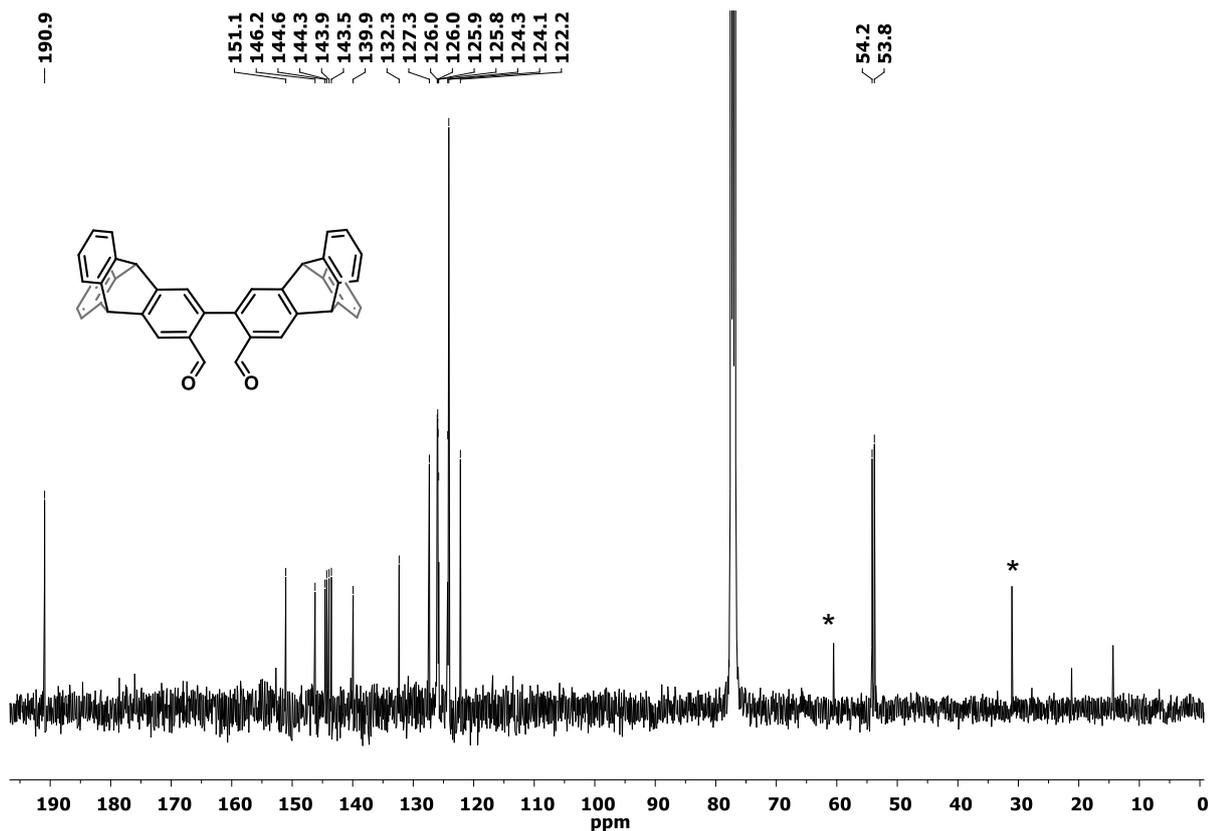


Abbildung A74  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of formyl-9,10-dihydro-[1,2]benzoanthracen-2-yl)-9,10-dihydro-9,10-[1,2]benzoanthracene-2-carbaldehyde (**200a**). The asterisks indicate residual EE.

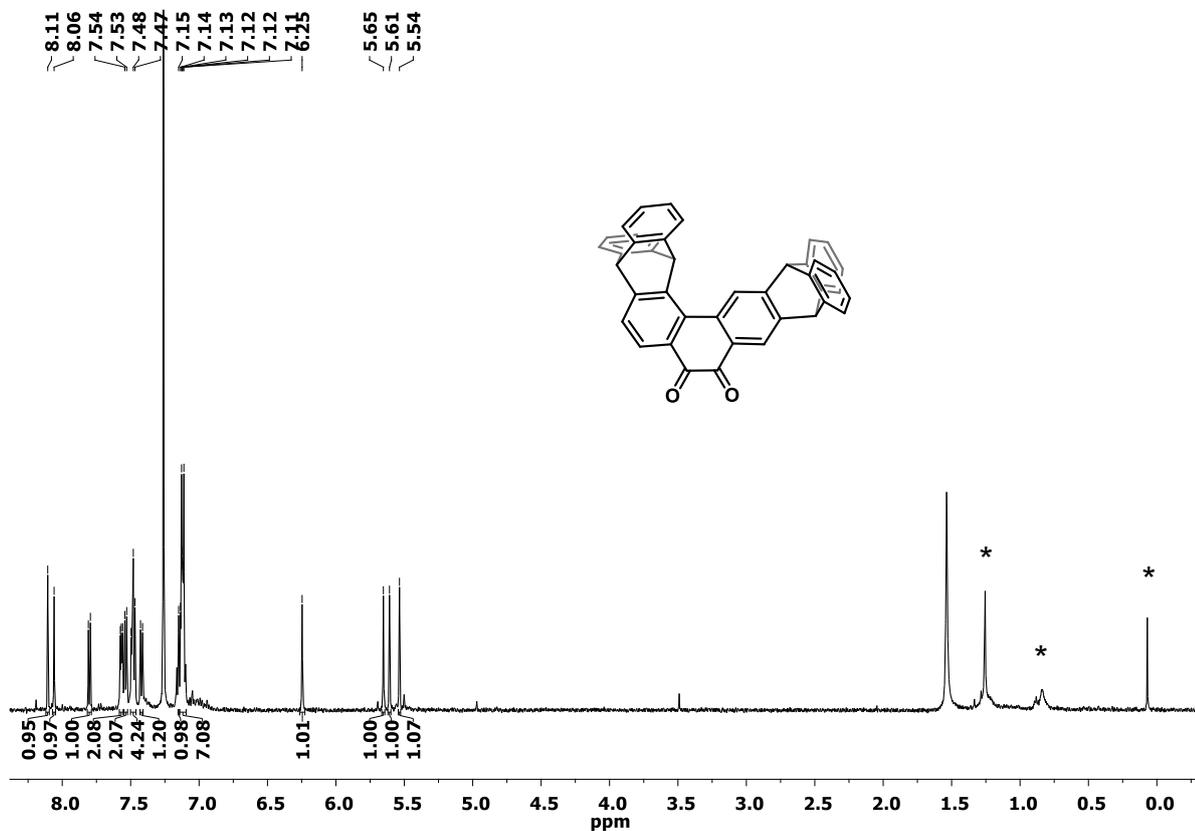


Abbildung A75  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene-7,8-dione (**199b**). The asterisks indicate grease.

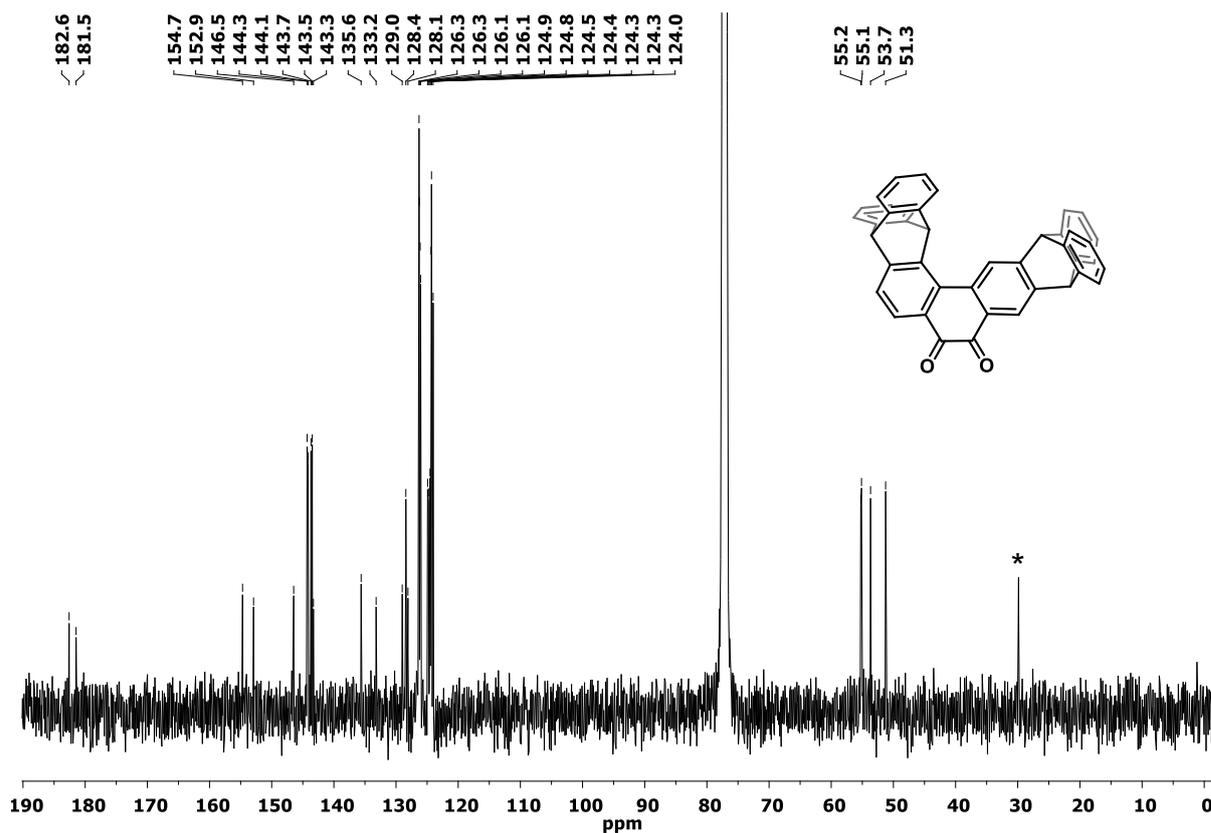


Abbildung A76  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 5,10,15,18-tetrahydro-5,18:10,15-bis([1,2]benzeno)heptaphene-7,8-dione (199b). The asterisks indicate grease.

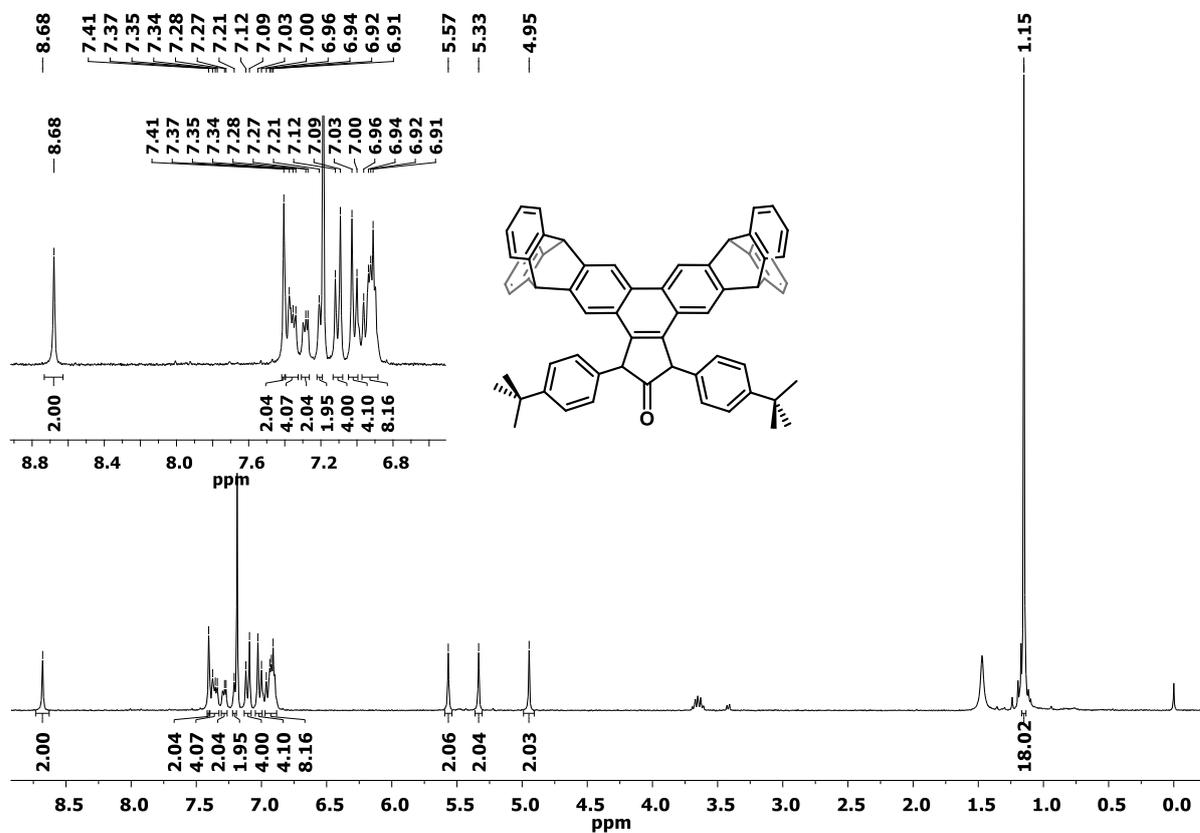


Abbildung A77  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 7,9-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,7,9,11,16,19-hexahydro-8H-5,19:11,16-bis([1,2]benzeno)-cyclopenta[*j*]heptaphen-8-one (201).

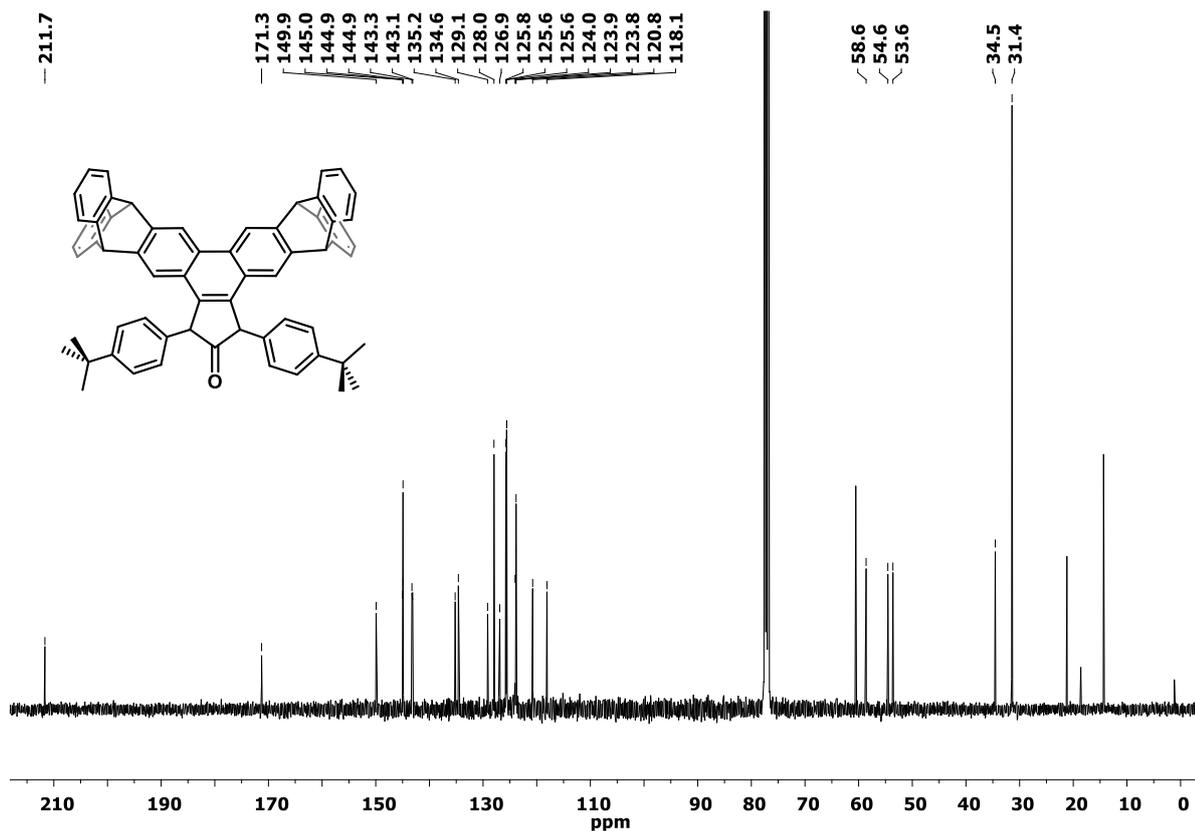


Abbildung A78  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 7,9-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,7,9,11,16,19-hexahydro-8H-5,19:11,16-bis([1,2]benzeno)-cyclopenta[j]heptaphen-8-on (**201**).

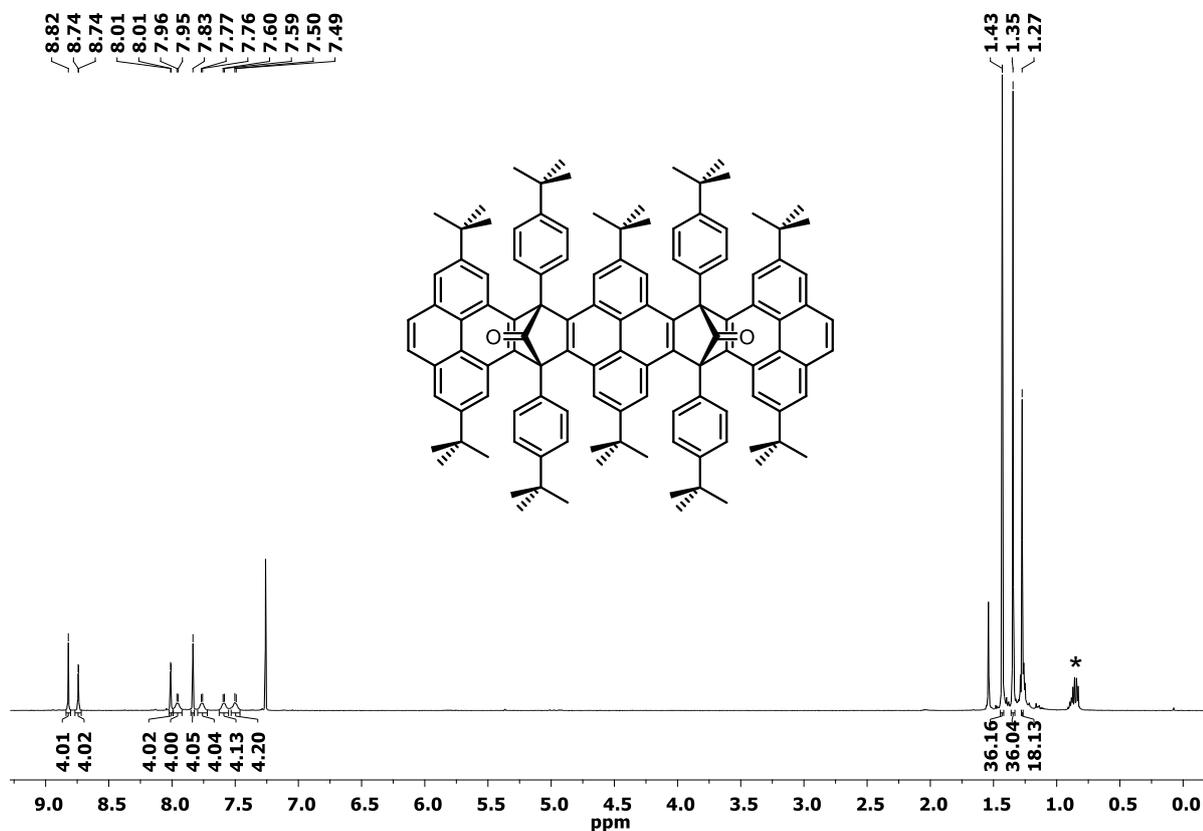


Abbildung A79  $^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7,11,15,20,24-hexa-*tert*-butyl-9,13,22,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-9,13,22,26-tetra-hydro-9,26:13,22-dimethanohexabenzo[*a1b1,de,g1h1,jk,pq,uv*]octacene-27,28-dione (**212**). The asterisk indicate residual grease.

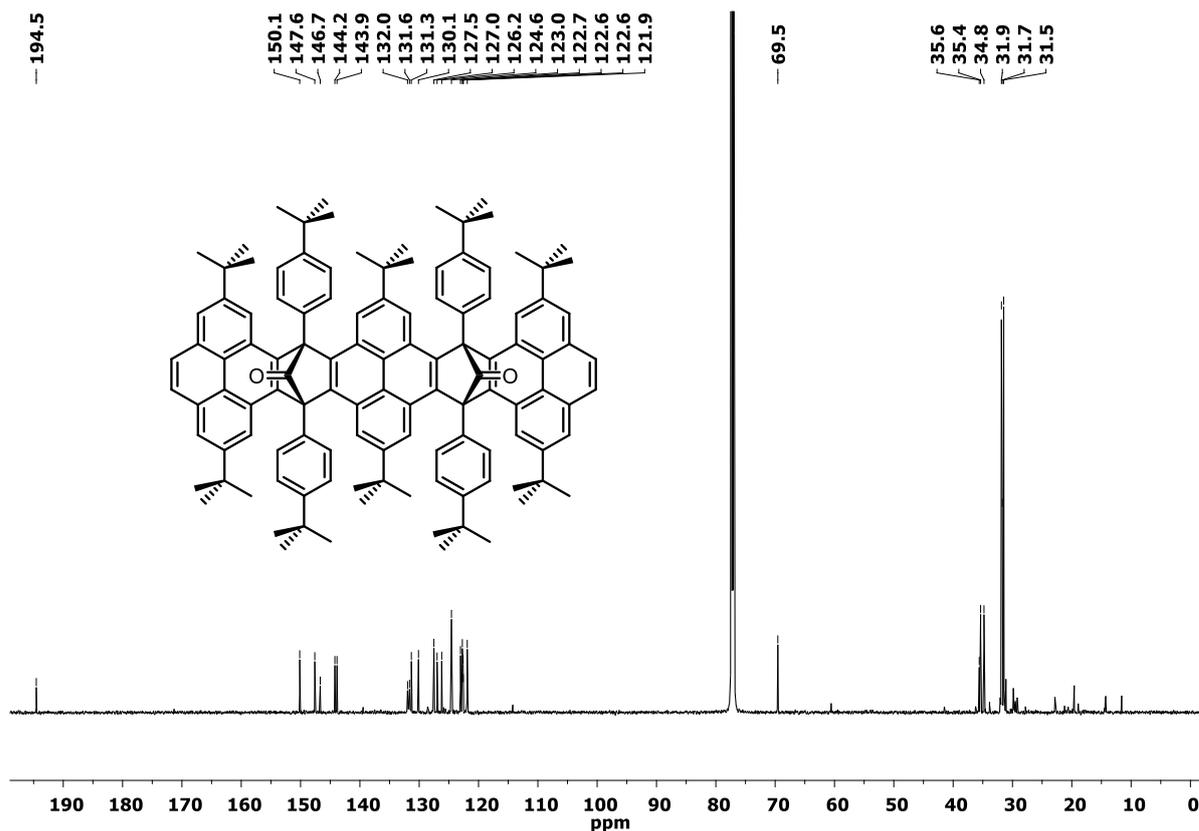


Abbildung A80  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7,11,15,20,24-hexa-*tert*-butyl-9,13,22,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-9,13,22,26-tetra-hydro-9,26:13,22-dimethanohexabenzoc[*ab1,de,g1h1,jk,pq,uv*]octacene-27,28-dione (212).

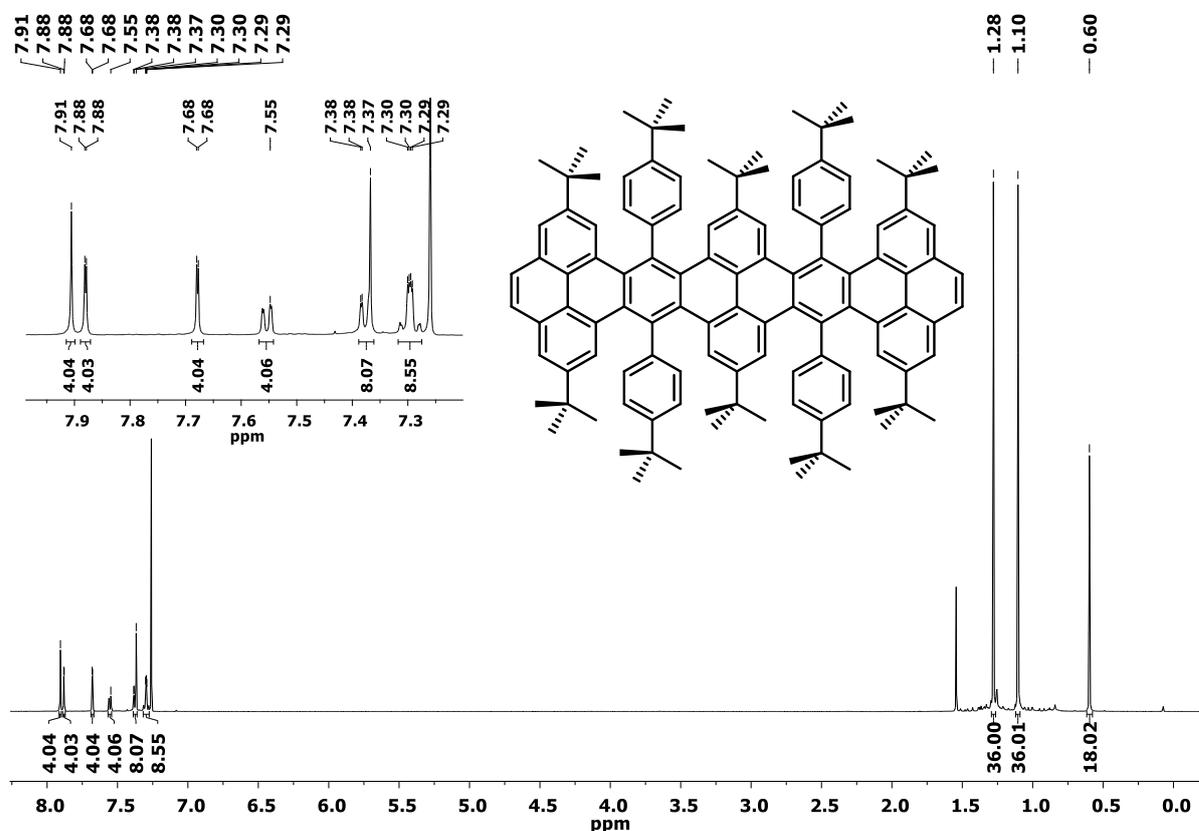


Abbildung A81  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7,11,15,20,24-hexa-*tert*-butyl-9,13,22,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)hexa-benzoc[*ab1,de,g1h1,jk,pq,uv*]octacene (213-2).

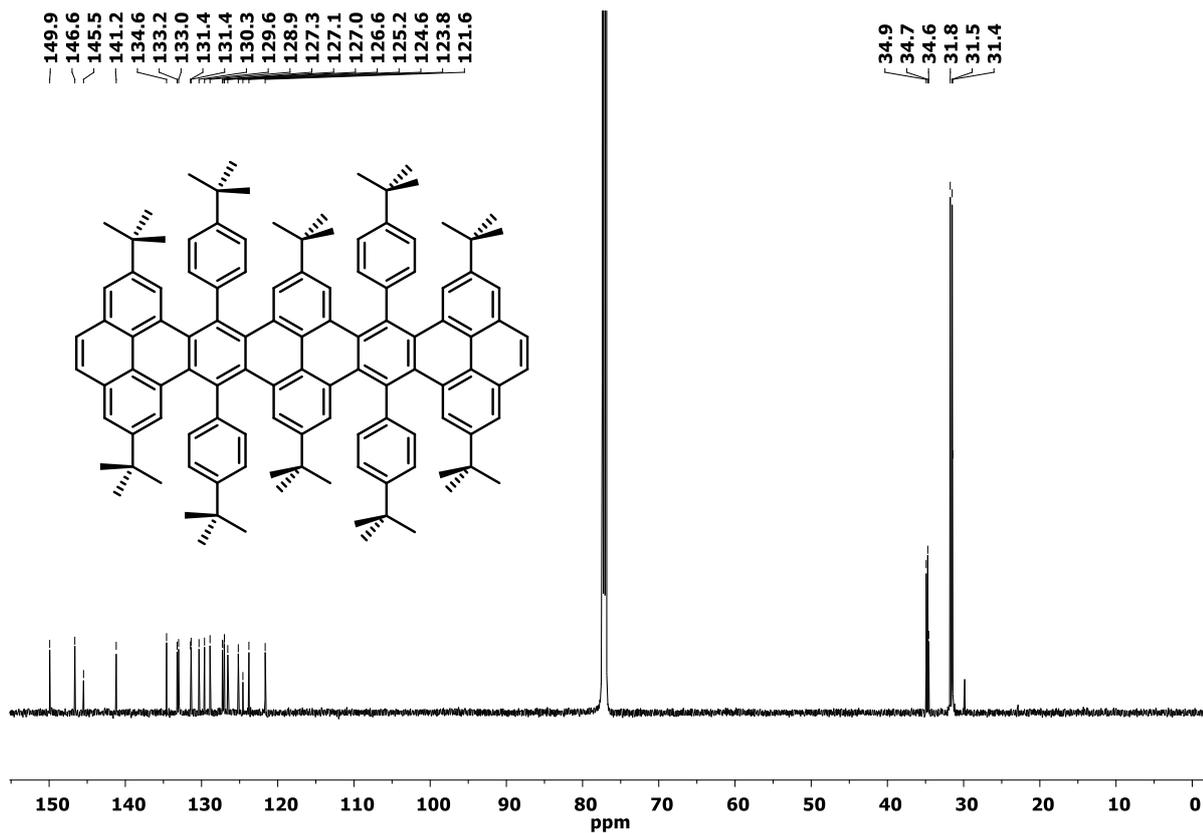


Abbildung A82  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7,11,15,20,24-hexa-*tert*-butyl-9,13,22,26-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)hexa-benzo[*albl,de,ghl,jk,pq,uv*]octacene (**213-2**).

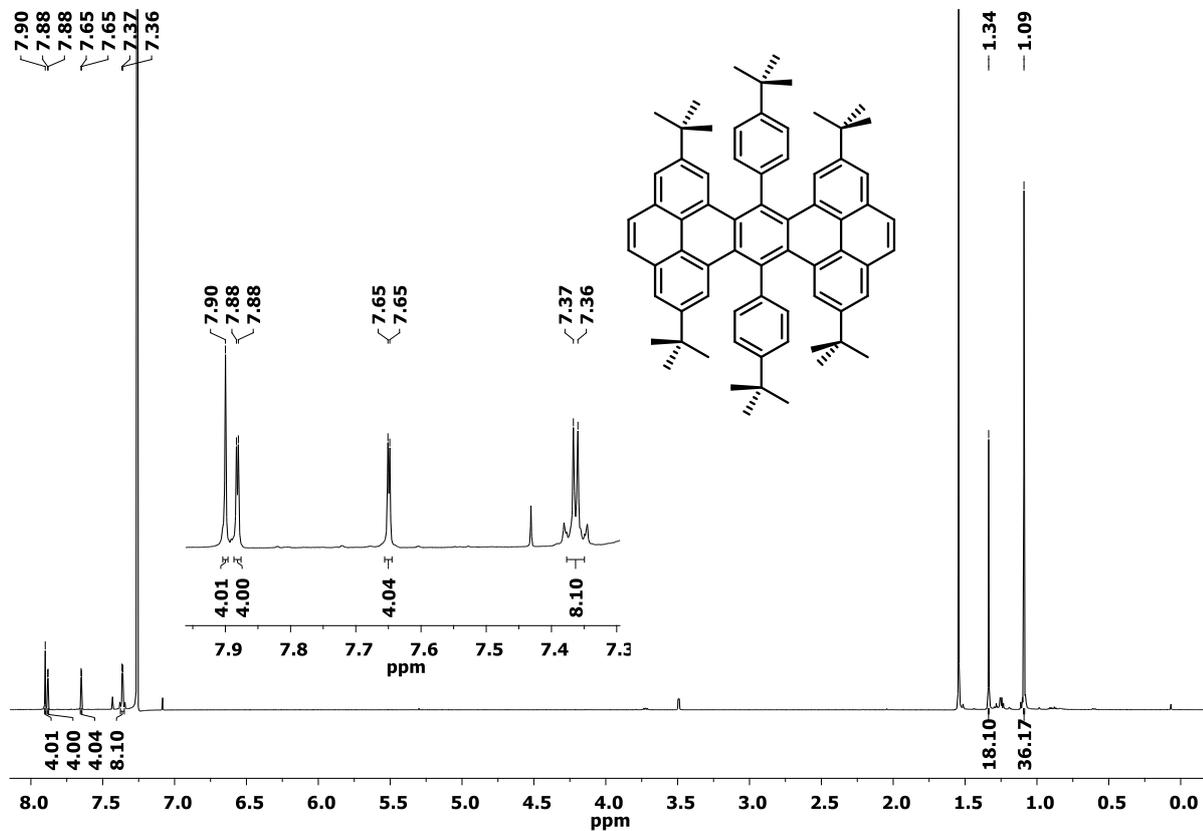


Abbildung A83  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7,11,16-tetra-*tert*-butyl-9,18-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)tetra-benzo[*de,jk,op,uv*]pentacene (**213-1**).

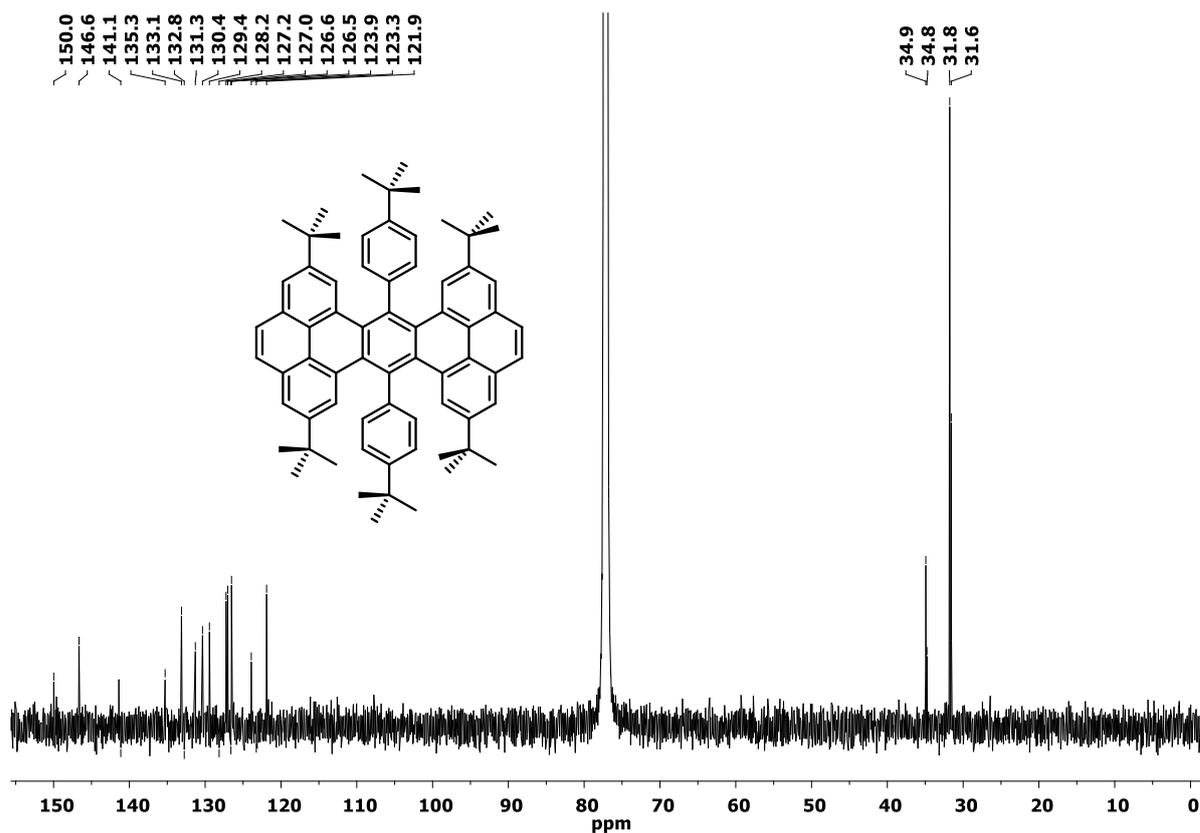


Abbildung A84  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7,11,16-tetra-*tert*-butyl-9,18-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)tetra-benzo[*de,jk,op,uv*]pentacene (213-1).

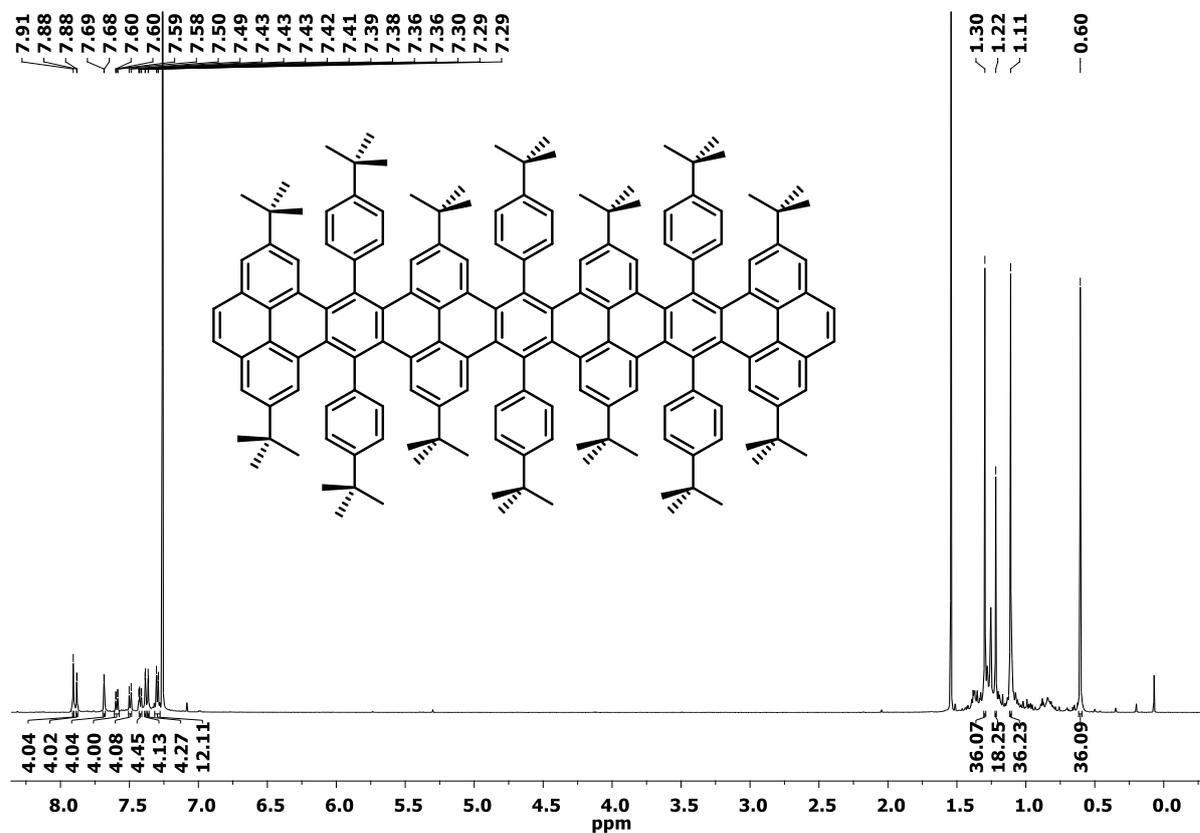


Abbildung A85  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7,11,15,19,24,28,32-octa-*tert*-butyl-9,13,17,26,30,34-hexakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-hexabenzo[*e*]fl[*hi,k*]ll[*no,tu,yz*]phenanthro[4,5-*abc*]decacene (213-3).

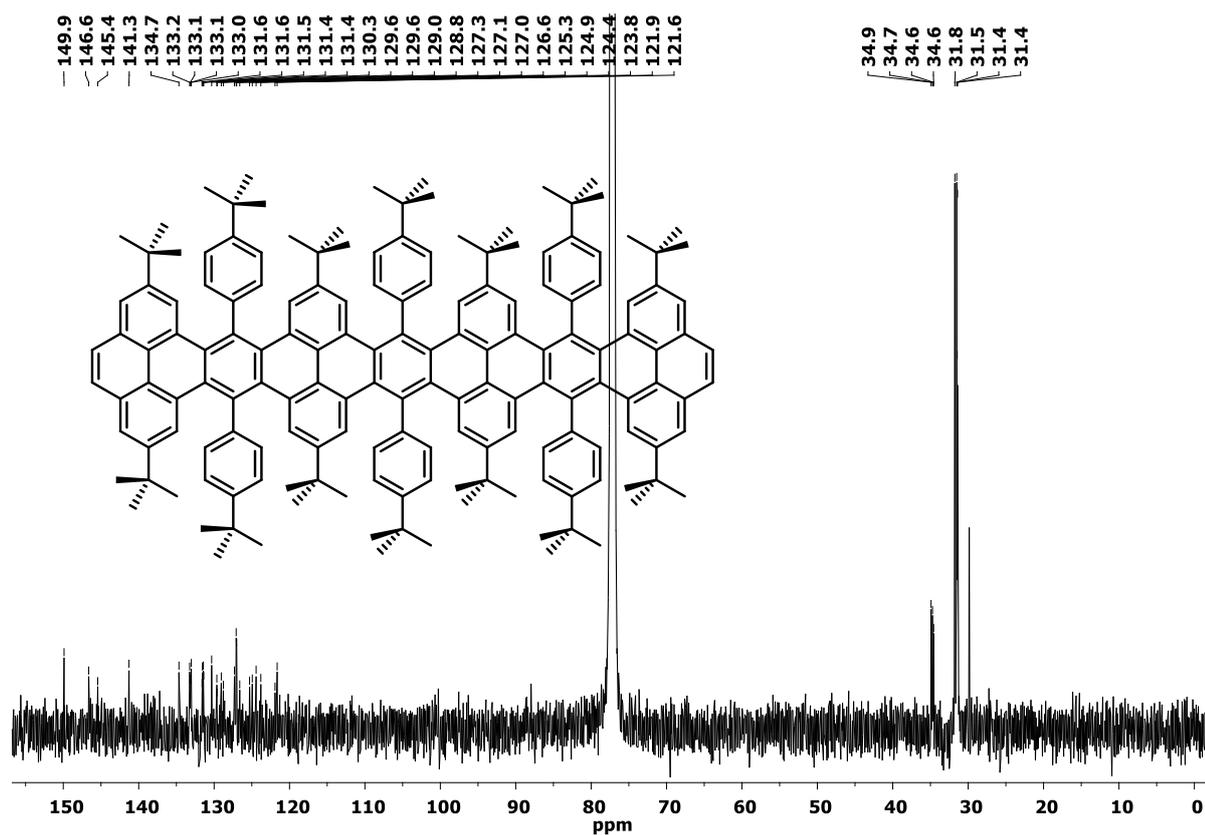


Abbildung A86  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7,11,15,19,24,28,32-octa-*tert*-butyl-9,13,17,26,30,34-hexakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-hexabenzoe[el]f[hi,k]ll[no,tu,yz]phenanthro[4,5-abc]decacene (**213-3**).

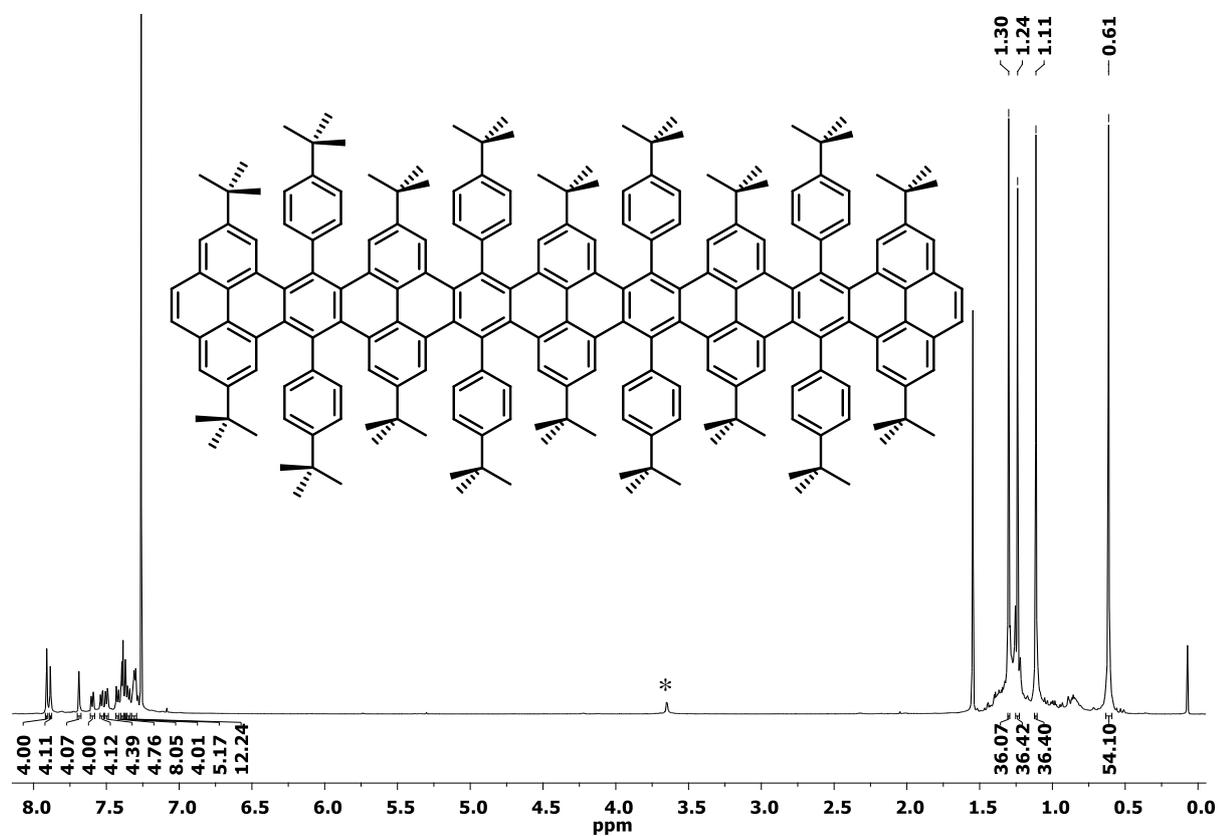


Abbildung A87  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7,11,15,19,23,28,32,36,40-deca-*tert*-butyl-9,13,17,21,30,34,38,42-octakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)hexabenzoe[a]b[fg,g]h[lm,m]n[rs]dipyreno[4,5-b:4',5'-w]decacene (**213-4**). The asterisk indicates residual MeOH.

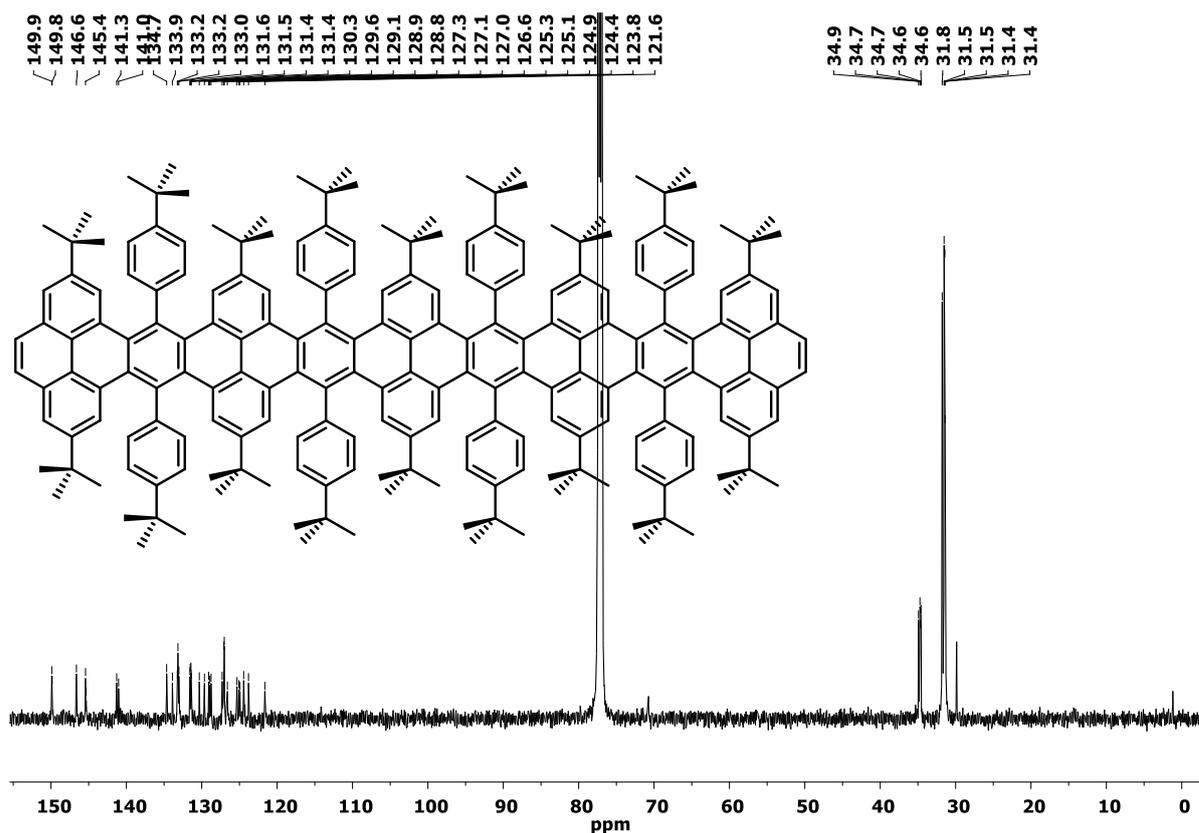


Abbildung A88  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of 2,7,11,15,19,23,28,32,36,40-deca-*tert*-butyl-9,13,17,21,30,34,38,42-octakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)hexabenzodipireno[4,5-*b*:4',5'-*w*]decacene (213-4).

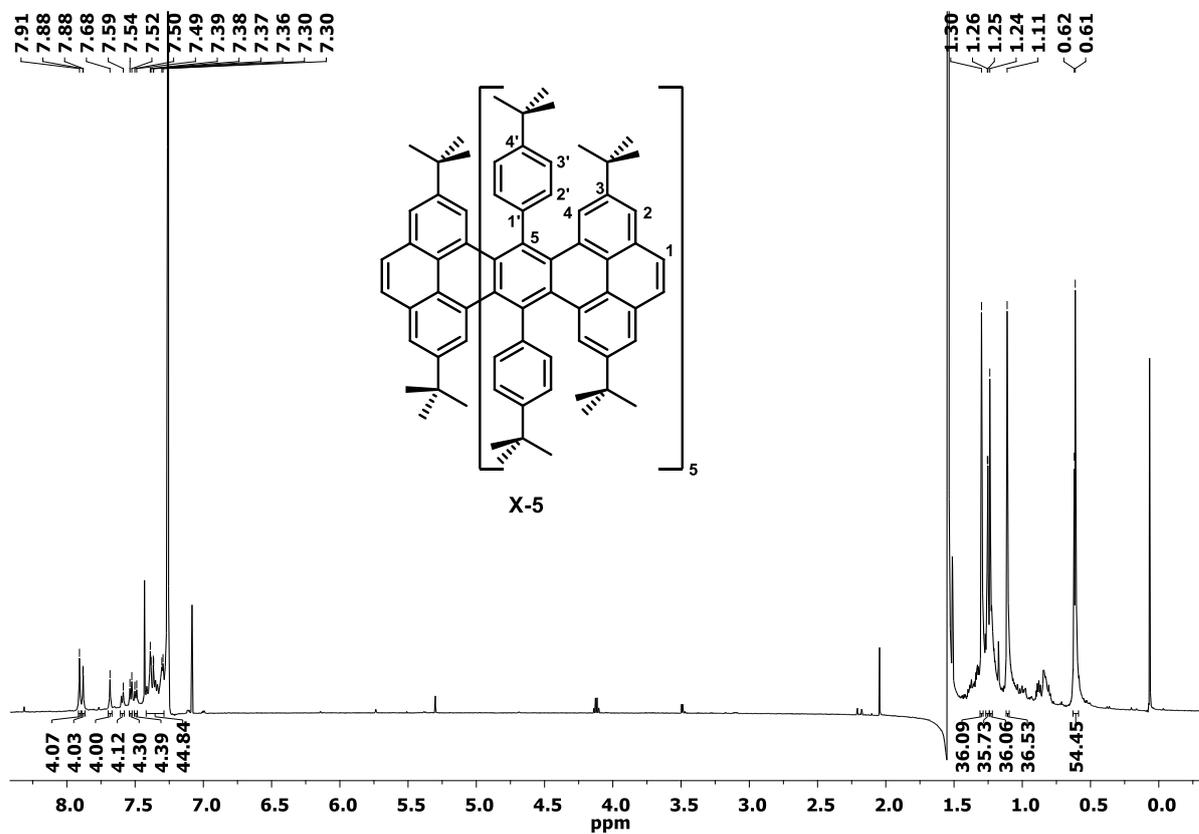


Abbildung A89  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of Pyrene-Hexamer 213-5.

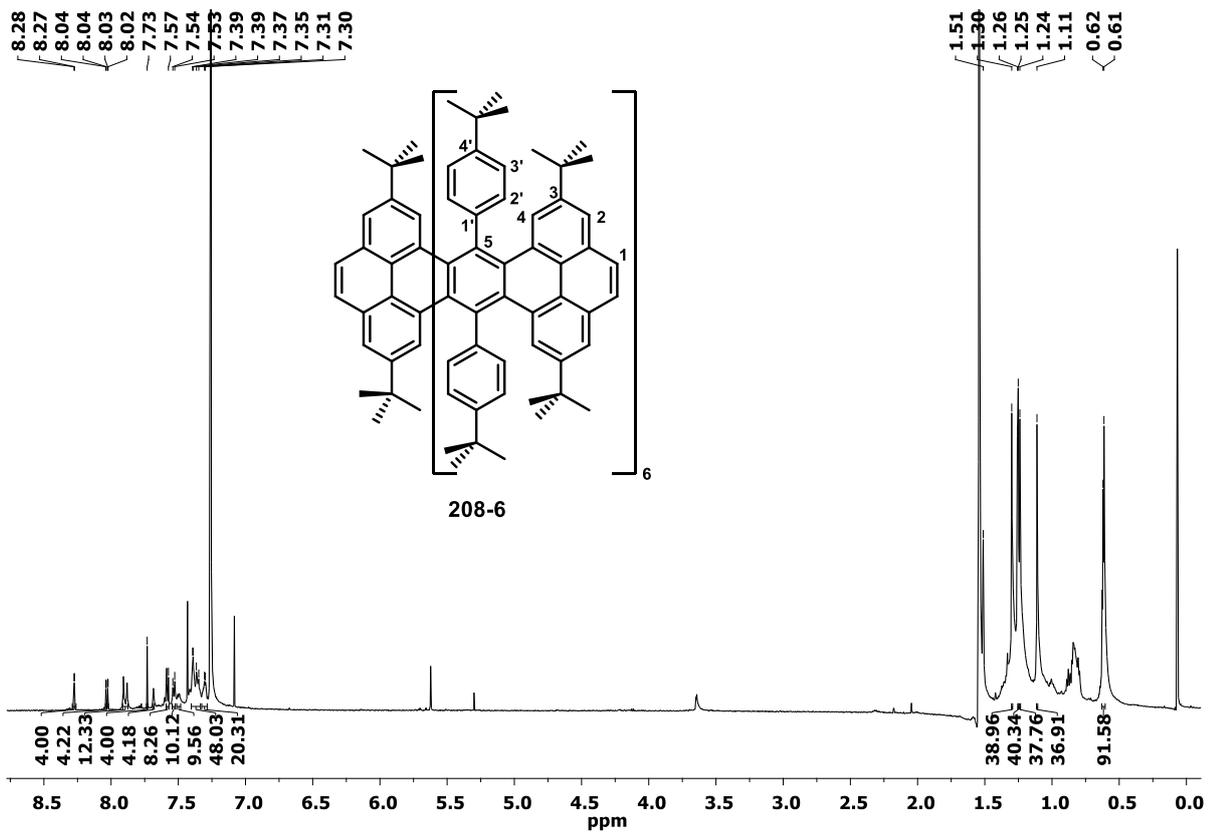


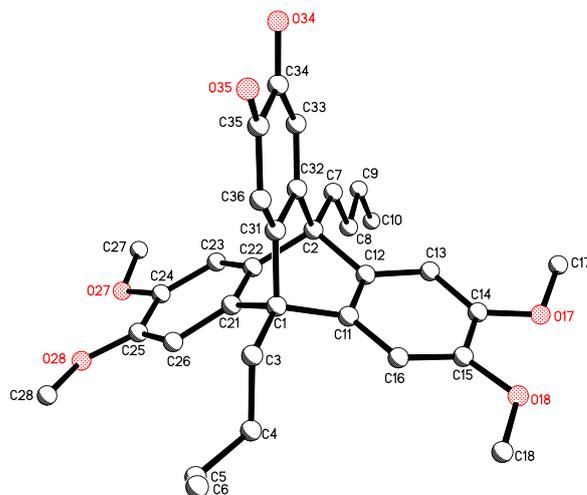
Abbildung A90  $^1\text{H}$  NMR spectrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of Pyrene-Heptamer **213-6**.

## 2 Kristallstrukturdaten

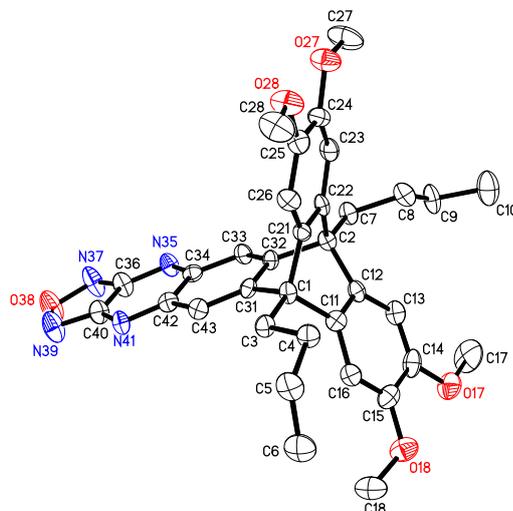
Im Folgenden werden wichtigste Strukturparameter der besprochenen Festkörperstrukturen aufgelistet. Bereits publizierte Strukturen können in der Cambridge Structural Database (CSD) unter den in Tabelle A angegebenen CCDC Nummern gefunden werden.

**Tabelle A** CCDC Nummern der bereits publizierten Kristallstrukturen und der dazugehörigen Referenz.

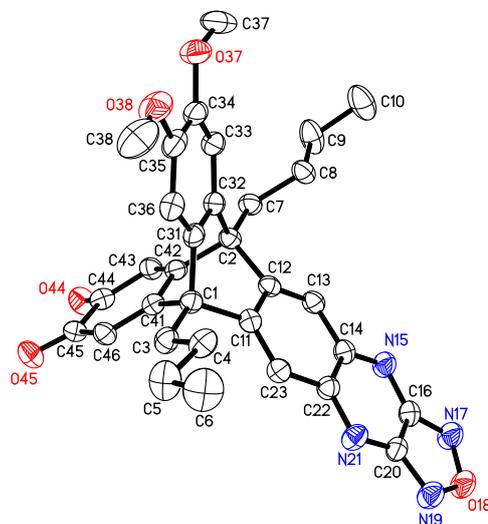
Verbindung	CCDC Nummer	Referenz
<b>117c</b>	1402253	[243]
<b>117d</b>	1402254	[243]
<b>155</b>	1497330	[188]
<b>145</b>	1497331	[188]
<b>170</b>	1497326	[188]
<b>172</b>	1497329	[188]
<b>174</b>	1497328	[188]
<b>174</b>	1497327	[188]
<b>136</b>	1497325	[188]
<b>176</b>	1497332	[188]
<b>178</b>	1825736	[195]
<b>214</b>	1570143	[235]
<b>218a</b>	1570144	[235]
<b>218b</b>	1570145	[235]
<b>218c</b>	1570146	[235]
<b>220</b>	1570147	[235]
<b>215</b>	1570148	[235]
<b>219a</b>	1570149	[235]
<b>219b</b>	1570150	[235]
<b>221</b>	1570151	[235]

**Kristallstrukturdaten der Verbindung Q<sub>1</sub>V<sub>2</sub> (110c)**Kristallisation: Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Chloroform-Lösung von **110c**.

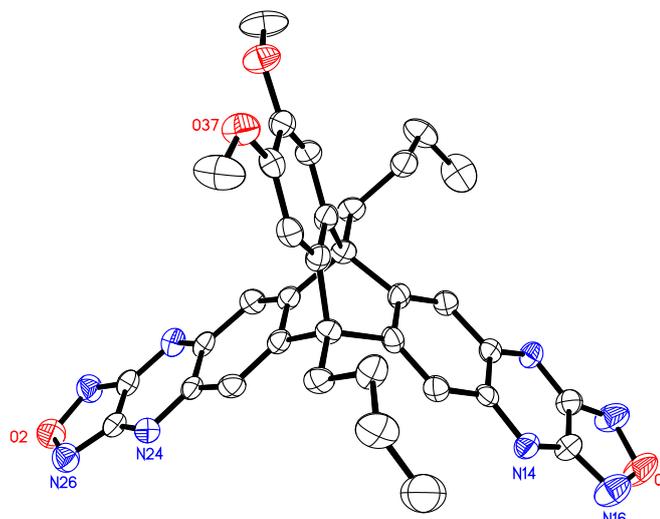
Verbindung	<b>Q<sub>1</sub>V<sub>2</sub> (110c)</b>	
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>	
Molmasse	516.61	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 12.66(2) Å b = 22.33(4) Å c = 25.56(4) Å	α = 90 ° β = 103.21(3) ° γ = 90 °
Zellvolumen	7035(20) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	0.976 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.067 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyhedron	
Kristallgröße	0.280 x 0.140 x 0.100 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Rot	
Gemessener Theta-Bereich	1.636 bis 18.667 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	8035	
Unabhängige Reflexe	2707 (R(int) = 0.1897)	
Beobachtete Reflexe	1323 (I I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.68	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	2707 / 112 / 157	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.45	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.215, wR2 = 0.490	
Max/min Restelektronendichte	0.52 und -0.47 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung F<sub>1</sub>V<sub>2</sub> (118)**Kristallisation: Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Chloroform-Lösung von **118**.

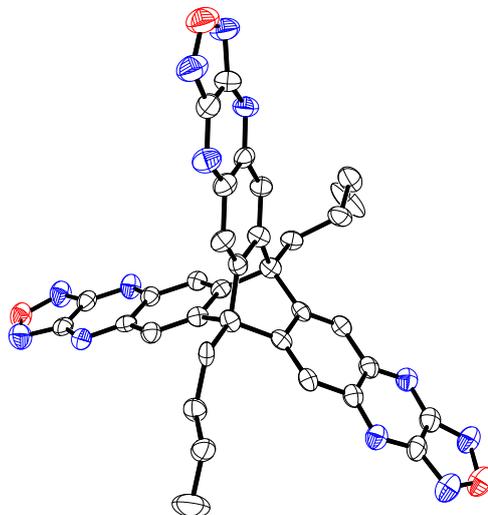
Verbindung	<b>F<sub>1</sub>V<sub>2</sub> (118)</b>	
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	
Molmasse	580.67	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 12.5601(18) Å	$\alpha = 72.772(4)^\circ$
	b = 13.400(2) Å	$\beta = 75.775(4)^\circ$
	c = 19.090(3) Å	$\gamma = 76.625(4)^\circ$
Zellvolumen	2930.7(8) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.316 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.089 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße	0.670 x 0.050 x 0.030 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Rot	
Gemessener Theta-Bereich	1.138 bis 21.190 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	33527	
Unabhängige Reflexe	6421 (R(int) = 0.1050)	
Beobachtete Reflexe	3841 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.88	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6421 / 0 / 787	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.059, wR2 = 0.124	
Max/min Restelektronendichte	0.27 und -0.25 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung F<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub> (119)**Kristallisation: Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Chloroform-Lösung von **119**.

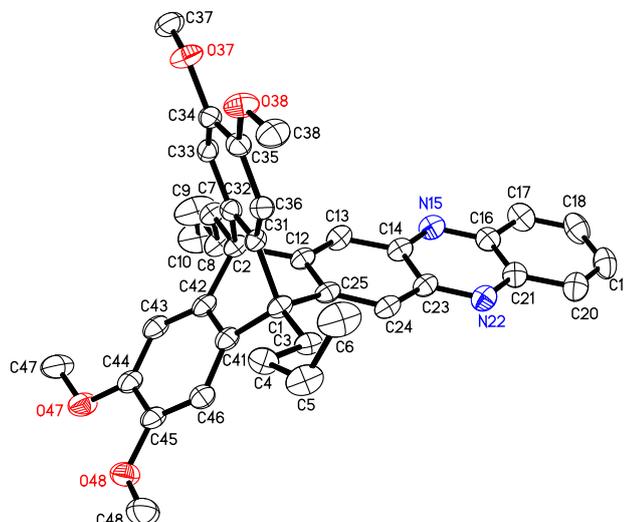
Verbindung	<b>F<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub> (119)</b>	
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	
Molmasse	550.60	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 12.6727(3) Å b = 12.3122(3) Å c = 18.4302(4) Å	α = 90 ° β = 107.8833(13) ° γ = 90 °
Zellvolumen	2736.70(11) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.336 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.092 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.200 x 0.160 x 0.080 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Rot	
Gemessener Theta-Bereich	1.688 bis 26.022 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	42051	
Unabhängige Reflexe	5395 (R(int) = 0.0744)	
Beobachtete Reflexe	3540 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.90	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5395 / 26 / 400	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.055	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.131	
Max/min Restelektronendichte	0.30 und -0.20 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung F<sub>2</sub>V<sub>1</sub> (120)**Kristallisation: Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Chloroform-Lösung von **120**.

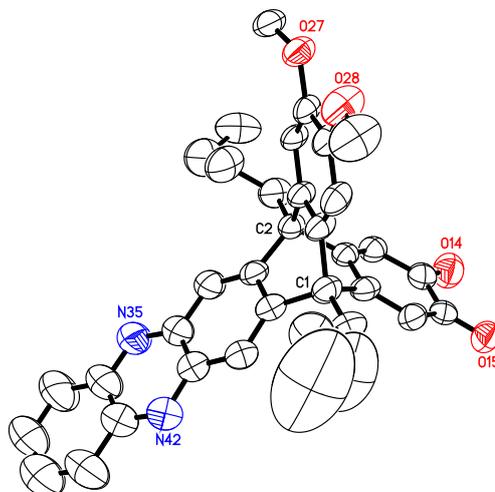
Verbindung	<b>F<sub>2</sub>V<sub>1</sub> (120)</b>	
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse	614.66	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub>	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 13.6154(14) Å	α = 90 °
	b = 13.5159(15) Å	β = 90 °
	c = 16.0392(17) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2951.6(5) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.383 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.094 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyhedron	
Kristallgröße	0.090 x 0.060 x 0.050 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Braun	
Gemessener Theta-Bereich	2.123 bis 22.986 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	7508	
Unabhängige Reflexe	2163 (R(int) = 0.0749)	
Beobachtete Reflexe	1402 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	2163 / 161 / 230	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.096	
Max/min Restelektronendichte	0.23 und -0.24 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung F<sub>3</sub> (122)**Kristallisation: Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Chloroform-Lösung von **122**.

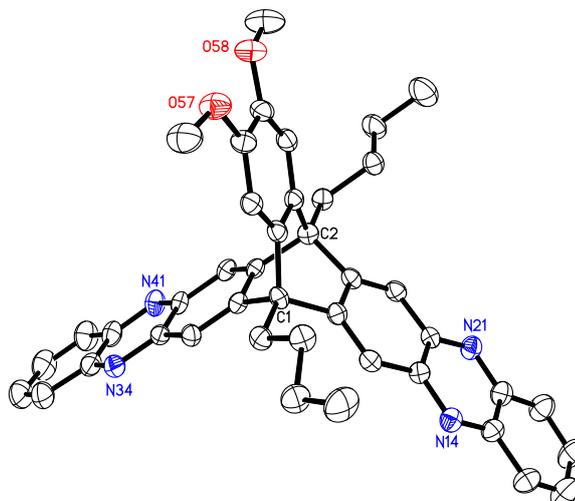
Verbindung	<b>F<sub>3</sub> (122)</b>	
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> N <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	
Molmasse	648.65	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 13.3985(6) Å b = 13.1713(5) Å c = 19.2259(8) Å	α = 90 ° β = 94.357(3) ° γ = 90 °
Zellvolumen	3383.1(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.508 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.329 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyhedron	
Kristallgröße	0.130 x 0.080 x 0.060 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Braun	
Gemessener Theta-Bereich	1.791 bis 21.068 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	26994	
Unabhängige Reflexe	3727 (R(int) = 0.0957)	
Beobachtete Reflexe	2724 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3727 / 876 / 534	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.13	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.066, wR2 = 0.148	
Max/min Restelektronendichte	0.33 und -0.34 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung P<sub>1</sub>V<sub>2</sub> (123)**Kristallisation: Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Chloroform-Lösung von **123**.

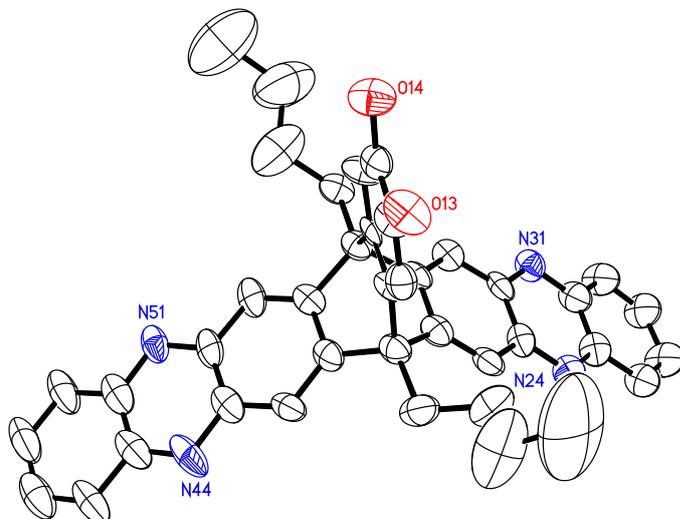
Verbindung	<b>P<sub>1</sub>V<sub>2</sub> (123)</b>	
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse	588.75	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 12.4590(5) Å b = 12.8059(5) Å c = 38.8995(17) Å	α = 90 ° β = 91.8283(12) ° γ = 90 °
Zellvolumen	6203.2(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.276 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.083 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyhedron	
Kristallgröße	0.110 x 0.080 x 0.050 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Gelb	
Gemessener Theta-Bereich	1.047 bis 25.079 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -46 ≤ l ≤ 46	
Gemessene Reflexe	76311	
Unabhängige Reflexe	10988 (R(int) = 0.0886)	
Beobachtete Reflexe	6269 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	10988 / 756 / 821	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.062, wR2 = 0.144	
Max/min Restelektronendichte	0.27 und -0.28 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung P<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub> (124)**Kristallisation: Thermisch aus einer Ethanol-Lösung von **124**.

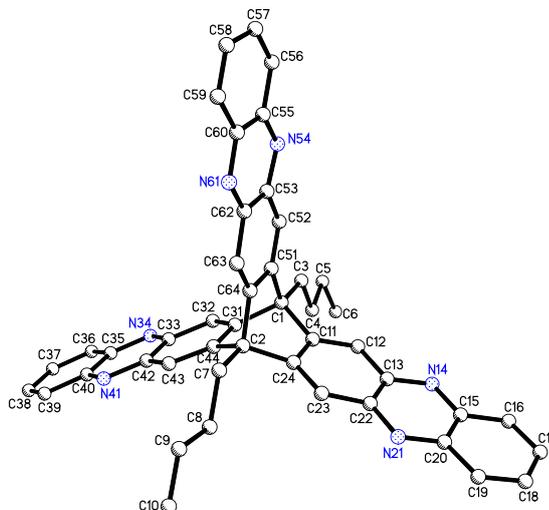
Verbindung	<b>P<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>V<sub>1</sub> (124)</b>	
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse	558.65	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Z	6	
Gitterkonstanten	a = 15.821(2) Å b = 17.667(2) Å c = 18.885(2) Å	$\alpha = 110.740(3)^\circ$ $\beta = 94.132(3)^\circ$ $\gamma = 101.589(3)^\circ$
Zellvolumen	4776.3(11) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.165 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.076 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyhedron	
Kristallgröße	0.200 x 0.130 x 0.080 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Rot	
Gemessener Theta-Bereich	1.167 bis 19.210 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	27104	
Unabhängige Reflexe	7937 (R(int) = 0.0835)	
Beobachtete Reflexe	4228 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.83	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7937 / 1977 / 1135	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.081, wR2 = 0.206	
Max/min Restelektronendichte	0.45 und -0.29 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung P<sub>2</sub>V<sub>1</sub> (125)**Kristallisation: Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **125**.

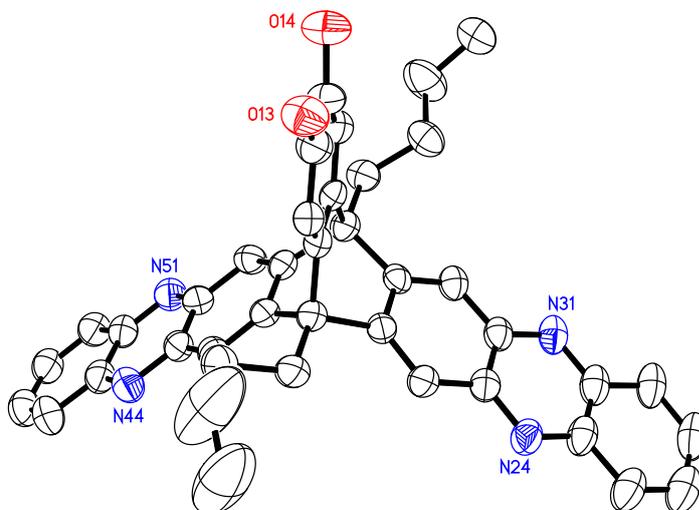
Verbindung	<b>P<sub>2</sub>V<sub>1</sub> (125)</b>	
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	630.76	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.1485(8) Å	$\alpha = 95.845(3)^\circ$
	b = 11.5174(11) Å	$\beta = 95.428(3)^\circ$
	c = 16.7153(16) Å	$\gamma = 109.532(2)^\circ$
Zellvolumen	1635.6(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.281 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.079 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyhedron	
Kristallgröße	0.090 x 0.070 x 0.065 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Gelb	
Gemessener Theta-Bereich	1.236 bis 21.517 °	
Indexgrenzen	? $\leq$ h $\leq$ ?, ? $\leq$ k $\leq$ ?, ? $\leq$ l $\leq$ ?	
Gemessene Reflexe	14978	
Unabhängige Reflexe	3759 (R(int) = 0.0692)	
Beobachtete Reflexe	2446 (I > 2 $\sigma$ (I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.84	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3759 / 426 / 433	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.07	
R-Werte (I > 2 $\sigma$ (I))	R1 = 0.059, wR2 = 0.116	
Max/min Restelektronendichte	0.18 und -0.24 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung P<sub>2</sub>Q<sub>1</sub> (126)**Kristallisation: Diffusion von *n*-Hexan in eine Toluol-Lösung von **126**.

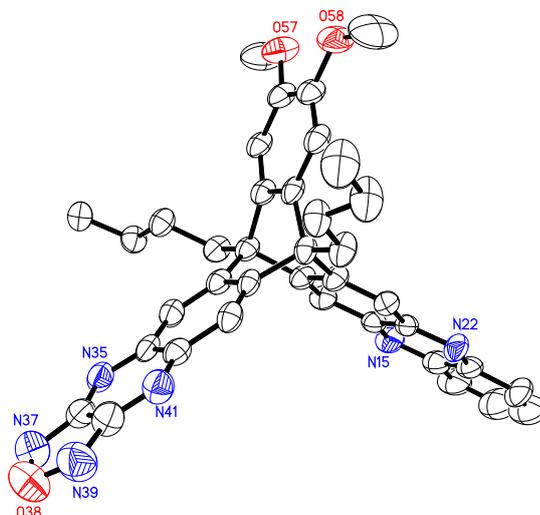
Verbindung	<b>P<sub>2</sub>Q<sub>1</sub> (126)</b>	
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	600.69	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	16	
Gitterkonstanten	a = 35.9537(18) Å b = 17.0551(6) Å c = 29.6707(16) Å	α = 90 ° β = 110.789(4) ° γ = 90 °
Zellvolumen	17009.4(14) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	0.938 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.463 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.071 x 0.050 x 0.045 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Orange	
Gemessener Theta-Bereich	5.184 bis 47.834 °	
Indexgrenzen	-34 ≤ h ≤ 34, -16 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	30350	
Unabhängige Reflexe	7797 (R(int) = 0.1857)	
Beobachtete Reflexe	3979 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.42 und 0.64	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7797 / 1614 / 842	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.06	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.129, wR2 = 0.285	
Max/min Restelektronendichte	0.77 und -0.33 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung P<sub>3</sub> (127)**Kristallisation: Langsames Abdampfen einer Methanol/Dichlormethan-Lösung von **127**.

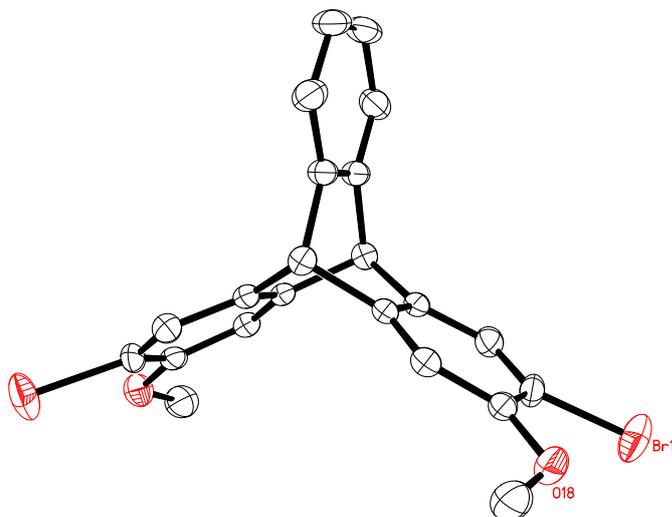
Verbindung	<b>P<sub>3</sub> (127)</b>	
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub>	
Molmasse	672.81	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.8431(11) Å b = 13.6789(14) Å c = 16.802(2) Å	$\alpha = 99.866(9)^\circ$ $\beta = 102.705(9)^\circ$ $\gamma = 91.448(9)^\circ$
Zellvolumen	1949.2(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.146 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.533 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße	0.190 x 0.057 x 0.042 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Orange	
Gemessener Theta-Bereich	3.880 bis 50.421 °	
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 8, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	9875	
Unabhängige Reflexe	4008 (R(int) = 0.0873)	
Beobachtete Reflexe	2225 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	2.07 und 0.51	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4008 / 823 / 471	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.06	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.102, wR2 = 0.237	
Max/min Restelektronendichte	0.50 und -0.27 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung P<sub>2</sub>Catechol<sub>1</sub> (128)**Kristallisation: Langsames Abdampfen einer TetrahydrofuranLösung von **128**.

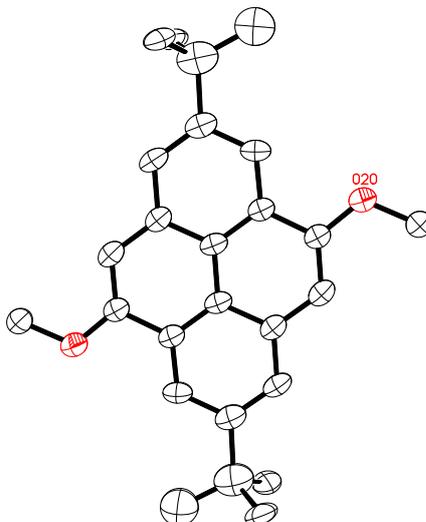
Verbindung	<b>P<sub>2</sub>Catechol<sub>1</sub> (128)</b>	
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	602.74	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.7788(15) Å b = 12.4241(19) Å c = 16.299(3) Å	$\alpha = 86.636(5)^\circ$ $\beta = 77.844(5)^\circ$ $\gamma = 70.327(5)^\circ$
Zellvolumen	1822.7(5) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.295 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.082 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.150 x 0.110 x 0.040 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Orange	
Gemessener Theta-Bereich	2.146 bis 21.135 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	11548	
Unabhängige Reflexe	3945 (R(int) = 0.0830)	
Beobachtete Reflexe	2029 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3945 / 521 / 518	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.05	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.103, wR2 = 0.226	
Max/min Restelektronendichte	0.46 und -0.38 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung F<sub>1</sub>P<sub>1</sub>V<sub>1</sub> (129)**Kristallisation: Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **129**.

Verbindung	<b>F<sub>1</sub>P<sub>1</sub>V<sub>1</sub> (129)</b>	
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	
Molmasse	622.71	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.9982(9) Å b = 11.0772(11) Å c = 16.5752(16) Å	$\alpha = 93.742(3)^\circ$ $\beta = 96.240(3)^\circ$ $\gamma = 107.283(3)^\circ$
Zellvolumen	1559.9(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.326 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.086 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Polyhedron	
Kristallgröße	0.060 x 0.050 x 0.050 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Rot	
Gemessener Theta-Bereich	1.242 bis 20.415 °	
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	10935	
Unabhängige Reflexe	3087 (R(int) = 0.0828)	
Beobachtete Reflexe	1627 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.90	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3087 / 420 / 424	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.065, wR2 = 0.162	
Max/min Restelektronendichte	0.22 und -0.22 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung 164**Kristallisation: Thermisch aus einer Ethanol-Lösung von **164**.

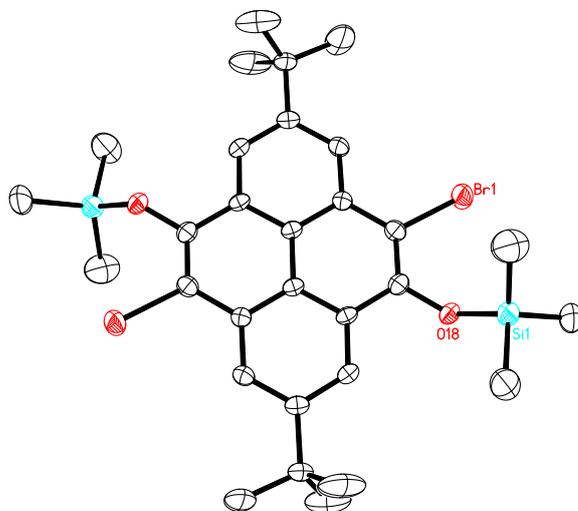
Verbindung	<b>164</b>	
Summenformel	$C_{22}H_{16}Br_2O_2$	
Molmasse	471.94	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 18.519(3)$ Å $b = 8.1068(14)$ Å $c = 14.824(34)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 123.257(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1861.1(6)$ Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	$1.685$ g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	$4.369$ mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Platte	
Kristallgröße	$0.141 \times 0.124 \times 0.053$ mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Farblos	
Gemessener Theta-Bereich	2.630 bis 28.376 °	
Indexgrenzen	$-24 \leq h \leq 24, -10 \leq k \leq 10, -19 \leq l \leq 19$	
Gemessene Reflexe	7147	
Unabhängige Reflexe	2332 ( $R(\text{int}) = 0.0415$ )	
Beobachtete Reflexe	1597 ( $I > 2\sigma(I)$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.86 und 0.72	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an $F^2$	
Daten/Restraints/Parameter	2332 / 0 / 119	
Goodness-of-fit an $F^2$	1.02	
R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.039, wR2 = 0.097$	
Max/min Restelektronendichte	0.46 und $-0.50$ eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung 192**Kristallisation: Langsames Abdampfen einer Methanol/Dichlormethan-Lösung von **192**.

Verbindung	<b>192</b>	
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	374.50	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>C2/m</i>	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 10.3831(10) Å b = 6.9117(5) Å c = 14.7720(15) Å	α = 90 ° β = 106.045(8) ° γ = 90 °
Zellvolumen	1018.81(17) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.221 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.582 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Ziegel	
Kristallgröße	0.158 x 0.135 x 0.031 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Rot	
Gemessener Theta-Bereich	6.235 bis 62.678 °	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 11, -7 ≤ k ≤ 5, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	4293	
Unabhängige Reflexe	856 (R(int) = 0.0632)	
Beobachtete Reflexe	632 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	2.60 und 0.44	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	856 / 128 / 104	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.10	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.082, wR2 = 0.241	
Max/min Restelektronendichte	0.33 und -0.28 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung 195**

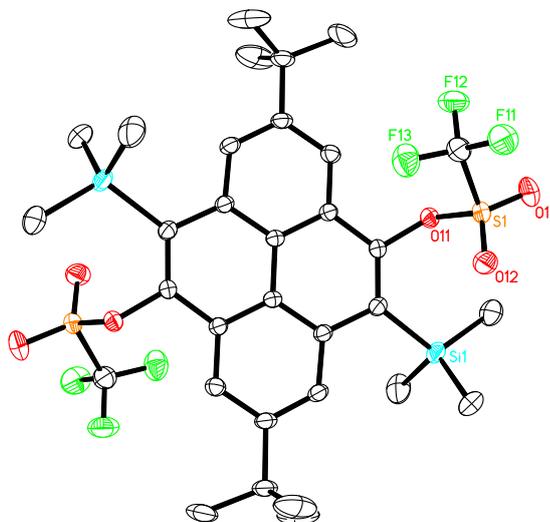
Kristallisation: Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Chloroform-Lösung von **195**.



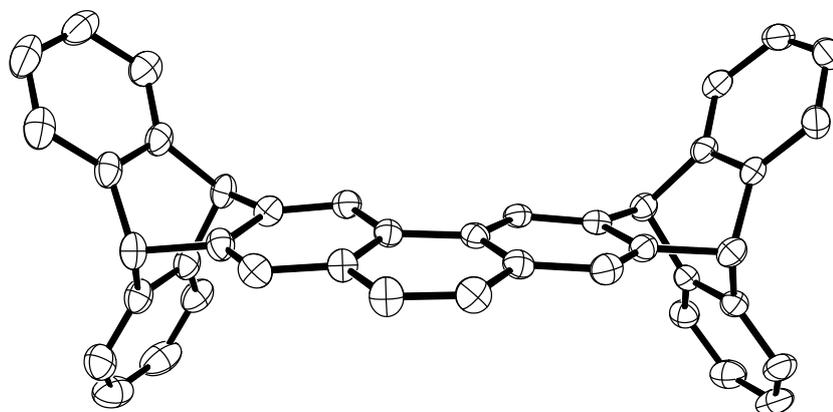
Verbindung	<b>195</b>	
Summenformel	$C_{30}H_{40}Br_2O_2Si_2$	
Molmasse	648.62	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.379(3) Å b = 13.801(4) Å c = 14.291(4) Å	$\alpha = 63.038(5)^\circ$ $\beta = 71.792(5)^\circ$ $\gamma = 83.467(6)^\circ$
Zellvolumen	1565.3(9) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.376 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	2.690 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.264 x 0.149 x 0.086 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Farblos	
Gemessener Theta-Bereich	1.656 bis 27.485 °	
Indexgrenzen	? $\leq$ h $\leq$ ?, ? $\leq$ k $\leq$ ?, ? $\leq$ l $\leq$ ?	
Gemessene Reflexe	28325	
Unabhängige Reflexe	7135 (R(int) = 0.0672)	
Beobachtete Reflexe	4675 (I > 2 $\sigma$ (I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.83 und 0.72	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	7135 / 159 / 347	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.05	
R-Werte (I > 2 $\sigma$ (I))	R1 = 0.050, wR2 = 0.113	
Max/min Restelektronendichte	0.66 und -0.87 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung 189**

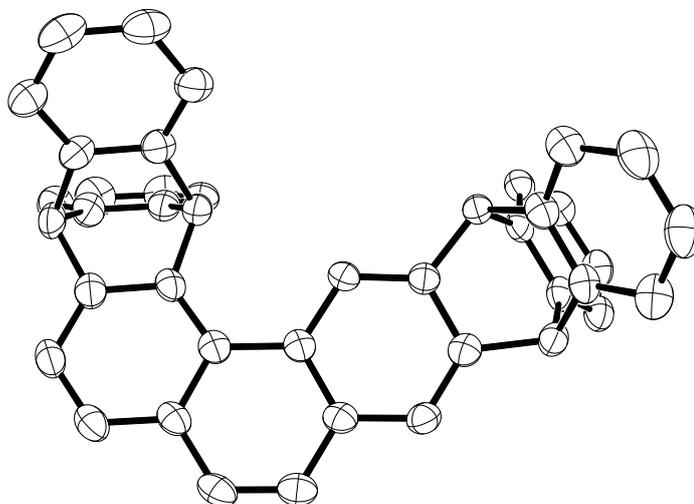
Kristallisation: Langsames Abdampfen einer Methanol/Dichlormethan-Lösung von **189**.



Verbindung	<b>189</b>	
Summenformel	$C_{32}H_{40}F_6O_6S_2Si_2$	
Molmasse	754.94	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 14.1999(8) Å b = 10.6567(6) Å c = 23.8719(12) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3612.4(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.388 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.286 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.282 x 0.221 x 0.070 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Farblos	
Gemessener Theta-Bereich	1.706 bis 29.604 °	
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 19, -12 ≤ k ≤ 14, -29 ≤ l ≤ 33	
Gemessene Reflexe	29738	
Unabhängige Reflexe	5070 (R(int) = 0.0498)	
Beobachtete Reflexe	3763 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 und 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5070 / 0 / 223	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.043, wR2 = 0.107	
Max/min Restelektronendichte	0.41 und -0.32 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung 197**Kristallisation: Diffusion von Methanol in eine Dichlormethan-Lösung von **197**.

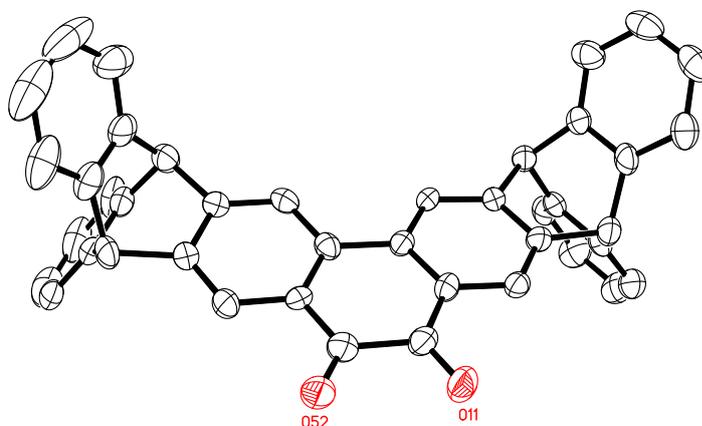
Verbindung	<b>197</b>	
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>26</sub>	
Molmasse	530.63	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 11.7259(6) Å	α = 90 °
	b = 27.0260(15) Å	β = 90 °
	c = 8.6971(5) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2756.1(3) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.279 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.072 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.206 x 0.137 x 0.078 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Farblos	
Gemessener Theta-Bereich	1.893 bis 25.716 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 13, -32 ≤ k ≤ 32, -9 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	17668	
Unabhängige Reflexe	5091 (R(int) = 0.0575)	
Beobachtete Reflexe	3676 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5091 / 1 / 379	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.050, wR2 = 0.099	
Max/min Restelektronendichte	0.16 und -0.18 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung 198**Kristallisation: Diffusion von Methanol in eine Dichlormethan-Lösung von **198**.

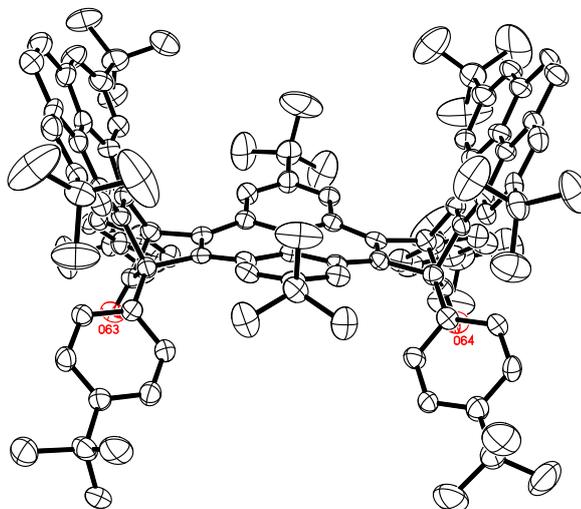
Verbindung	<b>198</b>	
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>26</sub>	
Molmasse	530.63	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 8.5772(7) Å b = 23.739(2) Å c = 27.552(2) Å	α = 90 ° β = 90 ° γ = 90 °
Zellvolumen	5610.0(8) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.257 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.071 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.163 x 0.154 x 0.047 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Farblos	
Gemessener Theta-Bereich	1.709 bis 23.256 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -20 ≤ k ≤ 26, -30 ≤ l ≤ 30	
Gemessene Reflexe	29129	
Unabhängige Reflexe	4041 (R(int) = 0.1048)	
Beobachtete Reflexe	2573 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.69	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4041 / 0 / 395	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.054, wR2 = 0.117	
Max/min Restelektronendichte	0.19 und -0.25 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung 199a**

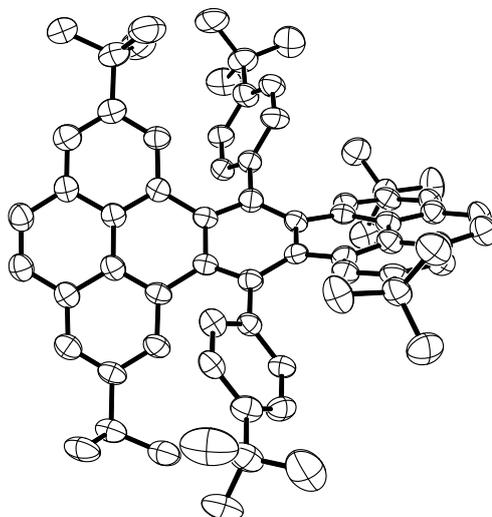
Kristallisation: Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Chloroform-Lösung von **199a**.



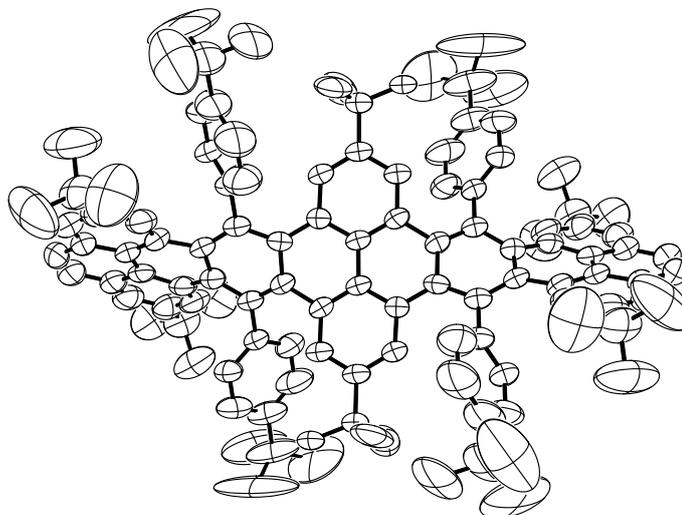
Verbindung	<b>199a</b>	
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	560.65	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 15.395(3) Å b = 20.153(4) Å c = 21.352(4) Å	α = 90 ° β = 110.857(4) ° γ = 90 °
Zellvolumen	6191(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.331 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.205 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.167 x 0.150 x 0.114 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Rot	
Gemessener Theta-Bereich	1.436 bis 20.815 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	25722	
Unabhängige Reflexe	6498 (R(int) = 0.1019)	
Beobachtete Reflexe	3427 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.70	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6498 / 1307 / 846	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.068, wR2 = 0.152	
Max/min Restelektronendichte	0.37 und -0.36 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung 212**Kristallisation: Diffusion von Methanol in eine Dichlormethan-Lösung von **212**.

Verbindung	<b>212</b>	
Summenformel	C <sub>118</sub> H <sub>122</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	1572.27	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 15.8933(4) Å b = 22.2217(5) Å c = 31.9381(9) Å	$\alpha = 102.439(3)^\circ$ $\beta = 100.172(3)^\circ$ $\gamma = 107.954(2)^\circ$
Zellvolumen	10113.7(5) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.088 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.944 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Ziegel	
Kristallgröße	0.150 x 0.133 x 0.088 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Gelb	
Gemessener Theta-Bereich	2.936 bis 61.163 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 18, -25 ≤ k ≤ 24, -31 ≤ l ≤ 36	
Gemessene Reflexe	127844	
Unabhängige Reflexe	30827 (R(int) = 0.1706)	
Beobachtete Reflexe	17479 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.90 und 0.54	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	30827 / 6568 / 2277	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.085, wR2 = 0.210	
Max/min Restelektronendichte	0.82 und -0.76 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung 213-1**Kristallisation: Diffusion von Methanol in eine Dichlormethan-Lösung von **213-1**.

Verbindung	<b>213-1</b>	
Summenformel	$C_{70}H_{74}$	
Molmasse	915.29	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P \bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 11.6595(11) Å b = 12.2935(11) Å c = 18.9505(15) Å	$\alpha = 93.332(7)^\circ$ $\beta = 90.315(7)^\circ$ $\gamma = 97.489(7)^\circ$
Zellvolumen	2688.3(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.131 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.472 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße	0.155 x 0.032 x 0.022 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	hellbraun	
Gemessener Theta-Bereich	2.336 bis 55.094 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	46325	
Unabhängige Reflexe	6771 (R(int) = 0.1840)	
Beobachtete Reflexe	1535 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.88 und 0.26	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	46325 / 885 / 650	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.75	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.080, wR2 = 0.160	
Max/min Restelektronendichte	0.48 und -0.28 eÅ <sup>-3</sup>	

**Kristallstrukturdaten der Verbindung 213-2**Kristallisation: Diffusion von Methanol in eine Dichlormethan-Lösung von **213-2**

Verbindung	<b>213-2</b>	
Summenformel	$C_{116}H_{122}$	
Molmasse	1516.13	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 30.5967(16) Å b = 14.1483(6) Å c = 26.8202(16) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.172(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	11579.5(10) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	0.870 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.363 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	Nadel	
Kristallgröße	0.192 x 0.041 x 0.032 mm <sup>3</sup>	
Kristallfarbe	Gelb	
Gemessener Theta-Bereich	3.865 bis 43.495 °	
Indexgrenzen	-25 ≤ h ≤ 27, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	20741	
Unabhängige Reflexe	4299 (R(int) = 0.1258)	
Beobachtete Reflexe	2188 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	2.74 und 0.40	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4299 / 1698 / 607	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.05	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.091, wR2 = 0.225	
Max/min Restelektronendichte	0.20 und -0.15 eÅ <sup>-3</sup>	



### 3 Abkürzungsverzeichnis

Abk.	Abkürzung
abs.	absolutiert
Ac.	Acetyl
AcOH	Eisessig
AE	Anregungsenergie
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (engl.: atmospheric pressure chemical ionization)
aq.	wässrig (engl.: aqueous)
Äq.	Äquivalente
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflection)
FurNH <sub>2</sub>	<i>ortho</i> -Furazandiamin
b	breit (engl.: broad)
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
Bu	Butyl
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
Calcd.	berechnet (engl.: calculated)
COSY	Korrelationsspektroskopie (engl.: Correlated Spectroscopy)
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CSD	Cambridge Structure Database
CT	Ladungstransfer (engl.: Charge Transfer)
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapor deposition)
<i>d</i>	deutert
d	Tag (engl.: day)
d	Abstand (engl.: distance)
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
DART	Direct Analysis in Real Time
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan

DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
dd	Dublett vom Dublett
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EI	Elektronenstoßionisation
em	Emission
engl.	englisch
eq.	Äquivalente (engl.: equivalents)
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere (lat.: et alii)
EtOAc, EE	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
ex	Anregung (engl.: excitation)
F	Oxodiazolo-Chinoxalin
Fc	Ferrocen
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
GP	Allgemeine Versuchsvorschrift (engl.: general procedure)
Hex	Hexyl
HMBC	Engl.: Heteronuclear Multiple-Bond Correlation
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexamethylendisilazan
HSQC	Engl.: Heteronuclear Single-Quantum Correlation
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
HPLC	high performance liquid chromatography
HR-MS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: high resolution mass spectrometry)
IMFV	Internes molekulares freies Volumen
IR	Infrarot
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry)

---

ITO	Indiumzinnoxid
konz.	konzentriert
LC	Flüssigkristall (engl.: liquid crystal)
lit.	Literatur (engl.: literature)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
m	Multipllett
MALDI	Matrix-assistierte Laser-Desorptions-Ionisierung
max	maximal
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
min	minimal
MMFF	Molekulare Mechanik – Kraftfeld (engl.: Molecular Mechanics Force Field)
mp	Schmelzpunkt (engl.: melting point)
MS	Massenspektrometrie
$m/z$	Masse pro Ladung
$n$	normal
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> BuLi	Butyllithium
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NICS	Kernunabhängige chemische Verschiebung (engl.: Nucleus-independent chemical shift)
NMR	Nuklearmagnetische Resonanz
n. synth.	nicht synthetisiert
<i>o</i> DCB	<i>ortho</i> -Dichlorbenzol
<i>o</i> LED	organischen Licht-emittierenden Dioden
o.n.	Über Nacht (engl.: over night)
OPV	Organische Photovoltaik
Osz.	Oszillatorstärke
OTFT	Organischer Dünnschichttransistor (engl.: organic thin film transistor)
P	Phenazin
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
C-PCM	Leiterähnliches polarisierbares Kontinuumsmodell (engl.: conductor-like polarizable continuum model)
Ph, Phen	Phenyl

PhenNH <sub>2</sub>	<i>ortho</i> -Phenylendiamin
p <i>K</i> <sub>B</sub>	Basenkonstante
p <i>K</i> <sub>S</sub>	Säurekonstante
PM3	Parameterized Model 3
PO	Propylenoxid
PCE	Stromumwandlungseffizienz (engl.: Power conversion efficiency)
ppm	Millionstel (engl.: parts per million)
Pyr	Pyren
Q	<i>ortho</i> -Chinon
rt	Raumtemperatur
R	Rest
RG	Raumgruppe
s	Singulett
s	stark (engl.: strong)
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
<i>T</i>	Temperaturen
t	Triplet
TADF	Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz(engl.: thermally activated delayed fluorescence)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
<i>t, tert</i>	tertiär
Tf	Triflat
TGA	Thermogravimetrische Analysen
THF	Tetrahydrofuran
theo.	theoretisch
TIPS	Triisopropylsilyl
TLC	Dünnschichtchromatographie (engl.: thin layer chromatography)
TMS	Trimethylsilyl
Trip	Triptycen
TOF	Flugzeit (engl.: time of flight)
UPLC	Ultrahochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: Ultra high performance liquid chromatography)
UV	ultraviolett
V	Veratrol

w	schwach (engl.: <i>weak</i> )
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy)
z.B.	zum Beispiel



## VII Danksagung

Ich möchte mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz für die herausfordernde Themenstellung sowie die hilfreichen Diskussionen zu theoretischen und praktischen Problemen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und für den Zugang zu den analytischen Geräten seines Arbeitskreises.

Mein Dank gilt auch allen Angestellten des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, die zu dieser Arbeit beigetragen haben. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Herr Dr. Frank Rominger, Sonja Pfrommer und Sarah Götz für das Lösen und Messen unzähliger Kristallstrukturen zu nennen. Des Weiteren sind die Mitarbeiter der Abteilungen für NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse zu erwähnen, die mit ihrem Wissen und Ideen mich bei Problemlösungen tatkräftig unterstützt haben.

Ein weiterer Dank geht an meine Kooperationspartner Marvin Hofmann sowie Herrn Prof. Dr. Andreas Dreuw für alle durchgeführten Rechnungen und die Erklärungen der theoretischen Hintergründe.

Bei meinen Bachelorstudenten und Forschungspraktikanten Tobias Kirschbaum, Fabian Krutzek, Arhonti Kalketinidou, Cassandra Stanojevaska, Robert Kindler und Dennis Popp möchte ich mich für ihre tolle Arbeit bedanken.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich bei Dr. Sven Elbert, Tobias Kirschbaum, Marvin Hofmann, Angelika Baumgärtner und Anja Kunzmann.

Ich danke dem gesamten Arbeitskreis Mastalerz für die harmonische Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft. Insbesondere danke ich Dr. Sven Elbert, Dennis Reinhard, Dr. Bernd Kohl, Pierre-Emmanuel Alexandre und meinem ersten Laborpartner Prof. Dr. Gang Zhang. Durch ihre Freundschaft wurde die zeitweise emotional anspruchsvolle Zeit enorm erleichtert.

Meiner gesamten Familie (Baumgärtner & Kunzmann) und vor allem meinen Eltern bin ich sehr dankbar – für alles. Ihr seid die Besten.

Zu guter Letzt danke ich allen meinen Chemie-fremden Freunden und Bekannten für ihr Interesse, ihre Ehrlichkeit und ihre Freundschaft. Eure Treue beweist mir, dass ich bisher vieles richtig gemacht habe.



**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Triptycen und Kreuzkonjugation in Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen*“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift