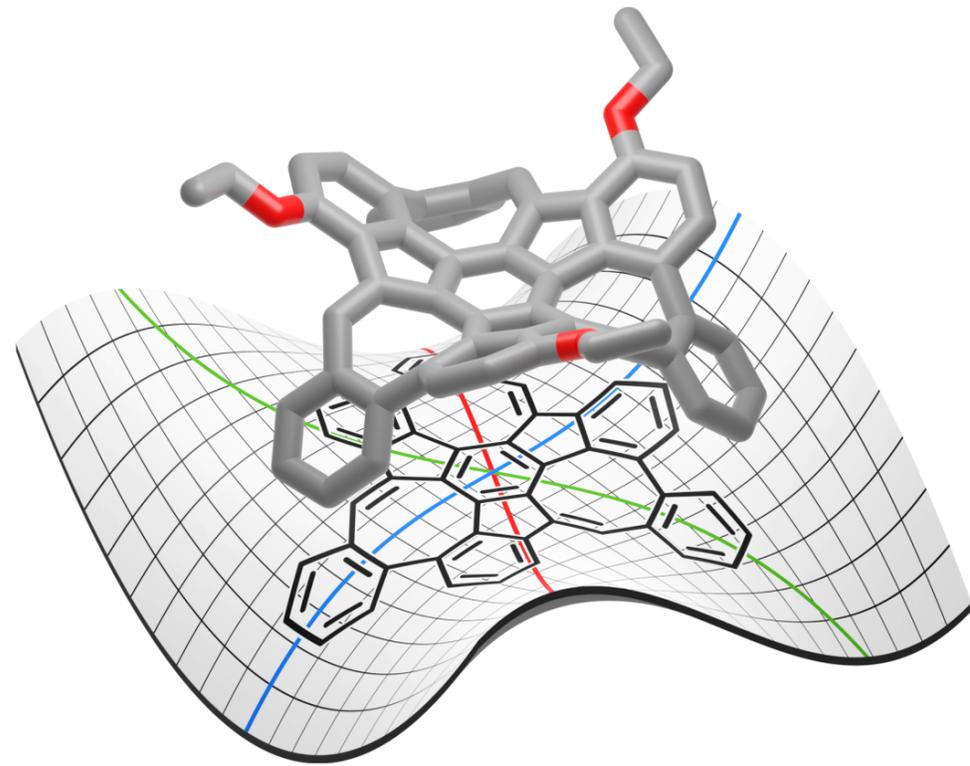


Chirale polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Affensattel-Topologie



Chirale polyzyklische aromatische
Kohlenwasserstoffe mit Affensattel-Topologie

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Gesamtfakultät für Mathematik,
Ingenieur- und Naturwissenschaften
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

Tobias Kirschbaum

In dieser Veröffentlichung werden die Ergebnisse der Promotionsarbeiten von M.Sc. Tobias Kirschbaum in der Gruppe von Prof. Dr. Michael Mastalerz am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg präsentiert.



Tobias Kirschbaum

2022

INAUGURAL-DISSERTATION

Zur Erlangung der Doktorwürde der
Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und
Naturwissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. Tobias Kirschbaum
aus Mannheim

September 2022

Tag der mündlichen Prüfung: 04.11.2022

Chirale polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Affensattel-Topologie

Gutachter: Prof. Dr. Michael Mastalerz
Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 2018 bis April 2022 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Mastalerz an der Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Tobias Kirschbaum, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 270–274; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 276–280: „A Chiral Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Monkey Saddle“

Tobias Kirschbaum, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14560–14564: „An Isosteric Triaza Analogue of a Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Monkey Saddle“

In Vorbereitung befindliche Veröffentlichungen:

Tobias Kirschbaum, Joshua A. Esteves, Frank Rominger, Michael Mastalerz, **2022**, *Manuskript in Vorbereitung*: „The Thiophene Monkey Saddles – Synthesis and Properties“

Tobias Kirschbaum, Frank Rominger, Michael Mastalerz, **2022**, *Manuskript in Vorbereitung*: „An Enantiomerically Stable Chiral Molecular Basket by Rearrangement of a Chiral PAH“

Veröffentlichungen, an denen während der Dissertation mitgewirkt wurde:

Xuan Yang, Marvin Hoffmann, Tobias Kirschbaum, Frank Rominger, Andreas Dreuw, Michael Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10650–10654; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 10760–10764: „Functionalized Contorted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a One-Step Cyclopentannulation and Regioselective Triflyloxylation“

Jochen Lauer, Ziwei Pang, Marcus Elstner, Frank Rominger, Paul Janssen, Tobias Kirschbaum, Michael Mastalerz, *ChemistryOpen* **2020**, *9*, 183–190: „Host-Guest Chemistry of Truncated Tetrahedral Imine Cages with Ammonium Ions“

Sven M. Elbert, Anika Haidisch, Tobias Kirschbaum, Frank Rominger, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, Michael Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10585–10590: „2,7,11,16-Tetrakis-*tert*-Butyl Tetraindenopyrene Revisited by an ‘Inverse’ Synthetic Approach“

Lucas Ueberricke, Bahiru Punja Benke, Tobias Kirschbaum, Sebastian Hahn, Frank Rominger, Uwe H. F. Bunz, Michael Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2043–2049: „Synthesis and Optoelectronic Properties of a Quinoxalino-phenanthrophenazine (QPP) Extended Tribenzotriquinacene (TBTQ)“

Sven M. Elbert, Tobias Kirschbaum, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *Org. Mater.* **2021**, *03*, 97–102: „Proving Triptycene Homoconjugation with the Same Chromophore but Different Connectivity to the Core“

Bahiru Punja Benke, Tobias Kirschbaum, Jürgen Graf, Michael Mastalerz, *ChemRxiv* **2021**, DOI 10.26434/chemrxiv.14394266.v1: „Dimeric and Trimeric Catenation of Giant Chiral [8+12] Imine Cubes Driven by Weak Supramolecular Interactions“. Dieser Inhalt ist ein Vorabdruck und wurde nicht von Fachkollegen geprüft.

Ke Tian, Sven M. Elbert, Xinyue Hu, Tobias Kirschbaum, Wen-Shan Zhang, Frank Rominger, Rasmus R. Schröder, Michael Mastalerz, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2202290: „Highly Selective Adsorption of Perfluorinated Greenhouse Gases by Porous Organic Cages“

Jochen Lauer, Avinash Bhat, Chantal Barwig, Nathalie Fritz, Tobias Kirschbaum, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202201527: „Design of a [2+3] Amide Cage for Highly Efficient Nitrate Binding“

Vorträge:

Tobias Kirschbaum, Michael Mastalerz, *SFB 1249 Werkstattgespräch*, **2019**, Heidelberg: „Synthesis of Pyrene- and Truxene-based Contorted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Including Different Ring Sizes“

Tobias Kirschbaum, Michael Mastalerz, *SFB 1249 Werkstattgespräch*, **2021**, Heidelberg: „Chiral curved N-heteropolycyclic aromatic hydrocarbons: Expanding the *Monkey Saddle* family“

Poster:

Tobias Kirschbaum, Frank Rominger, Michael Mastalerz, *Conjugated Oligomers and Polymers (KOPO)*, **2019**, Bad Honnef: „Synthesis and Properties of Contorted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Truxenes“

Ein Experte ist jemand, der in einem begrenzten Bereich schon alle möglichen Fehler gemacht hat.

Niels Bohr

Urheberrechte

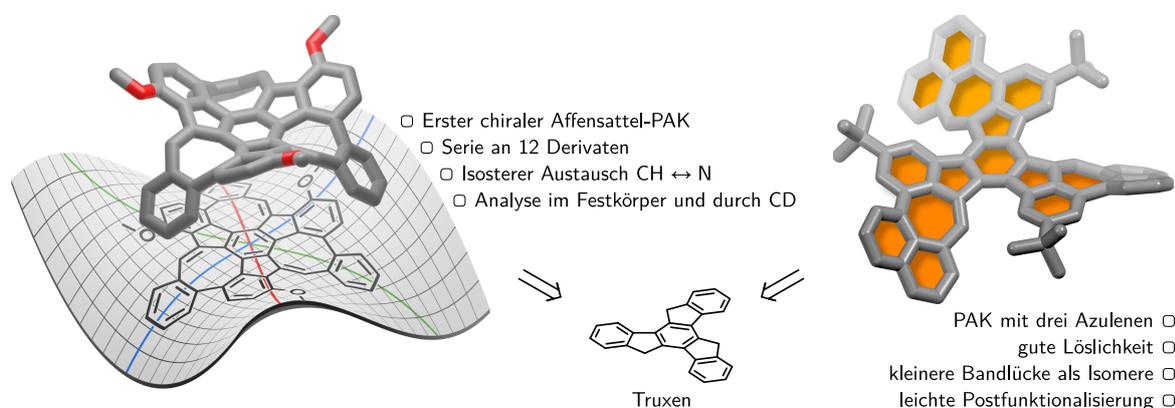
Teile dieser Dissertation wurden nachgedruckt oder mit Genehmigung angepasst von:

- a) T. Kirschbaum, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 270–274.
© **2020** Die Autoren. Veröffentlicht durch Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- b) T. Kirschbaum, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14560–14564.
© **2020** Die Autoren. Veröffentlicht durch Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird der erste chirale polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoff (PAK) mit einer Affensattel-Topologie präsentiert. Aufbauend auf einem präparativ leicht zugänglichen Truxenvorläufer ist der Affensattel-PAK in nur drei Schritten erhältlich. Durch Verwendung weiterer, funktionalisierter Präkursoren wurde eine Serie von zwölf Derivaten isoliert und charakterisiert. Festkörperstrukturen bestätigten zweifelsfrei die dreidimensionale Form der Moleküle, die durch die enthaltenen fünf-, sechs- und achtegliedrigen Ringe hervorgerufen wird und die Verbindungen so zu einem Ausschnitt aus Mackay-artigen Strukturen macht. Bedingt durch die Krümmung weisen die Zielverbindungen eine dreifache axiale Chiralität auf. Die Trennung der Enantiomere, Charakterisierung dieser über CD-Spektroskopie und die Untersuchung der Racemisierung zeigten Halbwertszeiten von wenigen Millisekunden bis hin zu mehreren Tagen. Zudem gelang es erste Versuche zur Synthese Mackay-artiger Käfigverbindungen durchzuführen, die wichtige Erkenntnisse lieferten. Ein tieferer Einblick in die Eigenschaften der gekrümmten PAKs gelang durch den isosteren Austausch dreier CH-Gruppen gegen Stickstoff. Dessen Auswirkungen wurden im Detail untersucht und führten zu einer Stabilisierung der Enantiomere hin zu einer Halbwertszeit von zwei Monaten. Weiterführend gelang die Entwicklung einer Umlagerung, die zu einem chiralen molekularen Korb führte, dessen Enantiomere bei Raumtemperatur nicht mehr racemisieren. Die experimentellen Ergebnisse wurden durch eine Vielzahl an quantenchemischen Rechnungen unterstützt und erweitert.

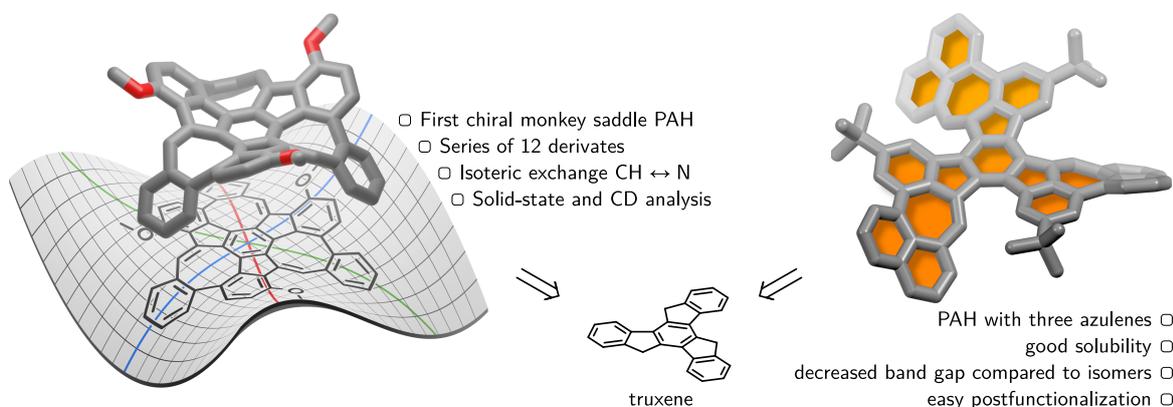
Ein zweiter Truxenvorläufer bildete die Basis, auf der die Darstellung eines Systems mit drei Azuleneinheiten gelang. Synthetische Schwierigkeiten auf dem Weg zur Zielverbindung konnten umgangen und so zusätzlich ein ketofunktionalisierter PAK erhalten werden, der zwei separierbare Diastereomere bildet. Der Azulen-PAK stellt aufgrund der enthaltenen fünf- und siebengliedrigen Ringe ein Modell eines Graphendefektes dar und wurde hinsichtlich seiner fotophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht sowie mit isomeren Verbindungen verglichen. Eine Bestätigung der Strukturen aller drei Zielverbindungen mittels Röntgenstrukturanalyse gelang ebenso. Erste Experimente zur Postfunktionalisierung wurden durchgeführt, sodass zukünftige Projekte darauf aufbauen können.



Abstract

In this thesis, the first chiral polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) with a monkey saddle topology is presented. Starting from a truxene building block that is readily preparatively accessible, the monkey saddle PAH could easily be obtained in three steps. By using additional functionalized precursors, a series of twelve derivatives has been obtained and characterized. Solid-state structures confirmed the three-dimensional shape of the PAHs unambiguously, which is induced by the five-, six- and eight-membered rings. This makes the PAH a section of a Mackay-type crystal. Due to the curvature, the target compounds exhibit triple axial chirality. Separation of the enantiomers was possible and characterization of these via CD spectroscopy and the investigation of racemization revealed half-lives ranging from a few milliseconds to several days. In addition, first attempts to synthesize Mackay-like cage compounds have been conducted and provided important insights for future projects. A deeper insight into the properties of the curved PAHs was achieved by the isosteric exchange of three CH groups with nitrogen. Its effect could be studied in detail and led to a stabilization of the enantiomers towards a half-life of two months. Furthermore, a rearrangement was developed that lead to a chiral molecular basket whose enantiomers do not longer racemize at room temperature. The experimental results were supported and extended by a large number of quantumchemical calculations.

A second truxene precursor formed the basis on which the preparation of a system with three azulene units succeeded. Synthetic difficulties on the way to the target compound could be circumvented and thus a keto-functionalized PAH has been obtained, which forms two separable diastereomers. The azulene PAH represents a model of a graphene defect due to the five- and seven-membered rings and was studied in terms of its photophysical and electrochemical properties as well as compared with isomeric compounds. Confirmation of the structures of all three target compounds by X-ray structural analysis was also successful. First experiments on post-functionalization were performed so that future projects can build on them.



Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1	Truxen und Truxenon - Synthese und Reaktionen	3
1.1	Geschichte und Synthese des Truxens und Truxenons	3
1.2	Funktionalisierungen an den aromatischen Kernen	4
1.3	Modifikationen der Fluorenylposition des Truxens	6
1.4	Reaktionen der Carbonylfunktion des Truxenons	8
1.5	Truxen als Baustein für gekrümmte PAKs	10
2	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	11
2.1	Klassifizierung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe	11
2.1.1	Benennung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe	13
2.2	Gekrümmte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	15
2.2.1	Mathematische Definition der Krümmung	15
2.2.2	Beispiele für gekrümmte und chirale PAKs	16
2.2.3	Nicht planare <i>N</i> -heteropolyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	21
2.3	Quantenchemische Analysemethoden der Aromatizität	24
3	Arbeitskreisinterne Vorarbeiten	27
4	Aufgabenstellung	30
II	Ergebnisse und Diskussion	33
5	Synthese und Charakterisierung der Affensattel-Moleküle	35
5.1	Synthese der Truxenbausteine	36
5.1.1	Verbesserte Synthese des Tris(hexyloxy)truxens	36
5.1.2	Bromierung am Tris(hexyloxy)truxen	37
5.2	Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen am Tribromtruxen	41
5.2.1	Synthese weiterer Truxentris(aldehyde)	44
5.3	Ringschluss zu PAKs mit achtgliedrigen Ringen	47
5.4	Analyse der dreidimensionalen Struktur	49
5.4.1	Mikroskopieaufnahmen ausgewählter Kristalle	58
5.5	Untersuchungen zur Chiralität der Affensattel-PAKs	60
5.6	Optoelektronische Eigenschaften	64
5.6.1	Circulardichroismus	68
5.7	Funktionalisierungen des Thiophenderivates	70
5.7.1	Borylierung des Thiophenderivates und Folgechemie	71
5.7.2	Dimerisierung des Thiophen-PAKs	74
5.7.3	Festkörperstrukturen der funktionalisierten Thiophen-PAKs	76
5.7.4	Untersuchungen der optischen und elektronischen Eigenschaften	79
5.8	Synthese racemisierungsstabiler Affensattel-PAKs	83

5.9	Untersuchungen zur Darstellung von kovalenten Käfigverbindungen	85
5.10	Synthese eines gemischten [4+4]-Iminkäfigs	89
5.11	Zusammenfassung	92
6	Das isostere Triaza-Analogon	94
6.1	Oxidation des Tribromtruxens zum Truxenon	95
6.2	Umwandlung des Truxenons in den <i>N</i> -PAK	97
6.3	Röntgenstrukturanalyse des Aza-Derivates	98
6.4	Racemisierung des Triaza-Analogons	100
6.5	Optische und elektronische Eigenschaften des Triaza-PAKs	102
6.6	Syntheseversuche pyridinfunktionalisierter <i>N</i> -PAKs	105
6.7	Ringerweiterung des <i>N</i> -PAKs	107
6.7.1	Festkörperstruktur des Umlagerungsproduktes	108
6.7.2	Optoelektronische Eigenschaften des Chromen-PAKs	111
6.7.3	Stabilität der Enantiomere	112
6.7.4	Mechanistische Überlegungen zur Umlagerung	113
6.8	Zusammenfassung	117
7	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Azulen-Einheiten	119
7.1	Synthese des Tri- <i>tert</i> -butyltruxentriboronesters	120
7.2	Direkte Synthese des PAKs durch Kondensation	121
7.3	Synthese und Ringschluss des Truxentrinaphthoesäureethylesters	122
7.4	Alternative Synthese des Azulen-PAKs und Postfunktionalisierung	125
7.4.1	Verbesserte Synthese des Azulen-PAKs	125
7.4.2	Postfunktionalisierung des Azulen-PAKs	126
7.5	Analyse der Festkörperstrukturen	126
7.5.1	Kristallstrukturanalyse der ketofunktionalisierten PAKs	127
7.5.2	Kristallstrukturanalyse des Azulen-PAKs	129
7.6	Optoelektronische Eigenschaften	131
7.7	Zusammenfassung	133
8	Zusammenfassung und Ausblick	135
III	Experimenteller Teil	139
9	General Remarks	141
10	Synthetic Procedures	145
10.1	Compounds of chapter 5	145
10.2	Compounds of chapter 6	175
10.3	Compounds of chapter 7	184
	Literaturverzeichnis	194

Anhang	213
A Chemikalienverzeichnis	215
B Zusätzliche spektroskopische Daten	219
C NMR-Spektren	223
D IR-Spektren	268
E Massenspektren	287
F UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektren	306
G Cyclovoltammogramme	333
H CD-Spektren	339
I Chromatogramme	343
J Kristallographische Daten	346
K Optische Mikroskopie- und REM-Aufnahmen	364
L Chiralität der Affensattel-PAKs	367
L.1 Zuordnung der Stereodeskriptoren	367
L.2 Kinetische Daten der Racemisierung	369
M Daten der quantenchemischen Berechnungen	383
M.1 Berechnungen zur Selektivität der Bromierung des Tris(hexyloxy)truxens . .	383
M.2 NICS-Berechnungen	384
M.3 ACID-Berechnungen	387
M.4 TD-DFT Berechnungen	391
M.5 Racemisierung der Affensattel-PAKs	405
N Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	406
Elektronische Originaldaten	411
Danksagung	412

Teil I

Einleitung

1 Truxen und Truxenon - Synthese und Reaktionen

Bereits seit über 100 Jahren sind Truxene und Truxenone bekannt und ihre Derivate finden eine breite Anwendung bspw. als organische Halbleiter,^[1] in der Chemosensorik^[2] oder als Bausteine auf dem Weg zur Synthese polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs).^[3] Das folgende Kapitel zeigt einen kurzen Überblick über beide Verbindungen und deren Chemie.

1.1 Geschichte und Synthese des Truxens und Truxenons

1877 wurde erstmals über die Synthese des Truxenons berichtet und bereits im darauffolgenden Jahr eine Struktur vorgeschlagen, die mit der heute bestätigten Strukturformel übereinstimmt.^[4,5] Die Entdeckung des Truxens **1** (Abbildung 1.1) gelang nur wenige Jahre später,^[6] ebenso wie die Entwicklung der bis in die Moderne verwendeten Synthese durch Trimerisierung des Indan-1-ons (**2**).^[7] Im Jahr 1890 wurde auch ein Vorschlag für die Struktur des Truxens veröffentlicht (Abbildung 1.1).^[8] Die finale Bestätigung der Komposition beider Verbindungen gelang 1894 durch die Bestimmung der molaren Massen und damit der Summenformeln $C_{27}H_{18}$ für das Truxen und $C_{27}H_{12}O_3$ für das Truxenon.^[9]

Der 1942 genauer beschriebene Mechanismus zur Bildung des Truxens wurde durch die Isolierung der Zwischenstufen in neuerer Zeit final aufgeklärt (Schema 1.1).^[10,11] Ausgehend von Indan-1-on (**2**) bildet sich zunächst das Dimer **A** durch Aldolkondensation, welches nach einer weiteren Kondensation das Trimer **B** ergibt. Eine Tautomerisierung zu **C** ermöglicht einen elektrozyklischen Ringschluss zu **D**, das durch Wasserabspaltung rearomatisiert wird und

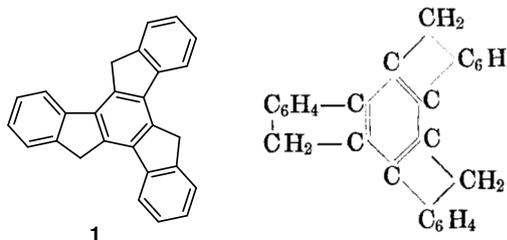
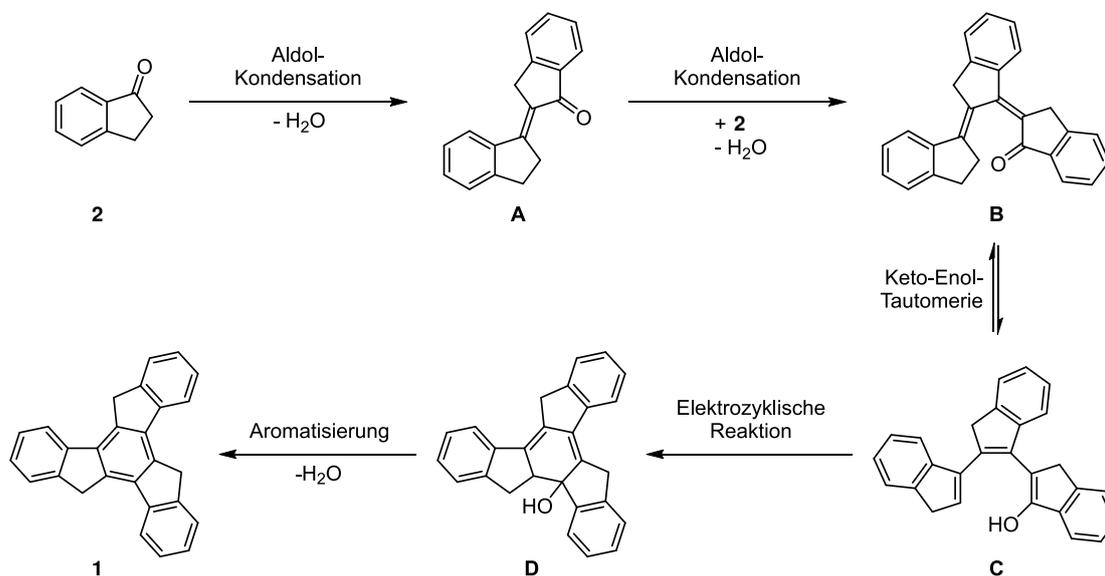


Abbildung 1.1: Heute anerkannte Struktur des Truxens **1** (links) und erster Strukturvorschlag aus dem Jahr 1890 (rechts).^[8] Übernommen mit Genehmigung von C. Liebermann, O. Bergami, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1890**, 23, 317–322. © Die Autoren. Veröffentlicht durch Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

so das Truxen **1** formt.^[11] Die verwendeten Säuren unterscheiden sich je nach Substitutionsmuster des Indanons und beinhalten sowohl Brønsted- als auch Lewissäuren, darunter Polyphosphorsäure,^[12] Mischungen von Essigsäure und Salzsäure^[12,13] oder *para*-Toluolsulfonsäure und Propansäure,^[11,13–15] sowie Titan(IV)-chlorid.^[13,16] Welche Bedin-

gungen für die Synthese des gewünschten Truxens am besten funktionieren, ist bis heute nicht vorhersagbar und muss durch die Anwendung der verschiedenen Reagenzien empirisch ermittelt werden. Für eine tiefere Beschreibung der Bildung des Truxens und seiner Derivate ist auf die Publikation von Amick und Scott verwiesen.^[11]



Schema 1.1: Säurekatalysierte Trimerisierung des Indan-1-ons (**2**) durch sequenzielle Aldolkondensation, gefolgt von einem elektrozyklischen Ringschluss und einer Rearomatisierung zum Truxen **1**. Der Mechanismus konnte durch Isolierung der Zwischenstufen aufgeklärt werden.^[11]

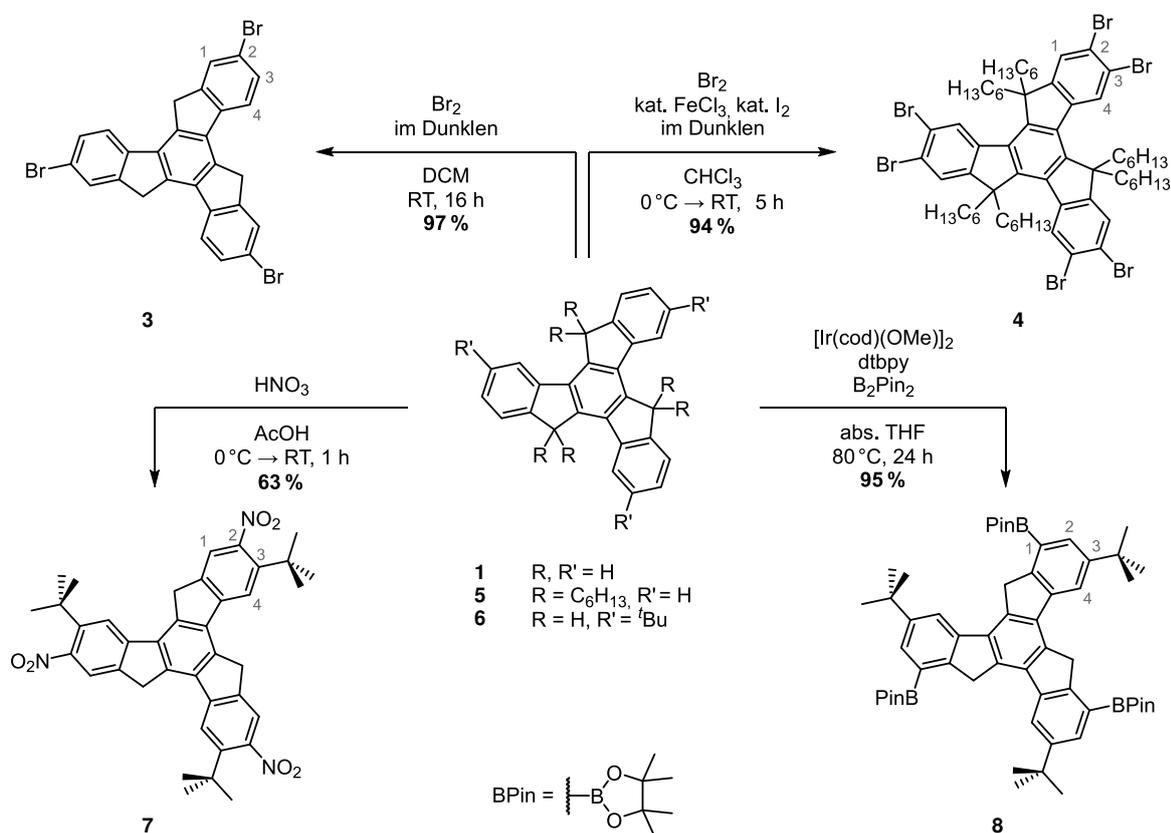
1.2 Funktionalisierungen an den aromatischen Kernen der Truxene und Truxenone

Die Modifikation der Truxene und Truxenone erfolgt auf unterschiedliche Art und Weise: Durch elektrophile aromatische Substitutionen (S_EAr), nukleophiler Substitution (S_N) an der Fluorenylposition oder mit Reaktionen der Keto-Funktion der Truxenone.

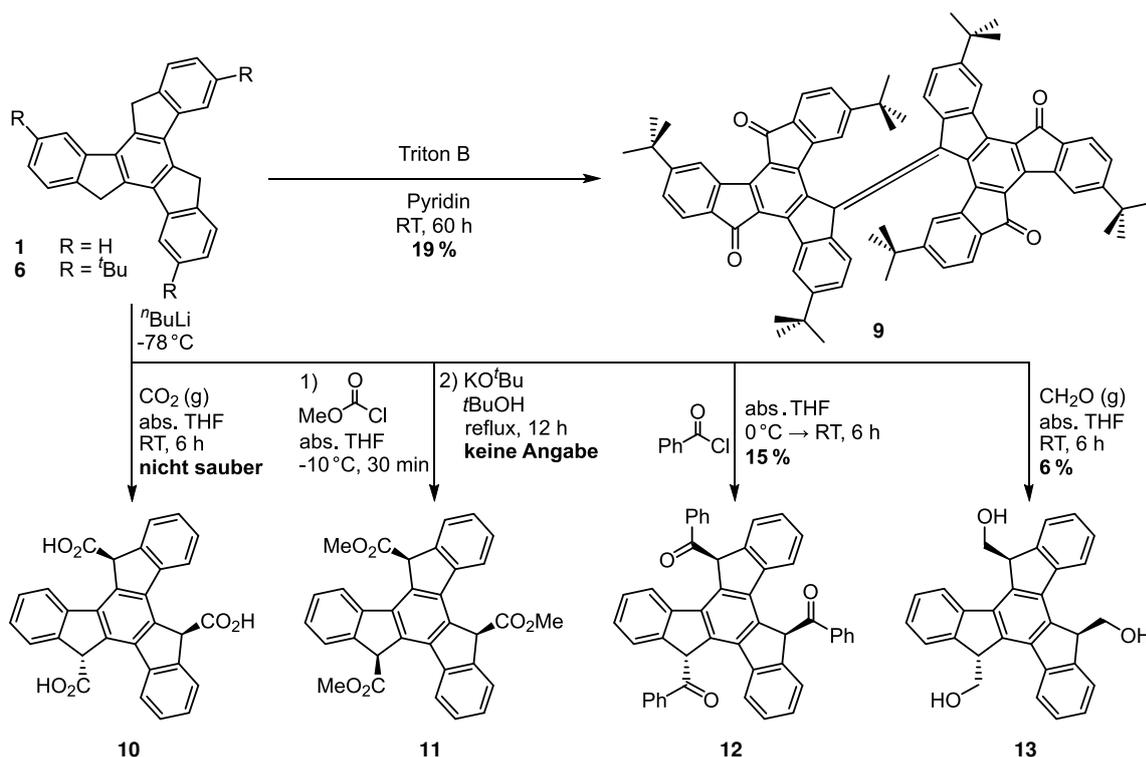
Besonders die Funktionalisierung über elektrophile aromatische Substitution ist von Bedeutung für die Verwendung von Truxenen, da bestimmte Truxenderivate durch Trimerisierung schwer erhältlich sind (vgl. Abschnitt 1.1). Bis auf wenige Ausnahmen sind nur Modifikationen an den beiden äußeren 2- und 3-Positionen des Truxens bekannt. Werden Substituenten in der 1- bzw. 4-Position benötigt, muss auf die Trimerisierung zurückgegriffen werden.^[3c,11–13,17]

Halogen-Substituenten, besonders Brom, sind als Ausgangspunkt für Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen von Interesse. Daher existieren für das Truxen eine Reihe verschiedener Methoden zur Bromierung. So wurde bereits 1894 das Truxen mit elementarem Brom umgesetzt. Die genaue Struktur der erhaltenen Verbindung mit der Zusammensetzung

C_9H_5Br entzog sich jedoch der Aufklärung.^[9] Erst Echavarren und Mitarbeitende identifizierten das Produkt als das 2,7,12-Tribromtruxen **3** und synthetisierten es in quantitativer Ausbeute (Schema 1.2).^[12] Für Truxenderivate, die an der Fluorenylposition Alkylketten tragen, wurde über ein-, zwei-, drei- und sechsfache Bromierungen berichtet.^[18–22,30a] Neben elementarem Brom wird auch *N*-Bromsuccinimid oder Bromwasserstoff eingesetzt. Des Weiteren sind Iodierungen,^[3d,20–23] Nitrierungen^[14,24] und Friedel-Crafts-Acylierungen bekannt,^[25] ebenso wie die Synthese gemischt-substituierter Truxene, die Brom- und Nitro- bzw. Iod-Substituenten tragen.^[22,24b] In all diesen Fällen befindet sich der Substituent in der 2-Position. Findet eine vierte, fünfte und sechste Substitution statt, so wird die 3-Position funktionalisiert, wie am Beispiel des Hexabromtruxens **4** gezeigt.^[19a] Auch bei einer sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppe in 3-Position findet die Nitrierung dennoch *ortho* hierzu in 2-Position statt (Schema 1.2).^[14] Einzige Ausnahme ist eine Iridium(I)-katalysierte Borylierung, die stark von sterischen Effekten abhängt,^[26] und so selektiv das in 1-Position borylierte Truxen **8** zugänglich macht.^[15]



Schema 1.2: Dreifache Bromierung des Truxens **1** mit einer Ausbeute von 97 % (oben links).^[12] Sechsfache Bromierung des hexylsubstituierten Truxens **5**, wobei sich die Bromsubstituenten in den 2,3-Positionen befinden (oben rechts).^[19a] Auch bei einer sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppe in 3-Position findet eine Nitrierung *ortho* hierzu statt (unten links).^[14] Die Iridium(I)-katalysierte Borylierung hingegen ermöglicht eine Funktionalisierung in 1-Position (unten rechts).^[15]

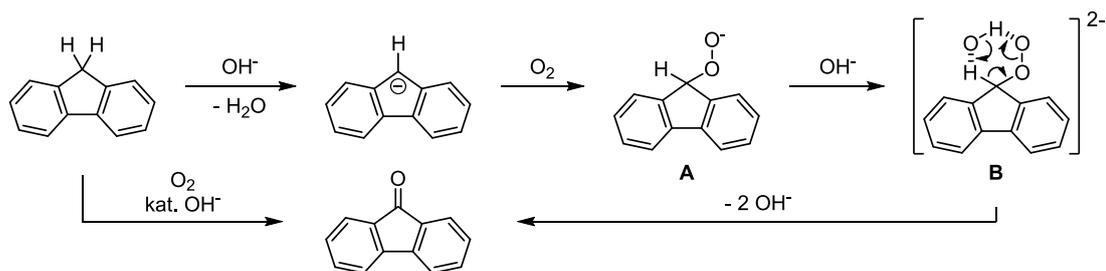


Schema 1.4: Kondensation der Fluorenylpositionen mit verschiedenen Carbonylverbindungen.^[28,33] Neben dem Truxendimer **9** konnten auch das entsprechende Truxenon (13%) und die trimere Spezies (5%), beide nicht abgebildet, isoliert werden.^[14]

arylaldehydsubstituierten Truxenen führt, ebenfalls nach Eliminierung, zu π -erweiterten Truxenen.^[15] Diese Methode wird in Kapitel 3 noch einmal genauer beschrieben.

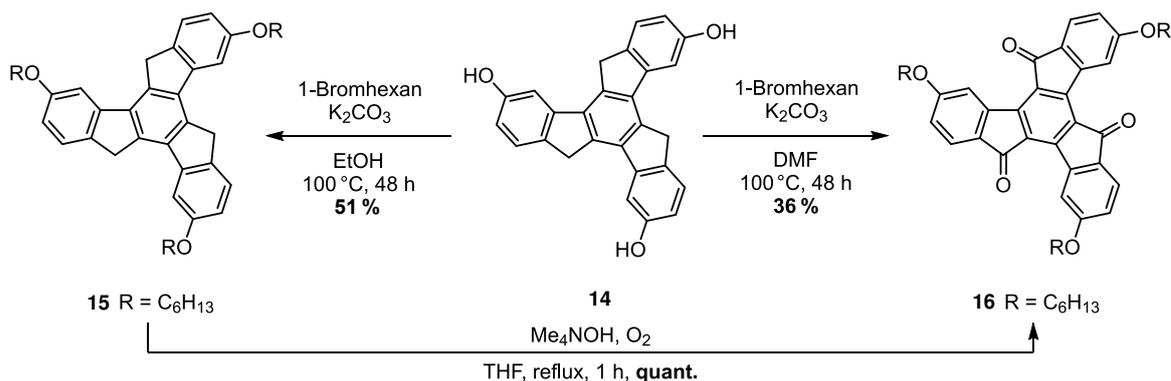
Ebenso wie für das verwandte Fluoren ist am Truxen die Oxidation der Fluorenylpositionen zu den entsprechenden Ketonen möglich. Erste Versuche zur Oxidation des Truxens mit Chromsäure fanden Ende des 19. Jahrhunderts statt, ohne dass jedoch ein sauberes Produkt isoliert werden konnte.^[5,8] Die Entwicklung neuer Methoden startete zu Beginn des 21. Jahrhunderts und orientierte sich oft am Vorgehen zur Oxidation der verwandten Fluorene. Grundlage aller Verfahren ist die Reaktion des Truxenylanions mit molekularem Sauerstoff. Der Mechanismus der Oxidation konnte für das Fluoren aufgeklärt und auf das Truxen übertragen werden (Schema 1.5). Nach einem Angriff des Fluorenylanions am Sauerstoff formiert sich die Peroxyspezies **A**, die unter Teilnahme eines Hydroxid-Ions und Abspaltung des verbliebenen H-Atoms (**B**) das Fluorenon und zwei Hydroxid-Ionen bildet.^[34]

Daher beinhalten die meisten Reaktionsbedingungen neben einer Base auch Luftsauerstoff, wenn sie nicht gar unter reiner Sauerstoffatmosphäre stattfinden. Pei und Mitarbeitende nutzten bspw. Kaliumcarbonat in polar-aprotischem *N,N*-Dimethylformamid und Luftsauerstoff um eine Eintopfreaktion eines Truxentriols zum entsprechend alkylierten Truxenon durchzuführen (Schema 1.6).^[35] Wurde die gleiche Reaktion in polar-protischem Ethanol durchgeführt, fand lediglich die Alkylierung statt, die Fluorenylposition blieb hingegen



Schema 1.5: Mechanismus der basenkatalysierten Oxidation des Fluorens mit molekularem Sauerstoff. Nach Deprotonierung des Fluorens greift das entstandene Fluorenyl-Anion ein O_2 -Molekül an und bildet die Peroxyspezies **A**. Unter Teilnahme eines Hydroxid-Ions wird die Peroxybindung gespalten (**B**), ein zusätzliches Hydroxid-Ion abgespalten und die $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung ausgebildet.^[34]

unangetastet.^[35b] Das erhaltene Tris(alkoxy)truxen ließ sich unter Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid in THF unter reinem Sauerstoff in quantitativer Ausbeute in das Truxenon überführen.^[35b] Weitere Methoden zur Oxidation umfassen ein Mono-/Multischicht-Graphen-KOH Kompositmaterial als basischen Katalysator, wodurch geringere Temperaturen möglich sind,^[34b] sowie Triton B in Pyridin.^[14] Hierbei bildeten sich zusätzlich die di- und trimeren Spezies, je nach verwendeten Reaktionsbedingungen (siehe Schema 1.4).



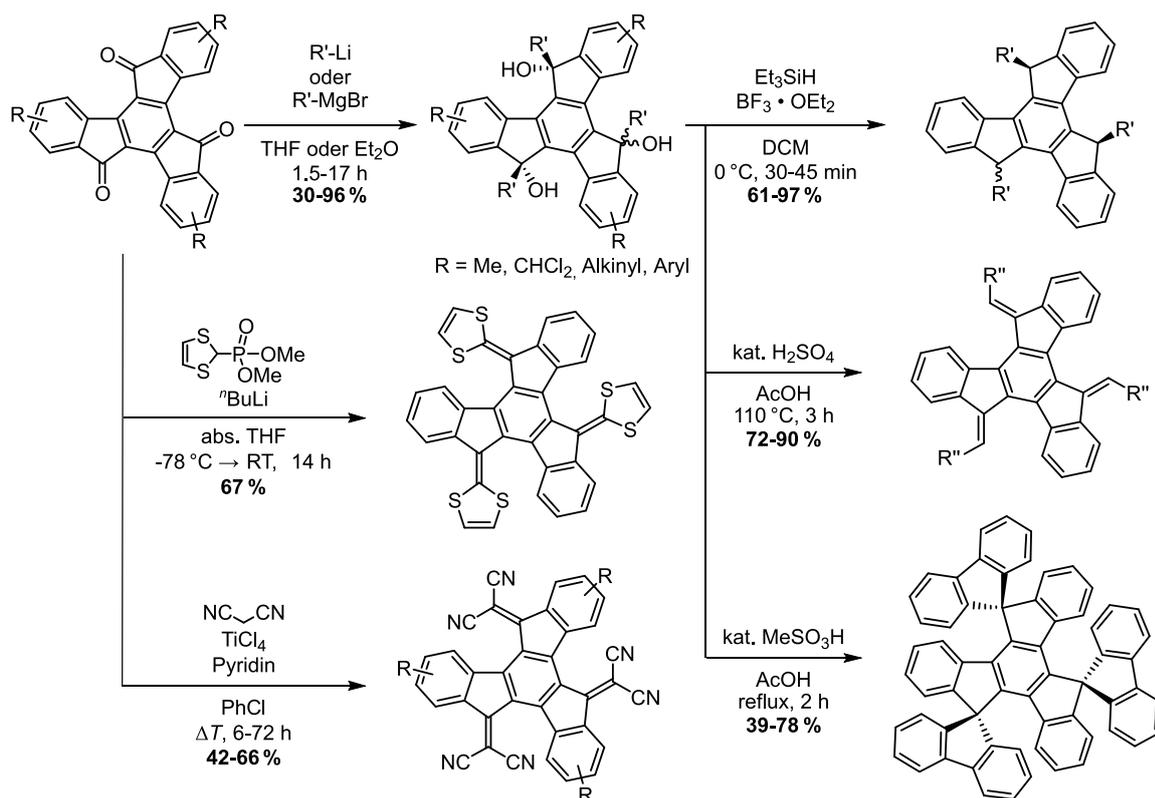
Schema 1.6: Einfluss des Lösungsmittels auf die Oxidation des Truxens am Beispiel des Truxentriols **14**. Bei Verwendung eines polar-aprotischen Lösungsmittels wie *N,N*-Dimethylformamid, so findet neben der Alkylierung auch die Oxidation zum Truxenon **16** statt. In polar-protischen Lösungsmitteln wie Ethanol hingegen konnte das nicht-oxidierte Produkt **15** der Alkylierung in 51% Ausbeute isoliert werden. Die Überführung von **15** in **16** gelingt durch basische Umsetzung unter reiner Sauerstoffatmosphäre in quantitativer Ausbeute.^[35b]

1.4 Reaktionen der Carbonylfunktion des Truxenons

Schema 1.7 zeigt einen Überblick über mögliche Reaktionen an der Carbonyl-Einheit von Truxenonen. Die meistgenutzte Reaktion ist die Addition von Kohlenstoff-Nukleophilen, überwiegend durch Verwendung von Organometallreagenzien. Unter den verwendeten Nukleophilen befinden sich unter anderem einfache Alkylgruppen wie Methylolithium aber auch komplexe Biphenyle.^[30b,36] Die entstehenden Truxentriole können auf verschiedene Weise wei-

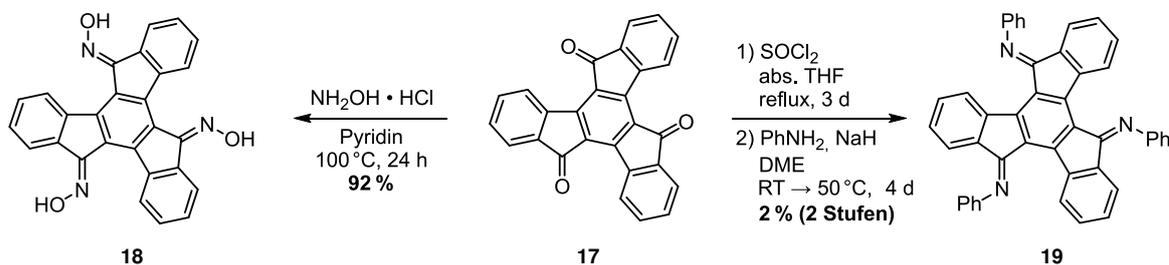
ter umgesetzt werden, entweder durch Reduktion der Hydroxylgruppen, wodurch die dreifach substituierten Truxene^[12,30b,36a] und sogar Truxenylradikale zugänglich sind,^[36d] oder durch saure Eliminierung der Hydroxylgruppen. Dies ist nur möglich, wenn α -Wasserstoffatome vorliegen und führt zur Ausbildung von Alkenen, den sogenannten Truxenenen (in Anlehnung an die Truxenone).^[3a,28,36a,c,37] Die direkte Synthese solcher Truxenene ist auch durch Wittig- oder Knoevenagel-artige Reaktionen realisierbar.^[25c,38,39] Werden *ortho*-Biphenyle an die Carbonylgruppe addiert, so lässt sich der entstehende Alkohol säurekatalysiert in das tertiäre Carbokation überführen, das mit dem Biphenyl eine elektrophile aromatische Substitution eingeht. Hierdurch ist die Synthese von verschiedenen Spiro-Verbindungen möglich, die durch die in Abschnitt 1.3 gezeigte Methode nicht zugänglich sind.^[25a,40]

Kaum berichtet wurde hingegen über die Addition von Stickstoff-Nucleophilen. So ist die Synthese des dreifachen Oxims **18** unter Verwendung von Hydroxylamin-Hydrochlorid in Pyridin in fast quantitativer Ausbeute möglich (Schema 1.8).^[41] Das *N*-Phenylimin **19** wurde hingegen nur in zwei Prozent Ausbeute gebildet, indem die Carbonylfunktion durch



Schema 1.7: Verschiedene Wege der Postfunktionalisierung der Carbonylfunktion von Truxenonen. Nach Addition von Organometallreagenzien (Mitte oben),^[30b,36] können, je nach Art des zuvor addierten Nucleophils, die Hydroxylgruppen entweder reaktiv entfernt werden (rechts oben),^[12,30b,36a] zu den Alkenen eliminiert werden (rechts Mitte),^[3a,28,36a,c,37] oder Spiro-Verbindungen hergestellt werden (rechts unten).^[25a,40] Eine direkte Synthese der Truxenene durch ist ebenso Wittig- (Zentrum)^[25c,38] oder Knoevenagel-artige Reaktionen (Mitte unten) möglich.^[39]

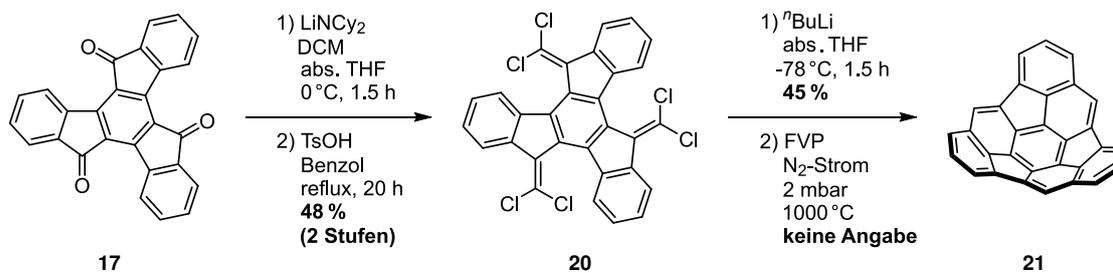
Thionylchlorid in eine Dichlormethylen-Gruppe umgewandelt und anschließend mit dem Phenylamid-Anion umgesetzt wurde.^[42] Die direkte Synthese von Truxenimininen ist, nach bestem Wissen, bislang unbekannt.



Schema 1.8: Einzig bekannte Reaktionen von Truxenonen mit Stickstoff-Nucleophilen zum Oxim **18** und zum *N*-Phenylimin **19**.^[41,42]

1.5 Truxen als Baustein für gekrümmte PAKs

Obwohl über eine Vielzahl möglicher Funktionalisierungen an Truxenen und Truxenonen berichtet wurde, dienten sie bisher selten als Ausgangspunkt für die Synthese π -erweiterter Verbindungen.^[3b-e,15] Es ist nur ein Fall bekannt, in dem das Truxenon **17** als Basis für die Synthese einer molekularen Schüssel genutzt wurde.^[3a] Nach Umsetzung von **17** in das Tris(dichlormethylen)-Derivat **20** und selektiver Entfernung dreier Chloratome, erfolgte eine Blitz-Vakuum-Pyrolyse (FVP, engl.: *flash vacuum pyrolysis*) um die molekulare Schüssel **21** zu erhalten (Schema 1.9). Eine Angabe der prozentualen Ausbeute erfolgte nicht, die erhaltenen Mengen lagen jedoch nur im einstelligen Milligramm-Bereich.^[3a]



Schema 1.9: Synthese der molekularen Schüssel **21** ausgehend von Truxenon **17** in vier Stufen.^[3a]

2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, kurz PAK, sind eine stetig wachsende Gruppe organischer Moleküle mit weitreichenden Eigenschaften. Diese machen sie bspw. als Materialien für die organische Elektronik^[43] oder als Chemosensoren^[44] für Forschung und Industrie interessant. Besonders die nicht planaren^[45,46] und mit Heteroatomen^[47,48] dotierten Vertreter sind in den letzten Jahren in den Fokus der Wissenschaft gerückt.

2.1 Klassifizierung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Bei polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen handelt es sich um Verbindungen, die aus mehreren Ringen bestehen, in denen alle Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert sind und die sich mindestens eine Bindung teilen. Zusätzlich liegt oft auch ein delokalisiertes π -Elektronensystem vor, das jedoch nicht notwendig ist. PAKs werden auch als kondensierte Ringsysteme bezeichnet und als einfachster Vertreter gilt das Naphthalen.

PAKs werden auf verschiedene Arten kategorisiert, z. B. anhand der Struktur der Moleküle (Abbildung 2.1). Sind die Ringe so kondensiert, dass alle π -Elektronen zu Clar'schen Sextetten zusammengefasst werden können,^[49] dann spricht man von vollständig benzoide PAKs. Zu dieser Klasse zählt das Triphenylen **22**. Teil der Acene ist das Anthracen **23** sowie seine höheren, linear anellierten Homologen. Als K-Region PAKs werden hingegen Verbindungen mit einzelnen Doppelbindungen bezeichnet, wie bspw. das Pyren **24**. Eng verwandt hierzu sind die Phenacene, die ebenfalls über isolierte Doppelbindungen verfügen, jedoch zusätzlich noch Bucht-Regionen aufweisen und zu denen das Chrysen **25** zählt. Mitglieder der Gruppe der Rylene bestehen aus *peri*-anellierten Naphthalenen und ihr einfachster Vertreter ist das Perylen **26**.^[50]

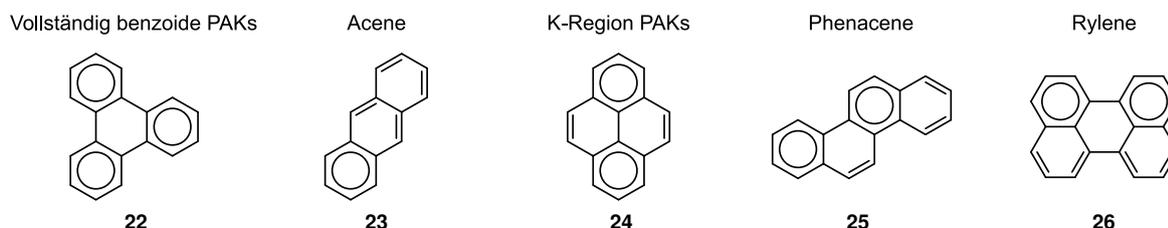


Abbildung 2.1: Unterteilung der PAKs nach Art der Ringkondensation.

Ebenso ist es denkbar, PAKs als Ausschnitte aus verschiedenen Kohlenstoffallotropen wie Graphen,^[51] Kohlenstoffnanoröhren,^[52] Fullerenen^[53] oder Kristallen des Mackay-Typs aufzufassen (Abbildung 2.2).^[54] So ist das Coronen, auch als [6]Circulen bezeichnet, als Ausschnitt aus dem Graphengitter zu begreifen (a). Der Nanogürtel stellt dagegen ein Teil einer Zick-Zack-Nanoröhre dar (b). Beide bestehen ausschließlich aus sechsgliedrigen Ringen und weisen eine nicht gekrümmte Struktur auf (siehe Abschnitt 2.2.1 zur Definition der Krümmung). Durch Einführung kleinerer Ringe entstehen positiv gekrümmte Verbindungen, wie bspw. das [5]Circulen, auch als Corannulen bezeichnet, das einen Ausschnitt des C₆₀-Fullerens wiedergibt (Abbildung 2.2 c). Im Gegensatz hierzu erhält man durch Ringe mit sieben oder acht Atomen eine negativ gekrümmte Struktur. PAKs mit ebensolchen Strukturen bilden Ausschnitte aus einem Mackay-artigen-Kristall, in dem sich das Kohlenstoffgitter auf einer dreidimensionalen Oberfläche, bspw. einer P-Fläche nach H. A. Schwarz, anordnet.^[54c] Das [8]Circulen, dessen achtgliedriger Ring die Krümmung entlang der Schwarz-Oberfläche ermöglicht, stellt einen solchen Teil eines Kristalls des Mackay-Typs dar (Abbildung 2.2 d).

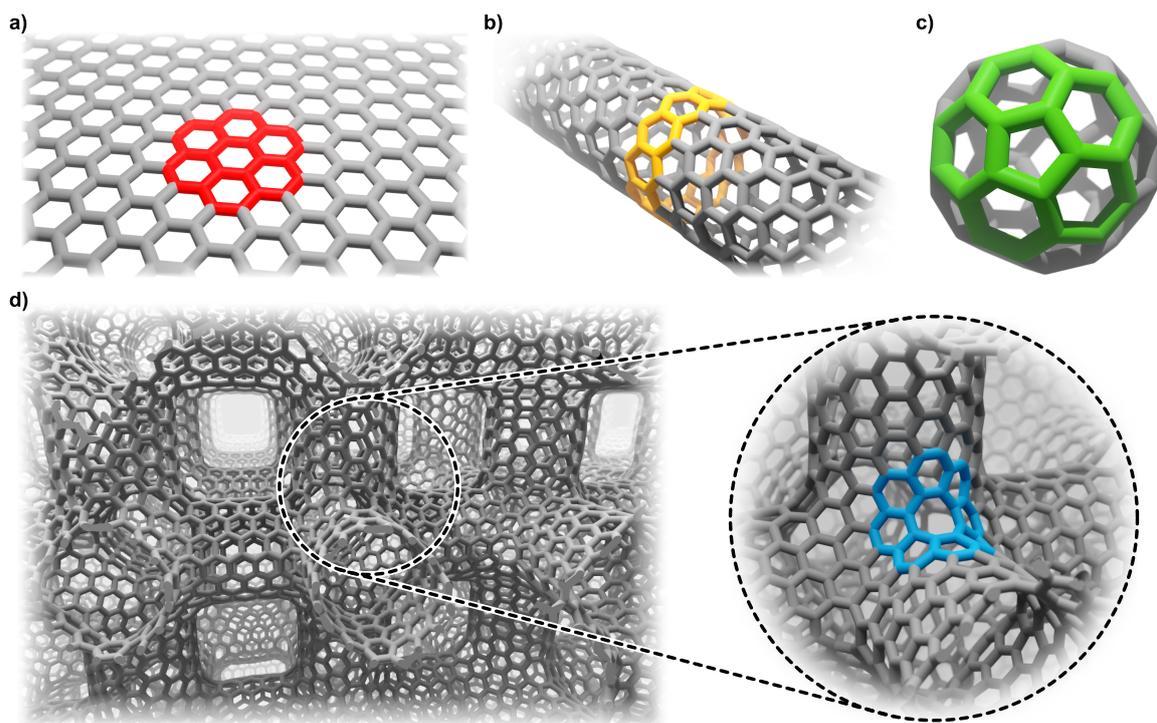


Abbildung 2.2: Beispiele für PAKs als Ausschnitte verschiedener Kohlenstoffallotrope. **a)** Das Coronen (rot) ist ein Ausschnitt aus einer Graphenschicht und **b)** das [10]Cyclacen (gelb) aus einer Zick-Zack-Kohlenstoffnanoröhre. Beide bestehen ausschließlich aus sechsgliedrigen Ringen und gehören zu den nicht gekrümmten Strukturen. **c)** Das Corannulen kann als Ausschnitt aus einem C₆₀-Fulleren aufgefasst werden und weist, durch den zentralen fünfgliedrigen Ring, eine positiv gekrümmte Struktur auf. **d)** Ausschnitt aus einem Kristall des Mackay-Typs. Einer der Knoten ist vergrößert dargestellt und das enthaltene [8]Circulen blau hervorgehoben.^[45,55]

2.1.1 Benennung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Die Benennung der PAKs erfolgt hauptsächlich nach Regeln der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC, engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*).^[56] Dabei wird die größte, eigenständig benannte Substruktur als Hauptkomponente gewählt. Diese sollte aus so vielen verbundenen Ringen wie möglich bestehen und Heterozyklen, falls vorhanden, ebenfalls mit abdecken. Die übrigen kondensierten Ringe werden alphabetisch als Präfixe, bspw. mit benzo-, naphtho-, thieno- usw. vorangestellt. Werden mehrere gleiche Ringe kondensiert, so werden die Zahlpräfixe Di-, Tri- etc. verwendet. Die Nummerierung des Gesamtsystems wie der Hauptkomponente folgt einigen Regeln (Abbildung 2.3 a): Zunächst wird das System so in einem kartesischen Koordinatensystem platziert, dass die maximale Anzahl an Ringen entlang der x -Achse ausgerichtet ist, sowie dass sich möglichst viele Ringe im I. Quadranten und möglichst wenige im III. Quadranten befinden. Dann wird das Atom, das als erstes nicht Teil einer Kondensation ist und sich im I. Quadranten befindet, als 1 bezeichnet. Dem Uhrzeigersinn folgend werden die anderen, nicht-verschmolzenen Atome nummeriert. Atome, die in mehreren Ringen enthalten sind, erhalten Buchstaben beige gestellt, bspw. 4a, 4b etc. Bindungen werden mit Minuskeln gekennzeichnet, beginnend mit a zwischen den Atomen 1 und 2 und dann im Uhrzeigersinn folgenden die übrigen Bindungen. Werden diese nach der Kondensation mit den neuen Ringen geteilt, sind die Buchstaben im Namen in eckigen Klammern angegeben (Abbildung 2.3 b). Kann die kondensierte Einheit unterschiedlich ausgerichtet werden oder besteht sie selbst aus mehreren Ringen, so werden die Atome, die an der Kondensation beteiligt sind, ebenfalls im Namen angeben (Abbildung 2.3 c).^[56]

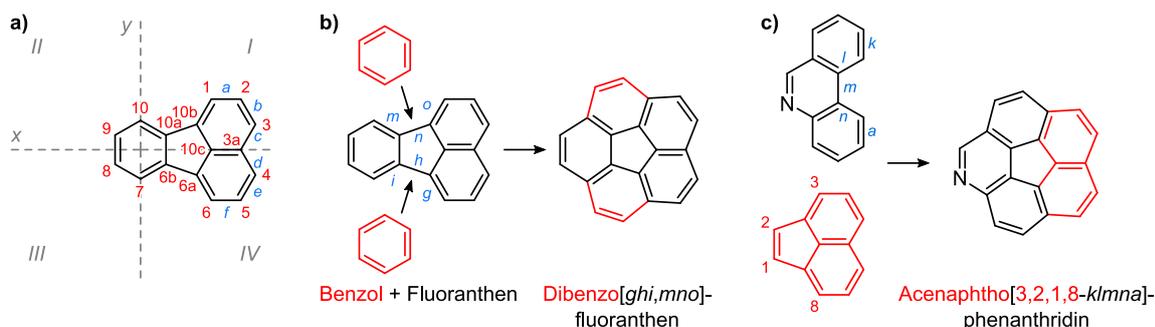


Abbildung 2.3: a) Ausrichtung eines PAK im kartesischen Koordinatensystem zur Bestimmung der korrekten Nummerierung. Atomnummern sind in rot und Bindungsindizes in blau angegeben. b) und c) Beispiele zur Benennung nach der Kondensationsnomenklatur.^[56]

Dadurch entstehen oftmals lange und komplexe Bezeichnungen. Hierfür haben sich für einige Substanzklassen Trivialnamen oder eigene Nomenklaturesysteme durchgesetzt. So werden PAKs, die aus einem zentralen, vollständig von kondensierten Benzolringen umgebenen Polygon bestehen, als $[n]$ Circulene bezeichnet. Der Index n gibt dabei sowohl die Anzahl

an umgebenden Benzolringen wie die Größe des zentralen Polygons an.^[57] Die Vorteile der individuellen Nomenklatur zeigt das Beispiel der [5]- bis [7]Circulene (Abbildung 2.4).

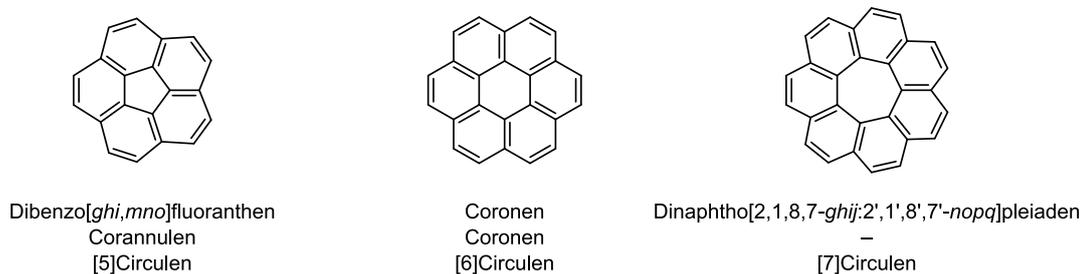


Abbildung 2.4: Gegenüberstellung der IUPAC-Namen (oben), der Trivialnamen (Mitte) und der Bezeichnungen anhand der Circulen-Nomenklatur für die Vertreter $n = 5, 6, 7$ (von links nach rechts).^[57]

Sind Heteroatome in die PAKs inkorporiert, so sollte bevorzugt das Hantzsch-Widman-Patterson-System für die Benennung verwendet werden. Außerdem haben die heterozyklischen Elemente eine höhere Priorität bei der Benennung als die reinen PAK-Untereinheiten. Alternativ möglich ist die Anwendung der Ersetzungsnomenklatur. Dabei wird der Name des reinen Kohlenwasserstoff-PAKs verwendet und die Heteroatome als „Aza“, „Oxa“ usw. mit Positionsangabe dem Namen hinzugefügt. Das Acenaphtho[3,2,1,8-klmna]phenanthridin kann daher alternativ als 1-Azadibenzo[ghi,mno]fluoranthen bezeichnet werden (Abbildung 2.3 c).^[56]

Zuordnung von Stereodeskriptoren

Neben der bekannten Benennung von Enantiomeren mit tetraedrischen Kohlenstoffatomen als chirale Zentren (Abbildung 2.5 a), bietet die Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur (CIP) auch die Möglichkeit Verbindungen, die kein chirales Zentrum aufweisen, Stereodeskriptoren zuzuordnen. Bei Biphenylen (Abbildung 2.5 b), die über eine Chiralitätsachse verfügen, werden die Substituenten nach CIP-Priorität geordnet, das Molekül entlang der Achse von der Seite der höchsten Priorität betrachtet und dann die Substituenten entlang der Reihenfolge $2 \rightarrow 3$ verbunden. Bei einer Abfolge im Uhrzeigersinn wird der Deskriptor (R_a)

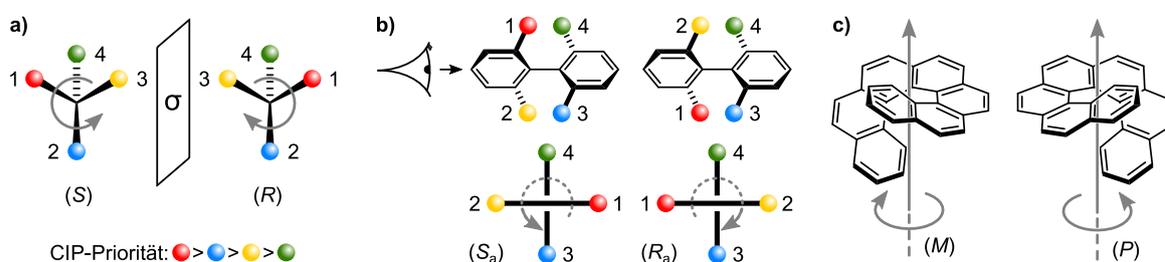


Abbildung 2.5: Beispiele für die Zuordnung von Stereodeskriptoren bei chiralen Verbindungen nach der CIP-Nomenklatur.^[58] **a)** Zentrale Chiralität, **b)** axiale Chiralität und **c)** helikale Chiralität.

verwendet, entgegen dem Uhrzeigersinn der Deskriptor (S_a). Ein Sonderfall der axialen Chiralität ist die helikale Chiralität (Abbildung 2.5 c). Windet sich die Helix mit dem Uhrzeigersinn nach oben, so liegt eine (M)-Helix vor, bei einer Windung entgegen dem Uhrzeigersinn eine (P)-Helix.^[58,59]

2.2 Gekrümmte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Gekrümmte PAKs sind bereits seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt, wurden jedoch nicht direkt als solche erkannt, da sich die Krümmung oft nur bei einer Analyse der Festkörperstrukturen offenbart.^[60] Während die ersten Synthesen noch von reiner Neugier getrieben waren oder zufällig erreicht wurden, zeigten sich schnell die veränderten Eigenschaften nicht planarer PAKs gegenüber ihren planaren Verwandten. Besonders verändern sich dabei die Löslichkeit, aufgrund der geringeren Tendenz zur intermolekularen Stapelung der π -Systeme,^[61] sowie die optoelektronischen Eigenschaften.^[62] So zeigen nicht planare PAKs oft eine kleinere Bandlücke als planare Derivate und damit einhergehend ein bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum sowie verbreiterte Signale,^[62] wobei auch Beispiele für davon abweichendem Verhalten bekannt sind.^[63] Bevor ein kurzer Überblick über das Feld nicht planarer (N)-PAKs gegeben werden kann, muss zunächst eine Definition der Krümmung erfolgen.

2.2.1 Mathematische Definition der Krümmung

Mathematisch wird eine Oberfläche durch die Gaußsche Krümmung K beschrieben, die an einem bestimmten Punkt als Produkt der Hauptkrümmungen κ_1 und κ_2 definiert ist (Gleichung (2.1) und Abbildung 2.6).^[55]

$$K = \kappa_1 \cdot \kappa_2 \quad (2.1)$$

Die Hauptkrümmungen sind entlang der Schnittlinien der Oberfläche mit den Normalebene definiert, die die stärkste bzw. schwächste Krümmung aufweisen. Als Normalebene wird jede Ebene bezeichnet, die einen Normalvektor enthält und per Definition senkrecht zur Oberfläche steht. Ist eine der Hauptkrümmungen gleich null (Abbildung 2.6 a), folgt aufgrund von Gleichung (2.1) auch $K = 0$ und die Oberfläche ist nicht gekrümmt. Weisen beide Krümmungen das gleiche Vorzeichen auf ($\kappa_{1/2} < 0$) oder ($\kappa_{1/2} > 0$, Abbildung 2.6 b), so ist $K > 0$ und es liegt eine positiv gekrümmte Oberfläche vor, wie im Fall des Corannulens. Bei sattelförmigen Strukturen hingegen haben κ_1 und κ_2 entgegengesetzte Vorzeichen, sodass $K < 0$ folgt und die Oberfläche negativ gekrümmt ist (Abbildung 2.6 c).^[55]

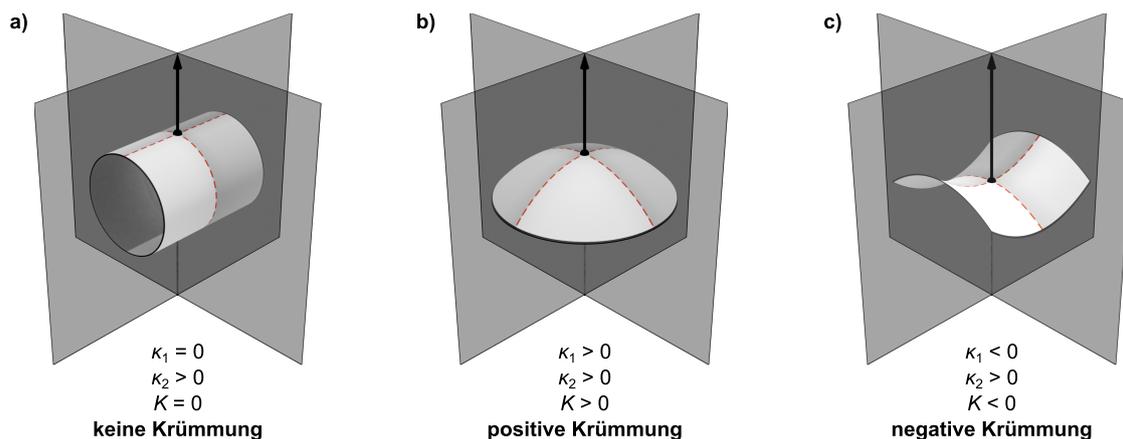


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung dreier Oberflächen mit unterschiedlicher Gaußscher Krümmung K . An einem bestimmten Punkt der Oberfläche (schwarzer Punkt) ist sie als das Produkt der Hauptkrümmungen (orange-farbene, gestrichelte Linien) κ_1 und κ_2 definiert: $K = \kappa_1 \cdot \kappa_2$. Die Hauptkrümmungen sind dabei als die größte bzw. kleinste Krümmung definiert, die entlang der Schnittlinien zwischen der Fläche und den Normalebenen (graue Ebenen) auftreten. Diese Ebenen enthalten den senkrecht zur Fläche stehenden Normalvektor (schwarzer Vektor). **a)** Ist eine der Hauptkrümmungen gleich null, so ist auch $K = 0$ und die Krümmung der Fläche wird als null bezeichnet. **b)** Haben beide Hauptkrümmungen das gleiche Vorzeichen, so folgt $K > 0$ und es liegt eine positive Krümmung vor. **c)** Bei entgegengesetzten Vorzeichen ist die Fläche negativ gekrümmt, da $K < 0$ gilt.^[55] Modifiziert übernommen mit Genehmigung von M. Rickhaus, M. Mayor, M. Juriček, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1643–1660.

Die häufigste geometrische Form, die von negativ gekrümmten PAKs eingenommen wird, ist die eines Sattels (Abbildung 2.7 a). Dessen Fläche ist durch Gleichung (2.2) definiert:^[64]

$$f(x, y) = x^2 - y^2 \quad (2.2)$$

Die Krümmung der Fläche folgt der Form einer Parabel. Bisher kaum berichtet wurde über Strukturen in der Form eines sogenannten Affensattels (Abbildung 2.7 b). Dessen Oberfläche weist eine dreizählige Symmetrie auf und folgt Gleichung (2.3):^[64]

$$f(x, y) = x^3 - 3xy^2 \quad (2.3)$$

Die Flächenkrümmung wird dabei von Hyperbeln bestimmt.

2.2.2 Beispiele für gekrümmte und chirale polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Prinzipiell gibt es mehrere Möglichkeiten gekrümmte PAKs zu synthetisieren. Eine Strategie ist die sterische Abstoßung zwischen *bay*-, *cove*- oder *fjord*-Regionen (Abbildung 2.8 a).^[62] Durch die räumliche Nähe der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome stoßen sich diese ab und verzerren die Geometrie des Moleküls.^[65] Ein Beispiel für solche Verbindungen ist das Hexa-*cata*-hexabenzocoronon **27** (Abbildung 2.8 b, c),^[66] dessen Phenyleinheiten in den *cove*-

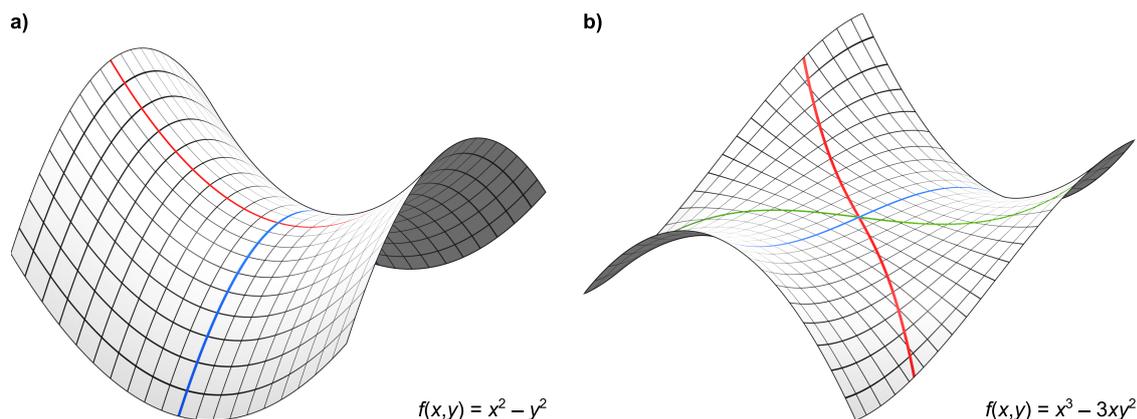


Abbildung 2.7: Vergleich zwischen **a)** einem Sattel und **b)** einem Affensattel mit den mathematischen Funktionen $f(x,y) = x^2 - y^2$ (Sattel) und $f(x,y) = x^3 - 3xy^2$ (Affensattel). Die auf die Oberflächen projizierten Parabeln (rot und blau) bzw. Hyperbeln (rot, blau und grün) verdeutlichen die Krümmung.

Regionen durch die Abstoßung der Atome um 42° gegeneinander verdreht sind. Hierdurch nimmt **27** die Form eines Affensattels ein. Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Messungen des Hexamethoxy-geschützten Derivates zeigten keine Signalverbreiterung zwischen -30°C und 130°C , woraus Martínez-Abadía *et al.* schlossen, dass die Konformation stabil ist und keine Inversion stattfindet. Weitere Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.^[66c]

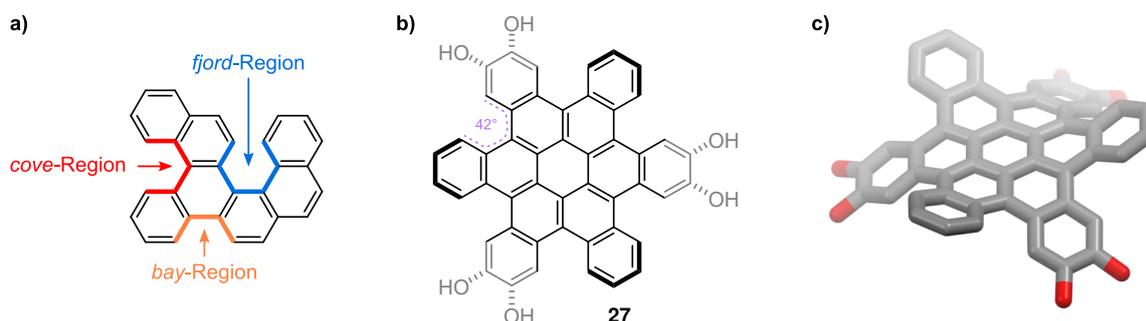


Abbildung 2.8: **a)** Kantenbezeichnungen von PAKs.^[62] **b)** Strukturformel und **c)** Einkristallstruktur des Hexacata-hexabenzocoronens **27** (CCDC: 1885013).^[66c] Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die meisten der Verbindungen, deren gekrümmte Struktur aus der Abstoßung resultiert, ist jedoch gemein, dass sie ausschließlich aus benzoiden Ringen aufgebaut sind. Damit stellen sie Substrukturen des Graphens dar, jedoch keine Ausschnitte anderer Kohlenstoffallotrope.

Eine zweite Möglichkeit ist, wie bereits kurz auf Seite 12 angerissen, die Einführung unterschiedlich großer Ringe.^[55,67] Am deutlichsten wird dieser Effekt wenn die Reihe der $[n]$ Circulene betrachtet wird (Abbildung 2.9).^[68] Da das unsubstituierte $[8]$ Circulen bislang nicht zugänglich ist,^[69] wurde die Kristallstruktur des arylsubstituierten Derivates betrachtet, das die Gruppe um Wu synthetisierte.^[75a] Das $[5]$ Circulen, oder Corannulen, besitzt einen fünfgliedrigen Ring, dessen Innenwinkel $< 120^\circ$ betragen. Hierdurch werden die umgebenden Benzolringe verzerrt und die resultierende Spannung biegt das Molekül zu

einer schüsselartigen Geometrie mit positiver Krümmung, wie sie bspw. in Fullerenen oder in Endkappen von Kohlenstoffnanoröhren auftritt.^[55] Das [6]Circulen, oder Coronen, ist hingegen planar, da alle Winkel 120° betragen und daher keine Spannung auftritt. Bei den größeren [7]- und [8]Circulenen wird wieder eine Spannung erzeugt, bedingt durch die Winkel größer 120° , der die Moleküle durch Einnahme einer sattelartigen Struktur ausweichen.^[55] Computerchemische Berechnungen zeigen, dass diese Krümmung bis zum [15]Circulen weiter zunimmt, bevor die höheren Homologen von der Sattelstruktur abweichen und eine helikale Geometrie einnehmen, um der erhöhten Ringspannung auszuweichen.^[70] Die Überwindung dieser Spannung stellt auch die synthetische Hürde bei der Herstellung solcher Systeme dar.^[55,67,71]

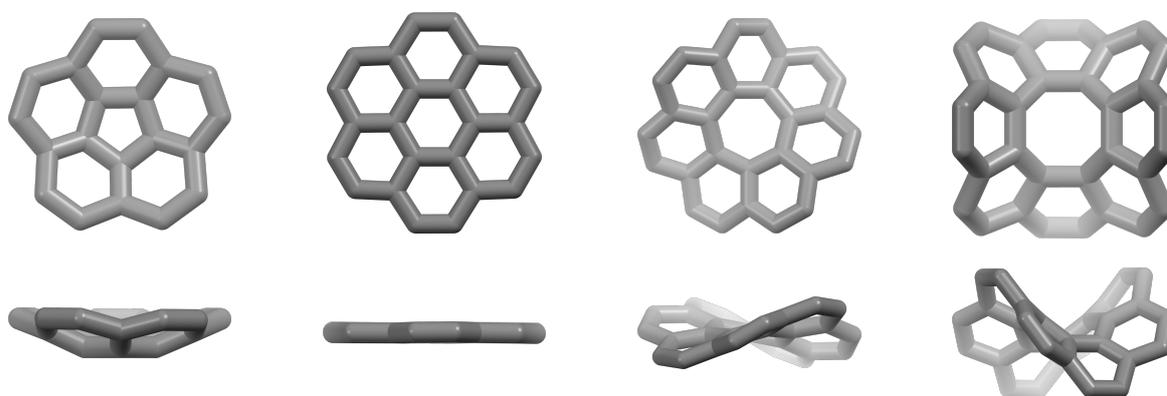


Abbildung 2.9: Visualisierung der unterschiedlichen Krümmung der [5]- bis [8]Circulene (von links nach rechts) anhand ihrer Kristallstrukturen. Bislang konnten nur substituierte Derivate des [8]Circulens synthetisiert werden. Diese Substituenten sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt, ebenso wie die Wasserstoffatome aller Strukturen.^[68,75a] CCDC-Nummern: 1129824, 1129883, 1122356, 938414.

Lässt man heterozyklische Derivate außer Acht,^[72] so konnten bislang nur die reinen [5]- bis [7]Circulene^[68d,73,74] sowie erweiterte Derivate der [4]- und [8]Circulene synthetisiert werden.^[75–77] Der größte Teil der bekannten positiv gekrümmten PAKs beinhaltet dabei Derivate des Corannulens oder des Sumanens. Negativ gekrümmte PAKs können in zwei Kategorien eingeteilt werden, je nachdem ob sie auf [7]- oder [8]Circulen basieren. Ein herausragendes Beispiel für PAKs mit siebengliedrigen Ringen ist der aromatische Sattel **28** von der Gruppe um Miao (Abbildung 2.10).^[78e] Er besitzt eine Satteltiefe von 5.2 \AA bei einer maximalen Ausdehnung von 15.8 \AA . Auch das Nanographen **29** von Itami und Mitarbeitenden weist eine stark negativ verzerrte Struktur auf.^[78c] Ein ebenfalls sattelförmiges und zusätzlich chirales Beispiel ist **30**. Für weitere Beispiele für PAKs mit siebengliedrigen Ringen sei auf die Literatur^[77,78] und verschiedene Übersichtsartikel verwiesen.^[45,55,71]

Um gespannte Systeme zu synthetisieren, kommen verschiedene Methoden zur Anwendung. Im Falle der PAKs mit siebengliedrigen Ringen wurden die Zyklen bereits früh in der Synthese in das Molekül eingebaut und mit verschiedenen, nicht anellierten Aromaten substituiert.

Im letzten Schritt erfolgte dann der Aufbau der fertigen PAKs über oxidative^[77,78e-i] oder fotochemische^[78a,b] Zyklodehydrierungen. Eine Ausnahme bildet hier **29**, in dessen Synthese eine oxidative Zyklodehydrierung die Cycloheptenylringe erst im letzten Schritt erzeugt.^[78c,d]

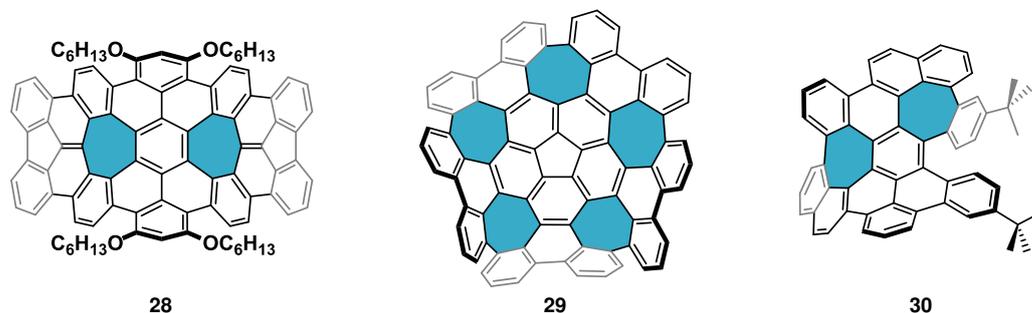
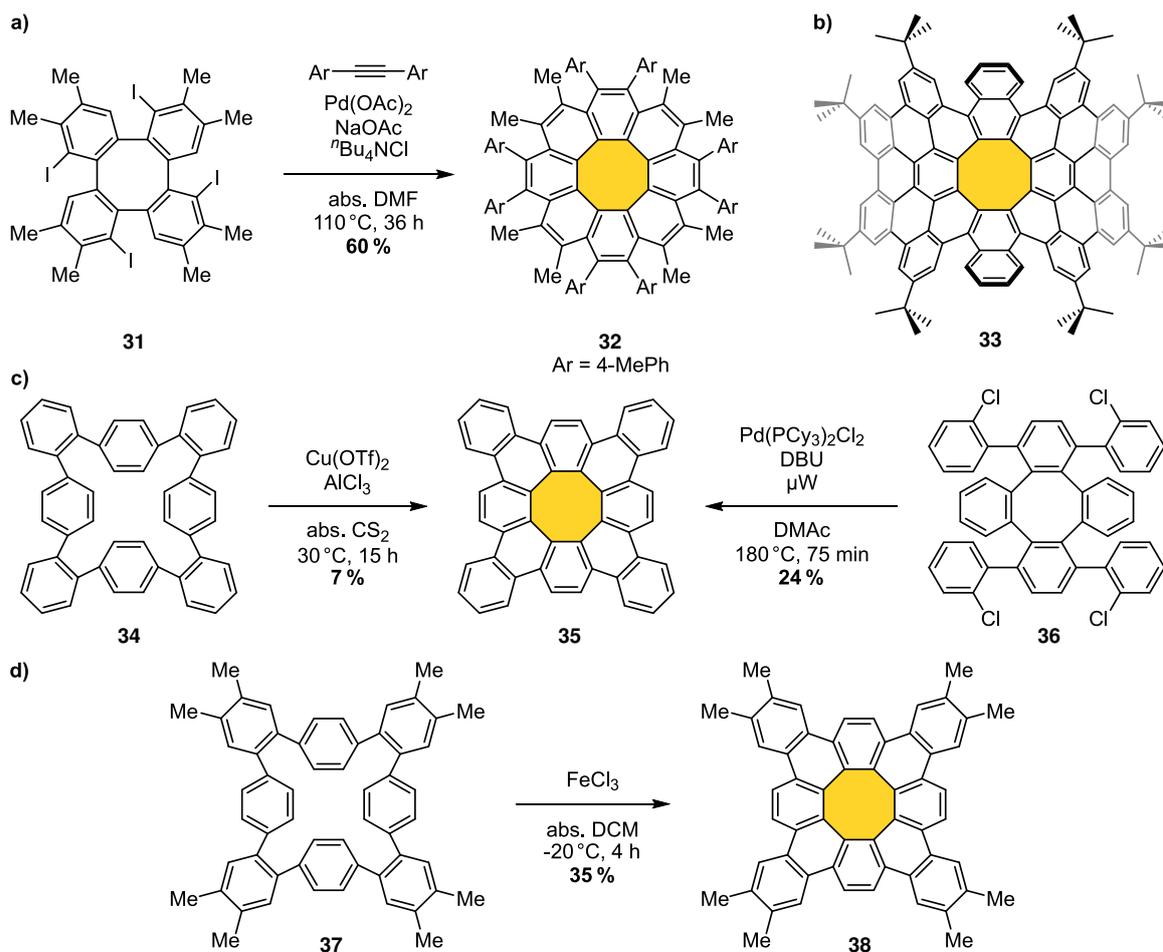


Abbildung 2.10: Beispiel für negativ gekrümmte PAKs mit inkorporierten siebengliedrigen Ringen.^[78c,e,79]

Erst 30 Jahre nach der erfolgreichen Synthese des [7]Circulens^[68d] gelang es, von heterozyklischen Derivaten abgesehen,^[80,81] erstmals ein Derivat des [8]Circulens zu erhalten. Vorherige Versuche, dieses über eine Fotozyklisierung zu synthetisieren, schlugen fehl.^[69] Feng *et al.* nutzten stattdessen das Tetrabenzocyclooctatetraen **31** und Diphenylacetylen-Derivate in einer Palladium-katalysierten Anellierung um PAK **32** zugänglich zu machen (Schema 2.1 a). Dieser erwies sich jedoch als instabil und war unter anaeroben Bedingungen nur einige Tage haltbar.^[75a] Der Grund für diese Instabilität ist, dass vier der Doppelbindungen nicht in Clar-Sextetten zusammengefasst werden können und daher anfällig gegenüber Oxidationen sind.^[75d] Ein stabileres Derivat stellt das vollständig benzoide Tetrabenzo[8]circulen **35** dar (Schema 2.1 c), das sowohl Sakamoto und Suzuki wie auch Miller *et al.* in einem Abstand von drei Monaten synthetisierten.^[75b,c] Sakamoto baute den Cyclooctatetraenring durch oxidative Zyklodehydrierung des Octaphenylens **34** auf, um **35** in 7 % Ausbeute zu erhalten. Durch Verwendung von Eisen(III)-chlorid in Dichlormethan ist das Octamethylderivat in 35 % Ausbeute zugänglich (Schema 2.1 d).^[75b] Miller *et al.* nutzten hingegen einen mikrowellenassistierten, palladiumkatalysierten Ringschluss des PAK **36** (Schema 2.1 c).^[75c] Seither wurde über eine ganze Reihe weiterer PAKs mit Cyclooctatetraenringen berichtet, darunter auch der sattelförmige PAK **33** der Gruppe um Miao, der aus 80 Kohlenstoffatomen aufgebaut ist.^[75f] Eine größere Übersicht über PAKs mit achtegliedrigen Ringen und deren Synthese findet der interessierte Leser in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel.^[67]

Fast allen der oben genannten Verbindungen ist jedoch gemein, dass sie achiral sind bzw. ihre strukturelle Dynamik so schnell ist, dass die Enantiomere nicht isolierbar sind. Darunter fallen alle Verbindungen deren Inversions- bzw. Racemisierungsbarrieren weniger als ca. 80 kJ mol^{-1} beträgt.^[46,55] Zwar existiert eine große Zahl chiraler PAKs, diese gehören jedoch hauptsächlich zur Gruppe der (Super)Helicene^[82] oder zu den (Super)Twistacenen.^[83]



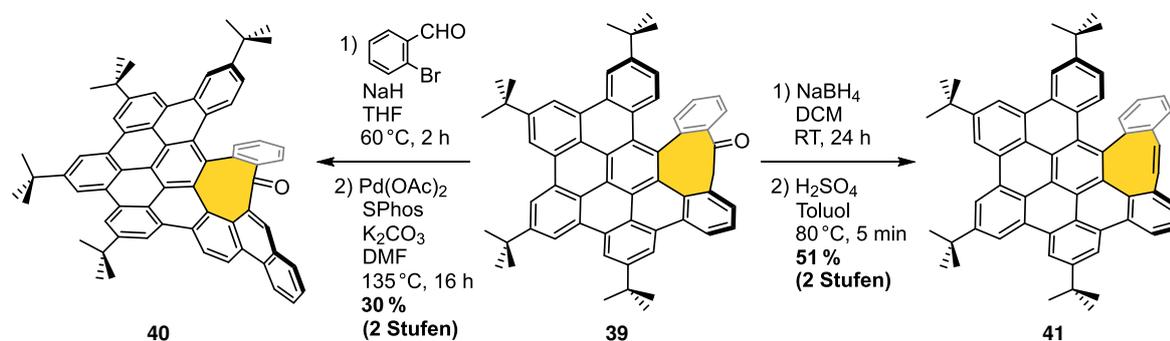
Schema 2.1: a) Synthese des [8]Circulens **32**.^[75a] b) Beispiel für einen Sattel mit Cyclooctatetraenring, über den die Gruppe um Miao berichtete.^[75f] c, d) Verschiedene Syntheserouten zu Tetrabenzocirculenen.^[75b,c]

Chirale sattelförmige Moleküle sind rar gesät. Zu den wenigen bekannten Beispielen zählt **30** (Abbildung 2.10) von der Gruppe um Narita^[79] oder eine Reihe PAKs mit achthgliedrigen Ringen von Campaña und Mitarbeitenden.^[84] Über beide wurde jedoch erst in den letzten Jahren berichtet. Das System **30** erhielt die Gruppe um Narita durch oxidative Zyklodehydrierung, während der es zu einer Arylverschiebung kam und so die beiden siebengliedrigen Ringe gebildet wurden. **30** zeigt eine ausgeprägte Sattelstruktur mit einer Tiefe von 3.36 Å bei einer Weite von 9.79 Å. Die Racemisierungsbarriere konnte zu 106 kJ mol⁻¹ bestimmt werden, indem enantiomerenreine Proben bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und zu verschiedenen Zeitpunkten das Enantiomerenverhältnis über chirale HPLC ermittelt wurde. Auch Untersuchungen zum Circular dichroismus von **30** fanden statt, die Extinktionskoeffizienten ($\Delta\epsilon$) im Bereich von 100–300 M⁻¹ cm⁻¹ aufzeigten.^[79]

Campaña und Mitarbeitende berichteten 2021 über die Reihe chiraler PAKs mit Cyclooctatetraenringen (Schema 2.2). Die Einführung des achthgliedrigen Ringes gelang den Autoren über eine Diels-Alder-Reaktion zwischen einem Dibenzocyclooctin und einem Tetraphenyl-

cyclopentadienon. Nach Umwandlung einer geschützten Hydroxygruppe in ein Keton führte eine Erweiterung des π -Systems durch oxidative Zyklodehydrierung zu **39**. Dieses konnte entweder in das größere System **40** in zwei Stufen oder in den PAK **41** überführt werden. Enantiomerenreine Proben von **39** und **40** zeigten sich bei 200 °C für fünf Stunden in Hexadecan als racemisierungsstabil. Dies deutet auf eine Barriere von wenigstens 160 kJ mol⁻¹ hin. Interessanterweise zeigte das größere Derivat **40** eine wesentlich geringere Barriere von $\Delta G^\ddagger = 104 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf. Die Cotton-Effekte der Verbindungen sind mit g_{abs} -Werten im unteren Bereich von 10⁻³ moderat und die Carbonylderivate **39** und **40** wiesen außerdem eine circular polarisierte Emission auf.^[84]

Noch weniger bekannt sind hingegen negativ gekrümmte, *N*-heteropolyzyklische Kohlenwasserstoffe (*N*-PAK).



Schema 2.2: Synthese der chiralen PAKs **39**, **41** und **40** durch Campaña und Mitarbeitende.^[84]

2.2.3 Nicht planare *N*-heteropolyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Einführung von Heteroatomen kann einen großen Einfluss auf Eigenschaften wie bspw. Absorption und Emission sowie Redoxaktivität aromatischer Verbindungen haben.^[85] Auch eine Beeinflussung der Stabilität radikalischer und ionischer Spezies ist möglich.^[86] Daher stehen seit einiger Zeit auch nicht planare, Stickstoff-inkorporierte PAKs im Fokus der Forschung. Es gelang bereits einige positiv gekrümmte *N*-PAKs zu synthetisieren, wie bspw. die Gruppe der Azacorannulene (**42**, Abbildung 2.11 a).^[87] Von diesen existieren jedoch keine isosteren CH-Analoga, da ein Austausch eines pyrrolischen Stickstoffes mit einer CH-Gruppe zu einer nicht-aromatischen oder einer ionischen Spezies führen würde.^[87a] Ein direkter Vergleich der Eigenschaften, und damit der Analyse des Einflusses des Stickstoffes, ist nur bei *N*-PAKs mit pyridinischen Stickstoffatomen möglich. Corannulene mit solchen Stickstoffatomen, wie **43**, erwiesen sich jedoch aufgrund der Ringspannung als instabil gegenüber Hydrolyse. Die C=N-Bindung ist dabei die Achillessehne des Moleküls.^[88] Besser erforscht ist das Azasumanen **44** und seine Derivate.^[89] Zwar sind auch diese instabil

gegenüber saurer Hydrolyse, jedoch weniger stark als das Corannulen.^[89c] Vergleiche zwischen **44** und dem Sumanen selbst zeigten Einflüsse der Heteroatome auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften. So vergrößerte sich die Schüsseltiefe der Moleküle von 1.11 Å für das Sumanen^[90] auf 1.29 Å für **44** und die experimentelle Inversionsbarriere für ein Umklappen der Moleküle von 85 auf 160 kJ mol⁻¹.^[89c,91] Die Stickstoffatome verkleinerten außerdem die optische Bandlücke von 3.48 eV auf 3.28 eV für **44** und führten zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden. Außerdem ist das Azasumanen, im Gegensatz zum Sumanen selbst, chiral, sodass auch CD-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden konnten.^[89] Für einen Überblick über weitere, positiv gekrümmte *N*-PAKs sei auf einen Übersichtsartikel verwiesen.^[92]

Negativ gekrümmte *N*-PAKs sind hingegen kaum bekannt. Erst 2018 berichtete die Gruppe um Uno über ein erweitertes Azacoronene **46** mit sattelförmiger Struktur, das zehn Pyrrol-Einheiten und zwei Cycloheptylringe enthielt (Abbildung 2.11 b).^[93] Durch diese Krümmung bildete **46** zwei Enantiomere deren Umwandlungsbarriere mittels DFT-

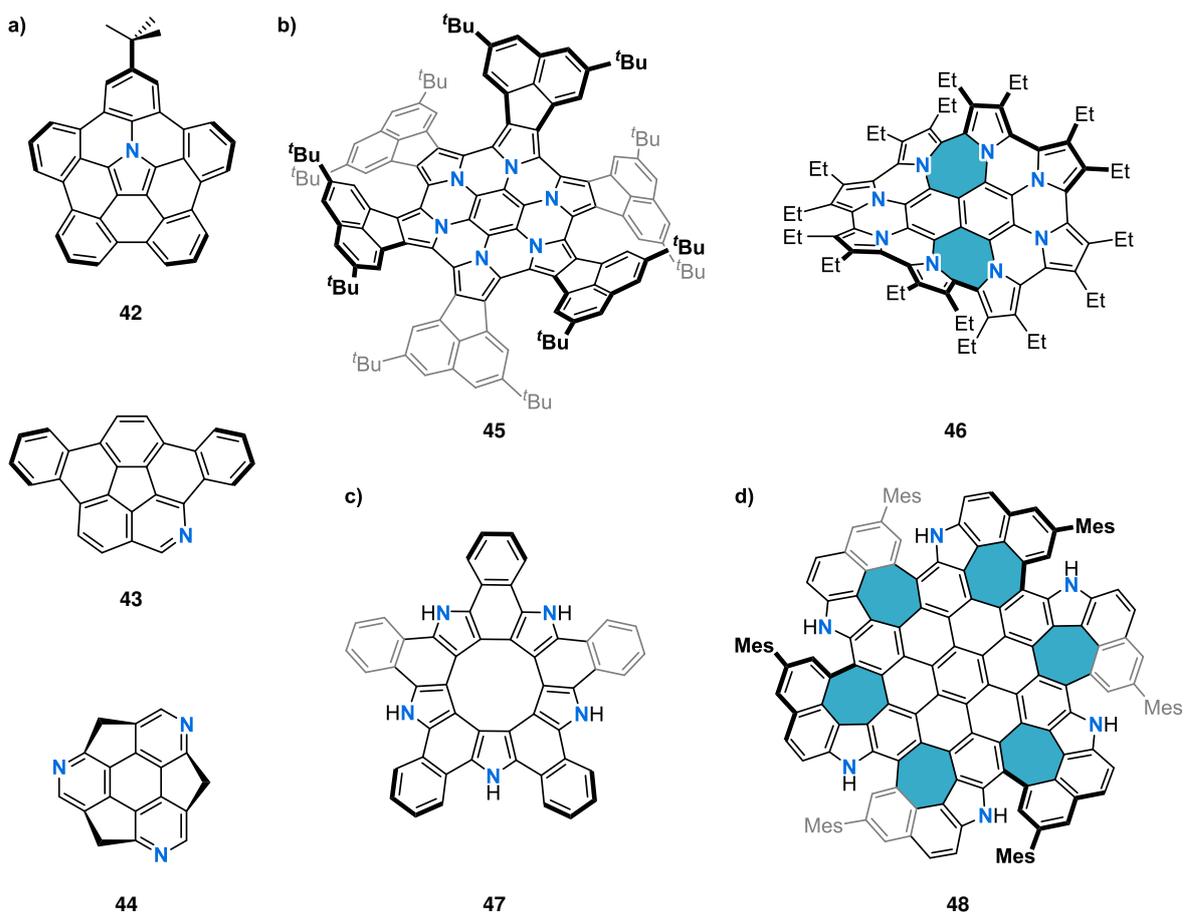
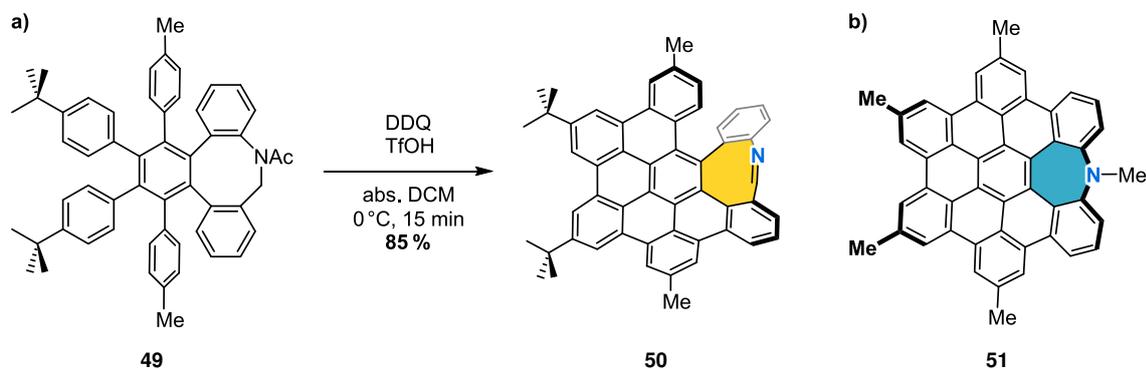


Abbildung 2.11: a) Ausgewählte Beispiele positiv gekrümmter *N*-PAKs.^[87a,88,89c] b) Negativ gekrümmte, erweiterte Azacoronene, synthetisiert von der Gruppe um Uno.^[93,94] c) Pentaaza[10]circulene mit sattelförmiger Geometrie^[95] und d) gigantischer, negativ verzerrter *N*-PAK mit über 100 Atomen.^[96]

Rechnungen zu 24.7 kJ mol^{-1} bestimmt wurde. Diese niedrige Barriere verhinderte eine spektroskopische Beobachtung der Umwandlung beider Enantiomere. Die gleiche Gruppe synthetisierte 2021 ein weiteres Azacoron **45**. Diesmal mit der Struktur eines Affensattels, die durch die Abstoßung der *tert*-Butylgruppen induziert wurde.^[94] Im Unterschied zu **46** ist **45** achiral.

Erst kürzlich konnte das Pentaaza[10]circulenderivat **47** erhalten werden (Abbildung 2.11 c). Es weist eine C_2 -symmetrische, chirale und sattelförmige Struktur auf, ähnlich dem [7]Circulen. Die strukturelle Dynamik wurde mittels DFT-Rechnungen untersucht. Es zeigte sich, dass die Enantiomere über einen C_S -symmetrischen Übergangszustand ineinander umwandeln können, wobei die Barriere lediglich 12.6 kJ mol^{-1} beträgt.^[95] Ebenfalls erst 2022 berichteten Tan und Mitarbeitende über den großen, negativ gekrümmten *N*-PAK **48** mit über 100 Atomen. Dieser war aus einem per-chlorierten Hexa-*peri*-hexabenzocoron in zwei Schritten durch eine kaskadierende Fotozyklisierung zugänglich. Aufgrund der Repulsion der Naphthaleneinheiten und der enthaltenen siebengliedrigen Ringe nimmt **48** die Struktur eines Affensattels ein.^[96] Untersuchungen zur strukturellen Dynamik liegen nicht vor.

Da all diese *N*-PAK lediglich über Pyrrol-Einheiten verfügen, existieren keine isosteren CH-Derivate. Des Weiteren zeigten die chiralen Vertreter nur geringe Inversionsbarrieren. Im Unterschied hierzu konnten An *et al.* den *N*-PAK **50** synthetisieren, der das Azocin-Derivat des PAK **41** darstellt (Schema 2.3 a).^[84,97] Die Synthese von **50** erfolgte auf einem vergleichbaren Weg wie die des CH-Derivates, indem ein Dihydrodibenzoazocinarin in einer Diels-Alder-Reaktion mit einem Tetraarylcyclopentadienon umgesetzt und anschließend mit DDQ und Trifluormethansulfonsäure oxidativ zyklodehydriert wurde. Ebenso wie sein CH-Kongener ist auch **50** chiral und es wurde nach einer Stunde bei 150°C kein Zeichen einer Racemisierung beobachtet. Stattdessen zersetzt sich **50** teilweise. Da bislang keine Kristallstruktur des CH-Derivates bekannt ist, wird für einen Vergleich der Strukturparameter die DFT-optimierte Struktur von Campaña und Mitarbeitende verwendet.^[84] Dabei zeigt sich, dass der achtgliedrige Ring in **50** mit 89.9° im Vergleich zu 90.4° in **41** beinahe identisch



Schema 2.3: Beispiele für negativ gekrümmte *N*-PAKs wie a) **50** mit inkorporierter Azocingruppe oder b) Azepingruppe (**51**).^[97] Das isostere CH-Derivat **41** von **50** ist in Schema 2.2 gezeigt.

gekrümmt ist. Auch die UV-Vis-Absorptionsspektren beider Verbindungen unterschieden sich kaum. Die Absorptionsmaxima betragen 344 nm und 345 nm mit Extinktionen von 6.1 bzw. $8.8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Eine stärkere Beeinflussung erfahren die Emissionseigenschaften. So weisen beide Derivate Emissionsmaxima bei 460 nm auf, jedoch unterscheiden sich die Quantenausbeuten. Die Emission des N-PAK ist mit $\Phi_F = 0.7\%$ nur ein Drittel so intensiv wie die von **41** mit $\Phi_F = 2.0\%$. Der Effekt des isosteren Austausches ist in diesem Fall also, von der Fluoreszenzlöschung abgesehen, vernachlässigbar. Die gleichen Autoren synthetisierten auch den Azepin-PAK **51** (Schema 2.3 b), der ebenfalls eine sattelförmige Geometrie mit einer Inversionsbarriere von 102 kJ mol^{-1} einnimmt. Aufgrund der enthaltenen Spiegelebene formt **51** jedoch keine Enantiomere.^[97] Im CH-Kongener von **51**, das eine nur geringfügig kleinere Inversionsbarriere (94 kJ mol^{-1}) hat, ist die N-Me-Gruppe gegen eine CH₂-Gruppe ersetzt und damit sind beide Verbindungen nicht isoster zueinander.^[98,99]

2.3 Quantenchemische Analysemethoden der Aromatizität

Seit der ursprünglichen Einführung der Aromatizität durch Kekulé^[100] und der $4n+2$ -Regel von Hückel^[101] wurden viele Methoden zur besseren Definition und Analyse aromatischer Verbindungen entwickelt. Pauling und London zeigten, dass durch ein externes Magnetfeld ein diatropischer Ringstrom der π -Elektronen des Benzols induziert wird und das dieser der „Linken-Hand-Regel“ folgt (Abbildung 2.12 a).^[102,221a] Das so erzeugte lokale Magnetfeld ist innerhalb des Ringes dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt, wodurch die magnetische Gesamtfeldstärke im Inneren des Ringes ab- und außerhalb zunimmt (Abbildung 2.12 b). Bei antiaromatischen Verbindungen liegt ein umgekehrter Effekt vor. Das externe Magnetfeld induziert einen paratropischen Ringstrom, dessen Magnetfeld im inneren des Ringes parallel zum äußeren Feld ist. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität einer Probe erlaubt daher auch Rückschlüsse auf deren Aromatizitätscharakter.^[103] Pople nutzte diese Erkenntnisse und fand eine Erklärung für die Tieffeldverschiebung der Signale arylischer Protonen in NMR-Messungen.^[104,105] Würde sich ein Proton im inneren des Ringes befinden, so ist es stärker abgeschirmt und eine Hochfeldverschiebung ist zu erwarten. Größere aromatische Systeme, wie z.B. das [18]Annulen, ein 18π -Elektronensystem, erlauben eine experimentelle Beobachtung dieser Effekte (Abbildung 2.12 c). So resonieren die nach außen zeigenden Protonen des [18]Annulens bei $\delta = 9.2 \text{ ppm}$, während die inneren Protonen stark hochfeldverschoben bei $\delta = -2.8 \text{ ppm}$ auftreten.^[106] Eine zweifache Reduktion des [18]Annulens führt zu einem antiaromatischen 20π -Elektronensystem. Aufgrund dessen paratropischen Ringstroms finden sich die Signale der äußeren Protonen bei einer chemischen Verschiebung von -1.1 ppm und die der inneren Protonen bei $\delta = 29.5 \text{ ppm}$.^[107]

Die dia- bzw. paratropischen Ringströme machten sich Schleyer und Mitarbeitende zunutze. Sie entwickelten die Methode der kernunabhängigen chemischen Verschiebung

(engl.: *Nucleus Independent Chemical Shifts*), kurz NICS.^[108] Diese berechnet die absolute magnetische Abschirmung im geometrischen, nicht massengemittelten Zentrum des Ringes mit quantenchemischen Methoden. Um der Konvention der NMR-Signale zu entsprechen, werden die Vorzeichen der berechneten Werte umgedreht, sodass negative NICS-Werte Aromatizität indizieren und positive Antiaromatizität, wie die Beispiele des Benzols und des hypothetischen, planaren Cyclooctatetraens zeigen (Abbildung 2.12 d).^[108] Da auch σ -Elektronen die magnetische Abschirmung beeinflussen, wurden später die NICS(1)-Werte eingeführt, wobei die Abschirmung 1 Å ober- bzw. unterhalb der Ringebene berechnet wird. Hierdurch können die Effekte der σ -Elektronen vernachlässigt und hauptsächlich die π -Elektronen betrachtet werden.^[109] Liegen nicht planare Systeme vor, bei denen sich die NICS(1)-Werte ober- und unterhalb der Ringebene unterscheiden, so wird der Mittelwert beider Werte angegeben (NICS(1)_{av}).^[110]

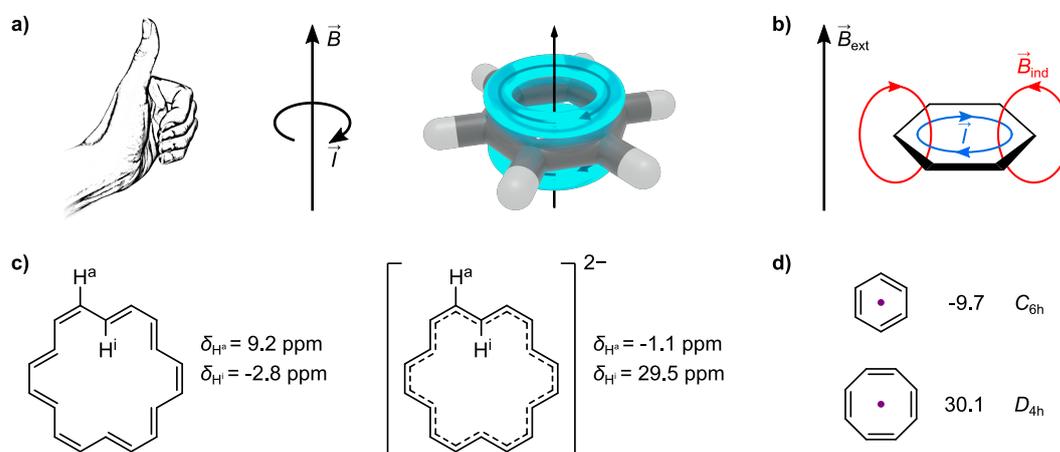


Abbildung 2.12: **a)** Linke-Hand-Regel für die Induktion eines diatropischen Ringstroms und Visualisierung des induzierten Ringstroms der π -Elektronen am Beispiel des Benzols. **b)** Abschirmungseffekte am Beispiel des Benzols. Durch den induzierten Ringstrom wird ein lokales Magnetfeld ausgebildet, das innerhalb des Ringes dem globalen Feld entgegengesetzt ist. **c)** Chemische Verschiebungen der inneren und äußeren Protonen des aromatischen [18]Annulens (THF[d_8], -40°C) und seines antiaromatischen Dianions (THF[d_8], -60°C).^[106,107] **d)** NICS(0)-Werte des Benzols und des planaren Cyclooctatetraens in den angegebenen Punktgruppen (B3LYP/6-31+G*).^[108] Der Standort des geometrischen Mittelpunktes ist mit einem violetten Punkt gekennzeichnet.

Eine Berechnung der NICS-Werte erlaubt nur eine lokale Betrachtung der einzelnen Ringe eines PAK. Daher gibt es eine Reihe weiterer Methoden, die die Visualisierung der induzierten Ringströme erlauben. Von besonderem Interesse ist hierbei die Methode der Anisotropie der Stromdichte (ACID, engl.: *Anisotropy of the Current-Induced Density*), entwickelt von Herges und Geuenich.^[111] Hierbei wird die Elektronendichte der besetzten (π)-Orbitale als Isooberfläche und die Richtung des induzierten Stromes durch Vektorpfeile dargestellt, wodurch nicht nur die Analyse der (Anti)aromatizität des Gesamtsystems möglich ist, sondern auch welche Doppelbindungen miteinander konjugiert sind (Abbildung 2.13 a). Das Coronen weist bspw. an der Peripherie einen globalen, diatropischen Ringstrom auf (im

Uhrzeigersinn), während die restlichen Bindungen nur wenig Anteil hieran haben.^[111b] Im Fall des Porphins zeigt die ACID-Analyse, dass einige Bindungen schwächer mit dem π -System konjugiert sind. Dies trifft auf die NH-Gruppen und die C=C-Doppelbindungen zwischen C7-C8 und C17-C18 zu (Abbildung 2.13 b) und stimmt mit der erhöhten Reaktivität dieser Bindungen überein.^[111b,112] Damit stellt die ACID-Methode ein leistungsfähiges Werkzeug für die Analyse aromatischer Verbindungen dar.

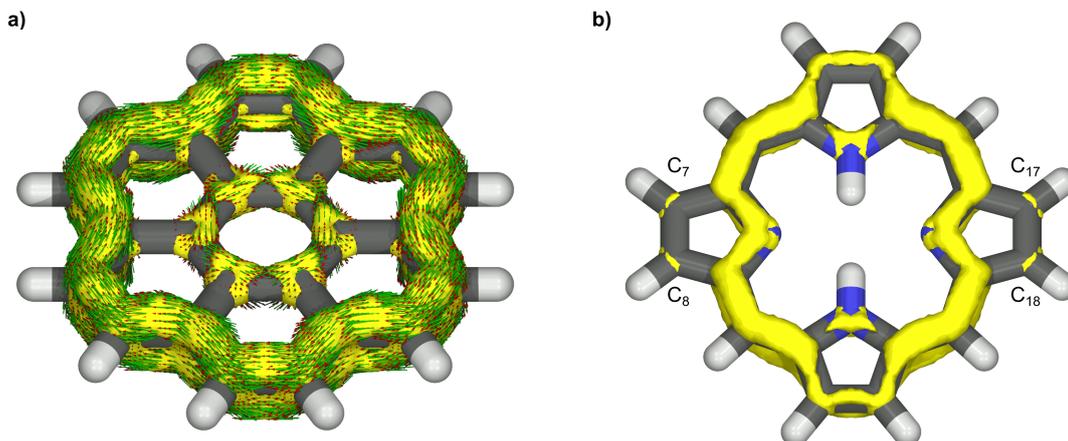


Abbildung 2.13: a) π -ACID-Diagramm der π -Systeme von a) Coronen und b) Porphin (B3LYP/6-31G*). An der Peripherie des Coronens indizieren die Stromdichtevektoren einen starken diatropischen Ringstrom. Am Beispiel des Porphins ist zu erkennen, dass die NH-Einheiten sowie die Doppelbindungen zwischen C7-C8 und C17-C18 schwächer mit dem restlichen π -System konjugiert sind. Isowerte: 0.050 (Coronen), 0.081 (Porphin). Zur besseren Übersicht sind für das Porphin keine Stromdichtevektoren dargestellt.^[111b]

3 Arbeitskreisinterne Vorarbeiten

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Mastalerz wurden bereits einige Vorarbeiten zur Truxen-funktionalisierung sowie zu nicht planaren PAKs durchgeführt. So synthetisierte Dr. Kevin Baumgärtner im Rahmen seiner Dissertation die Serie an Hexabenzoovalenen (**52**) mit einer gewellten Struktur (Abbildung 3.1). Je nach Substituent weisen die Hexabenzoovalene eine rigide oder eine dynamische Krümmung auf.^[113]

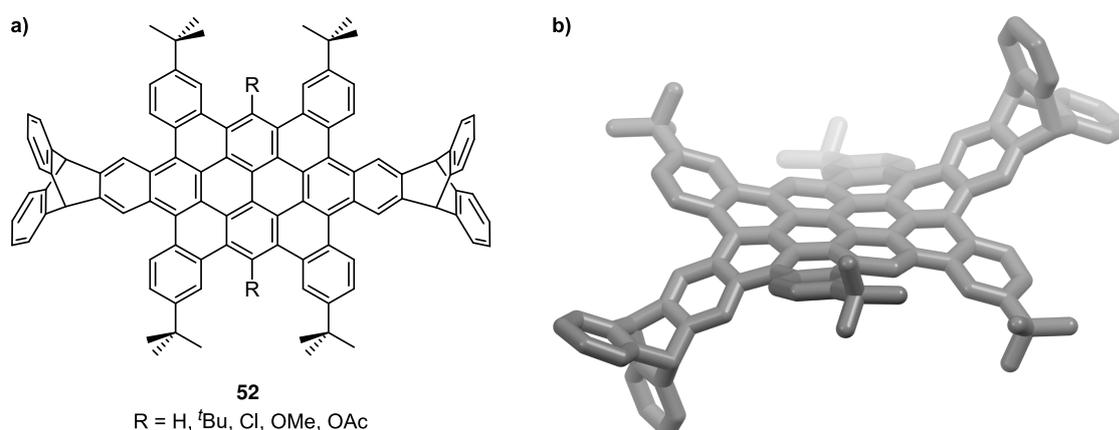
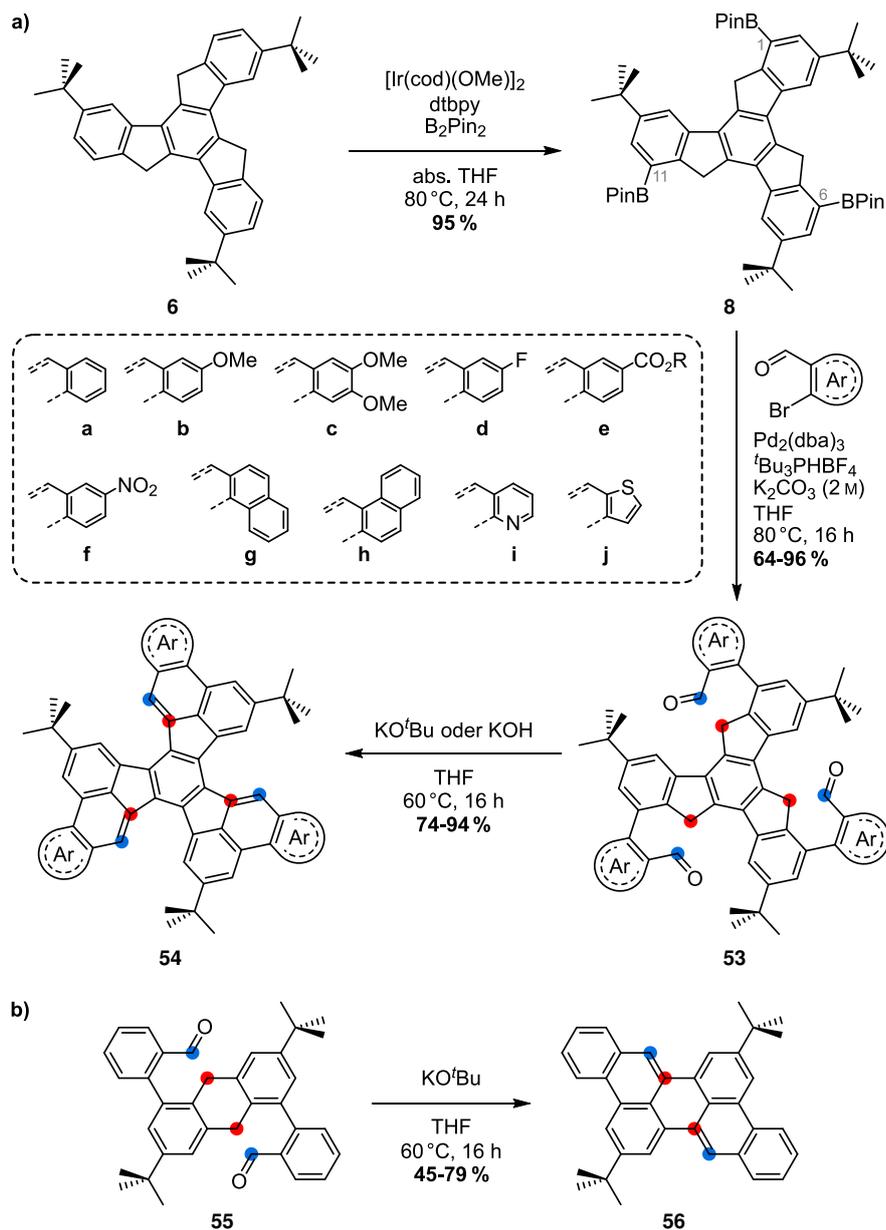


Abbildung 3.1: a) Strukturformel des nicht planaren Hexabenzoovalens **52** und b) Einkristallstruktur von **52-H** zur Verdeutlichung der nicht planaren Struktur (CCDC: 1497332).^[113a]

Bedeutende Vorarbeiten zur Funktionalisierung und π -Erweiterung von Truxenen leistete Dr. Gang Zhang während eines Postdoktoranden-Aufenthalts. Ihm gelang es, das Tri-*tert*-butyltruxen **6** durch eine Iridium(I)-katalysierte Borylierung in den 1,6,11-Positionen zu substituieren (Schema 3.1 a). Nach bester Kenntnis war dieses Substitutionsmuster bis dato an Truxenen nicht zugänglich. Eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit Brombenzaldehyden lieferte Truxentrialdehyde, die aufgrund der aciden Protonen der Fluorenylpositionen des Truxens intramolekular in einer dehydratisierenden Benzanellierung zu π -erweiterten Truxenen reagieren, wenn sie mit Kalium-*tert*-butanolat oder Kaliumhydroxid umgesetzt werden. Der Ringschluss toleriert eine ganze Reihe an Substituenten wie Methoxy-, Nitro- und Estergruppen, wobei die Estergruppe unter den Reaktionsbedingungen vollständig verseift wird. Als Aryleinheiten sind neben substituierten Benzaldehyden auch Naphthalene oder Heterozyklen wie Pyridin und Thiophen möglich.^[15] Kurze Zeit später konnte diese Methode auch auf Dihydroanthracene **55** ausgeweitet werden, um Diarenoperylene (**56**) zu erhalten (Schema 3.1 b).^[114] Geschickte Postfunktionalisierung dieser Verbindungen machte größere PAKs wie Tetraarenocoronene und solche mit inkorporierten Azuleneinheiten zugänglich.^[115,184d]

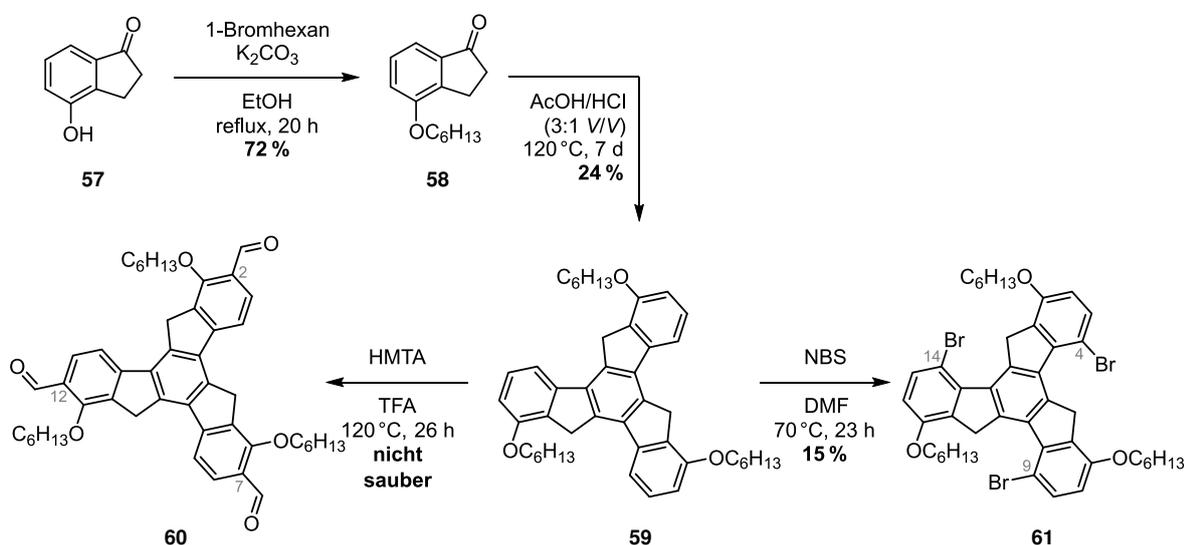


Schema 3.1: a) Funktionalisierung des Truxens **6** in 1,6,11-Position. Hierdurch war die Einführung von Benzaldehyden möglich, die in einer dehydratisierenden Benzanellierung die π -erweiterten Truxene **54a–j** ergaben.^[15] b) Beispiel für eine Anwendung der Benzanellierung auf das Dihydroanthracen.^[114]

Denkbar ist auch die Bildung weiterer Ringgrößen durch geschickte Wahl des Aldehyden, diese wurde aber bislang noch nicht untersucht. Eine Verbindung der Truxenflügel ist durch das vorliegende Substitutionsmuster nicht möglich. Daher wurde in einer vorangegangenen Masterarbeit die Synthese eines in 4,9,14-funktionalisierten Truxens erforscht. Die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen in **6** lassen jedoch keine Reaktionen an diesen Positionen zu. Als vielversprechende Alternative bot sich ein in 1,6,11-Position alkoxysubstituiertes Truxen an, da der *ortho/para*-dirigierende Effekt der Alkoxygruppe die Substitution in

4,9,14-Position begünstigen sollte. Ein solches Truxen war bislang unbekannt. Die Synthese des Tris(hexyloxy)truxens **59**, das den Anforderungen entsprach, konnte durch Alkylierung und Trimerisierung des kommerziell erhältlichen Hydroxyindanon **57** erreicht werden (Schema 3.2). Eine direkte Duff-Formylierung von **59** fand jedoch in *ortho*-Position statt. Zwar gelang es nicht, **60** rein zu isolieren, die analytischen Daten erlaubten jedoch die zweifelsfreie Bestimmung der Konstitution. Aufgrund dessen sollten diese 2,7,12-Positionen durch eine Bromierung blockiert werden, um eine Formylierung in *para*-Position zu ermöglichen. Die Umsetzung von **59** mit *N*-Bromsuccinimid in *N,N*-Dimethylformamid bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C bildete jedoch als Hauptfraktion das in 4,9,14-Position bromierte Truxen **61**. Andere isolierte Fraktionen erwiesen sich gleichermaßen als bromierte Truxenderivate, deren Konstitution sich einer genauen Analyse entzog.^[116]

Das tribromierte Truxen **61** stellt exakt jenen Baustein dar, der die Synthese neuartiger PAKs mit unterschiedlichen Ringgrößen ermöglicht.



Schema 3.2: Im Rahmen der vorhergehenden Masterarbeit entwickelte Synthese des Tris(hexyloxy)truxens **59** sowie dessen Umsetzung in einer Duff-Formylierung (links) und einer Bromierung (rechts).^[116]

4 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung chiraler, gekrümmter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe durch intramolekulare Kondensation zwischen den Aldehyden und der Fluorenylposition von Truxenen.

Als zentraler Baustein, der eine solche Synthese erst ermöglicht, dient das in der vorangegangenen Masterarbeit erhaltene Tribromtruxen **61**. Zunächst steht die Optimierung der Darstellung des Truxens im Mittelpunkt. Aufbauend hierauf sollen die Bromatome in verschiedene Aldehyde umgewandelt werden, um die dehydratisierende Benzanellierung zu ermöglichen (Abbildung 4.1). Aufgrund der unterschiedlich möglichen Ringgrößen ($n = 0-2$) sind sowohl positiv ($n = 0$) als auch negativ ($n = 2$) gekrümmte Zielstrukturen zu erwarten. Letztere stellen Ausschnitte aus Kristallen des Mackay-Typs dar. Die Synthese der neuen PAKs sowie die Analyse ihrer strukturellen und optoelektronischen Eigenschaften sind Bestandteil des ersten Projektes dieser Arbeit, ebenso wie die Untersuchung zur möglichen Postfunktionalisierung, um Mackay-artige Strukturen zu generieren.

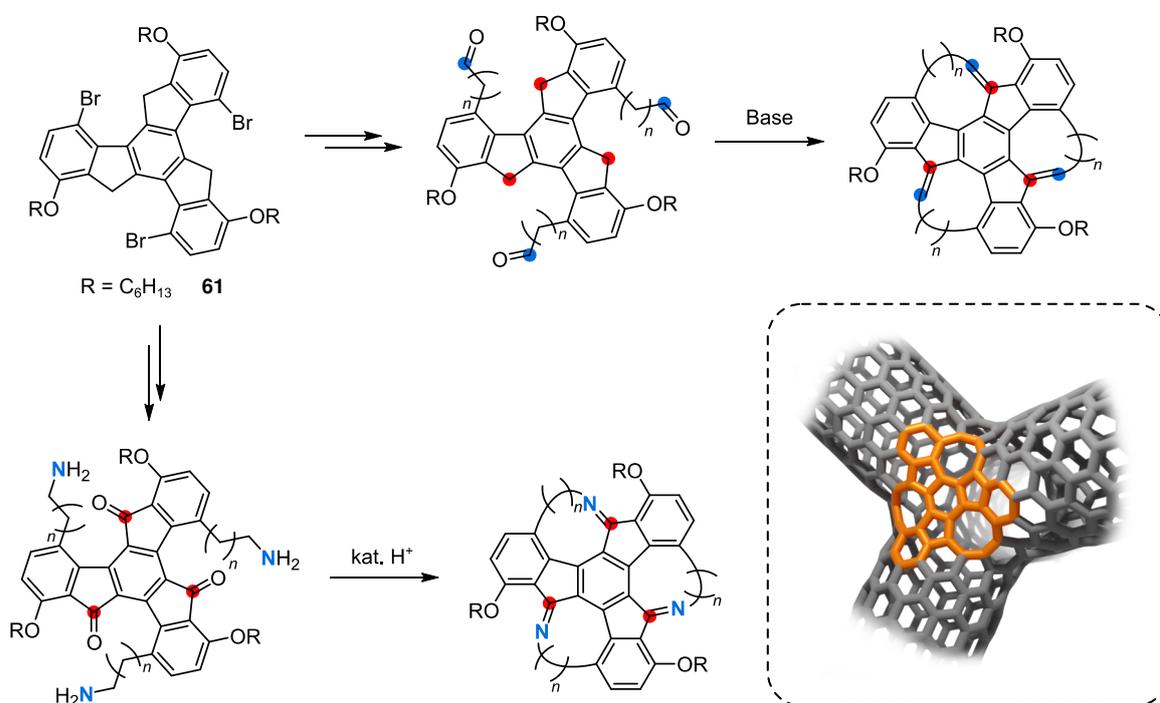


Abbildung 4.1: Geplante Synthese neu zu entwickelnder Truxenaldehyde ausgehend von einem Tribromtruxen und anschließender dehydratisierender Ringschluss zu gekrümmten chiralen PAKs sowie den entsprechenden isosteren Stickstoff-Analoga. Für $n = 2$ stellen die Zielstrukturen Ausschnitte aus Mackay-artigen Kristallen dar.

Eine weitere Herausforderung stellt die Synthese isosterer, *N*-heterozyklischer Derivate dieser PAKs dar. Während die Auswirkungen des Stickstoffes auf die elektronischen Eigenschaften polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe bereits hinlänglich untersucht wurden,^[117] gibt es nur wenige Beispiele, die die strukturellen Konsequenzen des $\text{CH} \leftrightarrow \text{N}$ -Austausches direkt betrachten.^[89] Daher soll zu Beginn eine Möglichkeit zur Synthese der in 4-Position funktionalisierten Truxenone gefunden werden (Abbildung 4.1), die sich durch intramolekulare Iminkondensation in die isosteren *N*-PAKs überführen lassen. Der Schwerpunkt liegt auf der vergleichenden Analyse der optischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften des *N*-PAK im Vergleich zu den CH-Derivaten.

Ein drittes Teilprojekt beinhaltet die Erweiterung der bereits bekannten π -erweiterten Truxene um ein Azulen-inkorporiertes Derivat (Abbildung 4.2). Dessen Eigenschaften können im Vergleich zu den bereits literaturbekannten isomeren PAKs^[15] die Auswirkungen der sieben-gliedrigen Ringe verdeutlichen. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Entwicklung der Synthese des PAKs und der Analyse seiner Eigenschaften, während mögliche Postfunktionalisierungen Bestandteile zukünftiger Projekte sind.

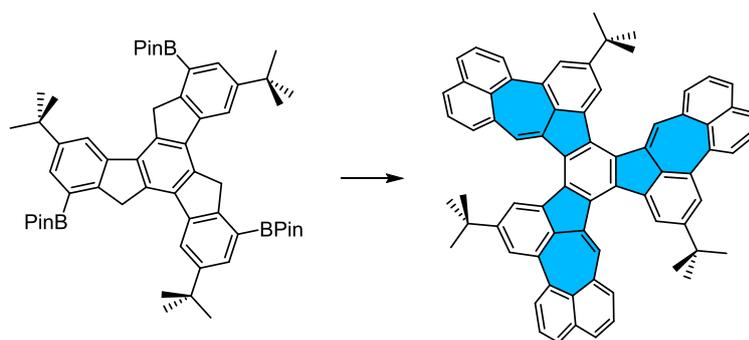


Abbildung 4.2: Synthese eines Azulen-inkorporierten PAKs auf Basis des bekannten Truxentriboronesters.

Teil II

Ergebnisse und Diskussion

5 Synthese und Charakterisierung der Affensattel-Moleküle

Wie einleitend erwähnt, können polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) als Substrukturen von Kohlenstoffallotropen gesehen werden. Während bereits hunderte Verbindungen existieren, die Ausschnitte aus Graphen darstellen,^[118,119] so sind Substrukturen von Mackay-Kristallen bisher wenig untersucht. Voraussetzung für solche Substrukturen sind PAKs mit sieben- oder achtegliedrigen Ringen. Erst 2013 gelang es mit einem substituierten [8]Circulen einen solchen Ausschnitt mit achtegliedrigem Ring zu erhalten.^[75a] Seitdem ist über einige PAKs mit Cyclooctatetraenringen berichtet worden,^[77,120] bis 2018 war jedoch kein PAK mit mehr als einem solchen Ring bekannt. In den vergangenen vier Jahren präsentierten dann die Gruppen um Müllen und Bunz sowie Itami auch Systeme mit drei achtegliedrigen Ringen (Abbildung 5.1).^[120d,e] Beide PAKs stellen Ausschnitte aus Kristallen des Mackay-Typs bzw. kubischem Graphit dar. Die Gruppe um Itami synthetisierte **62** durch eine dreifach anellierende Kupplung und erhielt eine Diastereomerenmischung (Abbildung 5.1 a). Obwohl **62** chiral ist, fand keine Trennung oder Untersuchung der Enantiomere, wie bspw. die Bestimmung einer Inversionsbarriere, statt.^[120d] **63** wurde von Müllen, Bunz und Mitarbeitenden durch Ruthenium-katalysierte Alkintrimerisierung synthetisiert und liegt als achirales Molekül vor, wobei durch geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen auch das entsprechende *anti*-Isomer zugänglich war (Abbildung 5.1 b).^[120e] Funktionalisierte Derivate beider Systeme sind zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht publiziert worden.

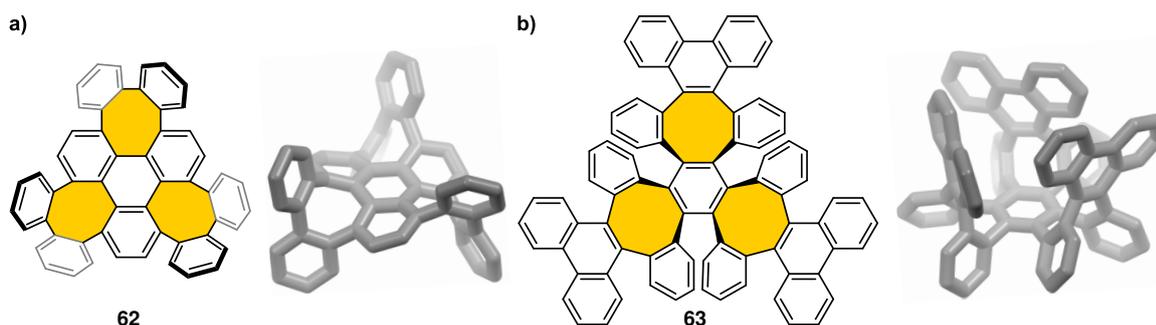


Abbildung 5.1: Strukturformeln und Festkörperstrukturen der PAKs **a) 62** der Gruppe um Itami (nur das D_3 -Isomer ist gezeigt) und **b) 63** von Müllen und Mitarbeitenden mit je drei achtegliedrigen Ringen.^[120d,e]

Im Unterschied hierzu konnte der basische Ringschluss am Truxen bereits für eine Vielzahl funktioneller Gruppen realisiert werden.^[15] Weiterhin ist das Truxen prochiral, sodass durch Veränderung der molekularen Ebene chirale Strukturen synthetisierbar sind.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird eine neue Klasse chiraler, negativ gekrümmter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe präsentiert, die über die Topologie eines Affensattels verfügen. In den Strukturnamen wird, um mit den bereits veröffentlichten Forschungsartikeln kongruent zu bleiben, die Abkürzung MS in Anlehnung an den englischen Begriff *Monkey Saddle* verwendet. Bei den synthetisierten Molekülen handelt es sich um chirale Verbindungen. Falls nicht explizit anders angegeben, liegen diese als racemische Gemische vor, auch wenn nur eines der Enantiomere dargestellt ist.

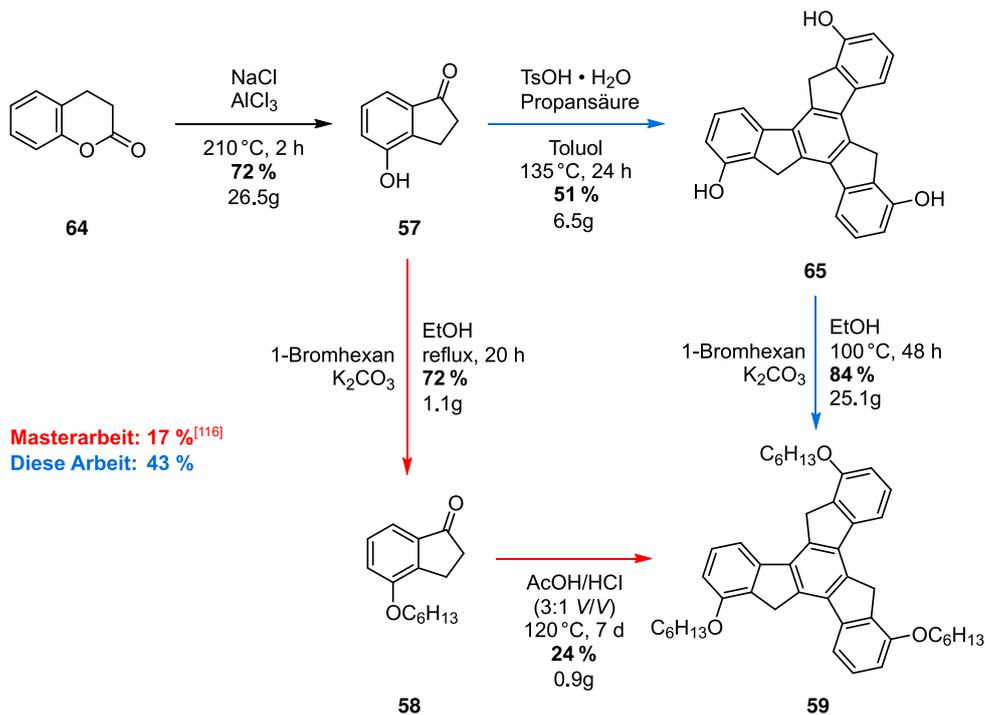
5.1 Synthese der Truxenbausteine

Für die geplante Synthese der PAKs werden in 4-Position funktionalisierte Truxene benötigt. Da diese nur schwer zugänglich sind, wurde eine Syntheseroute, basierend auf Ergebnissen der vorangegangenen Masterarbeit, zu solchen Bausteinen entwickelt und optimiert.

5.1.1 Verbesserte Synthese des Tris(hexyloxy)truxens

Im Rahmen der Masterarbeit betrug die Gesamtausbeute des Tris(hexyloxy)truxens **59** lediglich 17% über zwei Schritte ausgehend von Indanon **57** (Schema 5.1, rot). Als problematisch erwies sich dabei vor allem die Aufarbeitung der Trimerisierung, da sich die enthaltenen Verunreinigungen durch eine Säulenchromatographie nur unzureichend von dem Truxen **59** abtrennen ließen und so auch eine Hochskalierung der Reaktion verhinderten.^[116]

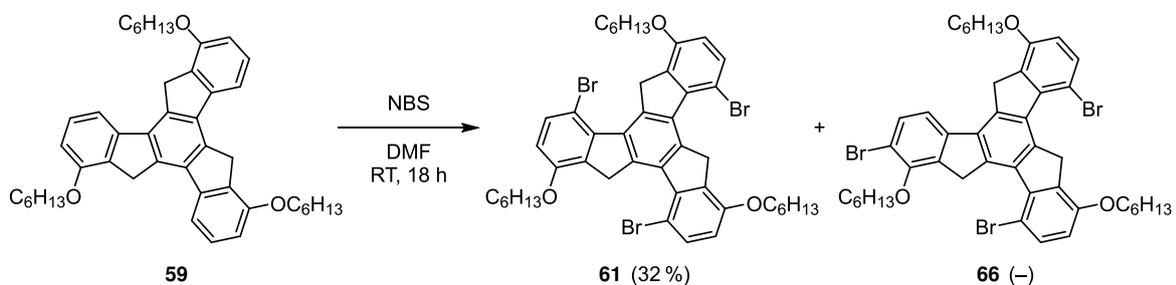
Daher wurde eine alternative Syntheseroute untersucht, bei der zuerst die Trimerisierung und anschließend die Alkylierung durchgeführt werden sollte (Schema 5.1, blau). Hierzu wurde das kommerziell in größeren Mengen erhältliche Dihydrocumarin **64** durch intramolekulare Fries-Umlagerung in das Indanon **57** überführt.^[121] Diese Synthese kann in großem Maßstab auch von Studierenden des Grundstudiums leicht durchgeführt werden. Unter Verwendung der bereits für das Tri-*tert*-butyltruxen bekannten Bedingungen^[15] gelang die Trimerisierung von **57** zum Truxentriol **65**, das nach Aufreinigung als gräuliches Pulver in 51% Ausbeute vorlag und so die Ausbeute der Trimerisierung von **58** aus der Masterarbeit verdoppelte. Die erfolgreiche Synthese wurde durch eine vollständige Analytik der Substanz bestätigt. **65** erwies sich als unlöslich in den meisten gängigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von *N,N*-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Die anschließende Alkylierung zum Tris(hexyloxy)truxen **59** wurde dennoch als Suspension in Ethanol durchgeführt, da eine Alkylierung in polar-aprotischen Lösungsmitteln wie *N,N*-Dimethylformamid zur Oxidation der Methylenpositionen führt, wie in Abschnitt 1.3 beschrieben.^[35b] Die analytischen Daten von **59** stimmen mit denen des durch Trimerisierung des Indanons **58** erhaltenen Truxens überein. Die Gesamtausbeute ausgehend von **57** beträgt 43% und ist damit zweieinhalb mal höher als bei Verwendung der ursprünglichen Synthese.



Schema 5.1: Vergleich der Syntheserouten zum Tris(hexyloxy)truxen (**59**). Masterarbeit (rot): Zweistufige Synthese ausgehend vom Hydroxyindanon (**57**). Die Ausbeute über zwei Stufen beträgt 17%.^[116] Diese Arbeit (blau): Optimierte Syntheseroute, ausgehend vom Dihydrocumarin **64**. Die Ausbeute an **59** über zwei Stufen beläuft sich auf 43%.

5.1.2 Bromierung am Tris(hexyloxy)truxen

Nach erfolgreicher Optimierung der Synthese des Truxens **59** wurde dessen Bromierung genauer untersucht (Schema 5.2). In der Masterarbeit fand die Bromierung bei 70 °C statt und das dreifach in *para*-Position bromierte Produkt **61** konnte in 15% Ausbeute isoliert werden.^[116] Durch Senkung der Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur gelang es nun die Ausbeute auf 32% zu erhöhen. Des Weiteren war es möglich das zweite Isomer **66** als Mischfraktion mit **61** zu isolieren. Der Einsatz einer Recycling-HPLC-Anlage erbrachte eine analytisch reine Probe von **66**.



Schema 5.2: Bromierung von **59** mit *N*-Bromsuccinimid in *N,N*-Dimethylformamid. Das unsymmetrisch bromierte Produkt **66** wurde nur als Mischfraktion isoliert, daher ist keine Ausbeute angegeben.

Das ^1H -NMR-Spektrum der zuerst eluierten Spezies **61** zeigt nur wenige Signale, was auf eine C_3 -Symmetrie des Produktes hinweist. Bei einem weniger symmetrisch bromierten Produkt müsste für jeden Truxenarm ein eigener Signalsatz auftreten (Abbildung 5.2 a). Neben dem Singulett der Fluorenylprotonen bei $\delta = 4.67$ ppm und dem Triplett der Protonen der ersten Methylgruppe der Hexylkette bei $\delta = 4.05$ ppm sind zwei Dubletts bei $\delta = 7.55$ ppm und 6.67 ppm erkennbar. Deren Kopplungskonstante von 8.6 Hz liegt im Bereich einer *ortho*-Kopplung. Als Produkte kommen daher nur **61** und **67** in Frage. Wie ein $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOE-Experiment (Abbildung 5.2 b) zeigt, liegt ein Kreuzsignal zwischen den aromatischen Signalen und der Hexyloxykette vor. Dies ist nur möglich, wenn die Bromierung in *para*-Position zur Hexyloxykette stattgefunden hat, da andernfalls ein Kreuzsignal zwischen den aromatischen Signalen und der Methylengruppe zu erwarten wäre. Daher muss es sich bei dem isolierten Produkt um das in 4,9,14-Position bromierte Truxen **61** handeln.

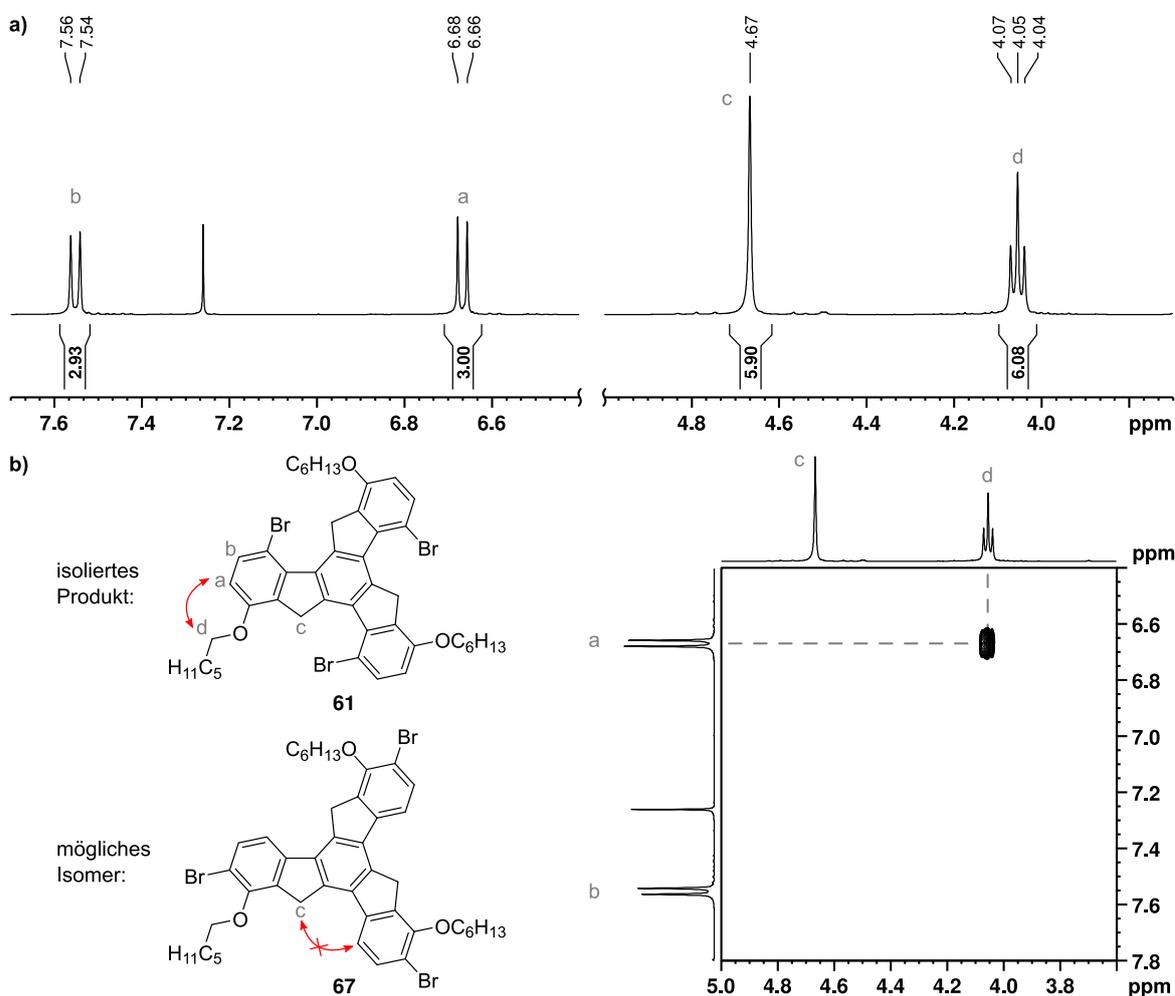


Abbildung 5.2: a) Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **61** und Zuordnung der gezeigten Signale (CDCl_3 , 400 MHz). b) Ausschnitt aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOE-Spektrum und Struktur der beiden möglichen C_3 -symmetrischen Produkte (**61** und **67**) mit eingezeichneten Korrelationen wie durch die Kreuzsignale im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOE-Spektrum indiziert.

Ein MALDI-MS-Experiment ergab, dass es sich bei der zweiten eluierten Fraktion um ein Konstitutionsisomer von **61** handeln muss. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt drei verschiedene Signalsätze erkennen und weist somit auf eine C_1 -symmetrische Verbindung hin, bei der die Truxenarme unterschiedlich substituiert sind (Abbildung 5.3 a). Um die genaue Konstitution zu identifizieren, wurde auch hier ein $^1\text{H},^1\text{H-NOE}$ -Experiment durchgeführt (Abbildung 5.3 b). Während zwei Kreuzsignale zwischen den Signalen der aromatischen Protonen und der Hexylprotonen auftreten, zeigt auch ein Signal der Fluorenylprotonen ein Kreuzsignal mit den aromatischen Protonen. Hieraus folgt, dass die Bromierung zweimal in *para*- und einmal in *ortho*-Position erfolgte. Dies wird ebenso durch das Signal der Protonen einer Fluorenylposition bei $\delta = 3.40$ ppm angedeutet, das im Gegensatz zu den beiden anderen Signalen bei $\delta = 4.45$ ppm und 4.16 ppm keine Tieffeldverschiebung erfährt und daher nicht räumlich benachbart zu einem Bromatom vorliegen kann.

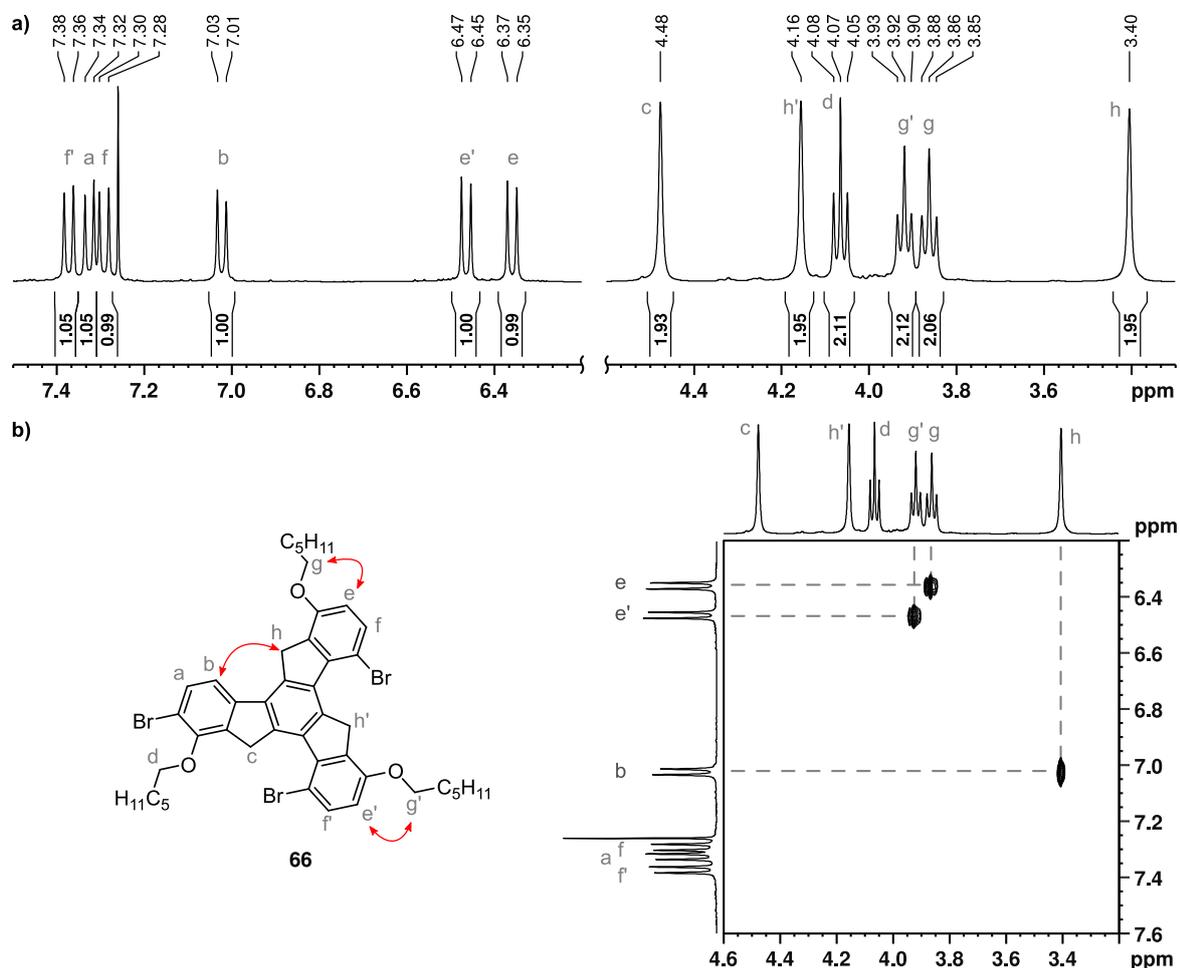


Abbildung 5.3: a) Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **66** und Zuordnung der gezeigten Signale (CDCl₃, 400 MHz). b) Ausschnitt aus dem $^1\text{H},^1\text{H-NOE}$ -Spektrum und Struktur von **66** mit eingezeichneten Korrelationen wie durch die Kreuzsignale im $^1\text{H},^1\text{H-NOE}$ -Spektrum indiziert. Da weder die Positionen c noch h' Korrelationen mit den Signalen der aromatischen Protonen zeigen, kann es sich bei der zweiten Fraktion nur um das gezeigte, in 2,9,14-Position bromierte Truxen **66** handeln.

Da durch den zusätzlichen Aufreinigungsschritt keine exakte Ausbeute für das C_1 -Isomer **66** angegeben werden konnte, wurde das Verhältnis der gebildeten Isomere mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard bestimmt (Abbildungen B.1 und 5.4). Das so ermittelte Verhältnis der beiden Isomere beträgt ca. 3:2 zugunsten des C_3 -Isomers. Die Gesamtausbeute beträgt 86 %, woraus sich für die Ausbeuten an C_3 - und C_1 -Isomer 48 % bzw. 38 % ergeben. Die Diskrepanz zur isolierten Ausbeute an **61** ergibt sich durch die Bildung von Mischfraktionen bedingt durch den geringen Unterschied der R_f -Werte.

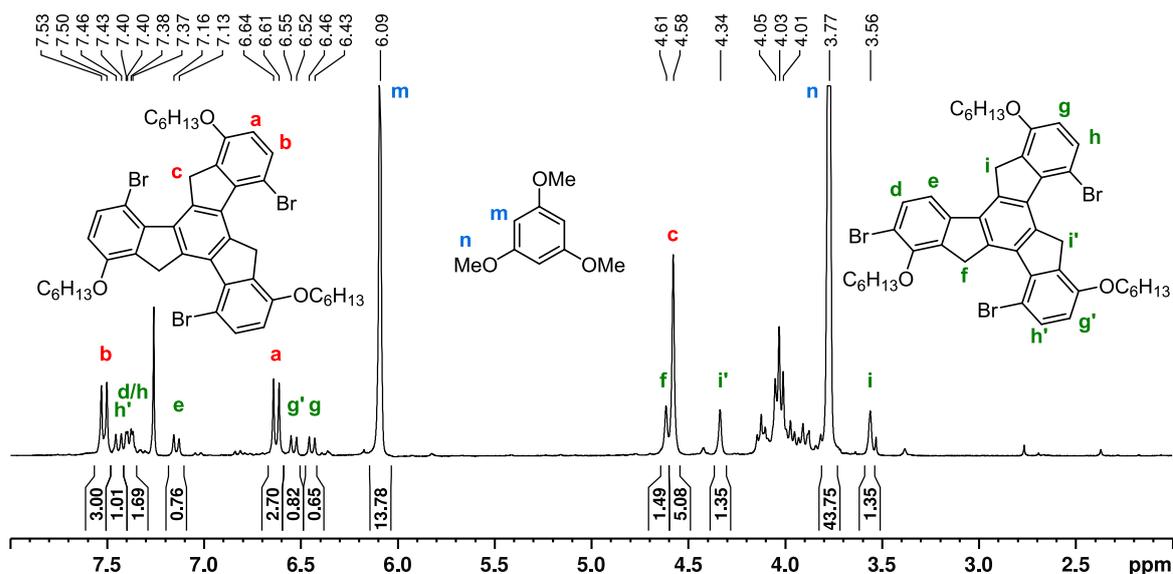


Abbildung 5.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohsubstanz der Bromierung aus Schema 5.2 (CDCl_3 , 300 MHz). Als interner Standard wurde 1,3,5-Trimethoxybenzol verwendet. Die Signale der beiden Isomere und des Standards sind mit farbigen Buchstaben markiert (C_3 -Isomer **61** rot, C_1 -Isomer **66** grün, Trimethoxybenzol: blau), wobei die Signale die den Protonen der Hexylketten zuzuordnen sind, nicht markiert sind. Die Ergebnisse wurden durch eine zweite, unabhängige Messung reproduziert (Abbildung B.1).

Für ein tieferes Verständnis der Selektivität der Bromierung wurden quantenchemische Rechnungen nach der Methode von Liljenberg *et al.* durchgeführt.^[122] Diese besagt, dass in einer elektrophilen aromatischen Substitution ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) jenes Isomer bevorzugt gebildet wird, dessen Wheland-Intermediat stabiler ist. Mittels der Boltzmann-Gleichung und der berechneten Energiedifferenz zwischen den möglich Wheland-Intermediaten lässt sich so die theoretische Verteilung der Isomere berechnen. Im vorliegenden Fall wurden für die DFT-Rechnungen folgende Vereinfachungen festgelegt: 1.) Es fand keine Simulation des Lösungsmittels statt und 2.) Br^+ wird als Elektrophil angenommen. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen sind in Abbildung 5.5 und Abschnitt M.1 zusammengefasst. Für die Bildung der beiden beobachteten Isomere **61** und **66** ergibt sich eine Wahrscheinlichkeit von 53 % bzw. 37 %, was gut mit den experimentell bestimmten Werten von 56 % und 44 % übereinstimmt. Hingegen konnte **67**, für dessen Bildung eine Wahrscheinlichkeit von 10 %

berechnet wurde, experimentell nicht nachgewiesen werden, ebenso wie das nur in *ortho*-Position bromierte Isomer **68**. Mit Ausnahme der ersten Bromierung sowie der Bromierung des mono-*para*-Isomers zeigte sich außerdem eine generell klare Bevorzugung der *para*-Bromierung.

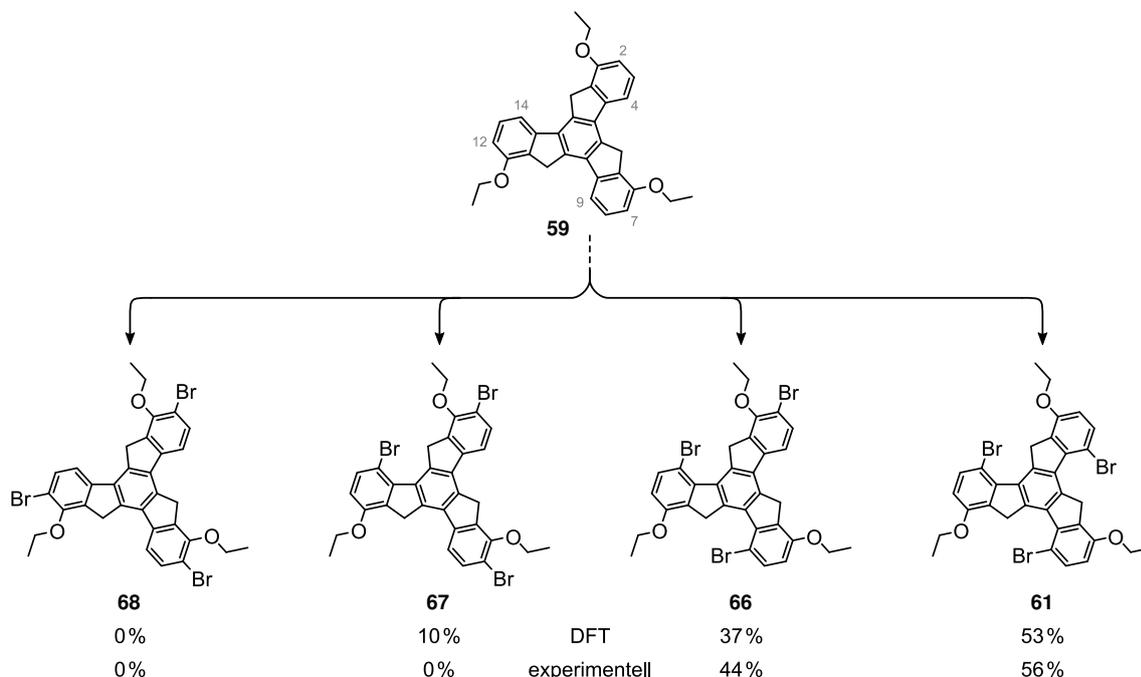
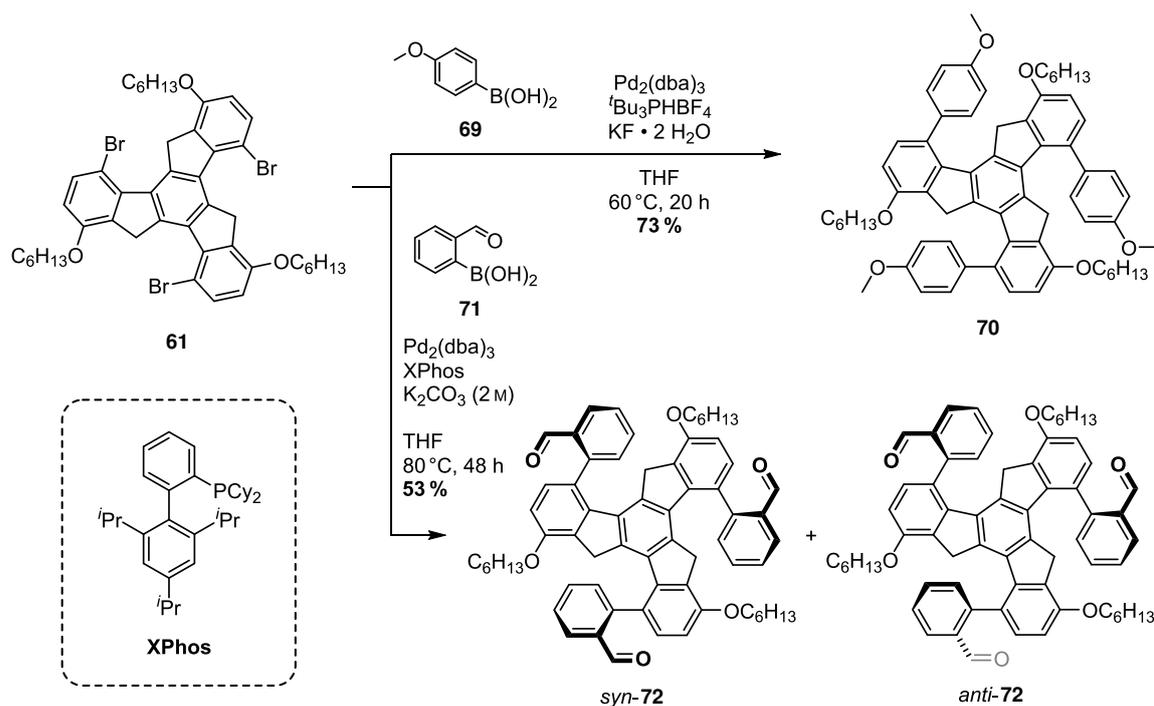


Abbildung 5.5: Berechnete Selektivität der dreifachen Bromierung des Truxens **59** (B3LYP/6-311+G(d,p)). Die wahrscheinliche Selektivität der Bildung sowie die relativen Verhältnisse der gebildeten Zwischenstufen und Produkte sowie die Energiedifferenzen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt, siehe hierzu Anhang M.1. Die möglichen Tribromtruxene **68** und **67** konnten experimentell nicht nachgewiesen werden.

5.2 Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen am Tribromtruxen

Nach der Bromierung des Truxens folgte zunächst die Suche nach den besten Reaktionsbedingungen für eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung. Dazu wurde **61** mit der 4-Methoxyphenylboronsäure (**69**) zur Reaktion gebracht (Schema 5.3). Unter Verwendung von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{PHBF}_4$ als Katalysatorsystem und Kaliumfluorid-Dihydrat ist das Produkt **70** in 73% Ausbeute zugänglich. Die Konstitution konnte mittels Röntgenbeugung bestätigt werden (siehe Seite 44).

Bei Verwendung der gleichen Bedingungen für die Kupplung der 2-Formylphenylboronsäure bildete sich das gewünschte Produkt **72** in lediglich 12% Ausbeute, wobei auch ein nicht unerheblicher Teil an zweifach gekuppeltem und einfach protodebromierten Truxen detektiert wurde. Eine bessere Ausbeute von 53% lieferte eine Kombination von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ mit dem XPhos-Liganden und Kaliumcarbonat als Base (Schema 5.3).



Scheme 5.3: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen des Tribromtruxens **61** und mit der 4-Methoxyphenyl- und *ortho*-Formylphenylboronsäure (**69** bzw. **71**) zu den erweiterten Truxenen. Das Trialdehyd **72** bildet zwei Rotamere.

Das Aldehydderivat wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und anhand des Signals bei $m/z = 954.4861$ im MALDI-Massenspektrum für die $[\text{M}]^+$ -Spezies¹ identifiziert. Bei Betrachtung der ^1H -NMR-Spektren fällt die hohe Komplexität des Spektrums des Tris(aldehyds) **72** gegenüber dem methoxylierten Derivat **70** auf (Abbildung 5.6). Dies resultiert unter anderem aus der Bildung zweier Atropisomere (vgl. Schema 5.3), deren Signale sich überlagern. Daher wurde das Integral des Signals der Protonen der ersten Methylenposition der Hexylkette bei $\delta = 3.9$ ppm auf sechs kalibriert, da dieses zu beiden Atropisomeren gehört. Im tieffeldverschobenen Bereich zwischen $\delta = 10.35$ ppm und 9.84 ppm sind vier Signale den Aldehydprotonen zuzuordnen, deren Gesamtintegral ca. 2.6 beträgt. Drei der vier Signale (10.20 ppm, 10.15 ppm und 9.84 ppm) weisen die gleiche Intensität auf und stammen daher vom *anti*-Isomer, für das aufgrund der C_1 -Symmetrie drei unterschiedliche Signale zu erwarten sind. Das verbleibende Signal bei $\delta = 10.35$ ppm gehört folglich dem *syn*-Isomer. Aus den Integralen der vier Signale lässt sich das Verhältnis beider Atropisomere zu $1.0 : 3.6$ (*syn/anti*) bestimmen. Aufgrund der Überlagerung der Signale im restlichen Spektrum gelang es nicht diese eindeutig den entsprechenden Protonen zuzuordnen. Lediglich der Bereich von $\delta = 8.17$ – 7.36 ppm stammt von den Benzaldehyd-Substituenten, während die Protonen des Truxenkerns von $\delta = 7.16$ ppm bis 6.75 ppm auftreten. Von besonderer Signifikanz sind die Signale um $\delta = 2.7$ ppm die den Protonen der Fluorenylposition (c) zuzuordnen

¹berechneter Wert für $[\text{M}]^+$: 954.4854

sind (Abbildung 5.6 b). Aufgrund der räumlichen Nähe zum Benzaldehyd-Substituenten sind die Signale im Vergleich zum Edukt **61** hochfeldverschoben. Des Weiteren sind beide Protonen nun diastereotop und spalten in zwei einzelne Signale auf, die miteinander koppeln. Die Überlagerung der Signale beider Atropisomere führt zu dem beobachteten, komplexen Aufspaltungsmuster.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des anisylsubstituierten Truxens **70** ist wesentlich übersichtlicher, da keine Atropisomere vorliegen (Abbildung 5.6 c). Die Protonen der Anisylsubstituenten treten als Dubletts bei $\delta = 7.45$ ppm und 6.97 ppm auf, die des Truxenkerns ebenfalls als Dubletts bei $\delta = 7.20$ ppm und 6.77 ppm. Das Triplett bei $\delta = 3.96$ ppm ist den Protonen der C-1-Position der Hexylkette zuzuordnen, das Singulett bei $\delta = 3.85$ ppm der Methoxygruppe und das Signal bei 2.89 ppm den Fluorenylprotonen. Deren Signal ist ebenfalls aufgrund des abschirmenden Ringstromes der Anisylgruppe hochfeldverschoben.

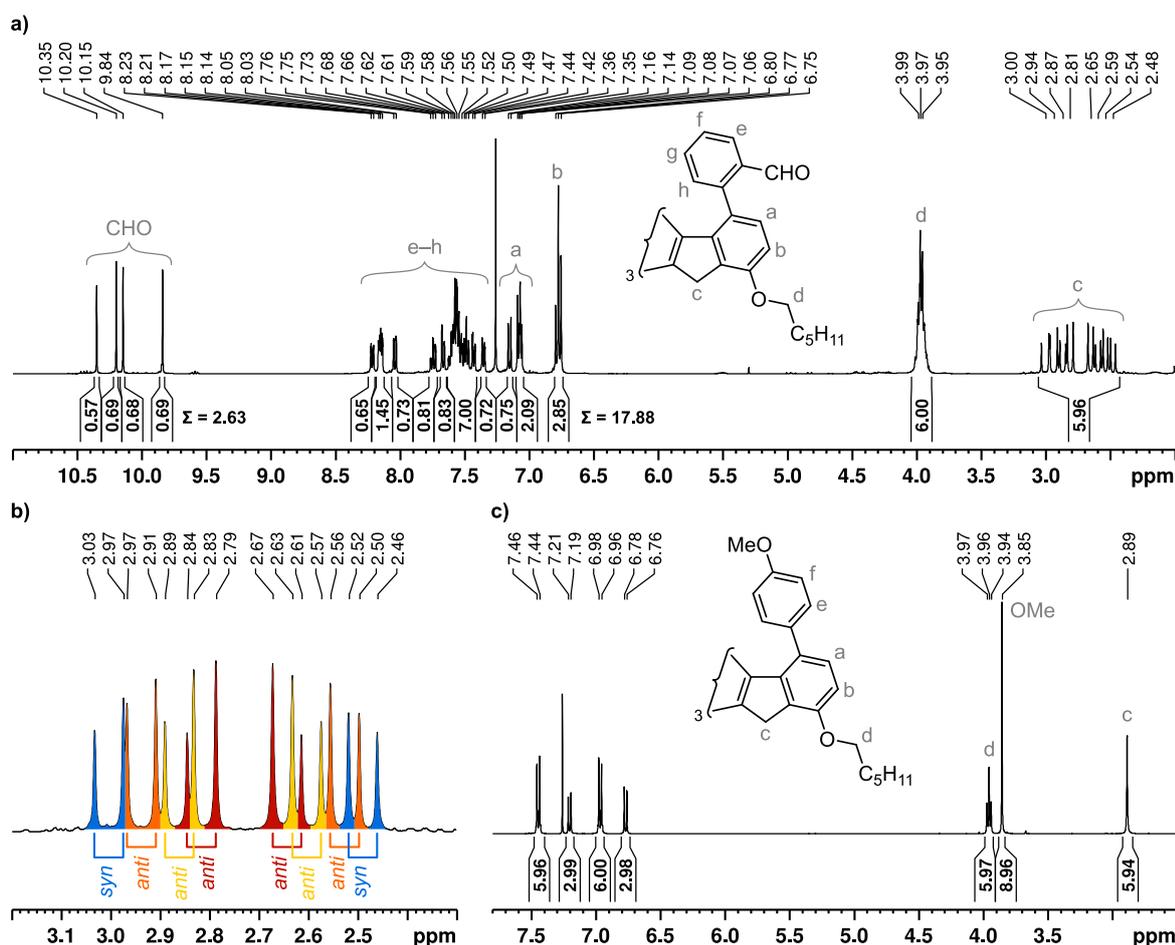


Abbildung 5.6: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Suzuki-Miyaura-Kupplungsprodukte **72** (a) und **70** (c, beide CDCl_3 , 400 MHz). Die charakteristischen Signale sind den entsprechenden Protonen zugeordnet. **b)** Der Bereich um $\delta = 2.7$ ppm des Spektrums von **72** ist vergrößert dargestellt und die einzelnen Dubletts farblich hervorgehoben sowie dem jeweiligen Atropisomer zugeordnet.

Kristallstrukturen der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsprodukte

Durch langsames Eindampfen von Lösungen der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsprodukte **70** und **72** in einer 1:1-Mischung Dichlormethan/*n*-Hexan gelang es Einkristalle zu erhalten und diese mittels Röntgenbeugung zu untersuchen (Abbildung 5.7). Im Falle der Aldehyd-Spezies **72** liegt nur das *anti*-Isomer in der Einkristallstruktur vor. Durch die räumliche Nähe der Arylsubstituenten zum Truxenkern kommt es bei beiden Verbindungen zu einer schwachen Verzerrung des Kerns aus der planaren Ebene heraus. Die Arylsubstituenten sind außerdem um 53–68° für **70** und 62–75° für **72** gegenüber dem Truxen verdreht. Hierdurch zeigen die Fluorenylprotonen in Richtung der Mittelpunkte der Arylsubstituenten, wobei der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen und den Kohlenstoffatomen der Arylringe zwischen 2.6 Å und 3.3 Å beträgt. Im Vergleich zu anderen CH- π -Wechselwirkungen liegen die Truxenderivate damit im mittleren Bereich.^[123] Analysen der Cambridge Datenbank ergaben Distanzen für intramolekulare Interaktionen von 2.63 ± 0.15 Å bis 2.92 ± 0.13 Å, abhängig von der Anzahl an Bindungen zwischen den CH-Gruppen und der aromatischen Systeme.^[123a]

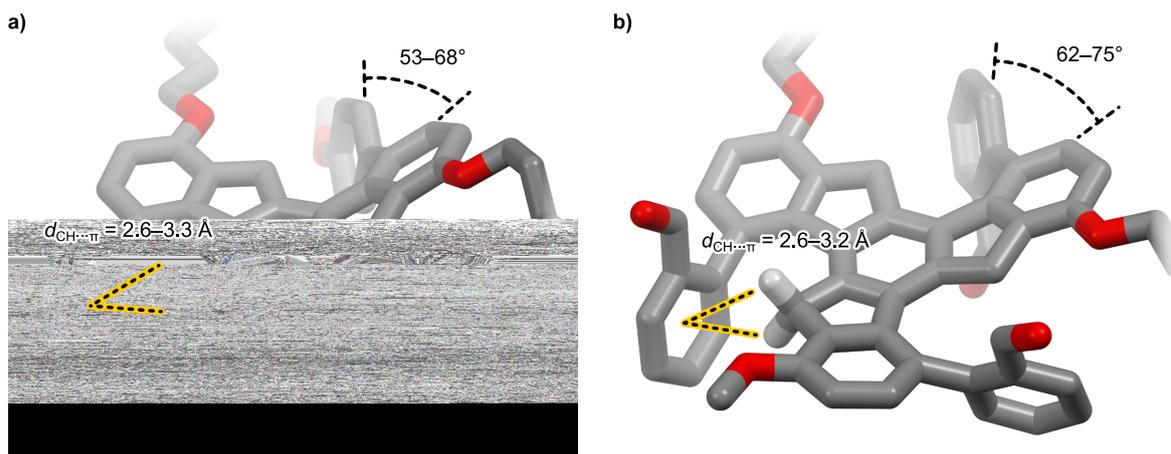


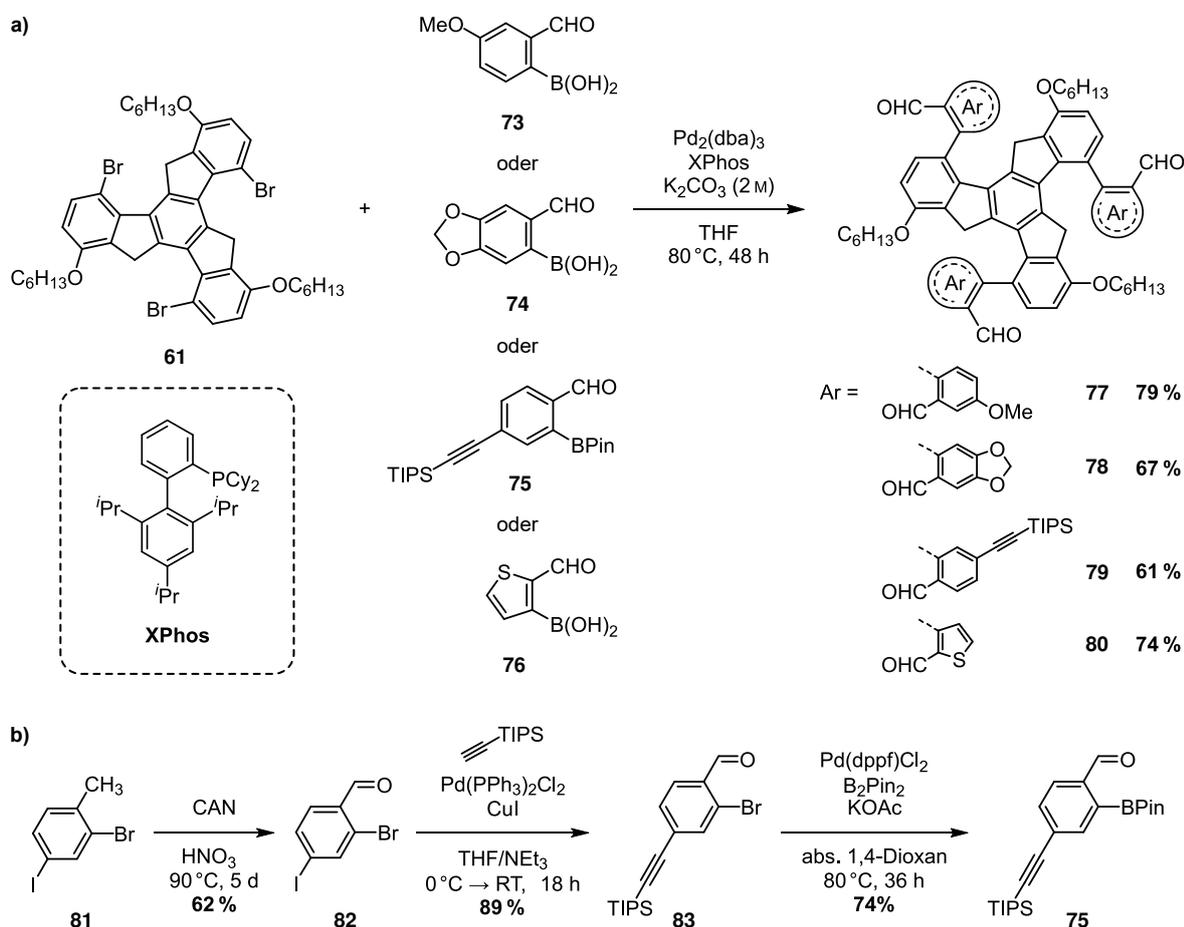
Abbildung 5.7: Einkristallstrukturen der beiden Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsprodukte **70** (a) und **72** (b). Gezeigt sind die Abstände in Ångström zwischen den Methylenprotonen und den geometrischen Schweratom-Mittelpunkten der Arylsubstituenten sowie deren Verdrehung gegenüber dem Truxen. Zur besseren Übersicht sind nur ausgewählte Wasserstoffatome und die erste Methyleinheit der Hexylketten dargestellt. Weiß = Wasserstoff, Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff.

5.2.1 Synthese weiterer Truxentris(aldehyde)

Die zuvor beschriebene Synthese des Tris(aldehyds) **72** wurde auf zusätzliche Derivate erweitert. Verwendung fanden die käuflich erhältlichen Formylarylboronsäuren **73**, **74** und **76**, um die entsprechenden Truxene **77**, **78** und **80** durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung in 61–79 % Ausbeute zu erhalten (Schema 5.4 a).

Der TIPS-Ethynyl-substituierte Baustein **75** ist in drei Stufen ausgehend von Bromiodtoluol **81** zugänglich (Schema 5.4 b). Während die Oxidation der Methylgruppe mit Cer(IV)ammoniumnitrat wie in der Literatur beschrieben durchgeführt wurde,^[124] mussten für die bisher nicht bekannten **83** und **75** Literaturvorschriften adaptiert werden. In der Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung wurde nur ein Äquivalent des TIPS-Alkins eingesetzt, da ein Überschuss trotz der geringen Reaktionstemperatur zur Bildung signifikanter Mengen zweifach gekuppeltes Produktes führte. Bei Verwendung von genau einem Äquivalent kann dies verhindert werden und **83** wird in 89% Ausbeute gebildet. Die folgende Miyaura-Borylierung, um **83** in **75** umzuwandeln, wurde durch Adaption einer Literaturvorschrift erreicht und **75** in 74% Ausbeute isoliert.^[125]

Zwar gelang es nicht Einkristalle von einem der vier Truxenaldehyde zu erhalten, jedoch bewiesen MALDI-MS-Experimente und ¹H-NMR-Messungen in allen Fällen die Bildung dreifach gekuppelter Produkte. Die ¹H-NMR-Spektren ähneln dem von **72**, da auch **77–80** als



Schema 5.4: a) Synthese der weiteren Truxentris(aldehyde) **77–80** unter Verwendung der bereits bei der Synthese von **72** erfolgreich angewandten Reaktionsbedingungen. Die isolierten Ausbeuten liegen zwischen 61% und 79%. b) Dreistufige Synthese des Bausteines **75** ausgehend von **81**. Die Oxidation mit Cer(IV)ammoniumnitrat wurde der Literatur entnommen^[124] und die Miyaura-Borylierung analog zur Literatur durchgeführt.^[125]

Atropisomere vorliegen. Jedoch unterscheiden sich die Verhältnisse der Isomere (Tabelle 5.1), wobei für alle Derivate das *anti*-Isomer überwiegt. Während sich für das TIPS-Ethynyl-erweiterte Aldehyd **79** ein Verhältnis von 1:1.3 ergibt und für das Dioxol-funktionalisierte Kongener 1:2.1, liegen die Thiophen- und Methoxy-substituierten Derivate **80** bzw. **77** in einem Verhältnis von ca. 1:5 vor. Das unsubstituierte Derivat **72** liegt mit einem Verhältnis von 1:3.6 dazwischen.

Tabelle 5.1: Verhältnisse der Atropisomere der Truxentris(aldehyde), bestimmt durch Integration der Signale der Aldehydprotonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Verbindung:	72	77	78	79	80
<i>syn/anti</i> -Verhältnis:	1:3.6	1:4.9	1:2.1	1:1.3	1:5.1

Tiefere Untersuchungen zur Verteilung der Atropisomere fanden nicht statt. Es lassen sich jedoch einige Überlegungen dazu anstellen: Zum einen muss das Verhältnis von der Rotationsbarriere abhängen. Ist diese niedrig genug, um bei der Reaktionstemperatur von 80 °C in der Suzuki-Miyaura-Kupplung eine freie Rotation zu ermöglichen, so sollte sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen. Sogar unter der realitätsfernen Annahme, beide Atropisomere besäßen die gleiche Enthalpie, gäbe es doch mehr Möglichkeiten die *anti*-Isomere zu realisieren als das *syn*-Isomer. Hier wäre also ein Überschuss des *anti*-Isomers und ein ungefähres *syn/anti*-Verhältnis von 1:3 zu erwarten. Dies trifft auf das unsubstituierte Truxentrialdehyd **72** zu. Vergleichbare oder sogar niedrigere Rotationsbarrieren sind für das Thieno- und das methoxysubstituierte Derivat zu erwarten. Da hier die Verhältnisse stärker in Richtung der *anti*-Isomere tendieren, muss in diesem Fall die *anti*-Konformation stabiler sein als die *syn*-Konformation. Ist die Rotationsbarriere zu hoch, so hängt das Verhältnis von der Stabilität der Intermediate und Übergangszustände während der Kreuzkupplung ab, da sich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann. Ein solcher Fall scheint für die TIPS-Ethynyl- und Dioxolderivate **79** und **78** vorzuliegen. Der Grund für die höheren Rotationsbarrieren dürfte in sterischen und elektronischen Effekten der funktionellen Gruppen liegen, wie bereits bei einigen chiralen Biarylverbindungen beobachtet wurde.^[126]

Einfluss der Substitution auf die chemische Verschiebung

Die Protonen der Fluorenylgruppen der Truxene liegen den substituierten Stellen direkt gegenüber und werden daher von den entsprechenden Substituenten stark beeinflusst. Dies macht sich in der chemischen Verschiebung dieser Protonen bemerkbar (Abbildung 5.8). Beim unsubstituierten Truxen **59** beträgt die chemische Verschiebung $\delta = 4.12$ ppm. Durch Einführung des Brom-Substituenten erhöht sich diese auf $\delta = 4.68$ ppm, was auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Brom und den Fluorenyl-Wasserstoffatomen zurückzuführen sein dürfte.^[127] Weist das Truxen stattdessen aromatische Substituenten auf, wird

das Signal weiter auf 2.88 ppm hochfeldverschoben, da die Fluorenylprotonen senkrecht zur Aromatenebene stehen (vgl. Abbildung 5.7) und so durch den Ringstrom eine zusätzliche Abschirmung erfahren. Durch die unterschiedlichen Substituenten und deren Eigenschaften deckt das Signal der Methylenprotonen damit einen Bereich von beinahe 2 ppm ab.

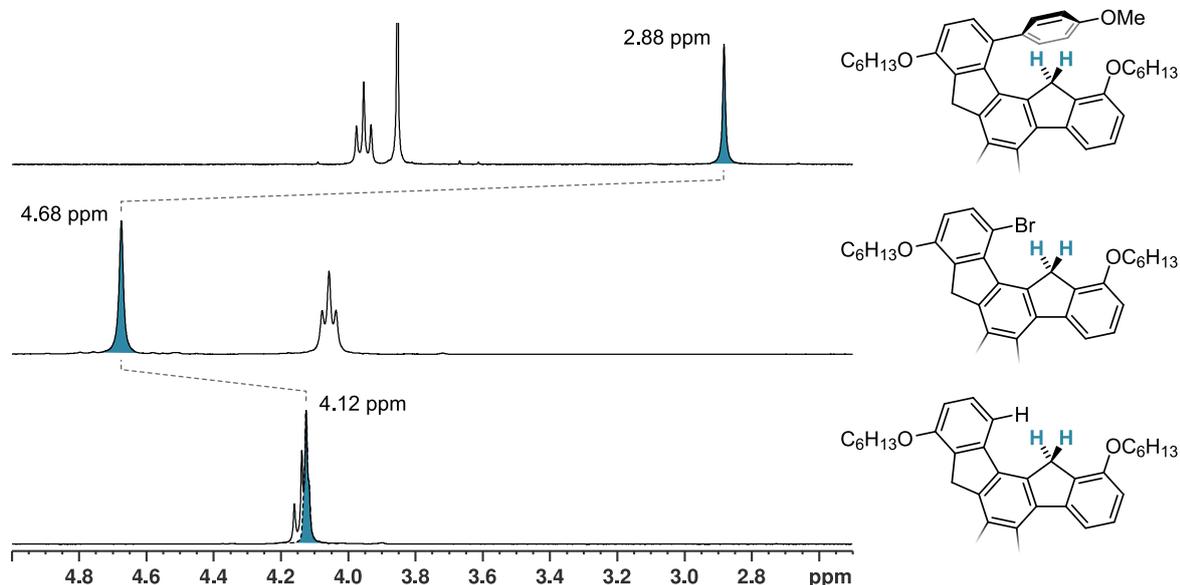
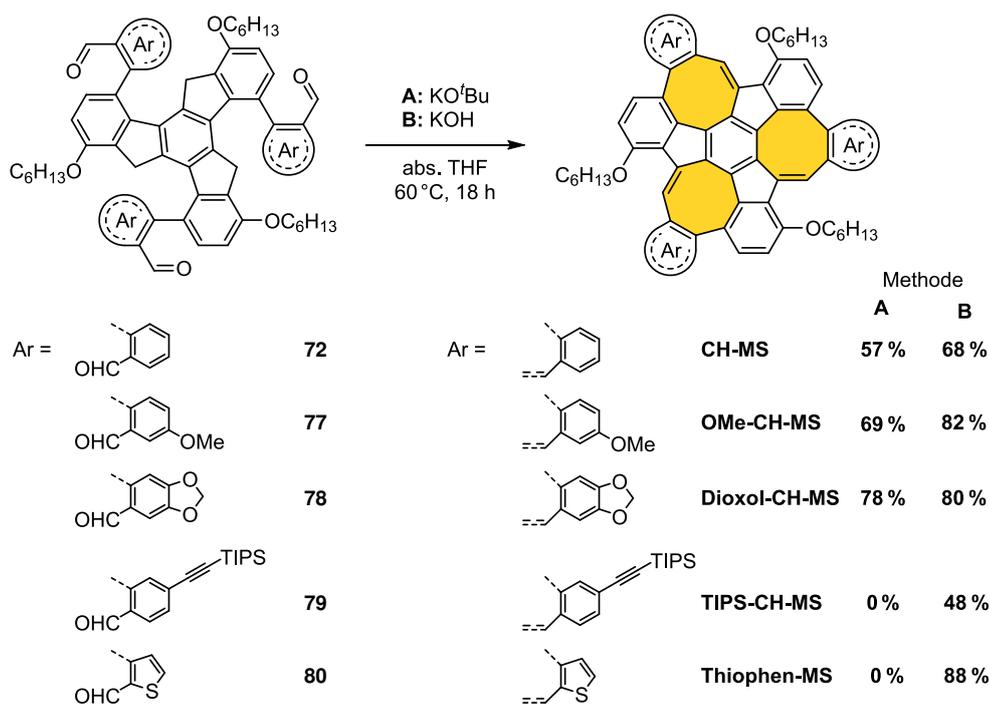


Abbildung 5.8: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3 , 300 MHz) und der Strukturen der substituierten Truxenderivate **59**, **61** und **70** (von unten nach oben).

5.3 Ringschluss zu PAKs mit achtegliedrigen Ringen

Die zuvor synthetisierten Truxentris(aldehyde) wurden anschließend in einer basischen Ringschlussreaktion zu PAKs mit drei Cyclooctatetraen-Einheiten umgesetzt (Schema 5.5). Als Base kam Kalium-*tert*-butanolat zum Einsatz, wie es bei der Erzeugung ähnlicher Strukturen in der Literatur zum Einsatz kommt.^[15,114,128] Dieses wurde vor Erhitzen der Reaktion in Tetrahydrofuran gelöst und zu einer Lösung des Aldehyds in Tetrahydrofuran zugegeben. Hierbei färbte sich die Lösung intensiv dunkelrot, was auf die Bildung des Truxenylanions zurückzuführen ist. Nach Neutralisation mit Salzsäure gelang es den **CH-MS** sowie die Methoxy- und Dioxol-funktionalisierten Derivate in 57 % bis 78 % Ausbeute zu erhalten. Kein Produkt formte sich hingegen bei den Thieno- und TIPS-Ethynyl-Derivaten. Während es in der Synthese des **TIPS-CH-MS** nicht gelang eine definierte Verbindung zu isolieren und analysieren, führte Kalium-*tert*-butanolat bei der Thiophenverbindung **80** zu einem teilweisen Verlust der Aldehyd-Gruppen. Dies lässt sich mutmaßlich auf die Bildung radikalischer Spezies durch das Kalium-*tert*-butanolat zurückführen.^[129] Ein Wechsel der Base zu Kaliumhydroxid, das mit dem Aldehyd in Tetrahydrofuran vorgelegt und anschließend ebenfalls erhitzt wurde, umgeht solche Nebenreaktionen und es gelang den

Thiophen-MS in 88 % Ausbeute zu erhalten. Inspiriert durch die erfolgreiche Synthese des Thienokongeners mit Kaliumhydroxid, wurden diese Bedingungen auch auf die Synthese des **TIPS-CH-MS** angewandt. Dieser ist so ebenfalls zugänglich, jedoch schwanken die erhaltenen Ausbeuten zwischen 48 % und 61 %, da es unter den verwendeten Reaktionsbedingungen zu einer teilweisen Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen kommt. Die Verwendung weiterer nicht-nukleophiler Basen wie bspw. DBU könnte hier die teilweise Entschützung verhindern und sollte Bestandteil zukünftiger Untersuchungen sein.



Schema 5.5: Synthese der verschiedenen Affensattel-PAK-Derivate. Als Base kam sowohl Kalium-*tert*-butanolat (Methode **A**) wie Kaliumhydroxid (Methode **B**) zum Einsatz, wobei je nach Derivat verschiedene Ausbeuten erzielt werden konnten.

Aufgrund der obigen Ergebnisse wurde die Auswirkung der Base auch auf die Synthese der drei zuvor erhaltenen PAKs untersucht. Dabei konnten die Ausbeuten des nicht-funktionalisierten PAKs und des **OMe-CH-MS** um im Schnitt 12 % gesteigert werden, während der Einfluss auf die Synthese des Dioxolderivates vernachlässigbar klein ist (Schema 5.5). Diese Steigerung der isolierten Ausbeuten dürfte sich auf die mildere Reaktivität des Kaliumhydroxids gegenüber des *tert*-Butanolats zurückführen lassen. Generell lässt sich auch der Trend beobachten, dass die Ausbeute des Ringschlusses mit zunehmendem Elektronenreichtum der Arylreste steigt. Ob auch die Position der Substituenten eine Rolle spielt, müssen weiterführende Studien untersuchen.

Charakteristisches Merkmal der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller Affensattel-PAKs ist das Signal des Protons am Cyclooctatetraen-Ring, das je nach Derivat zwischen $\delta = 8.0$ ppm und 8.4 ppm zu finden ist (Abbildung 5.10). Die Hochfeldverschiebung der Signale stimmt dabei

in etwa mit dem Trend der erwarteten Elektronendichte überein (**CH-MS** > **OMe-CH-MS** \approx **TIPS-CH-MS** > **Dioxol-CH-MS** > **Thiophen-MS**). Ein vergleichbarer, jedoch schwächer ausgeprägter Trend lässt sich für die chemische Verschiebung der Signale der Protonen des ehemaligen Truxenkerns (Positionen b und c in Abbildung 5.10) beobachten. Diese bilden Dubletts mit Kopplungskonstanten von 8.4 Hz im Bereich um $\delta = 7.0$ ppm. Die Signale der äußeren, funktionalisierten Arylgruppen sind je nach Substitution des PAKs bei stark unterschiedlichen Verschiebungen zu beobachten und charakteristisch für die einzelnen Derivate. Zwei der Signalsätze werden von der Affensattel-Topologie der Moleküle (vgl. Abschnitt 5.4) beeinflusst. Zum einen die Protonen der Dioxolan-Methylengruppe. Diese sind aufgrund der Positionen „inner“- und „außerhalb“ der „Schüssel“ nicht mehr magnetisch äquivalent und bilden ein AA'-Spinsystem aus. Dadurch spalten die Signale in zwei Dubletts bei $\delta = 5.95$ ppm und 5.91 ppm auf (Abbildung 5.10 c, Signal f). Zum anderen ist der gleiche Effekt bei dem Signal der ersten Methylengruppe der Hexyloxyketten zu beobachten. Während die Protonen für die Truxenvorläufer ein scharfes Triplet ergaben, spaltet das Signal der zyklisierten PAKs in zwei Dubletts vom Triplet um $\delta = 4.1$ ppm auf. Die 3J -Kopplung entspricht mit einem Wert zwischen 6.2 Hz und 6.9 Hz dem der Truxenvorläufer, während die geminale 2J -Kopplung 9.0 Hz beträgt. Diese Aufspaltung kann nur auftreten, wenn eine Inversion der Krümmung langsamer als die NMR-Zeitskala abläuft. Lediglich für das Thiophenderivat ist weiterhin ein Triplet zu beobachten, was auf eine schnellere Inversion im Vergleich zu den übrigen PAKs hindeutet (vgl. Abschnitt 5.5).

5.4 Analyse der dreidimensionalen Struktur durch Röntgenbeugung und Computerchemie

Mit Ausnahme des Methoxyderivates konnten von allen Affensattel-PAKs Einkristalle erhalten und mittels Röntgenbeugung untersucht werden.

Diffusion von Methanol in eine Dichlormethanolösung des PAK ermöglichte die Bildung von Einkristallen des **CH-MS**. Dessen Moleküle besitzen eine stark gekrümmte Struktur, da die achtgliedrigen Ringe eine typische Wannenkongformation einnehmen. Hierdurch wird das Molekül in eine dreidimensionale Struktur gezwungen, in der die äußeren, unsubstituierten Phenylringe und der Truxenkern in entgegengesetzte Richtungen gebogen sind. Ein Vergleich der Molekülgeometrie mit der mathematischen Affensattel-Fläche ver-

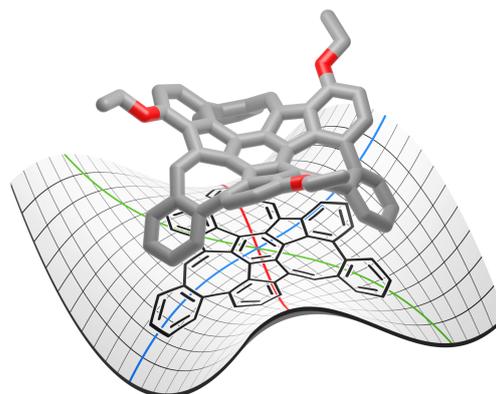


Abbildung 5.9: Der (R_a, R_a, R_a)-**CH-MS** und dessen Projektion auf eine Affensattel-Fläche.

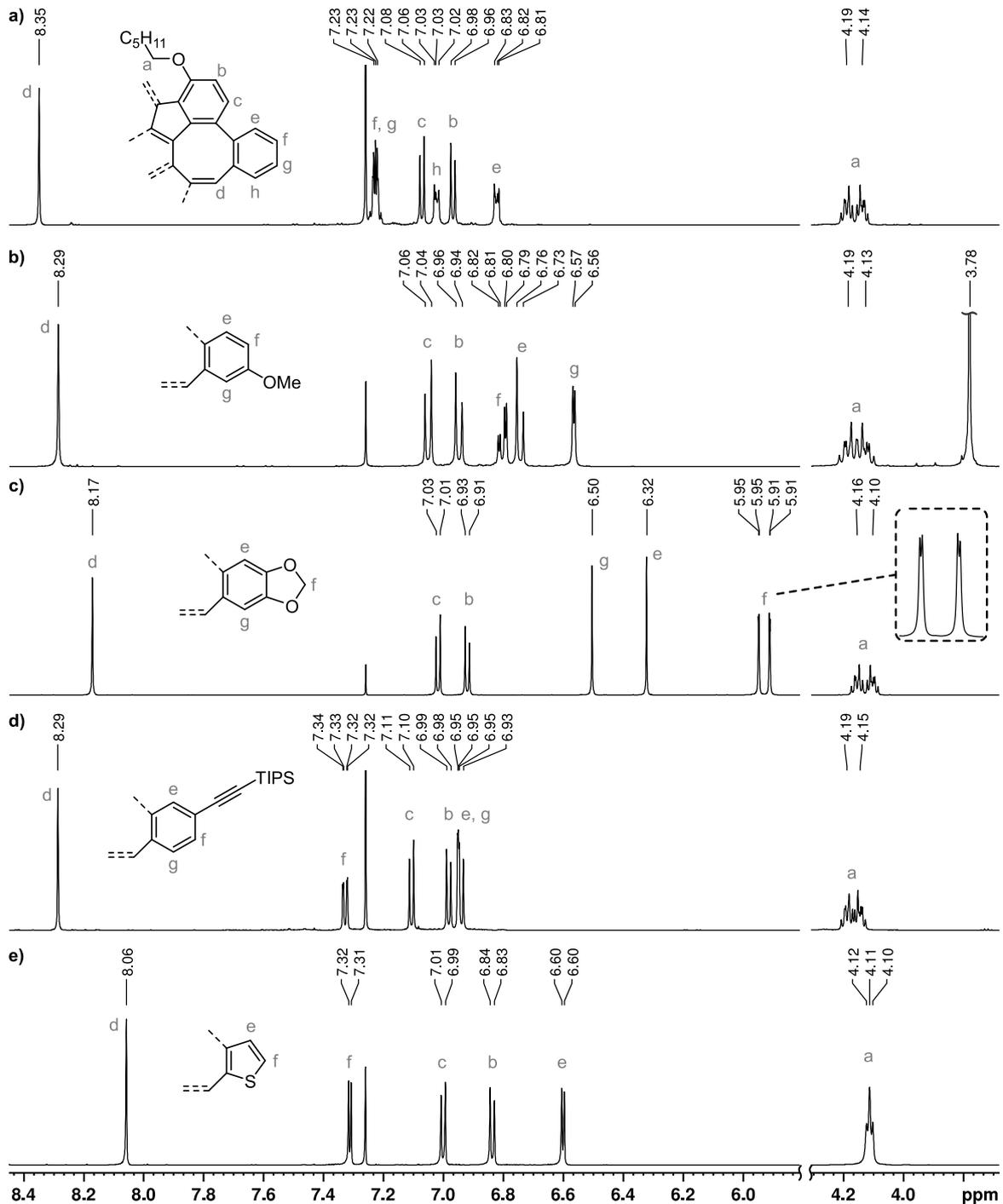


Abbildung 5.10: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) der Affensattel-PAKs: **CH-MS** (a, 600 MHz), **OMe-CH-MS** (b, 400 MHz), **Dioxol-CH-MS** (c, 600 MHz), **TIPS-CH-MS** (d, 600 MHz) und **Thiophen-MS** (e, 600 MHz). Die charakteristischen Signale sind den entsprechenden Protonen zugeordnet. Für die Signale a sind in a)–d) nur die Schwerpunkte der Multipletts angegeben. Das Signal f im Spektrum des **Dioxol-CH-MS** (c) ist vergrößert dargestellt.

deutlich die Krümmung (Abbildung 5.9), die über zwei Winkel θ und φ beschrieben werden kann (Abbildung 5.11 a, b). Für den **CH-MS** nehmen diese Werte von $\theta = 53^\circ$ bis 41° und $\varphi = 34^\circ$ bis 28° ein. Der weite Bereich ist durch Packungseffekte bedingt, die zu Verzerrungen innerhalb der Moleküle und zwischen den unabhängigen Einheiten führen. Das Abknicken der Cyclooctatetraen-Einheiten lässt auch eine verringerte Konjugation vermuten, die durch eine Analyse der Bindungslängen bestätigt wird (Abbildung 5.11 c). Während die Bindungen der sechsgliedrigen Ringe im Bereich von 1.38–1.40 Å liegen, und damit auf einen benzoiden Charakter hinweisen, alternieren die Bindungen in den achthgliedrigen Ringen. Die kürzeste Bindung mit einer Länge von 1.34 Å ist zwischen den fünfgliedrigen Ringen und der freien CH-Einheit zu finden – es handelt sich somit um eine isolierte Doppelbindung. Auch die Abstände in den fünfgliedrigen Ringen um 1.48 Å, die sp^2 - sp^2 -Einzelbindungen entsprechen, lassen auf eine nur geringe Delokalisierung der π -Elektronen über den Cyclopentylring hinweg schließen.

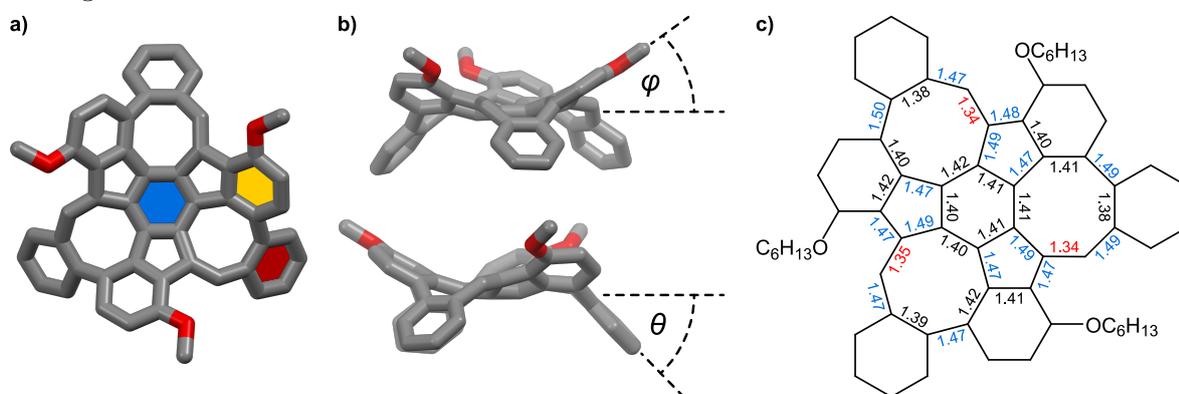


Abbildung 5.11: Einkristallstrukturanalyse des **CH-MS**. **a)** Draufsicht auf das (R_a, R_a, R_a) -Enantiomer. Die farbig markierten Ringe wurden in **b)** für die Berechnung der Winkel θ (blau und rot) und φ (blau und gelb) verwendet. **c)** Ausgewählte Bindungslängen in Ångström. Rote Bindungen sind signifikant kürzer und blaue Bindungen signifikant länger als 1.40 Å. In a) und b) sind zur besseren Darstellbarkeit keine Wasserstoffatome sowie nur die ersten Methyleinheiten der Hexylketten gezeigt. Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff.

Durch die Krümmung des Systems reduziert sich die Punktgruppe des **CH-MS** auf C_3 , im Vergleich zu C_{3h} für eine planare Konformation. Damit ist die Bildung von vier Enantiomeren möglich, von denen nur die (S_a, S_a, S_a) - und (R_a, R_a, R_a) -Enantiomere in einem 1:1-Verhältnis vorliegen. Bei den Chiralitätselementen handelt es sich um die Biarylachsen zwischen den in Abbildung 5.11 a gelb und rot markierten Ringen (vgl. Abschnitt 5.5). Jeweils zwei Moleküle der beiden Enantiomere spannen eine Kavität auf, in der sich zwei Moleküle Dichlormethan befinden (Abbildung 5.12). Die Interaktionen zwischen den PAKs beschränkt sich, neben Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Hexylketten, auf wenige Kante-zu-Fläche- π - π -Wechselwirkungen mit einem mittleren Abstand von 2.8 Å. Damit entsprechen diese Abstände vergleichbaren Interaktionen in der Literatur.^[130] Fläche-zu-Fläche- π - π -Wechselwirkungen liegen nicht vor. Dies stimmt mit der guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln überein.

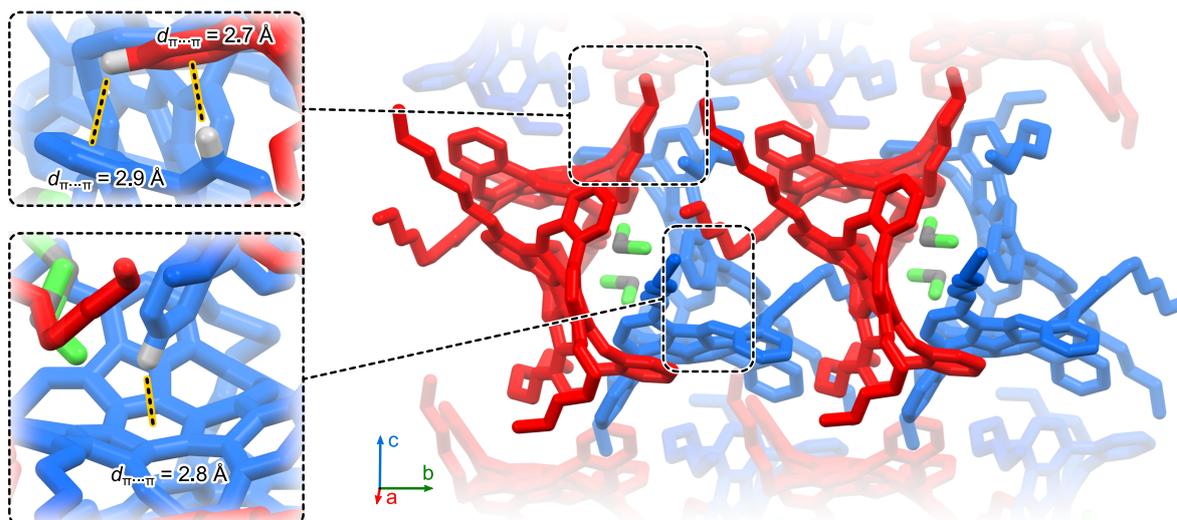


Abbildung 5.12: Ausschnitt aus der Packung des **CH-MS** im Festkörper. Ausgewählte intermolekulare Wechselwirkungen sind vergrößert dargestellt. Blau: (R_a, R_a, R_a)-Enantiomer, Rot: (S_a, S_a, S_a)-Enantiomer. Zur besseren Darstellbarkeit sind nur ausgewählte Wasserstoffatome und einzelne Lösungsmittelmoleküle gezeigt. Weiß = Wasserstoff, Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Grün = Chlor.

Um einen genaueren Einblick in die Konjugation der π -Bindungen zu erhalten, wurde der PAK mittels DFT-Methoden geometrieoptimiert (B3LYP/6-311G(d,p)) und ausgehend davon Berechnungen der NICS-Werte sowie eine Analyse der Ringströme mittels der ACID-Methode durchgeführt (Abbildung 5.13). Aufgrund der höheren Aussagekraft hinsichtlich der π -Aromatizität werden hier nur die NICS(1)-Werte diskutiert.^[109] Hierzu wurden die Geisteratome 1.0 Å über und unter den Ringebenen platziert, die durch alle Schweratome der Ringe gebildet werden. Da sich die Positionen über und unter den Ebenen aufgrund der gekrümmten Struktur unterscheiden, sind hier die Mittelwerte beider NICS(1)-Werte angegeben (vgl. Anhang M.2). Wie die Analyse der Bindungslängen der Kristallstruktur bereits andeutet, liegt kein global delocalisiertes System vor, sondern eher lokale aromatische Ringe. Die NICS(1)_{av}-Werte des **CH-MS** liegen für die sechsgliedrigen-Ringe zwischen -7.9 und -10.1 (rot hervorgehoben). Dies allein lässt noch keinen Rückschluss zu, ob es sich um lokale oder globale Delokalisation handelt, da bekannte Systeme mit globaler Delokalisation wie das Coronen ähnliche NICS(1)-Werte aufweisen.^[131] Erst eine Betrachtung der fünf- und achtegliedrigen Ringe, deren NICS(1)_{av}-Werte bei -1.7 bzw. 1.6 liegen, zeigt deren fehlenden Ringstrom. Dies deutet auf isolierte Benzoleinheiten hin. Das π -ACID-Diagramm unterstützt diese Ergebnisse. Die berechneten Ringströme sind diatropisch und nur an den Benzoleinheiten lokalisiert (Abbildung 5.13 b). Im Gegensatz dazu ist die Doppelbindung des Achtringes bei der gewählten Isooberfläche weitestgehend isoliert. Ein Vergleich mit den literaturbekannten NICS-Werten für Cyclooctatetraene bestätigt dies noch einmal. Für das hypothetische D_{4h} -symmetrische, planare Cyclooctatetraen wurde ein NICS(0)-Wert von 30.1 errechnet,^[108] während das wannenförmige, D_{2d} -symmetrische Cyclooctatetraen

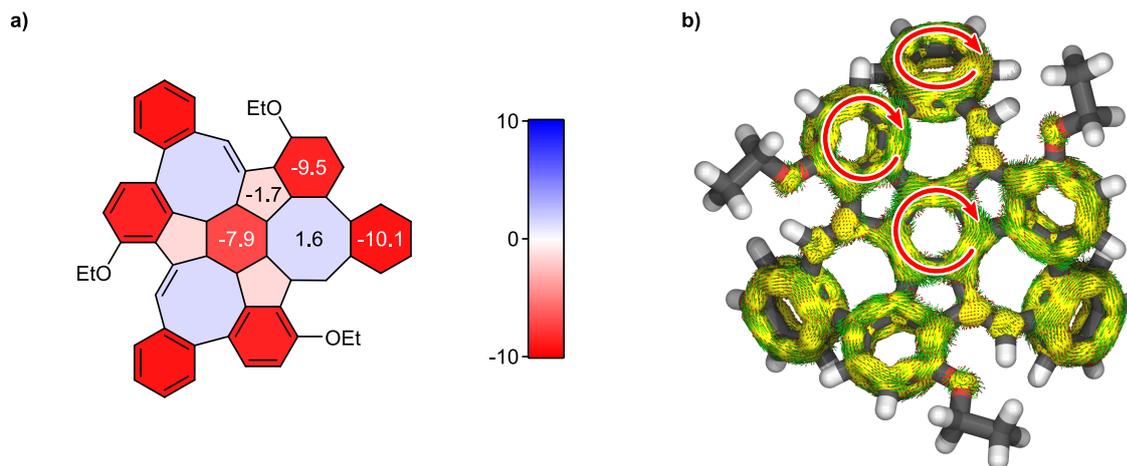


Abbildung 5.13: a) NICS(1)_{av}-Werte und b) π -ACID-Diagramme des **CH-MS** (HF/6-31+G(d)). Rote Pfeile indizieren einen diatropischen und blaue einen paratropischen Ringstrom. Isowert: 0.035.

einen NICS(0)-Wert von 3.0 aufweist.^[132] Letzterer stimmt gut mit denen der ebenfalls wannenförmigen Cyclooctatetraenringe der Affensattel-PAKs überein.

Einkristalle der Dioxol- und TIPS-Ethynyl-PAKs wurden jeweils aus Methyl-*tert*-butylether durch Überschichten mit Methanol erhalten (Abbildung 5.14 a, c). Die Bindungslängen und Winkel θ und φ unterscheiden sich nicht signifikant von denen des unsubstituierten Derivates (Tabelle 5.2), ebenso wie die Ergebnisse der quantenchemischen Analysen (siehe Anhang M.2 und M.3).

Wie die veränderte Raumgruppe ($R\bar{3}$ statt $C2/c$ bei **CH-MS**) bereits andeutet, unterscheidet sich vor allem die Packung der Moleküle in der Elementarzelle stark von der des **CH-MS**. So bildet das dioxolfunktionalisierte Derivat hexamere Einheiten, die sich aus je drei (S_a, S_a, S_a)- und (R_a, R_a, R_a)-Enantiomeren zusammensetzen (Abbildung 5.14 b). Pro Schicht sind die Hexamere in einem ABA-Schema zueinander versetzt angeordnet, wodurch die Kavitäten voneinander isoliert sind. Als bindende Kräfte konnten elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der Methyleinheiten der Dioxolgruppen und den Dioxolan-Sauerstoffatomen zweier benachbarter Moleküle identifiziert werden. Die Abstände zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffatomen liegen im Bereich von 2.5 Å bis 2.6 Å und damit am unteren Ende der bekannten Distanzen für vergleichbare elektrostatische Interaktionen.^[133] Es wechselwirkt jeweils ein (R_a, R_a, R_a)-Enantiomer mit einem weiteren (R_a, R_a, R_a)- und einem (S_a, S_a, S_a)-Enantiomer und umgekehrt. Die Kavität, die im Inneren der Hexamere aufgespannt wird, ist mit fehlgeordnetem Methanol gefüllt.

Der **TIPS-CH-MS** ordnet sich in zwei enantiomerenreinen Trimeren an (Abbildung 5.14 d). Diese wechseln sich schichtweise ab und bilden so durchgängige Kanäle entlang der kristallographischen c -Achse, die mit fehlgeordnetem Lösungsmittel (Methanol bzw. Methyl-*tert*-butylether) gefüllt sind. Dabei sind die Hexylketten der Moleküle nach innen ausgerichtet und die TIPS-Ethynyleinheiten nach außen. Zwischen den äußeren Phenylringen eines Enan-

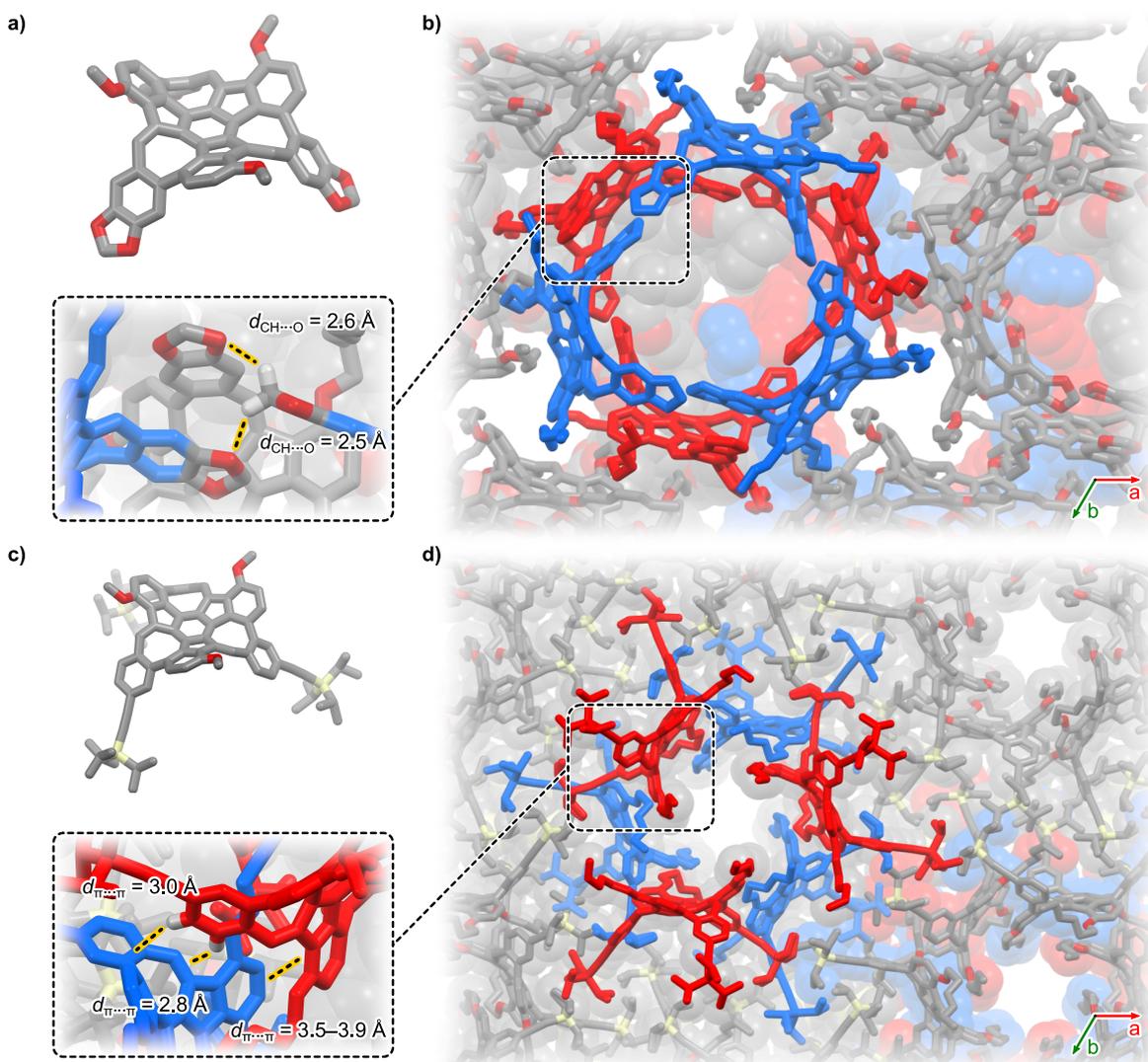


Abbildung 5.14: **a)** Einkristallstruktur des **Dioxol-CH-MS**. Es ist nur das (R_a, R_a, R_a) -Enantiomer dargestellt. **b)** Packung entlang der kristallographischen c -Achse. Eine hexamere Einheit pro Schicht ist hervorgehoben und die Interaktionen vergrößert dargestellt. **c)** Einkristallstruktur des **TIPS-CH-MS**. Dargestellt ist nur das (R_a, R_a, R_a) -Enantiomer. **d)** Packung des **TIPS-CH-MS** entlang der kristallographischen c -Achse. Zwei trimere Einheiten pro Schicht sind hervorgehoben und die Interaktionen vergrößert dargestellt. In **b)** und **d)** Blau: (R_a, R_a, R_a) -Enantiomer, Rot: (S_a, S_a, S_a) -Enantiomer. Zur besseren Darstellbarkeit sind nur ausgewählte Wasserstoffatome sowie in **a)** und **c)** nur die ersten Methyleinheiten der Hexylketten gezeigt. Weiß = Wasserstoff, Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Beige = Silizium.

tiomers und den Doppelbindungen der Cyclooctatetraen-Einheit des benachbarten Moleküls bilden sich Kante-zu-Fläche- π - π -Wechselwirkungen mit einer Distanz zwischen 2.8 Å und 3.0 Å aus. Solche Abstände können als typisch für vergleichbare Wechselwirkungen betrachtet werden.^[130] Die gleichen Moleküle zeigen auch π - π -Stapelung zwischen den alkoxy-substituierten Phenylringen ($d_{\pi \dots \pi} = 3.5\text{--}3.9$ Å), wobei die gemessenen Abstände sich zum oberen Ende der bekannten Distanzen (3.3–3.8 Å)^[130] hin orientieren und damit die Wechselwirkungen als schwach zu betrachten sind.

Als letzter Vertreter der Reihe kristallisierte das Thienoderivat aus Dichlormethan/*n*-Pentan in der chiralen Raumgruppe $P3_2$ (Abbildung 5.15 a). Folglich findet sich, im Unterschied zu den drei anderen PAKs, auch nur ein Enantiomer in der Elementarzelle. Die erhaltenen Daten waren jedoch nicht ausreichend, um die absolute Konfiguration zu bestimmen oder das Vorliegen eines racemischen Zwillings auszuschließen. Die im Vergleich zu den Benzolringen kleineren Thiophenringe führen zu einer geringen Abnahme der Krümmung des PAKs. θ und φ sind im Mittel um 2° bis 4° kleiner als bei den übrigen Derivaten (Abbildung 5.15 b, c und Tabelle 5.2). Bei Betrachtung der Bindungslängen fällt auf, dass der zentrale Phenylring des **Thiophen-MS** stark alternierende Abstände von 1.40 Å bzw. 1.46 Å

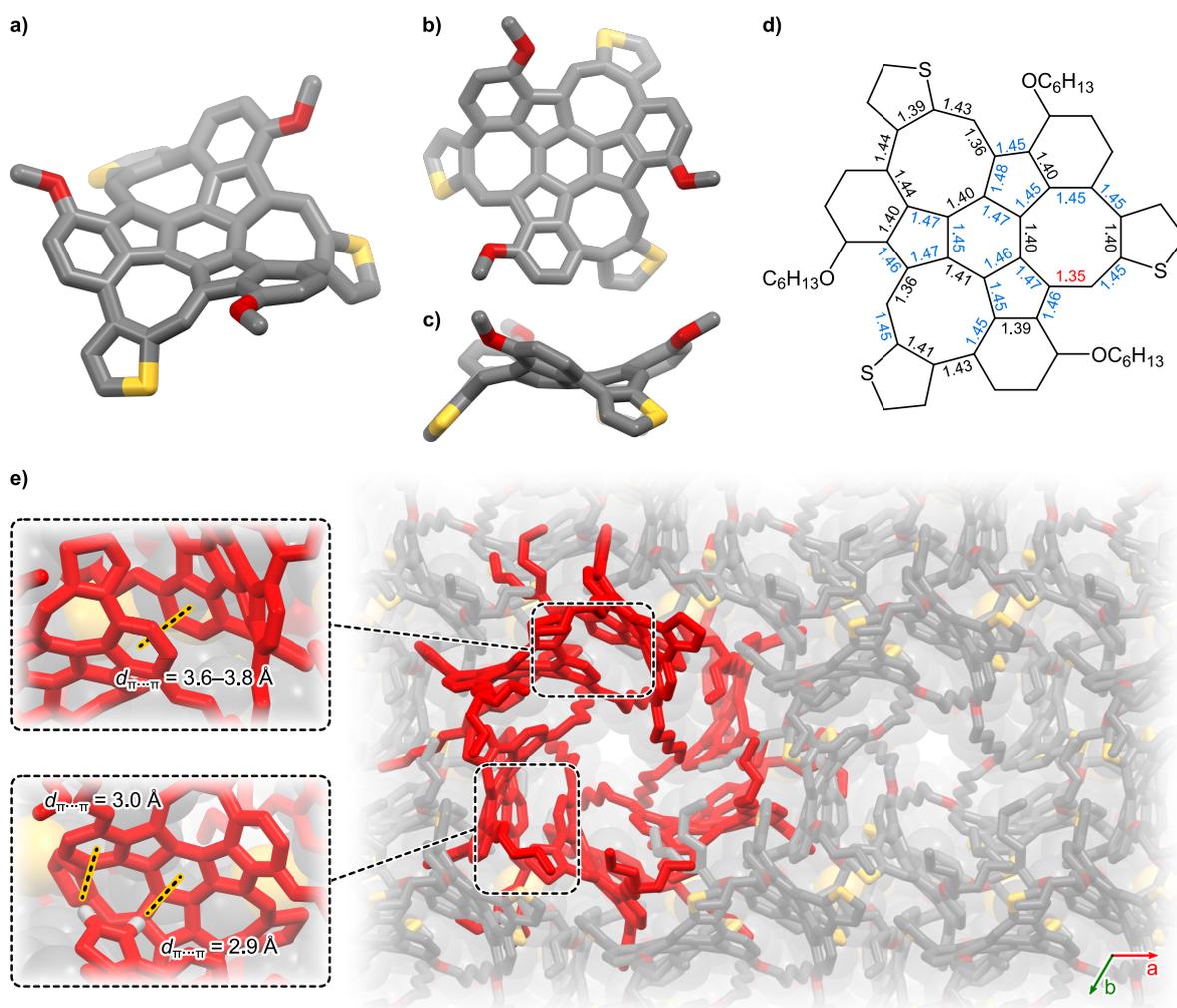


Abbildung 5.15: a) Einkristallstruktur des **Thiophen-MS**. Dargestellt ist das (S_a, S_a, S_a) -Enantiomer b, c) Drauf- und Seitensicht des **Thiophen-MS**. d) Ausgewählte Bindungslängen in Ångström. Rote Bindungen sind signifikant kürzer und blaue Bindungen signifikant länger als 1.40 Å. e) Packungsmotiv des **Thiophen-MS** entlang der kristallographischen *c*-Achse. Eine Umdrehung der helikalen Einheit ist in Rot hervorgehoben und die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind vergrößert dargestellt. Zur besseren Darstellbarkeit sind nur ausgewählte Wasserstoffatome sowie in a–c) nur die ersten Methyleneinheiten der Hexylketten gezeigt. Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Gelb = Schwefel.

aufweist (Abbildung 5.15 d). Dies deutet auf einen verringerten aromatischen Charakter hin. Bei den verlängerten Bindungen handelt es sich um diejenigen, die mit den fünfgliedrigen Ringen geteilt werden. Des Weiteren sind die Biarylbindung sowie die Bindung zwischen Thiophen- und Methineinheit um ca. 0.04 Å im Vergleich zu den PAKs mit Phenylringen verkürzt.

Wie bereits erwähnt, findet sich nur eines der beiden Enantiomere des Thieno-PAKs in der Elementarzelle. Willkürlich wurde das (S_a, S_a, S_a)-Enantiomer angenommen. Dieses bildet linksgängig helikale Strukturen aus, wobei sechs Moleküle eine Umdrehung der Helix bilden. Diese zieht sich entlang der c -Achse durch die gesamte Packung und ist mit fehlgeordnetem n -Pentan gefüllt. Auch der **Thiophen-MS** ist über Fläche-zu-Fläche- π - π - und Kante-zu-Fläche- π - π -Interaktionen verknüpft. Mit einem Abstand von ca. 3.7 Å bilden die alkoxy-substituierten Ringe Fläche-zu-Fläche-Aggregate, während die Thiophen-Einheiten Kante-zu-Fläche- π - π -Interaktionen zu dem zentralen und dem alkoxy-substituierten Phenylring des benachbarten Moleküls ausbilden ($d_{\pi \dots \pi} = 2.9$ Å). Die Fläche-zu-Fläche-Wechselwirkungen sind damit wieder als eher schwach einzuordnen,^[130] während die Kante-zu-Fläche-Interaktionen im normalen Bereich solcher Abstände liegen.^[130]

Versuche, Kristalle des **CH-MS** unter Verwendung von Methyl-*tert*-butylether und Methanol zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Dies hätte Einblicke ermöglicht, ob sich durch Wechsel des Solvens ein anderes Polymorph – mit ebenfalls dreizähliger Symmetrie – bildet.

Tabelle 5.2: Ausgewählte Strukturdaten der verschiedenen Derivate mit Affensattel-Topologie.

Verbindung	Lösungsmittel	Raumgruppe	θ		φ	
			exp.	DFT ^a	exp.	DFT ^a
CH-MS	DCM/MeOH	$C2/c$	53–41°	46°	34–28°	30°
Dioxol-CH-MS	MTBE/MeOH	$R\bar{3}$	52–43°	46°	34–25°	30°
TIPS-CH-MS	MTBE/MeOH	$R\bar{3}$	50–43°	45°	32–28°	29°
Thiophen-MS	DCM/ n -Pentan	$P3_2$	48–39°	41°	28–27°	27°

^aB3LYP/6–311G(d,p)

Auch die Bindungsverhältnisse des **Thiophen-MS** wurden quantenchemisch untersucht (Abbildung 5.16). Die alternierenden Bindungslängen des zentralen Phenylringes spiegeln sich in einem niedrigeren NICS(1)_{av}-Wert von –6.8 wider (**CH-MS**: –7.9). Im π -ACID-Diagramm sind die π -Elektronen eher hin zum Cyclooctatetraenring lokalisiert. Darüber hinaus zeigt sich im Vergleich zu den übrigen Derivaten eine stärkere Konjugation zwischen der Thiophen-Einheit und dem zentralen Ring über die Doppelbindung hinweg, die eine schwach paratropische Richtung aufweist. Dies ist in Übereinstimmung mit den erhöhten

NICS(1)_{av}-Wert von 3.2 des achtegliedrigen Ringes. Aus der leichten Verringerung der Krümmung folgt also eine stärkere Konjugation entlang des achtegliedrigen Ringes, die mit einer niedrigeren Aromatizität des zentralen Benzolringes einhergeht.

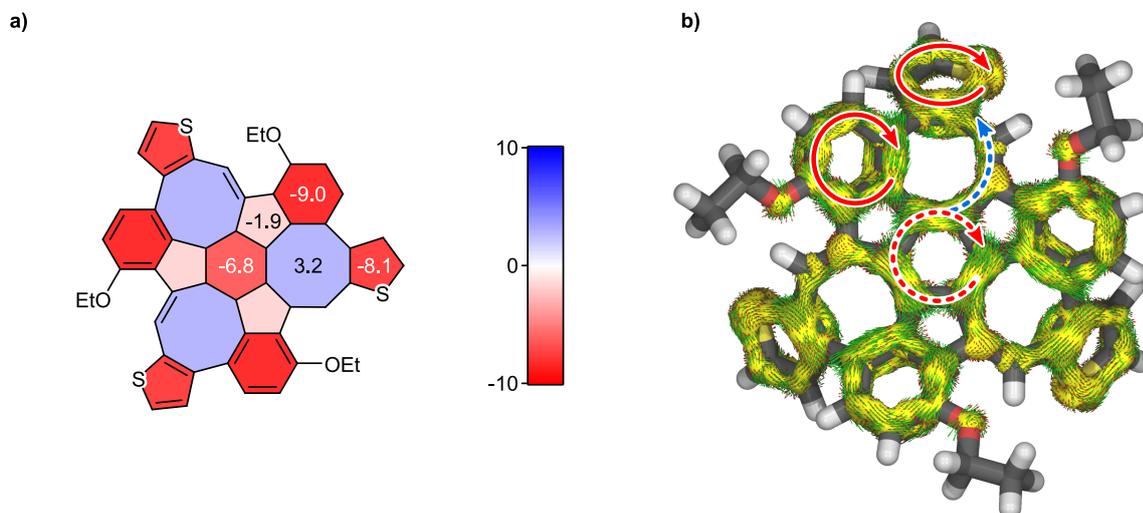


Abbildung 5.16: a) NICS(1)_{av}-Werte und b) π -ACID-Diagramme des **Thiophen-MS** (HF/6-31+G(d)). Im ACID-Diagramm indizieren rote Pfeile eine diatropischen und blaue einen paratropischen Ringstrom. Der Isowert des ACID-Diagramms beträgt 0.035.

Wie die breite Streuung des Krümmungswinkels θ von 41° bis 53° im Fall des **CH-MS** zeigt, scheinen die PAKs über eine gewisse strukturelle Flexibilität zu verfügen. Dies ist vorteilhaft für den Aufbau größerer Verbindungen wie Mackay-Käfigen, da die Bausteine sich so den strukturellen Voraussetzungen anpassen können. Um diese Flexibilität zu

quantifizieren, wurde die gleichzeitige Auslenkung aller äußeren Phenylringe aus dem Idealzustand mit quantenchemischen Methoden am Beispiel des **CH-MS** modelliert (B3LYP/6-311G(d,p), Abbildung 5.17). Diese Auslenkung wird durch die Änderung des Krümmungswinkels θ quantifiziert. Das erhaltene Potenzial weist einen parabelähnlichen Verlauf auf, wodurch es möglich ist, das Affensattel-Gerüst bei einem moderaten Energieaufwand von 20 kJ mol^{-1} um

$\pm 12^\circ$ zu verbiegen. Dies macht die Affensattel-PAKs zu einem idealen Baustein für eine Vielzahl möglicher makromolekularer Strukturen. Die Auslenkung einzelner Benzogruppen benötigt hingegen weniger Energie und führt zur Racemisierung (siehe Abschnitt 5.5).

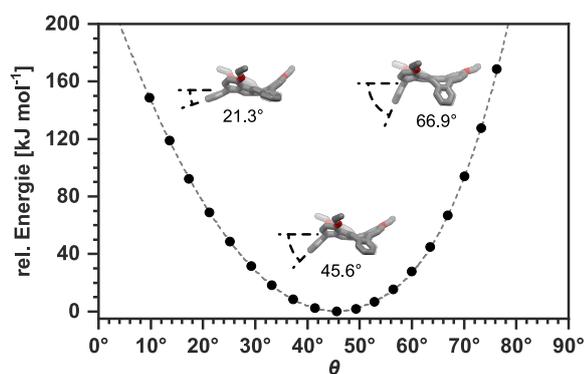


Abbildung 5.17: Relative Energie (B3LYP/6-311G(d,p)) bei gleichzeitiger Auslenkung aller drei Cyclooctatetraeneinheiten des **CH-MS**. Hexylketten wurden zu Ethylketten vereinfacht.

5.4.1 Mikroskopieaufnahmen ausgewählter Kristalle

In Zusammenarbeit mit Dr. Wen-Shan Zhang wurden die Kügelchen des Methoxy-Derivates und Kristalle des TIPS-ethinylfunktionalisierten PAKs mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. In den Aufnahmen des **OMe-CH-MS** ist zu erkennen, dass sich lediglich kleine amorphe Kugeln bilden, jedoch keine Kristallite oder Kristalle (Abbildung 5.19 a, b). Ein vergleichbares Bild ergab sich bei Verwendung von Kombinationen an Chloroform, Dichlormethan, Essigsäureethylester oder Aceton als Solvens und Methanol oder *n*-Pentan/*n*-Hexan als Antisolvens.

Im Gegensatz hierzu zeigt der **TIPS-CH-MS** faszinierende kristalline Strukturen. Wie die optischen und REM-Aufnahmen zeigen, bildet dieser hexagonale Nanoröhren (Abbildung 5.19 c–h), wobei neben intakten Röhren auch teilweise aufgebrochene Strukturen vorliegen. Über Nanoröhren, die aus kleinen organischen Molekülen aufgebaut sind, wurde bislang nur wenig berichtet,^[134] im Unterschied zu anorganischen Strukturen oder metallorganischen Gerüstverbindungen.^[135] Die bekannten Strukturen weisen einen rechteckigen Querschnitt auf, während hexagonale Profile bislang noch nicht bekannt sind. Die rechteckigen Röhren zeigen interessante nicht-lineare optische Eigenschaften wie eine Frequenzverdopplung bei Laser-Bestrahlung,^[134a] geringe optische Verluste^[134b] oder gute Ionenleitfähigkeiten.^[134c] In allen Fällen konnte der Wachstumsprozess der Nanoröhren aufgeklärt werden. Die Beobachtungen zeigten, dass sich zunächst Kristallstäbe bildeten, deren Inneres durch Lösungsmittel von den Spitzen her aufgelöst wird, vermutlich an Kristalldefekten angreifend.^[134] Die kleineren Kristalle in Abbildung 5.19 g zeigen statt der Röhrenform auch eine Barren- bzw. Stabform. Vermutlich bilden sich daher die Nanoröhren des **TIPS-CH-MS** analog zu den bekannten Strukturen durch Auflösen des inneren Materials (Abbildung 5.18). Die hexagonale Struktur der Nanoröhren spiegelt dabei die Symmetrie der Elementarzelle wider

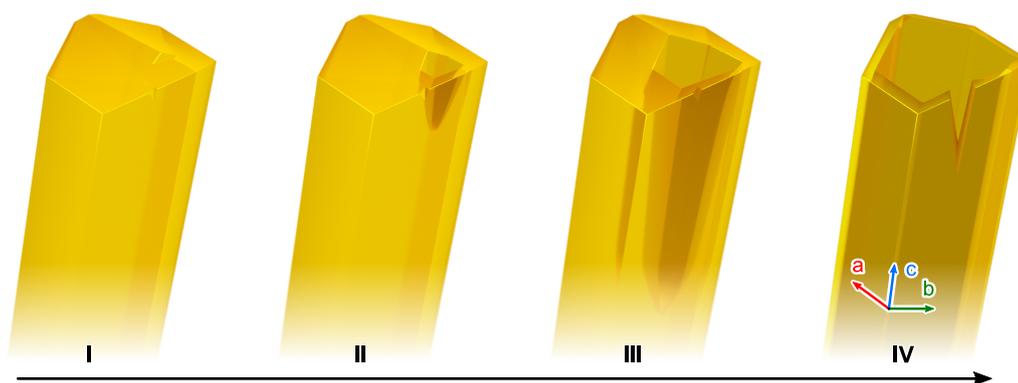


Abbildung 5.18: Mögliche Bildung der Kristallröhren des **TIPS-CH-MS**. Von links nach rechts: (I) Intakter Kristallstab, (II) erste leichte Auflösung entlang eines Kristalldefektes. (III) Stärkere Aushöhlung des Kristalls und (IV) vollständig ausgehöhlte Kristallröhre. Die vermutliche Ausrichtung der Kristalle orientiert sich an den kristallographischen Achsen und ist in IV verdeutlicht (vgl. Abbildung 5.14).

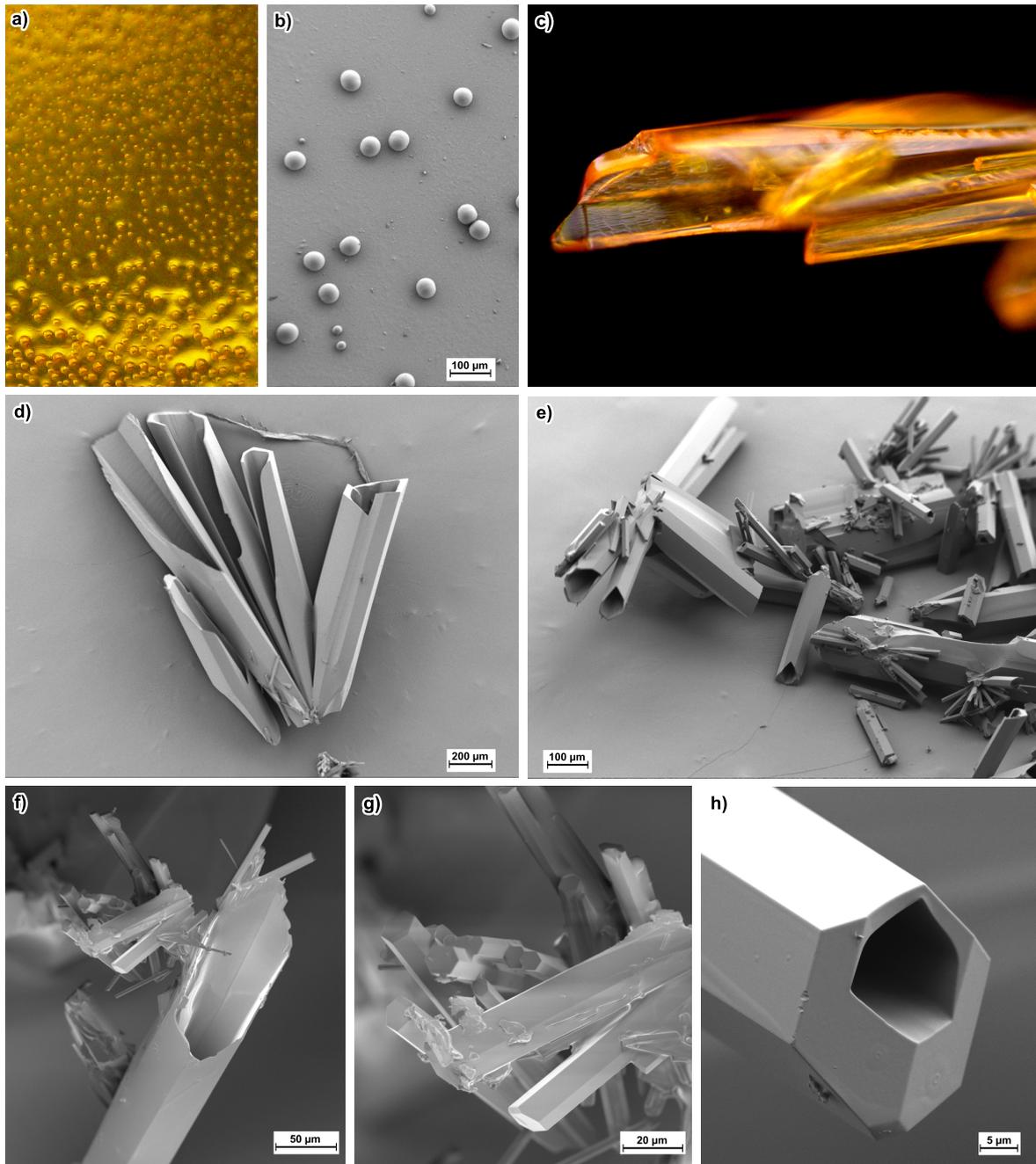


Abbildung 5.19: a) Optisches Mikroskopiebild eines Kristallisationsansatzes des **OMe-CH-MS** in Methyl-*tert*-butylether/MeOH und b) REM-Aufnahme der gleichen Probe. c) Optisches Mikroskopiebild und d-h) REM-Aufnahmen der Einkristalle des **TIPS-CH-MS** bei verschiedenen Vergrößerungen. Alle Aufnahmen wurden hinsichtlich Helligkeit und Kontrast nachbearbeitet.

und es ist wahrscheinlich, dass die Röhren entlang der kristallographischen c -Achse wachsen, während die Seitenwände parallel zu den a - und b -Achsen liegen. Für den Prozess des langsamen Auflösens spricht auch die REM-Aufnahme in Abbildung 5.19 e, die Kristalle mit nur kleinen Öffnungen zeigt. Weitere Experimente den Wachstumsvorgang durch zeitaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie zu beobachten blieben erfolglos.

Im Vergleich zu den bekannten Nanoröhren, deren Durchmesser sich im Bereich um 1–5 μm bewegen,^[134] sind die Röhren des **TIPS-CH-MS** bis zu 200 μm im Durchmesser und damit die bislang größten Vertreter ihrer Art.

5.5 Untersuchungen zur Chiralität der Affensattel-PAKs

Wie durch die Kristallstrukturanalyse festgestellt wurde, sind die Affensattel-PAKs chiral. Das Chiralitätselement ist die Biarylachse zwischen den äußeren Thiophen- bzw. Benzol-Ringen und den alkoxysubstituierten Phenyleinheiten. Hierdurch hat jedes Derivat drei Chiralitätselemente und es ergeben sich, nach Eliminierung der deckungsgleichen Verbindungen, vier mögliche Enantiomere: (R_a, R_a, R_a) , (R_a, R_a, S_a) , (S_a, S_a, R_a) und (S_a, S_a, S_a) . Die Zuordnung der Stereodeskriptoren erfolgte nach IUPAC-Regeln (Abbildung 5.20 und Abschnitt L.1).

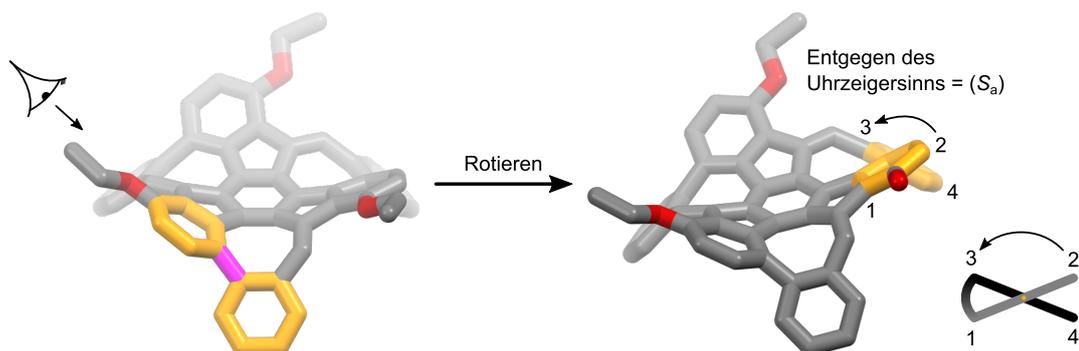


Abbildung 5.20: Bestimmung der Stereodeskriptoren am Beispiel des (S_a, S_a, S_a) -Enantiomers des **CH-MS**. Für die Zuordnung der übrigen Derivate, siehe Abschnitt L.1.

Die mögliche Racemisierung wurde zunächst mit quantenchemischen Methoden (B3LYP/6–311G(d,p)) modelliert und als wahrscheinlichster Mechanismus eine schrittweise Inversion der Biarylachsen berechnet (Abbildung 5.21). Die Racemisierung folgt einem Potenzial mit vier Minima, wobei die C_1 -symmetrischen (R_a, R_a, S_a) - und (S_a, S_a, R_a) -Enantiomere um 54 kJ mol^{-1} instabiler sind als das (R_a, R_a, R_a) - bzw. (S_a, S_a, S_a) -Enantiomer. Die Aktivierungsenergien für die drei Übergangszustände betragen je 101 kJ mol^{-1} und liegen damit im Bereich des 1,1'-Binaphthyls.^[136] Eine Isolierung der einzelnen Enantiomere sollte daher möglich sein. Ein konzertiertes „Umklappen“ der PAKs kann aufgrund einer höheren Barriere von über 400 kJ mol^{-1} ausgeschlossen werden.

Zur experimentellen Bestimmung der Racemisierungsbarriere wurden zunächst die beiden

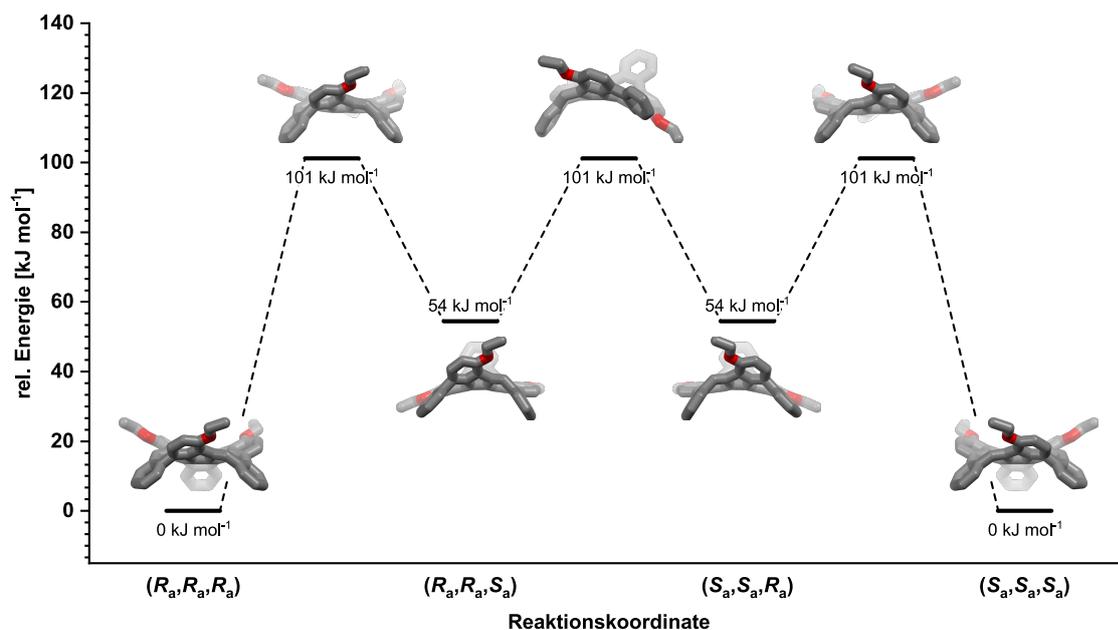


Abbildung 5.21: Berechnetes Energieprofil der Enantiomerisierung des (S_a, S_a, S_a)- in das (R_a, R_a, R_a)-Enantiomer des unsubstituierten PAKs über eine schrittweise Umwandlung (B3LYP/6-311G(d,p)).

Enantiomere mittels chiraler HPLC getrennt. Die beste Auftrennung ergab sich durch Verwendung einer Chiralpak® IETM-Säule (Amylose-tris(3,5-dichlorphenylcarbamat)) und einer 80:20-Mischung *n*-Heptan und Methyl-*tert*-butylether als Laufmittel, wobei das (R_a, R_a, R_a)-Enantiomer zuerst eluiert wird (Abbildung 5.22 a). Die Zuordnung der Enantiomere erfolgte über Simulation der CD-Spektren mit TD-DFT-Methoden, wie in Abschnitt 5.6.1 genauer beschrieben. Das Entfernen des Lösungsmittels nach der chromatographischen Trennung musste bei niedrigen Temperaturen um 0 °C erfolgen, da die übliche Wasserbadtemperatur von 40 °C des Rotationsverdampfers ausreicht um die Enantiomere teilweise zu racemisieren. Zur Bestimmung der experimentellen Halbwertszeit und Aktivierungsbarriere wurden bei verschiedenen Temperaturen zeitabhängige Messungen des Circular dichroismus (CD) durchgeführt (Abbildung 5.22 b, c und Anhang L.2). Die so ermittelten Werte für die Aktivierungsbarriere E_A von $103 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 104 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ stimmen gut mit den berechneten Werten von 101 kJ mol^{-1} bzw. 104 kJ mol^{-1} überein und die Halbwertszeit beträgt $25 \pm 0 \text{ h}$ bei Raumtemperatur.

Die Enantiomere der Dioxol- und TIPS-Ethynyl-substituierten PAKs wurden ebenfalls unter Verwendung der IETM-Säule getrennt, wobei sich für den **Dioxol-CH-MS** die Elutionsreihenfolge der Enantiomere umgekehrte und das (S_a, S_a, S_a)-Enantiomer die geringere Retentionszeit aufweist, wie ein Vergleich der CD-Spektren aller Enantiomere bewies (vgl. Abschnitt 5.6.1). Für das methoxylierte Derivate zeigte sich bei Verwendung der IETM-Säule keine Auftrennung, diese war jedoch mit einer IATM-Säule (Amylose-tris(3,5-dimethylphenylcarbamat)) möglich. Anschließend wurden analog zum **CH-MS** die kineti-

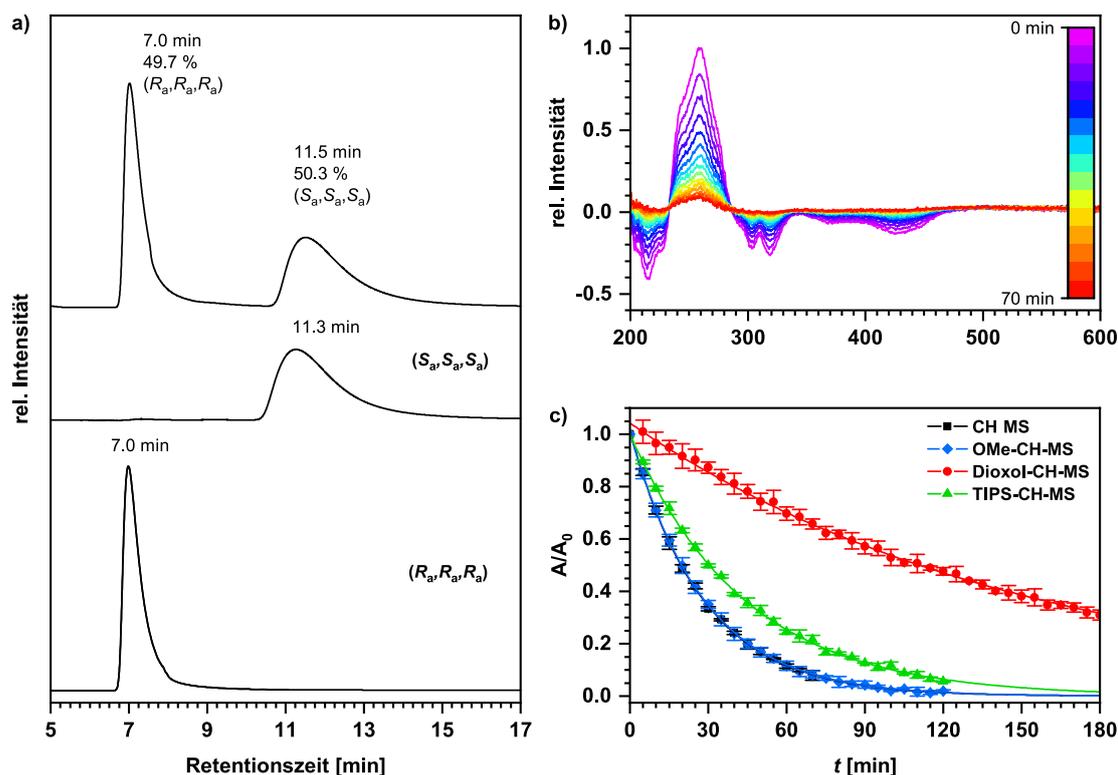


Abbildung 5.22: a) Chirales Chromatogramm des **CH-MS** (IETM-Säule, *n*-Heptan/Methyl-*tert*-butylether (80:20 V/V), 1.0 mL min⁻¹, 30 °C, 403 nm). Die Zuordnung der Enantiomere erfolgte über quantenchemische Methoden (siehe Abschnitt 5.6.1). b) Zeitlicher Verlauf der CD-Spektren des (R_a, R_a, R_a) -**CH-MS** bei 60 °C in *n*-Heptan. c) Zeitlicher Verlauf der Intensität der CD-Signale bei 60 °C (**CH-MS**: 260 nm, **OMe-CH-MS**: 248 nm, **Dioxol-CH-MS** 250 nm, **TIPS-CH-MS** 289 nm).

schen Parameter der Racemisierung bestimmt (Abbildung 5.22 c und Tabelle 5.3). Das Methoxyderivat zeigt eine fast identische Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Stammverbindung. So sind beide Derivate bei 60 °C nach zwei Stunden vollständig racemisiert. Damit übereinstimmend wurde auch eine vergleichbare Aktivierungsbarriere von $104 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das Methoxykongener ermittelt. Diese stimmt jedoch nicht mehr mit dem berechneten Wert von 116 kJ mol^{-1} überein und auch ein Vergleich der berechneten und gemessenen freien Enthalpie des Übergangszustandes $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger$ zeigt eine starke Abweichung. Ein möglicher Grund ist, dass die Berechnungen ohne Lösungsmittelmodellierung durchgeführt wurden. Zum anderen beträgt der Fehlerbereich von DFT-Rechnungen ca. $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[137] Ein ähnliches Ergebnis zeigte sich für den **TIPS-CH-MS**: Dessen experimentelle Reaktionsbarriere ist mit $105 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ zwar höher als die der anderen Derivate, und er weist auch eine größere Halbwertszeit von $45 \pm 1 \text{ h}$ auf, die DFT-berechneten Werte liegen jedoch erheblich höher. Die längste Halbwertszeit konnte für das Dioxolderivat mit ca. zehn Tagen bestimmt werden. Im Gegensatz dazu ist die gemessene Aktivierungsenergie von $101 \pm 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ kleiner als die der anderen PAKs. Dies deutet auf einen stark erhöhten Stoßfaktor für die Racemisierung hin. Die freie Enthalpie stimmt hingegen mit dem Trend der Halbwertszeiten überein. So

weist der **Dioxol-CH-MS** mit $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 108 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ um $2\text{--}4 \text{ kJ mol}^{-1}$ höhere Werte auf als seine Derivate. Da die Dioxolgruppe im Sinne der Enantiomerisierung keinen erhöhten sterischen Anspruch aufweist, müssen andere Effekte für die höhere Barriere verantwortlich sein. Eine Betrachtung der berechneten Dipolmomente (B3LYP/6–311G(d,p)) des **Dioxol-CH-MS** ergab, dass dessen Übergangszustände höhere Dipolmomente aufweisen als die Minima (Abbildung 5.23). Für die anderen Derivate ist dieser Trend umgekehrt. Da die Racemisierung in unpolarem *n*-Heptan stattfindet, ist die Bildung der Übergangszustände im Fall des **Dioxol-CH-MS** weniger favorisiert und bedingt so die höhere Barriere.

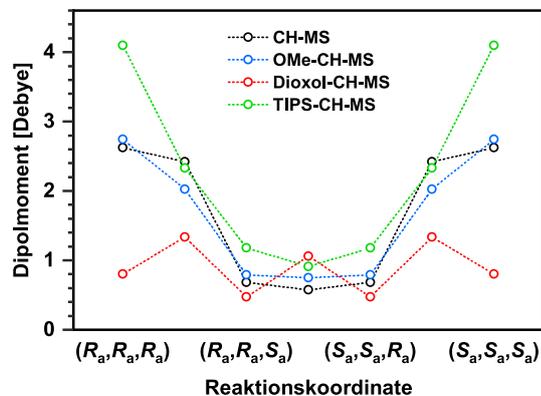


Abbildung 5.23: Verlauf der Dipolmomente der Affensattel-PAKs während der Enantiomerisierung (B3LYP/6–311G(d,p)).

Eine Sonderstellung nimmt das Derivat mit Thienogruppen ein. Wie bereits bei der Besprechung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf Seite 50 angedeutet, muss die Racemisierung des Thiophen-PAKs bei Raumtemperatur schnell auf der NMR-Zeitskala ablaufen, da sonst das Signal der Protonen der ersten Hexyloxymethylengruppe aufgespalten wäre. Auch die DFT-Berechnungen sagen eine geringere Aktivierungsbarriere von 62 kJ mol^{-1} voraus. Eine Trennung der Enantiomere sollte daher bei Raumtemperatur nicht möglich sein, da die Racemisierung zu schnell erfolgt, als dass eine Isolierung möglich wäre. HPLC-Experimente mit unterschiedlichen chiralen Säulen und Eluenten zeigten übereinstimmend nur ein Signal. Zur experimentellen Bestimmung der Barriere fanden daher temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Messungen zwischen 20°C und -90°C in Dichlormethan[d_2] statt (Abbildungen 5.24 und L.19). Mithilfe des DNMR-Moduls von TopSpin wurde eine Linienformanalyse

Tabelle 5.3: Zusammenfassung kinetischer Daten der Racemisierung der Affensattel-PAK-Derivate.

Verbindung	$\tau_{1/2}$		E_A [kJ mol^{-1}]		$\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger$ [kJ mol^{-1}]	
	25 °C	60 °C	exp.	DFT ^a	exp.	DFT ^a
CH-MS	25 ± 0 h	19 ± 0 min	103 ± 1	101	104 ± 2	104
OMe-CH-MS	27 ± 0 h	19 ± 0 min	104 ± 1	116	104 ± 1	118
Dioxol-CH-MS	10 d ^b	104 ± 1 min	101 ± 2	105	108 ± 2	108
TIPS-CH-MS	45 ± 1 h	30 ± 0 min	105 ± 2	114	105 ± 2	115
Thiophen-MS	3 ± 4 ms	–	54 ± 4	62	42 ± 6	64

^aB3LYP/6–311G(d,p). ^bKein direkter Messwert; aus den kinetischen Daten extrapoliert.

(LSA, engl.: *line shape analysis*) durchgeführt, um k_{rac} zu erhalten.^[138] Die ermittelte Aktivierungsbarriere beträgt $E_A = 54 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G^\ddagger = 46 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ist damit nur halb so groß wie die der anderen Derivate und in einem ähnlichen Bereich wie die des Corannulens ($\Delta G^\ddagger = 43 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$) angesiedelt.^[139] Dies entspricht einer Halbwertszeit bei Raumtemperatur von ungefähr drei Millisekunden.

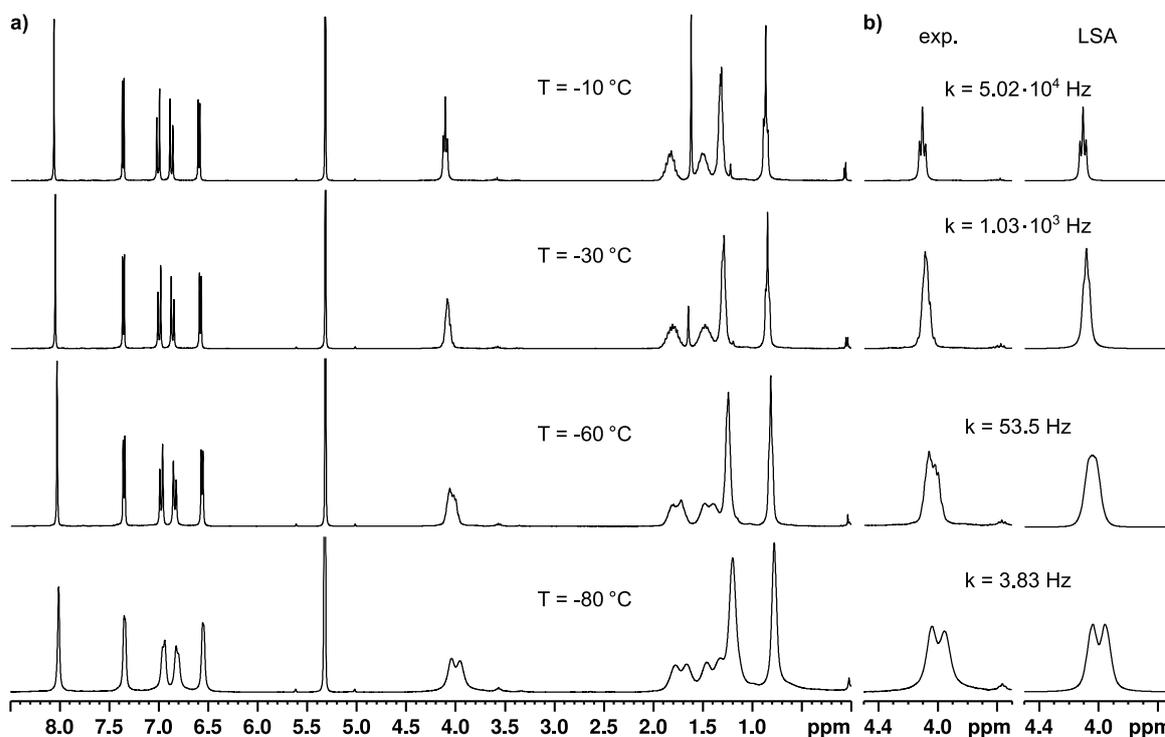


Abbildung 5.24: Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des **Thiophen-MS** bei verschiedenen Temperaturen (CD_2Cl_2 , 300 MHz). Der Bereich um 4,0 ppm ist vergrößert dargestellt und mit dem durch Linienformanalyse (LSA) angepassten Signal verglichen.

5.6 Optoelektronische Eigenschaften

Alle Derivate wurden mittels Cyclovoltammetrie sowie UV-Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht und die Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen verglichen. Die Absorptionsspektren zeigen ein für alle PAKs gemeinsames Absorptionsmaximum im Bereich von 400 nm bis 450 nm mit moderatem Extinktionskoeffizienten, sowie ein intensiveres Maximum im UV-Bereich (Abbildung 5.25 a). Das hypsochrom Maximum weist der **CH-MS** mit $\lambda_{\text{abs}} = 403 \text{ nm}$ auf bis hin zu 417 nm des dioxolsubstituierten Derivates. Die Einführung der Thienylgruppe führt zur stärksten bathochromen Verschiebung hin zu 447 nm. Dies schlägt sich direkt sichtbar im Habitus der Substanzen wieder. So zeigen die PAKs mit Benzogruppen alle eine hellgelbe Farbe, während das Thienoderivat als strahlend orangefarbenes Pulver vorliegt. Damit einhergehend weist der **Thiophen-MS** auch die

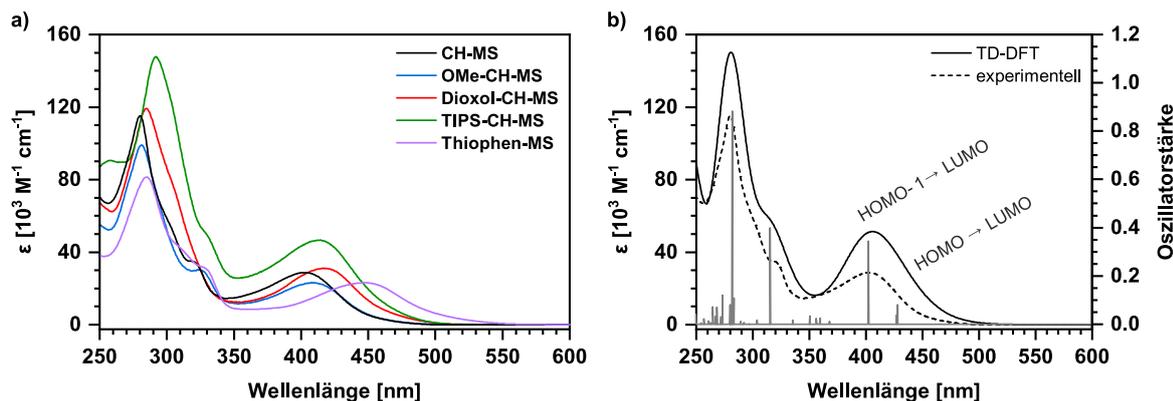


Abbildung 5.25: a) UV-Vis-Absorptionsspektren der Affensattel-PAKs in Dichlormethan. b) Vergleich des TD-DFT-Spektrums (PBE0/6-311G(d,p)) und des experimentellen Absorptionsspektrums des **CH-MS** in Dichlormethan.

geringste optische Bandlücke von $E_{\text{Lücke}}^{\text{opt}} = 2.43 \text{ eV}$ auf.

Für ein tieferes Verständnis der Struktur der Absorptionsspektren wurden für alle Derivate TD-DFT-Berechnungen (PBE0/6-311G(d,p)) durchgeführt, die die wichtigsten optischen Übergänge modellieren konnten. Dabei zeigte sich, dass die energieärmsten Maxima der Affensattel-PAKs aus zwei Übergängen unterschiedlicher Intensität bestehen (Abbildung 5.25 b und Anhang M.4). Diese können den Übergängen zwischen HOMO und LUMO bzw. HOMO-1 und LUMO zugeordnet werden. Wie es bereits für eine Reihe anderer PAKs mit dreizähliger Symmetrie bekannt ist,^[140] sind die HOMOs bzw. LUMOs der Verbindungen zweifach entartet (Abbildung 5.26 a, b). Die Einführung des Methoxy-Substituenten in das CH-MS-Rückgrat hat nur einen geringen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften, während die Dioxol- und TIPS-Ethynylgruppen die berechnete Bandlücke etwas verkleinern, wie auch durch die experimentellen Daten bestätigt wird (Tabelle 5.4). Auch hier hat die Thierylgruppe in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten den größten Einfluss. Sowohl die Energien der LUMOs wie HOMOs erfahren eine starke Änderung, wobei besonders das bisher nicht-entartete HOMO-1 stark angehoben wird. Neben der unterschiedlichen elektronischen Struktur des Thiophens gegenüber dem Benzol spielt auch der geringere Krümmungswinkel und die damit stärkere Konjugation eine Rolle (vgl. Abschnitt 5.4), die zu einer Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes führt. Die kanonischen Molekülorbitale aller Derivate unterscheiden sich nur geringfügig (Abbildung 5.26 b).

Die elektronischen Eigenschaften der Zielverbindungen wurden ebenfalls durch Cyclovoltammetrie untersucht. Die Voltammogramme zeigen für alle Derivate je eine reversible Reduktion sowie eine irreversible Oxidation (Abbildung 5.26 c). Studien zur Oxidation von Cyclooctatetraenen zeigten, dass die reduzierte Spezies nicht nur als Elektrophil reagiert sondern auch unter Ringkontraktion zu sechs- und siebengliedrigen Ringen umlagert.^[141] Dies erklärt die Irreversibilität des Oxidationssignals im Cyclovoltammogramm. Auffällig

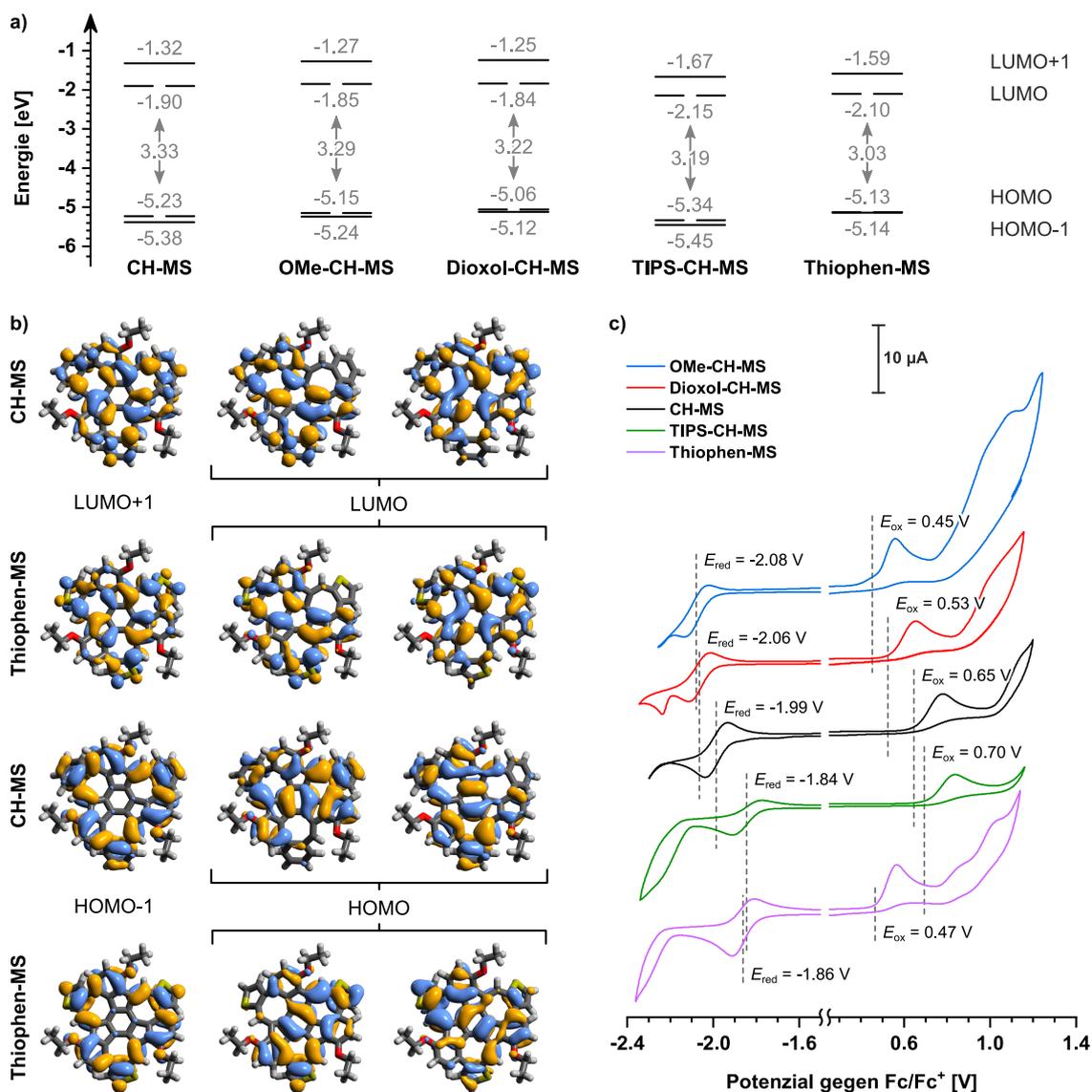


Abbildung 5.26: a) Energieniveaus der berechneten kanonischen Molekülorbitale (B3LYP/6-311G(d,p)). b) Ausgewählte kanonische MOs des **CH-MS** und **Thiophen-MS**. Isowert: 0.02. c) Cyclovoltammogramme der Affensattel-PAKs in Dichlormethan. Scanrate: 100 mV s⁻¹.

bei den Reduktionspotenzialen ist, dass die hieraus errechneten Elektronenaffinitäten der PAKs (Tabelle 5.4) um ca. 1 eV von den berechneten LUMO-Energien abweichen. Der Trend vom höchsten zum niedrigsten Potenzial in der Reihe der PAKs stimmt jedoch überein. So weist der **Dioxol-CH-MS** als elektronenreichstes Derivat mit $E_{\text{EA}}^{\text{CV}} = -2.72$ eV die geringste Elektronenaffinität auf und das elektronenärmste Kongener mit TIPS-Ethynylgruppen die höchste Elektronenaffinität. Ein möglicher Grund für die starke Abweichung zwischen Elektronenaffinitäten und den LUMO-Energieniveaus könnte die Bildung aromatischer Cyclooctatetraeneinheiten durch die Reduktion sein. Damit einher geht eine Planarisierung der achtgliedrigen Ringe, die eine gewisse Reorganisationsenergie des Moleküls wie auch

der umgebenden Solvathülle benötigt.^[142] Beides beeinflusst nach der Marcus-Theorie die freie Aktivierungsenthalpie des Elektronentransfers und damit das Reduktionspotenzial.^[143] Die Berechnungen der MO-Energieniveaus gehen hingegen von der fixierten Geometrie mit abgeknickten Cyclooctatetraenringen aus. Koopman's Theorem geht von gleichbleibenden Orbitalenergien bei Oxidation oder Reduktion aus, die sich jedoch bei Änderung der Geometrie ebenfalls verändern.^[144] Daher können Orbitalenergien und Elektronenaffinitäten im vorliegenden Fall nicht mehr gleichgesetzt werden. Vergleichbares gilt für die Ionisationspotenziale und Energien der HOMO's, sowie die Differenz $E_{EA}^{CV} - E_{IP}^{CV}$ und den HOMO-LUMO-Abstand. Der Trend von den höchsten zu den niedrigsten Werten stimmt überein, auch wenn die exakten Werte um bis zu 0.5 eV differieren. Eine gute Übereinstimmung findet sich hingegen zwischen den experimentellen CV-Differenzen ($E_{EA}^{CV} - E_{IP}^{CV}$) und den berechneten Oszillatorübergängen der TD-DFT-Berechnungen.

Die vier Derivate mit Benzogruppen zeigen eine detektierbare, aber schwache Emission sowohl in Dichlormethan wie in 2-Methyltetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit Emissionsmaxima um 540 nm und Stokes-Verschiebungen von 6192 cm^{-1} bis 5474 cm^{-1} (Abbildung 5.27 a). Während die Spektren des Dioxol-PAKs und des TIPS-Ethinylderivates jeweils ein einzelnes Maximum aufweisen, zeigen die Spektren des **CH-MS** und seines Methoxykongeners eine kleine, hypsochrom verschobene Schulter. Der Thieno-PAK zeigt keinerlei Fluoreszenz bei Raumtemperatur, vermutlich aufgrund der schnellen Sattel-zu-Sattel-Umwandlung, wodurch die optisch angeregten Moleküle thermisch relaxieren können. Daher wurden Fluoreszenzmessungen in einer Matrix aus 2-Methyltetrahydrofuran bei 77 K durchgeführt. So konnte auch für den **Thiophen-MS** eine Emission bei 561 nm mit einer Stokes-Verschiebung von 4546 cm^{-1} detektiert werden. Die Emissionsspektren der übrigen

Tabelle 5.4: Vergleich der optoelektronischen Eigenschaften der verschiedenen Affensattel-PAKs.

Verbindung	λ_{max} [nm]	$E_{\text{Lücke}}^{\text{opt}}$ [eV]	E_{EA}^{CV} [eV] ^a	E_{IP}^{CV} [eV] ^a	$E_{\text{Diff.}}^{CV}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{\text{DFT}}$ [eV] ^b	$E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}}$ [eV] ^b	$E_{\text{Diff.}}^{\text{DFT}}$ [eV] ^b	$E_{\text{Osz.}}^{\text{TD-DFT}}$ [eV] ^c	λ_{em} [nm] ^d	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^d
CH-MS	403	2.73	-2.81	-5.75	2.93	-1.90	-5.23	3.33	2.90	537	6192
OMe-CH-MS	409	2.71	-2.74	-5.63	2.89	-1.85	-5.15	3.29	2.84	540	5931
Dioxol-CH-MS	417	2.64	-2.72	-5.55	2.83	-1.84	-5.06	3.22	2.77	542	5473
TIPS-CH-MS	415	2.61	-2.96	-5.80	2.84	-2.15	-5.34	3.19	2.81	539	5544
Thiophen-MS	447	2.43	-2.94	-5.57	2.63	-2.10	-5.13	3.03	2.53	561	4546

^a $E_{EA}^{CV} = -(E_{1/2(\text{red})} + 4.8 \text{ eV})$; $E_{IP}^{CV} = -(E_{\text{onset}(\text{ox})} + 5.1 \text{ eV})$. 1 mM in Dichlormethan, Scanrate: 100 mV s^{-1} ; Fc/Fc⁺ wurde als interner Standard verwendet.^[145] ^bB3LYP/6-311G(d,p). ^cPBE0/6-311G(d,p). Erster berechneter Oszillatorübergang mit einer Intensität ≥ 0.04 . ^dEs ist jeweils das intensivste Emissionsmaximum angegeben. Werte in 2-Methyltetrahydrofuran bei Raumtemperatur bzw. 77 K für das Thienoderivat. Für eine Übersicht aller Emissionsdaten siehe Tabelle F.1.

Derivate unterscheiden sich bei Raumtemperatur und 77 K, sodass die bei Raumtemperatur kaum bzw. nicht-aufgelöste Schulter bei tieferer Temperatur klar erkennbar ist (Abbildung 5.27 b). Während für die CH-MS-Serie das zweite Maximum das intensivere ist, zeigt das Thiophen-Derivat ein umgekehrtes Bild. Vergleicht man die Stokes-Verschiebungen jeweils beider Maxima individuell, ist zu erkennen, dass diese bei 77 K für alle Derivate im Bereich von $4400\text{--}4600\text{ cm}^{-1}$ bzw. $5500\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ liegen. Die Abstände der beiden Maxima untereinander ist mit 32 nm bis 36 nm für die PAKs mit Phenylgruppen bzw. 43 nm für den **Thiophen-MS** weitestgehend konstant. Die Einführung der Substituenten hat daher, mit Ausnahme der Thienogruppe, nur einen marginalen Einfluss auf die Emissionseigenschaften der Affensattel-PAKs.

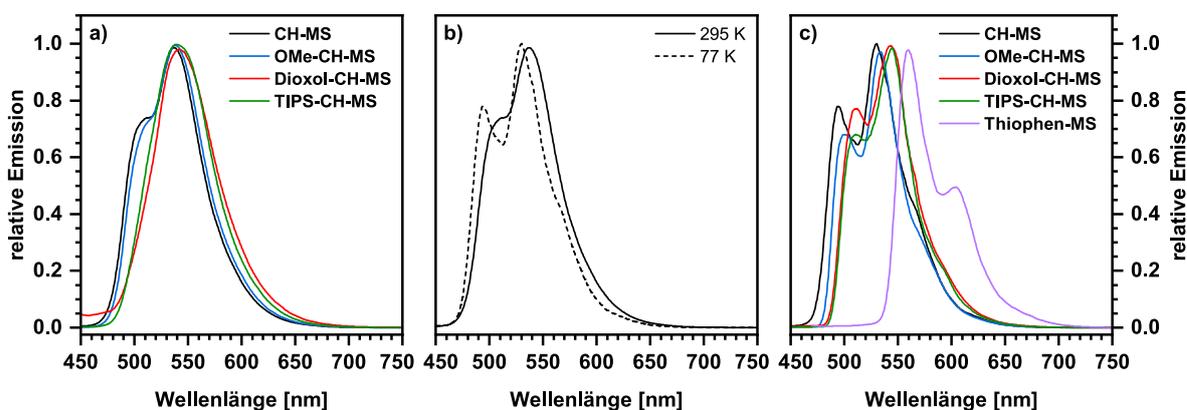


Abbildung 5.27: a) Emissionsspektren der CH-MS-Serie in 2-Methyltetrahydrofuran bei Raumtemperatur. b) Vergleich der Emissionsspektren in 2-Methyltetrahydrofuran des **CH-MS** bei Raumtemperatur und bei 77 K. c) Emissionsspektren der Affensattel-PAKs in 2-Methyltetrahydrofuran bei 77 K. Die Anregungswellenlängen betragen: 403 nm, 409 nm, 418 nm, 415 nm und 447 nm.

5.6.1 Circular dichroismus

Mit Ausnahme des **Thiophen-MS**, dessen Enantiomere nicht getrennt werden können, wurden alle Derivate mittels Circular dichroismus-Spektroskopie (CD) untersucht. Um den Messbereich weiter in den UV-Bereich zu verschieben, fanden die Messungen in *n*-Heptan statt, das einen größeren Messbereich als Dichlormethan ermöglicht. Wie in Abbildung 5.28 a am Beispiel des **CH-MS** abgebildet, zeigen die CD-Spektren beider Enantiomere ein spiegelbildähnliches Verhalten mit entgegengesetzten Cotton-Effekten. Dabei liegen ein intensives Maximum im UV-Bereich bei 259 nm sowie einige kleinere Maxima im UV- und Vis-Bereich vor, vergleichbar zum Absorptionsspektrum. Das intensivste Maximum zeigt einen Extinktionskoeffizienten von $255\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, der im Bereich der $\Delta\varepsilon$ -Werte anderer chiraler PAKs liegt.^[146,147] Mit dem dimensionslosen Asymmetriewert g_{abs} wird die Stärke des Cotton-Effektes gemessen. Dieser ist als der Quotient der molaren Extinktionskoeffizienten des CD- und Absorptionsspektrums bei einer bestimmten Wellenlänge definiert (Gleichung (5.1)).^[148]

$$g_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} \quad (5.1)$$

Die g_{abs} -Werte bewegen sich für alle Derivate im Bereich um $3.5 \cdot 10^{-3}$. Der positivste Asymmetriewert des **CH-MS** kann bei 258 nm mit $3.73 \cdot 10^{-3}$ detektiert und dem UV-Maximum im CD-Spektrum zugeordnet werden, während der negativste Wert von $g_{\text{abs}} = -2.39 \cdot 10^{-3}$ bei 322 nm liegt (Abbildung 5.28 b, c). Das Spektrum des Methoxyderivates weist eine vergleichbare Form zu dem des **CH-MS** auf, mit einer intensiven Absorption im UV-Bereich. Daher sind auch die g_{abs} -Werte von $3.70 \cdot 10^{-3}$ und $-2.36 \cdot 10^{-3}$ beinahe identisch zur Stammverbindung. Beim **Dioxol-CH-MS** ist das Maximum in zwei kleinere Maxima aufgespalten, wodurch auch deren g_{abs} -Werte mit $1.94 \cdot 10^{-3}$ und $1.19 \cdot 10^{-3}$ bei 240 nm bzw. 265 nm nur halb so groß sind. Im sichtbaren Bereich liegt er mit $g_{\text{abs}} = -2.47 \cdot 10^{-3}$ wieder mit den anderen Derivaten in einer Größenordnung. Die stärksten Absorptionen zeigt der **TIPS-CH-MS** mit Maxima bei 289 nm und 316 nm. Aufgrund des ebenso intensiveren Absorptionsspektrums unterscheidet sich der g_{abs} -Wert mit $3.48 \cdot 10^{-3}$ nur geringfügig von denen der anderen PAKs. Die Kongruenz der ungefähren Form der Spektren sowie der Stärke und Vorzeichen des Cotton-Effektes aller Derivate stimmt mit dem Stand der Literatur überein, da der Cotton-Effekt nicht von der Konstitution eines Moleküls abhängt, sondern

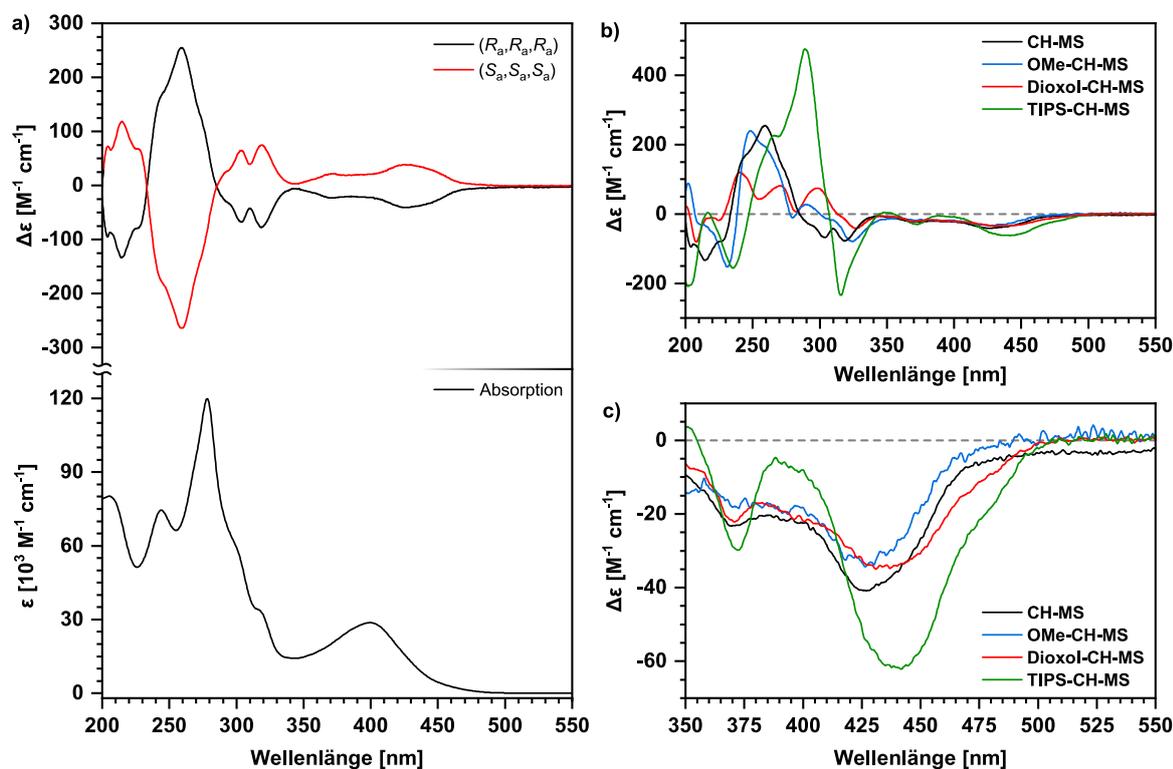


Abbildung 5.28: a) CD-Spektren (oben) und Absorptionsspektrum (unten) des **CH-MS** in *n*-Heptan. b) Vergleich der CD-Spektren der (R_a, R_a, R_a) -Enantiomere aller Affensattel-PAKs. c) Vergrößerte Darstellung des Bereichs um 450 nm.

nur von der Konformation und Konfiguration.^[149] Im Vergleich zu anderen chiralen PAKs liegen die Affensattel-Moleküle bei den g_{abs} -Werten im vorderen Bereich, da bisher kein System Werte größer als 10^{-3} aufweist.^[82,84,89b,146,147]

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der PAKs gelang mittels der CD-Spektren. Hierzu wurden die ECD-Spektren der (S_a, S_a, S_a) -Enantiomere mittels TD-DFT-Methoden simuliert und mit den experimentellen Spektren verglichen (Abbildung 5.29 und Anhang M.4). Da die Form des berechneten ECD-Spektrums je nach verwendetem Funktional stark abweicht, wurden für jedes Derivat mehrere Funktionale getestet und jenes, dass die beste Übereinstimmung mit der Form der experimentellen Spektren zeigte, für die Bestimmung verwendet. Neben der allgemeinen Form wird vor allem auf die ersten Übergänge im UV-Bereich geachtet. Hier muss das Vorzeichen zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum übereinstimmen.^[150] Daher wurde für die Zuordnung der absoluten Konfiguration nur der Bereich von 200 nm bis 300 nm betrachtet.

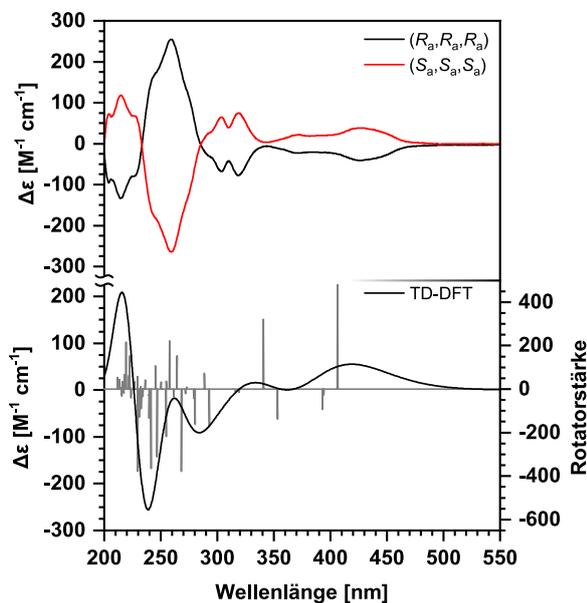


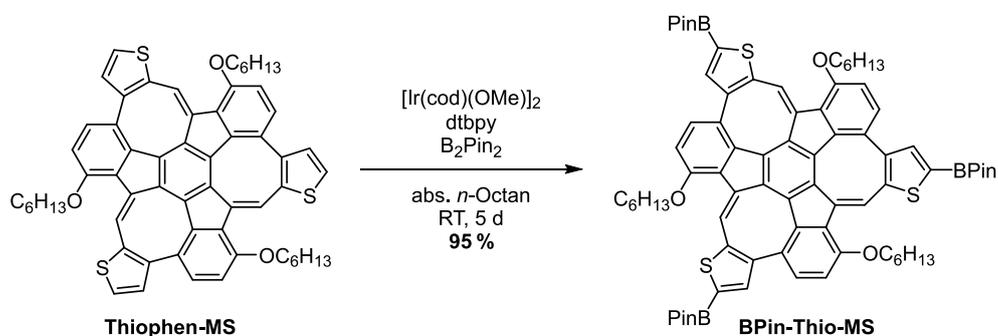
Abbildung 5.29: Vergleich der experimentellen CD-Spektren beider Enantiomere (oben) und des berechneten ECD-Spektrums des (S_a, S_a, S_a) -Enantiomers des **CH-MS** (unten, cam-B3LYP/6-311G(d,p)). Alle Spektren wurden in *n*-Heptan gemessen bzw. berechnet.

5.7 Funktionalisierungen des Thiophenderivates

Um Bausteine für die Synthese Mackay-artiger Strukturen zu generieren und um die optoelektronischen Eigenschaften der PAKs zu beeinflussen, wurden weiterführende Reaktionen an den verschiedenen Derivaten der PAKs durchgeführt. Erfolgreich war dabei die Funktionalisierung des **Thiophen-MS**. Die *ortho*-Position des Thiophenringes bietet sich als reaktivste Position des Thiophens für Erweiterungen des Systems an. Auf diesem Wege konnte neben fünf weiteren PAKs mit Affensattel-Topologie auch ein gemischter [4+4]-Affensattel-PAK-TBTQ-Iminkäfig erhalten werden. Zudem fanden erste Untersuchungen zur Synthese Mackay-artiger Käfige statt. Die gewonnenen Erkenntnisse können als Fundament für zukünftige Synthesen strukturell komplexer Verbindungen genutzt werden.

5.7.1 Borylierung des Thiophenderivates und Folgechemie

Als erster Schritt auf dem Weg zu π -erweiterten Derivaten wurde die Möglichkeit zur Bromierung oder Borylierung der 2-Positionen der Thiopheneinheiten des **Thiophen-MS** evaluiert. Aufgrund der besseren Verfügbarkeit an Brom-, Iod- oder Triflat-substituierten Arylbausteinen sowie der im Allgemeinen höheren Selektivität fiel die Wahl zunächst auf die Iridium(I)-katalysierte Borylierung. Diese kann an Thiophenen sowohl in Tetrahydrofuran^[15,151] wie auch in apolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden.^[152] Da die im Arbeitskreis etablierten Bedingungen mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen von 25 °C bis 80 °C nur Mischungen verschieden borylierter PAKs ergab, wurde die Reaktion in *n*-Octan durchgeführt. Nach sieben Tagen Reaktionszeit gelang es so, den dreifach borylierten PAK in 95 % Ausbeute zu isolieren (Schema 5.6). Die Bestätigung der exakten Konstitution des Produktes gelang mittels Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abschnitt 5.7.3).

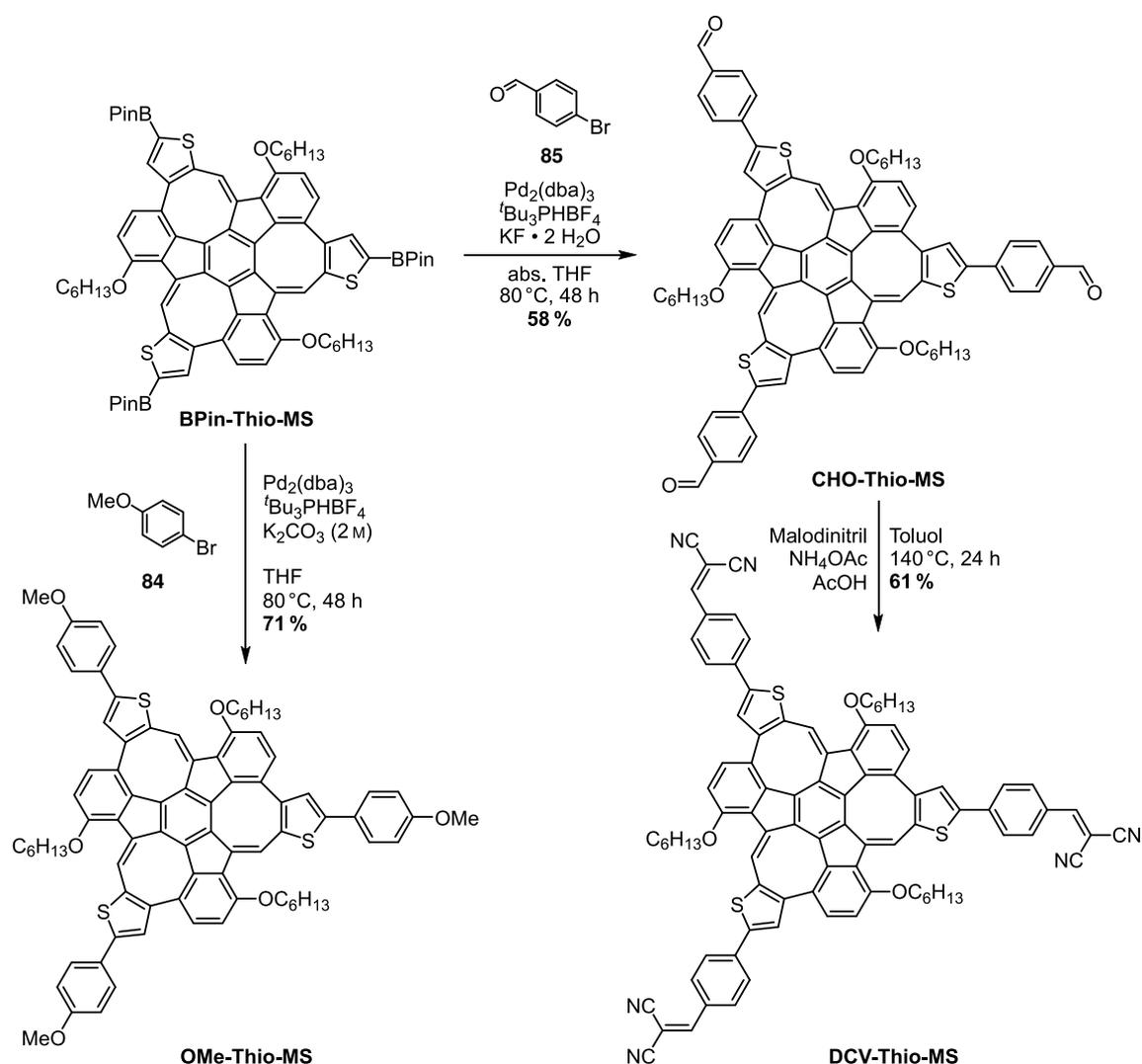


Schema 5.6: Iridium(I)-katalysierte Borylierung des **Thiophen-MS**.

Im Folgenden wurde die borylierte Spezies mit 4-Bromanisol (**84**) und 4-Brombenzaldehyd (**85**) in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen umgesetzt. Für die Reaktion mit **84** kam das Katalysatorsystem aus $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{PHBF}_4$ in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und wässriger Kaliumcarbonatlösung zum Einsatz. Das anisyl“-funktionalisierte Produkt bildete sich in 71 % Ausbeute als tiefrotes Pulver (Schema 5.7). Wurde hingegen der Aldehyd **85** als Kupplungspartner eingesetzt, betrug die Ausbeute an dreifach gekuppeltem Produkt lediglich 36 %. Ebenso isolierte Nebenprodukte konnten als PAKs mit teilweise zur Carbonsäure oxidierten Aldehydgruppen identifiziert werden. Ein Austausch der wässrigen Kaliumcarbonatlösung gegen Kaliumfluorid-Dihydrat und die Verwendung von wasserfreiem Tetrahydrofuran steigerten die Ausbeute des **CHO-Thio-MS** auf 58 %. Joshua A. Esteves untersuchte im Rahmen eines Forschungspraktikums die weitere Umwandlung der Aldehydgruppen in Dicyanovinylidengruppen (DCV) durch eine Knoevenagel-Reaktion (Schema 5.7). Wurde die Reaktion in einer Mischung aus Essigsäure und Pyridin oder Titan(IV)-chlorid mit Pyridin in Dichlormethan, beide bei 40 °C, durchgeführt, gelang es trotz vollständiger Umsetzung des Eduktes nicht den **DCV-Thio-MS** zu isolieren. Erst mit

einem Essigsäure/Ammoniumacetat-Puffer in Toluol bei einer erhöhten Temperatur von 140 °C bildete sich der **DCV-Thio-MS** in 61 % Ausbeute.

Alle drei π -erweiterten Derivate des **Thiophen-MS** zeigen eine verringerte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Dichlormethan oder Tetrahydrofuran. Begründet ist die verringerte Löslichkeit in stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen, wie eine spätere Analyse der Festkörperstruktur zeigte (Abschnitt 5.7.3). Die beste Löslichkeit weist das Anisylderivat auf, wohingegen der **CHO-Thio-MS** bereits während der Synthese aus der Tetrahydrofuran-Lösung ausfällt. Die Löslichkeit in Chloroform ist jedoch noch ausreichend, um NMR-Experimente durchzuführen. Die schlechtesten Löslichkeitseigenschaften zeigt das DCV-Derivat. Dies verkomplizierte die Aufreinigung und Charakterisierung des PAK. So konnten verwertbare NMR-Spektren erst in einer Mischung aus Tetrachlorethan[d_2] und



Schema 5.7: Postfunktionalisierungen des **Thiophen-MS** durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen dem **BPin-Thio-MS** und *para*-substituierten Arylbromiden.

Kohlenstoffdisulfid erhalten werden, da die Löslichkeit in anderen deuterierten Lösungsmitteln wie Chloroform und *ortho*-Dichlorbenzol[d_4] zu gering war.

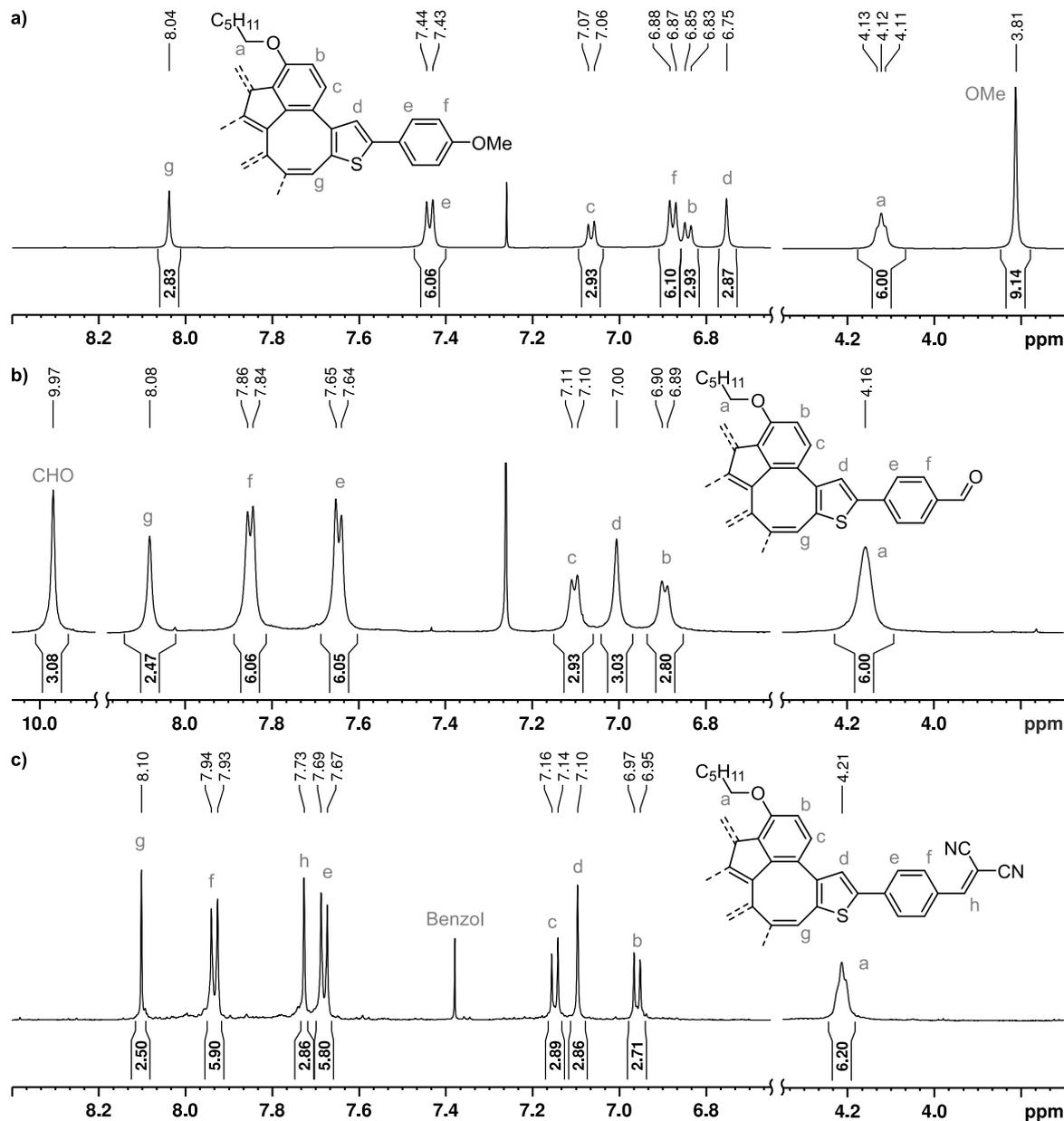


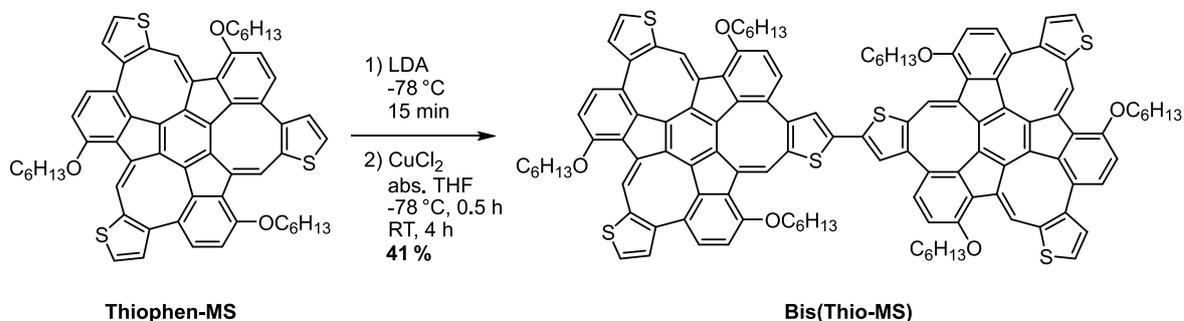
Abbildung 5.30: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren des **a) OMe-Thio-MS**, **b) CHO-Thio-MS** (beide CDCl_3 , 600 MHz) und **c) DCV-Thio-MS** ($\text{TCE}[d_2]/\text{CS}_2$ 5:2 V/V, 600 MHz). Die charakteristischen Signale sind den entsprechenden Protonen zugeordnet. Die Benzol-Verunreinigung in c) stammt aus dem verwendeten Kohlenstoffdisulfid.

Die ^1H -NMR-Spektren aller drei PAKs verdeutlichen anschaulich den Effekt der elektronenschiebenden und -ziehenden Gruppen (Abbildung 5.30). Während im Spektrum des **OMe-Thio-MS** (Abbildung 5.30 a) das Signal des Thiophenprotons (d) bei $\delta = 6.75$ ppm resoniert, ist es in den Spektren der elektronenarmen PAKs (Abbildung 5.30 b, c) tieffeld-

verschoben bei $\delta = 7.00$ ppm bzw. 7.10 ppm zu finden. Auch die Signale der Protonen der Arylsubstituenten werden von $\delta = 6.88$ ppm und 7.44 ppm auf über 7.6 ppm bzw. 7.8 ppm verschoben. Durch den elektronischen Einfluss weitgehend unbeeinflusst sind die Signale der Cyclooctatetraenprotonen, die zwischen 8.04 ppm und 8.10 ppm resonieren, sowie der Protonen am Truxenkern, deren Dubletts mit Kopplungskonstanten von 7.7–8.6 Hz in Bereichen um 6.83 ppm bis 6.97 ppm und 7.06 ppm bis 7.16 ppm zu finden sind. Charakteristische Signale der Methoxy-, Aldehyd- und DCV-Gruppen resonieren bei $\delta = 3.81$ ppm, 9.97 ppm und 7.73 ppm. Die im Vergleich breiteren Signale im Spektrum des **CHO-Thio-MS** (Abbildung 5.30 b) lassen sich auf die schlechte Löslichkeit zurückführen. In allen drei Spektren ist außerdem das Triplett der ersten Hexyloxy-Methyleneinheit nicht vollständig aufgelöst. Ob dies jedoch ausschließlich auf die Signalverbreiterung zurückzuführen ist oder auch eine langsamere Racemisierung im Vergleich zum **Thiophen-MS** vorliegt, lässt sich nicht sagen. Eine Bestimmung der kinetischen Daten der drei Derivate gelang aufgrund der zu schlechten Löslichkeit in Dichlormethan[d_2], vor allem bei tiefen Temperaturen, nicht. Quantenchemische Berechnungen (B3LYP/6–311G(d,p)) der Inversionsbarrieren aller Derivate zeigen jedoch vergleichbare Racemisierungsbarrieren von $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 63 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das Anisylderivat, 67 kJ mol^{-1} für den Aldehyden und 69 kJ mol^{-1} für den **DCV-Thio-MS**.

5.7.2 Dimerisierung des Thiophen-PAKs

Eine Möglichkeit zur Synthese eines vollständig konjugierten Käfigs wäre die metallvermittelte Dimerisierung der Thiopheneinheiten des **Thiophen-MS**.^[153] Aufgrund der Geometrie des PAKs ist neben einem Dimer auch ein Tetramer denkbar. In einem ersten Versuch, ob die Synthese solcher Systeme mit dem Thieno-Derivat möglich ist, sollte das einfach verbrückte Dimer synthetisiert werden. Dazu wurde der PAK mit 1.05 Äquivalenten Lithiumdi-*iso*-propylamid benachbart zum Schwefelatom lithiiert und anschließend mit Kupfer(II)-chlorid oxidativ dimerisiert (Schema 5.8). Das als **Bis(Thio-MS)** bezeichnete Dimer bildete sich in 41 % Ausbeute, wobei auch 39 % des Eduktes reisoliert wurden.



Schema 5.8: Dimerisierung des **Thiophen-MS** durch Lithiierung und oxidative Kupplung mit Kupfer(II)-chlorid.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt mehr Signale als das des Monomers, wie aufgrund der verringerten Symmetrie des Dimerisierungsproduktes erwartet wurde (Abbildung 5.31). So liegen für die Cyclooctatetraenprotonen drei Signale bei $\delta = 8.05$ ppm und 7.96 ppm vor, wobei letzteres dem Proton an der dimerisierten Seite zugeordnet werden kann (Signal e). Auch die Signale der Thiophenprotonen in 3-Position resonieren bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von $\delta = 6.63$ ppm bzw. 6.60 ppm. Für die Signale c und d, die von den Protonen der auf der dimerisierten Seite liegenden Thiophen- und Alkoxyphenyleinheit stammen, kann eine Linienverbreiterung festgestellt werden. Deren Ursache liegt mutmaßlich in der schnellen Fluktuation der einzelnen monomeren Affensattel und der zusätzlich auftretenden Rotation um die Thiophen-Thiophen-Bindung.

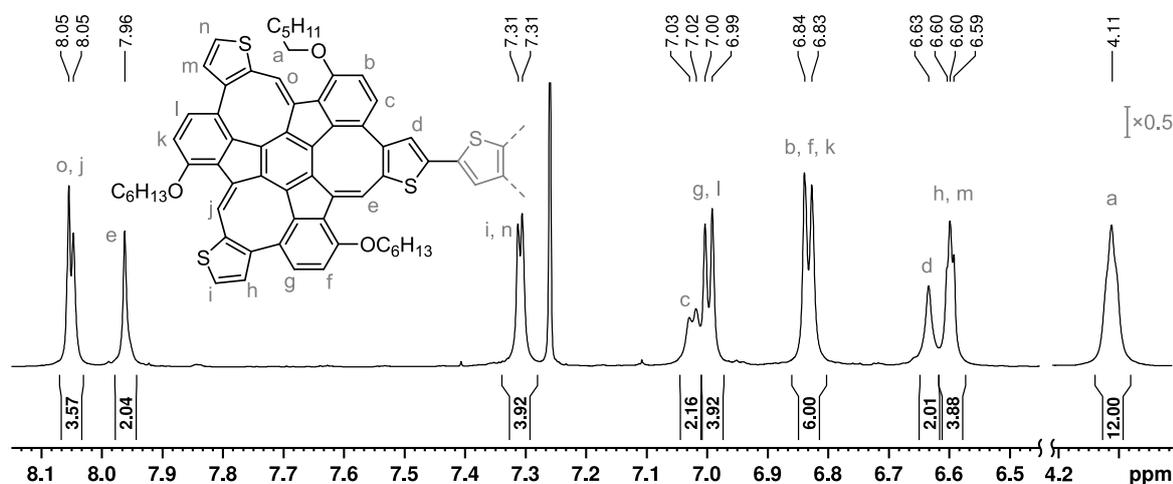


Abbildung 5.31: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des **Bis(Thio-MS)** (CDCl_3 , 700 MHz). Charakteristische Signale sind zugeordnet. Der Bereich um 4.1 ppm ist mit halber Intensität dargestellt.

Wie bei den anderen Derivaten bildet auch hier das Signal der ersten Hexyloxymethylenprotonen ein Triplet, da eine schnelle Isomerisierung bei Raumtemperatur stattfindet. Eine genaue Modellierung des Prozesses durch DFT-Berechnungen fand in diesem Fall nicht statt, nur die relativen freien Enthalpien der möglichen Diastereomere wurden berechnet (Abbildung 5.32). Zusätzlich zu den Chiralitätselementen der monomeren PAKs liegt eine *cis-trans*-Isomerie entlang der Thiophen-Thiophen-Einfachbindung vor, deren Isomere mit *s-cis* bzw. *s-trans* bezeichnet werden. So können insgesamt sechs Diastereomere gebildet werden, darunter zwei Enantiomerenpaare und zwei *meso*-Formen. Deren Enthalpieunterschiede von $\pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ sind nur gering und bewegen sich innerhalb des Fehlerbereiches von DFT-Rechnungen.^[137] Daher müssen die Ergebnisse der Berechnungen kritisch betrachtet werden. Dennoch ist eine Bevorzugung des *s-trans-meso*-Diastereomers erkennbar. Für den Aufbau käfigartiger Strukturen nach weiterer Funktionalisierung oder durch erneute Dimerisierung des **Bis(Thio-MS)** wird das chirale *s-trans*-Diastereomer benötigt, das mit 3.6 kJ mol^{-1} nur geringfügig instabiler ist. Die beiden *s-cis*-Formen sind mit 4.9 bzw. 5.0 kJ mol^{-1} die am

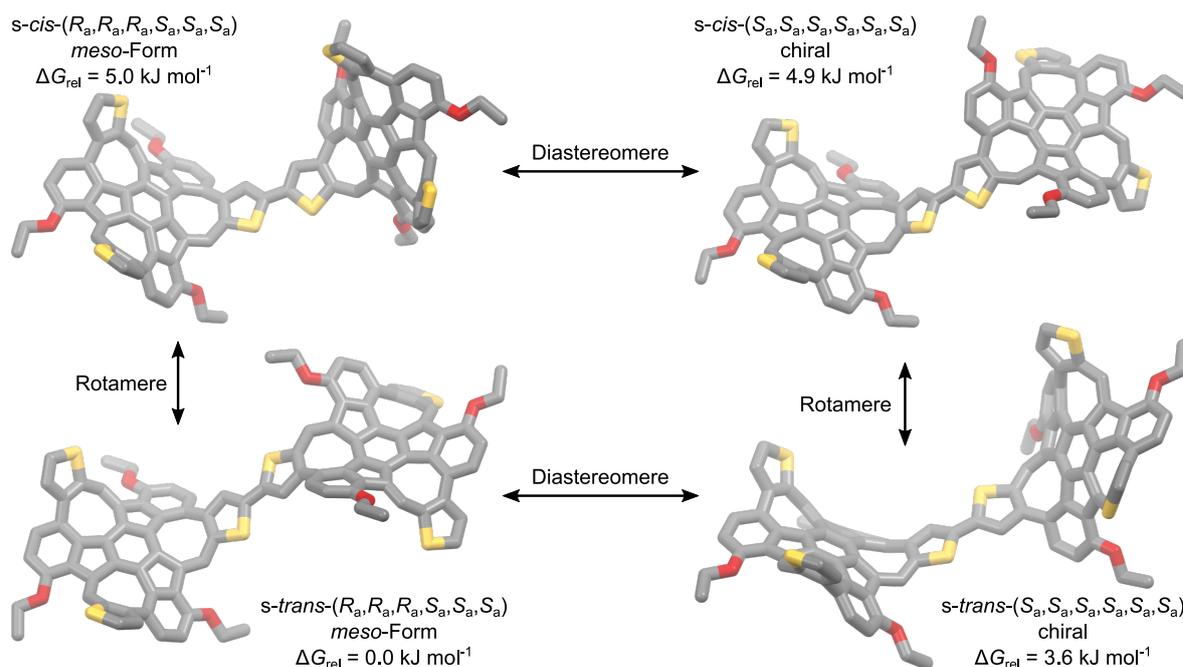


Abbildung 5.32: DFT-optimierte Strukturen und berechnete freie Enthalpien der Diastereomere des **Bis-(Thio-MS)** (B3LYP/6–311G(d,p)). Die ($R_a, R_a, R_a, R_a, R_a, R_a$)-Enantiomere sind nicht dargestellt.

wenigsten bevorzugten Isomere. Eine experimentelle Bestätigung der Konformation durch Röntgenbeugung am Einkristall gelang bislang nicht.

5.7.3 Festkörperstrukturen der funktionalisierten Thiophen-PAKs

Von den Boronester-, Anisyl- und Benzaldehyd-erweiterten Thiophen-PAKs gelang es Einkristalle zu erhalten und röntgenkristallographisch zu vermessen. Kristalle des Boronester-PAKs formten sich durch Erhitzen einer Suspension in Methanol über mehrere Tage und anschließendem Ruhen der Suspension für einige Wochen. **OMe-** und **CHO-Thio-MS** wurden durch Diffusion von Methanol in eine Toluol- bzw. *ortho*-Dichlorbenzol-Lösung kristallisiert.

Die Kristalle des borylierten PAKs sowie der aldehydsubstituierten Spezies bilden die Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je zwei Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 5.33). Des Weiteren sind sie racemisch mit beiden Enantiomeren in einem 1:1-Verhältnis, im Unterschied zur Stammverbindung die enantiomerenreine Kristalle bildet (siehe Seite 55). Es wird ersichtlich, dass beide Verbindungen unterschiedliche Krümmungswinkel θ aufweisen (für die Definition der Krümmungswinkel siehe Abschnitt 5.4). Im Vergleich zum **Thiophen-MS**, dessen Winkel 48–39° betragen, sind die der borylierten Spezies mit 52° bis 44° vergrößert, während der dreifache Aldehyd mit 43–39° einen leicht kleineren Winkel aufweist (Abbildung 5.33 a–d). Dies ist in Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Berechnungen von Seite 57 zur Flexibilität des Affensattel-Gerüsts. Die Bindungslängen beider Derivate unterscheiden sich im Bereich der Fehlertoleranzen nicht im Vergleich zur Thieno-Stammverbindung.

Die Moleküle des **BPin-Thio-MS** wechselwirken über ihre Pinakolestergruppen (Abbildung 5.33 e). Eine der drei Gruppen eines (R_a,R_a,R_a)-Enantiomers zeigt in die „untere“, durch die Thiophen- und BPin-Einheiten aufgespannte Kavität eines (S_a,S_a,S_a)-Enantiomers, während ein zweiter Pinakolester in die „obere“ Kavität eines weiteren (R_a,R_a,R_a)-Enantiomers zeigt. Ausgeprägte π - π -Wechselwirkungen konnten nicht beobachtet werden, was auch mit der guten Löslichkeit des borylierten PAKs übereinstimmt. Im Gegensatz hierzu bildet der **CHO-Thio-MS** racemische Dimere, in denen sich je ein (R_a,R_a,R_a)- und (S_a,S_a,S_a)-Dimer komplementär zusammenlagern (Abbildung 5.33 f). Der Abstand zwischen den π -Ebenen beider Moleküle beträgt 3.6 Å und deutet auf moderate π - π -Wechselwirkungen hin. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass der Benzaldehyd-erweiterte PAK schlecht in chlorierten, aber gut in aromatischen Lösungsmitteln löslich ist. Um die Stärke der Wechselwirkungen im Kristall zu quantifizieren, wurden diese mit der in Mercury implementierten UNI-Kraftfeldmethode^[154] berechnet. Unter allen Derivaten weist der **CHO-Thio-MS** die stärksten Interaktionen mit 380 kJ mol^{-1} auf, während die anderen Thieno-PAKs im Bereich von 122 kJ mol^{-1} bis 189 kJ mol^{-1} liegen. Einem ähnlichen Verhalten liegt vermutlich auch die schlechte Löslichkeit des **DCV-Thio-MS** zugrunde. Da von diesem bislang keine messbaren Einkristalle erhalten werden konnten, kann diese Hypothese nicht bestätigt werden.

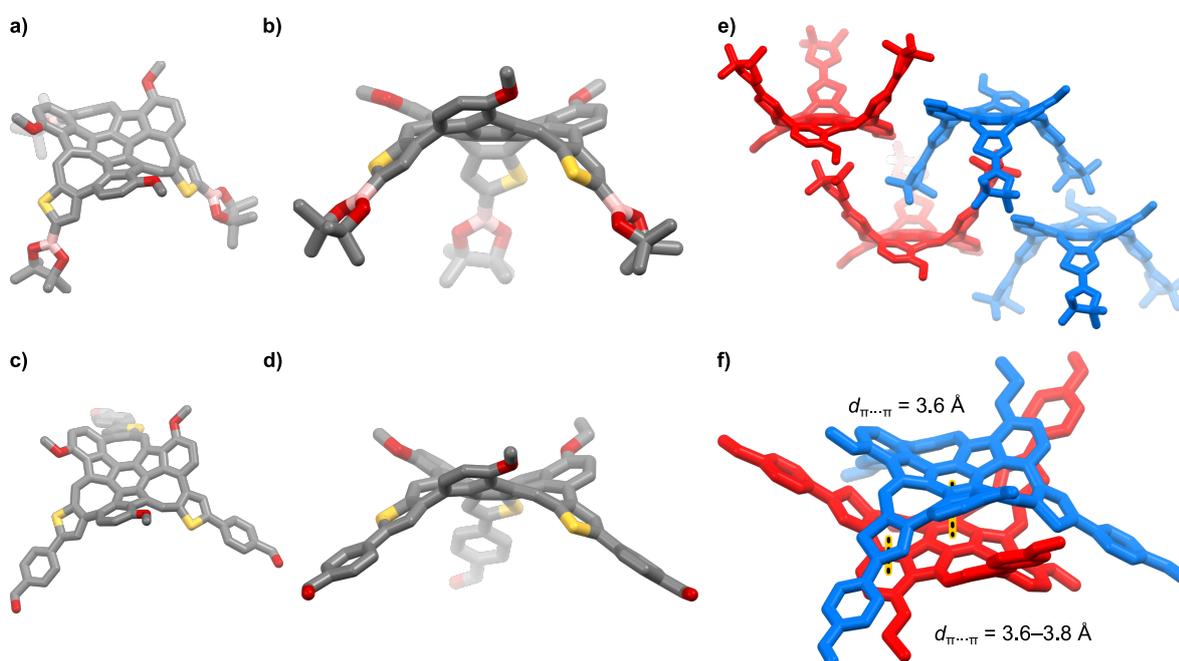


Abbildung 5.33: Festkörperstrukturen der (R_a,R_a,R_a)-Enantiomere des **a, b) BPin-Thio-MS** und **c, d) CHO-Thio-MS** aus verschiedenen Blickwinkeln. **e)** Verdeutlichung der intermolekularen Interaktionen des **BPin-Thio-MS** und **f)** des **CHO-Thio-MS**. Blau: (R_a,R_a,R_a)-Enantiomer, Rot: (S_a,S_a,S_a)-Enantiomer. Zur besseren Darstellbarkeit sind keine Wasserstoffatome sowie nur die ersten Methyleneinheiten der Hexylketten gezeigt. Weiß = Wasserstoff, Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Gelb = Schwefel.

Das Anisylderivat kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$, ähnlich wie die Dioxol- und TIPS-Ethynyl-PAKs. In der Elementarzelle finden sich 24 Moleküle, aber nur $1\frac{1}{3}$ Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Der Krümmungswinkel θ des **OMe-Thio-MS** liegt mit Werten von 43° bis 36° im Median der anderen Affensattel-PAKs (Abbildung 5.34 a). Gleiches gilt für die Bindungslängen, die im Rahmen der Fehlertoleranz mit der Stammverbindung und den funktionalisierten Thieno-Derivaten übereinstimmen.

Das Packungsmuster des **OMe-Thio-MS** ist das komplizierteste aller Affensattel-PAKs. Wie bereits erwähnt kristallisiert er in der Raumgruppe $R\bar{3}$, vergleichbar zu den Dioxol- und TIPS-Ethynyl-PAKs. Auch der Anisyl-Thiophen-PAK bildet hexamere Einheiten aus je drei (R_a, R_a, R_a) - und (S_a, S_a, S_a) -Enantiomeren (rot und blau in Abbildung 5.34 b und c), jedoch mit dem Unterschied, dass diese zusätzlich von zwei Molekülen oben und unten „gedeckt“ sind (grün und gelb in Abbildung 5.34 b und c). Dabei zeigen je zwei der Hexylketten der seitlichen Moleküle in das Innere der Hexamere, während die Anisylreste in die benachbarten Hexamere sowie in den Raum zwischen den Endkappen hineinragen.

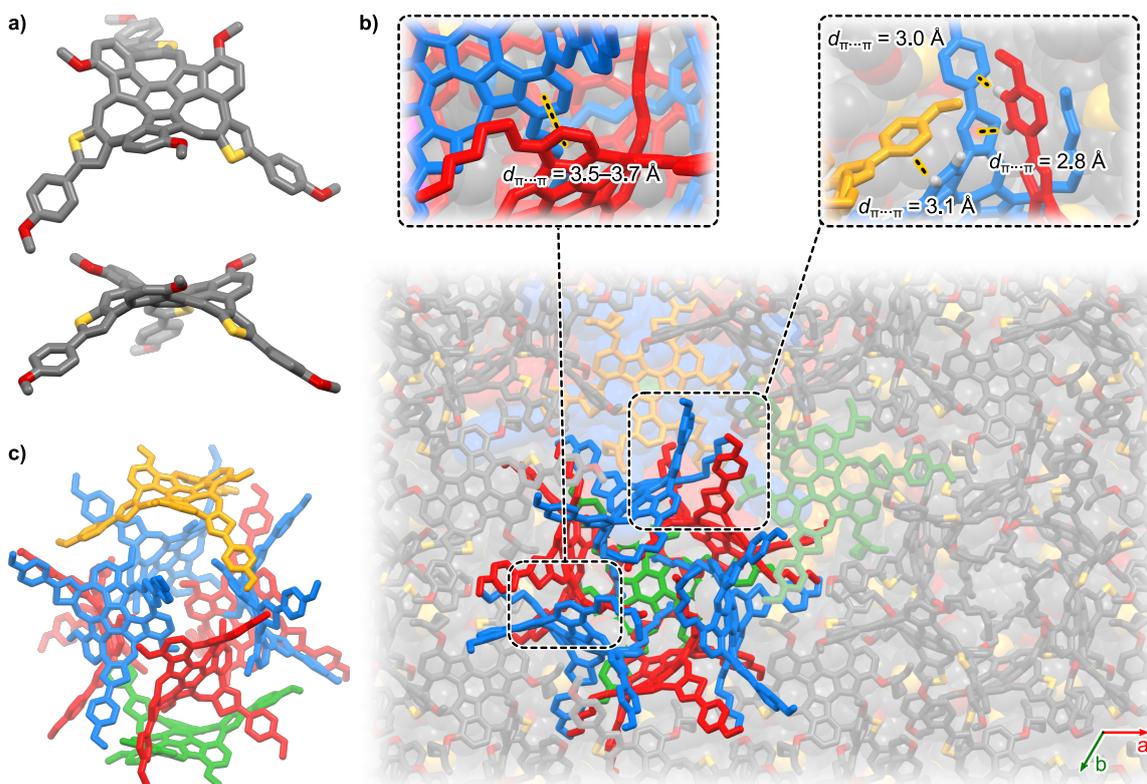


Abbildung 5.34: a) Einkristallstruktur des **OMe-Thio-MS** aus verschiedenen Blickwinkeln. Dargestellt ist nur das (S_a, S_a, S_a) -Enantiomer b) Packungsmotiv des **OMe-Thio-MS** entlang der kristallographischen c -Achse. Eine hexamere Einheit sowie die abschließenden Moleküle sind pro Schicht farbig hervorgehoben. Blau und Grün: (R_a, R_a, R_a) -Enantiomere, Rot und Gelb: (S_a, S_a, S_a) -Enantiomere. c) „Fassartige“ Anordnung des **OMe-Thio-MS** im Festkörper. Zur besseren Darstellbarkeit sind nur ausgewählte Wasserstoffatome sowie in a) und c) nur die ersten Methyleinheiten der Hexylketten gezeigt. Weiß = Wasserstoff, Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Gelb = Schwefel.

Angeordnet sind die Hexamere in A-B-A-Schichten. Neben einer Vielzahl an Van-der-Waals-Wechselwirkungen liegen einige Kante-zu-Fläche- π - π -Interaktionen mit Abständen von 2.8 Å bis 3.1 Å zwischen den Thiophenanisyl-Einheiten vor, die im Vergleich zur Literatur einen eher großen Wert aufweisen.^[130] Die hexyloxysubstituierten Ringe zeigen eine entlang der Ringebenen verschobene Fläche-zu-Fläche- π - π -Wechselwirkung mit einem mittleren Abstand von 3.6 Å, die im Median der üblichen Distanzen für vergleichbare Interaktionen liegt.^[130]

Tabelle 5.5: Ausgewählte Strukturdaten der verschiedenen Thiophen-PAK-Derivate. Zum Vergleich sind die Daten des **Thiophen-MS** angegeben (vgl. Abschnitt 5.4).

Verbindung	Lösungsmittel	Raumgruppe	θ		φ	
			exp.	DFT ^a	exp.	DFT ^a
Thiophen-MS	DCM/ <i>n</i> -Pentan	$P3_2$	48–39°	41°	28–27°	27°
BPIn-Thio-MS	MeOH	$P\bar{1}$	52–44°	41°	26–24°	26°
OMe-Thio-MS	Toluol/MeOH	$R\bar{3}$	43–36°	40°	27–26°	26°
CHO-Thio-MS	<i>o</i> -DCB/MeOH	$P\bar{1}$	36–35°	41°	29–27°	27°
DCV-Thio-MS	–	–	–	41°	–	27°

^aB3LYP/6–311G(d,p)

5.7.4 Untersuchungen der optischen und elektronischen Eigenschaften

Wie erwartet beeinflussen die Erweiterung des π -Systems und die elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten die optischen und elektronischen Eigenschaften der PAKs. In den UV-Vis-Absorptionsspektren ist eine zunehmende Rotverschiebung der Absorptionsmaxima bei gleichzeitiger Zunahme der Extinktionskoeffizienten zu erkennen (Abbildung 5.35 a). Während die Einführung des Boronsäurepinakolesters einen nur marginalen Einfluss hat, wird durch die Anisyl- und Benzaldehyds substituenten das Maximum von 447 nm auf 475 bzw. 472 nm verschoben, bei gleichzeitiger Verdopplung der Extinktionskoeffizienten. Dies korreliert mit dem Habitus beider Verbindungen als tiefrote Pulver. Die stark elektronenziehende DCV-Gruppe verschiebt das Maximum weiter zu 496 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $75\,668\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Der **Bis(Thio-MS)** zeigt eine ähnliche Spektrenform wie der monomere PAK, nur mit verdoppeltem Extinktionskoeffizienten, was aus dem Vorliegen zweier Chromophore resultiert. Einziger Unterschied zur Stammverbindung ist die zusätzliche Absorptionsbande bei 568 nm. Hieraus resultiert auch die rostbraune Farbe des Feststoffes. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit theoretisch berechneten Energien der Molekülorbitale und TD-DFT-Berechnungen zeigt eine gute Übereinstimmung der beobachteten

Trends. Mit Ausnahme des nicht- C_3 -symmetrischen, dimeren PAKs weisen alle Derivate die nahe beieinanderliegenden nicht- und zweifach-entarteten HOMO bzw. HOMO-1 auf, die bereits der reine Thieno-PAK aufweist (Abbildung 5.35 c). Während der elektronenreiche Anisylsubstituent die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO durch eine Anhebung der besetzten Orbitale verkleinert, senken die elektronenziehenden Gruppen die Energien aller Molekülorbitale ab. Die DCV-Gruppen führen außerdem dazu, dass auch die Energieniveaus der LUMOs näher zusammenrücken. TD-DFT-Berechnungen (PBE0/6-311G(d,p)) zeigten für alle Derivate, dass die rotverschobenen Übergänge zwischen den drei HOMOs und den zweifach-entarteten LUMOs stattfinden. Für den **Bis(Thio-MS)** konnte die Schulter bei 568 nm ebenfalls dem HOMO-LUMO-Übergang zugeordnet werden, während das Absorptionsmaximum bei 462 nm den Übergängen zwischen den energetisch nah beieinander liegenden LUMO+ n um -2.09 eV und HOMO- n um -5.13 eV entspricht. Die räumliche Verteilung der MOs über die Moleküle entspricht, von einer Erweiterung aller Orbitale auf die Phenylsubstituenten abgesehen, der der Stammverbindung.

Während der Synthese des **DCV-Thio-MS** konnte festgestellt werden, dass dieser in Lösung eine rot-violette Farbe aufweist, beim Einengen jedoch als tiefblauer Feststoff ausfällt. Daher wurden die Absorptionseigenschaften aller Affensattel-PAKs als Filme auf

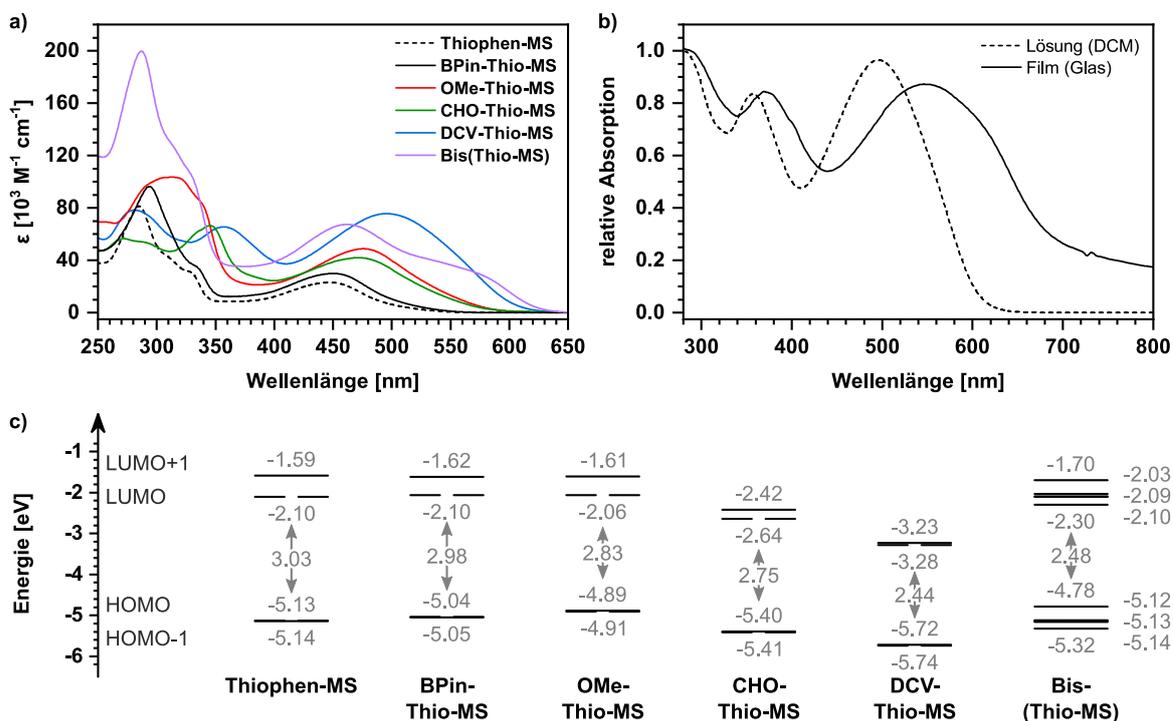


Abbildung 5.35: a) UV-Vis-Absorptionsspektren der Thiophen-MS-Derivate im Vergleich zur Stammverbindung in Dichlormethan. b) Vergleich des Absorptionsspektrums des **DCV-Thio-MS** in Lösung und als Film auf Glas. c) Energieniveaus der berechneten kanonischen Molekülorbitale (B3LYP/6-311G(d,p)). Hexylketten wurden zu Ethylketten vereinfacht.

Glas vermessen. Die Abweichungen der Absorptionsmaxima zwischen Lösung und Film bewegen sich für die meisten CH- und Thieno-Derivate, mit Ausnahme des **DCV-Thio-MS**, im Bereich weniger Nanometer bzw. bis maximal 600 cm^{-1} . Dieser zeigt hingegen im Film eine starke Verschiebung um 50 nm bzw. 1846 cm^{-1} von 496 nm auf 546 nm gegenüber der Lösung (Abbildung 5.35 b). Eine mögliche Begründung für die Rotverschiebung im Festkörper ist die Bildung von π -Aggregaten. In diesen beeinflussen sich die Übergangsdipolmomente benachbarter Moleküle, was in einer Verschiebung des Absorptionsmaximums resultiert. Je nachdem, ob die Übergangsdipolmomente parallel oder in einer Kopf-zu-Schwanz-Anordnung vorliegen, spricht man von H- oder J-Aggregaten (Abbildung 5.36). J-Aggregate zeichnen sich durch eine Rotverschiebung der Absorption und Emission aus, während bei H-Aggregaten die Absorption blauverschoben und die Fluoreszenz gequenchet ist.^[155] Aufgrund der bathochromen Verschiebung in der Absorption des **DCV-Thio-MS**, kann von einem J-Aggregat ausgegangen werden. Zusätzliche Informationen würde eine Kristallstrukturanalyse sowie die Untersuchung der Fluoreszenz in Lösung und im Festkörper zeigen. Die π -erweiterten Thieno-PAKs verhalten sich jedoch ähnlich wie die Stammverbindung und fluoreszieren nicht bei Raumtemperatur und eine Messung der Fluoreszenz von Filmen bei 77 K ist mit dem vorhandenen Versuchsaufbau nicht möglich. Eine abschließende Aussage, wie genau die Aggregation beschaffen ist, kann daher nicht getroffen werden.

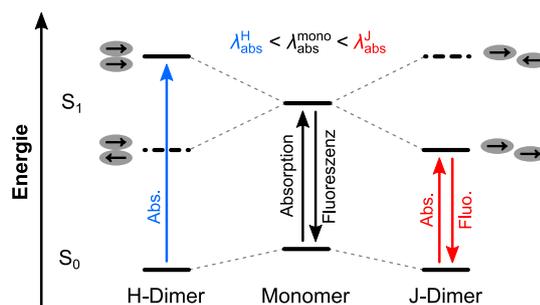


Abbildung 5.36: Vereinfachte Darstellung der Lage der Energieniveaus durch die Bildung von H- und J-Aggregaten.^[155] Die Anordnung der Übergangsdipolmomente ist durch Pfeile angezeigt (\Rightarrow).

Zur weiteren Analyse wurden cyclovoltammetrische Messungen vorgenommen. Jedoch gelang es trotz mehrfacher Versuche in unterschiedlichen Lösungsmitteln und Elektroden nicht, verwertbare Voltammogramme der borylierten und DCV-Phenyl-funktionalisierten PAKs zu erhalten. Die Ergebnisse der übrigen Derivate ähneln denen der anderen Affensattel-PAKs und die detektierten Oxidations- und Reduktionspotenziale folgen dem erwarteten Trend (Tabelle 5.6 und Abbildung 5.37 a). Unterschiede ergeben sich für den **CHO-Thio-MS**, für den eine zweite, reversible Reduktion beobachtet werden konnte sowie den **Bis(Thio-MS)**, der zwei Oxidationen zeigt. Wie bereits für die CH-MS-Serie beobachtet werden konnte, weichen die berechneten MO-Energien von den aus den Redoxpotenzialen erhaltenen Elektrodenaffinitäten und Ionisationspotenzialen z. T. stark ab. Auch hier können die Diskrepanzen zwischen theoretischen und experimentellen Werten durch eine strukturelle Änderung der Moleküle während der Redoxprozesse und damit der Nicht-Anwendbarkeit von Koopman's Theorem erklärt werden.

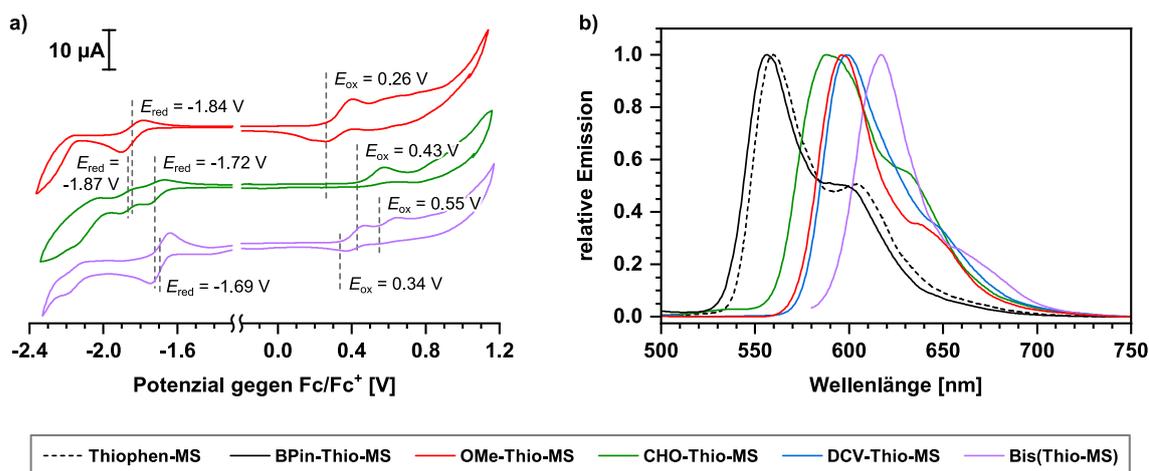


Abbildung 5.37: a) Cyclovoltammogramme in Dichlormethan. Scanrate: 100 mV s⁻¹. b) Emissionsspektren in einer 2-Methyltetrahydrofuran-Matrix bei 77 K im Vergleich zum **Thiophen-MS**.

Auch die erweiterten Derivate des Thieno-PAKs zeigen bei Raumtemperatur weder in Lösung noch als Film eine Emission. Daher wurden die Emissionen bei 77 K in einer Matrix aus 2-Methyltetrahydrofuran gemessen (Abbildung 5.37 b). Die Emissionsspektren aller Derivate zeigen das gleiche Bild wie das der Stammverbindung, mit einem Maximum sowie einer bathochrom verschobenen Schulter. Mit zunehmender Rotverschiebung der Absorptionsmaxima verschieben sich auch die Emissionsmaxima, wobei die Stokes-Verschiebungen von 4274 cm⁻¹ für das Anisyl-Derivat zum **Bis(Thio-MS)** mit 1372 cm⁻¹ hin abnehmen (Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Vergleich der optoelektronischen Eigenschaften der Thieno-PAK-Derivate.

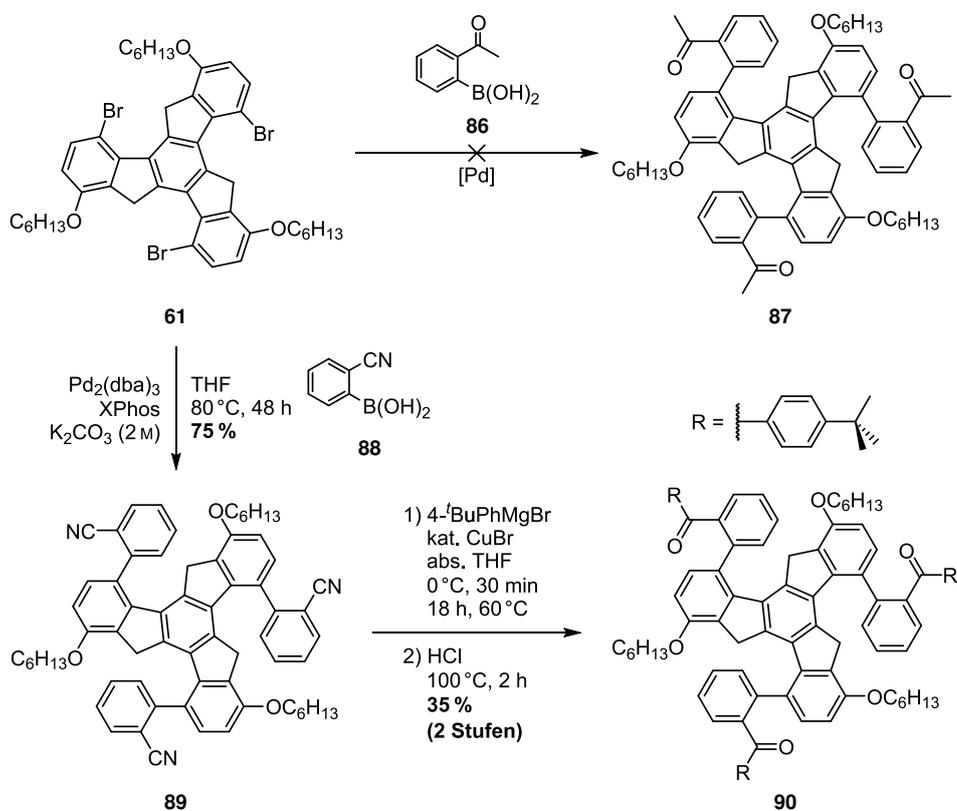
Verbindung	λ_{\max} [nm]	$E_{\text{Lücke}}^{\text{opt}}$ [eV]	$E_{\text{EA}}^{\text{CV}}$ [eV] ^a	$E_{\text{IP}}^{\text{CV}}$ [eV] ^a	$E_{\text{Diff}}^{\text{CV}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{\text{DFT}}$ [eV] ^b	$E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}}$ [eV] ^b	$E_{\text{Diff}}^{\text{DFT}}$ [eV] ^b	$E_{\text{Osz.}}^{\text{TD-DFT}}$ [eV] ^c	λ_{em} [nm] ^d	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹] ^d
Thiophen-MS	447	2.43	-2.94	-5.57	2.63	-2.10	-5.13	3.03	2.53	561	4546
BPin-Thio-MS	451	2.39	-	-	-	-2.07	-5.04	2.98	2.49	556	4187
OMe-Thio-MS	475	2.17	-2.96	-5.36	2.41	-2.06	-4.98	2.83	2.35	596	4274
CHO-Thio-MS	472	2.16	-3.08	-5.53	2.45	-2.64	-5.40	2.75	2.34	587	4151
DCV-Thio-MS	496	2.04	-	-	-	-3.28	-5.72	2.44	2.08	599	3467
Bis(Thio-MS)^e	568	1.98	-3.11	-5.44	2.33	-2.30	-5.12	2.48	2.11	616	1372

^a $E_{\text{EA}}^{\text{CV}} = -(E_{1/2(\text{red})} + 4.8 \text{ eV})$; $E_{\text{IP}}^{\text{CV}} = -(E_{\text{onset}(\text{ox})} + 5.1 \text{ eV})$. 1 mM in Dichlormethan, Scanrate: 100 mV s⁻¹; Fc/Fc⁺ wurde als interner Standard verwendet.^[145] ^bB3LYP/6-311G(d,p). ^cPBE0/6-311G(d,p). Erster berechneter Oszillatorübergang mit einer Intensität ≥ 0.04 . ^dEs ist jeweils das intensivste Emissionsmaximum angegeben. Werte in einer 2-Methyltetrahydrofuran-Matrix bei 77 K. Für eine Übersicht aller Emissionsdaten siehe Tabelle F.1. ^eDie theoretischen Daten wurden für das *s-trans*-(S_a,S_a,S_a,S_a,S_a,S_a)-Isomer berechnet.

5.8 Synthese racemisierungstabiler Affensattel-PAKs

Zur Stabilisierung der Affensattel-PAKs gegenüber einer Racemisierung wurden Methoden zur Substitution der freien Position am Cyclooctatetraenring untersucht. DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G(d,p)) zeigten, dass bereits der Austausch des Wasserstoffatoms gegen eine Methylgruppe die Inversionsbarriere von $\Delta E^{\text{DFT}} = 101 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf 148 kJ mol^{-1} erhöht.

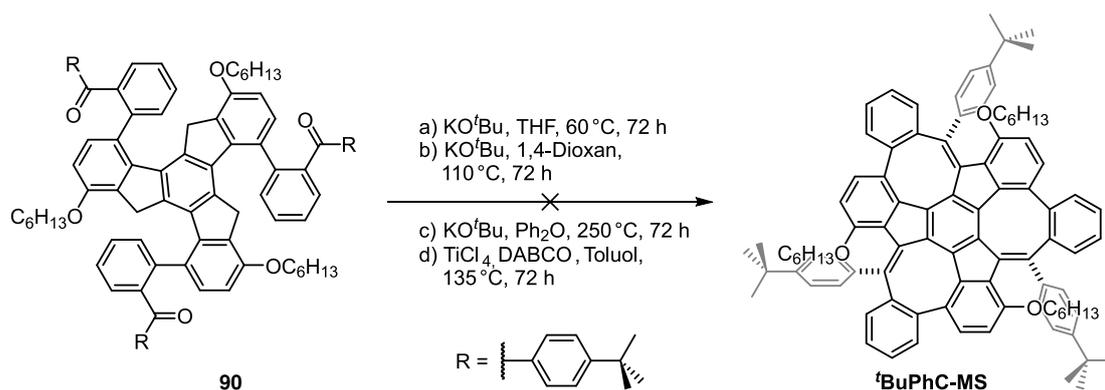
Die Experimente zur Synthese verschiedener, ketosubstituierter Truxenvorläufer, die anschließend einer Zyklisierung unterworfen wurden, fanden teilweise in Zusammenarbeit mit Johannes Krieger im Rahmen einer Bachelorarbeit statt. Zunächst stand der methylsubstituierte PAK im Fokus und die Synthese des Acetylderivates **87** (Schema 5.9). Trotz der Anwendung einer Vielzahl verschiedener Reaktionsbedingungen, mit variierenden Katalysatoren, Lösungsmitteln und Konzentrationen, konnte keine Bildung von **87** nachgewiesen werden. Stattdessen entstanden hauptsächlich protodebromierte Truxene oder mindergekoppelte Spezies. Als erfolgreicher erwies sich die Synthese des Benzophenon-Derivates **90**. Das hierzu benötigte Trinitril **89** ist durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung in 75 % Ausbeute zugänglich, bei Anwendung der gleichen Bedingungen unter denen die Truxentrieraldehyde erhalten werden konnten. Durch Addition des 4-*tert*-Butylphenylgrignard-Reagenzes an die Nitrilgruppen und Hydrolyse des intermediär entstehenden Imins bildete sich **90** in 35 %



Schema 5.9: Syntheseveruche verschiedener Vorläufer für racemisierungstabile Affensattel-PAKs.

Ausbeute. Aufgrund eines durch die Bildung von Rotameren komplexen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums erfolgte die Verifizierung der Synthese über MALDI-Massenspektrometrie.²

Der folgende Ringschluss von **90** zum **^tBuPhC-MS** fand zunächst unter den Bedingungen statt, die für die Bildung der CH-MS-Serie Verwendung fanden: Kalium-*tert*-butanolat in Tetrahydrofuran bei 60 °C. Dies führte jedoch nicht zur Bildung des PAKs und das Edukt konnte quantitativ reisoliert werden (Schema 5.10). Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 110 °C bzw. 250 °C in 1,4-Dioxan oder Diphenylether konnten keinen Ringschluss induzieren. Ein Wechsel der Reaktionsbedingungen zu Titan(IV)-chlorid und DABCO in Toluol bei 135 °C lieferte ebenso quantitativ Edukt zurück.



Schema 5.10: Versuche zum intramolekularen Ringschluss des Ketons **90** zum **^tBuPhC-MS**.

Die Berechnung der freien Enthalpien des Ringschlusses mit DFT-Methoden (B3LYP/6-311G(d,p)) zeigt eindeutig, dass zwischen 25 °C und 250 °C nur die Bildung des **CH-MS** exotherm ist (Abbildung 5.38). Bei beiden substituierten PAKs sind alle Kondensationen selbst bei 250 °C endotherm. Da höhere Reaktionstemperaturen auf nasschemischem Wege schwer zu erreichen sind, sollten andere Synthesen für solche PAKs entwickelt werden.

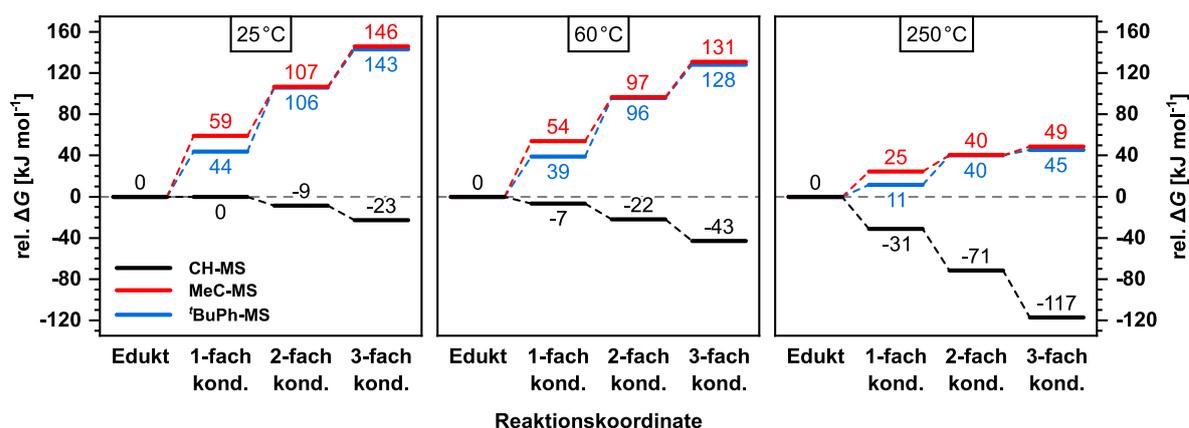


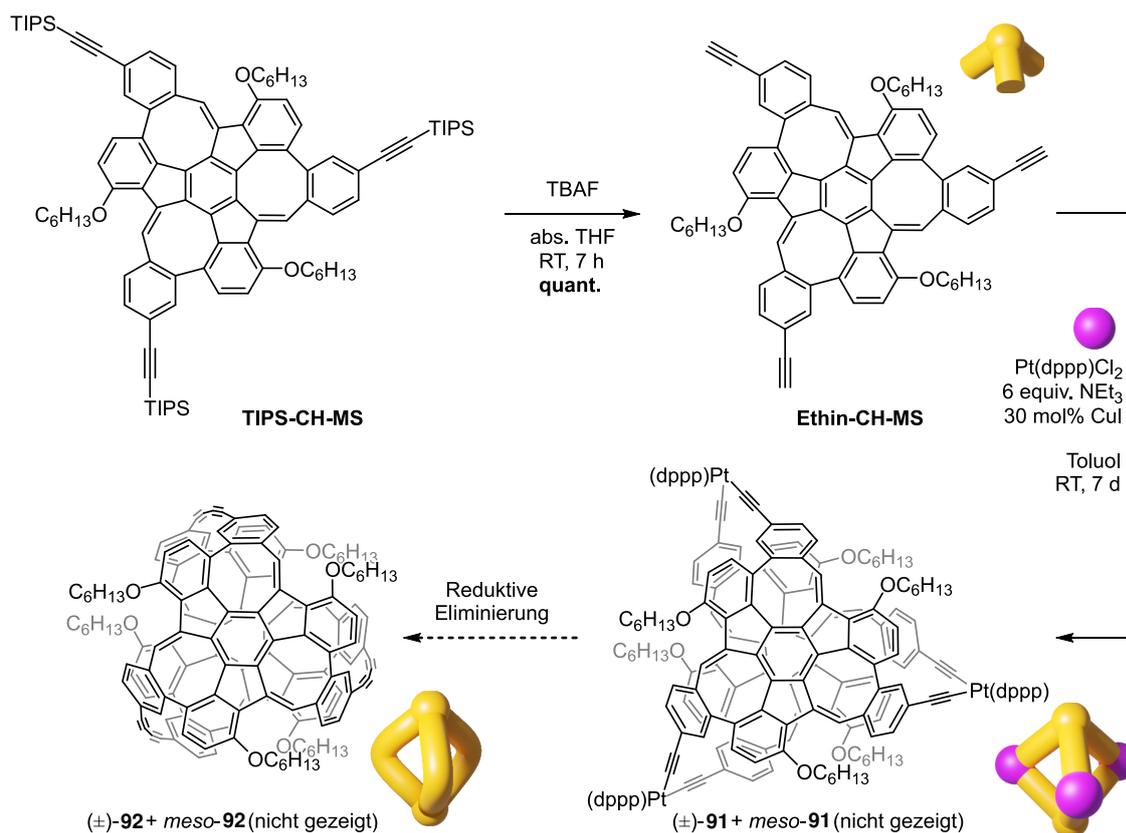
Abbildung 5.38: Relative freie Enthalpien der Ringschlussreaktionen zu den Affensattel-PAKs bei verschiedenen Temperaturen (B3LYP/6-311G(d,p)). Alle Werte sind in kJ mol^{-1} angegeben.

²Berechnet: $m/z = 1373.7569$, gefunden: $m/z = 1373.7566$

5.9 Untersuchungen zur Darstellung von kovalenten Käfigverbindungen

Auf Basis des TIPS-Ethynyl-substituierten PAKs und des Thieno-PAKs wurden vorläufige Untersuchungen zur Bildung Mackay-artiger Käfigstrukturen durchgeführt. Nach Spaltung der TIPS-Schutzgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid ist das freie Alkin quantitativ zugänglich (Schema 5.11), wie $^1\text{H-NMR}$ - und MALDI-MS-Experimente bestätigten (Abbildung 5.39 a). Der Alkin-PAK wurde ohne weitere Aufreinigung direkt mit dem Platin-Komplex $\text{Pt}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ umgesetzt, analog zur Synthese der Thiophenmakrozyklen der Gruppe um Bäuerle.^[156] Aufgrund des dppp-Liganden stehen die Alkingruppen in einem Winkel von ungefähr 90° zueinander und die wahrscheinlichste Geometrie des gebildeten Platin-komplexes ist daher ein [2+3]-Koordinationskäfig (**91**), der in einer *meso*-Form sowie als Enantiomerenpaar vorliegen kann.

Nach sieben Tagen Reaktionszeit bildete sich eine orangefarbene Trübung. Die Reaktionsmischung wurde zusätzlich mit Methanol versetzt, der Niederschlag abfiltriert und mittels



Schema 5.11: Entschützung des TIPS-CH-MS mit Tetrabutylammoniumfluorid und anschließende Bildung eines [2+3]-Koordinationskäfigs **91** mit $\text{Pt}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ des alkylierten Affensattel-PAKs. Anschließend sollte dieser durch reduktive Eliminierung des Metalls in den Kohlenwasserstoffkäfig **92** überführt werden. Es sind jeweils nur die chiralen Formen der Käfige gezeigt, die *meso*-Strukturen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

NMR-Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie analysiert, wobei sich der Feststoff nur teilweise in Chloroform löste. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt breite Signale, deren ungefähre Lage mit denen des Affensattel-PAKs übereinstimmt (Abbildung 5.39 b). So ist im Bereich um $\delta = 8.5$ ppm ein breites Signal zu erkennen, das den Protonen am Cyclooctatetraenring zugeordnet werden könnte. Gleiches gilt für die breiten Signale bei $\delta = 4.2$ ppm, 1.8 ppm, 1.6 ppm, 1.4 ppm und 0.8 ppm, die von den Protonen der Hexylketten stammen. Ein scharfes Signal bei $\delta = 3.18$ ppm tritt in der gleichen Region wie das Alkinproton des Eduktes auf und deutet auf eine unvollständige Komplexierung der Alkine hin. Im tieffeldverschobenen Bereich sind zudem zwei sehr intensive Signale zu erkennen, deren Herkunft nicht ermittelt werden konnte. Nicht vollständig entferntes Toluol ist aufgrund der Abwesenheit des Methylprotonensignals auszuschließen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein scharfes aber wenig intensives Signal um $\delta = -5.3$ ppm ohne erkennbare ^{195}Pt -Satelliten auf (Abbildung 5.39 c). Die fehlenden Satelliten könnten auf die geringe Intensität zurückzuführen sein, zumal die chemische Verschiebung dem literaturbekannten Wert solcher Platin-Alkin-Komplexe entspricht.^[156] Das MALDI-Massenspektrum weist einige Signale höhermolekularer Spezies auf, die Fragmenten aus PAKs und Platin-Spezies entsprechen, jedoch kein Signal das der [2+3]-Spezies **91** zuzuordnen ist (Abbildung 5.39 d). Die Ergebnisse lassen jedoch eher auf eine Oligomerisierung schließen.

Alle vorliegenden Daten zeigen, dass die Bildung von Affensattel-PAK-Platinkomplexen prinzipiell möglich ist. Warum sich aber unter den verwendeten Bedingungen kein [2+3]-Platinkäfig gebildet hat und es stattdessen zur Oligomerisierung gekommen ist, bleibt unklar und mögliche Gründe wären rein spekulativ. Ein vorläufiger Versuch zur Synthese solcher Spezies ist somit vielversprechend, es bedarf jedoch zukünftig weiterer Optimierungen der Reaktion.

Ein zweiter Ansatz ging von dem borylierten Thieno-Affensattel-PAK aus. Durch Reaktion von Boronestern mit $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ gelang es bspw. der Gruppe um Dumele [*n*]Cyclo-2,7-pyrenylene zu erhalten.^[158] Diese Methode wurde nun auf den **BPin-Thio-MS** angewandt (Schema 5.12). Auch hier weisen die PAK-Fragmente einen Winkel von ca. 90° zueinander auf, bedingt durch den Cyclooctadien-Liganden am Platin, sodass ein dreifach-verbrücktes Dimer des PAKs möglich ist. Nach Reaktion mit $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ und Caesiumfluorid bildete sich ein dunkelroter Feststoff, der mittels NMR-Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie analysiert wurde. Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Signalsätze zu erkennen: Zum einen scharfe Signale mit zwei Singulets bei $\delta = 8.13$ ppm und 7.08 ppm, zwei Dubletts bei $\delta = 7.07$ ppm und 6.89 ppm mit Kopplungskonstanten von 8.5 Hz und einem Triplett bei $\delta = 4.14$ ppm und $J = 6.3$ Hz (Abbildung 5.40 a). Diese Signale sprechen entweder für eine hochsymmetrische Spezies oder unreaktiertes Edukt. Ein zweiter Signalsatz aus sehr breiten Signalen liegt an ähnlichen Positionen und könnte von einem an Platin gebundenen PAK stammen.

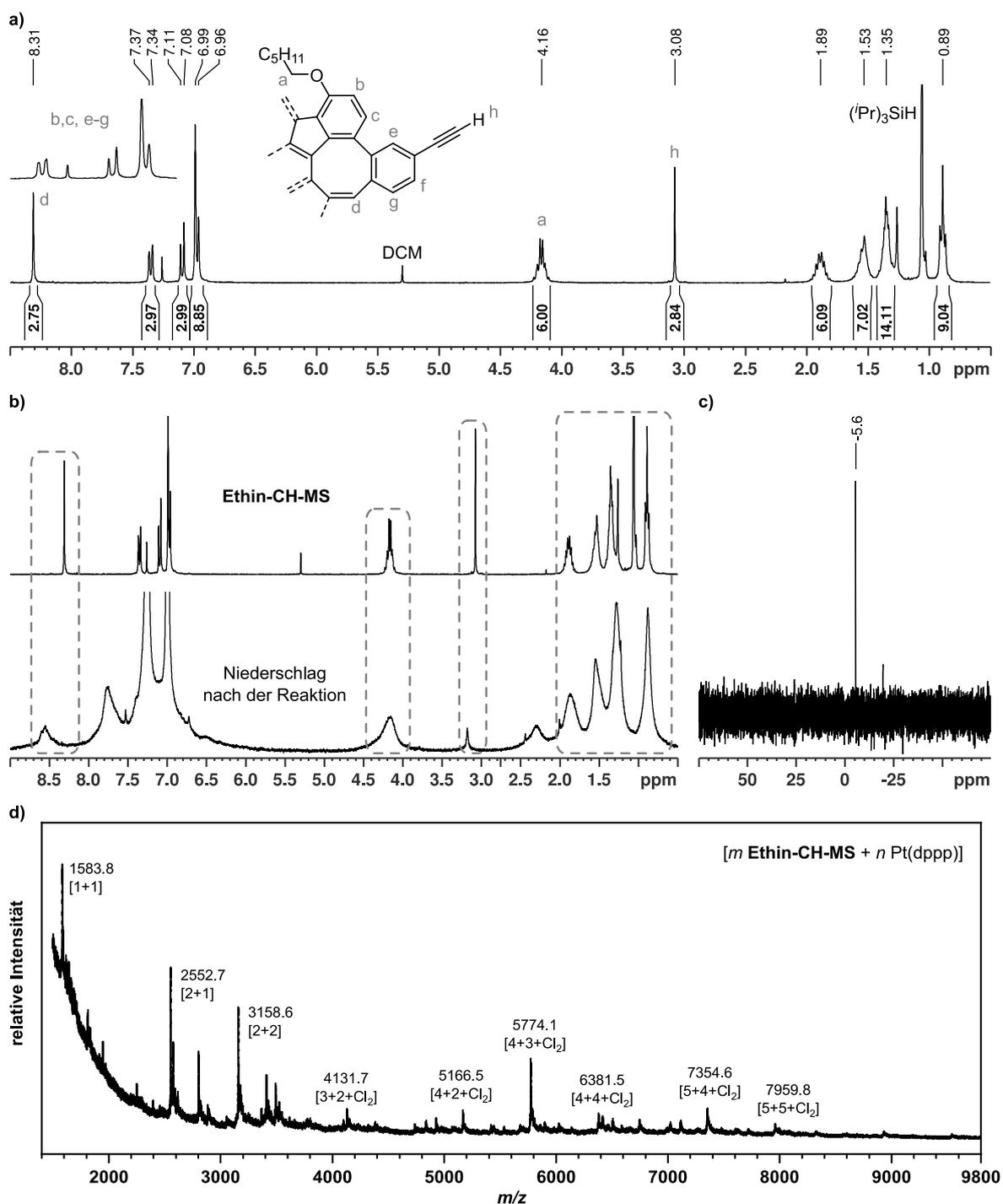
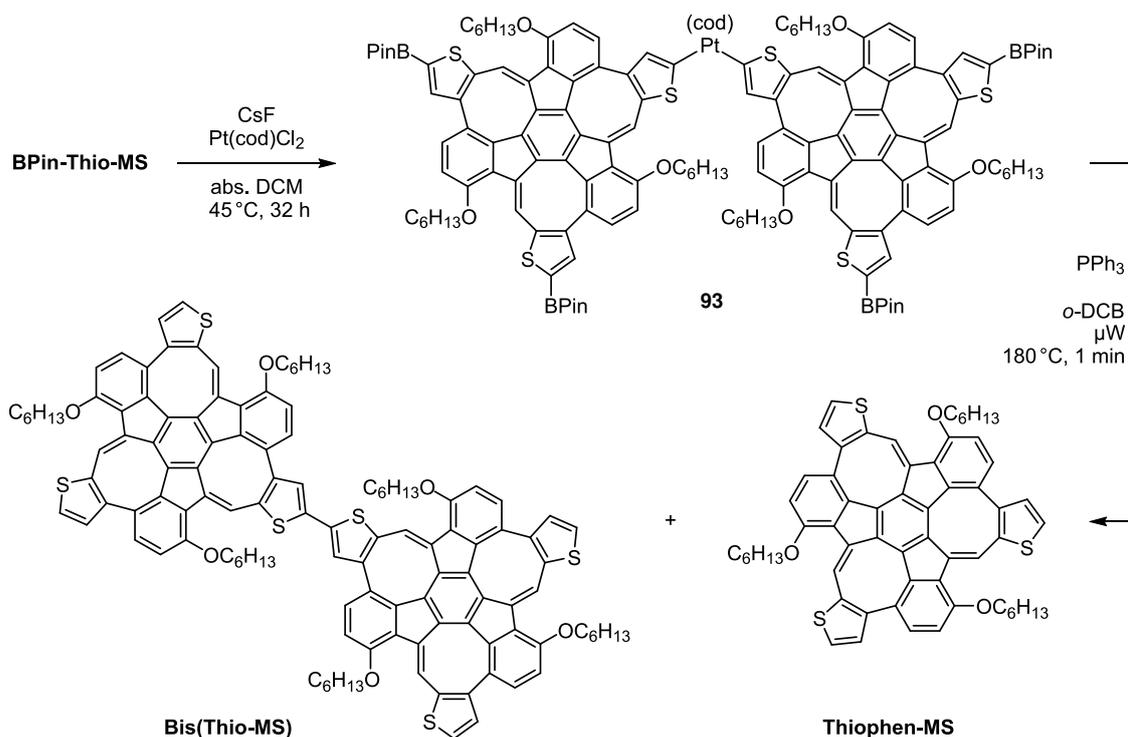


Abbildung 5.39: a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ethin-CH-MS (CDCl_3 , 300 MHz). Das große Singulett bei $\delta = 1.06$ ppm stammt von Rückständen an Tri-*iso*-propylsilan.^[157] b) Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Ethin-CH-MS (oben) mit dem Spektrum des abfiltrierten Niederschlags (unten) nach der Reaktion (beide CDCl_3 , 300 MHz). c) $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum und d) MALDI-Massenspektrum des abfiltrierten Niederschlags. Die gezeigten $[m + n]$ -Fragmente bestehen aus m Ethin-CH-MS und n Pt(dppp)-Einheiten.

Im Bereich, in dem die Resonanzen der Protonen des COD-Liganden zu erwarten sind ($\delta = 5.58$ ppm, 2.36 ppm),^[159] befinden sich ebenfalls schwache Signale, die auf die Bildung einer Platinspezies hinweisen. Das Massenspektrum zeigt bei $m/z = 1296.9$ das Signal des unreaktierten Eduktes, wie aus dem NMR-Spektrum bereits vermutet, sowie ein Signal bei $m/z = 2643.5$, das der nur einfach-verbrückten Spezies **93** entspricht³ (Abbildung 5.40 b). Weitere, kleinere Signale im gleichen Bereich des Spektrums konnten keinen definierten Spezies, wie bspw. dem dreifach-verbrückten Dimer, zugeordnet werden.



Schema 5.12: Reaktion des **BPin-Thio-MS** mit Pt(cod)Cl₂ und Caesiumfluorid, wobei sich das einfach-verbrückte Dimer **93** bildet. Anschließend erfolgte die Eliminierung des Metalls, wobei der monomere PAK sowie der einfach dimerisierte Thieno-PAK qualitativ isoliert werden konnten.

Dennoch erfolgte die Extrusion des Platins mit Triphenylphosphin unter Mikrowellenbedingungen (Schema 5.12). Dabei gelang es den monomeren, nicht borylierten Thieno-PAK sowie das einfach-verbrückte Dimer zu isolieren. Weitere Spezies wurden nicht gefunden. Die Reaktion liefert aber wertvolle Erkenntnisse, da zum einen die Extrusion des Platins erfolgreich war, wie die Bildung des **Bis(Thio-MS)** zeigt, und zum anderen, dass die Bedingungen der Extrusion auch zur Abspaltung der Boronestergruppen führt.

Über die Gründe für das Scheitern der Reaktion kann nur spekuliert werden. Fest steht, dass keine vollständige Transmetallierung vom Bor auf das Platin stattgefunden hat, trotz der Anwendung der Reaktionsbedingungen von Dumele und Mitarbeitenden bei der erfolgreichen

³Berechnet: 2643.0

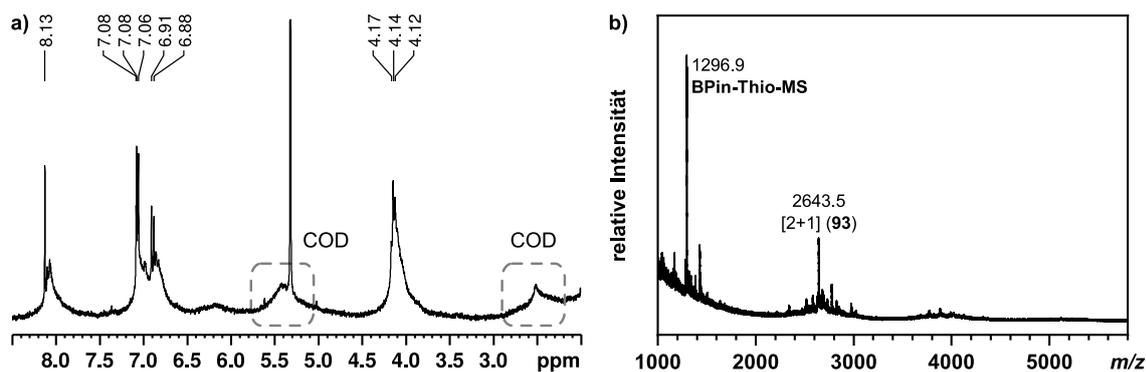


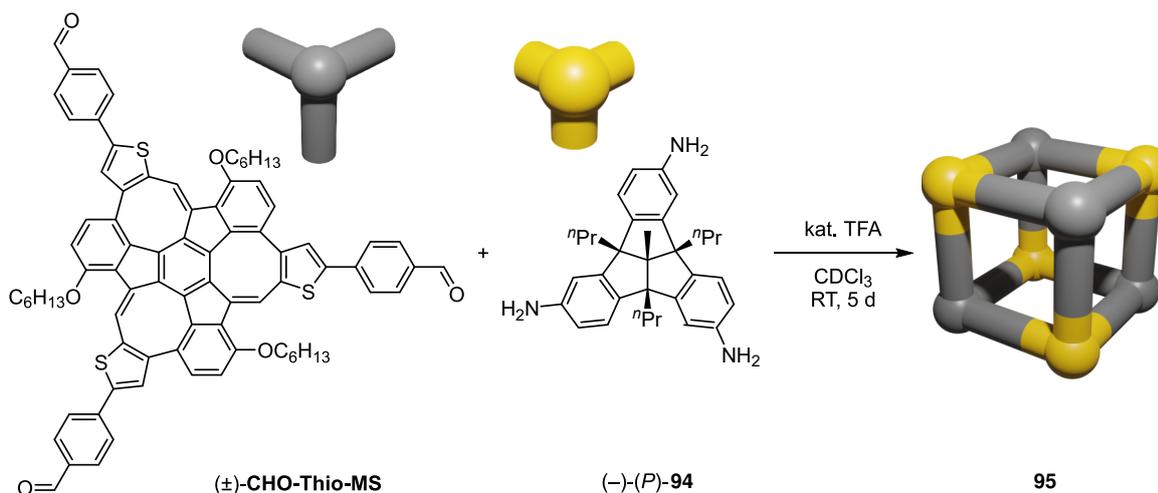
Abbildung 5.40: a) ¹H-NMR-Spektrum des Feststoffes aus der Reaktion des **BPin-Thio-MS** mit Pt(cod)Cl₂ (CD₂Cl₂, 300 MHz) und b) MALDI-Massenspektrum des Feststoffes.

Synthese des Cyclopyrenylens.^[158] Zukünftig sind weiterführende Experimente zur Bildung der Platinspezies notwendig, um Mackay-artige Käfigstrukturen zugänglich zu machen.

5.10 Synthese eines gemischten [4+4]-Iminkäfigs

Eine racemische Mischung des **CHO-Thio-MS** wurde von Dr. Bahiru Punja Benke zusammen mit dem enantiomerenreinen (–)-(P)-TBTQ-Triamin (**95**) zu einem kubischen [4+4]-Iminkäfig umgesetzt (Schema 5.13). Nach fünf Tagen rühren in Chloroform mit einer katalytischen Menge Trifluoressigsäure bildete sich der Käfig **95**. Die Aufreinigung gelang durch eine Recycling-Gel-Permeations-Chromatographie (GPC).

Wie das ¹H-NMR-Spektrum des Käfigs zeigt, stimmen die Signale in Lage und Integral mit den Erwartungen überein, sind jedoch mehrfach aufgespalten (Abbildung 5.42 a). So liegen mindestens sechs unterschiedliche Iminprotonen vor ($\delta = 8.53$ ppm bis 8.50 ppm). Erkennbar



Schema 5.13: Synthese des kubischen [4+4]-Iminkäfigs **95** aus einem racemischen Gemisch des **CHO-Thio-MS** und dem (–)-(P)-TBTQ-Triamin **94**. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

sind drei gut aufgelöste Signale ($\delta = 8.52$ ppm, 8.51 ppm und 8.50 ppm) sowie drei weitere sich überlagernde Signale bei $\delta = 8.53$ ppm. Auch die Signale der Cyclooctatetraenprotonen bei $\delta = 8.11$ ppm spalten dreifach auf. Alle anderen Protonen resonieren als Multipletts oder verbreiterte Signale, die sich über 2D-NMR-spektroskopische Analysen dennoch eindeutig den TBTQ- oder Affensattel-Einheiten zuordnen ließen. Dass sich ein vollständiger Käfig gebildet hat und keine Fragmente, zeigten MALDI-MS-Experimente (Abbildung 5.42 b). Aufgrund der großen Masse konnte kein hochaufgelöstes Isotopenmuster erhalten werden, der ermittelte Wert von $m/z = 6588.7$ stimmt jedoch mit dem berechneten Wert von $m/z = 6584.7$ für die $[M+NH_4]^+$ -Spezies überein. Da ein racemisches Gemisch des Affensattel-PAKs eingesetzt wurde, und sich die Geometrie der beiden Enantiomere nicht nennenswert unterscheidet, können theoretisch fünf unterschiedliche Käfige gebildet werden (Abbildung 5.41 a). Nur für die reinen $[4+0+4]$ - und $[4+4+0]$ -Käfige wird jeweils ein Signal für die Iminprotonen erwartet, für die gemischten Käfige hingegen vier bzw. sechs unterschiedliche Signale. Da alle Spezies die gleiche Größe aufweisen, ist eine Trennung über Gel-Permeations-Chromatographie nicht möglich und eine weitere Auftrennung des Produktgemisches über eine chirale HPLC erfolgte nicht. Da sich die Signale der Iminprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überlagern, kann lediglich die selektive Bildung der enantiomerenreinen Käfige ausgeschlossen werden. Eine Aussage, ob sich ausschließlich der $[4+2+2]$ -Käfig, für den sechs Signale zu erwarten sind, gebildet hat oder eine Mischung verschiedener Käfige vorliegt, ist nicht möglich.

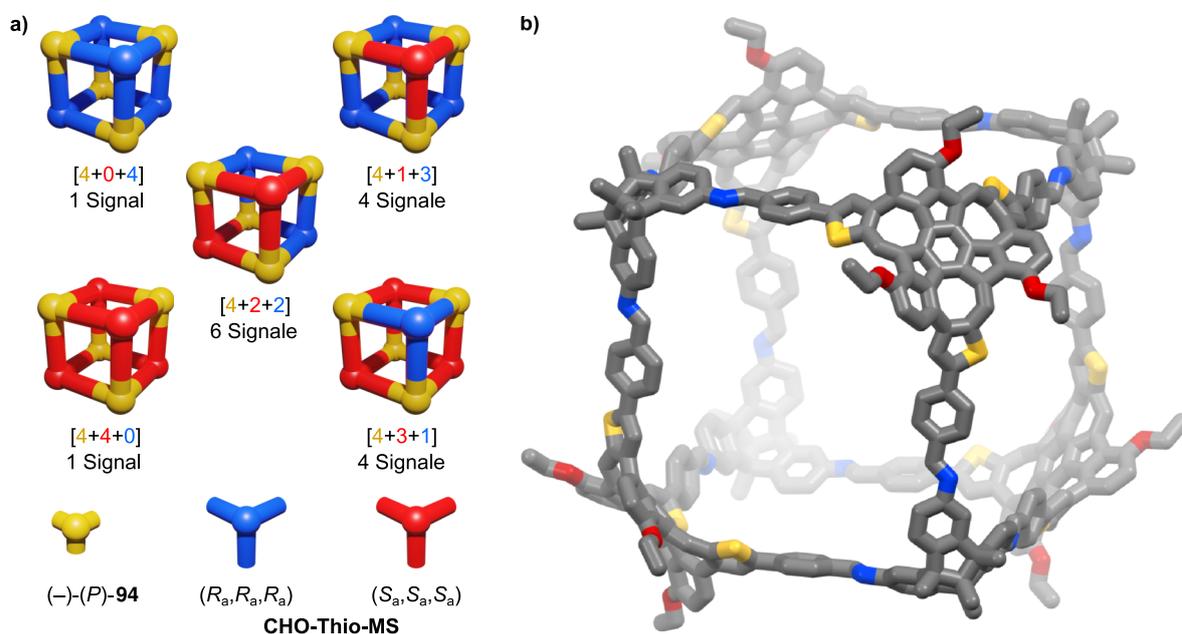


Abbildung 5.41: a) Schematische Darstellung der fünf möglichen Isomere von **95**, je nach Anzahl der eingebauten Enantiomere des **CHO-Thio-MS**. b) DFT-optimiertes Modell (B3LYP/6-31G(d)) von **95**. Dargestellt ist der $[4+4+0]$ -Käfig mit vier $(S_a, S_a, S_a)\text{-CHO-Thio-MS}$ -Einheiten. Propylketten des TBTQ wurden zu Methyl- und Hexyloxyketten des Affensattel-PAKs zu Ethyloxyketten verkürzt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Grau = Kohlenstoff, Blau = Stickstoff, Rot = Sauerstoff, Gelb = Schwefel.

Mittels eines DOSY-Experiments wurde der solvodynamische Radius des Käfigs **95** ermittelt und mit dem durch DFT-Rechnung (B3LYP/6-31G(d)) optimierten Modell verglichen (Abbildung 5.42 c). Zur Berechnung des solvodynamischen Radius wird der ermittelte Diffusionskoeffizient D in die Stokes-Einstein-Gleichung (5.2) eingesetzt und nach r_{solv} aufgelöst.⁴

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_{\text{solv}}} \quad (5.2)$$

Der so ermittelte solvodynamische Durchmesser ($2r_{\text{solv}}$) beträgt 3.5 nm und stimmt gut mit dem Durchmesser des DFT-optimierten Modells von 3.7 nm überein (Abbildung 5.41 b).

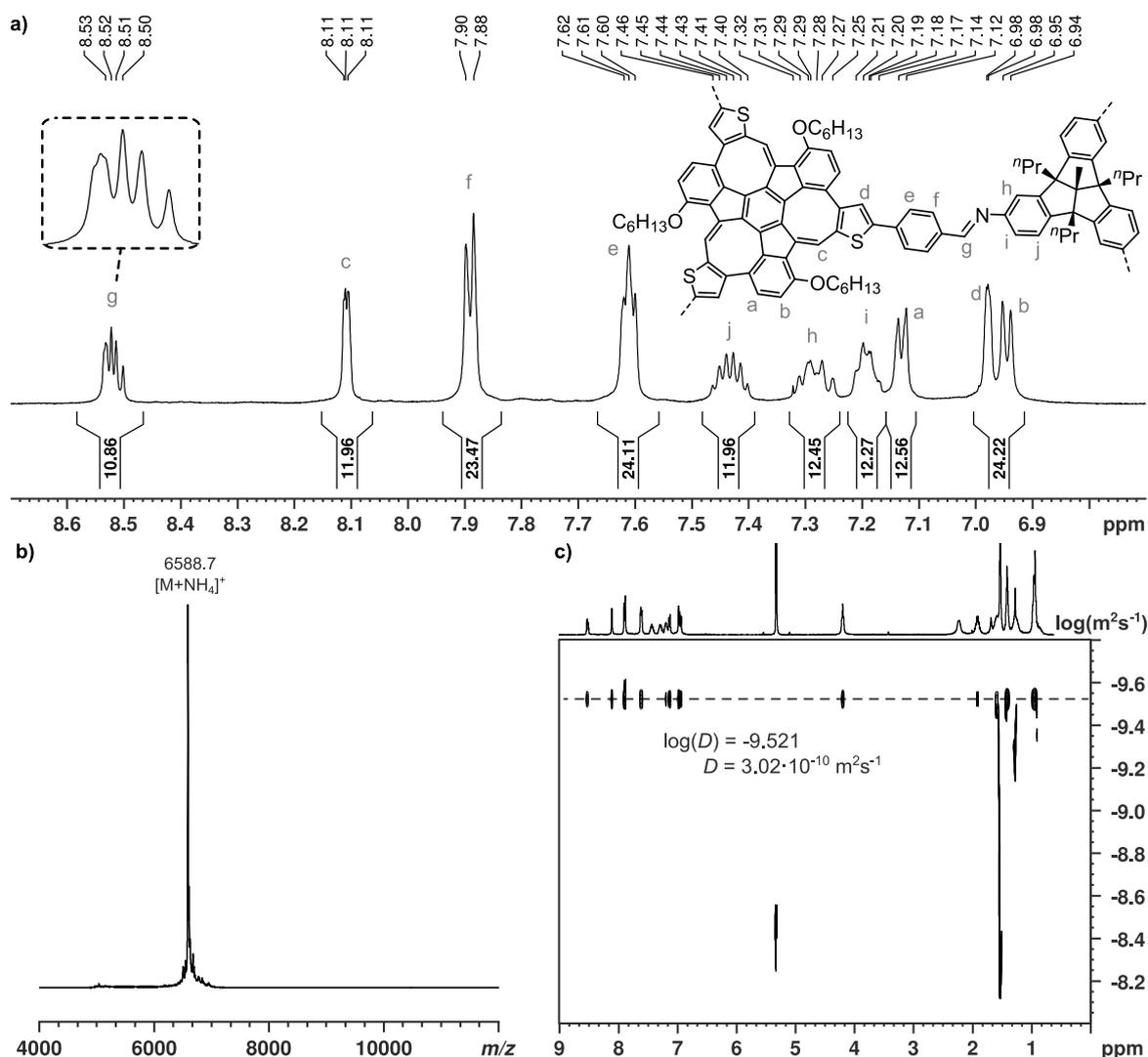


Abbildung 5.42: a) Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **95** (CD₂Cl₂, 600 MHz). Die Signale sind den entsprechenden Protonen zugeordnet. Zur Kalibrierung der Integrale wurde das Signal der ersten Hexyloxy-Methylengruppe auf 24 gesetzt (nicht dargestellt). b) MALDI⁺-Massenspektrum und c) ¹H-DOSY-Spektrum von **95** (CD₂Cl₂, 400 MHz).

⁴Es wurde für $D = 3.02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$ und $\eta = 4.13 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eingesetzt.^[160]

5.11 Zusammenfassung

Nach bestem Wissen gelang es erstmals über eine Serie an chiralen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit der Topologie eines Affensattels zu berichten. Die PAKs können in nur drei Schritten aus einem leicht zugänglichen Truxenpräkursor erhalten werden. Schlüsselpunkt der Vorläufersynthese ist die regioselektive, dreifache Bromierung in 4-Position des Truxens. Die Struktur dieses Bromtruxens (**61**), sowie eines ebenfalls dreifach bromierten Nebenproduktes, konnten durch ^1H , ^1H -NOE-Spektroskopie bestimmt werden. Nach Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit verschiedenen Benz- und Thiophenaldehydboronsäuren zu Truxentris(aldehyden) gelang deren Zyklisierung unter basischen Bedingungen zu den Affensattel-PAKs. Dabei stellte sich heraus, dass die Verwendung von Kaliumhydroxid höhere Ausbeuten liefert als Kalium-*tert*-butanolat, und für die Synthese der Thieno- und TIPS-Ethynyl-funktionalisierten Derivate sogar essenziell notwendig ist.

Mit Ausnahme des Methoxykongeners, das keine Einkristalle bildete, bestätigte eine Röntgenstrukturanalyse die negativ gekrümmte Struktur der PAKs. Dabei wurde beobachtet, dass der **TIPS-CH-MS** kristalline, hexagonale Nanoröhren mit einem für organische Moleküle bislang unerreichten Durchmesser von bis zu 200 μm bildet. In der hexagonalen Form der Nanoröhren spiegelt sich die Raumgruppe des PAKs wider, da diese entlang der kristallographischen *c*-Achse wachsen. Durch die negativ gekrümmte Struktur besitzen alle Affensattel-PAKs eine inhärente Chiralität und eine Trennung der racemischen Mischungen über chirale HPLC war für die CH-MS-Reihe erfolgreich. Die Enantiomere wurden hinsichtlich ihrer Stabilität und des Circular dichroismus untersucht. Messungen der Racemisierung ergaben Inversionsbarrieren von $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 104 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bis $108 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und Halbwertszeiten von einem bis zu zehn Tagen, die eine Handhabung der Enantiomere bei Raumtemperatur ermöglichen. Wurden die äußeren drei Benzolringe gegen Thiophenringe ausgetauscht, änderten sich nicht nur die optischen Eigenschaften, auch die Inversionsbarriere wurde auf $42 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ erniedrigt, wodurch sich die Halbwertszeit auf wenige Millisekunden verkürzt. Die CD-Spektren der PAKs zeigten spiegelbildähnliche Spektren mit entgegengesetzten Cotton-Effekten und Asymmetriewerten im Bereich um $3 \cdot 10^{-3}$, die im Vergleich zu den bekannten, chiralen und negativ gekrümmten PAKs im oberen Bereich liegen.^[82,84,89b,146,147]

Durch verschiedene Postfunktionalisierungen am **Thiophen-MS** konnten Bausteine für den Aufbau supramolekularer Strukturen erhalten und die optoelektronischen Eigenschaften der PAKs beeinflusst werden. Dazu wurde zunächst eine selektive Iridium(I)-katalysierte Borylierung in 2-Position des Thiophens in guten Ausbeuten durchgeführt. Der so erhaltene Baustein zeigte seine Eignung als Vorläufer für größere Strukturen in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen mit Bromanisol und -benzaldehyd. Die so erhaltenen π -erweiterten Derivate konnten, ebenso wie der borylierte Vorläufer, röntgenkristallographisch analysiert

werden. Durch Knoevenagel-Kondensation gelang es außerdem in Zusammenarbeit mit Joshua Esteves ein PAK mit Dicyanovinylidengruppen zu synthetisieren.

Die Erweiterung der π -Systeme der PAKs beeinflusste stark die optoelektronischen Eigenschaften. Von der hellgelben Stammverbindung mit einem Absorptionsmaximum bei 403 nm bis hin zu 496 nm für den rot-violetten **DCV-Thio-MS** konnte die gesamte Spanne abgedeckt werden. Besonders der zuletzt genannte weist außerdem eine Verschiebung des Absorptionsmaximums im Festkörper um 50 nm auf, bedingt durch die Bildung einer J-Aggregats, mutmaßlich induziert durch starke π - π -Wechselwirkungen.

Erste Experimente zur Synthese Mackay-artiger Käfige auf Basis des **TIPS-CH-MS** sowie des borylierten Thieno-Derivates fanden ebenso statt. Beide PAKs wurden mit Platinkomplexen umgesetzt, mit denen sie [2+3]-Käfige ausbilden sollten. Während es beim alkinsubstituierten PAK zu einer Oligomerisierung bis hin zu einem [5+5]-Fragment kam, bildete der **Thiophen-MS** ein lediglich einfach verbrücktes Dimer aus. Nach Extrusion des Metalls konnte auch der entsprechend einfach dimerisierte PAK detektiert werden. Auch wenn sich in beiden Fällen nicht die geplanten Mackay-artigen Käfige gebildet haben, so zeigen die Ergebnisse doch die prinzipielle Machbarkeit und bieten Raum für zukünftige Projekte.

Vielversprechendere Ergebnisse lieferte eine Kooperation mit Dr. Bahiru Punja Benke, der den um Benzaldehydgruppen erweiterten Thieno-PAK mit einem chiralen TBTQ-Triamin zu einem kubischen [4+4]-Iminkäfig umgesetzte. Dessen Charakterisierung gelang mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. Dabei zeigte sich, dass keine chirale Selbstsortierung auftritt und verschiedene Enantiomere des **CHO-Thio-MS** in den Käfig eingebaut wurden. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Größe des Käfigs und der ermittelte solvodynamische Radius der Diastereomerenmischung von 3.5 nm stimmt gut mit dem theoretischen Durchmesser von 3.7 nm eines DFT-optimierten Modells überein.

6 Das isostere Triaza-Analogon

Die Einführung von Stickstoff als Heteroatom in PAKs hat einen weitreichenden Einfluss auf die optoelektronischen und strukturellen Eigenschaften, wie bereits in der Einleitung erwähnt.^[85,86] Ein direkter Vergleich kann jedoch nur zwischen isosteren CH- und N-PAKs stattfinden. Zu Beginn dieser Arbeit waren noch keine isosteren, negativ gekrümmten Paare an polyzyklischen aromatischen Verbindungen bekannt, während es für positiv gekrümmte PAKs bereits einige Beispiele gibt.^[89–91,161] Erst im Jahr 2021 gelang es der Gruppe um Zhang das Stickstoff-Analogon eines Coronenderivates zu erhalten,^[97] wobei auch über dessen isosteres CH-Kongener erstmals 2021 berichtet wurde.^[84]

Das Ziel ist, ein ebensolches isosteres Paar auch für die Affensattel-PAK-Serie zu erhalten, um die Auswirkungen auf die elektronischen und die strukturellen Eigenschaften hin zu untersuchen. Von allen möglichen isosteren, C_3 -symmetrischen Triazaanaloga des **CH-MS** zeigte jenes in DFT-Berechnungen den größten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften, in dem die Methin-Einheiten der achtegliedrigen Ringe mit Stickstoff ersetzt wurde. (Abbildung 6.1). Die Derivate **98–101**, in denen die äußeren Ringe durch Pyridine ersetzt sind, zeigen lediglich eine Absenkung aller Energieniveaus. Im Folgenden wird die Synthese und Eigenschaften des als **Aza-MS** bezeichneten Derivates näher betrachtet, vor allem im Vergleich zum **CH-MS**. Zur Etablierung dieser Synthese musste zunächst die Oxidation des Tribromtruxens zum entsprechenden Truxenon als Ausgangsverbindung untersucht werden.

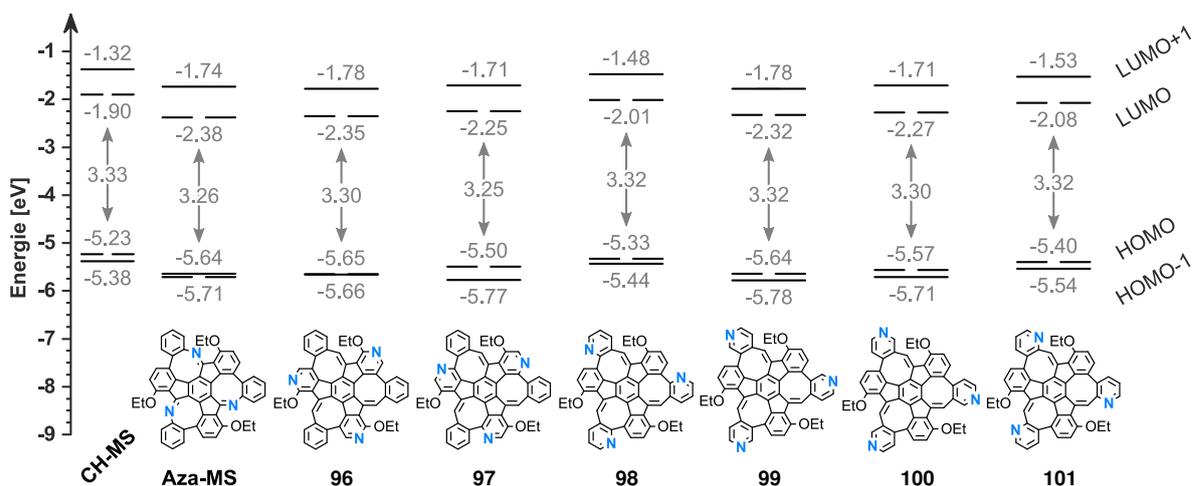
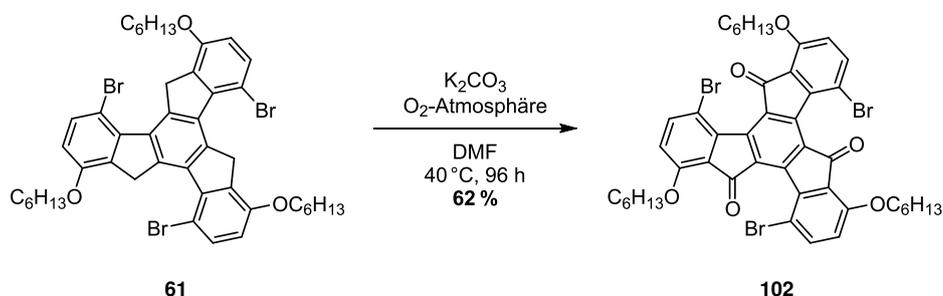


Abbildung 6.1: Vergleich der Energien der kanonischen Molekülorbitale (B3LYP/6-311G(d,p)) des **CH-MS**, **Aza-MS** und aller möglichen isosteren, C_3 -symmetrischen N-PAKs.

6.1 Oxidation des Tribromtruxens zum Truxenon

Wie in Abschnitt 1.3 gezeigt, existieren verschiedene Möglichkeiten Truxene zu den entsprechenden Truxenonen zu oxidieren. Einige dieser Bedingungen wurden für die Umsetzung des Tribromtruxens **61** zum entsprechenden Truxenon **102** angewandt (Schema 6.1).



Schema 6.1: Oxidation des Tribromtruxens **61** zum Tribromtruxenon **102**.

Begonnen wurde mit dem Einsatz von Triton B in Pyridin unter einer Sauerstoffatmosphäre (Tabelle 6.1, Eintrag 1), wie es von Mastalerz und Mitarbeitenden bereits erfolgreich für die Oxidation des Tri-*tert*-butyltruxens angewandt wurde.^[14] Bei Analyse des Rohproduktes durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MALDI-MS-Experimente gelang es nicht, das Produkt **102** zu detektieren. Eine weitere Analyse dieser Reaktionsbedingungen erfolgte daher nicht. Bei Anwendung der Bedingungen von Zhang *et al.*, die Kaliumhydroxid in Tetrahydrofuran oder Dimethylsulfoxid und Luftsauerstoff als Oxidationsmittel nutzten^[162] konnte ebenso keine Produktspezies identifiziert werden (Einträge 2 und 3). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten breite Signale und MALDI-MS-Experimente brachten keinen tieferen Einblick in die vorliegenden Reaktionsprodukte. Bei Verwendung von *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel gelang es, ein teilweise oxidiertes Truxen zu isolieren (Eintrag 4). Dies ähnelt den von Pei *et al.*

Tabelle 6.1: Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Oxidation des Truxens **61** zum Truxenon **102**.

Nr.	Reagenzien	Lösungsmittel	Temp.	Dauer	Resultat ^a	Lit.
1	Triton B, O_2	Pyridin	RT	24 h	Edukt, 13 weitere Spezies	[14]
2	KOH, Luft	THF	RT	24 h	Zersetzung ^b	[162]
3	KOH, Luft	DMSO	RT	24 h	Zersetzung ^b	[162]
4	KOH, Luft	DMF	RT	24 h	teilweise Oxidation	–
5	K_2CO_3 , Luft	DMF	$100\text{ }^\circ\text{C}$	24 h	teilweise Oxidation und Debromierung	[35]
6	K_2CO_3 , O_2	DMF	$40\text{ }^\circ\text{C}$	96 h	62 % ^c	–

^aDie Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie.

^bZersetzung bedeutet, dass keine definierte Spezies identifiziert werden konnten. ^cIsolierte Ausbeute.

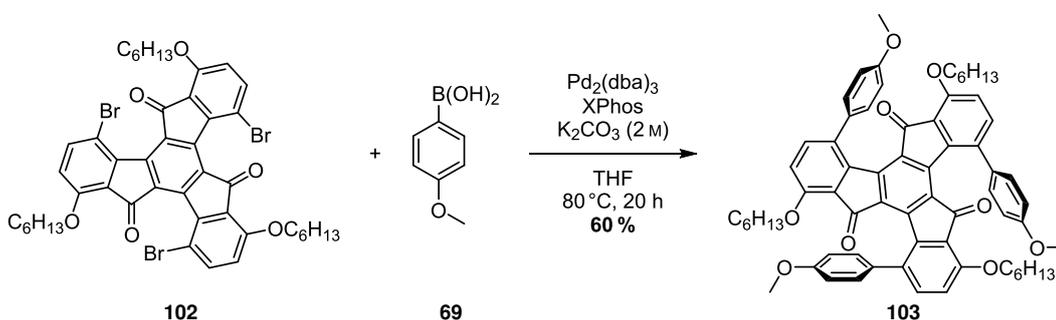
verwendeten Bedingungen, die Kaliumcarbonat in *N,N*-Dimethylformamid verwendeten.^[35] Die Anwendung dieser Bedingungen führte nur zu unvollständiger Oxidation bei gleichzeitiger Abspaltung der Bromsubstituenten (Eintrag 5). Daraus konnte gefolgert werden, dass Luftsauerstoff für eine vollständige Oxidation nicht ausreicht und eine Reaktionstemperatur von 100 °C zu harsch ist. Durch eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf 40 °C und unter Verwendung einer Sauerstoffatmosphäre gelang es schließlich, das Truxenon **102** in 62 % Ausbeute zu isolieren (Eintrag 6).

Eine Bestätigung der Konstitution gelang durch Röntgenstrukturanalyse, nachdem qualitativ hochwertige Einkristalle aus *n*-Hexan/Chloroform erhalten wurden (Abbildung 6.2). **102** weist eine Verzerrung des Truxenkerns auf, was in der Abstoßung der Sauerstoff- und Bromatome begründet liegt. Deren Abstand ist mit 3.03 Å kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von 3.37 Å.¹ Durch diese Verzerrung bilden sich drei helikale Substrukturen aus und die so vorliegenden (*M,M,M*)- und (*P,P,P*)-Enantiomere liegen beide in der Elementarzelle vor. Die Berechnung der Inversionsbarriere mittels quantenchemischer Methoden (B3LYP/6-311G(d,p)) ergab einen Wert von 53 kJ mol⁻¹. Daraus folgt, dass eine Separation der Enantiomere bei Raumtemperatur nicht möglich ist.^[164]



Abbildung 6.2: Einkristallstruktur von **102**. Abgebildet ist nur das (*M,M,M*)-Enantiomer. Hexylketten sind verkürzt und Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Braun = Brom.

Um die Eignung zur Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zu untersuchen, wurde **102** mit der Anisylboronsäure **69** zur Reaktion gebracht (Schema 6.2). Das Kupplungsprodukt **103** bildete sich in 60 % Ausbeute. Damit zeigt das Truxenon eine leicht geringere Reaktivität als das Truxen, dessen Kreuzkupplung in 73 % Ausbeute gelang.

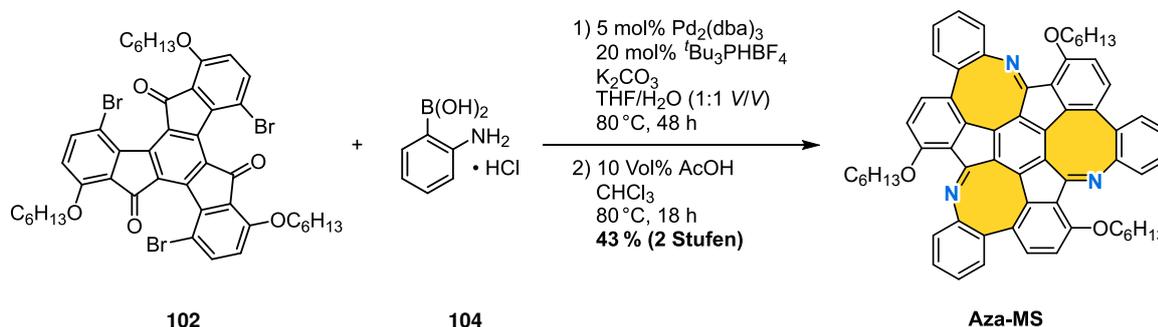


Schema 6.2: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen dem Bromtruxenon **102** und der Anisylboronsäure **69**.

¹ $r_{\text{vdW}}^{\text{O}} = 1.52 \text{ \AA}$ $r_{\text{vdW}}^{\text{Br}} = 1.85 \text{ \AA}$ ^[163]

6.2 Umwandlung des Truxenons in den *N*-PAK

Die Synthese des *N*-PAKs erfolgte in zwei Schritten: Zunächst erfolgt die Umsetzung des Tribromtruxenons **102** mit Anilinboronsäurehydrochlorid (**104**) in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung. Hierbei ist ein großer Überschuss Kaliumcarbonat notwendig, um das Hydrochlorid abzufangen. Das als Zwischenprodukt erhaltene Tris(aminophenyl)truxenon wurde nicht isoliert, sondern direkt unter säurekatalysierten Bedingungen einer intramolekularen Iminkondensation unterworfen, um den **Aza-MS** in 43 % Ausbeute über zwei Stufen als orangefarbenen Feststoff zu isolieren (Schema 6.3).



Schema 6.3: Zweistufige Synthese des **Aza-MS** durch konsekutive Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung und intramolekulare Iminkondensation.

Neben der offensichtlichen Farbänderung des Produktes im Vergleich zum Truxenon konnte die Synthese auch durch NMR-Spektroskopie, MALDI-Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Das MALDI-Massenspektrum zeigt ein Signal bei $m/z = 904.4482$, das dem berechneten Wert von $m/z = 904.4473$ der $[M+H]^+$ -Spezies entspricht. Die NMR-spektroskopischen Experimente wurden in Dichlormethan[*d*₂] durchgeführt, da sich zum einen das Lösungsmittelsignal des Chloroforms mit einigen Produktsignalen überlagert sowie der möglichen Spaltung der Iminbindung durch die in Chloroform enthaltene Salzsäure. Die Protonen des Truxenokerns treten bei $\delta = 7.44$ ppm und 7.09 ppm als Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^3J = 8.5$ Hz auf und sind aufgrund des stärker elektronenziehenden Stickstoffs im Vergleich zum **CH-MS** tieffeldverschoben (Abbildung 6.3). Des Weiteren sind die vier Multipletts der Protonen des Anilinringes bei $\delta = 7.30$ ppm, 7.13 ppm und 6.90 ppm zu erkennen, wobei sich die Signale der beiden äußeren Protonen bei $\delta = 6.9$ ppm überlagern. Die Signale der Protonen der ersten Methylenposition der Hexyloxyketten zeigen, wie bereits für die CH-Stammverbindung, eine Aufspaltung in zwei Dubletts vom Triplet mit Kopplungskonstanten von $^2J = 9.6$ Hz und $^3J = 6.1$ Hz. Dies deutet bereits auf eine ähnliche Racemisierungsdynamik im Vergleich zu den CH-Derivaten hin, die in Abschnitt 6.4 genauer besprochen wird.

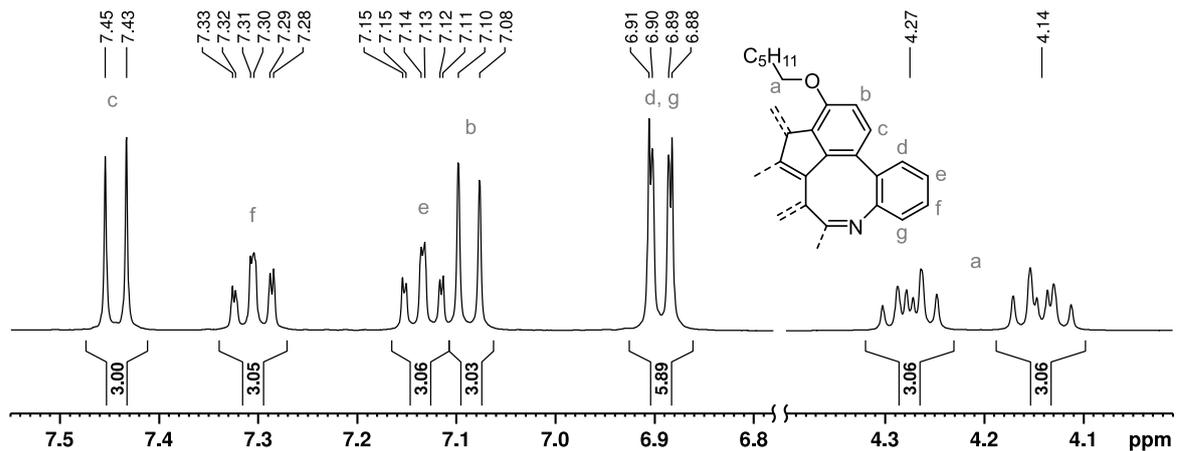


Abbildung 6.3: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des **Aza-MS** (CD_2Cl_2 , 400 MHz). Die charakteristischen Signale sind zugeordnet.

6.3 Röntgenstrukturanalyse des Aza-Derivates

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung des **Aza-MS** in Methyl-*tert*-Butylether wuchsen Einkristalle, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Analyse der strukturellen Eigenschaften zeigt, dass die Krümmungswinkel θ und φ von $49\text{--}42^\circ$ bzw. $36\text{--}29^\circ$ gut mit den Werten des CH-Kongeners von $53\text{--}41^\circ$ und $34\text{--}28^\circ$ übereinstimmen (Abbildung 6.4 a–c). Der Einfluss des Stickstoffes auf die Struktur ist folglich marginal. Im Unterschied dazu zeigen andere isostere Paare, wie bspw. das (Aza)Sumanen, einen stärkeren Einfluss des Austausches. So vertieft sich die Schale des Azasumanens um 0.18 \AA von 1.11 \AA auf 1.29 \AA verglichen mit dem Sumanen.^[89c,90]

Die Bindungslängen des **Aza-MS** zeigen ebenfalls eine Übereinstimmung mit denen **CH-MS**, mit Ausnahme zweier Unterschiede (Abbildung 6.4 d). So weist das Aza-Derivat

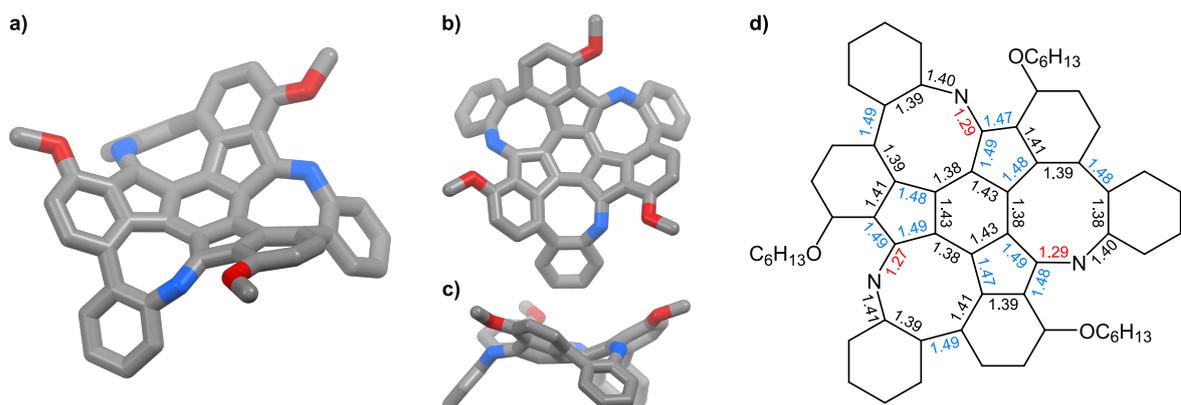


Abbildung 6.4: Einkristallstrukturanalyse des **Aza-MS**. a–c) Verschiedene Ansichten des (S_a, S_a, S_a) -Enantiomers. Zur besseren Darstellbarkeit sind nur die ersten Methyleneinheiten der Hexylketten und keine Wasserstoffatome gezeigt d) Ausgewählte Bindungslängen in Ångström. Rote Bindungen sind signifikant kürzer und blaue Bindungen signifikant länger als 1.40 \AA . Weiß = Wasserstoff, Grau = Kohlenstoff, Blau = Stickstoff, Rot = Sauerstoff.

alternierende Bindungslängen des zentralen Phenylrings zwischen 1.38 Å und 1.43 Å auf, während der **CH-MS** eine uniforme Bindungslänge von 1.41 ± 0.01 Å zeigt. Aufgrund der geringen Auflösung beider Messungen lässt sich hieraus kein signifikanter struktureller Unterschied ableiten. Eine weitere Abweichung sind die kürzeren Bindungen zum Stickstoff. Die Länge der C=N-Bindung liegt mit 1.28 Å im typischen Bereich für Iminbindungen,^[165] während die C–N-Bindung mit einer Länge von 1.40 Å kürzer als die entsprechende C–C-Bindung im **CH-MS** von 1.48 Å ist. Eine ähnliche Verkürzung der Bindungslängen ist auch bei anderen isosteren Paaren beobachtbar.^[84,89c,90,97]

Das Packungsverhalten der *N*-heterozyklischen Verbindung ist ähnlich zum CH-Kongener (Abbildung 6.5). Es liegen keine Fläche-zu-Fläche- π - π -Wechselwirkungen vor, lediglich einige Kante-zu-Fläche-Wechselwirkungen mit Abständen zwischen $d_{\pi \dots \pi} = 2.8$ Å und 2.9 Å. Zwei gleiche Enantiomere interagieren über weitere Kante-zu-Fläche- π - π -Wechselwirkungen zwischen dem Anilinring und dem zentralen Phenylring des benachbarten Moleküls. Bei Enantiomeren entgegengesetzten Vorzeichens wechselwirkt ebenfalls der zentrale Phenylring eines Enantiomers mit den alkoxysubstituierten Einheiten des anderen Enantiomers. Diese geringen intramolekularen Interaktionen stehen im Einklang mit der guten Löslichkeit des **Aza-MS** in beinahe allen organischen Lösungsmitteln.

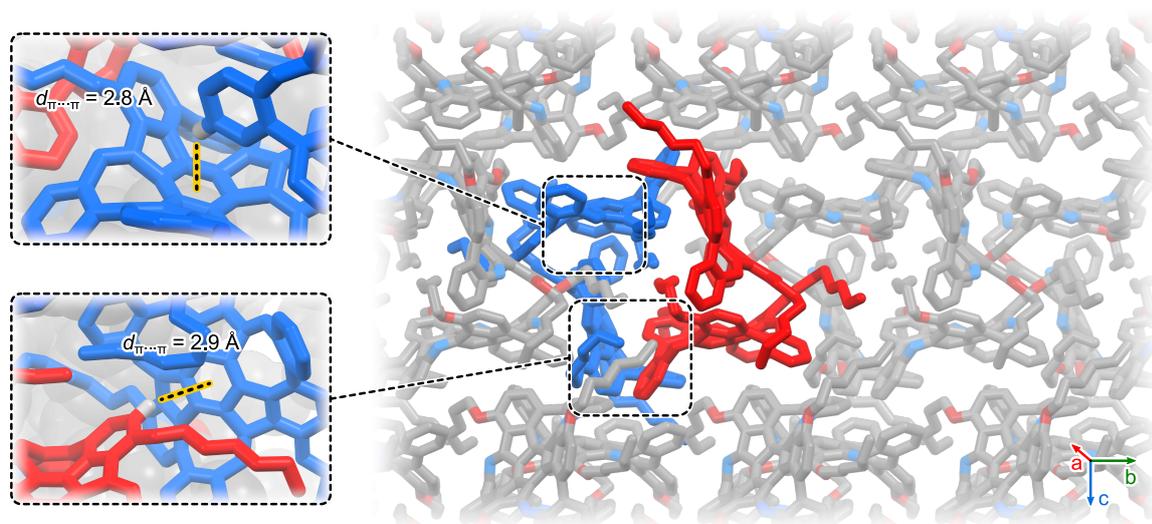


Abbildung 6.5: Ausschnitt aus der Kristallpackung des **Aza-MS**. Ausgewählte intermolekulare Wechselwirkungen sind vergrößert dargestellt. Blau: (R_a, R_a, R_a)-Enantiomer, Rot: (S_a, S_a, S_a)-Enantiomer. Zur besseren Darstellbarkeit ist das Kristalllösungsmittel Methyl-*tert*-Butylether nicht und nur ausgewählte Wasserstoffatome gezeigt. Weiß = Wasserstoff, Grau = Kohlenstoff, Blau = Stickstoff, Rot = Sauerstoff.

Analog zu den CH-Kongeneren fanden Berechnungen hinsichtlich der Aromatizität des *N*-PAK statt (Abbildung 6.6). Die äußeren und alkoxysubstituierten Phenylringe des **Aza-MS** weisen ähnlich NICS(1)_{av}-Werte wie die CH-PAKs auf. Lediglich der zentrale Phenylring hat mit -6.5 den niedrigsten NICS(1)_{av}-Wert aller CH- und Hetero-PAKs, was auf eine

niedrigere lokale Aromatizität hindeutet. Dies spiegelt sich nicht im ACID-Diagramm wider, das für alle Phenylringe gleichmäßige, diatropische Ringströme indiziert. Der größte Unterschied zwischen den *N*-heterozyklischen und den CH-Verbindungen ist die Isooberfläche der Cyclooctatetraen- bzw. Azocin-Ringe. Über die C=N-Einheit wird eine ausgeprägte Konjugation angezeigt, jedoch ohne einen definierten Ringstrom. Zwar weist auch der **Thiophen-MS** entlang dieser Bindungen eine starke Konjugation auf, jedoch mit klar paratropischer Ausrichtung des Ringstromes. Auch die NICS(1)_{av}-Werte der Azocin- und Cyclopentylringe des **Aza-MS** sind mit Werten von 0.8 bzw. -0.2 geringer als die der anderen Derivate von 1.6 und -1.7, was die Ergebnisse der ACID-Analyse untermauert. Trotz einiger Gemeinsamkeiten der verschiedenen Derivate, beeinflussen die Stickstoffatome klar erkennbar die Verteilung der π -Elektronen. Vergleichbare Berechnungen sind für die bekannten isosteren CH- und *N*-PAKs bisher nicht bekannt.^[84,89–91,97,161]

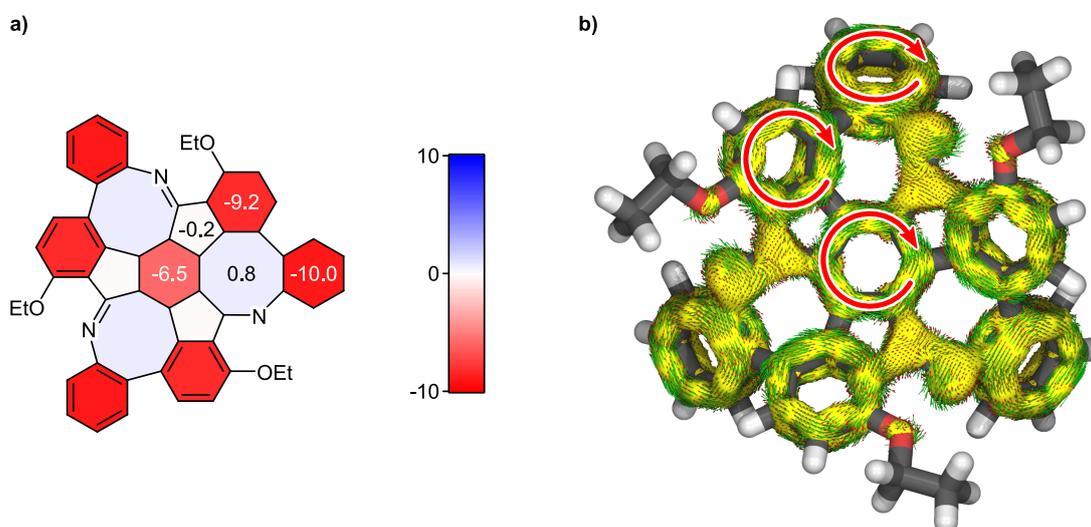


Abbildung 6.6: a) NICS(1)_{av}-Werte und b) π -ACID-Diagramm des **Aza-MS** (HF/6-31+G(d)). Im ACID-Diagramm indizieren rote Pfeile einen diatropischen und blaue einen paratropischen Ringstrom. Der Isowert des ACID-Diagramms beträgt 0.035.

6.4 Racemisierung des Triaza-Analogons

Die Trennung der Enantiomere des **Aza-MS** gelang mittels chiraler HPLC, unter Verwendung einer IETM-Säule (Amylose-tris(3,5-dichlorphenylcarbamate)). Analog zu den Kohlenwasserstoffderivaten wurde die Racemisierungsbarriere zunächst quantenchemisch berechnet und anschließend experimentell bestimmt. Der Racemisierungsmechanismus des Stickstoffderivates verläuft ähnlich zu dem des **CH-MS** über ein Vierwanenprofil (Abbildung 6.7). Während jedoch die drei Übergangszustände des CH-Kongeners eine identische Energie aufwiesen, ist der erste Übergangszustand des **Aza-MS** gegenüber dem zweiten um 20 kJ mol⁻¹ erniedrigt. Somit ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hier ausschließlich die Racemisierung

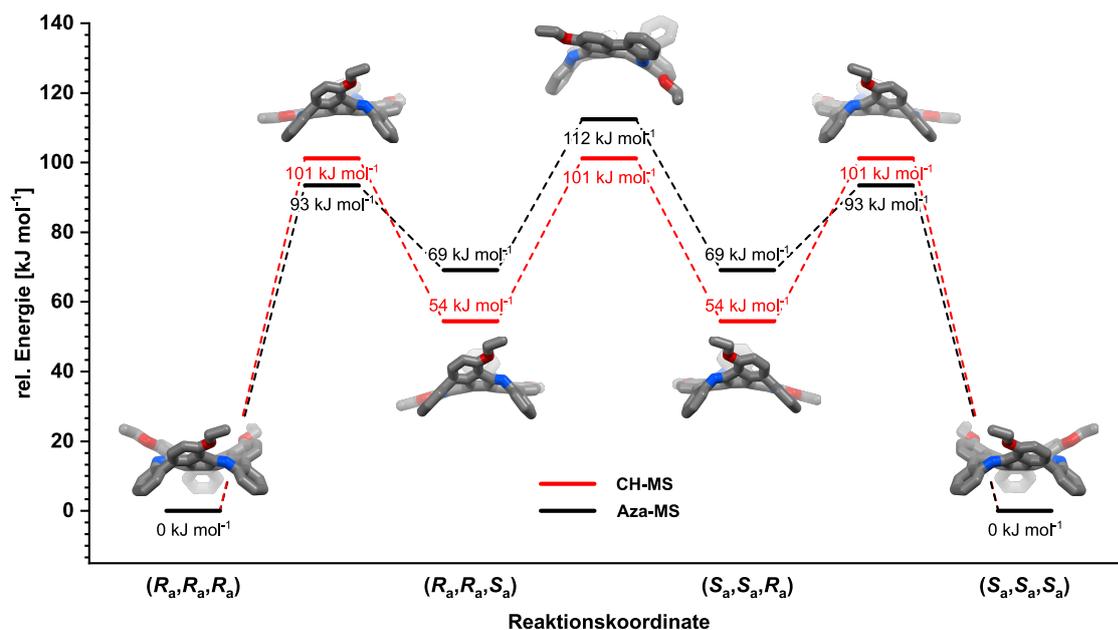


Abbildung 6.7: Vergleich der berechneten Mechanismen der Racemisierung der (S_a, S_a, S_a) - in die (R_a, R_a, R_a) -Enantiomere des **Aza-MS** und **CH-MS** (B3LYP/6–311G(d,p)).

der (R_a, R_a, S_a) - und (S_a, S_a, R_a) -Enantiomere. Die mit 112 kJ mol^{-1} deutlich höhere Barriere sollte daher zu einer ebenfalls vergrößerten Halbwertszeit führen.

Die experimentelle Racemisierungsbarriere wurde erneut über zeit- und temperaturabhängige CD-Spektroskopie ermittelt (Abbildung 6.8 a und Anhang L). Nach zwölf Stunden beträgt die Intensität noch immer knapp über 50 % (Abbildung 6.8 b). Während der **CH-MS** nach 120 min fast vollständig racemisiert vorliegt ($\tau_{1/2} = 19 \pm 0 \text{ min}$), ist die Intensität des Aza-Derivates aufgrund seiner sechzigfach längeren Halbwertszeit um lediglich 20 % gesunken ($\tau_{1/2} = 19 \pm 0 \text{ h}$). Die experimentellen Daten ergaben Werte von $\Delta E_A = 113 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 115 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Racemisierungsbarriere, die gut mit den aus den

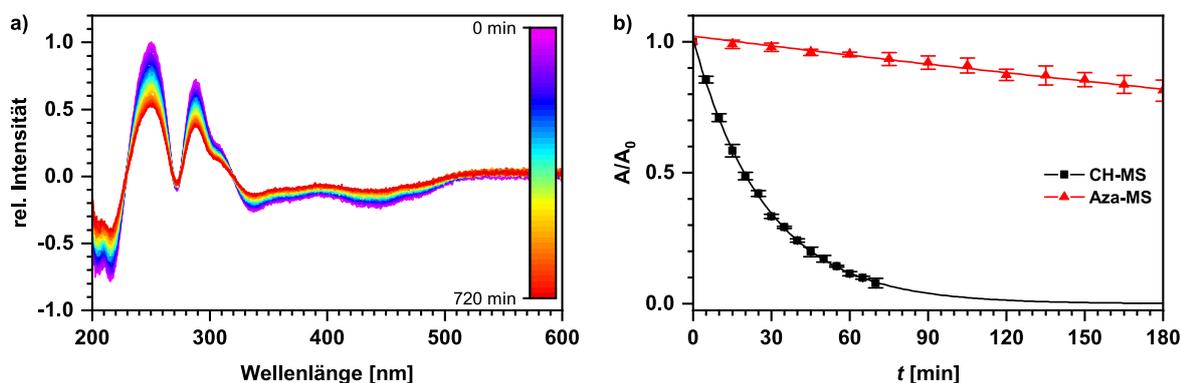


Abbildung 6.8: a) Zeitlicher Verlauf der CD-Spektren des (R_a, R_a, R_a) -**Aza-MS** in *n*-Heptan bei 60°C . b) Vergleich der zeitlichen Intensitätsabnahme des CD-Signals des **CH-MS** (260 nm) und des **Aza-MS** (250 nm) bei 60°C .

DFT-Berechnungen erhaltenen Daten von 112 kJ mol^{-1} bzw. 113 kJ mol^{-1} übereinstimmen. Aufgrund der langsamen Umwandlung konnte die Halbwertszeit des **Aza-MS** bei Raumtemperatur aus praktikablen Gründen nicht gemessen werden. Eine Extrapolation aus den übrigen Daten lieferte eine Halbwertszeit von ca. 162 Tagen, während die des CH-PAKs nur $25 \pm 0 \text{ h}$ beträgt. Ein ähnlicher Effekt, bei dem der isostere Austausch von CH-Gruppen gegen Stickstoff zu einer langsameren Racemisierung führt, wurde bereits für das (Aza)Sumanen beobachtet. Hier verdoppelte sich die Inversionsbarriere beinahe von 85 kJ mol^{-1} ^[166] auf 160 kJ mol^{-1} .^[89c] Dies geht allerdings auch mit einer Änderung der Geometrie einher. Da sich bei den Affensattel-PAKs die Struktur kaum verändert, fällt auch der Einfluss auf die Racemisierung geringer aus.

6.5 Optische und elektronische Eigenschaften des Triaza-PAKs

Um den Einfluss des isosteren CH→N Austauschs auf die gekrümmten PAKs zu analysieren, wurden diese mittels Absorptionsspektroskopie und Cyclovoltammetrie untersucht. Das Absorptionsspektrum des **Aza-MS** hat eine ähnliche Form wie die der CH-Kongeneren und des Thiophen-Derivates, jedoch mit einem geringeren Extinktionskoeffizienten von $63\,516 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gegenüber bspw. des **CH-MS** mit $115\,445 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 6.9 a). Des Weiteren verschiebt sich das langwelligste Absorptionsmaximum um 11 nm auf 414 nm, einhergehend mit einer optischen Bandlücke von 2.58 eV. Der Einfluss der Stickstoffatome auf die Bandlücke ist gering, wie zusätzlich von dem berechneten HOMO-LUMO-Abstand unterstrichen wird (Abbildung 6.9 b). Die absoluten Positionen der Molekülorbitale sind hingegen stark verändert. So werden die LUMOs sowie das zweifach entartete HOMO, im Vergleich zum **CH-MS**, um je 0.4–0.5 eV abgesenkt, das nicht-entartete HOMO hingegen

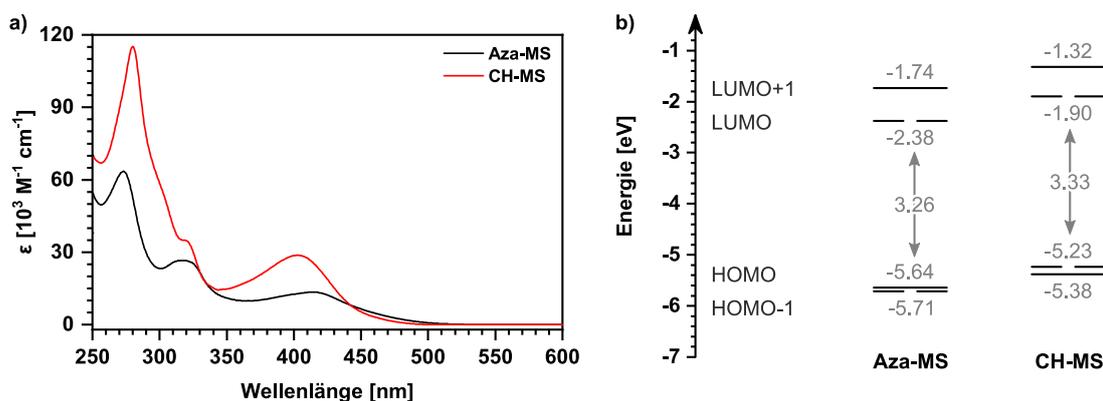


Abbildung 6.9: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum des **Aza-MS** im Vergleich zum **CH-MS** in Dichlormethan. b) Energieniveaus der berechneten kanonischen Molekülorbitale (B3LYP/6-311G(d,p)). Hexylketten wurden gegen Ethylketten getauscht.

nur um -0.25 eV. Während bei den CH-Derivaten das nicht-entartete HOMO ein niedrigeres Energieniveau als das zweifach entartete einnimmt, dreht sich diese Reihenfolge beim N-PAK um (Abbildung 6.9 b). Dies ist der eigentliche Grund für den geringeren HOMO-LUMO-Abstand und die Verkleinerung der optische Bandlücke. Cyclovoltammetrische Experimente untermauern die Ergebnisse der Berechnungen (Abbildung 6.10 a). Ebenso wie die anderen Derivate zeigt das Aza-Kongener eine reversible Reduktion und eine irreversible Oxidation, deren Potenziale jedoch gegenüber dem **CH-MS** um 0.20 – 0.26 V zu positiven Werten hin verschoben sind. Dies stimmt mit dem Trend der abgesenkten MO-Energien überein. Ein ähnlicher Effekt lässt sich bei positiv gekrümmten Sumanenen,^[89c,161] jedoch nicht bei den negativ gekrümmten Coronen-Derivaten beobachten.^[84,97] Während die Absorptionen der Azasumanen-Derivate rotverschoben sind und die Redoxpotentiale geringer ausfallen, weisen die Werte der Coronen- und Azacoronenderivate nur geringe Abweichungen auf.

N-PAKs, die Stickstoffatome mit freien Elektronenpaaren besitzen, sind bekannt für acidochrome Effekte. Durch Zugabe einer Säure ändert sich die elektronische Struktur und es kommt zu einer Rotverschiebung des Absorptionsspektrums.^[89c,167] Ein solches Verhalten konnte auch für den **Aza-MS** beobachtet werden (Abbildung 6.10 b). So verschiebt sich durch Zugabe eines Überschusses an Trifluoressigsäure das Absorptionsmaximum bei 414 nm zunächst zu kürzeren Wellenlängen hin (390 nm), bei gleichzeitigem Auftauchen eines neuen, stark verbreiterten Signals, das sich bis fast 700 nm ausdehnt. Die Reversibilität dieses Verhaltens belegte die Zugabe einer Base wie Triethylamin. Ein Emissionsverhalten konnte für die Stickstoffverbindung weder in der neutralen noch der protonierten Form beobachtet werden.

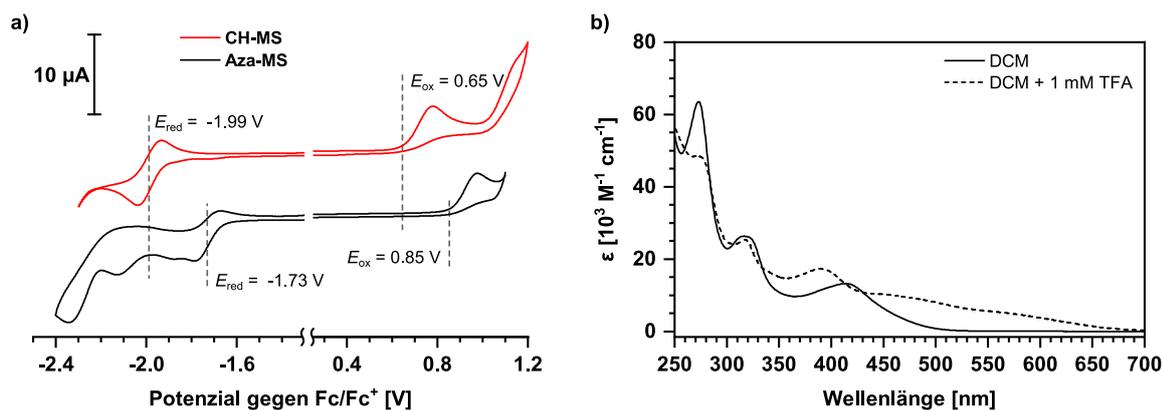


Abbildung 6.10: a) Cyclovoltammogramm des **Aza-MS** im Vergleich zum **CH-MS** in Dichlormethan. Scanrate: 100 mV s^{-1} . b) Absorptionsspektren des **Aza-MS** mit und ohne Zugabe von Trifluoressigsäure ($c = 1 \text{ mM}$) in Dichlormethan.

Circulardichroismus

Die CD-Spektren der separierten Enantiomere zeigen, ebenso wie die der CH-MS-Derivate, ein spiegelbildähnliches Verhalten ((Abbildung 6.11 a). Die Intensität der Spektren ist mit $\Delta\varepsilon = 90 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ geringer als die der CH-Kongenere, wie bereits für das Absorptionsspektrum beobachtet wurde. Die beiden Maxima des UV-Vis-Spektrums finden sich im CD-Spektrum mit positiven Asymmetriewerten von $g_{\text{abs}} = 3.41 \cdot 10^{-3}$ bei 290 nm und $2.52 \cdot 10^{-3}$ bei 252 nm wieder. Die anderen Maxima zeigen alle negative Cotton-Effekte mit einem negativsten g_{abs} -Wert von $-2.70 \cdot 10^{-3}$ bei 343 nm. Trotz der geringeren Intensität des CD-Spektrums liegen diese Werte in der gleichen Größenordnung wie die der übrigen Affensattel-PAKs. Da der g_{abs} -Wert dem Quotienten aus ε und $\Delta\varepsilon$ entspricht, folgt, dass der isostere Austausch mit Stickstoff gleichermaßen die Rotator- wie die Oszillatorstärke beeinflusst. Die Stärke des Cotton-Effektes bleibt hingegen unangetastet.

Der bereits im UV-Vis-Spektrum beobachtete acidochrome Effekt ist auch in den CD-Spektren beobachtbar (Abbildung 6.11 b). Neben der Abnahme der Intensität fällt die Formänderung der Spektren auf. Die beiden Maxima im UV-Bereich überlagern sich zu einem Signal, während das Maximum bei 454 nm eine stärkere relative Intensität zeigt. Im Bereich über 500 nm taucht ein neues Signal mit umgekehrtem Cotton-Effekt auf, das mit der breiten Absorption im UV-Vis-Spektrum korreliert. Die g_{abs} -Werte der protonierten Form sind mit $-3.04 \cdot 10^{-3}$ bei 455 nm und $1.07 \cdot 10^{-3}$ bei 273 nm in der gleichen Größenordnung wie die der Neutralverbindung.

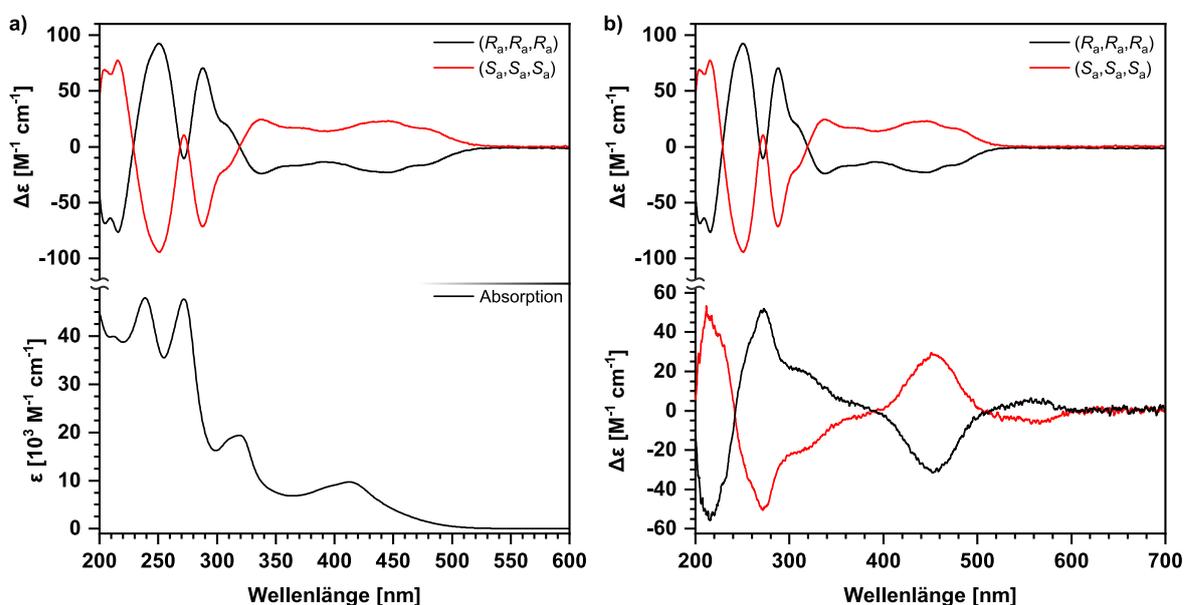
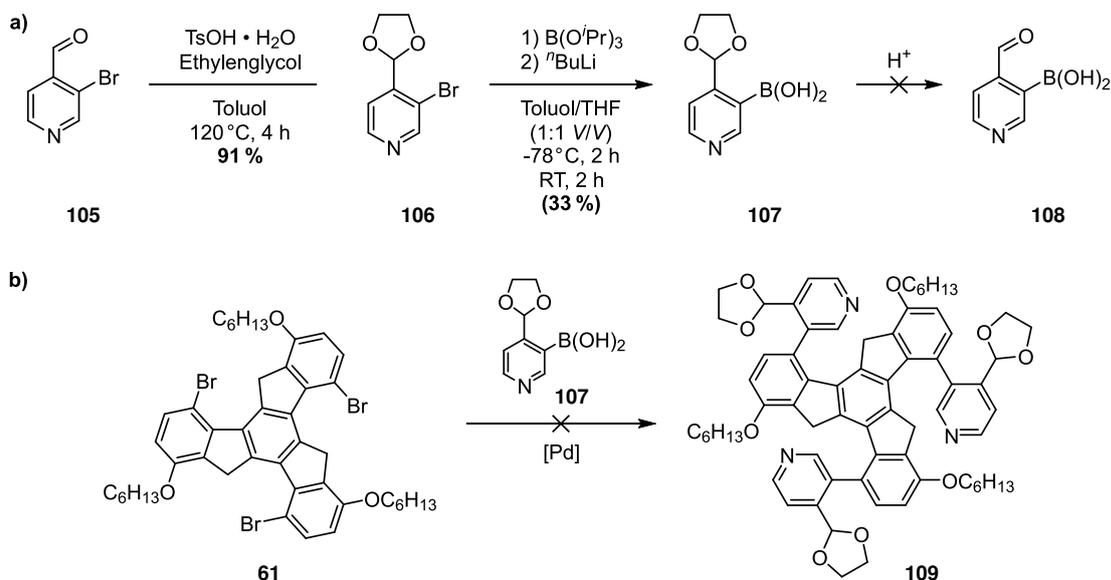


Abbildung 6.11: a) CD-Spektren (oben) und Absorptionsspektrum (unten) des **Aza-MS** in *n*-Heptan. b) Vergleich der CD-Spektren des neutralen **Aza-MS** (oben) und der protonierten Form **H₃Aza-MS³⁺** (unten) mit 1 mM TFA in *n*-Heptan

6.6 Syntheseveruche pyridinfunktionalisierter *N*-PAKs

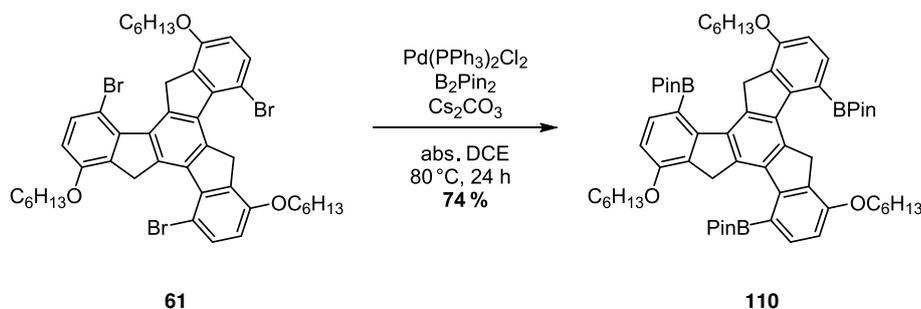
Die Synthese weiterer *N*-heterozyklischer Derivate des Affensattel-PAKs untersuchten Erik Misselwitz und Jonas Hehn im Rahmen einer Bachelorarbeit und eines Forschungspraktikums. Zunächst stand die Synthese des Pyridinderivates **107** im Fokus (Schema 6.4 a). Nach der Schützung der Aldehydgruppe von **105** als Acetal wurde **106** zusammen mit Tris(*iso*-propyl)borat bei -78°C vorgelegt und *n*-Butyllithium zugetropft. Das Borat fängt die entstehende lithiierte Spezies *in situ* ab und die Pyridinboronsäure **107** bildete sich in ca. 33 % Ausbeute.^[168] Obwohl **107** noch Verunreinigungen enthielt, wurde aufgrund der bekannten Labilität von Pyridinboronsäuren auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet. Aus dem gleichen Grund fanden auch nur wenige Versuche zur Spaltung des Acetals statt, die entweder nur das Edukt zurücklieferten oder, in Übereinstimmung zur Literatur, zur Spaltung der B–C-Bindung führten.^[169] Die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit dem Bromtruxen **61** wurde daher mit der geschützten Boronsäure durchgeführt. Doch auch **107** erwies sich als zu instabil und es gelang nicht das Kupplungsprodukt **109** zu isolieren (Schema 6.4 b)



Schema 6.4: a) Synthese der substituierten Pyridinboronsäure **107** und b) Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen **107** und **61**.

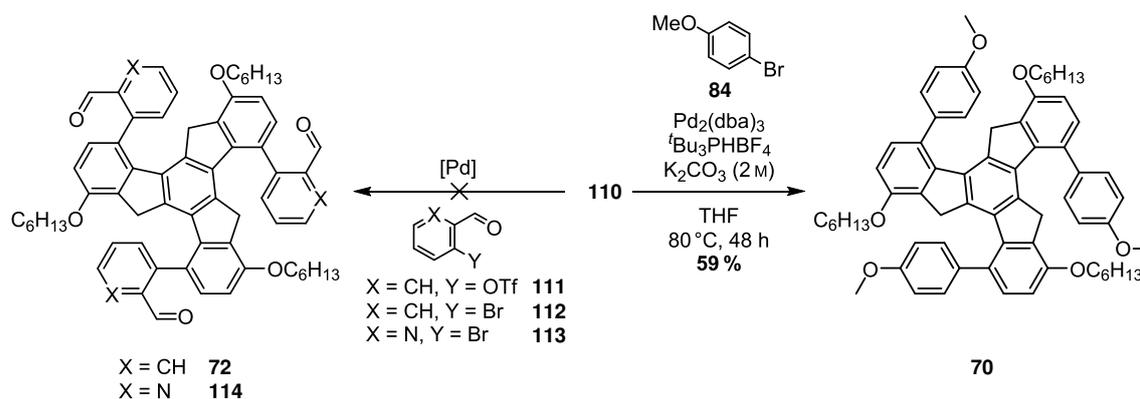
Da sich die Pyridinboronsäure als zu instabil erwies und andererseits verschiedene Brompyridinaldehyde kommerziell erhältlich sind, untersuchte Jonas Hehn eine mögliche Invertierung der Reaktivität durch Borylierung des Truxenbausteins (Schema 6.5). Bei Verwendung vom Kaliumacetat und $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ in Dioxan, Bedingungen die häufig für Miyaura-Borylierungen angewandt werden, konnten lediglich protodebromierte Truxenderivate isoliert werden. Ein ähnliches Bild ergab sich mit den Tetrakis(triphenylphosphin)- und -(tricyclohexylphosphin)palladiumkatalysatoren sowie Tetrahydrofuran und *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel. Bei Durchführung der Reaktion in Toluol mit Tetra-

butylammoniumacetat bildeten sich zwei- und dreifach-borylierte Truxene zusammen mit protodebromiertem Edukt und weiteren, unidentifizierten Nebenprodukten. Der Durchbruch gelang mit den Bedingungen von Moylan *et al.*, die für die Borylierung sterisch anspruchsvoller Substrate entwickelt wurde. Diese beinhalten die Verwendung des Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorids und Caesiumcarbonat mit einem großen Überschuss an Bis(pinacolato)-diboron und machten den Truxentriboronester in 74 % Ausbeute zugänglich.



Schema 6.5: Borylierung des Truxens durch Anwendung der Bedingungen von Moylan *et al.*^[170]

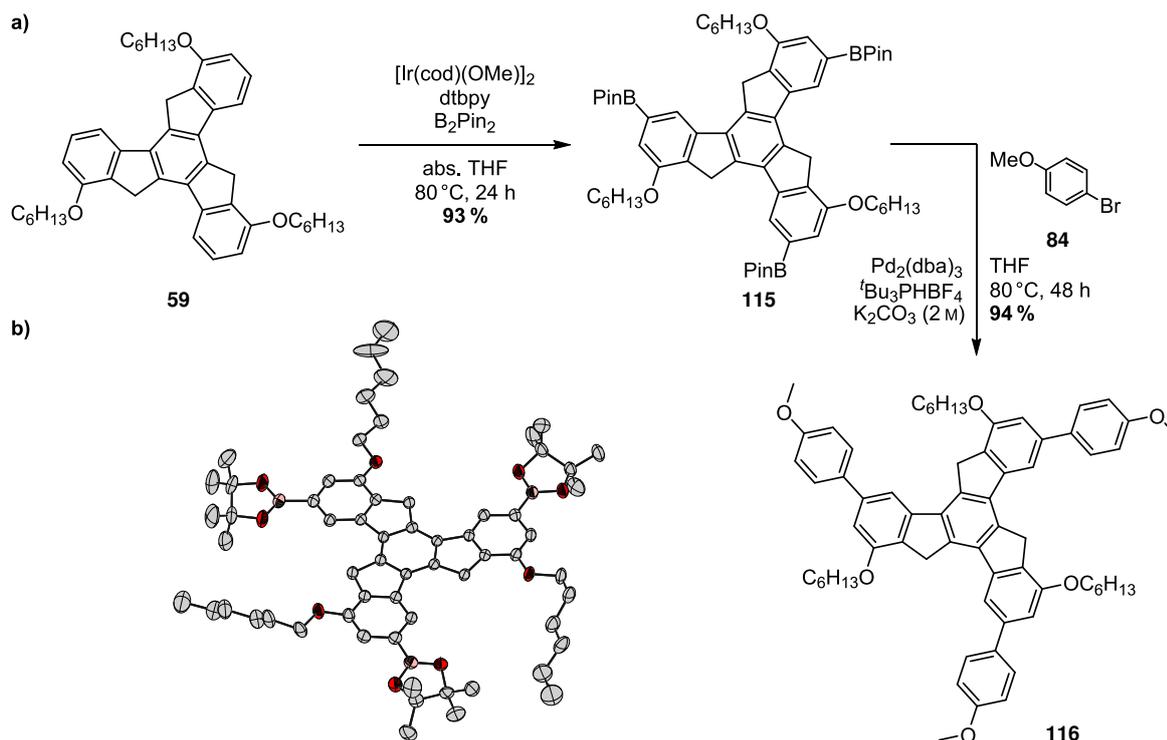
Der Truxentriboronester **110** wurde anschließend mit Anisylbromid in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung umgesetzt (Schema 6.6, rechts). Die analytischen Daten des Kupplungsproduktes **70** stimmen mit denen in Abschnitt 5.2 erhaltenen überein. Die Ausbeute ist mit 59 % signifikant niedriger als bei der Reaktion der Anisylboronsäure mit dem Tribromtruxen **61** die in 73 % Ausbeute möglich ist. Dies zeigt eine schlechtere Reaktivität an. Diese Beobachtung setzte sich bei der Verwendung von *ortho*-Formyl-substituierten Arylbromiden oder -triflaten fort. Die erzielten Produkte **72** und **114** konnten in einer ausgedehnten Testreihe mit verschiedenen Palladiumspezies, Liganden und Lösungsmitteln zwar massenspektrometrisch beobachtet werden, eine Isolierung gelang jedoch nicht. Weitere Versuche zur Darstellung eines Affensattel-PAKs mit Pyridineinheiten wurden nicht durchgeführt.



Schema 6.6: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen zwischen dem Truxentriboronester **110** und verschiedenen Arylbromiden und -triflaten.

Iridium-katalysierte Borylierung des Truxens

Im Zuge der Untersuchungen zur Synthese des Truxentriboronesters **110** wurde auch eine Iridium(I)-katalysierte Borylierung des Truxens **59** durchgeführt (Schema 6.7 a). Die so erzielte Funktionalisierung findet selektiv in der 3-Position des Truxens statt, da es sich hierbei um die sterisch zugänglichste Stelle handelt. Der Boronester **115** kann so in 93% erhalten werden und eine Einkristallstrukturanalyse bestätigte die Konstitution (Schema 6.7 b). **115** weist außerdem eine hervorragende Reaktivität in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen auf, wie eine Umsetzung mit Anisylbromid in 94% Ausbeute bewies.

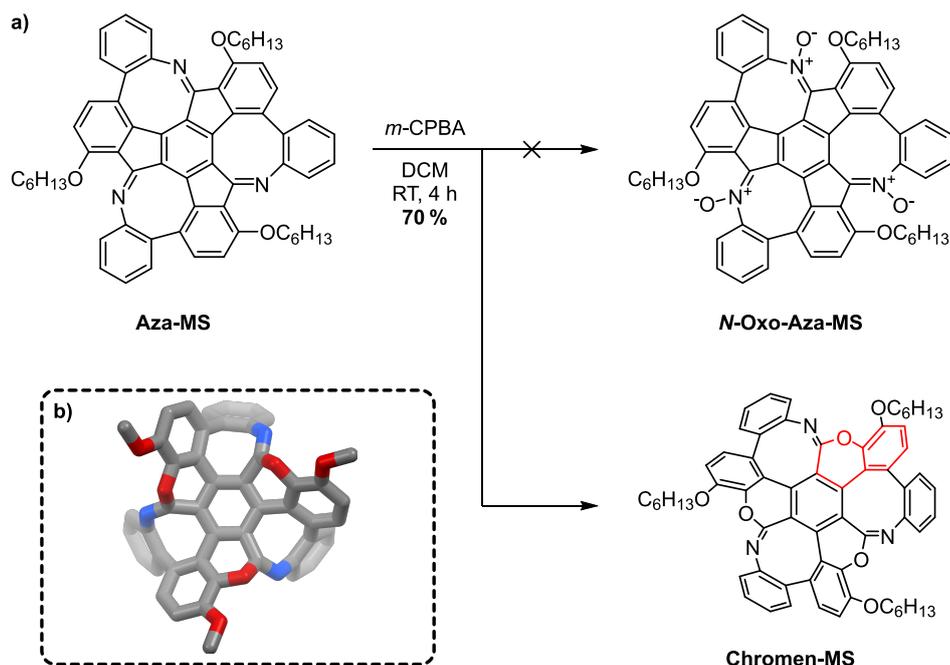


Schema 6.7: a) Iridium(I)-katalysierte Borylierung des alkoxylierten Truxens **59** und anschließende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit Anisylbromid in guten Ausbeuten. b) ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von **115**. Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

6.7 Ringerweiterung des *N*-PAKs

Um die bereits hohe Stabilität gegenüber einer Racemisierung des **Aza-MS** weiter zu erhöhen, sollte das entsprechende *N*-Oxid durch Umsetzung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA, engl.: *meta-chloroperbenzoic acid*) synthetisiert werden (Schema 6.8). Durch Reaktion des *N*-PAK bildete sich ein farbloser Feststoff, der eine verminderte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und höhere thermische Stabilität als die anderen (*N*)-PAKs aufweist. Die fehlende Farbe des erhaltenen Produktes sprach gegen die Bildung des *N*-Oxids, da DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311G(d,p)) des HOMO-LUMO-Abstandes von 3.03 eV

einen farbigen Habitus erwarten lassen. MALDI-MS-Experimente zeigten jedoch ein Signal bei $m/z = 952.4338$, das im Einklang mit dem berechneten Wert der $[M+H]^+$ -Spezies des **N-Oxo-Aza-MS** von 952.4320 steht. Folglich muss es sich um ein Konstitutionsisomer handeln. Die Aufklärung der Struktur war durch eine Kristallstrukturanalyse möglich. Diese offenbarte, dass es während der Reaktion zu einer Umlagerung kam und, statt des erwarteten N-Oxids, sich drei Imidsäureestergruppen gebildet haben (Schema 6.8). Das isolierte Produkt bildet so einen PAK mit drei Chromen-Einheiten, der auch weiterhin die Topologie eines Affensattels aufweist.



Schema 6.8: a) Umsetzung des **Aza-MS** mit *meta*-Chlorperbenzoesäure. Das zunächst erwartete *N*-Oxid bildete sich nicht, stattdessen konnte ein Umlagerungsprodukt in 70 % isoliert werden. Die namensgebende Chromeneinheit ist rot hervorgehoben. b) Festkörperstruktur des Chromen-PAKs. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und Hexylketten verkürzt dargestellt. Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Blau = Stickstoff.

6.7.1 Festkörperstruktur des Umlagerungsproduktes

Einkristalle des **Chromen-MS** konnten durch Sublimation bei 300 °C und $1.0 \cdot 10^{-3}$ mbar erhalten und untersucht werden. Um auszuschließen, dass die hohe Temperatur die Umlagerung induziert hat, fanden vor und nach der Sublimation ^1H - und ^{13}C -NMR-Experimente statt (vgl. Abbildungen B.4 und B.5 im Anhang). Hierbei konnte kein Unterschied der Spektren festgestellt werden.

Der Chromen-PAK kristallisiert als racemisches Gemisch in der Raumgruppe $C2/c$. Aufgrund der Ringerweiterung weist er eine erheblich stärker gekrümmte Struktur als die anderen Affensattel-PAKs auf (Abbildung 6.12 a, b). Ein Vergleich der Krümmungswinkel

θ und φ mit Werten von 77° bis 68° und 45° bis 39° zum **Aza-MS** (49° – 42° und 36° – 29°) zeigt dies besonders, wobei sich die Intensivierung der Krümmung vor allem auf die äußeren Benzoleinheiten konzentriert. Dabei ist zu beachten, dass sich die alkoxysubstituierten Phenylringe zwar um nur ca. 10° weiter nach innen beugen, gleichzeitig aber auch entlang der C–C-Bindung stärker zum zentralen Ring verdrehen.

Die Betrachtung der Bindungslängen zeigt eine uniforme Verteilung der Distanzen im zentralen Phenylring (Abbildung 6.12 c). Dies spricht für einen höheren aromatischen Charakter dieses Ringes im Unterschied zur Ausgangsverbindung, deren Bindungslängen alternieren. Die Azocin-Ringe zeigen hingegen eine vergleichbare Abwechslung der Bindungslängen zwischen 1.40 \AA und 1.49 \AA für die C–C-Bindungen wie die Ausgangsverbindung. Die N=C-Bindungen sind mit 1.25 \AA kürzer als die des **Aza-MS**, liegen aber im Rahmen bekannter

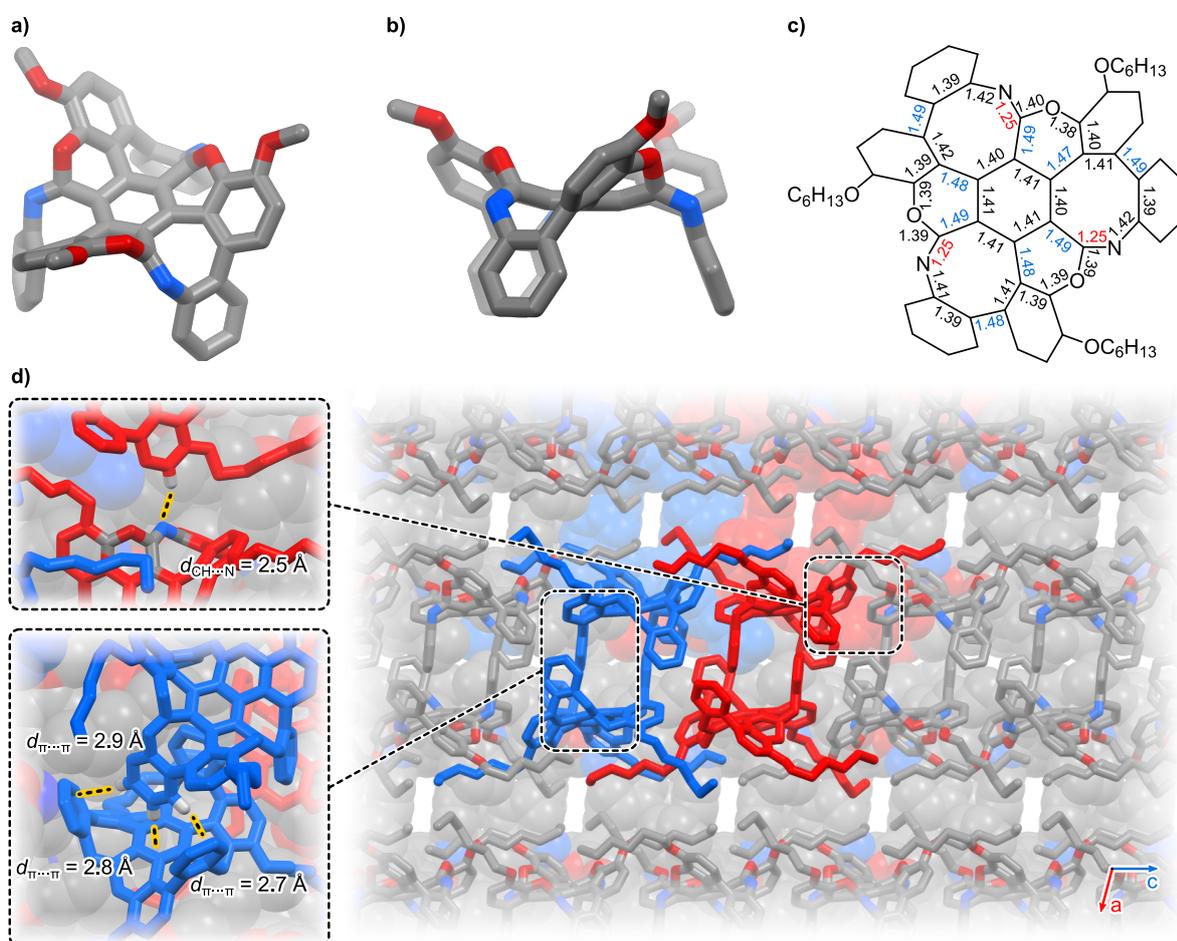


Abbildung 6.12: a) Einkristallstruktur des **Chromen-MS**. Dargestellt ist das (R_a, R_a, R_a)-Enantiomer. b, c) Drauf- und Seitenansicht des **Chromen-MS**. c) Ausgewählte Bindungslängen in Ångström. Rote Bindungen sind signifikant kürzer und blaue Bindungen signifikant länger als 1.40 \AA . d) Ausschnitt aus der Packung des PAKs. Ausgewählte intermolekulare Wechselwirkungen sind vergrößert dargestellt. Blau: (R_a, R_a, R_a)-Enantiomer, Rot: (S_a, S_a, S_a)-Enantiomer. Zur besseren Darstellbarkeit sind nur ausgewählte Wasserstoffatome sowie nur die ersten Methyleneinheiten der Hexylketten gezeigt. Weiß = Wasserstoff, Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Blau = Stickstoff.

N=C-Bindungen.^[165] Auch die C–O–C-Bindungslängen entsprechen mit $1.39 \pm 0.01 \text{ \AA}$ denen anderer Chromene.^[171,172] Die Bindungslängen und stärkere Verdrillung unterstützen die Annahme einer geringeren Konjugation zwischen den einzelnen aromatischen Substrukturen.

Die festgestellte verringerte Löslichkeit des **Chromen-MS** im Vergleich zu den anderen PAKs in dieser Arbeit spiegelt sich auch im Packungsmuster mit starken intramolekularen Wechselwirkungen wider. Zwei Enantiomere gleicher Chiralität bilden abwechselnd Dimere, wobei eine der äußeren Benzogruppen des einen Moleküls in die durch das zweite Molekül aufgespannte Kavität zeigt und umgekehrt (Abbildung 6.12 d). Beide Moleküle interagieren miteinander über mehrere Kante-zu-Fläche- π - π -Wechselwirkungen mit Distanzen von $d_{\pi \dots \pi} = 2.7 \text{ \AA}$ bis 2.9 \AA . Die Dimere verschiedener Enantiomere sind abwechselnd entlang der *c*-Achse angeordnet, die über Van-der-Waals-Kräfte verbunden sind. Entlang der *b*-Achse wechselwirken zwei Dimere gleicher Chiralität über elektrostatische Interaktionen zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und des aromatischen Protons des alkoxy-substituierten Phenylrings mit einer Distanz von $d_{\text{C-H} \dots \text{N}} = 2.5 \text{ \AA}$.

ACID- und NICS-Berechnungen bestätigen die bereits bei der Analyse der Bindungslängen beobachtete Verringerung der Konjugation des PAKs (Abbildung 6.13). Im Vergleich zu den anderen Affensattel-Derivaten fällt der negativere NICS(1)_{av}-Wert des zentralen Rings von -10.0 auf (**CH-MS**: -7.9 , **Aza-MS**: -6.5) sowie der leicht negative Wert des Azocin-Ringes. Beide spiegeln sich auch im ACID-Diagramm wider, das diatropische Ringströme für die Phenylringe zeigt, jedoch keine Konjugation entlang der Imidat-Gruppe. Diese sorgt zusätzlich zur stärkeren Krümmung für eine „Entkoppelung“ der Phenylringe voneinander, was sich auch in den im Folgenden besprochenen optoelektronischen Eigenschaften widerspiegelt.

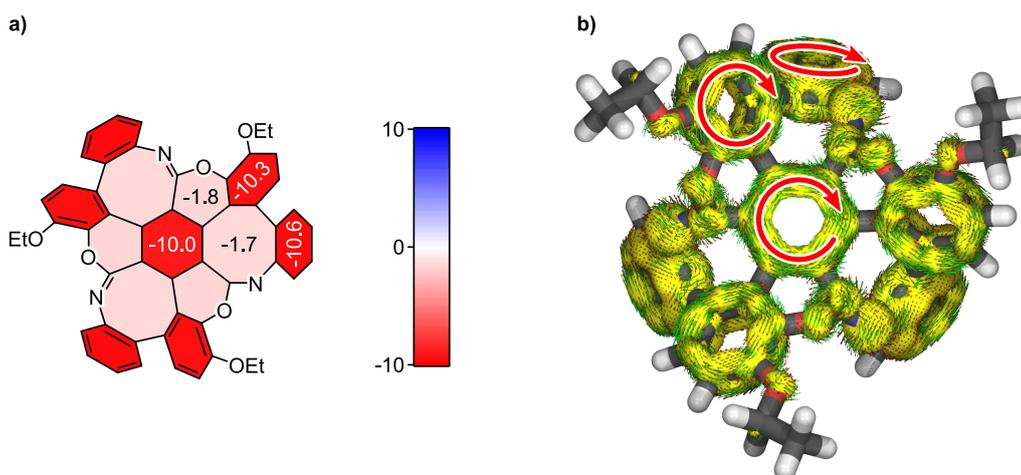


Abbildung 6.13: a) NICS(1)_{av}-Werte und b) π -ACID-Diagramm des **Chromen-MS** (beide HF/6-31+G(d)). Im ACID-Diagramm indizieren rote Pfeile einen diatropischen Ringstrom. Isowert des ACID-Diagramms: 0.035.

6.7.2 Optoelektronische Eigenschaften des Chromen-PAKs

Ein signifikanter Unterschied des Chromen-PAKs zu den anderen Derivaten mit Affensattel-Topologie ist sein farbloser Habitus. Dies korreliert mit der bereits festgestellten, schwächeren Konjugation im Molekül. So zeigt der **Chromen-MS** keine Absorption im sichtbaren Bereich und das langwelligste Maximum kann bei 303 nm detektiert werden (Abbildung 6.14 a). Die optische Bandlücke beträgt 3.30 eV und ist damit um 0.72 eV größer als die des **Aza-MS**. Auch die Berechnungen der Molekülorbitale zeigen einen großen HOMO-LUMO-Abstand von 3.98 eV. Aufgrund der fehlenden Konjugation werden die LUMOs energetisch stark angehoben, währenddessen die HOMOs nur leicht abgesenkt werden. Dabei ist die Energiedifferenz zwischen dem zweifach entarteten HOMO und dem nicht-entarteten HOMO-1 nur gering (Abbildung 6.14 b). Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten eine reversible Reduktion bei $E_{1/2} = -2.15$ eV, jedoch keine Oxidation, da diese außerhalb des Messfenster liegt. Das experimentell bestimmte Potenzial der Reduktion entspricht einer Elektronenaffinität von -2.65 eV.²

Da der **Chromen-MS** unlöslich in *n*-Heptan ist, wurden die circulardichromatischen

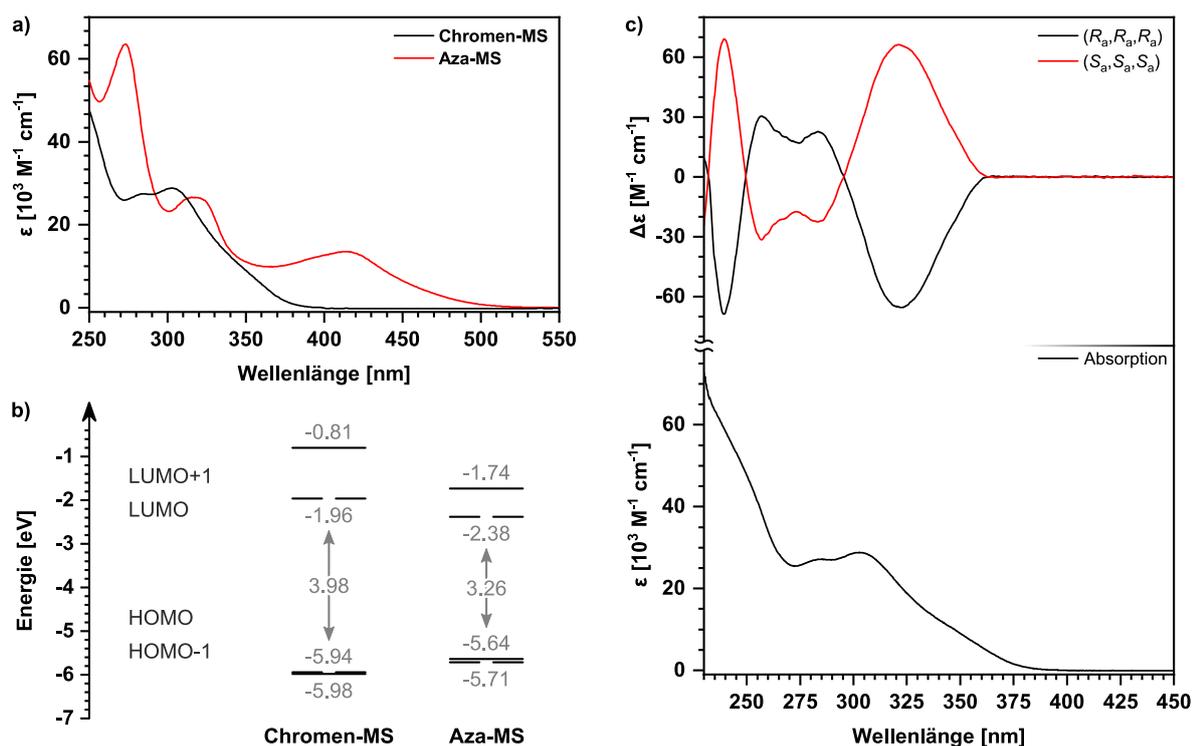


Abbildung 6.14: a) Vergleich der Absorptionsspektren des **Chromen-MS** und seiner Stammverbindung in Dichlormethan. b) Energien der berechneten, kanonischen Molekülorbitale des **Chromen-** und **Aza-MS** (B3LYP/6-311G(d,p)). c) CD-Spektren (oben) und Absorptionsspektrum (unten) des Chromen-PAKs in Dichlormethan.

² $E_{\text{EA}}^{\text{CV}} = - (E_{1/2(\text{red})} + 4.8 \text{ eV})$

Eigenschaften in Dichlormethan untersucht (Abbildung 6.14 c). Beide Spektren zeigen die typische spiegelbildähnliche Form mit entgegengesetzten Cotton-Effekten. Die intensiveren Banden bei 239 nm und 321 nm weisen dabei negative g_{abs} -Werte mit einem Maximum von $-3.65 \cdot 10^{-3}$ bei 331 nm auf, während die kleineren Maxima dazwischen positive g_{abs} -Werte von $0.83 \cdot 10^{-3}$ haben. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die der Ausgangsverbindung und der CH-PAKs. Dies entspricht dem allgemeinen Kenntnisstand, da der Cotton-Effekt hauptsächlich von der Struktur, Konfiguration und Konformation der Moleküle abhängt, nicht jedoch von der Konstitution.^[149]

6.7.3 Stabilität der Enantiomere

Das ursprüngliche Ziel der Synthese des **N-Oxo-Aza-MS** war eine erhöhte Stabilität gegenüber einer Racemisierung zu erreichen. Um zu überprüfen, ob dieses Ziel auch für den nun gebildeten **Chromen-MS** erreicht werden konnte, fand eine experimentelle Analyse der Racemisierung unterstützt durch quantenchemische Methoden statt.

DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311G(d,p)) zeigten ein zu den anderen Derivaten vergleichbares Vierwannenprofil der Isomerisierung, jedoch mit einer stark erhöhten Barriere von $\Delta E^{\text{DFT}} = 259 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbildung 6.15). Die erste Isomerisierung stellt in diesem Fall den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Auslöser der mehr als doppelt so großen Energiebarriere im Vergleich zu den anderen Derivaten stellt der größere sterische Anspruch des Pyran-Ringes im **Chromen-MS** im Gegensatz zum Cyclopentylring dar.

Aufgrund der zu erwartenden hohen Barriere und der damit einhergehenden hohen Temperatur, die für eine Detektion der Racemisierung in einem vernünftigen Zeitrahmen

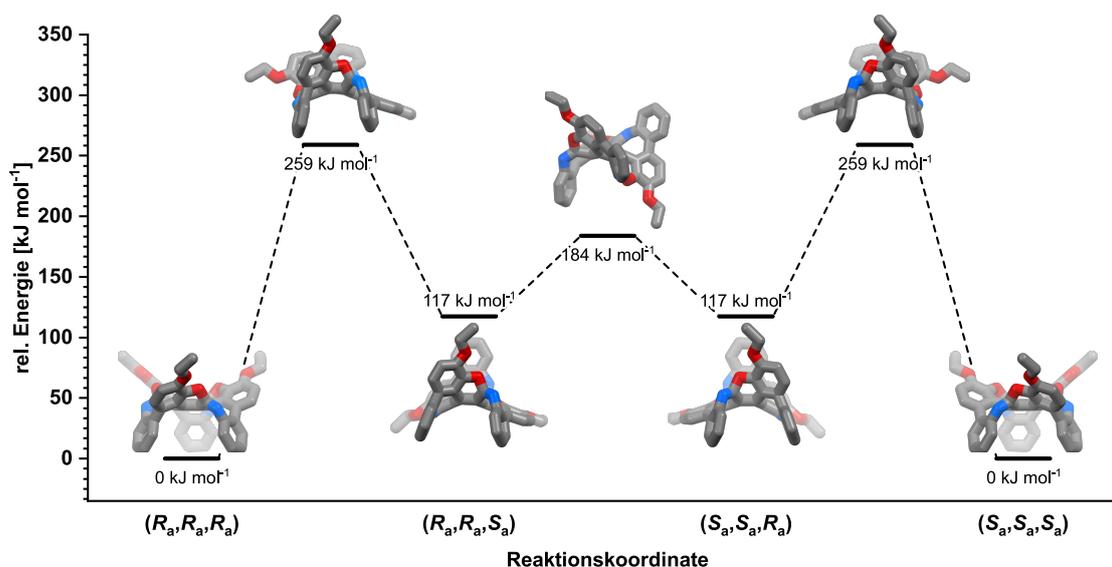


Abbildung 6.15: Berechnetes Energieprofil der Racemisierung der (S_a, S_a, S_a)- in die (R_a, R_a, R_a)-Enantiomere des **Chromen-MS** (B3LYP/6-311G(d,p)).

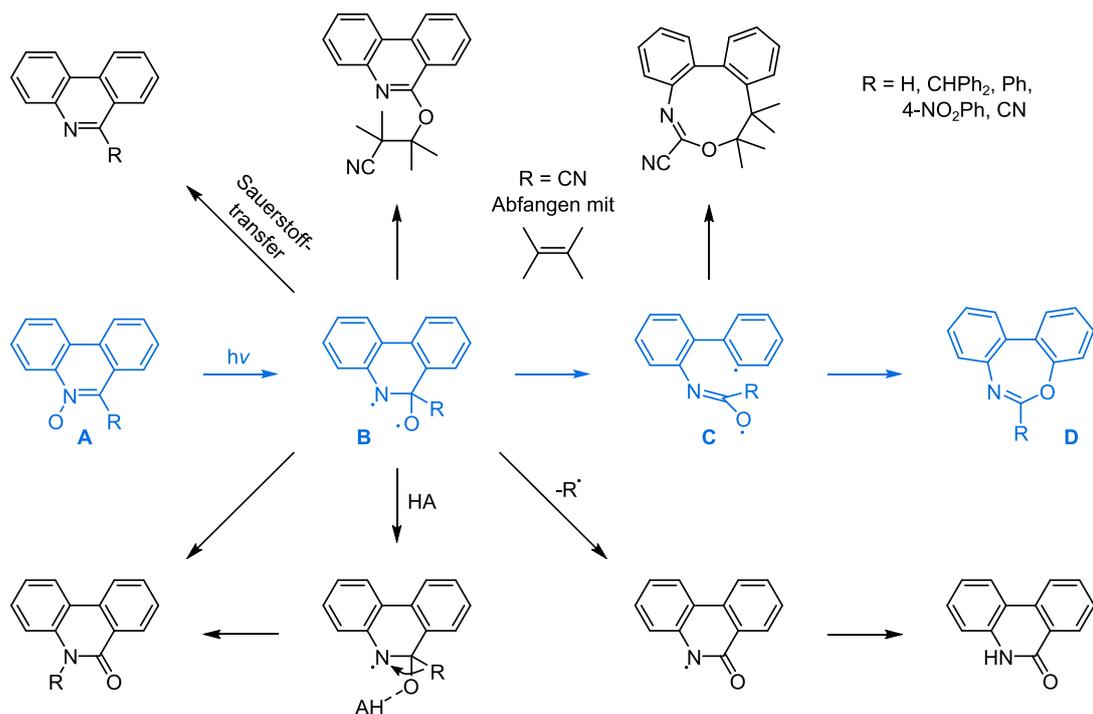
notwendig ist, lag eine experimentelle Bestimmung der Barriere mittels CD-Spektroskopie außerhalb der technischen Möglichkeiten. Daher wurden die Enantiomere in Diphenylether gelöst, auf 220 °C erhitzt und in regelmäßigen Abständen mittels chiraler HPLC-Methoden untersucht (vgl. Abbildung B.6). Nach 47 Tagen bei 220 °C konnte noch immer keine Racemisierung festgestellt werden und die Messung wurde beendet. Das Triazasumanen **44** zeigt im Vergleich mit einer Barriere von 160 kJ mol⁻¹ und 8.4 Stunden Halbwertszeit bei 203 °C eine der bislang höchsten, experimentell bestimmten Inversionsbarrieren.^[89c] Die Messdaten des **Chromen-MS** weisen auf eine erheblich höhere Barriere hin und lassen auf eine Halbwertszeit von mehr als einer Milliarde Jahren bei Raumtemperatur schließen.^[164]

6.7.4 Mechanistische Überlegungen zur Umlagerung

Neben der Analyse der Eigenschaften des neuen PAKs stellt sich die Frage nach dem Mechanismus der Umlagerung des **Aza-MS** in den **Chromen-MS**. Seit den 1970er Jahren sind vergleichbare Umlagerungen an Phenanthridinen zu den Dibenzooxazepinen bekannt.^[173] Verschiedene mögliche Mechanismen für diesen Reaktionstyp wurden postuliert und durch experimentelle Daten untermauert. Allen gemein ist die fotochemische Umlagerung eines *N*-Oxids, wobei der genaue Mechanismus abhängig von den Substituenten am Iminkohlenstoff und dem Lösungsmittel ist, sowie davon ob es sich um ein offenkettiges *N*-Oxid (Nitron) oder ein heterozyklisches *N*-Oxid handelt.^[173c] Erstere können leicht in die entsprechenden Oxaziridine umgewandelt werden,^[174] wobei diese dann als Ausgangspunkte für weitere Umlagerungen dienen.^[173c]

Nach dem 1988 von Frattini und Mitarbeitenden postulierten Mechanismus lagert das *N*-Oxid **A** zunächst fotochemisch in die biradikalische Spezies **B** um (Schema 6.9).^[173] Je nach Substituent R und Reaktionsbedingungen kann diese unterschiedlich weiterreagieren, bspw. durch abfangen des Diradikals mit 2,3-Dimethylbut-2-en, unter Sauerstoffverlust oder durch Verschiebung des Substituenten R unter Bildung eines Amids. Der weitere Weg zum Oxazepin verläuft über eine Spaltung der C–C-Bindung zwischen dem Iminkohlenstoff und der Phenylgruppe zu einer zweiten biradikalischen Spezies **C**, welche durch Rekombination der Radikale final das Oxazepin **D** bildet. Alternativ lässt sich auch **C** mit 2,3-Dimethylbut-2-en abfangen. Laut Frattini und Mitarbeitenden liegen die Diradikale im Singulettzustand vor. Das von Itoh und Mitarbeitenden vorgeschlagene Oxaziridin scheint bei heterozyklischen Substraten nur vorzuliegen, wenn die Reaktion bei 77 K in einer Matrix durchgeführt wird und ist daher im Mechanismus nicht berücksichtigt.^[173]

Im hier vorliegenden Fall der Umsetzung des **Aza-MS** zum **Chromen-MS** wurde zunächst ein NMR-Experiment durchgeführt, um die Beteiligung von Licht an der Reaktion zu verifizieren oder falsifizieren. Dazu wurden in zwei NMR-Röhrchen, eines aus Braunglas und ein transparentes, Lösungen der Ausgangsverbindung in Dichlormethan[d₂] vorgelegt, eine Lö-



Schema 6.9: Von Frattini und Mitarbeitenden vorgeschlagener Mechanismus der Umlagerung eines Phenanthridin-*N*-Oxids **A** in ein Dibenzooxazepin **D** über zwei biradikalische Zwischenstufen (**B** und **C**).^[173c] Je nach Substituent R und Wahl des Lösungsmittels unterschieden sich die erhaltenen Produkte. Frattini und Mitarbeitende konnten für R = CN in Benzol die höchste Ausbeute (70 %) an Oxazepin isolieren. HA = Säure.

sung von *m*-CPBA im gleichen Lösungsmittel zugegeben und direkt ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Nach ca. 90 s konnten in beiden Fällen nur noch Signale des Produktes detektiert werden (Abbildung 6.16). Weitere ¹H-NMR-Spektren, die nach 20 Minuten und vier Stunden gemessen wurden, zeigten keine weitere Änderung. Hieraus lässt sich schließen, dass die Reaktion sehr schnell abläuft und NMR-Spektroskopie keine geeignete Methode ist, um diese zu untersuchen. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass einfallendes Restlicht bei der Zugabe möglicherweise ausreicht, um die Reaktion zu induzieren. Weitere Experimente zur Aufklärung des Mechanismus fanden im Rahmen dieser Arbeit nicht statt, sollten jedoch Bestandteil zukünftiger Untersuchungen sein. Eine Möglichkeit zur Detektion von Zwischenstufen könnte bei tiefer Temperatur oder durch ultrakurzzeitspektroskopische Methoden erfolgen.

Um dennoch einen Einblick in die Umlagerung zu erhalten, wurde ein Mechanismus in Anlehnung an die Reaktion des Phenanthridins postuliert und mit quantenchemischen Methoden (B3LYP/6-311G(d,p)) modelliert (Schema 6.10 und Abbildung 6.17). Unter der Annahme, dass die Bildung des *N*-Oxids schneller als die Umlagerung abläuft, formt sich unter Freigabe von 273 kJ mol⁻¹ aus dem *N*-PAK das dreifache *N*-Oxid. Eine der *N*-Oxid-Gruppen (rot markiert) reagiert dann zum Oxaziridin (**Int-A**), vermutlich nach fotochemischer Anregung. Eine Optimierung der optischen angeregten Spezies durch TD-DFT-Berechnungen konnte

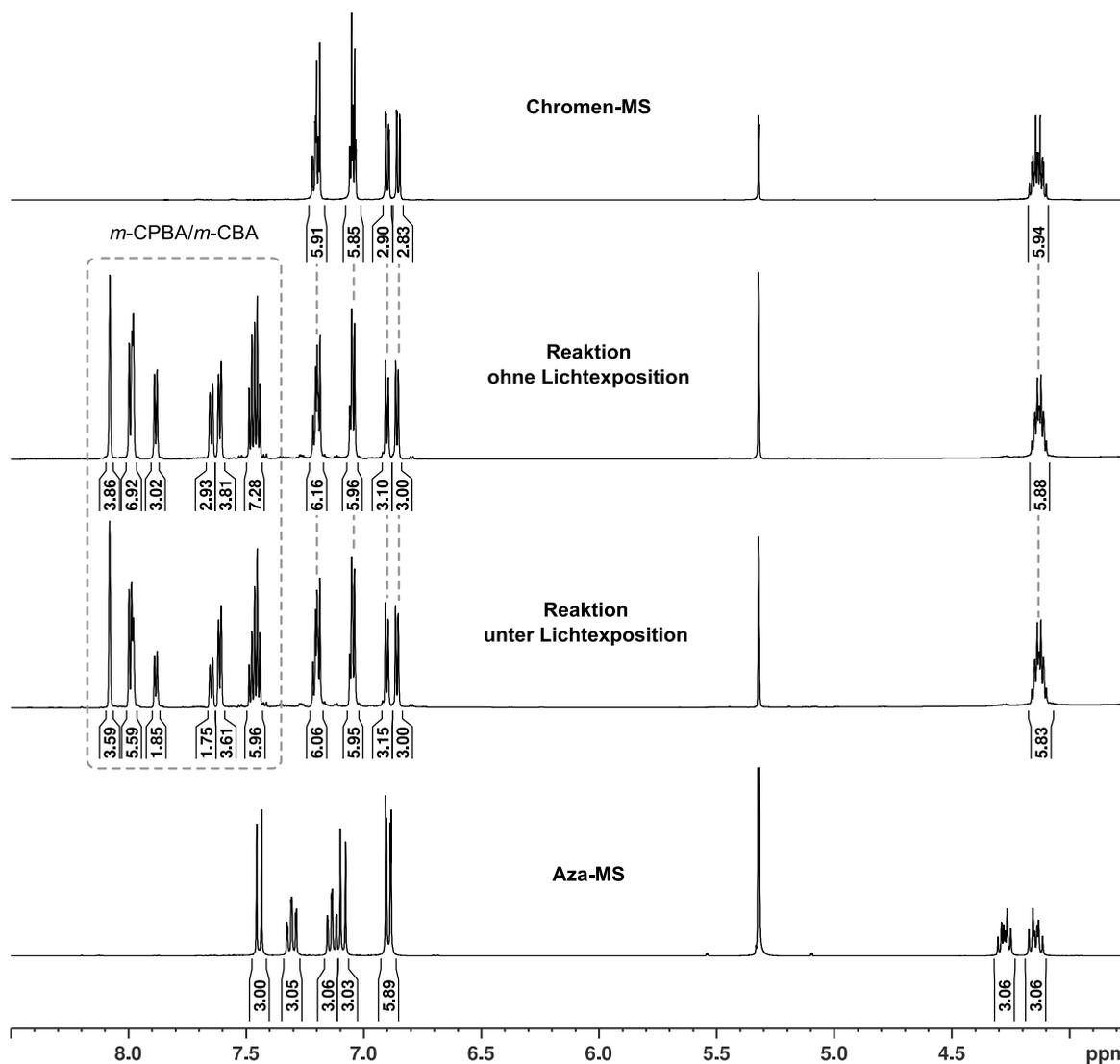
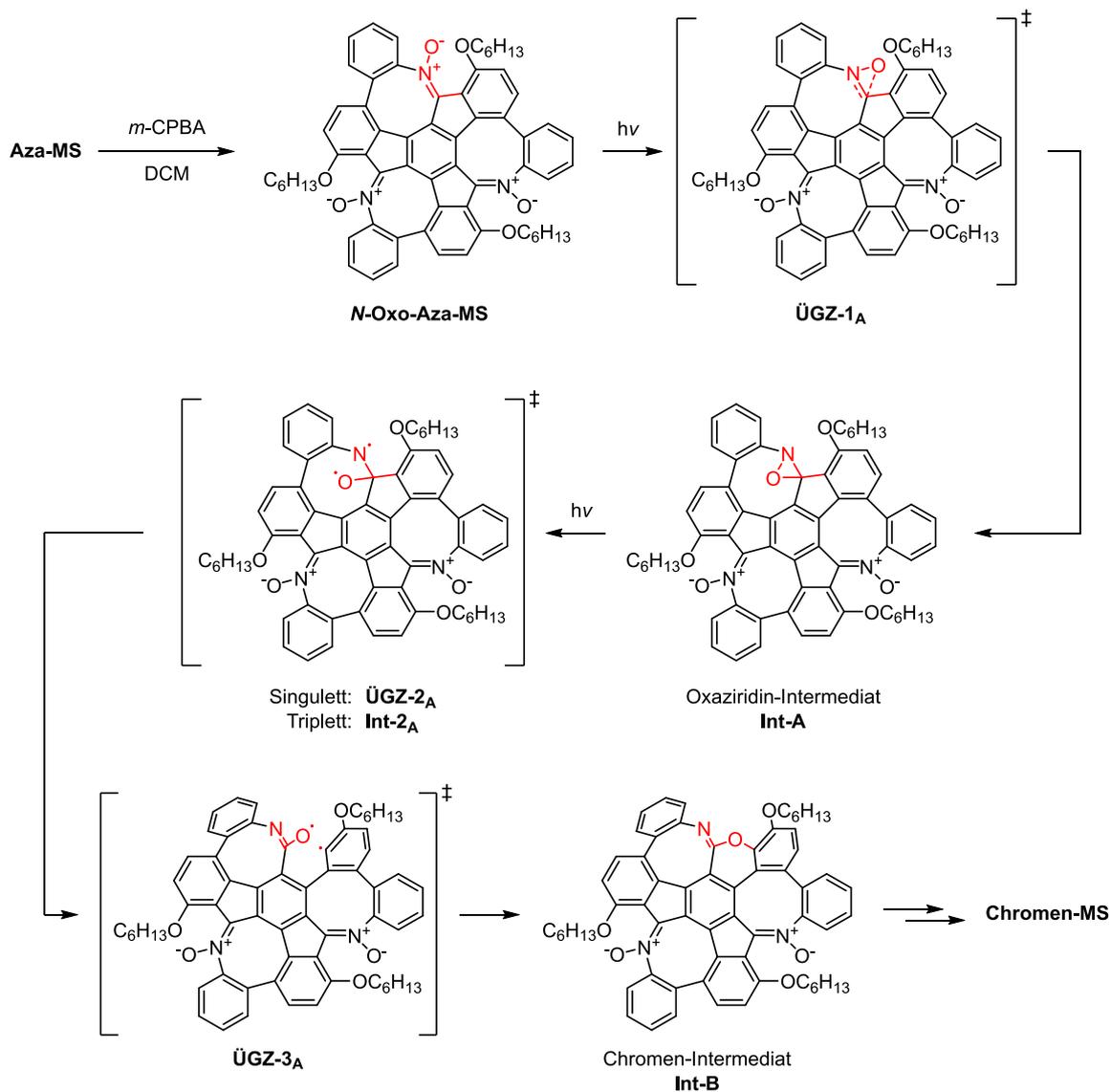


Abbildung 6.16: Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ des **Aza-MS** (unten, 400 MHz), der beiden Reaktionskontrollen mit und ohne Lichtexposition (Mitte, 700 MHz) und des **Chromen-MS** (oben, 600 MHz). Die Signale die der zur Reaktion nötigen *m*-CBPA bzw. deren Abbauprodukt, der *m*-CBA, zugeordnet werden können, sind kenntlich gemacht.

nicht erreicht werden. Die freie Enthalpie des Übergangszustandes ΔG^\ddagger von 153 kJ mol^{-1} ist jedoch zu hoch, als dass die Reaktion bei Raumtemperatur ablaufen kann. Eine optische Anregung *N*-Oxids in diesem Schritt ist daher wahrscheinlich. Das Oxaziridin-Intermediat (**Int-A**) reagiert dann über zwei biradikalische Zwischenstufen zum Chromen. Die erste Spezies (**ÜGZ-2_A**) verfügt über einen tetraedrischen Iminkohlenstoff und die Radikale sind am Stickstoff und Sauerstoff lokalisiert. Wird ein Singulettzustand angenommen, wie von Frattini und Mitarbeitende vorgeschlagen, beträgt $\Delta G^\ddagger = 143 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nimmt man jedoch einen Triplettzustand an, so ist die Spezies kein Übergangszustand (\ddagger) mehr, sondern ein lokales Minimum und um 80 kJ mol^{-1} stabilisiert. Auch hier erscheint das Vorliegen eines vorgelagerten optisch angeregten Zustandes logisch. Zum einen, da die Aktivierungsbarriere

für den Singulett-Übergangszustand zu hoch ist, um bei Raumtemperatur ablaufen zu können und zum anderen, da ein Triplettzustand eine solche Aktivierung erfordert. **ÜGZ-2_A** bzw. **Int-2_A** reagieren weiter zu **ÜGZ-3_A(S₀)** und **ÜGZ-3_A(T₀)**, die um 13 bzw. 51 kJ mol⁻¹ destabilisierter sind als die vorherigen Spezies. Hierbei wird die C–C-Bindung zwischen Iminkohlenstoff und Phenylring gespalten. Die ungepaarten Elektronen sind am Sauerstoff sowie am Phenylring lokalisiert und der Iminkohlenstoff liegt trigonal planar vor. Durch Rekombination bildet sich schließlich die Chromeneinheit, die um 207 kJ mol⁻¹ gegenüber



Schema 6.10: Postulierter Mechanismus der Umlagerung des **Aza-MS** über das dreifache *N*-Oxid in den **Chromen-MS**. Nach Bildung des *N*-Oxo-Aza-MS lagert eines der *N*-Oxide nach fotochemischer Anregung, die nicht modelliert werden konnte, über den **ÜGZ-1_A** in die Oxaziridin-Form **A** um, bevor diese ebenfalls nach fotochemischer Anregung über zwei biradikalische Stufen zum einfachen Chromen **B** reagiert. Die zwei anderen *N*-Oxide reagieren analog über die Intermediate **C–E** mit den Übergangszuständen **ÜGZ-*n*_B** und **ÜGZ-*n*_C**. Siehe Abbildung 6.17 für den energetischen Verlauf der Reaktion.

dem Oxaziridin **Int-A** stabilisiert ist. Diese Reaktionskaskade findet noch zweimal statt bis zum finalen PAK, wobei die berechneten freien Enthalpien z. T. um einige Kilojoule abweichen, der allgemeine Trend jedoch erhalten bleibt. Der Enthalpiegewinn durch die Umlagerung des dreifachen *N*-Oxids zum **Chromen-MS** beträgt insgesamt 477 kJ mol^{-1} .

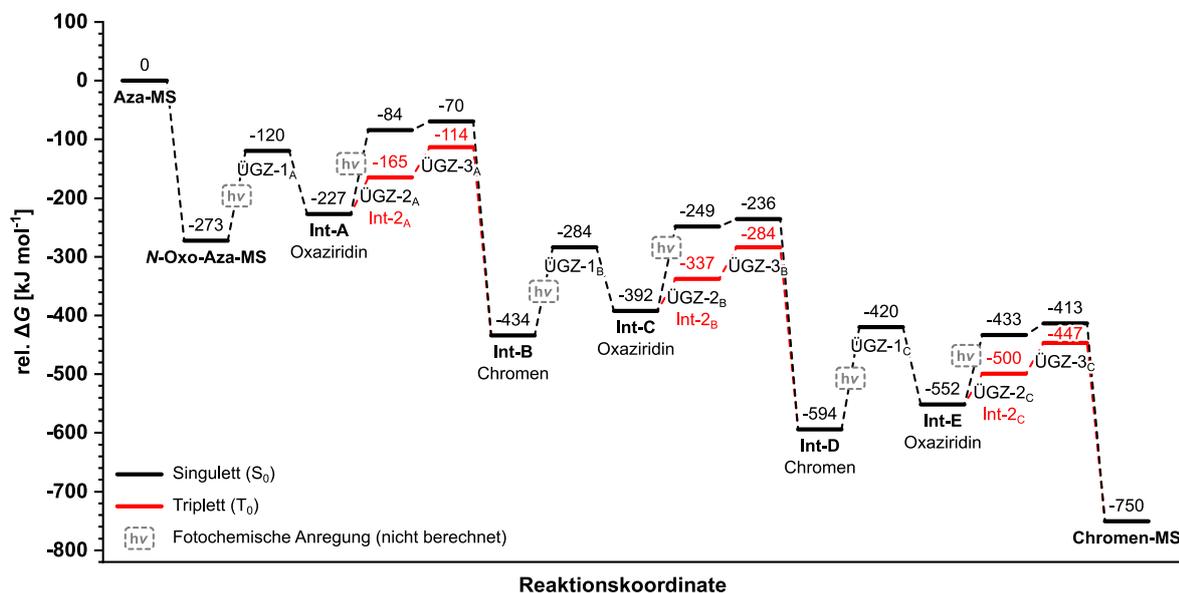


Abbildung 6.17: Energiediagramm (B3LYP/6–311G(d,p)) der Reaktion des **Aza-MS** zum **Chromen-MS**. Für die Strukturformeln der einzelnen Reaktionsschritte siehe Schema 6.10. Alle Werte sind in kJ mol^{-1} angegeben.

6.8 Zusammenfassung

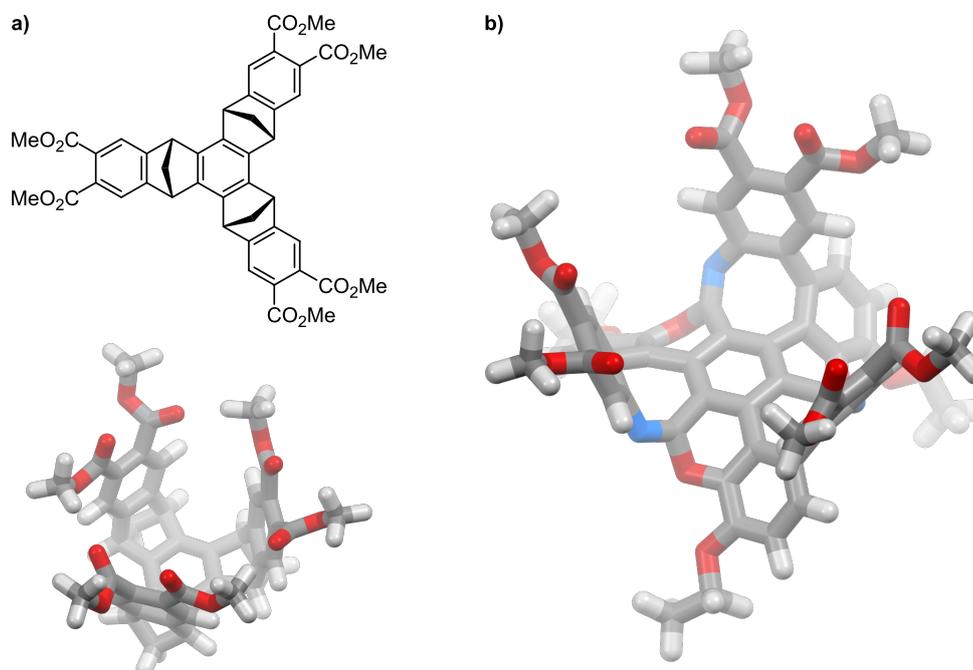
Durch Oxidation des Bromtruxenbausteins zum entsprechenden Truxenon, gefolgt von einer zweistufigen Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung und intramolekularen Kondensation mit einer Anilinboronsäure konnte ein isosteres Azaanalogon des **CH-MS** erhalten werden: der **Aza-MS**. Der Austausch der CH-Gruppen gegen Stickstoffatome führte zunächst zu einer Stabilisierung der Molekülorbitale um 0.4 eV , wie schon für andere *N*-PAKs beobachtet.^[117] Während der Einfluss des Stickstoffes auf die Geometrie der Affensattel-PAKs gering ist, wie eine Analyse der Bindungslängen und -winkel der Festkörperstruktur zeigte, wird die Racemisierung des *N*-PAK stark beeinflusst. So steigt die Inversionsbarriere von 104 ± 2 auf $115 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dies stabilisiert die Enantiomere und führt zu einer Verlängerung der Halbwertszeit bei Raumtemperatur von einem Tag auf ca. zwei Monate. Dies verbessert die Handhabbarkeit der chiralen PAKs und könnte in Zukunft die Synthese Mackay-artiger Strukturen vereinfachen.

Ebenso untersucht wurden mögliche Synthesen von *N*-PAK-Derivaten mit Affensattel-Topologie, die über Pyridingruppen verfügen. Da Pyridinboronsäurealdehyde im Allgemeinen instabil sind,^[169] wurde die Reaktivität invertiert und ein Truxentriboronester dargestellt.

Dieser erwies sich jedoch als wenig reaktiv in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen und es gelang nicht, die Pyridin-*N*-PAKs zu erhalten.

Die Umsetzung des **Aza-MS** mit *m*-CPBA führte zu einer unerwarteten Umlagerung des Affensattel-Gerüsts. So insertierten drei Sauerstoffatome in einer Umlagerungskaskade in die C–C-Bindungen der fünfgliedrigen Ringe. Die Modellierung eines möglichen Mechanismus der Umlagerung mit quantenchemischen Methoden gelang und es konnte gezeigt werden, dass die Umlagerung stark exotherm und über einige, z. T. biradikalische Zwischenstufen verläuft. Die Insertion der Sauerstoffatome und die damit einhergehende Ringerweiterung zeigte weitreichende Auswirkungen auf die Struktur des neuen PAKs. Zwar bleibt die Topologie eines Affensattels bestehen, jedoch wurden die zuvor moderaten Krümmungswinkel von 45° auf 72° vergrößert, wodurch der **Chromen-MS** eine Art molekularen Korb bildet. Am stärksten zeigten sich die Auswirkungen auf die Racemisierung des PAKs: Auch nach 47 Tagen bei 220 °C konnte keine Abnahme des Enantiomerenüberschusses festgestellt werden. Dies ist in guter Übereinstimmung zur berechneten Inversionsbarriere von $\Delta E^{\text{DFT}} = 259 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Durch die inhärente Chiralität des PAKs, die hohe Stabilität gegen Racemisierung und die stark gekrümmte Struktur bietet sich der **Chromen-MS** als molekularer Korb an, ähnlich zu den bekannten Systemen von Badjić und Mitarbeitenden (Schema 6.11).^[175] Durch die Einführung polarer Gruppen oder gar weiterer chiraler Elemente wie Aminosäuren könnten Derivate des PAKs zur Komplexbildung und Erkennung von Biomolekülen dienen. Auch ein Einsatz als Templat in der asymmetrischen Synthese wäre denkbar.



Schema 6.11: a) Beispiel eines molekularen Korbes der Gruppe um Badjić.^[175] b) Mögliche Übertragung des Konzeptes eines solchen Korbes auf ein Derivat des Chromen-PAKs. Gezeigt sind PM6 optimierte Modelle.

7 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Azuleneinheiten

Azulene faszinieren seit langem vor allem durch ihre intensiv blaue Farbe, besonders da das isomere Naphthalen farblos ist.^[176,177] Ursache dieser intensiven Farbe ist ein Charge-Transfer-Übergang, der aus einem dipolaren Grundzustand resultiert, in dem der Cyclopentylring negativ und der Cycloheptylring positiv geladen ist.^[178] Ebenso interessant ist, dass Azulene als eines der wenigen organischen Moleküle nicht der Kasha-Regel folgt und eine Emission aus dem S_2 - in den S_0 -Zustand zeigt.^[179] Diese besonderen optoelektronischen Eigenschaften machen Azulene und seine Derivate nicht nur für Chemiker, sondern auch für die Materialwissenschaften interessant.^[180] Während bereits früh einige Synthesen des Azulens selbst entwickelt wurden,^[181] sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Azuleneinheiten, aufgrund des teilweise biradikalischen Charakters und der möglichen Umlagerung des Azulens in Naphthalene, schwieriger zu synthetisieren.^[182] Bekannt sind hier vor allem *cata*-kondensierte Ringe,^[183] während es nur wenige Beispiele für *peri*-kondensierte Systeme gibt.^[184] Mit Ausnahme eines Porphyrin-Derivates mit vier Azuleneinheiten,^[185a] sind größere PAKs mit Azuleneinheiten und mehr als sieben anellierten Ringen erst seit 2018 bekannt (Abbildung 7.1).^[184b-e,185] So synthetisierten Konishi *et al.* den PAK **117**, sowie dessen protonierte Form, durch Alkinaktivierung.^[184b] Yang *et al.* gelang es mittels oxidativer Zyklodehydrierung den sattelförmigen PAK **118** zu erhalten, der zwei Azulene inkorporiert hat. Die Abspaltung der *tert*-Butylgruppen ermöglichte außerdem die Auswirkungen der Krümmung auf die Eigenschaften des PAK zu untersuchen.^[184d] Feng und Mitarbeitende hingegen verbanden zwei Coronene über ein Azulen um das ausgedehnte Helicen **119** zu erhalten.^[184e]

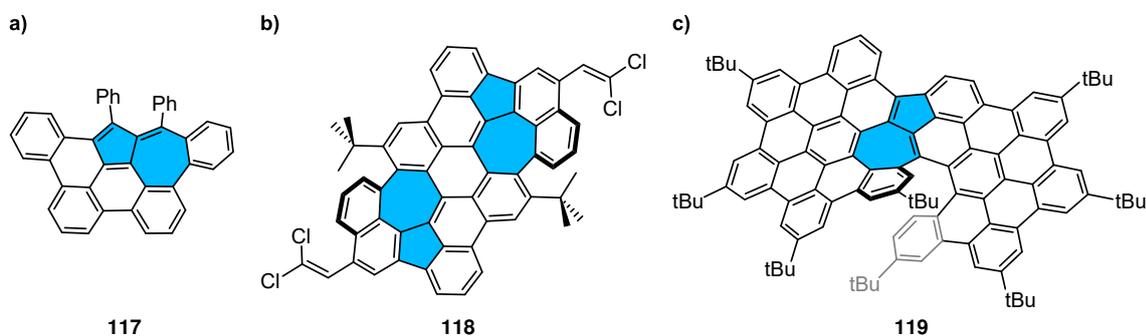


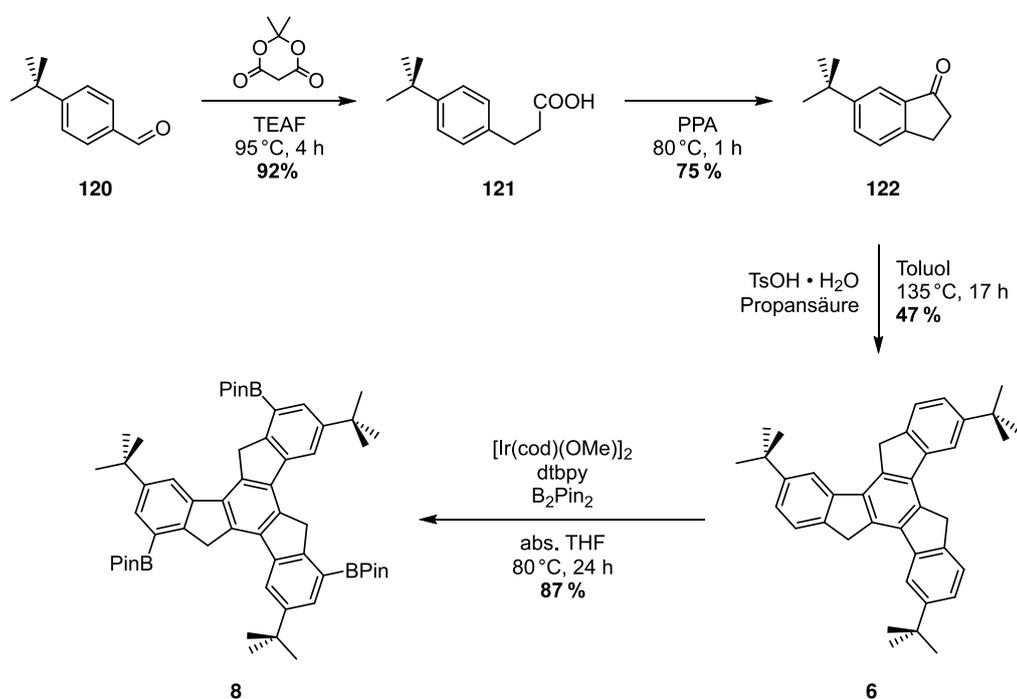
Abbildung 7.1: Beispiele aus der Literatur für PAKs mit anellierten Azuleneinheiten. Diese sind jeweils blau hervorgehoben.^[184b,d,e]

Solche PAKs mit mehrfach anellierten Azulenen sind von großem Interesse. Sie stellen nicht nur Modellverbindungen für Graphendefekte oder Bausteine für die *Bottom-up*-Synthese von Defektgraphenmaterialien dar,^[186] sondern bieten auch vielversprechende Materialien für die organische Elektronik.^[180j,187]

Aufbauend auf den Vorarbeiten Dr. Gang Zhangs^[15] sollte der Truxenbaustein **8** mit verschiedenen carbonylfunktionalisierten Naphthalenen erweitert und durch intramolekulare Kondensation verschiedene PAKs erhalten werden. Zunächst wird kurz die Synthese der Bausteine besprochen, bevor der Fokus auf die Eigenschaften und die Reaktivität der PAKs gelegt wird.

7.1 Synthese des Tri-*tert*-butyltruxentriboronesters

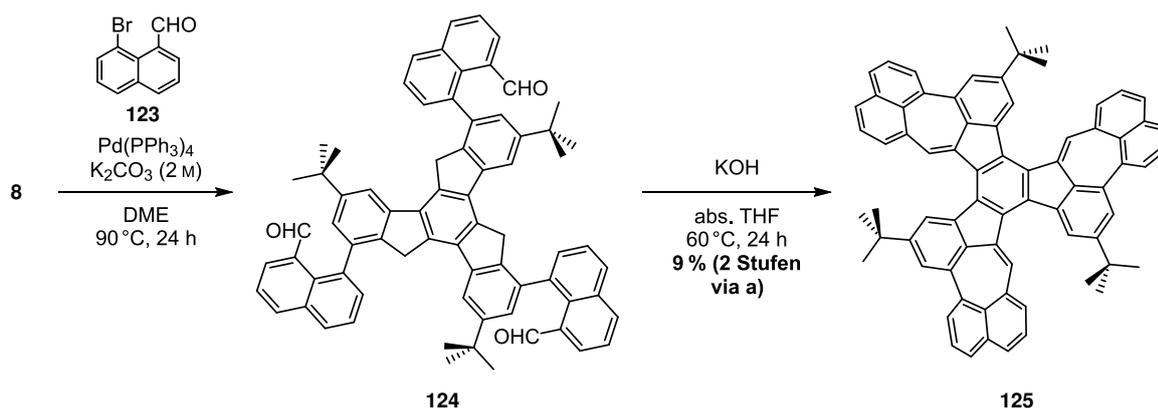
Die Synthese des Tri-*tert*-butyltruxentriboronesters erfolgte nach der literaturbekannten und in der vorangegangenen Masterarbeit geringfügig optimierten Syntheseroute (Schema 7.1). Nach Erweiterung des Benzaldehyds **120** zum Propansäurederivat **121** wird dieses zum Indanon **122** zyklisiert und anschließend unter sauren Bedingungen zum Truxen **6** trimerisiert. Der finale Schritt ist die Iridium(I)-katalysierte Borylierung, um den dreifachen Boronester **8** in 87 % Ausbeute zu erhalten. Alle analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[15]



Schema 7.1: Synthese des Truxentriboronesters **8** in vier Stufen ausgehend von 4-*tert*-Butylbenzaldehyd.^[15,116]

7.2 Direkte Synthese des PAKs durch Kondensation

Das als Kupplungspartner verwendete Bromnaphthaldehyd **123** wurde nach der Literatur in synthetisiert.^[188] Die anschließende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung (Schema 7.2) wurde, nach einer Literaturrecherche zu Kreuzkupplungen des Naphthaldehyds,^[189] mit Tetraakis(triphenylphosphino)palladium(0) als Katalysator in 1,2-Dimethoxyethan (DME) und wässriger Kaliumcarbonatlösung durchgeführt. Eine säulenchromatographische Aufreinigung erbrachte eine Haupt- sowie mehrere kleinere Nebenfraktionen, von denen eine als Bromnaphthaldehyd **123** identifiziert wurde. Die Hauptfraktion zeigte in MALDI-MS-Messungen ein Signal bei $m/z = 955.53$, das der $[M+Na]^+$ -Spezies¹ des Produktes **124** zuzuordnen ist. Signale und Integrale des entsprechenden ¹H-NMR-Spektrums passen jedoch nicht zu einem dreifach gekuppeltes Produkt. Auch weitere Aufreinigungsschritte, wie Rekristallisationen oder Waschen des Produktes, brachten keine Verbesserung des ¹H-NMR-Spektrums. Dennoch wurde anschließend der Ringschluss unter Verwendung von Kaliumhydroxid als Base durchgeführt und der Azulen-PAK **125** als strahlend orangefarbenes Pulver in einer Gesamtausbeute von 9 % isoliert.



Schema 7.2: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen dem Truxentriboronester **8** und Bromnaphthaldehyd **123**. Da es nicht gelang, **124** rein zu isolieren, wurde das Rohprodukt der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung direkt mit Kaliumhydroxid umgesetzt, um den PAK **125** in 9% Ausbeute über zwei Schritte zu isolieren.

Um die Reaktion zu optimieren und den Trisaldehyden **124** rein zu isolieren, wurden verschiedene Bedingungen für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung untersucht. Neben anderen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Dioxan und Toluol wurden auch verschiedene Katalysatoren verwendet. Keine dieser Bedingungen ergaben ein besseres Ergebnis als die ursprünglich verwendeten. Diese konnten außerdem nicht reproduziert werden.

Neben der eindeutigen Charakterisierung des PAK **125** mittels MALDI-Massenspektrometrie und durch Röntgenstrukturanalyse (siehe Abschnitt 7.5) fand auch eine NMR-spektroskopische Untersuchung statt. Aus der Anzahl und Symmetrie der vorliegenden Signale des

¹Berechnet: 995.4435

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrums lässt sich ableiten, dass **125** in Lösung als C_3 -symmetrische Verbindung vorliegt, während in der später besprochenen Festkörperstruktur auch ein C_1 -Isomer zu finden ist (Abbildung 7.2). Als prominentestes Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum resoniert das der *tert*-Butylprotonen bei $\delta = 1.34$ ppm. Im tieffeldverschobenen Bereich sind die Multipletts der Protonen der Naphthyleinheiten zwischen $\delta = 7.2$ ppm und 7.7 ppm zuzuordnen. Deren Aufspaltung und Kopplungskonstanten im Bereich um 7.6 Hz stimmen gut mit denen anderer Naphthylverbindungen überein, trotz der teilweisen Überlagerung des Signals der 3-Position (b) mit dem Lösungsmittelsignal des Chloroforms, sowie mit dem Singulett des Protons (h) am Truxenkern. Dem zweiten Truxenproton lässt sich das bei $\delta = 8.33$ ppm resonierende Singulett zuordnen, während das Azulen-Proton bei 8.09 ppm vorliegt.

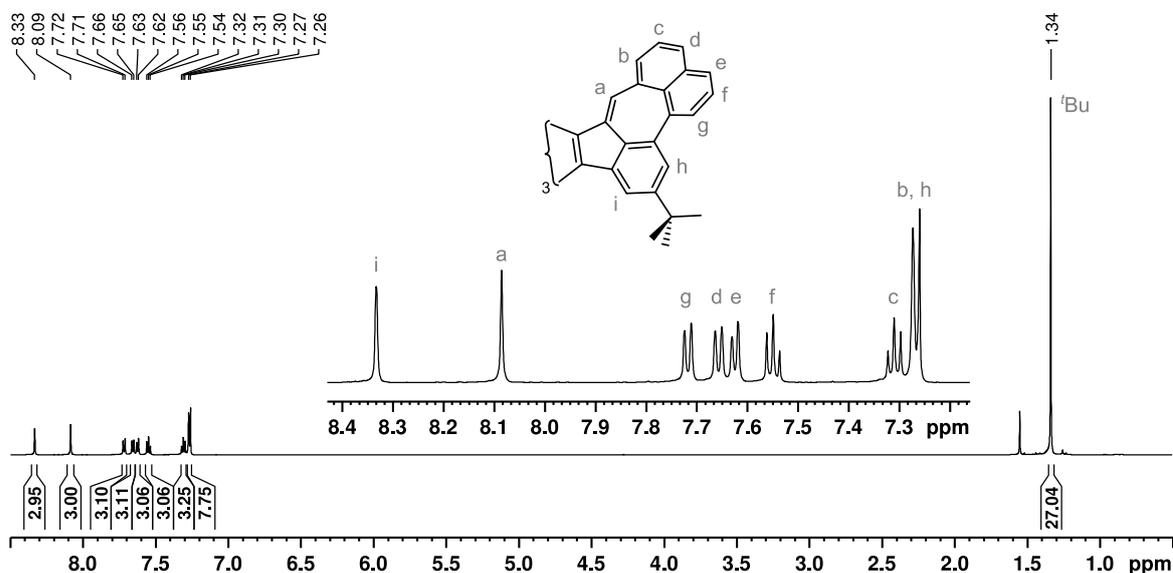
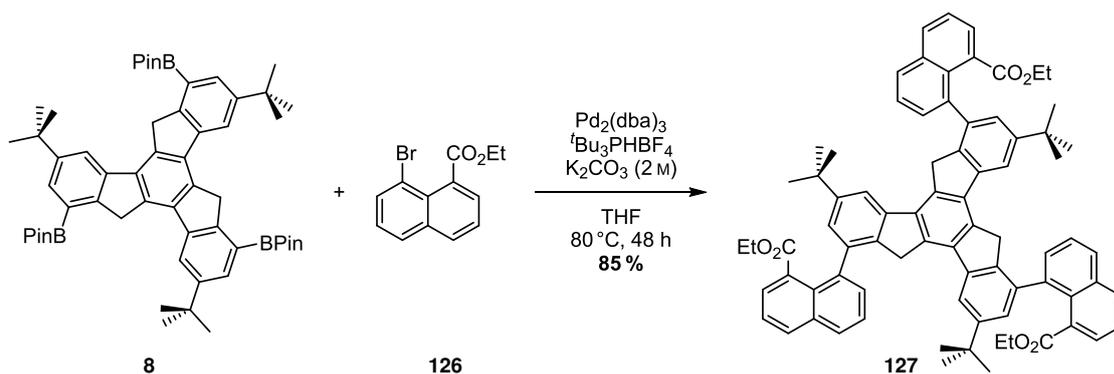


Abbildung 7.2: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des PAK **125** (CDCl_3 , 600 MHz). Der tieffeldverschobene Bereich ist vergrößert dargestellt und charakteristische Signale sind zugeordnet.

7.3 Synthese und Ringschluss des Truxentrinaphthoesäureethylesters

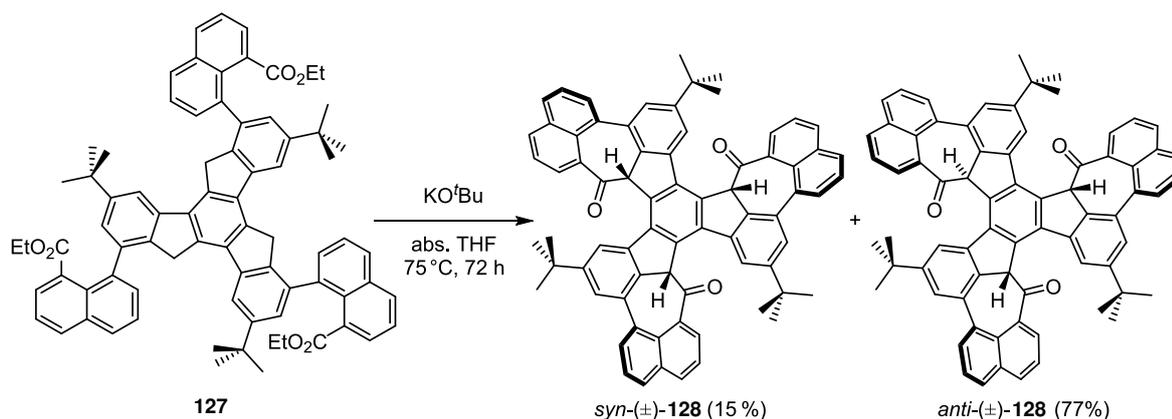
Parallel zu den Arbeiten am Naphthaldehyd (**124**) wurde auch der analoge Bromnaphthoesäureethylester **126** nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.^[190] Die folgende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung gelang in 85% Ausbeute unter Verwendung des Tri-*tert*-Butylphosphin-Liganden und $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (Schema 7.3). Ähnlich den Truxentrisaldehyden aus Abschnitt 5.2 liegt **127** als Mischung zweier Rotamere vor, die nicht getrennt wurden.

Der Ringschluss des Naphthoesäureesters **127** wurde bei 75°C und einer Reaktionsdauer von 72 Stunden durchgeführt (Schema 7.4). Diese Bedingungen wichen von denen des Ringschlusses der Affensattel-PAKs ab, da sich die veränderten Bedingungen in einer parallel



Schema 7.3: Synthese des dreifachen Naphthoesäureesters **127** durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen **8** und **126** in 85 % Ausbeute.

realisierten Masterarbeit an vergleichbaren Systemen mit siebengliedrigen Ringen für den erfolgreichen Ringschluss als notwendig erwiesen.^[191] Dennoch war die isolierte Ausbeute mit 53 % zunächst geringer als erwartet. Es gelang, eine nur zweifach zyklisierte Spezies, deren verbliebene Estergruppe zur Carbonsäure hydrolysiert war, in ca. 25 % Ausbeute zu isolieren und mittels MALDI-Massenspektrometrie zu identifizieren. Diese Hydrolyse ließ sich ursächlich auf Spuren an Wasser im Lösungsmittel, sowie teilweise zersetztes Kalium-*tert*-butanolat zurückführen. Daher wurde das einer SPS-Anlage entnommene Tetrahydrofuran zusätzlich über Molekularsieb 4 Å getrocknet, sowie qualitativ hochwertigeres Kalium-*tert*-butanolat mit einer Reinheit von 99.99 % verwendet. Die Handhabung der Base fand ausschließlich in einer Glovebox statt. Diese Verbesserungen führten zu einer erhöhten Ausbeute des zyklisierten Produkts von 92 %. Aufgrund der Prochiralität des Truxenkerns und dass **127** als Rotamerenmischung vorliegt, bilden sich zwei Enantiomerenpaare des PAK **128**, deren Trennung über Säulenchromatographie möglich ist. Das Verhältnis der *syn*- und *anti*-(±)-Diastereomere zueinander schwankt je nach Reaktion leicht und liegt im Mittel bei 5:1 zugunsten des *anti*-(±)-Isomers.



Schema 7.4: Ringschluss des Truxenriesters **127** mit Kalium-*tert*-butanolat zu den PAKs *syn*-(±)-**128** und *anti*-(±)-**128** in insgesamt 92 % Ausbeute.

Das *syn*-(±)-Diastereomer zeigt eine schlechte Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Chloroform, ebenso wie in Tetrahydrofuran. In Alkanen und Alkoholen ist *syn*-(±)-**128** vollständig unlöslich. Daher schlugen alle Versuche fehl, verwertbare NMR-Spektren in Chloroform zu erhalten. Auch bei Verwendung von Tetrachlorethan[d_2] gelang dies nicht, erst in aromatischen Lösungsmitteln erwies sich *syn*-(±)-**128** als löslich genug, um es NMR-spektroskopisch unter Verwendung von *o*-DCB[d_4] zu charakterisieren (Abbildung 7.3 a). Dagegen ist *anti*-(±)-**128** ausreichend gut in Chloroform löslich, um qualitativ hochwertige NMR-Spektren zu erhalten (Abbildung 7.3 b). Hervorstechendes Charakteristikum beider Substanzen sind die Signale der Protonen in α -Position zu den Ketogruppen. Diese resonieren als Singulets bei $\delta = 5.78$ ppm für das *syn*- bzw. zwischen 5.90 ppm und 5.80 ppm für das *anti*-Isomer. Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrien weist das ^1H -NMR-Spektrum des *anti*-(±)-Isomers drei Signale mit einem Integral von jeweils eins auf, während im Spektrum des *syn*-(±)-Isomers nur ein Signal vorliegt. Im tieffeldverschobenen Bereich des Spektrums des *syn*-(±)-Diastereomers lassen sich die beiden Dubletts

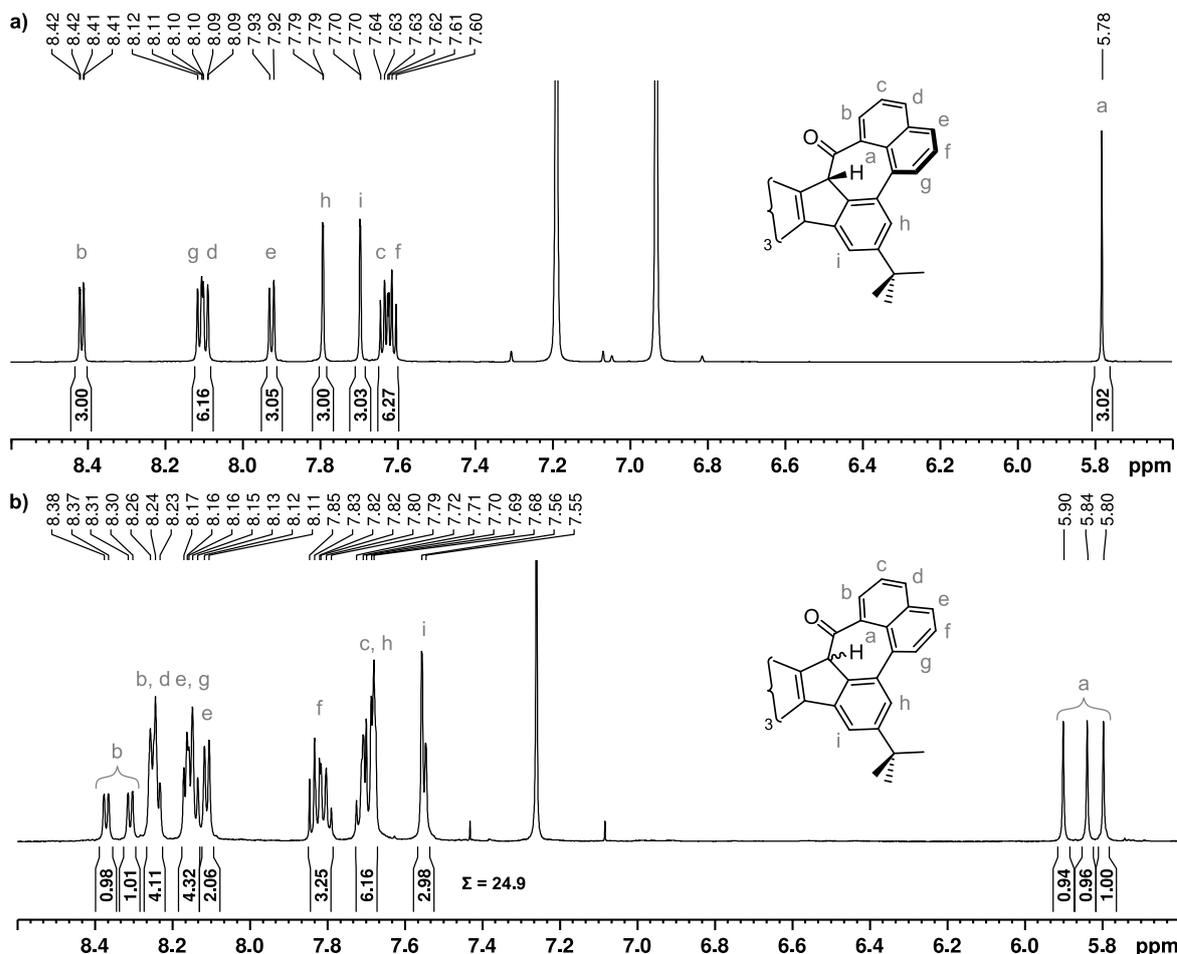


Abbildung 7.3: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von **a)** *syn*-(±)-**128** (*o*-DCB[d_4], 700 MHz) und **b)** *anti*-(±)-**128** (CDCl_3 , 600 MHz). Charakteristische Signale sind zugeordnet.

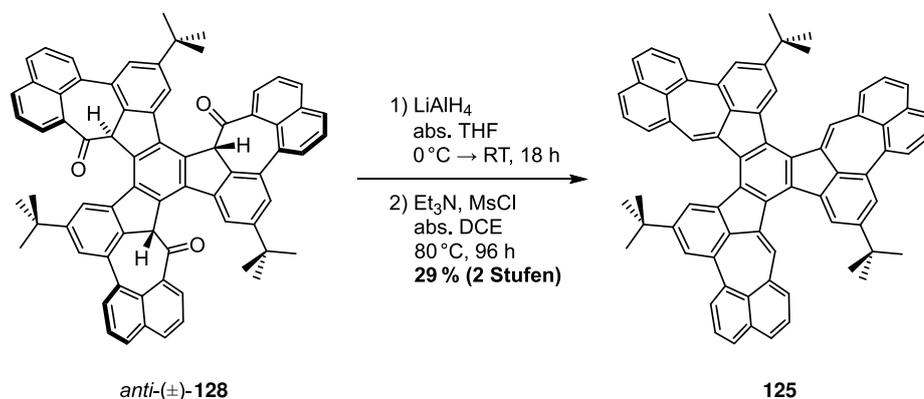
bei $\delta = 7.79$ ppm und 7.70 ppm mit einer Kopplungskonstante von 1.0 Hz den Protonen am Truxenkern (h, i) zuordnen. Die restlichen Signale in diesem Bereich treten als zwei Dubletts bei $\delta = 8.11$ ppm und 7.93 ppm, zwei Dubletts vom Dublett (8.42 ppm und 8.10 ppm) und zwei Triplets (7.63 ppm und 7.61 ppm) auf, mit einem Integral von drei je Multipllett und Kopplungskonstanten zwischen 7.0 Hz und 8.2 Hz, die für die Protonen der Naphthyleinheiten erwartet wird. Das Signal der *tert*-Butylprotonen findet sich bei $\delta = 1.28$ ppm, ist aber nicht abgebildet. Aufgrund der niedrigeren Symmetrie des *anti*-(\pm)-Isomers und der daraus folgenden Überlagerung einiger Signale, ist keine eindeutige Zuordnung aller Signale möglich. Die Summe der Integrale der Signale im tieffeldverschobenen Bereich entspricht mit 24.9 in etwa der erwarteten Zahl von 24 .

7.4 Alternative Synthese des Azulen-PAKs und Postfunktionalisierung

Wie zuvor gezeigt, weist die direkte Synthese des Azulen-PAKs **125** eine geringe Ausbeute auf und ist schwer reproduzierbar (Abschnitt 7.2). Daher wurde auf Basis des Ketoazulens eine alternative Syntheseroute entwickelt. An dem so in ausreichenden Mengen erhaltenen PAK **125** fanden erste Versuche zur Postfunktionalisierung statt.

7.4.1 Verbesserte Synthese des Azulen-PAKs

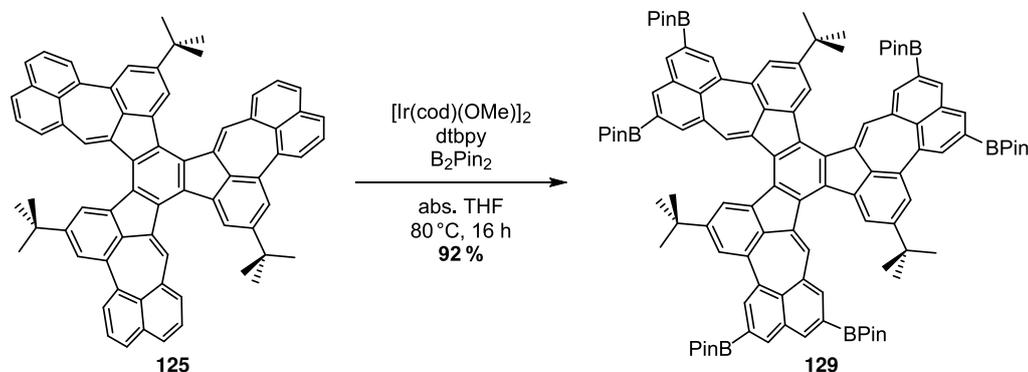
Die alternative Synthese des Azulen-PAKs beginnt mit der Reduktion der Ketogruppen zum Alkohol von *anti*-(\pm)-**128** durch Lithiumaluminiumhydrid (Schema 7.5). Ohne den Alkohol zu isolieren, wurde dieser mit Mesylchlorid und Triethylamin umgesetzt und zum Alken eliminiert. Mit dieser neuen Syntheseroute ist das Azulen **125** in 29% Ausbeute zugänglich. Die erhaltenen analytischen Daten stimmen mit denen des Produktes aus Abschnitt 7.2 überein.



Schema 7.5: Alternative Synthese des Azulen-PAKs **125** durch Reduktion der Ketogruppen an *anti*-(\pm)-**128** und anschließender Eliminierung.

7.4.2 Postfunktionalisierung des Azulen-PAKs

Als Postfunktionalisierung des PAKs bot sich eine Iridium(I)-katalysierte Borylierung an (Schema 7.6). Die sechsfache Borylierung an den sterisch zugänglichsten Positionen konnte mit einer Ausbeute von 92 % selektiv erreicht werden.



Schema 7.6: Iridium(I)-katalysierte Borylierung des Azulen-PAKs **125**.

MALDI-MS-Experimente zeigten die erfolgreiche sechsfache Borylierung anhand des Signals von $m/z = 1674.9407$ (theoretischer Wert: 1674.9423) dessen experimentelles Isotopenmuster dem theoretischen entspricht. In welchen Positionen die Borylierung erfolgte, konnte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie geklärt werden (Abbildung 7.4). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist, im Gegensatz zum Edukt **125**, hauptsächlich Singulets im Bereich zwischen $\delta = 8.32$ ppm und 7.72 ppm auf, die durch die Naphthalenprotonen resultieren. Drei weitere Singulets sind um $\delta = 1.35$ ppm erkennbar, die von den Protonen der *tert*-Butylgruppen und zwei inäquivalenten Pinakolestergruppen stammen. Die Dubletts bei $\delta = 8.32$ ppm und 7.32 ppm mit einer Kopplungskonstante von 1.0 Hz sind hingegen den Protonen des Truxenkerns zuzuordnen. Dieses Signalmuster kann nur mit einer Borylierung in den gezeigten äußeren Positionen der Naphthylgruppen erklärt werden, da sonst Dubletts mit Kopplungskonstanten um 7 Hz zu erwarten gewesen wären. Im gleichen Bereich wie die Naphthylprotonen ist auch das Signal des Cycloheptylprotons bei $\delta = 8.13$ ppm verortet. Dieses Proton erfährt nur eine geringe Verschiebung durch Einführung der Boronestergruppen, während die Naphthylprotonen stärker entschirmt sind als in der Ausgangsverbindung **125**.

7.5 Analyse der Festkörperstrukturen

Es gelang sowohl von den beiden Isomeren des Ketoazulen-PAKs **128** wie dem Azulen-PAK **125** hochqualitative Einkristalle zu erhalten und röntgenkristallographisch zu untersuchen. Die Kristallisation des schlecht löslichen *syn*-(±)-**128** gelang thermisch aus Tetrachlorethan, während Kristalle der anderen beiden Verbindungen durch Diffusion von Methanol in eine Dichlormethan-Lösung der PAKs wuchsen.

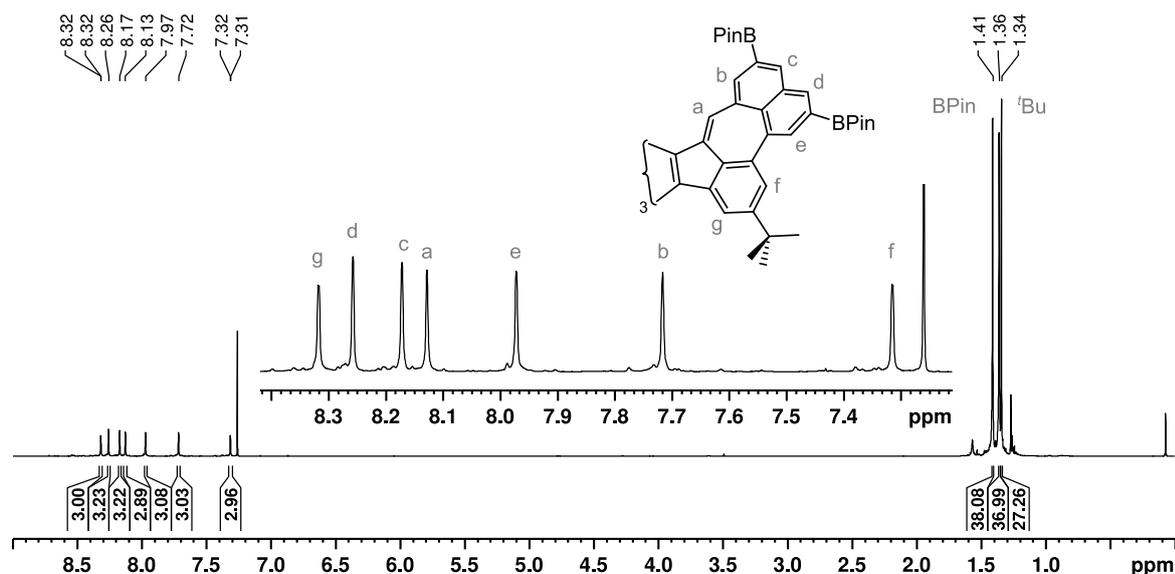


Abbildung 7.4: ^1H -NMR-Spektrum des borylierten PAKs **129** (CDCl_3 , 600 MHz). Der tieffeldverschobene Bereich ist vergrößert dargestellt und charakteristische Signale sind zugeordnet.

7.5.1 Kristallstrukturanalyse der ketofunktionalisierten PAKs

Das *syn*-Isomer von **128** kristallisiert als Racemat in der Raumgruppe $P31c$ zusammen mit einem Molekül Kristallwasser und drei Molekülen Tetrachlorethan. Das Kristallwasser befindet sich exakt mittig über dem zentralen Phenylring mit einem Abstand von 3.25 Å zur Truxenebene. Die Abstände zu den Carbonylsauerstoffatomen sind 3.11 Å und der aufgespannte Winkel beträgt 112°. Dies lässt auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonylgruppen und dem Kristallwasser schließen (Abbildung 7.5 a).^[192]

Der Truxenkern verbleibt beinahe planar, die Abweichung zwischen äußeren und inneren Phenylringen beträgt lediglich 2.2° (Abbildung 7.5 a). Ein Vergleich der Bindungswinkel der Fluorenyleinheit von 101°, 104° und 114° mit dem anderer *syn*-funktionalisierter Truxene (102°, 110° und 113°)^[29g] zeigt außerdem eine nur geringe Abweichung (Abbildung 7.5 b). Diese ideale Anordnung kann nur erreicht werden, da die Naphthylreste mit einem Torsionswinkel von 39° gegenüber dem Truxenkern verdreht sind. Die Bindungslängen weisen einen uniformen Wert von 1.40 Å für den zentralen Phenylring auf, der aus einer vollständigen Delokalisation der π -Elektronen resultiert. Die fünf- und siebengliedrigen Ringe haben Bindungslängen von 1.50–1.52 Å und liegen damit im Bereich von C–C-Einfachbindungen,^[193] mit Ausnahme der mit den Phenyl- und Naphthaleneinheiten geteilten Bindungen.

Die Fernordnung der Moleküle entspricht einem Wabenmuster, bei dem sich in jeder Ecke der Wabe ein Molekül befindet (Abbildung 7.5 c). Dabei wechseln sich die Enantiomere ab. So bildet *syn*-**128** hexagonale Kanäle entlang der *c*-Achse, die bei einem Probenradius von 1.7 Å ca. 13% der Elementarzelle mit einem Volumen von 564 Å³ ausmachen. Die Moleküle sind dabei über Fläche-zu-Fläche- π - π -Stapelung der Naphthylreste mit mittleren Abständen

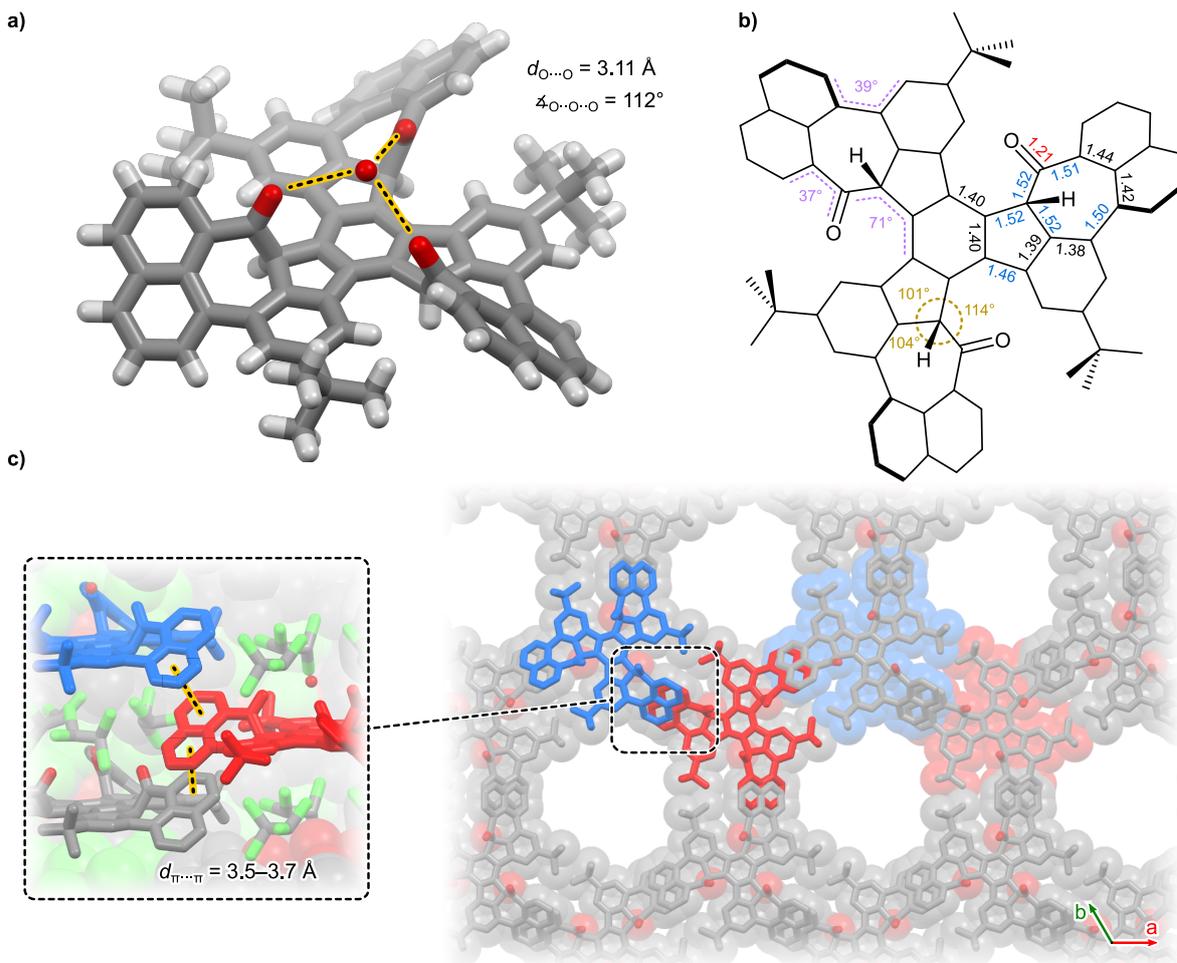


Abbildung 7.5: Einkristallstruktur von *syn*-(±)-**128**. **a)** Ansicht des (*R,R,R*)-Enantiomers zusammen mit einem Molekül Kristallwasser. Angegeben sind die Abstände und Winkel zwischen den Sauerstoffatomen des Kristallwassers und der Ketogruppen. **b)** Ausgewählte Bindungslängen in Ångström, Bindungswinkel (gelb) und Torsionswinkel (violett). Aufgrund der dreizähligen Symmetrie sind Werte für einen Molekülflügel angegeben. Rote Bindungen sind signifikant kürzer und blaue Bindungen signifikant länger als 1.40 Å. **c)** Packung der Moleküle entlang der kristallographischen *c*-Achse. Blau: (*S,S,S*)-Enantiomer, Rot: (*R,R,R*)-Enantiomer. Lösungsmittelmoleküle sind teilweise sowie in **c)** Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Weiß = Wasserstoff, Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Grün = Chlor.

von $d_{\pi \dots \pi} = 3.6 \text{ \AA}$ verbunden, die im Median vergleichbarer Interaktionen liegen.^[130] Der Raum zwischen zwei Molekülen wird vom Kristallwasser und Tetrachlorethan eingenommen.

Das C_1 -symmetrische *anti*-(±)-**128** kristallisiert als Racemat in der Raumgruppe $P\bar{1}$, mit beiden Enantiomeren (*R,R,S*) und (*S,S,R*) in der Elementarzelle. Die Bindungslängen, -winkel und Torsionen weichen nur um wenige Prozent von denen des *syn*-Isomers ab (Abbildung 7.6 a, b). Die Fernordnung von *anti*-(±)-**128** kann als backsteinartig beschrieben werden, in der Dimere vorliegen (Abbildung 7.6 c). Jedes Dimer besteht aus zwei unterschiedlichen Enantiomeren. Poren oder Kavitäten, wie sie im Kristall des *syn*-Isomers auftreten, liegen hier nicht vor.

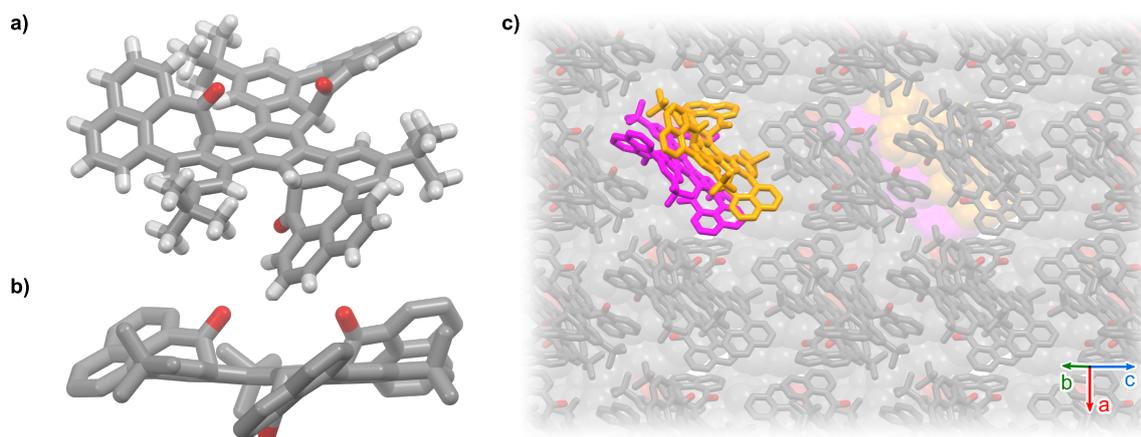


Abbildung 7.6: Einkristallstruktur von *anti*-(±)-128. **a)** und **b)** Ansichten des (*R,R,S*)-Enantiomers. **c)** Packung der Moleküle im Backsteinmuster. Magenta: (*S,S,R*)-Enantiomer, Orange: (*R,R,S*)-Enantiomer. Lösungsmittelmoleküle sowie Wasserstoffatome in **b)** und **c)** sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Weiß = Wasserstoff, Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff.

7.5.2 Kristallstrukturanalyse des Azulen-PAKs

Der Azulen-PAK **125** kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Dabei handelt es sich um alle vier unterschiedlichen Enantiomere, die **125** bilden kann: (*P,P,P*)-, (*P,P,M*)-, (*M,M,P*)- und das (*M,M,M*)-Enantiomer (Abbildung 7.7 a, b). Die Bindungslängen lassen darauf schließen, dass nur eine geringe Konjugation zwischen den Benzogruppen und den Naphthoeinheiten vorliegt. Für die Phenyleinheiten betragen diese ungefähr 1.40 Å, wobei die Bindungslängen des zentralen Ringes leicht alternieren. Die Bindungen der fünfgliedrigen Ringe, die nicht mit den Phenylringen geteilt werden, sind hingegen im Bereich zwischen 1.46 Å bis 1.49 Å lokalisiert und entsprechen damit eher isolierten Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen.^[193] Die Doppelbindung des Cycloheptylrings zeigt eine Bindungslänge von 1.34 Å und kann somit als C=C-Doppelbindung klassifiziert werden (Abbildung 7.7 c). Die längste Bindung ist die zwischen den Naphthylresten und den *tert*-butylsubstituierten Phenylringen mit 1.50 Å.

Die Anordnung der Moleküle im Festkörper kann als backsteinartig bezeichnet werden (Abbildung 7.7 d). Dabei bilden immer ein *syn*- und ein *anti*-Diastereomer Dimere, die untereinander über mehrere Fläche-zu-Fläche- und eine Fläche-zu-Kante- π -Wechselwirkung interagieren. Die Hohlräume zwischen den Molekülen sind mit fehlgeordnetem Methanol und Dichlormethan gefüllt.

Die geringe globale Konjugation zeigen auch NICS(1)_{av}- und π -ACID-Berechnungen des PAKs (Abbildung 7.8). Benzo- und Naphthoeinheiten weisen NICS(1)_{av}-Werte von -7.7 bis -10.1 auf und haben damit eindeutig einen aromatischen Charakter. Die fünfgliedrigen Ringe sind mit -0.7 eindeutig nicht-aromatisch, während die Cycloheptylringe einen schwach posi-

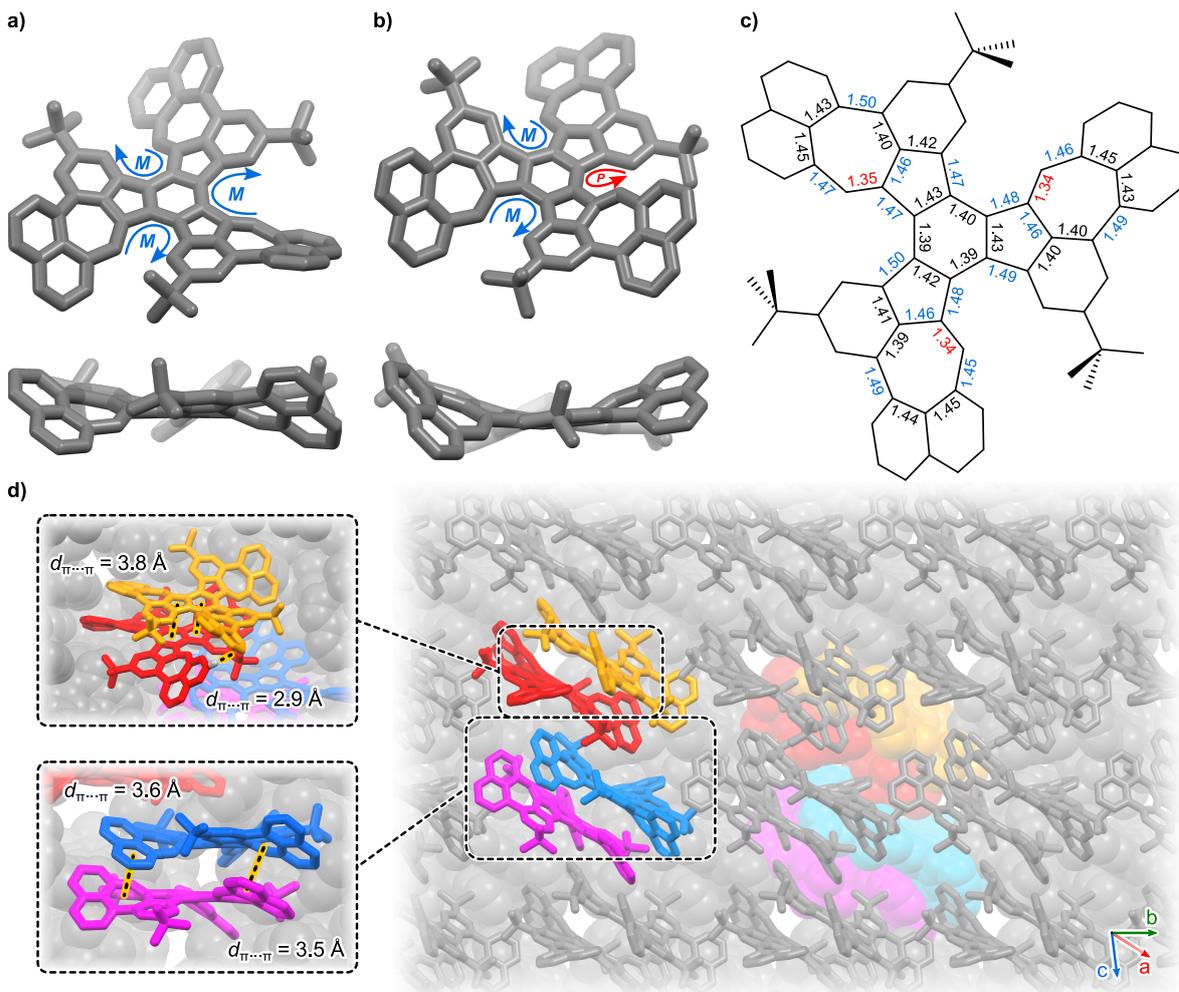


Abbildung 7.7: Festkörperstruktur des Azulen-PAK **125**. **a)** Ansichten des (*M,M,M*)-Enantiomers und **b)** des (*M,M,P*)-Enantiomers. Die Torsionswinkel des (*M,M,M*)-Enantiomers liegen zwischen 34° und 37° , die des (*M,M,P*)-Enantiomers betragen 31° , 37° und -40° . **c)** Ausgewählte Bindungslängen in Ångström des (*M,M,M*)-Enantiomers. Rote Bindungen sind signifikant kürzer und blaue Bindungen signifikant länger als 1.40 \AA . **d)** Packungsmotiv des Azulen-PAK **125**. Blau: (*M,M,M*)-Enantiomer, Magenta: (*M,M,P*)-Enantiomer, Orange: (*P,P,M*)-Enantiomer, Rot: (*P,P,P*)-Enantiomer. Zur besseren Darstellbarkeit sind nur ausgewählte Wasserstoffatome dargestellt. Weiß = Wasserstoff, Grau = Kohlenstoff.

tiven Wert von 4.1 aufweisen. Diese Ergebnisse werden partiell durch das ACID-Diagramm bestätigt (Abbildung 7.8 b). Es liegt kein globaler Ringstrom vor, lediglich die Benzo- und Naphthogruppen zeigen lokale, diatropische Ringströme. Die Doppelbindung des sieben-gliedrigen Ringes ist isoliert und es gibt keinen Hinweis auf einen paratropischen Ringstrom. Der leicht positive $\text{NICS}(1)_{\text{av}}$ -Wert des Siebenringes resultiert daher durch die benachbarten diatropischen Ringströme und ist nicht mit einem antiaromatischen Charakter gleichzusetzen. Diese Ergebnisse stimmen mit den Berechnungen für andere PAKs mit anellierten Azuleneinheiten überein.^[184d,e] Das Azulen selbst weist stark negative $\text{NICS}(1)_{\text{av}}$ -Werte und einen diatropischen Ringstrom auf, ganz im Gegensatz zu **125** (Abbildung 7.8 c).

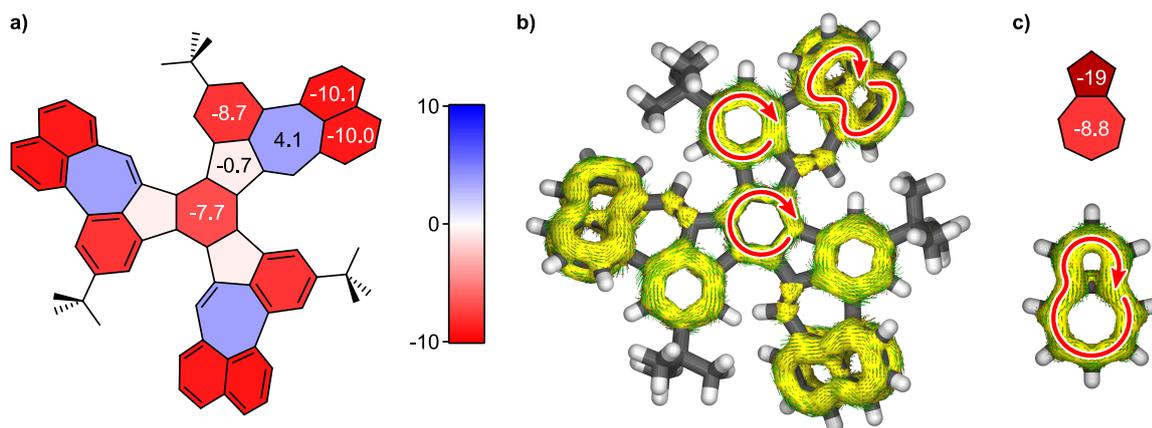


Abbildung 7.8: a) NICS(1)_{av}-Werte und b) π -ACID-Diagramm des PAKs **125** sowie c) vergleichende Berechnungen des Azulens selbst (alle HF/6-31+G(d)). Die NICS(1)_{av}-Werte sind zusätzlich mit einer Farbskala verdeutlicht. In den ACID-Diagrammen indizieren rote Pfeile einen diatropischen und blaue einen paratropischen Ringstrom. Der Isowert beider ACID-Diagramme beträgt 0.030.

7.6 Optoelektronische Eigenschaften

Neben den Diastereomeren des Ketons **128** wurden auch der Azulen-PAK **125** und sein hexaboryliertes Derivat **129** hinsichtlich ihrer optischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht, wobei sich die letzten beiden nur geringfügig unterscheiden (Abbildung 7.10 und Tabelle 7.1). Die UV-Vis-Spektren der Ketone *syn*- und *anti*-(\pm)-**128** unterschieden sich nicht, die geringe Abweichung im Extinktionskoeffizienten resultiert aus Messungenauigkeiten. Wie aus dem farblosen Habitus ersichtlich, liegen keine Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich vor, während im UV-Bereich zwei Maxima bei 274 nm und 346 nm, sowie einige Schulersignale zu erkennen sind (Abbildung 7.9). Dazu passt die optische Bandlücke von 3.23 eV.

Der Azulen-PAK und sein boryliertes Kongener weisen neben einer starken Absorption im Bereich unter 300 nm mehrere Maxima im sichtbaren Bereich auf, mit dem rotverschobenen Maximum bei 474 nm bzw. 477 nm und einer kleinen, jedoch nicht aufgelösten Schulter um 510 nm. Dies entspricht einer optischen Bandlücke von 2.32 eV bzw. 2.30 eV für **125** und **129**. Im Unterschied dazu liegt das Absorptionsmaximum des reinen Azulens selbst bei 609 nm.^[194] Auch dies bestätigt, dass keine tatsächlichen Azulenuntereinheiten vor-

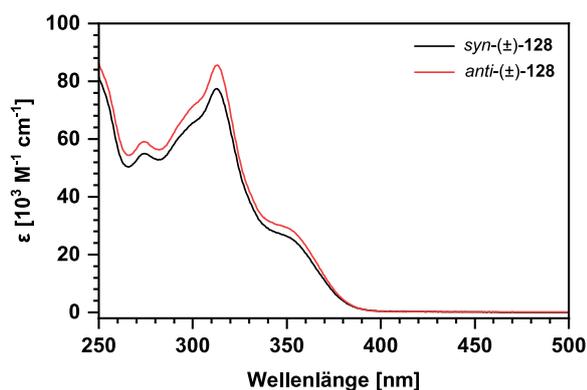


Abbildung 7.9: UV-Vis-Absorptionsspektren der Diastereomere des Ketons **128** in Dichlormethan.

liegen. TD-DFT-Rechnungen (PBE0/6-311G(d,p)) zeigten, dass die Absorptionsmaxima beider Verbindungen um 475 nm dem HOMO-LUMO-Übergang zugeordnet werden können (siehe Anhang M.4). Im Vergleich zu den zuvor synthetisierten, isomeren Truxenderivaten **54g** und **h** ist das Absorptionsmaximum von **125** um 50–70 nm bathochrom verschoben.^[15] Da die π -Systeme die gleiche Größe aufweisen, kann diese Verschiebung eindeutig auf die Cycloheptenyleinheiten zurückgeführt werden. Die Azulen-PAKs **125** und **129** zeigen zudem eine Fluoreszenz mit Emissionsmaxima bei 554 nm und Stokes-Verschiebungen von ca. 3000 cm^{-1} (Abbildung 7.10 a).

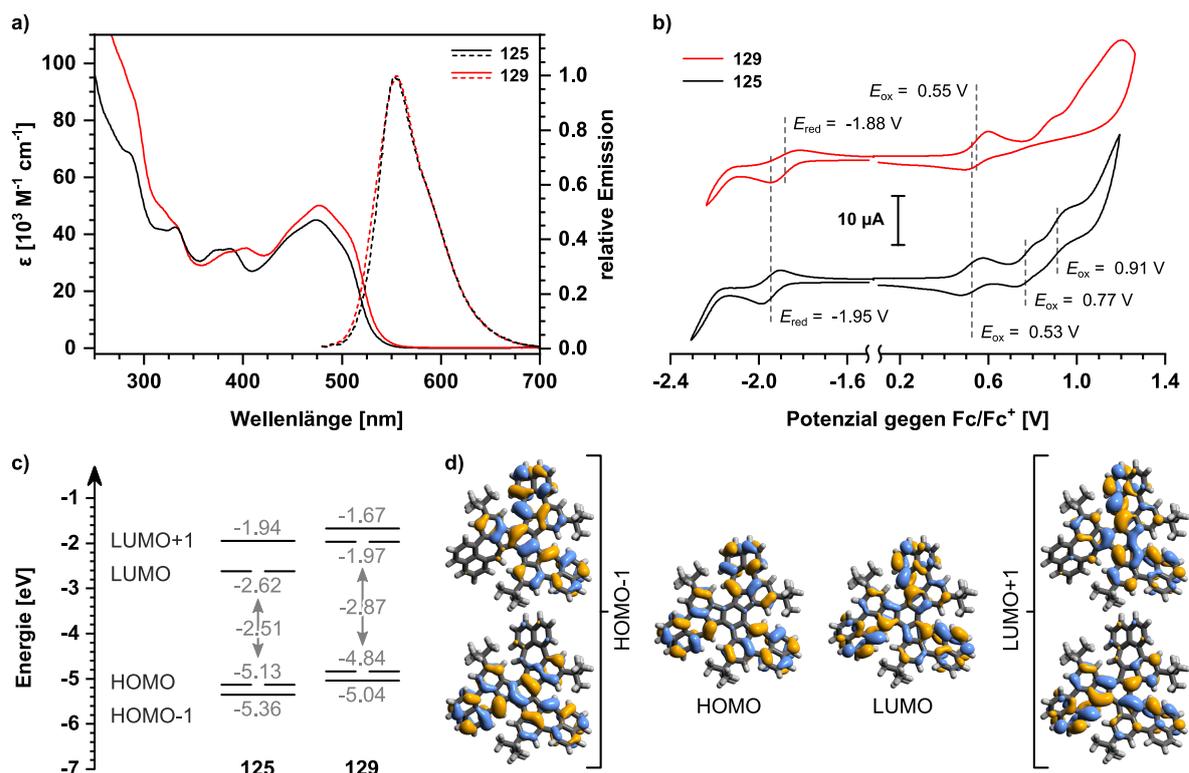


Abbildung 7.10: a) Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von **125** und **129** in Dichlormethan. b) Cyclovoltammogramme in Dichlormethan von **125** und **129**. Scanrate: 100 mV s^{-1} . c) Energieniveaus der kanonischen Molekülorbitale (B3LYP/6-311G(d,p)) beider PAKs sowie d) Visualisierung der entsprechenden kanonischen MOs von **125**. Isowert: 0.02.

Die Cyclovoltammogramme zeigen für beide Verbindungen eine reversible Reduktion bei -1.95 V bzw. -1.88 V (Abbildung 7.10 b). Dies entspricht Elektronenaffinitäten von ca. -5.3 eV . Auch die ersten Oxidationspotenziale unterschieden sich nur geringfügig. Für **125** können insgesamt drei reversible Oxidationen bei 0.53 V , 0.77 V und 0.91 V festgestellt werden, für **129** nur eine Oxidation bei 0.55 V . Die daraus folgenden Ionisationspotenziale betragen ca. -2.9 eV .

Um einen tieferen Einblick in die optoelektronische Struktur zu erhalten, wurden die kanonischen Molekülorbitale beider Verbindungen berechnet (Abbildung 7.10 c, d). Ebenso

wie andere PAKs mit einer dreizähligen Symmetrie weisen **125** und **129** zweifach entartete HOMOs und LUMOs auf.^[140] Die berechneten Energien der MOs des PAKs **125** stimmen im Bereich von ± 0.2 eV gut mit den experimentellen Elektronenaffinitäten und Ionisationspotenzialen überein (Tabelle 7.1). Auch die übrigen experimentellen und theoretischen Werte von **125** sind kongruent, im Gegensatz zu **129**. Hier weichen die theoretischen Werte z. T. stark von den experimentellen ab. Das Ionisationspotenzial ist mit -2.92 eV bspw. 1 eV niedriger als die Energie des HOMOs von -1.97 eV. Möglicherweise lässt sich dies auf eine fehlerhaft optimierte Struktur zurückführen. Zwar wurde durch eine Frequenzrechnung bestätigt, dass keine imaginären Frequenzen vorliegen, da aber keine Kristallstruktur von **129** vorliegt, kann dennoch keine Aussage über die Richtigkeit der berechneten Struktur getroffen werden.

Tabelle 7.1: Vergleich der optoelektronischen Eigenschaften der Azulen-PAKs.

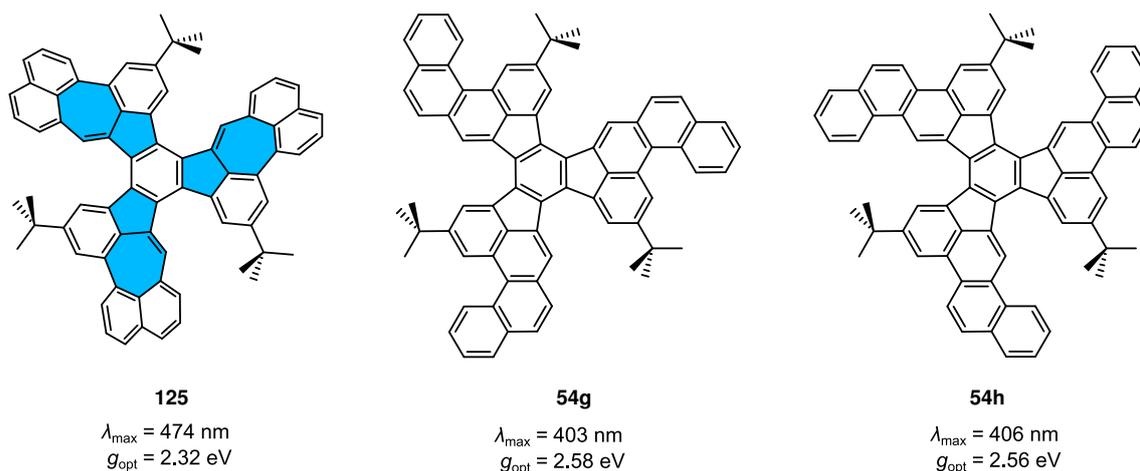
Verb.	λ_{\max} [nm]	$E_{\text{Lücke}}^{\text{opt}}$ [eV]	λ_{em} [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹]	$E_{\text{EA}}^{\text{CV}}$ [eV] ^a	$E_{\text{IP}}^{\text{CV}}$ [eV] ^a	$E_{\text{Diff.}}^{\text{CV}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{\text{DFT}}$ [eV] ^b	$E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}}$ [eV] ^b	$E_{\text{Diff.}}^{\text{DFT}}$ [eV] ^b
<i>syn</i> - 128	346	3.23	–	–	–	–	–	–2.06	–5.78	3.72
<i>anti</i> - 128	346	3.23	–	–	–	–	–	–2.09	–5.77	3.67
125	474	2.32	554	3069	–5.33	–2.85	2.47	–5.13	–2.62	2.51
129	477	2.30	555	2968	–5.35	–2.92	2.43	–4.84	–1.97	2.87

^a $E^{\text{CV}} = -(E_{1/2} + 4.8 \text{ eV})$; 1 mM in Dichlormethan, Scanrate: 100 mV s⁻¹; Fc/Fc⁺ wurde als interner Standard verwendet.^[145] ^bB3LYP/6–311G(d,p).

7.7 Zusammenfassung

Es gelang die Serie an π -erweiterten Truxenen um ein Derivat mit drei siebengliedrigen Ringen zu erweitern. Dessen Synthese erwies sich als weniger geradlinig als die der bereits bekannten Derivate.^[15] Der notwendige Trialdehyd-Vorläufer ist unter den verwendeten Bedingungen durch eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung nicht zugänglich, da die Synthese nur unzureichend reproduzierbar war. Weiterhin liegt die Gesamtausbeute des PAKs nur im einstelligen Prozentbereich. Daher wurde eine weitere Syntheseroute mit einem Naphthoesäureester-Derivat entwickelt, das nach dem Ringschluss einen ketofunktionalisierten PAK zugänglich machte. Diese Verbindung bildet zwei Diastereomere aus – als *syn* und *anti* bezeichnet – deren vollständige Charakterisierung gelang. Die Bestätigung der Konformation und Konfiguration beider Isomere fand mittels Röntgenbeugungsexperimenten statt. Reduktion und anschließende Eliminierung des *anti*-(\pm)-Isomers ermöglichten dann die Synthese des Zielmoleküls **125** in 29 % Ausbeute.

Wie durch Messungen der Absorption und der Redoxpotenziale bestimmt wurde, weist **125** eine geringere Bandlücke auf als die isomeren, zuvor von Mastalerz und Mitarbeitenden synthetisierten Truxene **54g** und **h**.^[114] Dies lässt sich auf die strukturellen Eigenarten des Azulen-PAKs zurückführen (Schema 7.7), wie den siebengliedrigen Ring und die leicht verdrehte Struktur. Berechnungen der Molekülorbitale und des π -Elektronensystems ebenso wie eine Simulation der Absorptionsspektren durch TD-DFT-Methoden unterstützten und bestätigten die experimentellen Ergebnisse.



Schema 7.7: Vergleich des PAKs **125** mit den isomeren, π -erweiterten Truxenen **54g** und **h**.^[114]

Zusätzlich zur Analyse des PAKs gelang es, eine sechsfache Iridium(I)-katalysierte Borylierung an **125** durchzuführen. Die in 92 % Ausbeute erhaltene Spezies wurde vollständig charakterisiert, wobei sich nur geringe Unterschiede zur Ausgangsverbindung feststellen ließen. Diese stellt einen wertvollen Baustein für zukünftige Projekte dar.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Während bereits eine Vielzahl planarer und positiv gekrümmter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) bekannt ist, existieren vergleichsweise wenige Beispiele für negativ gekrümmte Strukturen, von denen die wenigsten chiral sind. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung solcher negativ gekrümmter, chiraler PAKs auf Basis funktionalisierter Truxene.

Ausgehend von einem 4,9,14-substituierten Truxenvorläufer (**61**) gelang es eine neue Klasse negativ gekrümmter PAKs zugänglich zu machen (Abbildung 8.1). Diese Verbindungen bestehen aus fünf-, sechs- und achtgliedrigen Ringen und weisen so die Topologie eines Af-fensattels auf, die bisher nur für wenige achirale PAKs verwirklicht werden konnte.^[66c,94,96] Die zweifelsfreie Bestätigung der dreidimensionalen Struktur gelang durch Röntgenstrukturanalyse. Neben der unsubstituierten Stammverbindung sind weitere Derivate mit unterschiedlichen Substituenten, darunter auch heterozyklische Derivate, verwirklicht worden (Abbildung 8.2). Hierbei erwies sich die Wahl der Base für die Zyklisierung als entscheidend, da die Synthese der Thieno- und TIPS-Ethinylderivate nur mit Kaliumhydroxid nicht jedoch mit Kalium-*tert*-butanolat möglich ist. Aufgrund der einzigartigen geometrischen Form ist die Zielverbindung inhärent chiral.

Es war möglich, die resultierende racemische Mischung durch chirale HPLC zu trennen und zu analysieren. Die Bestimmung der Stabilität der Enantiomere zeigte eine moderate Racemisierung mit Inversionsbarrieren von $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 104 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bis $108 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und Halbwertszeiten von einem bis zu zehn Tagen. Von den übrigen Derivaten abweichend racemisiert der Thiophen-PAK erheblich schneller mit einer Halbwertszeit von wenigen Millisekunden und einer Inversionsbarriere von $42 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbildung 8.4).

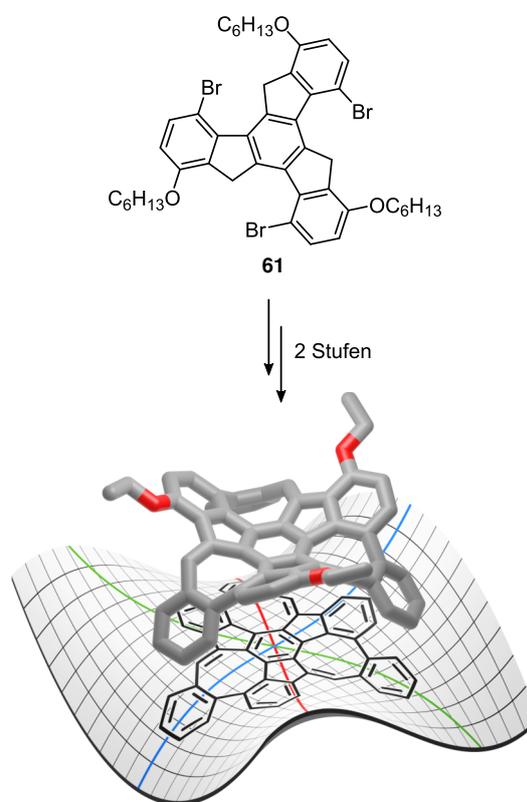


Abbildung 8.1: Umwandlung des Truxenvorläufers **61** in die Zielverbindung und Verdeutlichung der negativ gekrümmten Struktur.

Ausgehend von dem Thieno-Derivat gelang es weitere Affensattel-PAKs zu realisieren (Abbildung 8.2). Die reaktiven Stellen in α -Position zum Schwefel ermöglichten einerseits die selektive Synthese eines Dimers durch metallvermittelte, oxidative Kupplung zweier Thiopheneinheiten, sowie die dreifache Iridium(I)-katalysierte Borylierung. Diese borylierte Spezies diente als Ausgangspunkt für Erweiterungen des π -Systems mit einem elektronenschiebenden Anisyl- und einem elektronenziehenden Benzaldehydschubstituenten. Durch Knoevenagel-Kondensation war es zudem möglich die Aldehydgruppen in stärker elektronenziehende Dicyanovinylidene (DCV) umzuwandeln. Die Erweiterung des π -Systems führte zu einer zunehmenden Verringerung der optischen Bandlücken und bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima. Für das DCV-funktionalisierte Derivat konnten Hinweise auf die Bildung von J-Aggregaten im Festkörper gefunden werden.

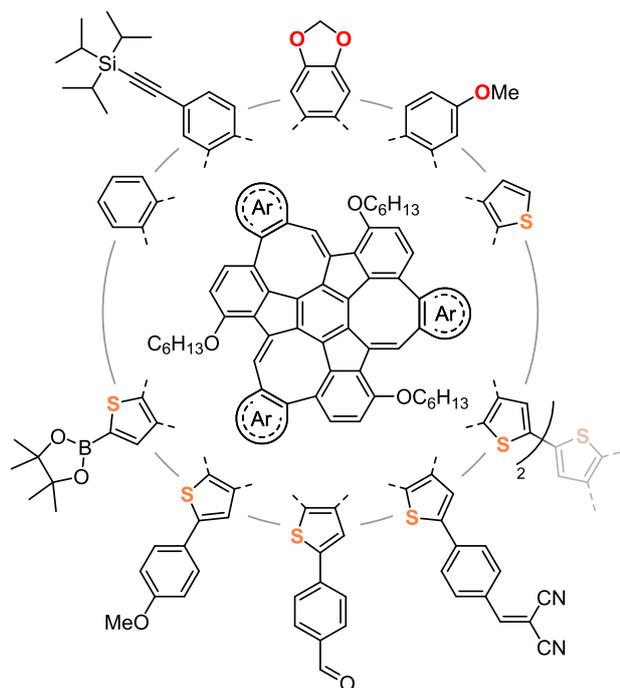


Abbildung 8.2: Übersicht über die Affensattel-PAKs.

Für das DCV-funktionalisierte Derivat konnten Hinweise auf die Bildung von J-Aggregaten im Festkörper gefunden werden.

Durch ihren Aufbau mit verschiedenen Ringgrößen stellen die Zielverbindungen Ausschnitte aus Mackay-artigen Strukturen dar und bieten sich als Bausteine zur Synthese solcher Verbindungen an. So wurden erste Versuche zur Synthese Mackay-artiger Käfige anhand des **TIPS-CH-MS** und des Thieno-PAKs unternommen. In beiden Fällen bildete sich die intermediäre Platin-Spezies nur unvollständig, sodass keine Käfigverbindungen zugänglich waren. Es konnten jedoch wertvolle Erkenntnisse für zukünftige Projekte erhalten werden. Im Unterschied dazu war es, in Zusammenarbeit mit Dr. Bahiru Punja Benke, möglich den Benzaldehyd-erweiterten Baustein mit einem chiralen (*P*)-(-)-TBTQ-Triamin umzusetzen und einen kubischen [4+4]-Iminkäfig mit einem Durchmesser von 3.5 nm

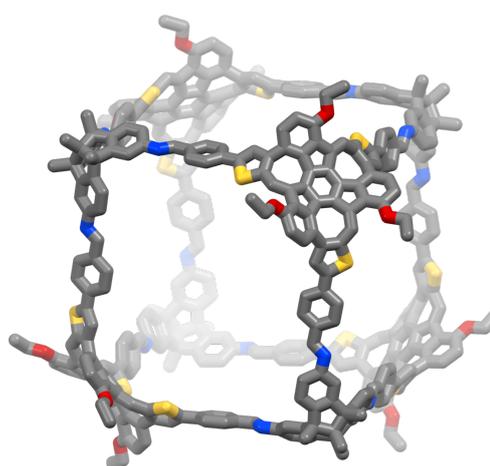


Abbildung 8.3: [4+4]-Iminkäfig aus TBTQ- und Affensattel-PAK-Einheiten.

zu erhalten (Abbildung 8.3). Dieser lag als Diastereomerenmischung vor, da keine chirale Selbstsortierung stattfand. Die Synthese stellt dennoch einen großen Schritt auf dem Weg zu vollständig konjugierten, chiralen Käfigverbindungen dar.

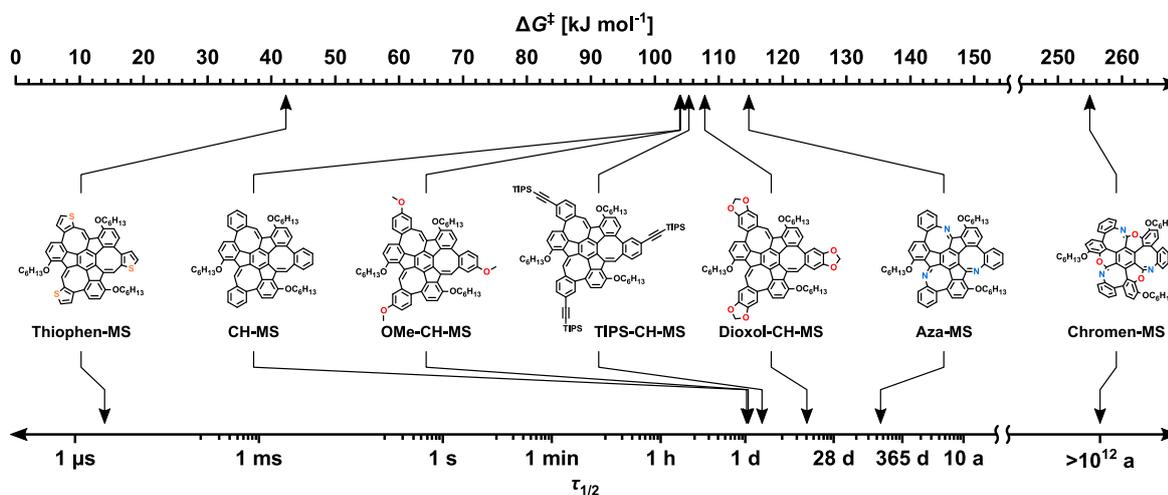
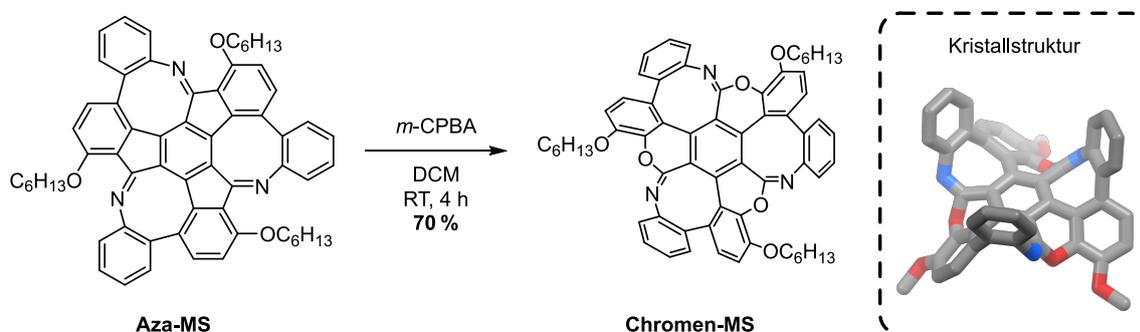


Abbildung 8.4: Übersicht über die Inversionsbarrieren und Halbwertszeiten der Affensattel-PAKs.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde der Truxenvoläufer zum Truxenon oxidiert und so der Baustein für die Synthese eines isosteren Aza-Derivates geschaffen (Schema 8.1). Der *N*-heterozyklische Affensattel-PAK erwies sich als ideales Modell, um die Auswirkungen des Stickstoffes nicht nur auf die optoelektronischen, sondern auch auf die strukturellen Parameter zu untersuchen. Obwohl die Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln nur marginal sind, erhöht sich die Inversionsbarriere des Aza-Derivates gegenüber dem CH-PAKs um 10 kJ mol^{-1} , wodurch auch die Halbwertszeit von einem Tag auf zwei Monate verlängert wird. Neben dem bekannten stabilisierenden Effekt der Stickstoffatome auf die Molekülorbitale^[117] und einer damit einhergehenden Verkleinerung der optischen Bandlücke, führte die basische Natur der Stickstoffatome zudem zu einer acidochromen Verfärbung, die durch Absorptions- und CD-Spektroskopie beobachtet wurde.



Schema 8.1: Umlagerung des Aza-Affensattel-PAKs zu einer chiralen Korbstruktur.

Die Oxidation des **Aza-MS** mit *m*-CPBA führte zu einer Umlagerung des PAKs (Schema 8.1). Ein mechanistischer Vorschlag für die Reaktion konnte erstellt und quantenchemisch modelliert werden. Röntgenstrukturanalysen des Produktes offenbarten die größeren Krümmungswinkel von 72° statt 45° , die zu der korbartigen Form führen. Die stärkere Krümmung führt auch zu einer starken Zunahme der Inversionsbarriere. So erwiesen sich die Enantiomere des **Chromen-MS** bei 220°C für eineinhalb Monate als stabil gegenüber Racemisierung. Die durch DFT-Rechnung bestimmte Barriere von ca. 259 kJ mol^{-1} ist eine der höchsten für chirale PAKs und erweitert die Spanne der Racemisierungsbarrieren der Affensattel-Derivate auf über 200 kJ mol^{-1} . Zudem stellt der PAK einen vielversprechenden Baustein für die Synthese chiraler, molekularer Körbe dar.

Der letzte Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese azulenhaltiger PAKs. Hier wurden die Arbeiten Dr. Gang Zhangs weitergeführt und die Serie π -erweiterter Truxene um das Derivat **125** vergrößert (Abbildung 8.5). Während die direkte Synthese über die Kondensation eines entsprechenden Aldehydvorläufers geringe Ausbeuten lieferte, gelang eine parallel erarbeitete Darstellung des analogen Naphthoesäureesters und dessen Ringschluss zu einem ketofunktionalisierten PAK (**128**). Dieser bildet *syn*- und *anti*-Diastereomere, die unter anderem hinsichtlich ihrer Festkörperstruktur charakterisiert wurden. Die Reduktion und anschließende Dehydratisierung des *anti*-Isomers ermöglichte auch den Zugang zur Zielverbindung **125**. Die Analyse der optischen und elektronischen Eigenschaften offenbarte, dass die azulentypischen Charakteristika durch die mehrfache Anellierung verloren gegangen sind. Dennoch zeigte sich im direkten Vergleich zu seinen isomeren, nur aus sechsgliedrigen Ringen bestehenden Derivaten^[15] eine kleinere Bandlücke und bessere Löslichkeit. Beides lässt sich auf die siebengliedrigen Ringe von **125** sowie die nicht planare Struktur zurückführen und demonstriert den Effekt abweichender Ringgrößen auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.

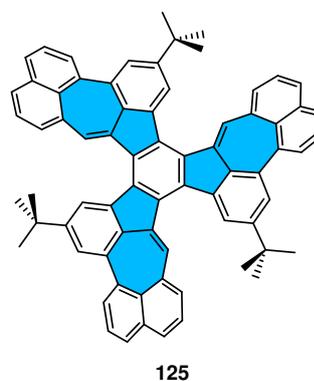


Abbildung 8.5: Neuartiger PAK **125** mit drei Azuleneinheiten.

Zusammenfassend konnte mit der Affensattel-Serie eine neue Klasse chiraler PAKs mit viel Potenzial für die Synthese funktionaler Materialien etabliert werden. Erste Versuche zur Bildung Mackay-artiger und vollständig π -konjugierter Käfigverbindungen konnten durchgeführt werden und lieferten wertvolle Erkenntnisse, die z. T. bereits im Arbeitskreis in neuen Projekten umgesetzt werden. Die vorliegende Arbeit hat somit nicht nur das Portfolio funktioneller π -Systeme erweitert, sondern auch die nötigen Grundlagen für die Synthese funktionaler Materialien geschaffen.

Teil III

Experimenteller Teil

9 General Remarks

Materials All used reagents, solvents and materials were purchased from abcr, Acros Organics, Air Liquide, AlfaAeser, BLDPharm, Bernd Kraft, Carbolution, Carl Roth, Fisher Scientific/Thermo Fisher, Fluka, Honeywell, Sigma-Aldrich, Grüssing, Merck, TCI or VWR Chemicals and used without further purification, if not mentioned otherwise. For detailed information see appendix A. Anhydrous dichloromethane, tetrahydrofuran and toluene were dispensed from a Solvent Purification System MB SPS-800, dry *N*-methyl-2-pyrrolidone, *N,N*-dimethylformamide, 1,2-Dichloroethane and 1,4-dioxane were purchased from Sigma-Aldrich or Acros Organics, respectively. Water was degassed by bubbling Argon through it for eight hours. Tetrahydrofuran and triethylamine were degassed by three times freeze-pump-thaw. If not mentioned otherwise, all reactions were performed under standard conditions (25 °C, 1013 mbar). Inert conditions were achieved by evacuating the flasks, bake out and flooding back with Argon (three cycles). Complete removal of solvents was achieved by high vacuum ($1 \cdot 10^{-1}$ mbar).

Thin layer and flash column chromatography Analytical thin layer chromatography was performed with POLYGRAM® SIL G/UV₂₅₄ gel plates sold by Macherey-Nagel. Detection was accomplished using UV-light (254 nm). Flash column chromatography was accomplished using silica gel 60 (40–63 μm / 230–400 mesh ASTM) purchased from Macherey-Nagel. As solvents for chromatography were used: light petroleum ether (PE), toluene, ethyl acetate (EA), dichloromethane (DCM), stabilized with 0.2 vol% ethanol, and chloroform, stabilized with 0.5–1.0 vol% ethanol.

High performance liquid chromatography (HPLC) Preparative HPLC was performed on a Shimadzu LC-20A Prominence recycling HPLC system using a normal phase column (SiO₂, 5 μm particle size) from Restek with a flow-rate of 20–30 mL min⁻¹. Amylene stabilized dichloromethane was used.

Chiral HPLC Analytical chiral HPLC was performed on a Shimadzu LC-40 Nexera HPLC system and semi-preparative chiral HPLC was performed on a Shimadzu LC-20A Prominence recycling HPLC system. Both systems use Chiralpak® IA™ (amylose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate)) or IE™ columns (amylose tris(3,5-dichlorophenylcarbamate)) from Daicel. Amylene stabilized dichloromethane was used.

Nuclear magnetic resonance (NMR) All reported NMR spectra were recorded at 300 K, if not stated otherwise, on the following spectrometers: Bruker Avance III 300 (300 MHz),

Bruker Avance DRX 300 (300 MHz), Bruker Fourier 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker Avance III 500 (500 MHz), Bruker Avance III 600 (600 MHz) and Bruker Avance NEO 700 (700 MHz). Chemical shifts (δ) are given in parts per million (ppm) and coupling constants (J) in Hertz (Hz). All ^1H and ^{13}C spectra were calibrated relative to signals of the corresponding solvents (CDCl_3 : 7.26 ppm / 77.16 ppm; CD_2Cl_2 : 5.32 ppm / 53.84 ppm; $\text{TCE}[d_2]$: 6.00 ppm / 73.78 ppm; *o*-DCB[d_4]: 6.93, 7.19 ppm / 127.19, 130.04, 132.39 ppm; $\text{DMSO}[d_6]$: 2.50 ppm / 39.52 ppm).^[195] The following abbreviations were used for ^1H NMR to indicate the signal multiplicity: s (singlet), bs (broad singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet). All given coupling constants refer to H-H couplings, if not stated otherwise. All ^{13}C NMR spectra were measured with ^1H decoupling.

Mass spectrometry (MS) MS experiments were performed on a Bruker AutoFlex Speed time-of-flight spectrometer (MALDI-MS), a JEOL AccuTOF GCx time-of-flight spectrometer (EI-MS), a Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR spectrometer (DART-, MALDI-MS) or a Bruker timsTOFflex spectrometer (MALDI-MS). For MALDI-MS experiments DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-propenylidene]malononitrile) was used as matrix. All measurements were performed by the mass spectrometry division of the University of Heidelberg under the supervision of Dr. Jürgen H. Gross.

Infrared spectroscopy (IR) FT-IR spectra were recorded on a ZnSe ATR crystal using a Bruker Tensor 27 spectrometer. The following abbreviations were used to indicate the absorption intensity: vw (very weak), w (weak), m (medium), s (strong), vs (very strong).

Elemental analysis Elemental analysis were performed in the Microanalytical laboratory of the University of Heidelberg with an Elementar *vario MICRO cube* Element Analyzer.

UV-Vis and fluorescence spectroscopy UV-Vis spectra were recorded with a Jasco V-730 spectrometer and fluorescence spectra with a Jasco FP-8300 spectrometer.

Circular dichroism spectroscopy (CD) CD spectra were recorded with a Jasco J-1500 CD spectrometer.

Cyclic voltammetry (CV) Cyclic voltammograms were recorded with a Metrohm Autolab PGSTAT-101 in a three electrode cell with a glassy carbon electrode as working electrode, a platinum counter electrode and an Ag pseudo reference electrode in a 0.1 M Tetrabutylammonium hexafluorophosphate solution with a 1 mM concentration of the analyte. Ferrocene/Ferrocenium was used as internal standard.

Scanning electron microscopy (SEM) The scanning electron micrographs were recorded by Dr. Wen-Shan Zhang using a Delta-technology demonstrator scanning electron microscope (Carl Zeiss Microscopy, Germany) with a well-focused electron beam of a 50 pA beam current

and a landing energy between 1.0 and 5.0 keV, a working distance of 3–6 mm and a HE-SE or in-lense detector. The samples were drop-casted on *p*-doped silicon wafer substrates. To reduce the charging effect, some of the samples were sputter-coated with a 3–5 nm thick thin-layer of Pt/Pd (wt% 80/20) using a Q150V ES Plus sputter coater (Quorum, UK).

Light microscopy The optic micrographs were recorded by Dr. Wen-Shan Zhang using an epi-illumination light microscope Axio-Imager.Z2m (Carl Zeiss Microscopy, Germany).

Melting points The non-corrected melting points were determined with a Büchi Melting Point B-540 with a maximum measurement temperature of 400 °C.

X-ray crystal structure analysis Full shells of intensity data were collected on a Bruker APEX-II Quazar diffractometer using Mo- K_{α} radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) or on a Stoe Stadivari using Cu- K_{α} radiation ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). The structures were solved by Dr. Frank Rominger at the organic-chemical institute of the University of Heidelberg. Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects and an empirical scaling and absorption correction was applied using SADABS^[196] or X-Area LANA 1.83.3.0^[197] based on the Laue symmetry of the reciprocal space (μ , T_{\min} , T_{\max}). The structures were solved with SHELXT-2014 (Sheldrick 2014)^[198] and refined against F^2 with a Full-matrix least-squares algorithm using the SHELXL-2018/3 software.^[199]

Computational Details All quantumchemical calculations were performed by employing either the Gaussian09 or the Gaussian16 program packages.^[200,201] The theoretical approach is based on Kohn-Sham density functional methodologies^[202] using the B3LYP^[203] functional. As basis sets the polarized double- ζ -basis (6-31G(d)),^[204–208] the polarized triple- ζ -basis (6-311G(d,p))^[207,209,210] or the augmented and polarized triple- ζ -basis (6-311G+(d,p))^[209,211] were used. The geometries of the regarded species were fully optimized using ultra-tight convergence criteria of the representative computational method. Ground states were confirmed by using frequency calculations to not exhibit any imaginary frequency. Prediction of excited state properties^[212] and electronic circular dichroism (ECD) analysis^[213] were performed using time-dependent DFT methods with the PBE0 (Implemented in Gaussian as PBE1PBE),^[214] B3LYP, cam-B3LYP^[215] or BHandHLYP functional, as implemented in Gaussian09/16, and convoluted with GaussSum.^[216] Simulation of solvent effects was accomplished using the polarized-continuum model (PCM).^[217] NICS(0) and NICS(1) values were calculated from the optimized geometries by adding a ghost atom in the centroid or 1 Å above/below of the corresponding rings and performing a NMR calculation based on Hartree-Fock methods^[218] using the augmented and polarized double- ζ -basis (6-31+G(d))^[200,204–208,211,219,220] with the gauge-independent atomic orbital (GIAO) method.^[221] Ring-current analysis was accomplished by performing an NMR calculation with

the continuous set of gauge transformations (CSGT) method^[221e,222] on the HF/6-31+G(d) level and using the anisotropy of the current induced density (ACID) program package of the Herges group.^[111,223] For orbital population and composition analysis the Multiwfn program package was used.^[224] The thermochemistry was calculated at 25 °C (298.15 K), if not stated otherwise, and corrected using the Goodvibes program package^[225] applying the Grimme^[226] and the Head-Gordon corrections.^[227]

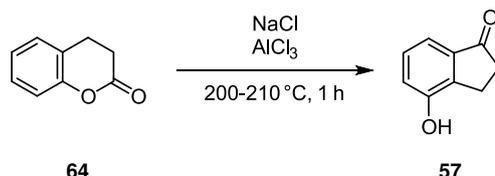
Nomenclature Names and enumeration of the synthesized compounds were generated following IUPAC recommendations and using ChemDraw[®], if possible, or manually.

Software This thesis was written with L^AT_EX 2_ε using T_EX-Maker^[228] as editor and MikT_EX^[229] as T_EX distribution. Chemical formulas were drawn using ChemDraw[®]^[230] by PerkinElmer and graphs were processed with OriginPro^[231] by OriginLab Corp. Processing of IR and MS spectra was accomplished using ACD/Spectrus Processor^[232] by Advanced Chemistry Development, Inc. and OriginPro was used for plotting. NMR spectra were processed and plotted using TopSpin^[233] from Bruker BioSpin GmbH. Kinetic data were processed using OriginPro^[231] and Excel 365.^[234] 3D models and X-ray structures of molecules were analysed and plotted using Mercury,^[235] ORTEP diagrams were created using Olex 2.^[236] Images of canonical MOs were created using Avogadro^[237] and rendered with POV-ray.^[238] 3D animated images were generated with Blender.^[239] Post-processing of images, formulas, schemes and diagrams was performed using Inkscape^[240] or GIMP.^[241]

10 Synthetic Procedures

10.1 Compounds of chapter 5

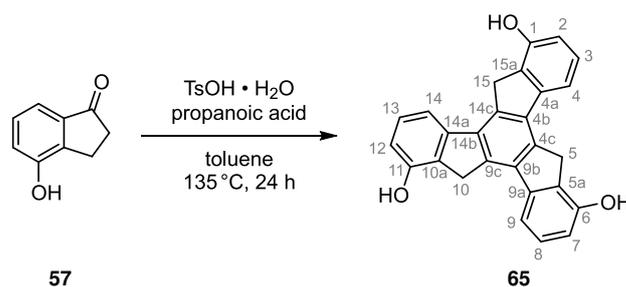
4-Hydroxyindan-1-one (**57**)



According to the literature,^[121] 3,4-dihydrocumarin **64** (25.4 mL, 29.6 g, 200 mmol), aluminium chloride (150 g) and sodium chloride (30 g) were mixed together in a 500 mL round bottom flask equipped with a mechanical stirrer and heated to 200–210 °C. After stirring for one hour, the mixture was cooled down to room temperature and carefully quenched with ice-water (approx. 500 mL) and concentrated hydrochloric acid (150 mL). The resulting precipitate was filtered off and washed with water (200 mL) and ethanol (50 mL). The crude product was recrystallized from approx. 750 mL ethanol to give indanone **57** as an off-white solid in 72 % yield (21.4 g, 145 mmol). The analytical data were in accordance with the literature.^[121]

mp. 243–245 °C (Lit.: 244–246 °C); ¹H NMR (DMSO-*d*₆], 300 MHz) δ (ppm) 9.93 (s, 1H), 7.23 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 1H), 7.10–7.03 (m, 2H), 2.93 (t, ³*J* = 5.7 Hz, 2H), 2.59 (t, ³*J* = 5.7 Hz, 2H).

10,15-Dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]fluorene-1,6,11-triol (**65**)

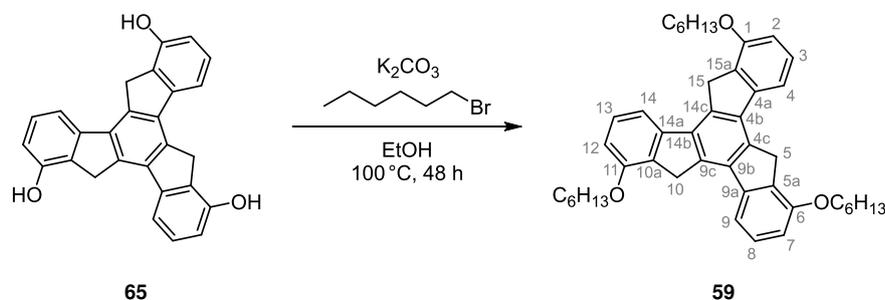


Adapting a reported procedure,^[14] indanone **57** (5.93 g, 40.0 mmol) and *para*-toluenesulfonic acid monohydrate (26.6 g, 140 mmol) were suspended in a mixture of toluene (60 mL) and propanoic acid (20 mL). The suspension was heated at 135 °C for 24 h. After cooling down, water (250 mL) was added, the precipitate filtered off and washed with an aqueous

disodium hydrogenphosphate solution (0.1 M, 60 mL), water (100 mL) and acetone (50 mL). The brownish residue was suspended in methanol (100 mL) at 80 °C and dimethylsulfoxide (100 mL) was slowly added until the solution became clear. After cooling down to room temperature, the mixture was stored overnight in a freezer (−22 °C). The off-white precipitate was filtered off, washed with methanol (3×30 mL) and dried for six hours at a kugelrohr apparatus (200 °C, $3 \cdot 10^{-2}$ mbar). Truxenetriol **65** could be obtained as greyish powder in 51 % yield (2.66 g, 6.80 mmol).

mp. ≥ 400 °C; **¹H NMR** (DMSO[*d*₆], 400 MHz) δ (ppm) 9.67 (s, 3H, OH), 7.50 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, H-4/9/14), 7.36 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 3H, H-3/8/13), 6.87 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 3H, H-2/7/12), 4.18 (s, 6H, H-5/10/15); **¹³C NMR** (DMSO[*d*₆], 100 MHz) δ (ppm) 153.9 (C-1/6/11), 142.7 (C-4a/9a/14a), 137.0 (C-4b/9b/14b), 134.8 (C-4c/9c/14c), 128.6 (C-3/8/13), 128.6 (C-5a/10a/15a), 113.7 (C-2/7/12), 113.3 (C-4/9/14), 33.5 (C-5/10/15); **MS** (HR-ESI[−]) *m/z* calculated for [M-H][−]: 389.1183, found: 389.1185, 421.1084 [M+MeO][−]; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{−1}) 3497 (w), 3450 (w), 3393 (w), 1624 (w), 1583 (w), 1485 (w), 1460 (m), 1391 (w), 1327 (vw), 1300 (w), 1263 (s), 1234 (m), 1198 (w), 1159 (m), 1063 (w), 1034 (s), 945 (s), 860 (vw), 833 (w), 785 (m), 735 (vs), 690 (m), 602 (w); **UV-Vis** (dimethylsulfoxide) λ_{abs} (lg ϵ) 279 nm (4.79), 292 nm (4.64), 302 nm (4.18, sh); **Elem. Anal.** calculated for C₂₇H₁₈O₃ · $\frac{1}{2}$ DMSO: C (78.30 %), H (4.93 %), found: C (77.92 %), H (4.91 %).

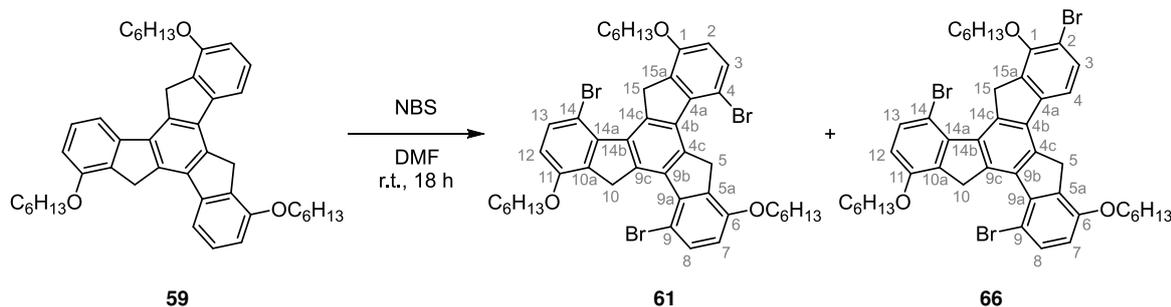
1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]-fluorene (**59**)



Truxene **65** (1.17 g, 3.00 mmol) and potassium carbonate (2.49 g, 18.0 mmol) were suspended in ethanol (90 mL), 1-bromohexane (2.5 mL, 2.97 g, 18.0 mmol) was added and the mixture was refluxed at 100 °C for 48 h. After cooling down, dichloromethane (150 mL), water (100 mL) and 1 M hydrochloric acid (50 mL) were added, the phases separated, the aqueous phase extracted with dichloromethane (2×100 mL), the combined organic phases dried over sodium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was evaporated onto Celite[®] and purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/DCM 3:1) to give **59** as colorless solid in 84 % yield (1.62 g, 2.52 mmol). The analytical data were in accordance with the literature.^[116]

mp. 139 °C (Lit.: 140–141 °C); **¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm) 7.62 (d, ³J = 7.5 Hz, 3H, *H*-4/9/14), 7.44 (t, ³J = 7.8 Hz, 3H, *H*-3/8/13), 6.89 (d, ³J = 8.0 Hz, 3H, *H*-2/7/12), 4.17 (s, 6H, *H*-5/10/15), 4.15 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H, *H*-1^{Hex}), 1.96–1.89 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.62–1.54 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.46–1.39 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/5^{Hex}), 0.97 (t, ³J = 7.1 Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 150 MHz) δ (ppm) 155.9 (*C*-1/6/11), 143.6 (*C*-4a/9a/14a), 137.4 (*C*-4c/9c/14c), 135.7 (*C*-4b/9b/14b), 131.4 (*C*-5a/10a/15a), 128.6 (*C*-3/8/13), 114.9 (*C*-4/9/14), 109.4 (*C*-2/7/12), 68.3 (*C*-1^{Hex}), 33.9 (*C*-5/10/15), 31.9 (*C*-5^{Hex}), 29.6 (*C*-2^{Hex}), 26.1 (*C*-3^{Hex}), 22.8 (*C*-4^{Hex}), 14.2 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 642.4067, found: 642.4067; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2953 (m), 2928 (m), 2855 (m), 1713 (vw), 1705 (vw), 1609 (m), 1583 (m), 1487 (m), 1468 (m), 1406 (vw), 1383 (m), 1327 (vw), 1275 (s), 1256 (s), 1207 (w), 1175 (w), 1124 (vw), 1082 (s), 995 (w), 957 (w), 922 (vw), 908 (vw), 835 (vw), 783 (m), 737 (vs), 692 (w), 665 (vw), 633 (vw); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 277 nm (4.81), 291 nm (4.66), 301 nm (4.13, sh); **Elem. Anal.** calculated for C₄₅H₅₄O₃: C (84.07%), H (8.47%), found: C (83.89%), H (8.49%); **R_f** (SiO₂, PE/DCM 3:1) 0.35.

4,9,14-Tribromo-1,6,11-tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5*H*-diindeno-[1,2-*a*:1',2'-*c*]fluorene (**61**)



Truxene **59** (643 mg, 1.00 mmol) and *N*-bromosuccinimide (561 mg, 3.15 mmol) were dissolved in *N,N*-dimethylformamide (10 mL) and stirred under exclusion of light for 18 h at room temperature. Then methyl *tert*-butyl ether (50 mL) was added, the organic phase washed with water (3×30 mL), dried over sodium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The yellowish residue was evaporated onto Celite[®] and purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/toluene 9:1). The mixed fractions were again separated *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/toluene 9:1) to give tribromotruxene **61** as colorless solid in an overall yield of 32 % (283 mg, 323 μmol). An analytical sample of the *C*₁ isomer **66** was isolated *via* recycling-HPLC (SiO₂, *n*-hexane/DCM 2:1).

61 (C₃ isomer)

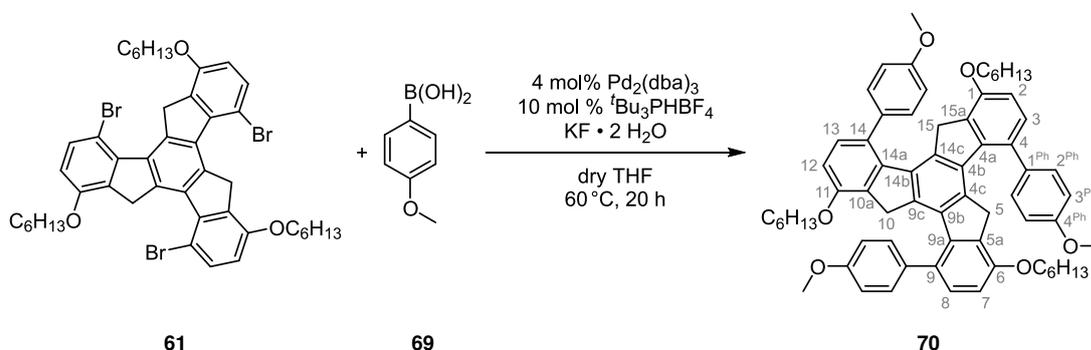
mp. 145–146 °C; **¹H NMR** (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) 7.55 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 3H, *H*-3/8/13), 6.67 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 3H, *H*-2/7/12), 4.67 (s, 6H, *H*-5/10/15), 4.05 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 6H, *H*-1^{Hex}), 1.89–1.82 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.60–1.52 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.43–1.36 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/*H*-5^{Hex}), 0.95 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) 154.4 (*C*-1/6/11), 141.5 (*C*-4a/9a/14a), 138.7 (*C*-4c/9c/14c), 138.3 (*C*-4b/9b/14b), 136.4 (*C*-5a/10a/15a), 134.5 (*C*-3/8/13), 111.1 (*C*-2/7/12), 105.6 (*C*-4/9/14), 68.4 (*C*-1^{Hex}), 41.1 (*C*-5/10/15), 31.8 (*C*-5^{Hex}), 29.5 (*C*-2^{Hex}), 26.0 (*C*-3^{Hex}), 22.9 (*C*-4^{Hex}), 14.3 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 876.1383, found: 876.1383; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2957 (m), 2928 (m), 2855 (m), 1599 (w), 1562 (m), 1460 (s), 1400 (w), 1387 (w), 1358 (m), 1302 (w), 1265 (vs), 1207 (m), 1167 (w), 1121 (m), 1074 (s), 1018 (w), 997 (m), 957 (w), 908 (m), 885 (m), 860 (w), 789 (s), 764 (w), 735 (s), 696 (w), 648 (w), 613 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 285 nm (4.61), 295 nm (4.54), 316 nm (3.93, sh); **Elem. Anal.** calculated for C₄₅H₅₁Br₃O₃ · H₂O: C (60.21 %), H (5.95 %), found: C (60.50 %), H (5.96 %); **R_f** (SiO₂, PE/toluene 9:1) 0.23; **R_t** (SiO₂, *n*-hexane/DCM 2:1) 2.61 min.

66 (C₁ isomer)

mp. 195–197 °C; **¹H NMR** (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) 7.37 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, *H*-13), 7.33 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, *H*-3), 7.29 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, *H*-8), 7.02 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, *H*-4), 6.46 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, *H*-12), 6.36 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, *H*-7), 4.48 (s, 2H, *H*-15), 4.16 (s, 2H, *H*-10), 4.07 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 2H, *H*-1^{Hex}), 3.92 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 2H, *H*-1^{11Hex}), 3.86 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, *H*-1^{6Hex}), 3.40 (s, 2H, *H*-5), 1.88–1.76 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.62–1.48 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.45–1.37 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/*H*-5^{Hex}), 1.00–0.95 (m, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) 154.1 (*C*-6), 154.1 (*C*-11), 152.2 (*C*-1), 142.5 (*C*-4a), 141.4 (*C*-9a), 140.7 (*C*-14a), 137.9 (*C*-9c), 137.7 (*C*-14c), 137.2 (*C*-4c), 136.8 (*C*-4b), 136.4 (*C*-9b), 136.3 (*C*-14b), 136.1 (*C*-5a), 136.1 (*C*-10a), 135.0 (*C*-7), 134.8 (*C*-15a), 134.2 (*C*-13), 131.7 (*C*-3), 118.0 (*C*-4), 114.2 (*C*-2), 110.4 (*C*-8/12), 105.5 (*C*-9), 105.1 (*C*-14), 72.8 (*C*-1^{Hex}), 68.2 (*C*-1^{6Hex}), 68.0 (*C*-1^{11Hex}), 41.9 (*C*-15), 41.0 (*C*-10), 34.0 (*C*-5), 32.1 (*C*-5^{Hex}), 32.0 (*C*-5^{Hex}), 31.9 (*C*-5^{Hex}), 30.7 (*C*-2^{Hex}), 29.6 (*C*-2^{Hex}), 29.4 (*C*-2^{Hex}), 26.3 (*C*-3^{Hex}), 26.1 (*C*-3^{Hex}), 26.0 (*C*-3^{Hex}), 22.9 (*C*-4^{Hex}), 22.8 (*C*-4^{Hex}), 14.4 (*C*-6^{Hex}), 14.3 (*C*-6^{Hex}), 14.2 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 876.1383, found: 876.1383; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2954 (m), 2928 (m), 2869 (m), 2858 (m), 1602 (w), 1563 (s), 1461 (s), 1372 (m), 1358 (m), 1269 (vs), 1221 (m), 1160 (w), 1140 (vw), 1119 (m), 1100 (w), 1069 (s), 1006 (m), 956 (w), 910 (w), 872 (m), 803 (m), 787 (s), 763 (m), 723 (m), 659 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 284 nm (4.78), 297 nm (4.70); **Elem. Anal.** calculated for C₄₅H₅₁Br₃O₃: C (61.45 %), H (5.84 %), found: C (61.21 %), H (6.00 %); **R_t** (SiO₂, *n*-hexane/DCM 2:1) 2.82 min.

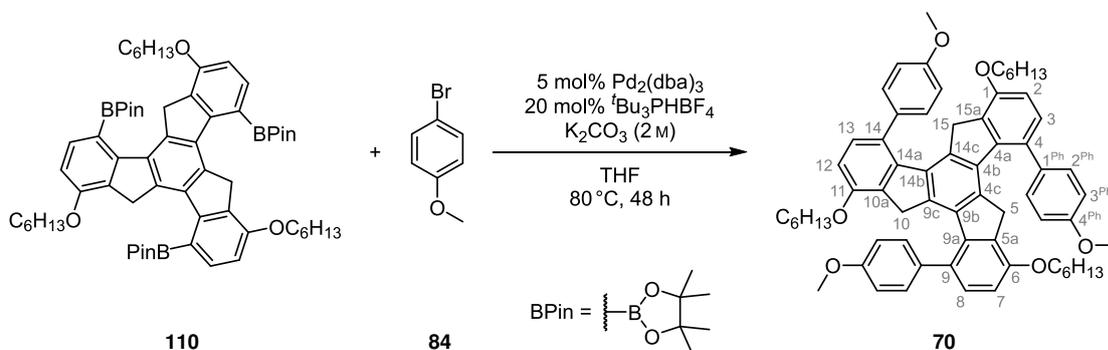
1,6,11-Tris(hexyloxy)-4,9,14-tris(4-methoxyphenyl)-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorene (70)

Method A



A screw-capped vial was charged with 4-methoxyphenyl boronic acid **69** (205 mg, 1.35 mmol), potassium fluoride dihydrate (284 mg, 3.00 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (5.5 mg, 6.00 μmol) and tri(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (4.4 mg, 15.0 μmol) under an argon atmosphere. Then dry, degassed tetrahydrofuran (750 μL) and tribromotruxene **61** (132 mg, 150 μmol) were added. The brownish solution was stirred at 60°C for 20 h. After cooling down, dichloromethane (15 mL) was added, the organic phase washed with water ($3 \times 10 \text{ mL}$), dried over sodium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was further purified *via* flash column chromatography (SiO_2 , PE/DCM 2:1) to obtain **70** in 73% yield as colorless solid (105 mg, 109 μmol).

Method B

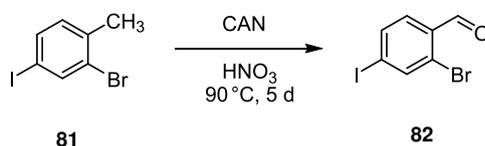


A screw-capped vial was charged with truxene boronic ester **110** (102 mg, 100 μmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.6 mg, 5.0 μmol) and tri(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (5.8 mg, 20.0 μmol) under an argon atmosphere. Then degassed tetrahydrofuran (1.0 mL) and a 2 M potassium carbonate solution in degassed water (500 μL) were added and the mixture stirred for five minutes. 4-Bromoanisole (**84**) (113 μL , 168 mg, 900 μmol) was added and the solution was stirred at 80°C for 48 h. After cooling down, dichloromethane (10 mL) was added, the organic phase washed with water ($3 \times 10 \text{ mL}$), dried over magnesium sulfate and

the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was further purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/DCM 2:1) to obtain **70** in 59% yield as colorless solid (57.0 mg, 59.3 μmol).

mp. 201–203 °C; **¹H NMR** (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) 7.45 (d, ³J = 8.6 Hz, 6H, *H*-2^{Ph}), 7.20 (d, ³J = 8.2 Hz, 3H, *H*-3/8/13), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 6H, *H*-3^{Ph}), 6.77 (d, ³J = 8.3 Hz, 3H, *H*-2/7/12), 3.96 (t, ³J = 6.5 Hz, 6H, *H*-1^{Hex}), 3.85 (s, 9H, OCH₃), 2.89 (s, 6H, *H*-5/10/15), 1.86–1.79 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.55–1.49 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.44–1.40 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/5^{Hex}), 0.96 (t, ³J = 7.0 Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) 158.8 (*C*-4^{Ph}), 154.1 (*C*-1/6/11), 140.6 (*C*-4a/9a/14a), 139.1 (*C*-4c/9c/14c), 139.0 (*C*-4b/9b/14b), 136.9 (*C*-1^{Ph}), 133.9 (*C*-5a/10a/15a), 130.9 (*C*-3/8/13), 130.7 (*C*-2^{Ph}), 130.3 (*C*-4/9/14), 114.2 (*C*-3^{Ph}), 109.0 (*C*-2/7/12), 68.0 (*C*-1^{Hex}), 55.5 (OCH₃), 36.7 (*C*-5/10/15), 31.9 (*C*-5^{Hex}), 29.6 (*C*-2^{Hex}), 25.9 (*C*-3^{Hex}), 22.9 (*C*-4^{Hex}), 14.3 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 960.5323, found: 960.5342; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2928 (w), 2856 (w), 2837 (w), 1601 (m), 1566 (w), 1516 (w), 1487 (s), 1468 (m), 1418 (vw), 1402 (w), 1393 (w), 1360 (w), 1321 (vw), 1267 (s), 1240 (vs), 1169 (m), 1124 (vw), 1092 (m), 1070 (m), 1034 (m), 1005 (w), 961 (w), 903 (vw), 833 (s), 795 (s), 764 (w), 727 (w), 667 (w), 642 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 262 nm (4.99), 291 nm (4.81), 298 nm (4.80); **Elem. Anal.** calculated for C₆₆H₇₂O₆ · $\frac{1}{2}$ H₂O: C (81.70%), H (7.58%), found: C (81.76%), H (7.57%); **R_f** (SiO₂, PE/DCM 3:2) 0.28.

4-Iodo-2-bromobenzaldehyde (**82**)

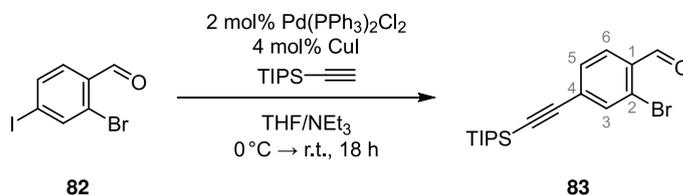


Following a slightly modified procedure,^[124] **81** (5.94 g, 20.0 mmol) was emulgated in 8 M nitric acid (100 mL) and heated to 90 °C. Then ceric ammonium nitrate (43.9 g, 80.0 mmol) was added portionwise over two days followed by further stirring for three days. After cooling down to room temperature, the mixture was extracted with dichloromethane (2×150 mL), the organic phase washed with water (2×100 mL), sat. sodium hydrogencarbonate solution (2×100 mL), again with water (150 mL) and dried over magnesium sulfate. The crude product was evaporated onto Celite[®] and purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/EA 40:1) to obtain benzaldehyde **82** as colorless solid in 63% yield (3.94 g, 12.7 mmol). The analytical data were in accordance with the literature.^[124]

mp. 115–116 °C (Lit.: 79–80 °C); **¹H NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 10.27 (s, 1H), 8.05 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1H), 7.79 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H), 7.59 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H); **R_f** (SiO₂, PE/EA 40:1) 0.23.

Note: An analytical sample was recrystallized from *n*-hexane to remove minor impurities. Therefore the melting point was measured from crystalline material and not from amorphous material, which results in a higher melting point.

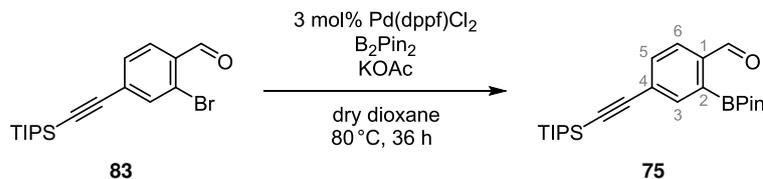
2-Bromo-4-((tri-*iso*-propylsilyl)ethynyl)benzaldehyde (**83**)



Iodobenzaldehyde **82** (1.55 g, 5.00 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (70.2 mg, 100 μmol) and copper(I) iodide (38.1 mg, 200 μmol) were suspended in dry, degassed triethylamine (5.0 mL) and dry, degassed tetrahydrofuran (5.0 mL) and cooled to 0 °C. Then tri-*iso*-propylsilylacetylene (1.1 mL, 912 mg, 5.00 mmol) was added, the mixture stirred for six hours at 0 °C and then allowed to reach room temperature overnight. The volatiles were removed *in vacuo*, the residue evaporated onto Celite® and purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/EA 50:1) to obtain **83** as slightly orange oil in 89% yield (1.63 g, 4.47 mmol).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 10.31 (s, 1H, CHO), 7.84 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, H-6), 7.72 (d, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, H-3), 7.48 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, H-5), 1.13 (bs, 21H, Si(CH(CH₃)₂)₃); **¹³C NMR** (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) 191.1 (CHO), 136.9 (C-3), 132.8 (C-1), 131.4 (C-5), 130.9 (C-4), 129.5 (C-6), 126.7 (C-2), 104.5 (-C≡C-Si), 97.7 (-C≡C-Si), 18.7 (Si(CH(CH₃)₂)₃), 11.3 (Si(CH(CH₃)₂)₃); **MS** (HR-EI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺•: 364.0853, found: 364.0841 ([M]⁺•, 6.6%), 321.0291 ([M-C₃H₇]⁺, 100%), 292.9988 ([M-C₃H₇-C₂H₄]⁺, 32%), 278.9859 ([M-C₃H₇-C₂H₄-CH₃]⁺, 29%), 264.9686 ([M-C₃H₇-C₂H₄-2CH₃]⁺, 66%), 250.9549 ([M-C₃H₇-2C₂H₄-CH₃]⁺, 71%); **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2943 (m), 2891 (w), 2864 (m), 2158 (vw), 1697 (s), 1589 (s), 1531 (w), 1462 (m), 1379 (m), 1277 (vw), 1259 (w), 1213 (m), 1200 (m), 1072 (w), 1038 (m), 1016 (w), 995 (m), 920 (w), 879 (vs), 833 (m), 687 (s), 677 (s), 660 (s), 652 (s); **R_f** (SiO₂, PE/EA 50:1) 0.18.

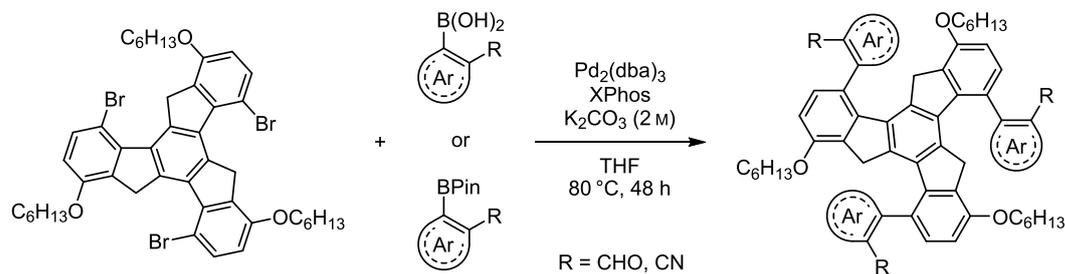
4-((Tri-*iso*-propylsilyl)ethynyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde (**75**)



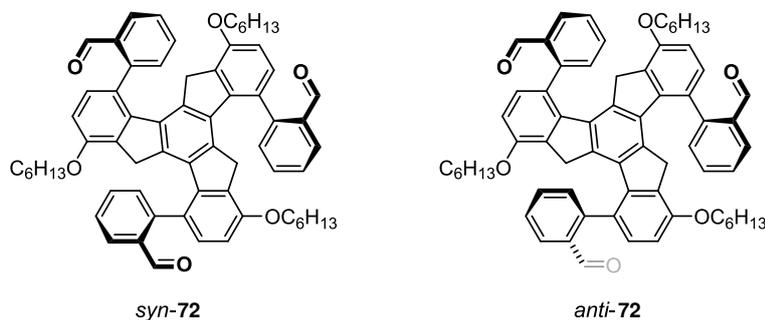
In an oven dried schlenk flask under an argon atmosphere, bromobenzaldehyde **83** (1.83 g, 5.00 mmol), B₂Pin₂ (1.52 g, 6.00 mmol), potassium acetate (1.47 g, 15.0 mmol) and Pd(dppf)Cl₂ (110 mg, 150 μmol) were dissolved in anhydrous 1,4-dioxane (20 mL) and stirred for 36 h at 80 °C. After cooling down to room temperature, water (20 mL) was added, the aqueous phase extracted with dichloromethane (3×15 mL), the combined organic phases dried over magnesium sulfate and the solvent removed *in vacuo*. The crude product was further purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE:EA 20:1) to obtain **75** as colorless oil in 74 % yield (1.53 g, 3.71 mmol).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 10.52 (s, 1H, CHO), 7.91 (s, 1H, H-3), 7.90 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, H-6), 7.63 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, H-5), 1.40 (s, 12H, CH₃^{Pin}), 1.14 (bs, 21H, Si(CH(CH₃)₂)₃); **¹³C NMR** (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) 194.0 (CHO), 140.4 (C-1), 138.8 (C-3), 134.4 (C-5), 128.6 (C-4), 127.7 (C-6), 106.2 (–C≡C–Si), 95.4 (–C≡C–Si), 84.8 (C_q^{Pin}), 25.0 (CH₃^{Pin}), 18.8 (Si(CH(CH₃)₂)₃), 11.4 (Si(CH(CH₃)₂)₃); *The signal of C-2 could not be observed due to the quadrupole relaxation of the adjacent boron atom.* **MS** (HR-EI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺•: 412.2603, found: 412.2599 ([M]⁺•, 0.7%), 397.2388 ([M-CH₃]⁺, 4.0%), 369.2075 ([M-C₃H₇]⁺, 100%), 354.2224 ([M-C₃H₇-CH₃]⁺, 29%), 341.1751 ([M-C₃H₇-CO]⁺, 19%), 327.1628 ([M-C₃H₇-C₃H₆]⁺, 26%); **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2943 (m), 2891 (w), 2866 (m), 2156 (vw), 1693 (s), 1589 (m), 1555 (w), 1483 (w), 1462 (w), 1391 (m), 1371 (m), 1339 (vs), 1319 (s), 1275 (m), 1259 (w), 1213 (m), 1200 (m), 1167 (w), 1142 (s), 1124 (m), 1063 (m), 1016 (w), 997 (w), 964 (m), 910 (s), 883 (m), 852 (s), 810 (m), 785 (m), 737 (m), 677 (s), 665 (vs); **R_f** (SiO₂, PE/EA 20:1) 0.27.

General procedure 1: Suzuki-Miyaura coupling between tribromotruxene (**61**) and 2-substituted phenyl boronic compounds (GP1)

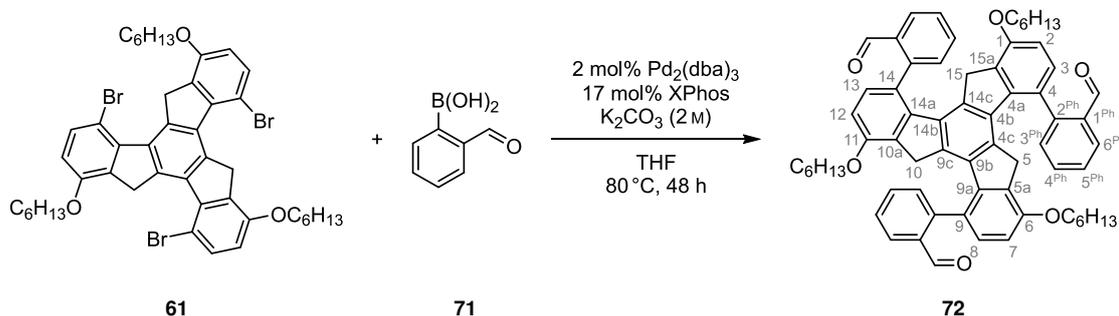


A screw-capped vial was charged with 2-substituted phenyl boronic acid or pinacol ester, Pd₂(dba)₃ and XPhos under an argon atmosphere. Then degassed tetrahydrofuran (1.0 mL per 100 μmol truxene) and a 2 M potassium carbonate solution in degassed water (0.5 mL per 100 μmol truxene) were added and the mixture stirred for five minutes. Tribromotruxene **61** was added and the mixture stirred at 80 °C for 48 h. After cooling down, dichloromethane was added, the organic phase washed three times with water, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified *via* flash column chromatography. To the resulting solid acetonitrile was added, the mixture ultrasonicated, filtered off and washed with acetonitrile to isolate truxene triaryls as colorless powders.



Due to the formation of atropisomers, as shown above exemplaric for **72**, it is not possible to give a detailed assignment for all protons and report integrals for all signals. The integral of the signal which belongs to the 1' or 2' position (CH₂ group) of the hexyl chain, and is part of all isomers, was set to 6.0. With this calibration, the overall sum of the integrals of the aromatic protons, the 5/10/15 position and the aldehyd groups fits to the calculated values. Same applies to the truxene tribenzonitrile.

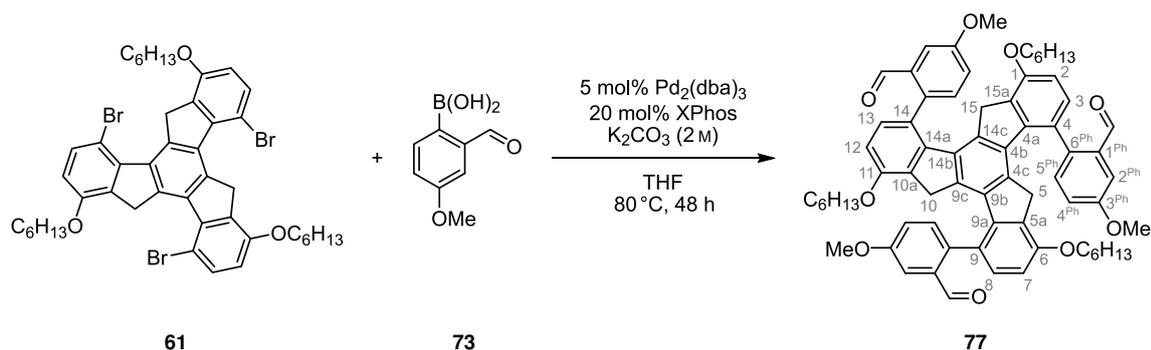
2,2',2''-(1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorene-4,9,14-triyl)tribenzaldehyde (72)



Following **GP1**, 2-formylphenyl boronic acid **71** (170 mg, 1.80 mmol), Pd₂(dba)₃ (5.5 mg, 6.00 μmol), XPhos (24.3 mg, 51.0 μmol) and tribromotruxene **61** (264 mg, 300 μmol) were used to obtain **72** after purification *via* flash column chromatography (SiO₂, toluene) in 53 % yield (150 mg, 158 μmol). (*syn/anti* = 1.0 : 3.6)

mp. 243–245 °C; **¹H NMR** (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) 10.35 (s, *syn*-CHO), 10.20 (s, *anti*-CHO), 10.15 (s, *anti*-CHO), 9.84 (s, *anti*-CHO), 8.22 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, H_{Ph}), 8.17–8.14 (m, H_{Ph}), 8.04 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, H_{Ph}), 7.75 (dt, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H_{Ph}), 7.67 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, H_{Ph}), 7.63–7.42 (m, H_{Ph}), 7.35 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H_{Ph}), 7.15 (d, ³J = 8.3 Hz, H-3/8/13), 7.08 (d, ³J = 5.4 Hz, H-3/8/13), 7.07 (d, ³J = 5.4 Hz, H-3/8/13), 6.80–6.75 (m, H-2/7/12), 4.01–3.90 (m, 6H, H-1^{Hex}), 3.00 (d, ²J = 23.3 Hz, H-5/10/15), 2.94 (d, ²J = 23.4 Hz, H-5/10/15), 2.86 (d, ²J = 23.3 Hz, H-5/10/15), 2.82 (d, ²J = 23.3 Hz, H-5/10/15), 2.64 (d, ²J = 22.9 Hz, H-5/10/15), 2.60 (d, ²J = 23.3 Hz, H-5/10/15), 2.53 (d, ²J = 23.3 Hz, H-5/10/15), 2.49 (d, ²J = 23.3 Hz, H-5/10/15), 1.85–1.82 (m, 6H, H-2^{Hex}), 1.53–1.44 (m, 18H, H-3^{Hex}/4^{Hex}/5^{Hex}), 0.99 (t, ³J = 6.9 Hz, 9H, H-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) 192.9–192.5 (CHO), 154.9–154.8 (C-1/6/11), 148.2–147.9 (C_q), 141.7 (C_q), 141.2 (C_q), 141.2 (C_q), 140.9 (C_q), 138.9–138.7 (C_q), 135.0–134.6 (C_q), 134.3 (C_{Ph-H}), 133.6–133.4 (C_{Ph-H}, C-3/8/13), 133.3–133.1 (C_{Ph-H}, C-3/8/13), 132.9–132.8 (C_{Ph-H}), 132.5–132.4 (C_{Ph-H}, C-3/8/13), 128.3–127.8 (C_{Ph-H}), 127.2 (C_{Ph-H}), 124.8 (C_q), 108.8–108.6 (C-2/7/12), 68.1 (C-1^{Hex}), 36.5 (*syn*-C-5/10/15) 36.3 (*anti*-C-5/10/15), 36.3 (*anti*-C-5/10/15), 36.1 (*anti*-C-5/10/15), 31.9 (C-4^{Hex}), 29.6 (C-2^{Hex}), 26.0 (C-3^{Hex}), 22.9 (C-5^{Hex}), 14.3 (C-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 954.4854, found: 954.4861; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2951 (w), 2928 (w), 2866 (w), 2857 (w), 2746 (w), 1691 (s), 1655 (w), 1597 (s), 1571 (w), 1501 (m), 1468 (m), 1448 (w), 1408 (w), 1390 (w), 1360 (w), 1269 (vs), 1250 (m), 1232 (w), 1196 (m), 1166 (w), 1084 (m), 1064 (m), 996 (m), 957 (w), 901 (w), 825 (m), 803 (m), 770 (vs), 739 (m), 713 (w), 703 (w), 648 (m), 603 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 270 nm (4.74, sh), 347 nm (3.85), 363 nm (3.67), 379 nm (3.33); **Elem. Anal.** calculated for C₆₆H₆₆O₆ · $\frac{1}{2}$ H₂O: C (82.21 %), H (7.00 %), found: C (82.27 %), H (6.97 %); **R_f** (SiO₂, toluene) 0.12.

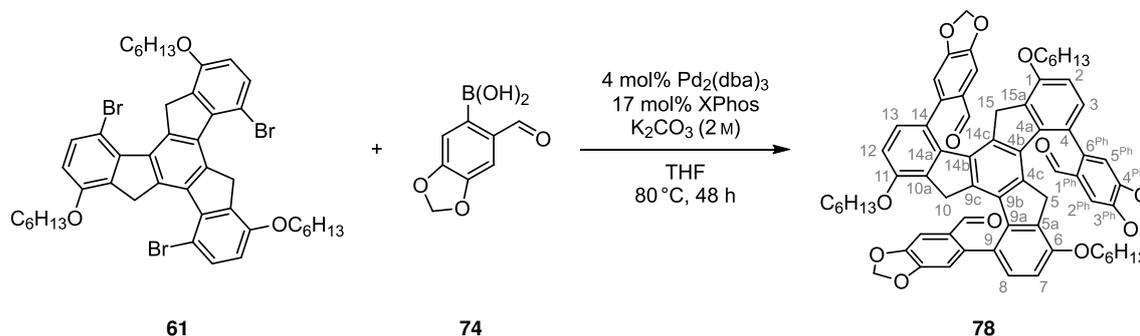
6,6',6''-(1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorene-4,9,14-triyl)tris(3-methoxybenzaldehyde) (77)



Following **GP1**, 2-formyl-4-methoxyphenyl boronic acid **73** (337 mg, 1.88 mmol), Pd₂(dba)₃ (11.5 mg, 12.5 μmol), XPhos (23.8 mg, 50.0 μmol) and tribromotruxene **61** (220 mg, 250 μmol) were used to obtain **77** after purification *via* flash column chromatography (SiO₂, toluene) in 79% yield (207 mg, 198 μmol). (*syn/anti* = 1.0 : 4.9)

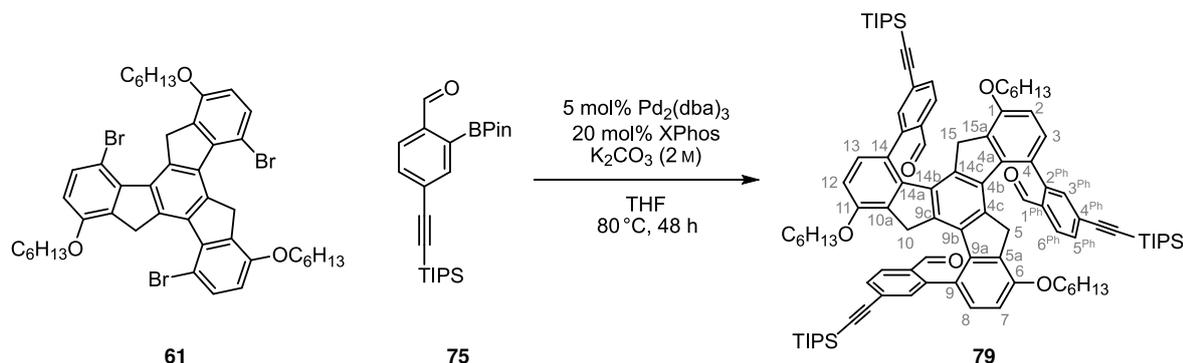
mp. 238–240 °C; **¹H NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 10.26 (s, *syn*-CHO), 10.12 (s, *anti*-CHO), 10.06 (s, *anti*-CHO), 9.86 (s, *anti*-CHO), 7.70 (d, ⁴J = 2.8 Hz, *H*-5^{Ph}), 7.64–7.62 (m, *H*_{Ph}), 7.57–7.53 (m, *H*_{Ph}), 7.43 (d, ³J = 8.4 Hz, *H*_{Ph}), 7.38 (d, ³J = 8.5 Hz, *H*_{Ph}), 7.31 (d, ³J = 8.4 Hz, *H*_{Ph}), 7.30 (d, ³J = 8.4 Hz, *H*_{Ph}), 7.19–7.14 (m, *H*_{Ph}), 7.12–7.04 (m, *H*-3/8/13), 6.79 (d, ³J = 8.8 Hz, *H*-2/7/12), 6.77 (d, ³J = 8.3 Hz, *H*-2/7/12), 3.99–3.95 (m, 15H, *H*-1' and OCH₃), 3.04–2.59 (m, 6H, *H*-5/10/15), 1.91–1.81 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.53–1.40 (m, 18H, *H*-3'/4^{Hex}/5^{Hex}), 0.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) 192.8–192.3 (CHO), 159.4–159.3 (*C*-4^{Ph}), 154.8 (*C*-1/6/11), 141.9 (*C*_q, Ph), 141.6–141.5 (*C*_q, Ph), 141.2–140.9 (*C*_q, Ph), 138.9–138.6 (*C*_q, Ph), 135.5–135.3 (*C*_q), 133.9–132.7 (*C*^{Ar}-H), 124.6–124.5 (*C*_q), 122.5 (*C*_{Ph}-H), 121.5–121.5 (*C*_{Ph}-H), 120.9 (*C*^{Ar}-H), 110.9–108.8 (*C*-5^{Ph}), 108.7 (*C*-2/7/12), 68.1 (*C*-1^{Hex}), 55.8–55.8 (OCH₃), 36.6–36.2 (*C*-5/10/15), 31.8 (*C*-4^{Hex}), 29.4–29.3 (*C*-2^{Hex}), 25.9 (*C*-3^{Hex}), 22.8 (*C*-5^{Hex}), 14.3 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 1044.5171, found: 1044.5141; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2951 (w), 2928 (w), 2855 (w), 1690 (m), 1601 (m), 1566 (w), 1481 (m), 1470 (m), 1423 (w), 1389 (w), 1360 (w), 1321 (w), 1269 (vs), 1223 (m), 1190 (w), 1159 (m), 1086 (w), 1065 (m), 1034 (w), 1001 (w), 941 (w), 887 (vw), 868 (w), 835 (w), 806 (m), 764 (w), 729 (w), 675 (vw), 646 (w), 633 (w), 615 (vw); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 282 nm (4.48), 335 nm (3.96), 349 nm (3.86), 365 nm (3.71), 382 nm (3.44); **Elem. Anal.** calculated for C₆₉H₇₂O₉: C (79.28%), H (6.94%), found: C (79.11%), H (6.97%); **R_f** (SiO₂, toluene) 0.10.

6,6',6''-(1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorene-4,9,14-triyl)tris(benzo[d][1,3]dioxole-5-aldehyde) (78)



Following **GP1**, 2-formyl-4,5-methylenedioxyphenyl boronic acid **74** (582 mg, 3.00 mmol), Pd₂(dba)₃ (18.3 mg, 20.0 μmol), XPhos (38.1 mg, 80.0 μmol) and tribromotruxene **61** (352 mg, 400 μmol) were used to obtain **78** after purification *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/DCM 1:2) in 67% yield (218 mg, 200 μmol). (*syn/anti* = 1.0 : 2.1) **mp.** 191–193 °C; **¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm) 10.16 (s, *syn*-CHO), 10.05 (s, *anti*-CHO), 9.97 (s, *anti*-CHO), 9.63 (s, *anti*-CHO), 7.65 (s, *syn*-H_{Ph}), 7.60 (s, *anti*-H_{Ph}), 7.59 (s, *anti*-H_{Ph}), 7.46 (s, *anti*-H_{Ph}), 7.15 (d, ³J = 8.2 Hz, *anti*-H-3/8/13, H_{Ph}), 7.08–7.06 (m, H-3/8/13), 6.87 (s, *anti*-H_{Ph}), 6.81–6.76 (m, H-2/7/12, H_{Ph}), 6.20–6.04 (m, 6H, O–CH₂–O), 4.08–3.94 (m, 6H, H-1^{Hex}), 3.21 (d, ²J = 23.8 Hz, *syn*-H-5/10/15), 3.19 (d, ²J = 23.1 Hz, *anti*-H-5/10/15), 3.13 (d, ²J = 23.0 Hz, *anti*-H-5/10/15), 3.10 (d, ²J = 22.6 Hz, *anti*-H-5/10/15), 2.93 (d, ²J = 23.1 Hz, *anti*-H-5/10/15), 2.87 (d, ²J = 23.6 Hz, *anti*-H-5/10/15), 2.84 (d, ²J = 23.0 Hz, *anti*-H-5/10/15), 2.81 (d, ²J = 23.0 Hz, *syn*-H-5/10/15), 1.89–1.80 (m, 6H, H-2^{Hex}), 1.52–1.39 (m, 18H, H-3^{Hex}/4^{Hex}/5^{Hex}), 0.99–0.93 (m, 9H, H-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 150 MHz) δ (ppm) 191.2 (*anti*-CHO), 190.9 (*anti*-CHO), 190.8 (*syn*-CHO), 155.0–154.8 (C-1/6/11), 152.7 (C-3^{Hex}/4^{Ph}), 151.9–151.9 (C-3^{Hex}/4^{Ph}), 151.6 (C-3^{Hex}/4^{Ph}), 148.1–148.0 (C-3^{Hex}/4^{Ph}), 145.6–145.3 (C_q), 141.8 (C_q), 141.2–141.2 (C_q), 141.0 (C_q), 138.9–138.6 (C_q), 133.8–133.2 (C-3/8/13), 132.6–132.5 (C-3/8/13), 130.3–130.2 (C_q), 130.1 (C_q), 124.5–124.4 (C_q), 112.3–112.2 (C-2/7/12, C-H_{Ph}), 111.8 (C-3/8/13), 108.8–108.4 (C-2/7/12, C-H_{Ph}), 107.0 (*syn*-C-H_{Ph}), 106.7 (*anti*-C-H_{Ph}), 106.0 (*anti*-C-H_{Ph}), 102.2–102.1 (O–CH₂–O), 68.3–68.2 (C-1^{Hex}), 36.3–36.1 (C-5/10/15), 31.8–31.8 (C-5^{Hex}), 29.4–29.2 (C-2^{Hex}), 26.0–25.9 (C-3^{Hex}), 22.9–22.8 (C-4^{Hex}), 14.3–14.3 (C-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 1086.4549, found: 1086.4554; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2928 (w), 2868 (w), 1678 (s), 1609 (m), 1601 (m), 1568 (w), 1501 (m), 1429 (w), 1408 (m), 1358 (m), 1312 (vw), 1234 (vs), 1186 (w), 1165 (w), 1105 (w), 1074 (m), 1038 (s), 1001 (w), 935 (m), 905 (w), 879 (m), 837 (vw), 806 (m), 791 (m), 768 (w), 746 (vw), 725 (w), 689 (vw), 642 (w), 627 (w), 606 (vw); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 273 nm (4.73), 302 nm (4.55), 331 nm (4.27), 356 nm (3.82), 273 nm (3.45); **Elem. Anal.** calculated for C₆₉H₆₆O₁₂: C (76.22%), H (6.12%), found: C (76.07%), H (6.32%); **R_f** (SiO₂, PE/DCM 1:2) 0.12.

2,2',2''-(1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorene-4,9,14-triyl)tris(4-((tri-*iso*-propylsilyl)ethynyl)benzaldehyde) (79**)**

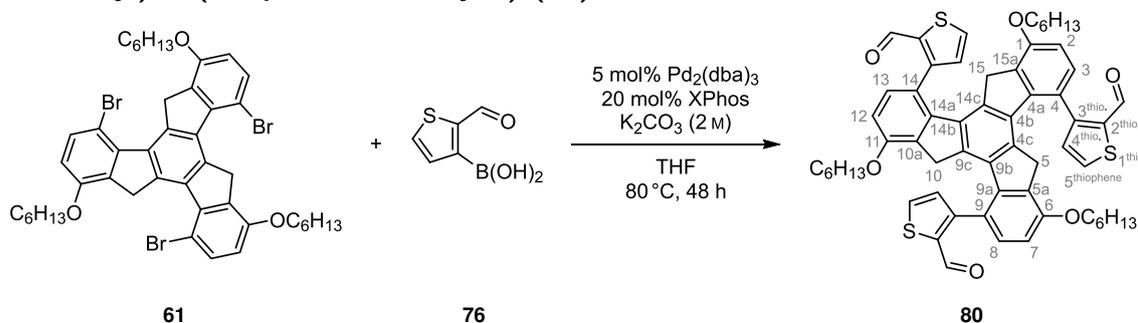


Following slightly modified **GP1**, phenyl boronic acid pinacol ester **75** (1.86 g, 4.50 mmol), Pd₂(dba)₃ (27.5 mg, 30.0 μmol), XPhos (57.2 mg, 120 μmol) and tribromotruxene **61** (528 mg, 600 μmol) were used. After purification *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/DCM 2:1) the crude product was dissolved in *n*-pentane (10 mL), methanol (5.0 mL) was added, the mixture shaken several times, then the *n*-pentane was removed *in vacuo*, the precipitate filtered off and dried to obtain **79** in 61% yield as off-white powder (548 mg, 367 μmol). (*syn/anti* = 1.0 : 1.3)

mp. 129–131 °C; **¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm) 10.30 (s, *syn*-CHO), 10.15 (s, *anti*-CHO), 10.07 (s, *anti*-CHO), 9.87 (s, *anti*-CHO), 8.15 (d, ³*J* = 8.2 Hz, *syn*-H6'-Ph), 8.10 (d, ³*J* = 8.5 Hz, *anti*-H6'-Ph), 8.08 (d, ³*J* = 8.0 Hz, *anti*-H6'-Ph), 8.00 (d, ³*J* = 8.1 Hz, *anti*-H6'-Ph), 7.68–7.59 (m, H_{Ph}), 7.46 (s, H_{Ph}), 7.43 (s, H_{Ph}), 7.12 (d, ³*J* = 8.3 Hz, *anti*-H-3/8/13), 7.05–7.03 (m, H-3/8/13), 6.80–6.76 (m, H-2/7/12), 4.04–3.93 (m, 6H, H-1^{Hex}), 3.08 (d, ²*J* = 22.8 Hz, *syn*-H-5/10/15), 3.06 (d, ²*J* = 22.9 Hz, *anti*-H-5/10/15), 3.00 (d, ²*J* = 23.0 Hz, *anti*-H-5/10/15), 2.96 (d, ²*J* = 23.0 Hz, *anti*-H-5/10/15), 2.86 (d, ²*J* = 23.1 Hz, *anti*-H-5/10/15), 2.83 (d, ²*J* = 23.1 Hz, *anti*-H-5/10/15), 2.77 (d, ²*J* = 22.9 Hz, *anti*-H-5/10/15), 2.64 (d, ²*J* = 23.0 Hz, *syn*-H-5/10/15), 1.89–1.85 (m, 6H, H-2^{Hex}), 1.47–1.46 (m, 18H, H-3^{Hex}/4^{Hex}/5^{Hex}), 1.15–1.06 (m, 63H, Si(CH(CH₃)₂)₃), 1.00–0.97 (m, 9H, H-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 150 MHz) δ (ppm) 191.9 (*anti*-CHO) 191.9 (*anti*-CHO) 191.8 (*anti*-CHO) 191.7 (*syn*-CHO) 155.1–154.9 (C-1/6/11), 148.3–148.3 (C_q), 148.0 (C_q), 141.2–140.6 (C_q), 138.9–138.4 (C_q), 135.9–135.7 (C_{Ph}), 134.7–132.5 (C_{Ph} ∧ C_q), 131.8–131.6 (C_{Ph}), 128.9–126.8 (C-6^{Ph}), 124.0–123.8 (C_q), 108.7–108.4 (C-2/7/12), 106.3–106.0 (–C≡C–Si), 95.9–95.9 (–C≡C–Si), 68.2–68.1 (C-1^{Hex}), 37.1–36.6 (C-5/10/15), 31.9–31.9 (C-5^{Hex}), 29.6–29.3 (C-2^{Hex}), 26.1–26.0 (C-3^{Hex}), 23.0–22.9 (C-4^{Hex}), 18.8 (Si(CH(CH₃)₂)₃), 14.3–14.3 (C-6^{Hex}), 11.4–11.4 (Si(CH(CH₃)₂)₃); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M+Na]⁺: 1517.8754, found: 1517.8752; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2939 (m), 2864 (m), 2151 (vw), 1693 (s), 1595 (m), 1570 (w), 1497 (w), 1466 (m), 1387 (w), 1364 (w), 1271 (s), 1196 (w), 1167 (w), 1121 (vw), 1084 (m), 997 (m), 966 (w), 899 (w), 883 (m), 856 (m), 835 (m),

808 (m), 743 (w), 702 (w), 665 (vs); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 288 nm (5.06), 300 nm (5.00, sh); **R_f** (SiO₂, PE/DCM 2:1) 0.11.

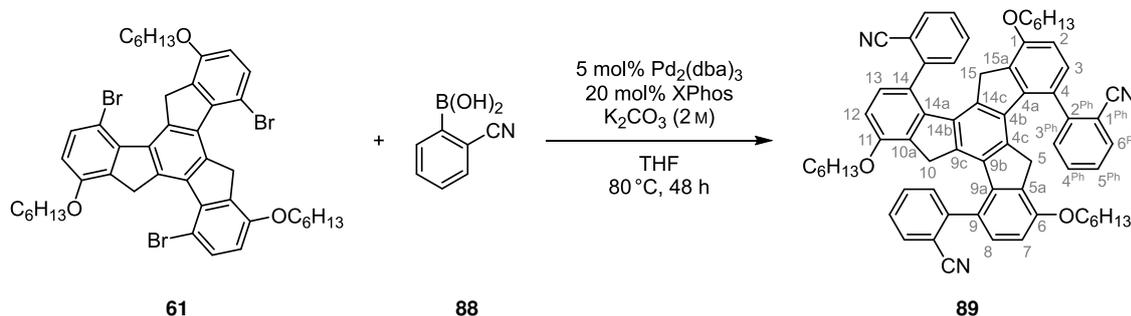
3,3',3''-(1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorene-4,9,14-triyl)tris(thiophene-2-aldehyde) (80)



Following **GP1**, 2-formylthiophene-3-boronic acid **76** (351 mg, 2.25 mmol), Pd₂(dba)₃ (13.7 mg, 15.0 μ mol), XPhos (28.6 mg, 60.0 μ mol) and tribromotruxene **61** (264 mg, 300 μ mol) were used to obtain **80** after purification *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/DCM 1:3) in 74 % yield (215 mg, 221 μ mol). (*syn/anti* = 1.0 : 5.1)

mp. 240–242 °C (decomp.); **¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm) 10.04 (s, *syn*-CHO), 9.90 (s, *anti*-CHO), 9.88 (s, *anti*-CHO), 9.66 (s, *anti*-CHO), 7.83 (dd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, *H*-5^{thiophene}), 7.74–7.72 (m, *H*-5^{thiophene}), 7.67 (dd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, *H*-5^{thiophene}), 7.40 (d, ³J = 4.9 Hz, *H*-4^{thiophene}), 7.27 (d, ³J = 4.9 Hz, *H*-3/8/13, *H*-4^{thiophene}), 7.25–7.23 (m, *H*-3/8/13, *H*-4^{thiophene}), 7.17 (d, ³J = 4.9 Hz, *H*-4^{thiophene}), 6.84–6.82 (m, *H*-2/7/12), 4.06–3.99 (m, 6H, *H*-1^{Hex}), 3.32 (d, ²J = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 3.12 (d, ²J = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 3.11 (d, ²J = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 3.09 (d, ²J = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 2.96 (d, ²J = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 2.93 (d, ²J = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 2.90 (d, ²J = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 2.86 (d, ²J = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 1.91–1.85 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.55–1.51 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.47–1.42 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/5^{Hex}), 0.98–0.96 (m, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 150 MHz) δ (ppm) 184.6–184.2 (CHO), 155.5–155.3 (*C*-1/6/11), 153.6–153.4 (*C_q*), 141.6–141.3 (*C_q*), 139.6–139.4 (*C*-2^{thiophene}), 139.0–138.8 (*C_q*), 138.7 (*C_q*), 134.4 (*C*-5^{thiophene}), 133.7–133.6 (*C^{Ar}*-H), 133.3–133.1 (*C*-5^{thiophene}), 132.8 (*C^{Ar}*-H), 132.6 (*C*-4^{thiophene}), 132.0 (*C^{Ar}*-H), 120.9–120.8 (*C_q*), 108.9 (*C*-2/7/12), 68.2–68.1 (*C*-1^{Hex}), 35.4–35.2 (*C*-5/10/15), 31.9–31.8 (*C*-5^{Hex}), 29.6–29.5 (*C*-2^{Hex}), 26.1 (*C*-3^{Hex}), 22.9 (*C*-4^{Hex}), 14.3 (*C*-6^{Hex}) **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M+Na]⁺: 995.3444, found: 995.3439; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3069 (vw), 2953 (w), 2932 (w), 2866 (w), 1655 (vs), 1599 (m), 1570 (w), 1529 (vw), 1489 (m), 1468 (w), 1418 (m), 1387 (w), 1360 (m), 1271 (vs), 1211 (m), 1169 (w), 1076 (m), 1011 (w), 988 (w), 864 (w), 808 (w), 770 (m), 748 (w), 698 (m), 663 (m), 615 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 278 nm (4.73), 344 nm (4.13), 359 nm (3.99), 375 nm (3.74); **Elem. Anal.** calculated for C₆₀H₆₀O₆S₃ · $\frac{1}{3}$ H₂O: C (73.59 %), H (6.24 %), found: C (73.50 %), H (6.24 %); **R_f** (SiO₂, PE/DCM 1:3) 0.17.

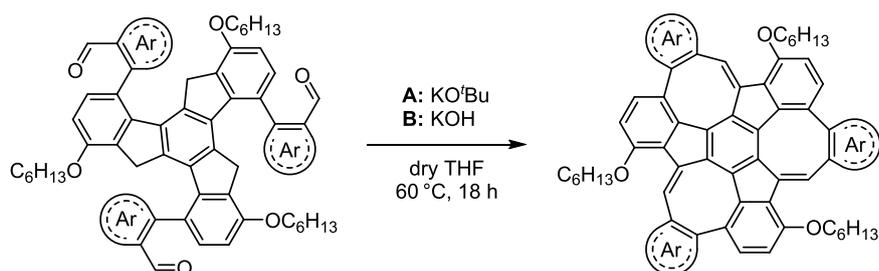
2,2',2''-(1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluorene-4,9,14-triyl)tribenzonitrile (89)



Following **GP1**, 2-cyanophenyl boronic acid **88** (551 mg, 3.75 mmol), Pd₂(dba)₃ (22.9 mg, 25.0 μmol), XPhos (47.7 mg, 100 μmol) and tribromotruxene **61** (440 mg, 500 μmol) were used to obtain **89** after purification *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/DCM 1:1) in 75 % yield (365 mg, 376 μmol). (*syn/anti*-ratio could not be determined)

mp. 244–246 °C; **¹H NMR** (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) 7.95–7.87 (m, *H*_{Ph}), 7.89 (dt, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, *H*_{Ph}), 7.80–7.74 (m, *H*_{Ph}), 7.71 (d, ³*J* = 7.6 Hz, *H*_{Ph}), 7.56–7.43 (m, *H*_{Ph}), 7.36–7.27 (m, *H*-8/13, *H*_{Ph}), 7.15 (d, ³*J* = 8.3 Hz, *H*-3/8/13), 6.86–6.79 (m, *H*-2/7/12), 4.06–3.93 (m, 6H, *H*-1^{Hex}), 3.19 (d, ²*J* = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 3.07 (d, ²*J* = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 3.04 (d, ²*J* = 22.9 Hz, *H*-5/10/15), 2.98 (d, ²*J* = 22.9 Hz, *H*-5/10/15), 2.46 (d, ²*J* = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 2.44 (d, ²*J* = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 2.32 (d, ²*J* = 23.0 Hz, *H*-5/10/15), 1.87–1.78 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.61–1.41 (m, 18H, *H*-3^{Hex}/4^{Hex}/5^{Hex}), 1.00–0.96 (m, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) 155.2–155.1 (*C*-1/6/11), 148.6–147.9 (*C*_q), 141.0–140.6 (*C*_q), 139.1–138.3 (*C*_q), 134.0–133.0 (*C*_{Ph-H}), 132.7–132.1 (*C*_{Ph-H}), 131.7–131.4 (*C*-3/8/13), 127.8–127.5 (*C*_{Ph-H}), 125.9–125.7 (*C*_q), 118.7–118.3 (CN), 114.4 (*C*_q), 113.1 (*C*_q), 112.9 (*C*_q), 109.1 (*C*-2/7/12), 108.8 (*C*-2/7/12), 67.9–67.9 (*C*-1^{Hex}), 36.0–35.9 (*C*-5/10/15), 31.9–31.9 (*C*-5^{Hex}), 29.7 (*C*-2^{Hex}), 26.0 (*C*-3^{Hex}), 22.9–22.9 (*C*-4^{Hex}), 14.3–14.3 (*C*-1^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 954.4864, found: 954.4861; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2932 (w), 2864 (w), 2226 (vw), 1601 (m), 1572 (w), 1504 (w), 1470 (m), 1443 (w), 1412 (vw), 1391 (vw), 1364 (w), 1271 (vs), 1192 (vw), 1167 (w), 1088 (m), 1065 (m), 1001 (w), 959 (vw), 918 (vw), 901 (vw), 808 (m), 764 (s), 723 (w), 681 (vw), 642 (vw), 604 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ε) 266 nm (4.88), 285 nm (4.75), 301 nm (4.72); **Elem. Anal.** calculated for C₆₆H₆₃N₃O₃: C (83.78 %), H (6.71 %), N (4.44 %), found: C (83.71 %), H (6.69 %), N (4.34 %); **R_f** (SiO₂, PE/DCM 1:1) 0.13.

General procedure 2: Formation of monkey saddle PAHs (GP2)

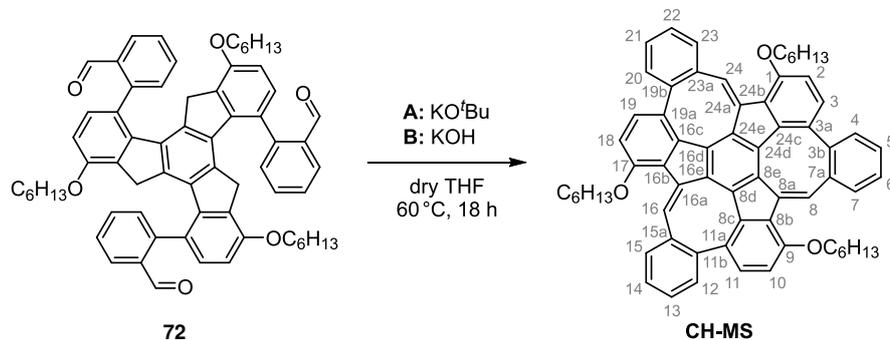


Method A In an oven-dried schlenk flask, truxene trialdehyde (1 eq) was dissolved in anhydrous tetrahydrofuran (10 mL per 100 μ mol trialdehyde). A solution of potassium *tert*-butoxide (9 eq) in anhydrous tetrahydrofuran (5.0 mL per 100 μ mol trialdehyde) was added slowly and the dark red mixture stirred overnight at 60 °C.

Method B In an oven-dried schlenk flask, truxene trialdehyde (1 eq) and powdered potassium hydroxide (9 eq) were dissolved in anhydrous tetrahydrofuran (15 mL per 100 μ mol trialdehyde) and the dark red mixture stirred overnight at 60 °C.

Workup After stirring at 60 °C overnight, 6 M hydrochloric acid (1.0 mL per 100 μ mol trialdehyde) was added. Upon addition a color change occurred and the mixture was stirred for 15 min at 60 °C. After cooling down to room temperature, dichloromethane was added, the organic phase washed with water two times, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product purified *via* flash column chromatography. The resulting yellow solid was dissolved in a minimum amount of dichloromethane, twice the volume methanol added and the dichloromethane removed *in vacuo*. The precipitate was filtered off and washed with additional methanol to obtain the monkey saddle PAHs as bright yellow or orange powders.

1,9,17-Tris(hexyloxy)-16a,24a-dihydro-8aH-bis(benzo[4,5]cycloocta[1,2,3-cd]-indeno)[2,2a,3,4-sab:2',2a',3',4'-cde]benzo[5,6]cycloocta[1,2,3,4-def]-fluorene (CH-MS)

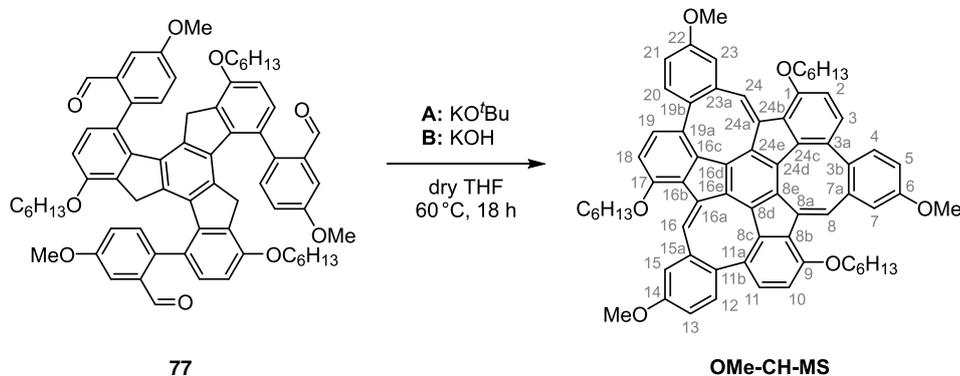


Following **GP2A**, truxene trialdehyde **72** (95.5 mg, 100 μ mol) and potassium *tert*-butoxide (101 mg, 900 μ mol) were used to obtain **CH-MS** after purification *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/DCM 5:1) as yellow powder in 57 % yield (51.0 mg, 56.6 μ mol).

Following **GP2B**, truxene trialdehyde **72** (95.5 mg, 100 μ mol) and potassium hydroxide (50.5 mg, 900 μ mol) were used to obtain **CH-MS** after purification *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/DCM 5:1) as yellow powder in 68 % yield (61.0 mg, 67.7 μ mol).

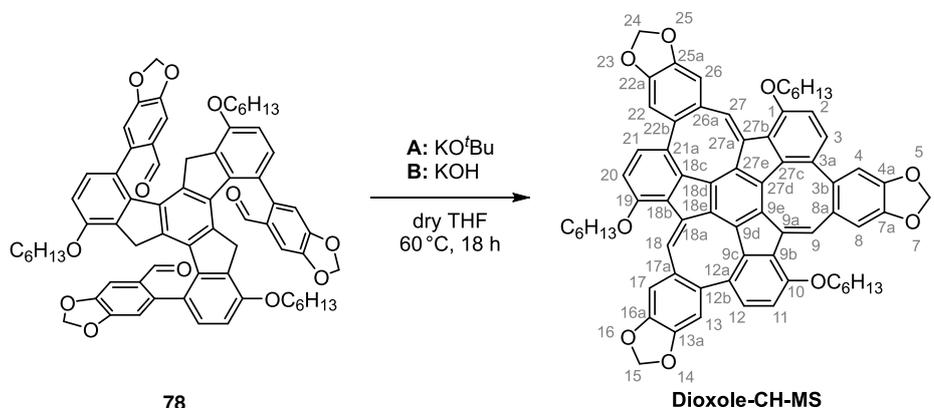
mp. 157–159 °C (decomp.); **¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm) 8.35 (s, 3H, *H*-8/16/24), 7.24–7.21 (m, 6H, *H*-5/6/13/14/21/22), 7.07 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 3H, *H*-3/11/19), 7.03–7.02 (m, 3H, *H*-7/15/23), 6.97 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 3H, *H*-2/10/18), 6.83–6.81 (m, 3H, *H*-4/12/20), 4.19 (dt, ²*J* = 8.6 Hz, ³*J* = 7.0 Hz, 3H, *H*-1^{Hex}), 4.14 (dt, ²*J* = 8.9 Hz, ³*J* = 6.3 Hz, 3H, *H*-1^{Hex}), 1.95–1.83 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.60–1.49 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.39–1.30 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/5^{Hex}), 0.89 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 150 MHz) δ (ppm) 154.0 (*C*-1/9/17), 142.6 (*C*_q), 142.3 (*C*_q), 142.0 (*C*_q), 140.6 (*C*_q), 138.2 (*C*_q), 134.7 (*C*_q), 134.6 (*C*-4/12/20), 133.0 (*C*_q), 132.5 (*C*_q), 132.4 (*C*-8/16/24), 132.3 (*C*-3/11/19), 131.0 (*C*-7/15/23), 128.1 (*C*-6/14/22), 127.1 (*C*-5/13/21), 112.5 (*C*-2/10/18), 68.7 (*C*-1^{Hex}), 31.7 (*C*-5^{Hex}), 29.5 (*C*-2^{Hex}), 26.2 (*C*-3^{Hex}), 22.8 (*C*-4^{Hex}), 14.2 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 900.4537, found: 900.4537; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3053 (vw), 3027 (vw), 3021 (vw), 2951 (w), 2927 (w), 2867 (w), 2856 (w), 1621 (vw), 1587 (m), 1578 (m), 1504 (w), 1484 (m), 1467 (m), 1433 (w), 1370 (w), 1337 (m), 1303 (w), 1273 (s), 1259 (s), 1225 (m), 1177 (vw), 1160 (vw), 1119 (w), 1093 (m), 1067 (m), 1047 (w), 1002 (m), 949 (vw), 919 (w), 892 (m), 868 (w), 847 (w), 806 (m), 784 (m), 754 (vs), 736 (m), 726 (m), 695 (vw), 674 (vw), 657 (vw), 643 (vw), 634 (vw), 609 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 280 nm (5.06), 318 nm (4.54, sh), 403 nm (4.42); **emission** (dichloromethane, 298 K) λ_{em} (λ_{ex}) 537 nm (403 nm); **Elem. Anal.** calculated for C₆₆H₆₀O₃: C (87.96 %), H (6.71 %), found: C (87.95 %), H (6.90 %); **R_f** (SiO₂, PE/DCM 5:1) 0.27; **Enantiomers** Chiralpak[®] IETM column, *n*-heptane/MTBE 80:20 (V/V), *R_t*: 7.0 min (*R_a*, *R_a*, *R_a*), 11.3 min (*S_a*, *S_a*, *S_a*).

1,9,17-Tris(hexyloxy)-6,14,22-trimethoxy-16a,24a-dihydro-8aH-bis(benzo[4,5]cycloocta[1,2,3-*cd*]indeno)[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]benzo[5,6]cycloocta[1,2,3,4-*def*]-fluorene (OMe-CH-MS)



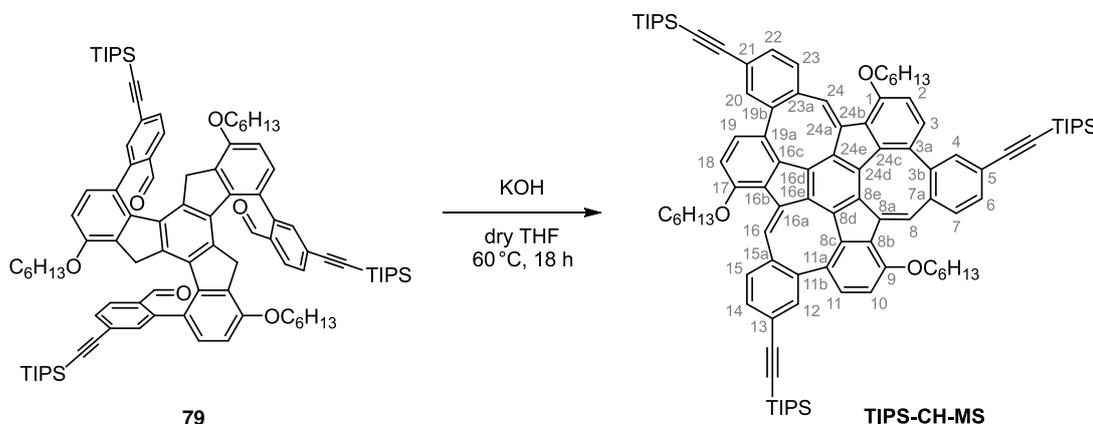
Following **GP2A**, truxene trialdehyde **77** (105 mg, 100 μmol) and potassium *tert*-butoxide (101 mg, 900 μmol) were used to obtain **OMe-CH-MS** after purification *via* flash column chromatography (SiO_2 , PE/DCM 2:1) as yellow powder in 69% yield (68.0 mg, 69.0 μmol). Following **GP2B**, truxene trialdehyde **77** (105 mg, 100 μmol) and potassium hydroxide (50.5 mg, 900 μmol) were used to obtain **OMe-CH-MS** after purification *via* flash column chromatography (SiO_2 , PE/DCM 2:1) as yellow powder in 82% yield (81.0 mg, 82.0 μmol). **mp.** 166–168 $^{\circ}\text{C}$ (decomp.); **^1H NMR** (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) 8.29 (s, 3H, *H*-8/16/24), 7.05 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 3H, *H*-3/11/19), 6.95 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 3H, *H*-2/10/18), 6.80 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 3H, *H*-5/13/21), 6.74 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 3H, *H*-4/12/20), 6.57 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 3H, *H*-7/15/23), 4.19 (td, $^2J = 9.1$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, *H*-1^{Hex}), 4.13 (td, $^2J = 9.2$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, *H*-1^{Hex}), 3.78 (s, 9H, OCH_3), 1.96–1.82 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.60–1.49 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.40–1.31 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/*H*-5^{Hex}), 0.89 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **^{13}C NMR** (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) 159.0 (*C*-6/14/22), 153.8 (*C*-1/9/17), 142.8 (*C*_q), 142.3 (*C*_q), 142.1 (*C*_q), 139.2 (*C*_q), 135.7 (*C*-4/12/20), 134.6 (*C*_q), 132.9 (*C*_q), 132.8 (*C*_q), 132.3 (*C*_q), 132.1 (*C*-8/16/24), 132.1 (*C*-3/11/19), 115.2 (*C*-7/15/23), 114.7 (*C*-5/13/21), 112.6 (*C*-2/10/18), 68.7 (*C*-1^{Hex}), 55.4 (OCH_3), 31.7 (*C*-5^{Hex}), 29.5 (*C*-2^{Hex}), 26.2 (*C*-3^{Hex}), 22.8 (*C*-4^{Hex}), 14.2 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for $[\text{M}]^+$: 990.4854, found: 990.4865; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2951 (w), 2928 (w), 2855 (w), 1597 (m), 1578 (m), 1512 (w), 1487 (s), 1466 (m), 1379 (vw), 1362 (vw), 1333 (m), 1271 (vs), 1232 (s), 1161 (w), 1136 (w), 1123 (w), 1097 (w), 1065 (s), 1040 (m), 1005 (m), 953 (vw), 891 (m), 841 (w), 802 (s), 783 (m), 758 (w), 727 (w), 673 (vw), 640 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} ($\lg \epsilon$) 281 nm (5.00), 324 nm (4.48, sh), 409 nm (4.36); **emission** (dichloromethane, 298 K) λ_{em} (λ_{ex}) 539 nm (409 nm); **Elem. Anal.** calculated for $\text{C}_{69}\text{H}_{66}\text{O}_6 \cdot \frac{1}{3} \text{MeOH}$: C (83.11%), H (6.77%), found: C (83.09%), H (6.85%); ***R_f*** (SiO_2 , PE/DCM 2:1) 0.10; **Enantiomers** Chiralpak[®] IATM column, *n*-heptane/*iso*-propanol 97:3 (V/V), *R_t*: 6.8 min (*S_a*,*S_a*,*S_a*), 10.8 min (*R_a*,*R_a*,*R_a*).

1,10,19-Tris(hexyloxy)-18a,27a-dihydro-9aH-bis([1,3]dioxolo[4',5':4,5]benzo[1,2-d]-cycloocta[1,2,3-cd]indeno)[2,2a,3,4-sab:2',2a',3',4'-cde][1,3]dioxolo[4',5':4,5]benzo[1,2-e]cycloocta[1,2,3,4-def]fluorene (Dioxole-CH-MS)



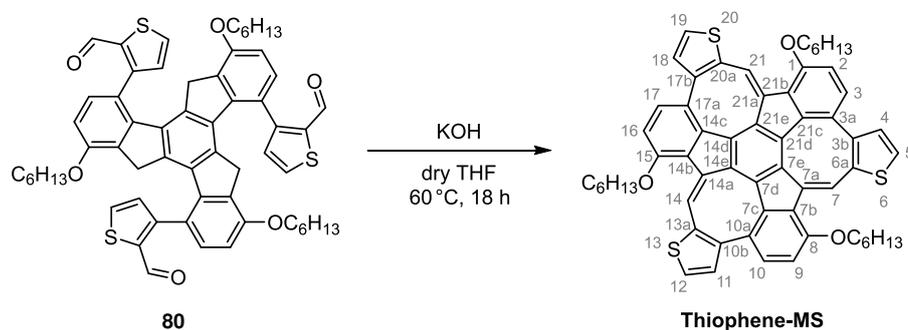
Following **GP2A**, truxene trialdehyde **78** (109 mg, 100 μmol) and potassium *tert*-butoxide (101 mg, 900 μmol) were used to obtain **Dioxole-CH-MS** after purification *via* flash column chromatography (SiO_2 , PE/DCM 2:1) as yellow powder in 78 % yield (80.6 mg, 78.4 μmol). Following **GP2B**, truxene trialdehyde **78** (109 mg, 100 μmol) and potassium hydroxide (50.5 mg, 900 μmol) were used to obtain **Dioxole-CH-MS** after purification *via* flash column chromatography (SiO_2 , PE/DCM 2:1) as yellow powder in 80 % yield (83.0 mg, 80.3 μmol). **mp.** 203–205 °C (decomp.); **¹H NMR** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm) 8.17 (s, 3H, *H*-9/18/27), 7.02 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 3H, *H*-3/12/21), 6.92 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 3H, *H*-2/11/20), 6.50 (s, 3H, *H*-8/17/26), 6.32 (s, 3H, *H*-4/13/22), 5.95 (d, $^2J = 1.3$ Hz, 3H, O-CH₂-O), 5.91 (d, $^2J = 1.3$ Hz, 3H, O-CH₂-O), 4.16 (td, $^2J = 9.0$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, *H*-1^{Hex}), 4.10 (td, $^2J = 9.1$ Hz, $^3J = 6.3$ Hz, 3H, *H*-1^{Hex}), 1.93–1.81 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.57–1.47 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.37–1.31 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/*H*-5^{Hex}), 0.89 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl_3 , 150 MHz) δ (ppm) 153.8 (*C*-1/10/19), 148.0 (*C*-5/14/23 or 6/15/23), 147.4 (*C*-5/14/23 or 6/15/23), 142.6 (*C*_q), 142.2 (*C*_q), 141.5 (*C*_q), 134.7 (*C*_q), 134.2 (*C*_q), 132.9 (*C*_q), 132.2 (*C*-9/18/27), 132.1 (*C*_q), 132.1 (*C*-3/12/21), 131.7 (*C*_q), 114.0 (*C*-4/13/21), 112.4 (*C*-2/11/20), 110.2 (*C*-8/17/26), 101.4 (O-CH₂-O), 68.6 (*C*-1^{Hex}), 31.7 (*C*-5^{Hex}), 29.4 (*C*-2^{Hex}), 26.2 (*C*-3^{Hex}), 22.7 (*C*-4^{Hex}), 14.2 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 1032.4232, found: 1032.4236; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2949 (w), 2928 (w), 2870 (w), 1616 (vw), 1582 (w), 1502 (m), 1481 (vs), 1431 (vw), 1398 (w), 1354 (w), 1337 (w), 1302 (w), 1273 (m), 1223 (vs), 1163 (vw), 1124 (w), 1107 (w), 1092 (w), 1040 (vs), 995 (w), 937 (m), 893 (m), 872 (w), 806 (m), 766 (vw), 746 (vw), 727 (w), 673 (vw), 625 (vw); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 285 nm (5.08), 417 nm (4.49); **emission** (dichloromethane, 298 K) λ_{em} (λ_{ex}) 543 nm (418 nm); **R_f** (SiO_2 , PE/DCM 2:1) 0.10, **Enantiomers** Chiralpak[®] IETM column, *n*-heptane/MTBE 55:45 (V/V), *R_t*: 9.1 min (*S_a*,*S_a*,*S_a*), 14.6 min (*R_a*,*R_a*,*R_a*).

1,9,17-Tris(hexyloxy)-5,13,21-tris((tri-*iso*-propylsilyl)ethynyl)-16a,24a-dihydro-8a*H*-bis(benzo[4,5]cycloocta[1,2,3-*cd*]indeno)[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]benzo[5,6]-cycloocta[1,2,3,4-*def*]fluorene (TIPS-CH-MS)



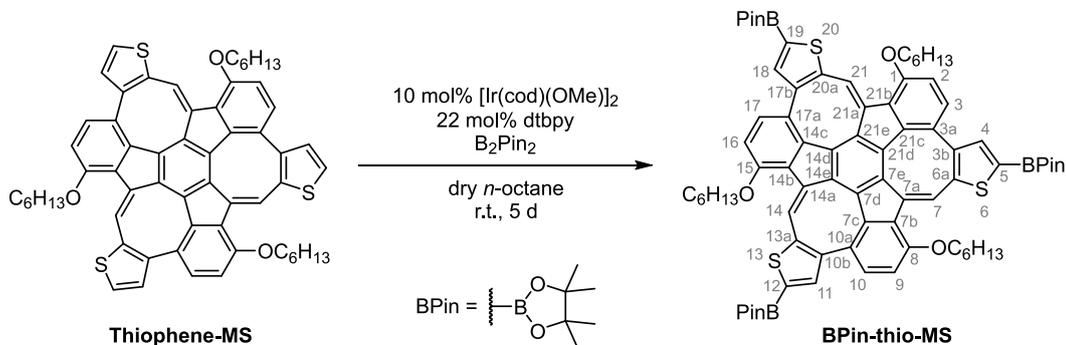
Following **GP2B**, truxene trialdehyde **79** (150 mg, 100 μmol) and potassium hydroxide (50.5 mg, 900 μmol) were used to obtain **TIPS-CH-MS** after purification *via* flash column chromatography (SiO_2 , PE/DCM 5:1) as yellow powder in 48% yield (68.9 mg, 47.8 μmol). **mp.** 258–260 $^\circ\text{C}$ (decomp.); **$^1\text{H NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm) 8.29 (s, 3H, *H*-8/16/24), 7.33 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 3H, *H*-6/14/22), 7.11 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 3H, *H*-3/11/19), 6.98 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 3H, *H*-2/10/18), 6.95 (d, $^4J = 1.3$ Hz, 3H, *H*-4/12/20), 6.94 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 3H, *H*-7/15/23), 4.19 (td, $^2J = 9.2$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, *H*-1^{Hex}), 4.15 (td, $^2J = 9.1$ Hz, $^3J = 6.1$ Hz, 3H, *H*-1^{Hex}), 1.95–1.82 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.56–1.49 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.39–1.31 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/5^{Hex}), 1.09 (s, 63H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 0.89 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **$^{13}\text{C NMR}$** (CDCl_3 , 150 MHz) δ (ppm) 154.2 (*C*-1/9/17), 142.5 (*C*_q), 142.2 (*C*_q), 142.1 (*C*_q), 140.6 (*C*-7a/15a/23a), 138.5 (*C*-5/13/21), 137.9 (*C*-4/12/20), 134.6 (*C*_q), 132.8 (*C*_q), 132.5 (*C*-3/11/19), 131.9 (*C*-8/16/24), 131.6 (*C*_q), 131.0 (*C*-7/15/23), 130.6 (*C*-6/14/22), 123.3 (*C*_q), 112.6 (*C*-2/10/18), 106.9 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$), 91.7 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$), 68.6 (*C*-1^{Hex}), 31.7 (*C*-5^{Hex}), 29.4 (*C*-2^{Hex}), 26.2 (*C*-3^{Hex}), 22.8 (*C*-4^{Hex}), 18.8 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 14.2 (*C*-6^{Hex}), 11.4 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for $[\text{M}]^+$: 1440.8545, found: 1440.8515; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2941 (m), 2891 (w), 2864 (m), 2151 (w), 1587 (w), 1502 (m), 1489 (m), 1466 (m), 1383 (w), 1360 (w), 1337 (w), 1269 (s), 1248 (m), 1204 (w), 1119 (w), 1096 (m), 1065 (m), 1015 (m), 997 (m), 941 (w), 918 (w), 883 (s), 854 (w), 824 (w), 795 (s), 750 (m), 735 (w), 712 (w), 677 (vs), 658 (s), 625 (m), 608 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 258 nm (4.96), 292 nm (5.17), 327 nm (4.72, sh), 415 nm (4.66); **emission** (dichloromethane, 298 K) λ_{em} (λ_{ex}) 537 nm (415 nm); **R_f** (SiO_2 , PE/DCM 5:1) 0.12, **Enantiomers** Chiralpak[®] IETM column, *n*-heptane/MTBE 92:8 (V/V), R_t : 4.5 min (R_a, R_a, R_a), 8.8 min (S_a, S_a, S_a).

1,8,15-Tris(hexyloxy)-14a,21a-dihydro-7aH-bis(thiopheno[2,3-d]cycloocta[1,2,3-cd]-indeno)[2,2a,3,4-sab:2',2a',3',4'-cde]thiopheno[2,3-e]cycloocta[1,2,3,4-def]-fluorene (Thiophene-MS)



Following **GP2B**, truxene trialdehyde **66** (292 mg, 300 μmol) and potassium hydroxide (151 mg, 2.70 mmol) were used to obtain **Thiophene-MS** after purification *via* flash column chromatography (SiO_2 , PE/DCM 4:1) as orange powder in 88 % yield (243 mg, 264 μmol). **mp.** 143–145 °C (decomp.); **$^1\text{H NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm) 8.06 (s, 3H, H -7/14/21), 7.31 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 3H, H -5/12/19), 7.01 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 3H, H -3/10/17), 6.84 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 3H, H -2/9/16), 6.61 (d, $^3J = 5.1$ Hz, 3H, H -4/11/18), 4.11 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 6H, H -1^{Hex}), 1.90–1.80 (m, 6H, H -2^{Hex}), 1.58–1.47 (m, 6H, H -3^{Hex}), 1.36–1.34 (m, 12H, H -4^{Hex}/ H -5^{Hex}), 0.89 (t, $^3J = 5.6$ Hz, 9H, H -6^{Hex}); **$^{13}\text{C NMR}$** (CDCl_3 , 150 MHz) δ (ppm) 154.3 (C -1/8/15), 142.3 (C_q), 140.9 (C_q), 140.6 (C_q), 139.4 (C_q), 137.0 (C_q), 133.8 (C_q), 133.7 (C_q), 133.5 (C -4/11/18), 131.7 (C -3/10/17), 127.3 (C -5/12/19), 126.2 (C_q), 123.3 (C -7/14/21), 112.4 (C -2/9/16), 68.7 (C -1^{Hex}), 31.7 (C -5^{Hex}), 29.4 (C -2^{Hex}), 26.2 (C -3^{Hex}), 22.8 (C -4^{Hex}), 14.2 (C -6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) m/z calculated for $[\text{M}]^+$: 918.3230, found: 918.3257; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2959 (w), 2926 (w), 2855 (w), 1618 (vw), 1587 (w), 1564 (w), 1493 (m), 1466 (w), 1414 (vw), 1396 (vw), 1379 (vw), 1346 (w), 1331 (w), 1302 (vw), 1259 (s), 1082 (s), 1069 (s), 1015 (s), 928 (vw), 908 (vw), 883 (w), 872 (w), 852 (w), 797 (vs), 717 (s), 677 (m), 662 (w), 635 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 285 nm (4.91), 308 nm (4.64, sh), 328 nm (4.50), 447 nm (4.26); **emission** (2-MeTHF, 77 K) λ_{em} (λ_{ex}) 561 nm (447 nm); **Elem. Anal.** calculated for $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{O}_3\text{S}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$: C (77.89 %), H (5.96 %), found: C (77.88 %), H (5.99 %); **R_f** (SiO_2 , PE/DCM 4:1) 0.30.

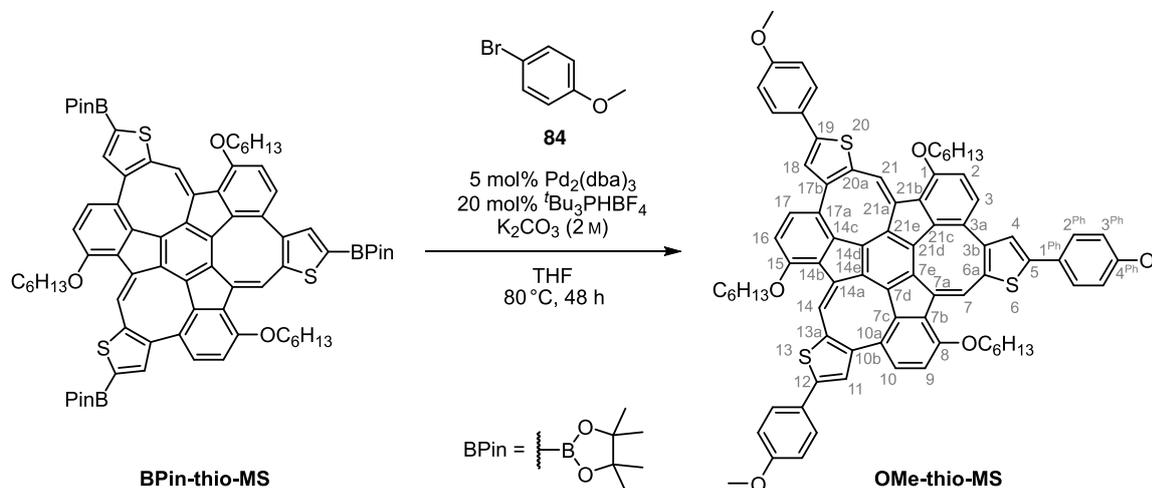
(1,8,15-Tris(hexyloxy)-14a,21a-dihydro-7aH-bis(thiopheno[2,3-d]-cycloocta[1,2,3-cd]indeno)[2,2a,3,4-sab:2',2a',3',4'-cde]-thiopheno[2,3-e]cycloocta[1,2,3,4-def]fluorene-5,12,19-triyl)-tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (BPin-thio-MS)



$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ (19.9 mg, 30.0 μmol), di-*tert*-butylbipyridine (17.7 mg, 66.0 μmol) and B_2Pin_2 (28.2 mg, 111 μmol) were mixed in dry *n*-octane (0.5 mL) in a glovebox and stirred until the solution became brownish-red. This solution was then added to a suspension of **Thiophene-MS** (276 mg, 300 μmol) and B_2Pin_2 (322 mg, 1.27 mmol) in dry *n*-octane (2.5 mL) under Argon. The mixture was stirred at room temperature for five days. Then the solvent was removed *in vacuo*, the red residue suspended in methanol (3.0 mL), filtered and washed with methanol (3 \times 1.5 mL) to give **BPin-thio-MS** as orange-red powder in 94 % yield (366 mg, 282 μmol).

mp. 246–248 °C (decomp.); **$^1\text{H NMR}$** (CDCl_3 , 700 MHz) δ (ppm) 8.09 (s, 3H, *H*-7/14/21), 7.14 (s, 3H, *H*-4/11/18), 7.06 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 3H, *H*-2/9/16), 6.81 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 3H, *H*-3/10/17), 4.10–4.08 (m, 6H, *H*-1^{Hex}), 1.86–1.81 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.54–1.47 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.36–1.32 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/5^{Hex}), 1.32 (s, 36H, CH_3^{Pin}), 0.89 (t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 9H, *H*-6^{Hex}) **$^{13}\text{C NMR}$** (CDCl_3 , 176 MHz) δ (ppm) 154.4 (*C*-1/8/15), 144.1 (*C*_q), 143.7 (*C*-4/11/18), 142.3 (*C*_q), 140.9 (*C*_q), 140.8 (*C*_q), 140.8 (*C*_q), 133.8 (*C*_q), 133.5 (*C*_q), 132.1 (*C*-2/9/16), 130.9 (*C*-5/12/19), 125.9 (*C*_q), 123.0 (*C*-7/14/21), 112.4 (*C*-3/10/17), 84.2 (*C*_q^{Pin}), 68.8 (*C*-1^{Hex}), 31.7 (*C*-5^{Hex}), 29.3 (*C*-2^{Hex}), 26.1 (*C*-3^{Hex}), 25.1 (CH_3^{Pin}), 24.7 (CH_3^{Pin}), 22.7 (*C*-4^{Hex}), 14.2 (*C*-6^{Hex}), **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for $[\text{M}]^+$: 1296.5818, found: 1296.5786; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2974 (w), 2924 (w), 2868 (w), 2855 (w), 1591 (w), 1564 (w), 1501 (m), 1468 (m), 1379 (m), 1371 (m), 1348 (s), 1312 (s), 1267 (vs), 1219 (m), 1194 (w), 1165 (w), 1140 (vs), 1074 (m), 1026 (m), 1015 (m), 993 (w), 957 (w), 928 (vw), 908 (vw), 872 (w), 851 (s), 804 (w), 779 (w), 758 (vw), 733 (vw), 721 (vw), 687 (w), 663 (s), 638 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 294 nm (4.98), 333 nm (4.55, sh), 451 nm (4.47); **emission** (2-MeTHF, 77 K) λ_{em} (λ_{ex}) 556 nm (451 nm); **Elem. Anal.** calculated for $\text{C}_{78}\text{H}_{87}\text{B}_3\text{O}_9\text{S}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{MeOH}$: C (71.94 %), H (6.81 %), found: C (71.99 %), H (7.01 %).

1,8,15-Tris(hexyloxy)-5,12,19-tris(4-methoxyphenyl)-14a,21a-dihydro-7aH-bis(thiopheno[2,3-*d*]cycloocta[1,2,3-*cd*]indeno)-[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]thiopheno[2,3-*e*]cycloocta-[1,2,3,4-*def*]fluorene (OMe-thio-MS)

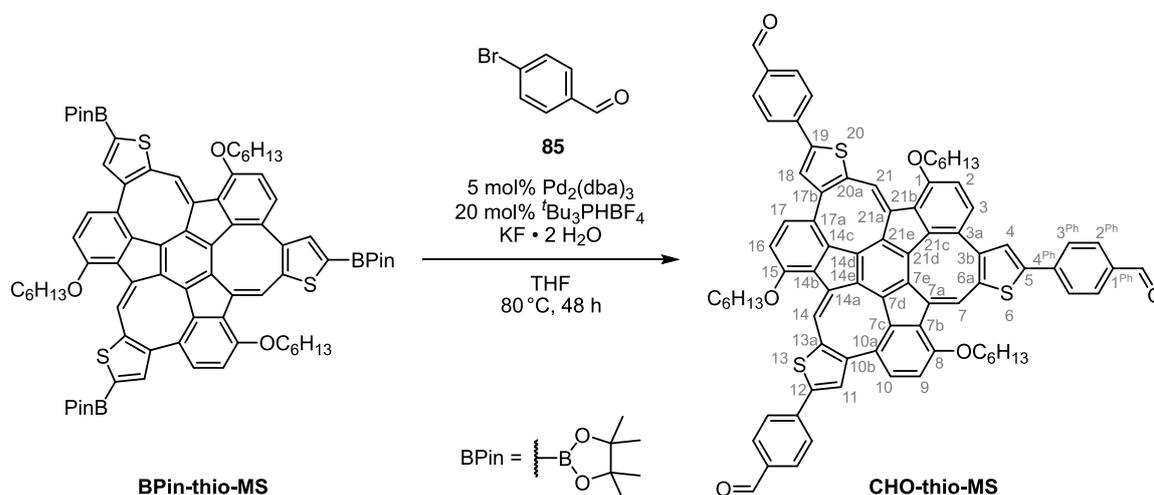


A screw-capped vial was charged with **BPin-thio-MS** (129 mg, 100 μmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.6 mg, 5.0 μmol) and tri(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (5.8 mg, 20.0 μmol) under an argon atmosphere. Then degassed tetrahydrofuran (1.5 mL) and a 2 M potassium carbonate solution in degassed water (0.5 mL) were added and the mixture stirred for five minutes. 4-Bromoanisole (**84**, 112 μL , 167 mg, 900 μmol) was added and the solution was stirred at 80 °C for 48 h. After cooling down, dichloromethane (10 mL) was added, the organic phase washed with water (3 \times 5.0 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was further purified *via* flash column chromatography (SiO_2 , PE/DCM 1:1). The resulting solid was dissolved in dichloromethane (2.0 mL), methanol (4.0 mL) was added and the dichloromethane removed *in vacuo*. After filtration **OMe-thio-MS** was isolated in 71 % yield as dark red solid (87.5 mg, 70.7 μmol).

mp. 179–181 °C (decomp.); **$^1\text{H NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm) 8.04 (s, 3H, *H*-7/14/21), 7.44 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 6H, *H*-2^{Ph}), 7.06 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 3H, *H*-3/10/17), 6.88 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 6H, *H*-3^{Ph}), 6.84 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 3H, *H*-2/9/16), 6.74 (s, 3H, *H*-4/11/18), 4.12 (t, $^3J = 5.7$ Hz, 6H, *H*-1^{Hex}), 3.81 (s, 9H, OCH_3), 1.90–1.83 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.59–1.50 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.38–1.37 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/5^{Hex}), 0.91 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **$^{13}\text{C NMR}$** (CDCl_3 , 150 MHz) δ (ppm) 159.5 (*C*-4^{Ph}), 154.4 (*C*-1/8/15), 145.5 (*C*-5/12/19), 142.0 (*C*_q), 140.7 (*C*_q), 140.6 (*C*_q), 140.2 (*C*_q), 135.4 (*C*_q), 133.9 (*C*_q), 133.8 (*C*_q), 131.6 (*C*-3/10/17), 128.6 (*C*-4/11/18), 127.0 (*C*-1^{Ph}), 126.7 (*C*-2^{Ph}), 126.3 (*C*_q), 123.5 (*C*-7/14/21), 114.4 (*C*-3^{Ph}), 112.3 (*C*-2/9/16), 68.7 (*C*-1^{Hex}), 55.5 (OCH_3), 31.7 (*C*-5^{Hex}), 29.4 (*C*-2^{Hex}), 26.3 (*C*-3^{Hex}), 22.8 (*C*-4^{Hex}), 14.2 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [*M*]⁺: 1236.4486, found: 1236.4483; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2951 (w), 2930 (w), 2856 (vw), 1607 (w), 1589 (w),

1570 (w), 1518 (m), 1493 (m), 1464 (m), 1439 (w), 1416 (vw), 1379 (vw), 1331 (w), 1288 (w), 1252 (vs), 1223 (w), 1177 (m), 1111 (w), 1072 (m), 1036 (m), 1013 (w), 961 (vw), 928 (vw), 905 (vw), 885 (vw), 824 (s), 797 (m), 779 (w), 756 (vw), 731 (w), 694 (vw), 669 (vw), 652 (w), 635 (w), 611 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 255 nm (4.84), 291 nm (4.99, sh), 304 nm (5.01, sh), 318 nm (5.01, sh), 339 nm (4.92, sh), 475 nm (4.69); **emission** (2-MeTHF, 77 K) λ_{em} (λ_{ex}) 596 nm (475 nm); **Elem. Anal.** calculated for $\text{C}_{81}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{S}_3$: C (78.61%), H (5.86%), found: C (78.41%), H (5.69%); **R_f** (SiO₂, PE/DCM 1:1) 0.17.

4,4',4''-(1,8,15-Tris(hexyloxy)-14a,21a-dihydro-7aH-bis(thiopheno[2,3-d]cycloocta[1,2,3-cd]indeno)[2,2a,3,4-sab:2',2a',3',4'-cde]-thiopheno[2,3-e]cycloocta[1,2,3,4-def]fluorene-5,12,19-triyl)-tribenzaldehyde (CHO-thio-MS)

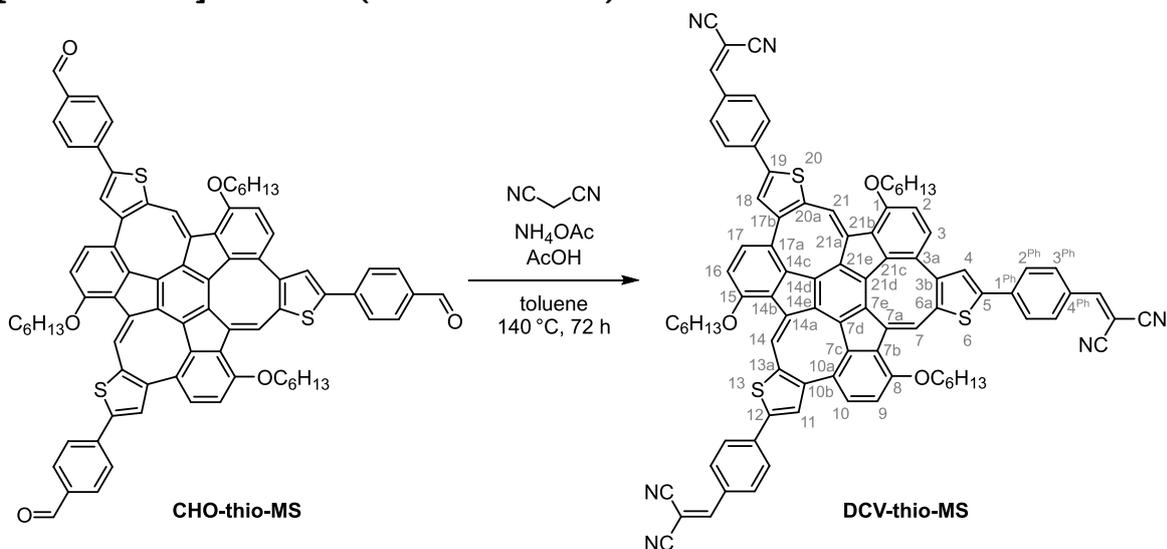


A screw-capped vial was charged with **BPin-thio-MS** (195 mg, 150 μmol), potassium fluoride dihydrate (297 mg, 3.15 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (6.9 mg, 7.5 μmol) and tri(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (8.7 mg, 30.0 μmol) under an argon atmosphere. Then degassed tetrahydrofuran (1.5 mL) was added and the mixture stirred for five minutes. 4-Bromobenzaldehyde (**85**, 500 mg, 2.70 mmol) was added and the solution was stirred at 80 °C for 48 h. After cooling down, the solvent was evaporated, suspended in dichloromethane (20 mL), evaporated onto Celite[®] and purified *via* flash column chromatography (SiO₂, CHCl₃). The resulting solid was dissolved in dichloromethane (4.0 mL), methanol (8.0 mL) was added and the dichloromethane removed *in vacuo*. After filtration **CHO-thio-MS** was isolated in 64% yield as dark red solid (118 mg, 95.8 μmol).

mp. 210–215 °C (decomp.); **¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm) 9.97 (s, 3H, CHO), 8.08 (s, 3H, H-7/14/21), 7.85 (d, ³J = 7.4 Hz, 6H, H-2^{Ph}), 7.65 (d, ³J = 7.6 Hz, 6H, H-3^{Ph}), 7.10 (d, ³J = 7.9 Hz, 3H, H-3/10/17), 7.00 (s, 3H, H-4/11/18), 6.89 (d, ³J = 7.7 Hz, 3H,

$H-2/9/16$), 4.16 (bs, 6H, $H-1^{\text{Hex}}$), 1.89 (bs, 6H, $H-2^{\text{Hex}}$), 1.56 (bs, 6H, $H-3^{\text{Hex}}$), 1.38 (bs, 12H, $H-4^{\text{Hex}}/5^{\text{Hex}}$), 0.91 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 9H, $H-6^{\text{Hex}}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ (ppm) 191.5 (CHO), 154.7 ($C-1/8/15$), 143.5 ($C-4^{\text{Ph}}$), 142.3 (C_q), 141.2 (C_q), 141.0 (C_q), 140.8 (C_q), 139.6 (C_q), 138.8 ($C-5/12/19$), 135.3 ($C-1^{\text{Ph}}$), 133.8 (C_q), 133.6 (C_q), 132.0 ($C-3/10/17$), 131.4 ($C-4/11/18$), 130.6 ($C-2^{\text{Ph}}$), 125.8 (C_q), 125.5 ($C-3^{\text{Ph}}$), 122.9 ($C-7/14/21$), 112.6 ($C-2/9/16$), 68.8 ($C-1^{\text{Hex}}$), 31.7 ($C-5^{\text{Hex}}$), 29.4 ($C-2^{\text{Hex}}$), 26.3 ($C-3^{\text{Hex}}$), 22.8 ($C-4^{\text{Hex}}$), 14.2 ($C-6^{\text{Hex}}$); **MS** (HR-MALDI $^+$) m/z calculated for $[\text{M}]^+$: 1230.4016, found: 1230.4021; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2949 (w), 2926 (w), 2851 (w), 2735 (vw), 1693 (s), 1595 (vs), 1562 (m), 1512 (w), 1491 (m), 1460 (w), 1420 (vw), 1387 (w), 1346 (w), 1331 (w), 1306 (w), 1267 (s), 1217 (s), 1167 (s), 1109 (w), 1070 (m), 1015 (w), 905 (vw), 825 (vs), 795 (m), 756 (w), 731 (w), 702 (w), 669 (w), 631 (w), 604 (vw); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} ($\lg \epsilon$) 272 nm (4.77), 286 nm (4.75, sh), 346 nm (4.82), 472 nm (4.63); **emission** (2-MeTHF, 77 K) λ_{em} (λ_{ex}) 587 nm (472 nm); R_f (SiO_2 , CHCl_3) 0.17.

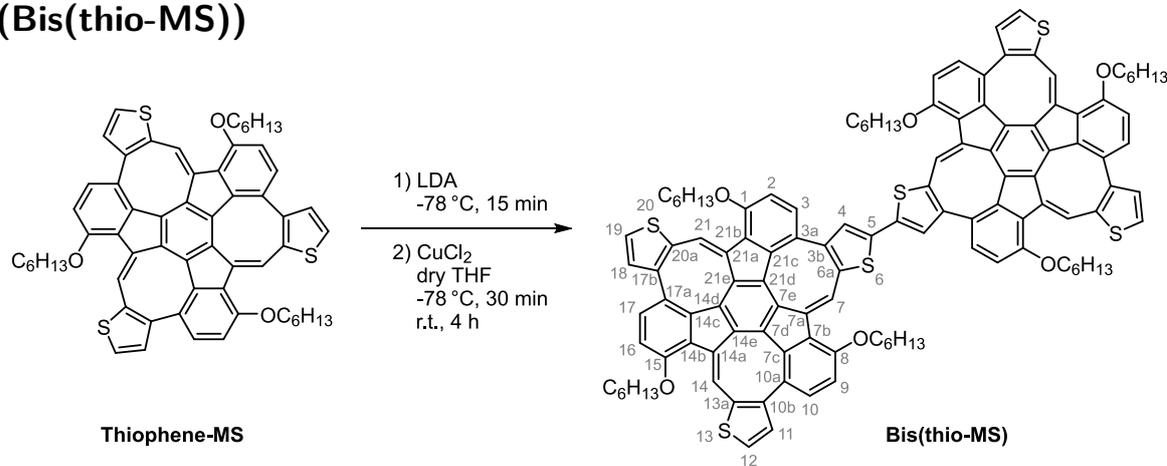
1,8,15-Tris(hexyloxy)-5,12,19-tris(4-(dicyanovinylidene)phenyl)-14a,21a-dihydro-7aH-bis(thiopheno[2,3-d]cycloocta[1,2,3-cd]indeno)[2,2a,3,4-sab:2',2a',3',4'-cde]thiopheno[2,3-e]cycloocta[1,2,3,4-def]fluorene (DCV-thio-MS)



In a screw-capped vial, **CHO-thio-MS** (61.6 mg, 50.0 μmol), malodinitrile (39.6 mg, 600 μmol) and ammonium acetate (3.5 mg, 45.0 μmol) were dissolved in toluene (5.0 mL), acetic acid (approx. 7 μL) was added and the mixture heated to 140 $^{\circ}\text{C}$ for 48 h. After cooling down, dichloromethane (10 mL) was added, the organic phase washed with water (3×10 mL) and dried over magnesium sulfate. The crude product was purified *via* flash column chromatography (PE/DCM 1:5) to obtain **DCV-thio-MS** as blue powder in 61 % yield (42.0 mg, 30.5 μmol).

mp. 241–243 °C; **¹H NMR** (TCE[*d*₂]/CS₂ (5:2), 600 MHz) δ (ppm) 8.10 (s, 3H, *H*-7/14/21), 7.93 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 6H, *H*-3^{Ph}), 7.73 (s, 3H, $-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{CN})_2$), 7.68 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 6H, *H*-2^{Ph}), 7.15 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 3H, *H*-3/10/17), 7.10 (s, 3H, *H*-4/11/18), 6.96 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 3H, *H*-2/9/16), 4.21 (bs, 6H, *H*-1^{Hex}), 1.96–1.93 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.59 (bs, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.43–1.41 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/5^{Hex}), 0.96 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (TCE[*d*₂]/CS₂ (5:2), 150 MHz) δ (ppm) 158.1 ($-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{CN})_2$), 154.4 (*C*-1/8/15), 142.6 (*C*-5/12/19), 141.9 (*C*_q), 141.1 (*C*_q), 140.9 (*C*_q), 140.2 (*C*_q), 139.5 (*C*_q), 139.4 (*C*_q), 133.2 (*C*_q), 131.9 (*C*-3/10/17), 131.8 (*C*-4/11/18), 131.5 (*C*-3^{Ph}), 129.5 (*C*-1^{Ph}), 125.4 (*C*-2^{Ph}), 125.0 (*C*_q), 122.3 (*C*-7/14/21), 120.2 (*C*_q), 113.9 (*C* \equiv N), 112.7 (*C*-2/9/16), 112.5 (*C*_q), 80.8 ($-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{CN})_2$), 68.6 (*C*-1^{Hex}), 31.5 (*C*-5^{Hex}), 29.1 (*C*-2^{Hex}), 26.1 (*C*-3^{Hex}), 22.7 (*C*-4^{Hex}), 14.1 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 1374.4353, found: 1374.4399; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2953 (w), 2928 (w), 2856 (w), 2226 (m), 1578 (vs), 1547 (m), 1512 (m), 1493 (m), 1452 (m), 1420 (w), 1348 (w), 1271 (m), 1231 (w), 1192 (s), 1115 (w), 1074 (m), 1015 (w), 961 (vw), 926 (w), 856 (w), 827 (m), 802 (m), 779 (w), 725 (w), 663 (w), 613 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 281 nm (4.89), 358 nm (4.82), 496 nm (4.88); **emission** (2-MeTHF, 77 K) λ_{em} (λ_{ex}) 599 nm (496 nm); **R_f** (SiO₂, PE:DCM 1:5) 0.17.

14a,14a',21a,21a'-Tetrahydro-7aH,7a'H-5,5'-bi(1,8,15-tris(hexyloxy)-bis(thiopheno[2,3-*d*]cycloocta[1,2,3-*cd*]indeno)[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]thiopheno[2,3-*e*]cycloocta[1,2,3,4-*def*]fluorene) (Bis(thio-MS))



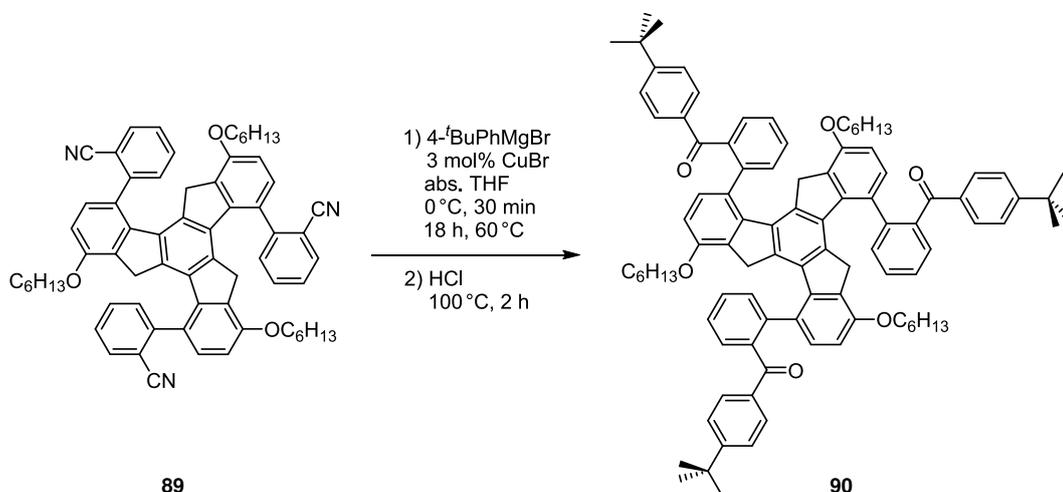
Thiophene-MS (91.9 mg, 100 μmol) was dissolved in anhydrous tetrahydrofuran (2.0 mL) under an argon atmosphere and cooled to -78°C . Then a freshly prepared LDA solution (105 μL , 1.0 M in THF/*n*-hexane)¹ was added dropwise, upon a dark red color change appeared. After stirring for one hour at -78°C , anhydrous copper(II) chloride (14.8 mg,

¹Di-*iso*-propylamine (155 μL , 1.10 mmol) was dissolved in anhydrous tetrahydrofuran (500 μL) at -78°C , then ^{*n*}BuLi (400 μL , 1.00 mmol, 2.5 M in *n*-hexane) was added dropwise.

100 μmol) was added and the mixture stirred for four hours at room temperature. 2 M hydrochloric acid (1.0 mL) was added, the aqueous phase extracted with dichloromethane ($3 \times 5.0 \text{ mL}$), the combined organic phases dried over magnesium sulfate and the solvent removed *in vacuo*. The crude mixture was further purified *via* flash column chromatography (SiO_2 , PE/DCM 4:1 \rightarrow 1:1) to isolate unreacted **Thiophene-MS** (first fraction, 39 %, 36.0 mg, 39.2 μmol) and **Bis(thio-MS)** (second fraction) as dark red powder in 41 % yield (38.0 mg, 20.7 μmol).

mp. 235–240 °C (decomp.); **^1H NMR** (CDCl_3 , 700 MHz) δ (ppm) 8.05 (s, 2H, *H*-14/21), 8.05 (s, 2H, *H*-14/21), 7.96 (s, 2H, *H*-7), 7.31 (d, $^3J = 4.8 \text{ Hz}$, 4H, *H*-12/19), 7.02 (d, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, *H*-3), 7.00 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H, *H*-10/17), 6.83 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 6H, *H*-2/9/16), 6.63 (s, 2H, *H*-4), 6.60–6.59 (m, 4H, *H*-11/18), 4.11 (bs, 12H, *H*-1^{Hex}), 1.85 (bs, 12H, *H*-2^{Hex}), 1.52 (bs, 12H, *H*-3^{Hex}), 1.35 (bs, 24H, *H*-4^{Hex}/5^{Hex}), 0.89 (t, $^3J = 5.5 \text{ Hz}$, 18H, *H*-6^{Hex}); **^{13}C NMR** (CDCl_3 , 175 MHz) δ (ppm) 154.4 (*C*-1/8/15), 154.3 (*C*-1/8/15), 154.3 (*C*-1/8/15), 142.4 (*C*_q), 142.2 (*C*_q), 142.1 (*C*_q), 140.9 (*C*_q), 140.8 (*C*_q), 140.5 (*C*_q), 140.5 (*C*_q), 140.5 (*C*_q), 139.5 (*C*_q), 139.4 (*C*_q), 138.3 (*C*_q), 137.0 (*C*_q), 136.9 (*C*_q), 136.2 (*C*_q), 133.9 (*C*_q), 133.8 (*C*_q), 133.7 (*C*_q), 133.7 (*C*_q), 133.6 (*C*_q), 133.5 (*C*-11/18), 133.5 (*C*-11/18), 131.8 (*C*-3/10/17), 131.7 (*C*-3/10/17), 129.8 (*C*-4), 127.4 (*C*-12/19), 127.4 (*C*-12/19), 126.3 (*C*_q), 126.2 (*C*_q), 125.8 (*C*_q), 123.5 (*C*-14/21), 123.4 (*C*-14/21), 122.8 (*C*-7), 112.4 (*C*-2/9/16), 68.7 (*C*-1^{Hex}), 31.7 (*C*-5^{Hex}), 29.4 (*C*-2^{Hex}), 26.2 (*C*-3^{Hex}), 22.8 (*C*-4^{Hex}), 14.2 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for $[\text{M}]^+$: 1834.6308, found: 1834.6337; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2953 (w), 2928 (m), 2868 (w), 2856 (w), 1616 (w), 1587 (m), 1564 (w), 1493 (s), 1466 (m), 1379 (w), 1331 (m), 1302 (w), 1269 (vs), 1219 (m), 1200 (w), 1165 (vw), 1115 (w), 1069 (s), 1011 (m), 928 (w), 910 (w), 883 (w), 852 (w), 818 (m), 800 (m), 781 (m), 758 (w), 717 (s), 679 (w), 663 (w), 636 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} ($\lg \epsilon$) 287 nm (5.30), 324 nm (5.05, sh), 462 nm (4.83), 568 nm (4.50, sh); **emission** (2-MeTHF, 77 K) λ_{em} (λ_{ex}) 616 nm (568 nm); **R_f** (SiO_2 , PE/DCM 4:1) 0.10.

((1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]-fluorene-4,9,14-triyl)tris(benzene-2,1-diyl))tris((4-(*tert*-butyl)phenyl)methanone) (90)

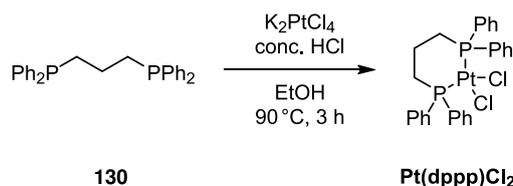


In an oven-dried schlenk flask 4-*tert*-butylphenylmagnesium bromide (7.2 mL, 3.6 mmol, 0.5 M in dry tetrahydrofuran) and copper(I) bromide (0.6 mg, 6.0 μ mol) were cooled to 0 °C. Then nitrile **89** (189 mg, 200 μ mol, dissolved in 1.4 mL dry tetrahydrofuran) was added dropwise. After stirring for additional 15 min at 0 °C, the mixture was stirred at 60 °C for 18 h. The mixture was cooled down to 0 °C, ice-water (approx. 4 mL) and concentrated hydrochloric acid (1.0 mL) were added and the hydrolyzed mixture stirred at 100 °C for two hours. The aqueous phase was extracted with dichloromethane (3 \times 15 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. After purification via flash column chromatography (SiO₂, PE/DCM 1:2), methanol (4 mL) was added to the crude solid, ultrasonicated for ten minutes and filtrated to obtain **90** as colorless powder in 35 % (94.0 mg, 69.5 μ mol).

mp. 160–162 °C (decomp.); ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm) 7.90 (d, ³J = 8.5 Hz, *H*^{Ar}), 7.75–7.74 (m, *H*^{Ar}), 7.68 (dt, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, *H*^{Ar}), 7.63–7.59 (m, *H*^{Ar}), 7.57 (dt, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, *H*^{Ar}), 7.54–7.37 (m, *H*^{Ar}), 7.27 (m, *H*^{Ar}), 7.14 (d, ³J = 8.4 Hz, *H*-3/8/13), 6.97 (d, ³J = 8.2 Hz, *H*-3/8/13), 6.92 (d, ³J = 8.3 Hz, *H*-3/8/13), 6.89 (d, ³J = 8.2 Hz, *H*-3/8/13), 6.52 (d, ³J = 8.3 Hz, *H*-2/7/12), 6.48 (d, ³J = 8.2 Hz, *H*-2/7/12), 6.47 (d, ³J = 8.3 Hz, *H*-2/7/12), 6.41 (d, ³J = 8.3 Hz, *H*-2/7/12), 3.85–3.57 (m, *H*-1^{Hex}, *H*-5/10/15), 3.37 (d, ²J = 23.7 Hz, *H*-5/10/15), 3.34 (d, ²J = 23.2 Hz, *H*-5/10/15), 2.82 (d, ²J = 23.1 Hz, *H*-5/10/15), 2.75 (d, ²J = 23.2 Hz, *H*-5/10/15), 2.49 (d, ²J = 24.2 Hz, *H*-5/10/15), 2.45 (d, ²J = 24.3 Hz, *H*-5/10/15), 2.30 (d, ²J = 23.2 Hz, *H*-5/10/15), 1.90–1.85 (m, *H*^{Hex}), 1.78–1.70 (m, *H*^{Hex}), 1.70–1.58 (m, *H*^{Hex}), 1.48–1.17 (m, *H*^{Hex}), 1.35 (s, C(CH₃)₃), 1.33 (s, C(CH₃)₃), 1.32 (s, C(CH₃)₃), 1.26 (s, C(CH₃)₃), 0.93–0.90 (m, *H*-6^{Hex}), 0.83–

0.79 (m, $H-6^{\text{Hex}}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ (ppm) 197.9–197.0 ($C=O$), 156.4–155.1 (C^{Ar}), 154.1 (C^{Ar}), 144.7–144.1 (C^{Ar}), 142.2–141.2 (C^{Ar}), 140.1–138.5 (C^{Ar}), 135.6–135.6 (C^{Ar}), 134.2–132.6 (C^{Ar}), 131.4 (C^{Ar}), 130.8–130.8 (C^{Ar}), 130.4–129.7 (C^{Ar}), 129.0 (C^{Ar}), 128.6–128.3 (C^{Ar}), 127.8 (C^{Ar}), 126.7 (C^{Ar}), 126.1 (C^{Ar}), 125.3 (C^{Ar}), 125.1 (C^{Ar}), 124.4 (C^{Ar}), 108.4–108.1 ($C-2/7/12$), 67.6–67.5 ($C-1^{\text{Hex}}$), 36.0–35.6 ($C-5/10/15$), 35.2–35.0 ($C(\text{CH}_3)_3$), 31.9–31.8 (C^{Hex}), 31.3–31.2 ($C(\text{CH}_3)_3$), 29.7–29.7 (C^{Hex}), 26.0–25.9 (C^{Hex}), 22.9–22.7 (C^{Hex}), 14.3–14.3 ($C-6^{\text{Hex}}$); Due to formation of atropisomers and the resulting complexity of the spectra no detailed assignment of the NMR signals is possible. MS (HR-MALDI $^+$) m/z calculated for $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 1373.7569, found: 1373.7566; FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3057 (vw), 3028 (vw), 2955 (m), 2930 (m), 2866 (w), 1663 (m), 1603 (m), 1570 (w), 1501 (w), 1468 (m), 1443 (w), 1408 (w), 1364 (w), 1313 (m), 1269 (vs), 1192 (w), 1167 (w), 1105 (m), 1086 (m), 1068 (m), 1005 (w), 955 (w), 933 (m), 849 (w), 802 (w), 787 (w), 768 (s), 725 (w), 692 (m), 660 (m); R_f (SiO_2 , PE/DCM 2:1) 0.33.

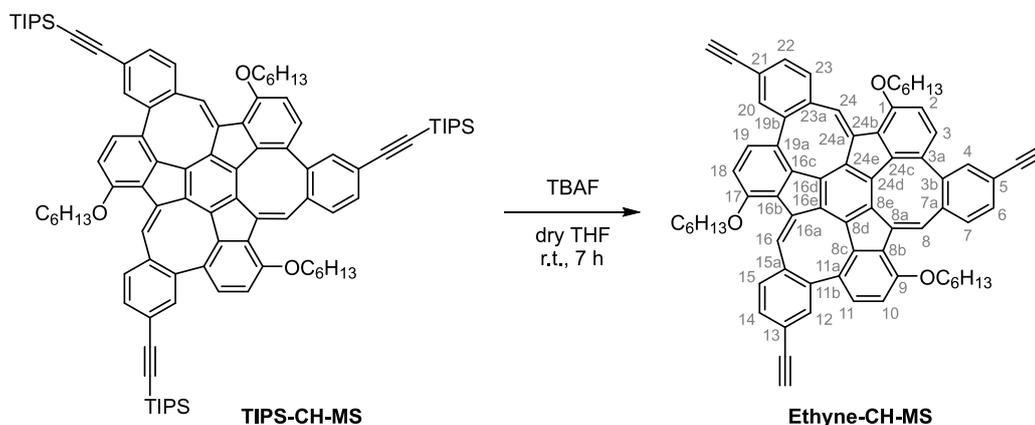
(1,3-Bis(diphenylphosphino)propane)platinum(II) dichloride (Pt(dppp)Cl $_2$)



Following a reported procedure,^[242] diposphine **130** (825 mg, 2.00 mmol) and potassium tetrachloroplatinate (830 mg, 2.00 mmol) were suspended in ethanol (60 mL), concentrated hydrochloric acid (40 mL) was added and the mixture stirred at 90 °C for three hours. The now white suspension was reduced *in vacuo* to approximately 20 mL and placed overnight in a fridge (8 °C). The white precipitate was filtered off, washed with water (3×10 mL) and ethanol (3×10 mL) and dried *in vacuo* to yield **Pt(dppp)Cl $_2$** as colorless powder in 90 % yield (1.22 g, 1.80 mmol). The analytical data are in accordance with the literature.^[242]

^1H NMR ($\text{DMSO}[d_6]$, 300 MHz) δ (ppm) 7.81–7.74 (m, 8H), 7.53–7.44 (m, 12H), 2.86–2.69 (m, 4H), 1.82–1.66 (m, 2H); ^{31}P NMR ($\text{DMSO}[d_6]$, 122 MHz) δ (ppm) –4.63 (s), –4.63 (d, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3410$ Hz);

1,9,17-Tris(hexyloxy)-5,13,21-triethynyl-16a,24a-dihydro-8aH-bis(benzo[4,5]cycloocta[1,2,3-*cd*]indeno)[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]benzo[5,6]cycloocta[1,2,3,4-*def*]fluorene (Ethyne-CH-MS)

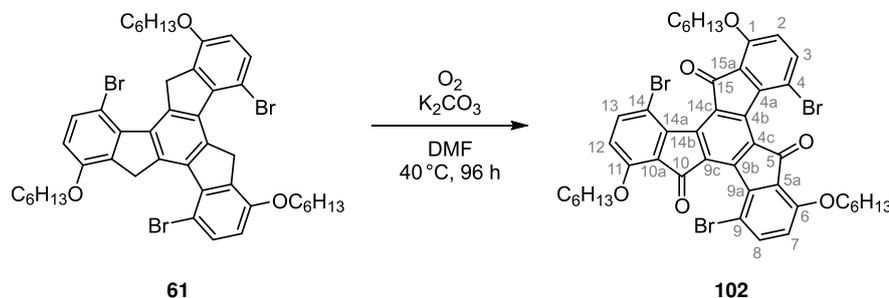


In an oven-dried schlenk flask **TIPS-CH-MS** (57.8 mg, 40.0 μmol) was dissolved in dry tetrahydrofuran (2.0 mL) and argon was bubbled through the solution for one minute. Then tetrabutylammonium fluoride (132 μL , 132 μmol , 1 M in tetrahydrofuran) was added and the dark yellow mixture stirred for seven hours at room temperature. After completion, dichloromethane (5.0 mL) was added, the organic phase washed with water (2×5.0 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was dissolved in dichloromethane (2.0 mL) and filtrated over a short silica-plug to obtain the **Ethyne-CH-MS** as bright yellow powder in quantitative yield (38.9 mg, 40.0 μmol) which was used without further purification.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) 8.31 (s, 3H, H -8/16/24), 7.35 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 3H, H^{Ar}), 7.10 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 3H, H^{Ar}), 6.99–6.96 (m, 9H, H^{Ar}), 4.23–4.10 (m, 6H, H -1 $^{\text{Hex}}$), 3.08 (s, 3H, $\text{C}\equiv\text{C}-H$), 1.94–1.83 (m, 6H, H -2 $^{\text{Hex}}$), 1.60–1.51 (m, 6H, H -3 $^{\text{Hex}}$), 1.37–1.33 (m, 12H, H -4 $^{\text{Hex}}$ /5 $^{\text{Hex}}$), 0.89 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 9H, H -6 $^{\text{Hex}}$); **MS** (MALDI $^+$) m/z calculated for $[\text{M}]^+$: 972.45, found: 972.32;

10.2 Compounds of chapter 6

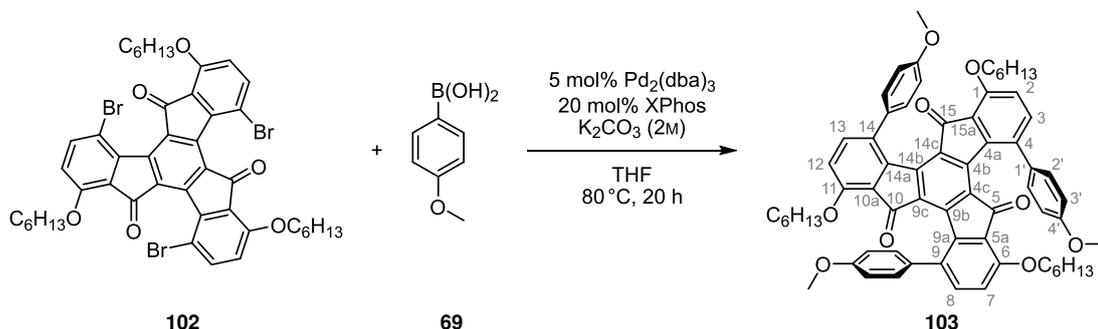
4,9,14-Tribromo-1,6,11-tris(hexyloxy)-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]-fluorene-5,10,15-trione (**102**)



Truxene **61** (880 mg, 1.00 mmol) was added to a solution of potassium carbonate (829 mg, 6.00 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (100 mL). The flask was equipped with an oxygen balloon and the atmosphere exchanged three times. Then the mixture was stirred at 40 °C for 96 h. After cooling down, the solvent was removed *in vacuo*, the residue redissolved in dichloromethane (50 mL) and eluted through a short silica-plug until the eluent was colorless (approx. 350 mL). The solvent was evaporated, methanol (10 mL) was added and the mixture ultrasonicated for 20 min. The suspension was cooled to 0 °C, the precipitate filtered off and washed with cold methanol (3×5 mL). After drying in air-stream, truxenone **102** was isolated as yellow powder in 62 % yield (570 mg, 619 μmol).

mp. 211–213 °C; **¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm) 7.70 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 3H, *H*-3/8/13), 6.93 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 3H, *H*-2/7/12), 4.18 (t, ³*J* = 6.0 Hz, 6H, *H*-1^{Hex}), 1.90–1.85 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.52–1.48 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.35–1.32 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/*H*-5^{Hex}), 0.90 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 150 MHz) δ (ppm) 184.9 (*C*=O), 156.9 (*C*-1/6/11), 144.6 (*C*-4a/9a/14a), 144.4 (*C*-4b/9b/14b), 141.1 (*C*-3/8/13), 135.8 (*C*-4c/9c/14c), 126.1 (*C*-5a/10a/15a), 117.9 (*C*-2/7/12), 112.4 (*C*-4/9/14), 69.9 (*C*-1^{Hex}), 31.6 (*C*-5^{Hex}), 29.1 (*C*-2^{Hex}), 25.6 (*C*-3^{Hex}), 22.7 (*C*-4^{Hex}), 14.2 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-DART⁺) *m/z* calculated for [M+H]⁺: 919.0839, found: 919.0839; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2951 (w), 2930 (m), 2870 (w), 2858 (w), 1709 (s), 1597 (m), 1583 (m), 1566 (s), 1462 (s), 1375 (m), 1354 (w), 1281 (vs), 1219 (m), 1169 (s), 1121 (s), 1074 (m), 1036 (m), 1005 (m), 961 (m), 908 (m), 818 (m), 795 (m), 762 (w), 721 (m), 640 (vw); **Elem. Anal.** calculated for C₄₅H₄₅Br₃O₆ · $\frac{2}{3}$ MeOH: C (58.17 %), H (5.10 %), found: C (58.13 %), H (5.19 %); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ε) 305 nm (4.67), 400 nm (4.29), 436 nm (3.81, sh); **R_f** (SiO₂, DCM) 0.25.

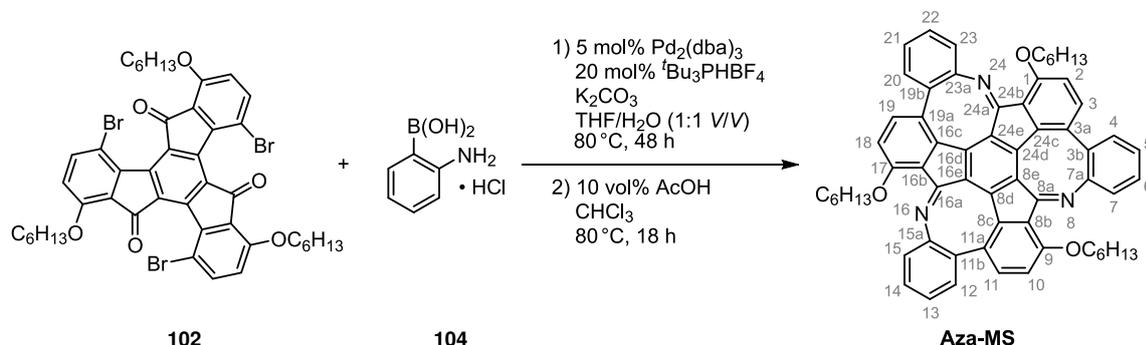
1,6,11-Tris(hexyloxy)-4,9,14-tris(4-methoxyphenyl)-5*H*-diindeno-[1,2-*a*:1',2'-*c*]fluorene-5,10,15-trione (**103**)



A screw-capped vial was charged with 4-methoxyphenyl boronic acid **69** (137 mg, 900 μmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.6 mg, 5.00 μmol) and XPhos (9.5 mg, 20.0 μmol) under an argon atmosphere. Then degassed tetrahydrofuran (1.0 mL) and a 2 M potassium carbonate solution in degassed water (0.5 mL) were added and the mixture stirred for five minutes. Tribromotruxenone **102** (92.2 mg, 100 μmol) was added and the dark orange solution stirred at 80 °C for 48 h. After cooling down, dichloromethane (20 mL) was added, the organic phase washed with water (3×10 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified *via* flash column chromatography (SiO_2 , DCM) to isolate **103** as an orange solid in 60 % yield (60.1 mg, 59.9 μmol).

mp. 182–184 °C; **$^1\text{H NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm) 7.46 (d, 3H, $^3J = 8.6$ Hz, *H*-3/8/13), 7.46 (bs, 6H, 2^{Ph}), 6.92 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 3H, *H*-2/7/12), 6.86 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 6H, *H*-3 $^{\text{Ph}}$), 3.96 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, *H*-1 $^{\text{Hex}}$), 3.75 (s, 9H, OCH_3), 1.79–1.74 (m, 6H, *H*-2 $^{\text{Hex}}$), 1.48–1.44 (m, 6H, *H*-3 $^{\text{Hex}}$), 1.42–1.37 (m, 12H, *H*-4 $^{\text{Hex}}$ /5 $^{\text{Hex}}$), 0.96 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 9H, *H*-6 $^{\text{Hex}}$); **$^{13}\text{C NMR}$** (CDCl_3 , 150 MHz) δ (ppm) 184.3 ($\text{C}=\text{O}$), 158.8 ($\text{C}-4^{\text{Ph}}$), 156.0 ($\text{C}-1/6/11$), 144.4 (C_q), 140.4 (C_q), 137.7 ($\text{C}-3/8/13$), 134.3 (C_q), 134.1 (C_q), 133.6 (C_q), 128.9 ($\text{C}-2^{\text{Ph}}$), 123.7 (C_q), 116.7 ($\text{C}-2/7/12$), 114.2 ($\text{C}-3^{\text{Ph}}$), 69.4 ($\text{C}-1^{\text{Hex}}$), 55.4 (OCH_3), 31.8 ($\text{C}-5^{\text{Hex}}$), 29.1 ($\text{C}-2^{\text{Hex}}$), 25.5 ($\text{C}-3^{\text{Hex}}$), 22.7 ($\text{C}-4^{\text{Hex}}$), 14.3 ($\text{C}-6^{\text{Hex}}$); **MS** (HR-MALDI $^+$) *m/z* calculated for $[\text{M}]^+$: 1002.4701, found: 1002.4694; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2951 (w), 2930 (w), 2868 (w), 2855 (w), 1703 (vs), 1591 (m), 1558 (m), 1516 (w), 1485 (s), 1466 (m), 1381 (w), 1323 (w), 1290 (m), 1269 (s), 1242 (vs), 1221 (m), 1173 (s), 1094 (m), 1067 (m), 1036 (m), 1015 (m), 961 (w), 934 (w), 918 (w), 837 (m), 804 (s), 756 (w), 723 (m), 704 (w), 636 (w); **Elem. Anal.** calculated for $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{O}_9$: C (79.02 %), H (6.63 %), found: C (78.74 %), H (6.35 %); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} ($\lg \epsilon$) 272 nm (4.92), 312 nm (4.70), 427 nm (4.36); **emission** (dichloromethane, 298 K) λ_{em} (λ_{ex}) 550 nm (427 nm); **R_f** (SiO_2 , DCM) 0.10.

8,16,24-Triaza-1,9,17-tris(hexyloxy)-16a,24a-dihydro-8aH-bis(benzo[4,5]cycloocta[1,2,3-*cd*]indeno)[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]-benzo[5,6]cycloocta[1,2,3,4-*def*]fluorene (Aza-MS)

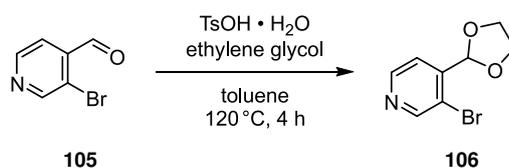


Aminophenyl boronic acid hydrochloride **104** (624 mg, 3.60 mmol), Pd₂(dba)₃ (18.3 mg, 20.0 μmol), tri(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (23.2 mg, 80.0 μmol) and potassium carbonate (1.16 g, 8.40 mmol) were suspended in degassed tetrahydrofuran/water (3.0 mL, 1:1 V/V) and stirred under argon for five minutes. Bromotruxenone **102** (369 mg, 400 μmol) was added and the mixture stirred for 48 h at 80 °C. After cooling down, the phases were separated and the aqueous phase extracted with ethyl acetate (2 × 10 mL). From the combined organic phases the solvent was evaporated *in vacuo*, the residue suspended in methanol (5 mL), the dark red precipitate filtered off and dried under air. The dark red powder was dissolved in chloroform (12 mL), acetic acid (1.2 mL, 10 vol%) was added and the mixture was stirred at 80 °C overnight. After cooling down dichloromethane (20 mL) was added, the organic phase washed with saturated sodium carbonate solution (30 mL) and the aqueous phase reextracted with dichloromethane (3 × 20 mL). The combined organic phases were dried over sodium sulfate, filtered and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was further purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/toluene 1:5) to obtain **Aza-MS** as yellow-orange powder in 45 % yield (161 mg, 178 μmol).

mp. 135–137 °C (decomp.); **¹H NMR** (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ (ppm) 7.44 (d, ³J = 8.5 Hz, 3H, *H*-3/11/19), 7.31 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 3H, *H*-6/14/22), 7.13 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 3H, *H*-5/13/21), 7.09 (d, ³J = 8.6 Hz, 3H, *H*-2/10/18), 6.89 (m, 6H, *H*-4/7/12/15/20/23), 4.28 (dt, ²J = 9.6 Hz, ³J = 6.1 Hz, 3H, *H*-1^{Hex}), 4.14 (dt, ²J = 9.6 Hz, ³J = 6.9 Hz, 3H, *H*-1^{Hex}), 4.17–4.11 (m, 3H, *H*-1^{Hex}), 1.90–1.74 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.61–1.43 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.36–1.29 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/5^{Hex}), 0.86 (t, ³J = 7.1 Hz, 9H, *H*-6^{Hex}); **¹³C NMR** (CD₂Cl₂, 100 MHz) δ (ppm) 166.2 (*C*=N), 156.4 (*C*-1/9/17), 149.8 (*C*-7a/15a/23a), 147.7 (*C*-8d/16d/24d), 144.5 (*C*-8c/16c/24c), 135.5 (*C*-3/11/19), 134.7 (*C*-4/12/20), 132.5 (*C*_q), 131.1 (*C*-3a/11a/19a), 131.0 (*C*-3b/11b/19b), 128.9 (*C*_q), 128.5 (*C*-6/14/22), 126.2 (*C*-7/15/23), 125.4 (*C*-5/13/21), 116.5 (*C*-2/10/18), 69.9 (*C*-1^{Hex}), 31.9 (*C*-5^{Hex}), 29.6 (*C*-2^{Hex}), 26.0 (*C*-3^{Hex}), 23.0 (*C*-4^{Hex}), 14.2 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺)

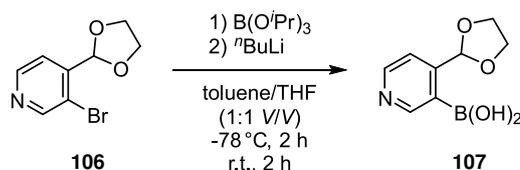
m/z calculated for $[M+H]^+$: 904.4473, found: 904.4482; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 3057 (vw), 2920 (m), 2853 (m), 1645 (m), 1582 (s), 1562 (m), 1502 (m), 1464 (s), 1431 (w), 1379 (w), 1350 (w), 1281 (s), 1248 (m), 1207 (w), 1169 (m), 1119 (m), 1094 (m), 1063 (m), 1043 (w), 1005 (m), 943 (w), 926 (w), 883 (w), 812 (s), 791 (w), 756 (vs), 727 (m), 700 (m), 640 (w); **Elem. Anal.** calculated for $\text{C}_{63}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: C (82.99%), H (6.75%), N (4.40%), found: C (82.96%), H (6.41%), N (4.44%); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} ($\lg \epsilon$) 273 nm (4.80), 316 nm (4.43), 414 nm (4.13); **R_f** (SiO_2 , PE/toluene 1:5) 0.33; **Enantiomers** Chiralpak[®] IE[™] column, *n*-heptane/*iso*-propanol 80:20 (V/V), *R_t*: 6.6 min (*R_a*,*R_a*,*R_a*), 10.3 min (*S_a*,*S_a*,*S_a*).

3-Bromo-4-(1,3-dioxolan-2-yl)pyridine (106)



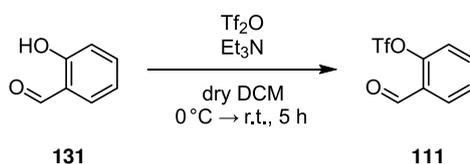
Adapting a reported procedure,^[243] 3-Bromo-4-pyridinecarboxaldehyde (**105**) (501 mg, 2.70 mmol) and *para*-toluenesulfonic acid monohydrate (203 mg, 1.10 mmol) were dissolved in toluene (60 mL). Ethylenglycol (2.3 mL, 2.50 g, 40.3 mmol) was added in a round bottom flask fitted to a dropping funnel filled with molecular sieve (3 Å) that was attached to a condenser. The reaction mixture was refluxed at 120 °C for four hours. Upon cooling ethyl acetate (40 mL) was added, the organic phase was washed with 1 M sodium hydroxide solution (2×25 mL) and water (25 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The yellowish residue was evaporated onto Celite and purified via flash column chromatography (SiO_2 , PE/EA 4:1) to give the title compound **106** as a yellowish oil in 91 % yield (565 mg, 2.46 mmol).

¹H NMR ($\text{DMSO}[d_6]$, 300 MHz) δ (ppm) 8.76 (s, 1H, *H*-2), 7.54 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 1H, *H*-5), 5.94 (s, 1H, $\text{C}(\text{H})\text{O}_2$), 4.11–3.99 (m, 4H, CH_2); **¹³C NMR** ($\text{DMSO}[d_6]$, 75 MHz) δ (ppm) 151.8 (*C*-2), 149.9 (*C*-6), 145.1 (*C*-4), 122.3 (*C*-5), 120.2 (*C*-3), 100.5 ($\text{C}-\text{C}(\text{H})\text{O}_2$), 65.2 ($\text{C}-\text{CH}_2$); **MS** (HR-EI⁺) m/z calculated for $[M]^+$: 228.9733, found: 228.9736 ($[M]^+$, 8.8%), 227.9664 ($[M-\text{H}]^+$, 5.2%), 183.9395 ($[M-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$, 6.9%), 155.9493 ($[M-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CO}]^+$, 4.6%), 73.0290 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$, 100%); **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2968 (vw), 2888 (w), 1738 (vw), 1584 (w), 1473 (w), 1398 (s), 1282 (w), 1224 (m), 1167 (m), 1097 (s), 1079 (vs), 1019 (s), 981 (m), 965 (m), 941 (s), 861 (w), 828 (s), 744 (w), 720 (w), 705 (m), 663 (w), 630 (m); **Elem. Anal.** calculated for $\text{C}_8\text{H}_8\text{BrNO}_2$: C (41.77%), H (3.51%), N (6.09%), found: C (41.36%), H (3.77%), N (6.28%); **R_f** (SiO_2 , PE/EA 4:1) 0.23.

(4-(1,3-Dioxolan-2-yl)pyridin-3-yl)boronic acid (107)

Following a modified procedure from the literature,^[168] an oven-dried schlenk flask equipped with a magnetic stir bar and fitted with a rubber septum was charged with dry toluene (15 mL) and dry tetrahydrofuran (15 mL) and placed under an argon atmosphere. Tris(*iso*-propyl)borate (1.3 mL, 1.05 g, 5.60 mmol) and pyridine acetal **127** (920 mg, 4.00 mmol) were added via syringe. The reaction mixture was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Then *n*-Butyllithium (2.3 mL, 5.60 mmol, 2.5 M in *n*-hexane) was added dropwise over 1.5 hours and the mixture was stirred for additional 30 min at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The slightly brown solution was allowed to warm to room temperature and stirred for additional two hours. For the quenching and work up a different protocol was used.^[169a] The mixture was quenched by slow addition of 5 % aqueous sodium hydroxide solution (30 mL). The resulting aqueous layer was collected, washed with diethyl ether ($3\times 15\text{ mL}$) and acidified to pH 6-7 using 10 % hydrochloric acid (approx. 16 mL) under ice bath cooling. Extraction with ethyl acetate ($4\times 25\text{ mL}$), drying of the combined organic phase over sodium sulfate and removal of the solvent *in vacuo* gave 257 mg of the title compound **107** as a white solid, containing minor impurities. The compound was used without further purification.

mp. 109–111 $^{\circ}\text{C}$ **^1H NMR** (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ (ppm) 8.50–8.49 (m, 2H, *H*-2/6), 8.34 (bs, 2H, B(OH)₂), 7.39 (d, $^3J = 5.1\text{ Hz}$, 1H, *H*-5), 6.02 (s, 1H, CHO₂); *The signals of the ethylene protons could not be observed due to an overlay with residual water.* **^{13}C NMR** (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ (ppm) 153.0 (*C*-2), 150.7 (*C*-6), 130.8 (*C*-4), 121.0 (*C*-5), 101.5 (*C*-C(H)O₂), 65.4 (*C*-CH₂); **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3399 (w), 2955 (w), 2922 (w), 2891 (w), 1615 (m), 1559 (vw), 1414 (m), 1385 (s), 1351 (m), 1277 (w), 1218 (w), 1148 (m), 1063 (vs), 1020 (m), 1008 (m), 940 (m), 818 (s), 776 (m), 699 (s), 651 (m).

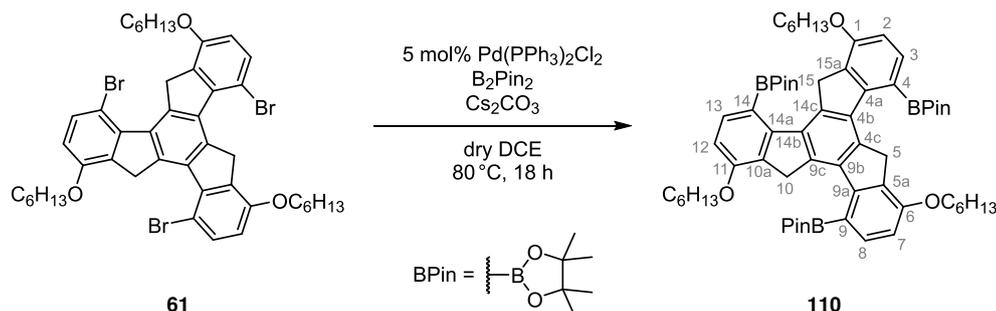
2-Formylphenyl trifluormethanesulfonate (111)

Following a reported procedure,^[244] in an oven-dried schlenk flask salicylaldehyde (**131**, 2.1 mL, 2.44 g, 20.0 mmol) was dissolved in dry dichloromethane (50 mL), then triethylamine (5.5 mL, 4.05 g, 40.0 mmol) was added and the mixture stirred for ten minutes. After cooling

down to 0 °C, trifluoromethanesulfonic anhydride (4.9 mL, 8.18 g, 29.0 mmol) was added over 20 min. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for five hours. Then it was poured onto sat. aqueous sodium carbonate (150 mL), the phases separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3×50 mL). The combined organic phases were washed with 1 M hydrochloric acid (100 mL) and the aqueous phase reextracted with dichloromethane (2×50 mL). The combined organic phases were dried over magnesium sulfate and the crude product was purified via flash column chromatography (SiO₂, PE/EA 9:1) to obtain **111** as clear yellow oil in 94 % yield (4.78 g, 18.8 mmol). The analytical data are in accordance with the literature.^[244]

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 10.28 (s, 1H), 8.01 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H), 7.73 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H), 7.56 (t, ³J = 7.5 Hz, 1H), 7.42 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H); ¹⁹F NMR (CDCl₃, 283 MHz) δ (ppm) -72.9.

2,2',2''-(1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5H-diindeno-[1,2-a:1',2'-c]fluorene-4,9,14-triyl)tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**110**)

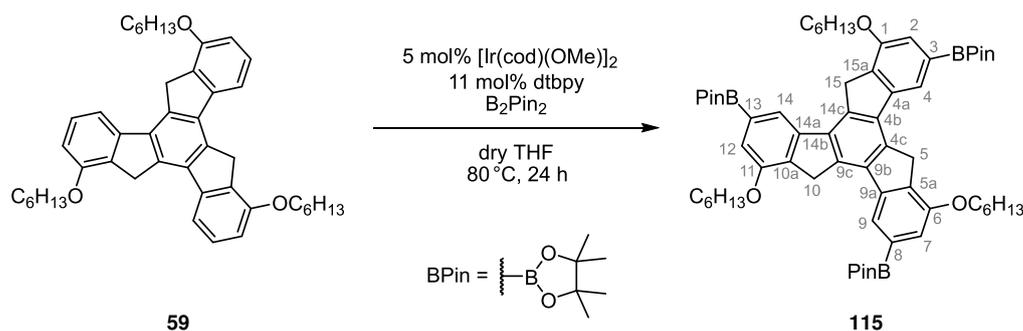


To an oven-dried schlenk flask under an argon atmosphere, tribromotruxene **61** (264 mg, 300 μmol), caesium carbonate (586 mg, 1.80 mmol) and B₂Pin₂ (1.83 g, 7.20 mmol) were added, one time evacuated and refilled with argon and then suspended in dry 1,2-dichloroethane (18 mL). After addition of Pd(PPh₃)₂Cl₂ (10.5 mg, 15.0 μmol), the mixture was stirred for 18 h at 80 °C. After cooling down, the organic phase was washed with water (3×20 mL), dried over sodium sulfate and the solvent evaporated *in vacuo*. Excess B₂Pin₂ was removed by sublimation using a kugelrohr apparatus (80 °C, 5 · 10⁻³ mbar). The residue was dissolved in dichloromethane (3.0 mL), precipitated with methanol (8.0 mL), the dichloromethane removed *in vacuo* and the precipitate filtered off. After washing with methanol (2×2.0 mL) and drying under air, **110** was obtained in 85 % yield (260 mg, 255 μmol) containing minor impurities. An analytical pure sample was obtained by further purification *via* recycling-HPLC (SiO₂, *n*-hexane/DCM 1:1).

mp. 208–210 °C (decomp.); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 600 MHz) δ (ppm) 7.84 (d, ³J = 8.2 Hz, 3H, *H*-3/8/13), 6.92 (d, ³J = 8.2 Hz, 3H, *H*-2/7/12), 4.44 (s, 6H, *H*-5/10/15), 4.16 (t,

$^3J = 6.9$ Hz, 6H, $H-1^{\text{Hex}}$), 1.88–1.83 (m, 6H, $H-2^{\text{Hex}}$), 1.51–1.46 (m, 6H, $H-3^{\text{Hex}}$), 1.46 (s, 36H, CH_3^{Pin}), 1.38–1.35 (m, 12H, $H-4^{\text{Hex}}/5^{\text{Hex}}$), 0.92 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 9H, $H-6^{\text{Hex}}$); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 150 MHz) δ (ppm) 157.5 ($C-1/6/11$), 147.4 (C_q), 139.7 (C_q), 139.2 (C_q), 136.6 ($C-3/8/13$), 132.8 (C_q), 117.6 ($C-4/9/14$), 108.5 ($C-2/7/12$), 84.3 (C_q^{Pin}), 68.4 ($C-1^{\text{Hex}}$), 35.9 ($C-5/10/15$), 32.1 ($C-5^{\text{Hex}}$), 29.6 ($C-2^{\text{Hex}}$), 26.1 ($C-3^{\text{Hex}}$), 25.7 (CH_3^{Pin}), 23.0 ($C-4^{\text{Hex}}$), 14.2 ($C-6^{\text{Hex}}$); MS (HR-MALDI $^+$) m/z calculated for $[\text{M}]^+$: 1020.6624, found: 1020.6621; FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2955 (w), 2928 (w), 2868 (w), 2858 (w), 1589 (m), 1568 (m), 1495 (w), 1468 (w), 1416 (w), 1366 (s), 1354 (s), 1306 (m), 1286 (m), 1263 (vs), 1248 (vs), 1207 (m), 1165 (m), 1144 (vs), 1119 (s), 1078 (s), 1007 (m), 972 (m), 928 (vw), 907 (vw), 856 (m), 833 (w), 800 (m), 766 (w), 716 (w), 685 (m), 640 (vw), 609 (w); UV-Vis (dichloromethane) λ_{abs} ($\lg \epsilon$) 288 nm (4.64), 297 nm (4.59). Elem. Anal. calculated for $\text{C}_{63}\text{H}_{87}\text{B}_3\text{O}_9 \cdot \text{MeOH}$: C (73.01 %), H (8.71 %), found: C (72.77 %), H (8.44 %).

2,2',2''-(1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]fluorene-3,8,13-triyl)tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (115)

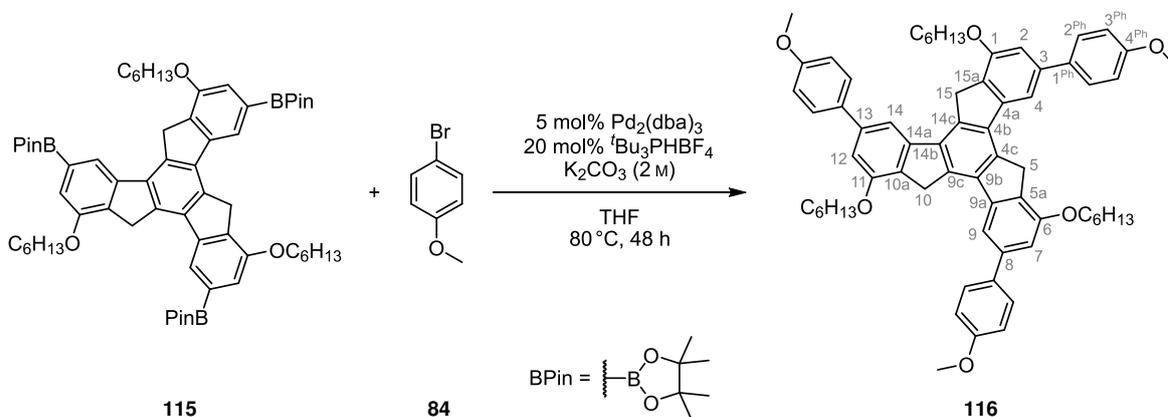


Adapting a reported procedure,^[14] $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ (33.1 mg, 50.0 μmol), di-*tert*-butylbipyridine (29.5 mg, 110 μmol) and B_2Pin_2 (94.0 mg, 370 μmol) were mixed in dry tetrahydrofuran (3 mL) in a glovebox and stirred until the solution became brownish-red. This solution was then added to a suspension of Truxene **59** (643 mg, 1.00 mmol) and B_2Pin_2 (1.07 g, 4.23 mmol) in dry tetrahydrofuran (7 mL) under Argon. The mixture was stirred at 80 °C for 24 h. The now dark red solution was cooled down to room temperature and the solvent was removed *in vacuo*. The red residue was suspended in methanol (20 mL), filtered and washed with methanol (3×10 mL) to give Boronic ester **115** as colorless powder in 93 % yield (953 mg, 934 μmol).

mp. 240–242 °C (decomp.); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm) 8.11 (s, 3H, $H-4/9/14$), 7.39 (s, 3H, $H-2/7/12$), 4.40 (s, 6H, $H-5/10/15$), 4.28 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 6H, $H-1^{\text{Hex}}$), 1.95–1.94 (m, 6H, $H-2^{\text{Hex}}$), 1.65–1.61 (m, 6H, $H-3^{\text{Hex}}$), 1.47–1.44 (m, 12H, $H-4^{\text{Hex}}/5^{\text{Hex}}$), 1.44 (s, 36H, CH_3^{Pin}), 0.97 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 9H, $H-6^{\text{Hex}}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ (ppm)

155.6 (*C*-1/6/11), 143.4 (*C*-4a/9a/14a), 137.5 (*C*-4b/9b/14b), 135.9 (*C*-4c/9c/14c), 135.3 (*C*-5a/10a/15a), 129.6 (*C*-3/8/13), 121.3 (*C*-4/9/14), 115.5 (*C*-2/7/12), 84.0 (*C*_q^{Pin}), 68.5 (*C*-1^{Hex}), 34.3 (*C*-5/10/15), 31.8 (*C*-4^{Hex}), 29.6 (*C*-2^{Hex}), 26.1 (*C*-3^{Hex}), 25.1 (*CH*₃^{Pin}), 22.8 (*C*-5^{Hex}), 14.3 (*C*-6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 1020.6624, found: 1020.6630; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2974 (w), 2960 (w), 2927 (w), 2867 (w), 2857 (w), 1573 (m), 1488 (w), 1466 (w), 1429 (m), 1389 (w), 1355 (vs), 1331 (m), 1292 (w), 1259 (s), 1212 (w), 1167 (m), 1143 (vs), 1090 (s), 1012 (m), 974 (m), 908 (w), 881 (w), 854 (s), 835 (w), 800 (m), 767 (w), 735 (w), 716 (m), 705 (s), 682 (m), 670 (m), 657 (w), 625 (vw); **Elem. Anal.** calculated for C₆₃H₈₇B₃O₉·MeOH: C (73.01%), H (8.71%), found: C (72.77%), H (8.44%).

1,6,11-Tris(hexyloxy)-3,8,13-tris(4-methoxyphenyl)-10,15-dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]fluorene (**116**)

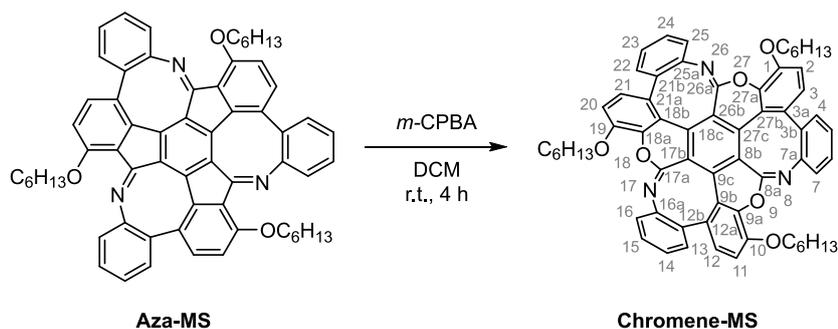


A screw-capped vial was charged with truxene boronic ester **115** (255 mg, 250 μ mol), Pd₂(dba)₃ (11.5 mg, 12.5 μ mol) and tri(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (14.5 mg, 50.0 μ mol) under an argon atmosphere. Then degassed tetrahydrofuran (2.5 mL) and a 2 M potassium carbonate solution in degassed water (1.3 mL) were added and the mixture stirred for five minutes. 4-Bromoanisole (**84**) (235 μ L, 351 mg, 1.88 mmol) was added and the solution was stirred at 80 °C for 48 h. After cooling down, dichloromethane (25 mL) was added, the organic phase washed with water (3 \times 20 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was further purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/DCM 1:1 \rightarrow DCM) to obtain **116** in 94% yield as colorless solid (226 mg, 235 μ mol).

mp. 282–285 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) 7.64 (s, 3H, *H*-4/9/14), 7.63 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 6H, *H*-2^{Ph}), 7.04 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 6H, *H*-3^{Ph}), 6.97 (s, 3H, *H*-2/7/12), 4.12 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 6H, *H*-1^{Hex}), 4.06 (s, 6H, *H*-5/10/15), 3.92 (s, 9H, OCH₃), 1.91–1.87 (m, 6H, *H*-2^{Hex}), 1.57–1.52 (m, 6H, *H*-3^{Hex}), 1.44–1.40 (m, 12H, *H*-4^{Hex}/5^{Hex}), 0.95 (t, ³*J* = 6.9 Hz,

9H, H -6^{Hex}); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) 159.3 (C -4^{Ph}), 155.9 (C -1/6/11), 143.9 (C _q), 142.0 (C _q), 137.1 (C _q), 136.2 (C _q), 135.1 (C -1^{Ph}), 130.0 (C -3/8/13), 128.8 (C -2^{Ph}), 114.3 (C -3^{Ph}), 113.4 (C -2/7/12), 108.7 (C -4/9/14), 68.4 (C -1^{Hex}), 55.5 (OCH₃), 33.6 (C -5/10/15), 31.8 (C -5^{Hex}), 29.6 (C -2^{Hex}), 26.0 (C -3^{Hex}), 22.8 (C -4^{Hex}), 14.2 (C -6^{Hex}); MS (HR-MALDI⁺) m/z calculated for [M]⁺: 960.5323, found: 960.5296; FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2953 (w), 2930 (m), 2856 (w), 1609 (m), 1585 (m), 1570 (m), 1518 (s), 1468 (m), 1441 (m), 1406 (vw), 1373 (m), 1325 (m), 1304 (w), 1285 (m), 1250 (s), 1219 (s), 1178 (s), 1159 (m), 1113 (w), 1092 (s), 1063 (w), 1034 (m), 1009 (w), 964 (vw), 883 (w), 858 (vw), 822 (vs), 800 (m), 766 (w), 727 (w), 698 (vw), 677 (w), 660 (vw), 642 (w), 623 (vw); Elem. Anal. calculated for C₆₆H₇₂O₆: C (82.46%), H (7.55%), found: C (82.04%), H (7.64%); R_f (SiO₂, PE/DCM 1:1) 0.17.

8,17,26-Triaza-27-oxa-1,9,17-tris(hexyloxy)-17a,26a-dihydro-8aH-bis-(benzo[4,5]cycloocta[1,2,3-*de*]chromeno)[3,3a,4,5-*rsa*:3',3a',4',5'-*bcd*]-benzo[5,6]cycloocta[1,2,3,4-*def*]phenanthrene (Chromene-MS)



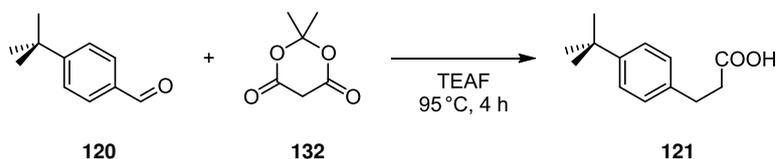
Aza-MS (90.4 mg, 100 μ mol) was dissolved in dichloromethane (5.0 mL) and *meta*-chloroperbenzoic acid (75 wt%, 76.0 mg, 330 μ mol) was added. After stirring for four hours at room temperature, the mixture was washed with saturated aqueous sodium carbonate solution (1 \times 5.0 mL) and water (2 \times 5.0 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified *via* flash column chromatography (SiO₂, toluene) to obtain **Chromene-MS** in 70% yield as off-white solid (66.2 mg, 69.6 μ mol).

mp. 297–298 °C (decomp.); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 600 MHz) δ (ppm) 7.20 (ddd, ³ J = 7.9 Hz, ³ J = 7.9 Hz, ⁴ J = 1.4 Hz, 3H, H -5/14/23), 7.19 (d, ³ J = 8.5 Hz, 3H, H -2/11/20), 7.05 (ddd, ³ J = 7.5 Hz, ³ J = 7.5 Hz, ⁴ J = 1.2 Hz, 3H, H -6/15/24), 7.04 (d, ³ J = 8.5 Hz, 3H, H -3/12/21), 6.90 (dd, ³ J = 7.7 Hz, ⁴ J = 1.3 Hz, 3H, H -7/16/25), 6.85 (dd, ³ J = 8.0 Hz, ⁴ J = 0.9 Hz, 3H, H -4/13/22), 4.15 (dt, ² J = 9.2 Hz, ³ J = 6.6 Hz, 3H, H -1^{Hex}), 4.12 (dt, ² J = 9.2 Hz, ³ J = 6.8 Hz, 3H, H -1^{Hex}), 1.87–1.82 (m, 6H, H -2^{Hex}), 1.51–1.43 (m, 6H, H -3^{Hex}), 1.36–1.31 (m, 12H, H -3^{Hex}/4^{Hex}), 0.89 (t, ³ J = 7.1 Hz, 9H, H -6^{Hex}); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 150 MHz) δ (ppm) 155.9 (C (O)=N), 147.6 (C -1/10/19), 143.6 (C -7a/16a/25a), 143.0 (C -9a/18a/27a), 137.4

(C_q), 132.1 (C -7/16/25), 130.9 (C_q), 130.5 (C_q), 129.2 (C_q), 128.9 (C -5/14/23), 125.5 (C -3/12/21, 6/15/24), 125.4 (C -3/12/21, 6/15/24), 124.4 (C_q), 121.9 (C -4/13/22), 116.4 (C -2/11/20), 70.1 (C -1^{Hex}), 31.9 (C -5^{Hex}), 29.6 (C -2^{Hex}), 26.0 (C -3^{Hex}), 23.0 (C -4^{Hex}), 14.2 (C -6^{Hex}); **MS** (HR-MALDI⁺) m/z calculated for $[M+H]^+$: 952.4320, found: 952.4338; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2928 (m), 2855 (w), 1703 (s), 1599 (w), 1566 (w), 1541 (m), 1508 (w), 1475 (m), 1447 (w), 1418 (w), 1367 (m), 1306 (s), 1285 (s), 1265 (m), 1211 (m), 1192 (m), 1142 (vs), 1119 (vs), 1084 (s), 1059 (vs), 974 (m), 939 (m), 872 (w), 835 (m), 816 (m), 766 (vs), 725 (s), 638 (m); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} ($\lg \epsilon$) 284 nm (4.46), 303 nm (4.44); **R_f** (SiO₂, toluene) 0.23; **Enantiomers** Chiralpak[®] IE[™] column, *n*-heptane/DCM 60:40 (V/V), R_t : 6.7 min (S_a, S_a, S_a), 11.7 min (R_a, R_a, R_a).

10.3 Compounds of chapter 7

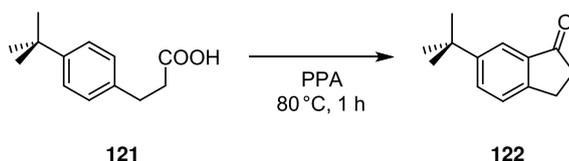
3-(4-*tert*-Butylphenyl)propanoic acid (**121**)



Following a reported procedure,^[245] benzaldehyde **120** (20.6 mL, 20.0 g, 123 mmol) and Meldrum's acid **132** (17.8 g, 123 mmol) were added to a mixture of triethylamine (60 mL) and formic acid (42 mL). The yellow solution was stirred at 95 °C for four hours. After cooling down to room temperature, ice-water (100 mL) was added and the pH value was adjusted to 1 with 6 M hydrochloric acid. After one night at 5–10 °C, the off-white precipitate was filtered off, washed with water (100 mL) and *n*-pentane (150 mL) and dried *in vacuo*. Arylpropanoic acid **121** was isolated as colorless solid in 92 % yield (23.2 g, 113 mmol). The analytical data were in accordance with the literature.^[246]

mp. 104 °C (Lit.^[246b]: 102 °C); **¹H NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 7.33 (d, ³ J = 8.3 Hz, 2H), 7.15 (d, ³ J = 8.3 Hz, 2H), 2.94 (dd, ³ J = 7.8 Hz, 2H), 2.69 (dd, ³ J = 7.8 Hz, 2H), 1.31 (s, 9H).

6-*tert*-Butylindan-1-one (**122**)

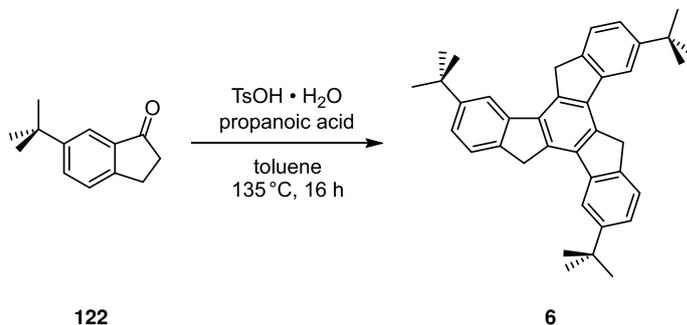


Following a reported procedure,^[247] polyphosphoric acid (80 g) was heated to 60 °C, arylpropanoic acid **121** (5.00 g, 24.2 mmol) added portionwise over 30 min and the mixture stirred at

80 °C for one hour. After cooling down to room temperature, the dark red reaction mixture was quenched with ice-water (150 mL) and extracted with dichloromethane (3×100 mL). The organic phase was dried over sodium sulfate and the solvent was removed *in vacuo* to obtain indanone **122** as a yellow oil in 75 %, which was used without further purification. The analytical data were in accordance with the literature.^[247]

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 7.78 (d, ³*J* = 1.7 Hz, 1H), 7.66 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1H), 7.42 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 0.6 Hz, 1H), 3.10 (t, ³*J* = 5.8 Hz, 2H), 2.70 (t, ³*J* = 5.9 Hz, 2H), 1.34 (s, 9H).

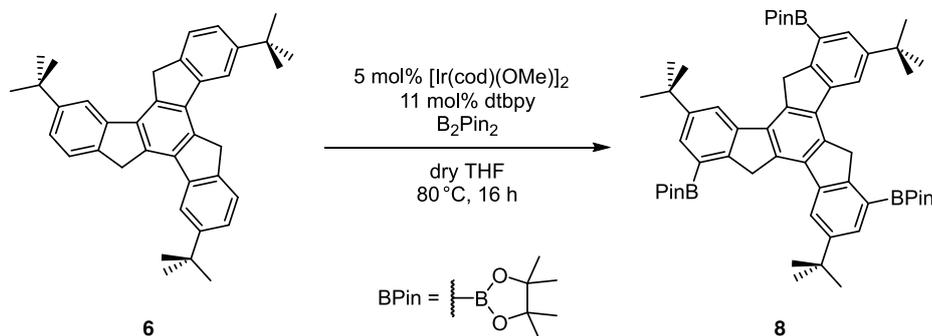
3,8,13-Tri-*tert*-butyl-10,15-dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]-fluorene (**6**)



Following a reported procedure,^[14] crude indanone **122** (3.00 g, 15.9 mmol) was dissolved in toluene (12 mL), *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (10.8 g, 56.9 mmol) and propanoic acid (4.5 mL) were added and the mixture stirred at 135 °C for 16 h. After cooling down to room temperature, the mixture solidified and was dissolved in dichloromethane (300 mL), washed with water (3×120 mL) and dried over sodium sulfate. The solvent was removed and the dark brown residue washed with acetone (3×30 mL) to give truxene **6** as an off-white powder in 47 % yield (1.27 g, 2.49 mmol). The analytical data were in accordance with the literature.^[14]

mp. ≥ 400 °C (Lit.: ≥ 400 °C); **¹H NMR** (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 7.98 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 3H), 7.65 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 3H), 7.47 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 3H), 4.22 (s, 6H), 1.52 (s, 27H).

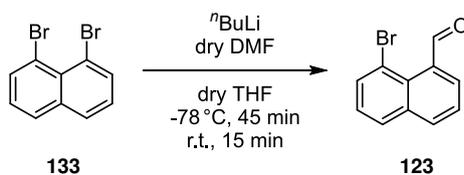
2,2',2''-(3,8,13-Tri-*tert*-butyl-10,15-dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]-fluorene-1,6,11-triyl)tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**8**)



Following a reported procedure,^[14] $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ (265 mg, 400 μmol), di-*tert*-butylbipyridine (236 mg, 880 μmol) and B_2Pin_2 (752 mg, 2.96 mmol) were mixed in dry tetrahydrofuran (20 mL) in a glovebox and stirred until the solution became brownish-red. This solution was then added to a suspension of truxene **6** (4.09 g, 8.00 mmol) and B_2Pin_2 (33.8 g, 33.8 mmol) in dry tetrahydrofuran (60 mL) under argon. The mixture was stirred at 80 °C for 16 h. The now dark red solution was cooled down to room temperature and the solvent was removed *in vacuo*. The red residue was suspended in methanol (75 mL), filtered and washed with methanol (3 \times 50 mL) to give Boronic ester **8** as colorless powder in 87 % yield (6.18 g, 6.95 mmol). The analytical data were in accordance with the literature.^[14]

mp. decomp. 390 °C (Lit.: decomp. 393 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 8.24 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 3H), 7.86 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 3H), 4.54 (s, 6H), 1.54 (s, 27H), 1.46 (s, 36H).

8-Bromo-1-naphthaldehyde (**123**)

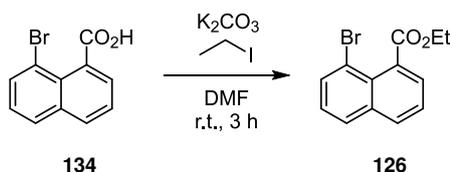


Modifying a reported procedure,^[188] dibromonaphthalene **133** (2.86 g, 10.0 mmol) was dissolved in anhydrous tetrahydrofuran (34 mL) under an argon atmosphere and cooled to -78°C . Then *n*-butyllithium (4.8 mL, 12.0 mmol; 2.5 M in *n*-hexane) was added dropwise. After stirring for 20 min at -78°C , anhydrous *N,N*-dimethylformamide (1.5 mL, 20.0 mmol) was added and the mixture stirred for 15 min at -78°C . The cooling bath was removed, the reaction allowed to warm up and stirred for further 15 min. By addition of 1 M hydrochloric acid (20 mL) the reaction was quenched. The phases were separated, the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 \times 25 mL), the combined organic phases dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was further purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/DCM 3:2) to obtain **123** as colorless

powder in 78 % yield (1.83 g, 7.77 mmol). The analytical data were in accordance with the literature.^[188,248]

mp. 87–89 °C (Lit.:^[248] 89–90 °C); **¹H NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 11.44 (s, 1H), 8.00 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H), 7.93–7.87 (m, 3H), 7.56 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 1H), 7.39 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1H); ***R_f*** (SiO₂, PE/DCM 3:2) 0.18.

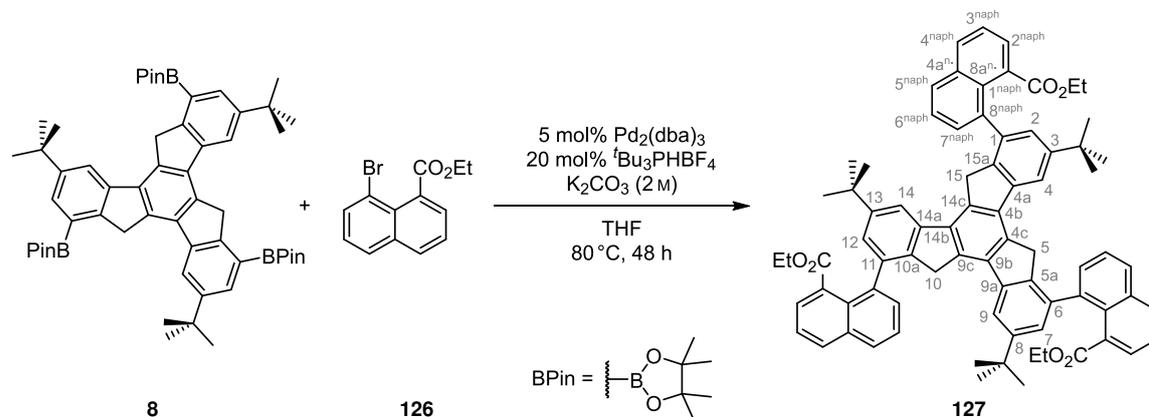
Ethyl 8-bromo-1-naphthoate (**126**)



Following a reported procedure,^[190] bromonaphthoic acid **134** (2.51 g, 10.0 mmol) was dissolved in *N,N*-dimethylformamide (30 mL). Then potassium carbonate (3.46 g, 25.0 mmol) and ethyl iodide (1.6 mL, 3.12 g, 20.0 mmol) were added. After stirring for three hours at room temperature, the mixture was diluted with water (50 mL), extracted with ethyl acetate (3 × 75 mL), the organic phase washed with brine (100 mL) and dried over magnesium sulfate. After removal of the solvent *in vacuo*, the crude product was purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/EA 20:1) to obtain **126** as colorless powder in 94 % yield (2.63 g, 9.43 mmol). The analytical data were in accordance with the literature.^[190,249]

mp. 52 °C (Lit.:^[249] 52 °C); **¹H NMR** (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 7.92 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H), 7.88–7.84 (m, 2H), 7.65 (dd, ³*J* = 7.1 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H), 7.50 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, 1H), 7.35 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 7.5 Hz, 1H), 4.47 (q, ³*J* = 7.2 Hz, 2H), 1.42 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 3H); ***R_f*** (SiO₂, PE/EA 20:1) 0.17.

Triethyl 8,8',8''-(3,8,13-tri-*tert*-butyl-10,15-dihydro-5*H*-diindeno-[1,2-*a*:1',2'-*c*]fluorene-1,6,11-triyl)tris(1-naphthoate) (127**)**

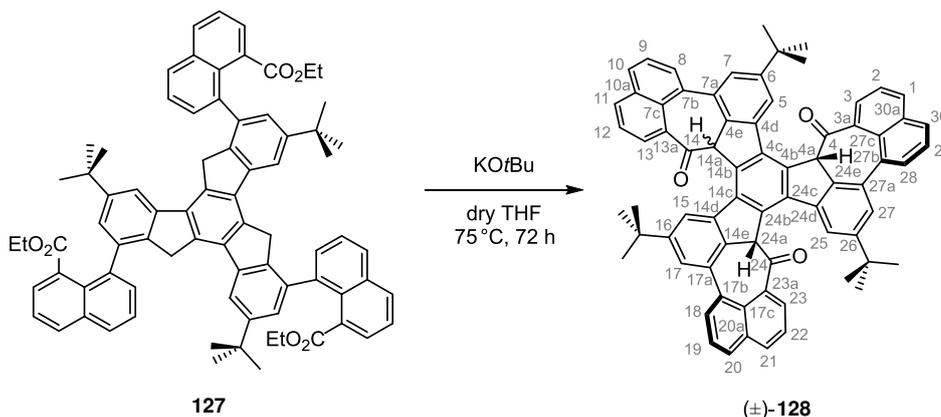


A screw-capped vial was charged with truxene **8** (889 mg, 1.00 mmol), Pd₂(dba)₃ (45.8 mg, 50.0 μmol) and tri-(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (58.0 mg, 200 μmol) under an argon atmosphere. Then degassed tetrahydrofuran (10 mL) and a 2 M potassium carbonate solution in degassed water (5.0 mL) were added and the suspension stirred for five minutes. Bromonaphthoate **126** (1.67 g, 6.00 mmol) was added and the reaction stirred at 80 °C for 48 h. After cooling down, dichloromethane (20 mL) and water (20 mL) were added, the phases separated, the aqueous phase extracted with dichloromethane (2×25 mL), the combined organic phases dried over magnesium sulfate and the solvent removed *in vacuo*. The crude product was purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/EA 10:1 → EA). The resulting yellowish solid was dissolved in dichloromethane (5.0 mL), precipitated with methanol (5.0 mL), the dichloromethane removed *in vacuo* and the precipitate filtered off to obtain truxene **134** in 85 % yield as colorless powder (937 mg, 847 μmol).

mp. 361–363 °C (decomp.); **¹H NMR** (CDCl₃, 700 MHz) *Due to the formation of atropisomers, it is not possible to give a detailed assignment for all protons and report integrals for all signals. The integral of the most downfield shifted signal, which belongs to the 2' position of the naphthyl groups and is part of all isomers, was set to 3.0. With this calibration, the overall sum of the integrals of the aromatic protons is 24, of the 5/10/15 position is 6, of the CH₂ ester group is 6 and of the tert-butyl groups 27. Those values fit to the calculated ones.* δ (ppm) 8.10 (d, ³J = 8.3 Hz, 3H, *H*-2^{naph}), 8.01 (d, ³J = 8.0 Hz, 3H, *H*-7^{naph}), 7.76–7.73 (m, *H*^{Ar}), 7.71–7.67 (m, *H*^{Ar}), 7.64–7.62 (m, *H*^{Ar}), 7.60 (s, *H*^{Ar}), 7.57 (t, ³J = 7.7 Hz, *H*-3^{naph}), 7.54 (t, ³J = 7.6 Hz, *H*-3^{naph}), 7.36 (d, ³J = 8.5 Hz, *H*^{Ar}), 7.36 (d, ³J = 8.3 Hz, *H*^{Ar}), 7.28–7.26 (m, *H*^{Ar}), 4.26–3.97 (m, 6H, *H*-5/10/15), 3.49–3.37 (m, 3H, *H*-1^{Et}), 3.03–2.94 (m, 3H, *H*-1^{Et}), 1.34 (s, C(CH₃)₃), 1.33 (s, C(CH₃)₃), 1.31 (s, C(CH₃)₃), 0.63–0.58 (m, 9H, *H*-2^{Et}); **¹³C NMR** (CDCl₃, 176 MHz) δ (ppm) 169.8–169.6 (COOEt), 150.6–150.4 (C-3/8/13), 142.3–142.1 (C_q), 139.7–139.6 (C_q), 138.8–138.6

(C_q), 137.6–137.4 (C_q), 135.7–135.7 (C_q), 135.1–134.9 (C_q), 132.5–132.4 (C_q), 131.8–131.7 (C_q), 130.3–130.2 (C^{Ar-H}), 128.7–128.5 (C^{naph-H} and C^{Ar-H}), 126.1–126.1 (C^{Ar-H}), 125.3–125.1 (C^{Ar-H}), 124.9 ($C-3^{naph}$), 117.9–117.8 (C^{Ar-H}), 61.0 ($C-1^{Et}$), 36.1 ($C-5/10/15$), 34.9 ($C-5/10/15$), 31.6–31.6 ($C(CH_3)_3$), 13.6–13.4 ($C-2^{Et}$); **MS** (HR-MALDI⁺) m/z calculated for $[M]^+$: 1104.5323, found: 1104.5305; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 2955 (w), 2932 (w), 2868 (w), 1713 (m), 1678 (vw), 1605 (w), 1583 (w), 1566 (w), 1493 (w), 1464 (w), 1385 (w), 1364 (w), 1277 (vs), 1200 (s), 1150 (m), 1113 (vw), 1080 (m), 1026 (m), 922 (vw), 872 (w), 833 (m), 800 (m), 777 (s), 752 (w), 712 (w), 683 (w), 640 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 285 nm (4.94), 296 nm (4.92); **Elem. Anal.** calculated for $C_{78}H_{72}O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$: C (84.07%), H (6.60%), found: C (84.13%), H (6.93%); **R_f** (SiO₂, PE/EA 10:1) 0.12.

6,16,26-Tri-*tert*-butylbis(benzo[3,4]naphtho[1',8':5,6,7]azuleno[2,1-*a*:2',1'-*c*])naphtho[1',8':5,6,7]cyclohepta[1,2,3-*jk*]fluorene-4,14,24-trione (128)



In an oven-dried schenk flask, triester **127** (1.11 g, 1.00 mmol) was dissolved in dry tetrahydrofuran (100 mL), a solution of potassium *tert*-butoxide (99.99%, 1.01 g, 9.00 mmol) in dry tetrahydrofuran (50 mL) was added and the dark mixture stirred at 75 °C for 72 h. Then 6 M hydrochloric acid (10 mL) was added and the mixture stirred for further 30 min at 75 °C. After cooling down, dichloromethane (100 mL) was added, the organic phase washed with water (3×30 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent removed *in vacuo*. The crude product was purified *via* flash column chromatography (SiO₂, DCM/EA 50:1). Both isolated fractions were dissolved separately in minimum amounts of dichloromethane, methanol (5.0 mL) was added and the dichloromethane removed *in vacuo*. The precipitates were filtered off and washed with methanol (2×1.0 mL) to obtain *anti*-(±)-**128** (first eluated fraction) as beige powder in 77% yield (743 mg, 768 μmol) and *syn*-(±)-**128** (second eluated fraction) in 15% yield (140 mg, 145 μmol).

anti-(±)-128

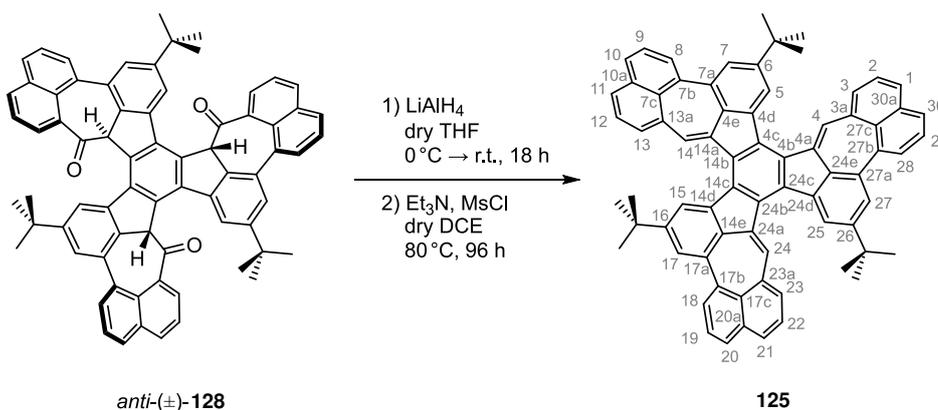
mp. 390–395 °C (decomp.); **¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm) 8.37 (d, ³J = 6.2 Hz, 1H, *H*-3/13/23), 8.31 (d, ³J = 7.0 Hz, 1H, *H*-3/13/23), 8.26–8.23 (m, 4H, *H*-1/3/11/13/21/23), 8.17–8.13 (m, 4H, *H*-8/10/18/20/28/30), 8.11 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H, *H*-10/20/30), 7.85–7.79 (m, 3H, *H*-9/19/29), 7.72–7.68 (m, 6H, *H*-2/7/12/17/22/27), 7.56–7.55 (m, 3H, *H*-5/15/25), 5.90 (s, 1H, *H*-4a/14a/24a), 5.84 (s, 1H, *H*-4a/14a/24a), 5.80 (s, 1H, *H*-4a/14a/24a), 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.30 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.29 (s, 9H, C(CH₃)₃); **¹³C NMR** (CDCl₃, 150 MHz) δ (ppm) 192.9 (C=O), 192.2 (C=O), 191.7 (C=O), 152.3 (C-6/16/26), 141.3 (C_q), 141.2 (C_q), 139.7 (C_q), 139.7 (C_q), 136.9 (C_q), 136.8 (C_q), 136.7 (C_q), 136.6 (C_q), 136.5 (C_q), 136.0 (C_q), 135.9 (C_q), 135.3 (C_q), 135.2 (C_q), 135.0 (C_q), 134.9 (C-1/11/21), 134.8 (C-1/11/21), 134.7 (C-1/11/21), 134.6 (C_q), 134.5 (C_q), 131.5 (C-3/13/23), 131.2 (C-3/13/23), 131.1 (C-3/13/23), 130.7 (C-8/10/18/20/28/30), 130.6 (C-8/10/18/20/28/30), 130.5 (C-8/10/18/20/28/30), 130.3 (C-8/10/18/20/28/30), 130.2 (C-8/10/18/20/28/30), 130.2 (C-8/10/18/20/28/30), 128.6 (C_q), 128.5 (C_q), 128.4 (C_q), 126.8 (C-9/19/29), 126.7 (C-9/19/29), 126.6 (C-9/19/29), 125.5 (C-7/17/27), 125.2 (C-2/12/22), 125.1 (C-2/12/22), 119.2 (C-5/15/25), 119.1 (C-5/15/25), 118.9 (C-5/15/25), 61.0 (C-4a/14a/24a), 61.0 (C-4a/14a/24a), 60.9 (C-4a/14a/24a), 35.3 (C(CH₃)₃), 35.3 (C(CH₃)₃), 31.9 (C(CH₃)₃), 31.9 (C(CH₃)₃); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M+Na]⁺: 989.3965, found: 989.3932; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3059 (vw), 2961 (w), 2905 (vw), 2868 (vw), 1682 (m), 1587 (w), 1506 (w), 1477 (w), 1369 (w), 1331 (w), 1298 (w), 1271 (m), 1234 (m), 1204 (w), 1173 (w), 1115 (m), 1057 (m), 1032 (m), 999 (w), 932 (w), 920 (w), 866 (m), 831 (m), 822 (m), 770 (vs), 723 (w), 677 (w), 650 (w), 629 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 274 nm (4.77), 302 nm (4.86, sh), 313 nm (4.93), 346 nm (4.48, sh); **Elem. Anal.** calculated for C₇₂H₅₄O₆ · ½ MeOH: C (88.56%), H (65.74%), found: C (88.29%), H (5.40%); **R_f** (SiO₂, DCM/EA 50:1) 0.27.

syn-(±)-128

mp. ≥400 °C; **¹H NMR** (*o*-DCB[d₄], 700 MHz) δ (ppm) 8.42 (dd, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 3H, *H*-3/13/23), 8.11 (d, ³J = 7.6 Hz, 3H, *H*-8/18/28), 8.10 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 3H, *H*-1/11/21), 7.93 (d, ³J = 7.8 Hz, 3H, *H*-10/20/30), 7.79 (d, ⁴J = 1.1 Hz, 3H, *H*-7/17/27), 7.70 (d, ⁴J = 1.0 Hz, 3H, *H*-5/15/25), 7.63 (t, ³J = 7.6 Hz, 3H, *H*-2/12/22), 7.61 (t, ³J = 7.6 Hz, 3H, *H*-9/19/29), 5.78 (s, 3H, *H*-4a/14a/24a), 1.28 (s, 27H, C(CH₃)₃); **¹³C NMR** (*o*-DCB[d₄], 175 MHz) δ (ppm) 191.1 (C=O), 152.4 (C-6/16/26), 141.3 (C_q), 139.8 (C_q), 136.8 (C_q), 136.1 (C_q), 136.0 (C_q), 135.4 (C_q), 135.1 (C_q), 135.0 (C_q) 134.9 (C-1/11/21), 131.2 (C-3/13/23), 130.7 (C-8/18/28), 130.4 (C-10/20/30) 128.5 (C_q), 126.6 (C-9/19/29), 125.4 (C-7/17/27), 125.0 (C-2/12/22), 119.1 (C-5/15/25), 61.2 (C-4a/14a/24a), 35.1 (C(CH₃)₃), 31.6 (C(CH₃)₃); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M+Na]⁺: 989.3965, found: 989.3932; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3057 (vw), 2957 (w), 2903 (vw), 2868 (vw),

1697 (m), 1680 (m), 1599 (w), 1587 (w), 1570 (vw), 1506 (w), 1475 (w), 1454 (w), 1381 (vw), 1367 (w), 1333 (w), 1298 (m), 1271 (w), 1234 (m), 1204 (w), 1171 (w), 1115 (m), 1059 (w), 1032 (vw), 997 (w), 935 (w), 918 (w), 876 (w), 864 (w), 854 (w), 831 (s), 818 (w), 791 (w), 771 (vs), 723 (w), 677 (w), 660 (w), 625 (w), 608 (w); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 274 nm (4.76), 302 nm (4.85, sh), 313 nm (4.91), 346 nm (4.46, sh); **Elem. Anal.** calculated for $\text{C}_{72}\text{H}_{54}\text{O}_6$: C (89.41 %), H (5.63 %), found: C (89.17 %), H (5.69 %); **R_f** (SiO_2 , DCM/EA 50:1) 0.08.

6,16,26-Tri-*tert*-butylbis(benzo[3,4]naphtho[1',8':5,6,7]azuleno-[2,1-*a*:2',1'-*c*])naphtho[1',8':5,6,7]cyclohepta[1,2,3-*jk*]fluorene (125)

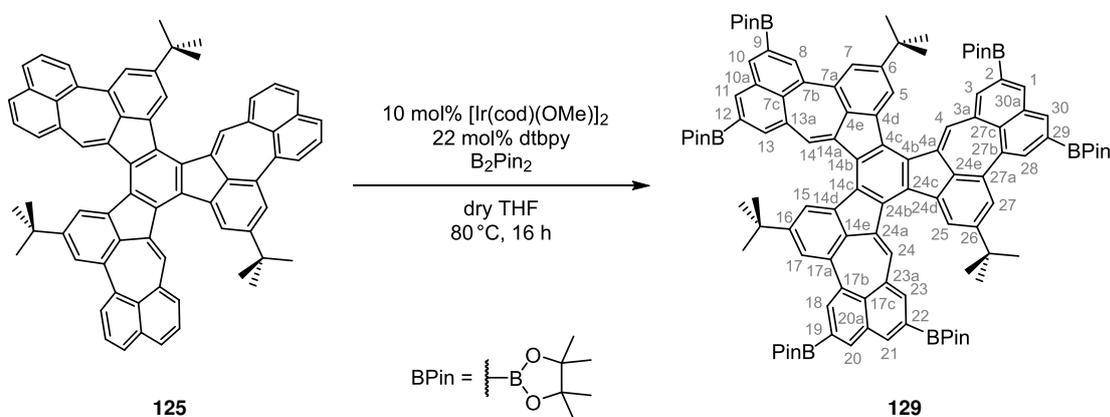


In an oven-dried vial, lithium aluminium hydride (68.3 mg, 1.80 mmol) was suspended in dry tetrahydrofuran (4.0 mL) at 0 °C, then PAH *anti*-(±)-**128** (387 mg, 400 μmol , dissolved in 4.0 mL dry tetrahydrofuran) was added, whereupon a red suspension formed. After stirring at room temperature for 18 h, the reaction mixture was carefully poured onto sat. aqueous ammonium chloride solution (20 mL), the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 \times 25 mL), the combined organic phases dried over sodium sulfate and the solvent removed *in vacuo*. The resulting crude alcohol was dissolved in dry dichloroethane (8.0 mL), then triethylamine (5.0 mL, 36.0 mmol) was added and stirred for 30 min at room temperature. Methanesulfonyl chloride (1.4 mL, 18.0 mmol) was added dropwise over a period of two hours at 0 °C, followed by stirring the reaction at 80 °C for 96 h. The orange-red suspension was quenched with sat. aqueous ammonium chloride solution (10 mL), the aqueous phase extracted with dichloromethane (4 \times 10 mL), the combined organic phases dried over magnesium sulfate and the solvent removed *in vacuo*. The crude product was further purified *via* flash column chromatography (SiO_2 , PE/DCM 3:1) followed by precipitation with methanol from dichloromethane, to obtain PAH **125** as bright orange powder in 29 % yield over two steps (108 mg, 117 μmol).

mp. 387–391 °C (decomp.); **¹H NMR** (CDCl_3 , 600 MHz) δ (ppm) 8.33 (s, 3H, *H*-5/15/25), 8.09 (s, 3H, *H*-4/14/24), 7.72 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 3H, *H*-8/18/28), 7.66 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 3H,

H-1/11/21), 7.62 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, *H*-10/20/30), 7.55 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, *H*-9/19/29), 7.31 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3H, *H*-2/12/22), 7.27 (s, 3H, *H*-7/17/27), 7.27 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 3H, *H*-3/13/23), 1.34 (d, 27H, C(CH₃)₃); **¹³C NMR** (CDCl₃, 150 MHz) δ (ppm) 153.9 (*C*-6/16/26), 138.7 (*C*_q), 138.7 (*C*_q), 138.2 (*C*_q), 138.1 (*C*_q), 136.7 (*C*_q), 136.7 (*C*_q), 136.6 (*C*_q), 135.0 (*C*_q), 135.0 (*C*_q), 134.9 (*C*_q), 134.0 (*C*-4/14/24), 132.3 (*C*-3/13/23), 129.5 (*C*-1/11/21), 129.0 (*C*-8/18/28), 128.8 (*C*-10/20/30), 128.1 (*C*-7/17/27), 127.1 (*C*-9/19/29), 125.8 (*C*-2/12/22), 120.1 (*C*-5/15/25), 35.3 (C(CH₃)₃), 31.6 (C(CH₃)₃); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 918.4220, found: 918.4220; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3053 (vw), 2955 (w), 2903 (vw), 2866 (vw), 1595 (w), 1560 (w), 1506 (vw), 1475 (w), 1429 (vw), 1394 (vw), 1367 (w), 1335 (w), 1275 (w), 1242 (w), 1198 (vw), 1169 (vw), 1107 (vw), 1040 (vw), 1022 (vw), 966 (vw), 928 (w), 883 (w), 866 (m), 824 (m), 787 (w), 766 (vs), 739 (w), 716 (w), 698 (w), 663 (w), 646 (w), 635 (w), 619 (w), 602 (w), 527 (w), 509 (w), 492 (w), 467 (w), 442 (w), 417 (m); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ϵ) 282 nm (4.84, sh), 332 nm (4.63), 376 nm (4.54), 388 nm (4.54), 474 nm (4.65); **emission** (dichloromethane, 298 K) λ_{em} (λ_{ex}) 554 nm (474 nm); **R_f** (SiO₂, PE/DCM 3:1) 0.28.

2,2',2'',2''',2''',2''''-(6,16,26-Tri-*tert*-butylbis(benzo[3,4]naphtho-[1',8':5,6,7]azuleno[2,1-*a*:2',1'-*c*])naphtho[1',8':5,6,7]cyclohepta-[1,2,3-*jk*]fluorene-2,9,12,19,22,29-hexayl)hexakis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (129)



[Ir(cod)(OMe)]₂ (3.3 mg, 5.0 μmol), di-*tert*-butylbipyridine (3.0 mg, 11.0 μmol) and B₂Pin₂ (3.2 mg, 12.5 μmol) were mixed in dry tetrahydrofuran (0.5 mL) in a glovebox and stirred until the solution became brownish-red. This solution was then added to a solution of PAH **125** (46.0 mg, 50.0 μmol) and B₂Pin₂ (105 mg, 413 μmol) in dry tetrahydrofuran (1.5 mL) under Argon. The mixture was stirred at 80 °C for 48 h. Then the solvent was removed *in vacuo*, the red residue suspended in methanol (2.0 mL), filtered and washed with methanol (3×1.0 mL) to give PAH **129** as bright orange powder in 92 % yield (77.1 mg, 46.0 μmol). **mp.** ≥400 °C; **¹H NMR** (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm) 8.32 (d, ⁴*J* = 1.0 Hz, 3H, *H*-5/15/25), 8.26 (s, 3H, *H*-10/20/30), 8.17 (s, 3H, *H*-1/11/21), 8.13 (s, 3H, *H*-4/14/24), 7.97 (s, 3H, *H*-8/18/28), 7.72 (s, 3H, *H*-3/13/23), 7.32 (d, ⁴*J* = 1.0 Hz, 3H, *H*-7/17/27), 1.41 (s, 36H, CH₃^{Pin}), 1.36 (s, 36H, CH₃^{Pin}), 1.34 (s, 27H, C(CH₃)₃); **¹³C NMR** (CDCl₃, 150 MHz) δ (ppm) 153.7 (*C*-6/16/26), 139.4 (*C*_q), 138.8 (*C*-3/13/23), 138.6 (*C*_q), 138.4 (*C*_q), 138.0 (*C*-1/11/21), 138.0 (*C*-10/20/30), 137.8 (*C*_q), 137.7 (*C*_q), 136.6 (*C*_q), 135.4 (*C*_q), 134.9 (*C*_q), 134.8 (*C*_q), 134.7 (*C*-8/18/28), 134.2 (*C*-4/14/24), 134.1 (*C*_q), 128.0 (*C*-7/17/27), 127.6 (*C*-9/19/29), 126.3 (*C*-2/12/22), 120.2 (*C*-5/15/25), 84.1 (*C*_q^{Pin}), 84.0 (*C*_q^{Pin}), 35.3 (*C*(CH₃)₃), 31.7 (*C*(CH₃)₃), 25.1 (CH₃^{Pin}), 25.1 (CH₃^{Pin}); **MS** (HR-MALDI⁺) *m/z* calculated for [M]⁺: 1674.9423, found: 1674.9407; **FT-IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2978 (w), 1614 (w), 1470 (w), 1416 (s), 1375 (s), 1333 (m), 1300 (s), 1271 (m), 1238 (w), 1213 (w), 1142 (vs), 1005 (vw), 970 (m), 928 (w), 903 (w), 881 (w), 856 (m), 827 (w), 800 (w), 773 (w), 692 (m), 671 (w), 648 (vw), 613 (vw); **UV-Vis** (dichloromethane) λ_{abs} (lg ε) 282 nm (4.98, sh), 330 nm (4.64, sh), 386 nm (4.53), 404 nm (4.54), 477 nm (4.70); **emission** (dichloromethane, 298 K) λ_{em} (λ_{ex}) 539 nm (477 nm).

Literaturverzeichnis

- [1] (a) M. Kimura, S. Kuwano, Y. Sawaki, H. Fujikawa, K. Noda, Y. Taga, K. Takagi, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2393; (b) R. J. Forster, P. Bertoncello, T. E. Keyes, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *2*, 359–385; (c) L. Wang, Y. Jiang, J. Luo, Y. Zhou, J. Zhou, J. Wang, J. Pei, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4854–4858; (d) M. Wu, Z. Gong, A. J. Kuehne, A. L. Kanibolotsky, Y. J. Chen, I. F. Perepichka, A. R. Mackintosh, E. Gu, P. J. Skabara, R. A. Pethrick, M. D. Dawson, *Opt. Express* **2009**, *17*, 16436–16443; (e) Y. Hao, M. Liang, Z. Wang, F. Cheng, C. Wang, Z. Sun, S. Xue, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 10573–10580; (f) Y. Hao, M. Liang, Z. Wang, L. Wang, Y. Sun, Z. Sun, S. Xue, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15441–15449.
- [2] (a) N. Earmrattana, M. Sukwattanasinitt, P. Rashatasakhon, *Dyes Pigm.* **2012**, *93*, 1428–1433; (b) A.-M. Haughey, B. Guilhabert, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, M. D. Dawson, G. A. Burley, N. Laurand, *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *54*, 679–686.
- [3] (a) A. H. Abdourazak, Z. Marcinow, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6410–6411; (b) B. Gómez-Lor, Ó. de Frutos, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **1999**, 2431–2432; (c) B. Gómez-Lor, E. González-Cantalapiedra, M. Ruiz, O. de Frutos, D. J. Cárdenas, A. Santos, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2601–2608; (d) X.-Y. Cao, H. Zi, W. Zhang, H. Lu, J. Pei, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3645–3653; (e) Y. Xie, X. Zhang, Y. Xiao, Y. Zhang, F. Zhou, J. Qi, J. Qu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4338–4340.
- [4] S. Gabriel, A. Michael, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1551–1562.
- [5] S. Gabriel, A. Michael, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1878**, *11*, 1007–1021.
- [6] C. Liebermann, O. Bergami, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 782–786.
- [7] J. Hausmann, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 2019–2026.
- [8] C. Liebermann, O. Bergami, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 317–322.
- [9] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc. Trans.* **1894**, *65*, 269–290.
- [10] R. Seka, W. Kellermann, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1942**, *75*, 1730–1738.
- [11] A. W. Amick, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3412–3418.
- [12] B. Gómez-Lor, Ó. de Frutos, P. A. Ceballos, T. Granier, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 2107–2114.
- [13] M. A. Kabdulov, K. Y. Amsharov, M. Jansen, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 8587–8593.
- [14] G. Zhang, V. Lami, F. Rominger, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4045–4049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3977–3981.
- [15] G. Zhang, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3084–3093.
- [16] W. Zhang, X.-Y. Cao, H. Zi, J. Pei, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 959–962.
- [17] (a) X. Liu, T. Usui, J. Hanna, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5437–5440; (b) A. A. Aly, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 443–446.

- [18] (a) B. Du, D. Fortin, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11493–11505; (b) B. Du, L. Wang, S.-C. Yuan, T. Lei, J. Pei, Y. Cao, *Polymer* **2013**, *54*, 2935–2944; (c) H.-J. Xu, B. Du, C. P. Gros, P. Richard, J.-M. Barbe, P. D. Harvey, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2013**, *17*, 44–55; (d) P.-C. Yang, H.-W. Wen, C.-W. Huang, Y.-N. Zhu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 87680–87689.
- [19] (a) W.-Y. Lai, Q.-Y. He, Z. Ma, W. Huang, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 286–287; (b) W.-Y. Lai, R. Xia, D. D. C. Bradley, W. Huang, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8471–8479.
- [20] X.-Y. Cao, X.-H. Zhou, H. Zi, J. Pei, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8874–8882.
- [21] M.-S. Yuan, Q. Fang, Z.-Q. Liu, J.-P. Guo, H.-Y. Chen, W.-T. Yu, G. Xue, D.-S. Liu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7858–7861.
- [22] M.-S. Yuan, Z.-Q. Liu, Q. Fang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7915–7922.
- [23] (a) A. Y. Vainer, K. M. Dyumaev, A. M. Kovalenko, M. Z. Davidovich, E. M. Pinchuk, V. Y. Sorokin, *Dokl. Phys. Chem.* **2011**, *440*, 183–186; (b) X. Yang, Q. Zheng, C. Tang, D. Cai, S.-C. Chen, Y. Ma, *Dyes Pigm.* **2013**, *99*, 366–373.
- [24] (a) O. Axelsson, H. Johannesson, A. Meijer, Olsson, T. Ståhlberg, M. Thaning, D. Wynn, A. Bråthe, WO 2007/064227 A1, **2007**; (b) Y. Jiang, Y.-X. Lu, Y.-X. Cui, Q.-F. Zhou, Y. Ma, J. Pei, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4539–4542; (c) T.-C. Lin, B.-K. Tsai, T.-Y. Huang, W. Chien, Y.-Y. Liu, M.-H. Li, M.-Y. Tsai, *Dyes Pigm.* **2015**, *120*, 99–111; (d) G. Ge, P. Dai, Z. Lu, M. Liang, H. Dong, Z. Sun, S. Xue, *Dyes Pigm.* **2016**, *128*, 8–18; (e) L. Wang, Y. Chen, L. Yin, S. Zhang, N. Zhou, W. Zhang, X. Zhu, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 5407–5413; (f) S. Kotha, R. Ali, N. R. Panguluri, A. C. Deb, *Indian J. Chem. Sec B.* **2018**, *57B*, 1489–1492; (g) B. Kaur, D. Moghe, D. Kabra, J. Jacob, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 2278–2288.
- [25] (a) P. Stössel, E. Breuning, L. Bagala' Rampazzo, G. Fioravanti, L. Mattiello, WO 2006/005626 A2, **2006**; (b) L. Liu, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3901–3909; (c) J.-B. Chen, C. Zhou, R.-Q. Lu, X.-C. Wang, H. Qu, M. Saha, H.-L. Liu, H. Zhang, X.-Y. Cao, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1293–1299.
- [26] (a) J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Science* **2002**, *295*, 305–308; (b) T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390–391.
- [27] W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCollum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7006–7014.
- [28] E. V. Dehmlow, T. Kelle, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2021–2031.
- [29] (a) Ó. de Frutos, T. Granier, B. Gómez-Lor, J. Jiménez-Barbero, Á. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2879; (b) Ó. de Frutos, B. Gómez-Lor, T. Granier, M. Á. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 204–207; (c) K. Y. Amsharov, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2009**, 2691–2693; (d) S. Pascual, C. Bour, P. de Mendoza, A. M. Echavarren, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1520–1525; (e) A. Mueller, K. Y. Amsharov, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 6155–6164; (f) R. Dorel, P. de Mendoza, P. Calleja, S. Pascual, E. González-Cantalapiedra, N. Cabello, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3171–3176; (g) H. Norouzi-Arasi, A. K. Pal, S. Nag, D. Chartrand, G. S. Hanan, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12159–12162.

- [30] (a) A. L. Kanibolotsky, R. Berridge, P. J. Skabara, I. F. Perepichka, D. D. C. Bradley, M. Koeberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13695–13702; (b) E. González-Cantalapiedra, M. Ruiz, B. Gómez-Lor, B. Alonso, D. García-Cuadrado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 4127–4140; (c) H. Zhou, X. Zhao, T. Huang, R. Lu, H. Zhang, X. Qi, P. Xue, X. Liu, X. Zhang, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1600–1607; (d) Y. Kim, S. Das, S. Bhattacharya, S. Hong, M. G. Kim, M. Yoon, S. Natarajan, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16642–16648; (e) J. Wang, Y. Chen, M. Liang, G. Ge, R. Zhou, Z. Sun, S. Xue, *Dyes Pigm.* **2016**, *125*, 399–406; (f) M. Zhou, P. Wang, L. Liang, Z. Zhang, CN 102557857 A1, **2012**.
- [31] (a) H. Satoh, G. Yamamoto, Y. Mazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 938–943; (b) S. Kotha, R. Ali, N. R. Panguluri, A. Datta, K. K. Kannaujiya, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 4080–4085.
- [32] L. Sánchez, N. Martín, E. González-Cantalapiedra, A. M. Echavarren, G. M. Aminur Rahman, D. M. Guldi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2451–2454.
- [33] M. C. Menard, F. R. Fronczek, S. F. Watkins, R. K. Dhar, *Acta Crystallogr. E* **2010**, *67*, o1–o2.
- [34] (a) U. Scherf, E. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477–487; (b) X. Zhang, X. Ji, R. Su, B. L. Weeks, Z. Zhang, S. Deng, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 703–711.
- [35] (a) J.-Y. Wang, J. Yan, Z. Li, J.-M. Han, Y. Ma, J. Bian, J. Pei, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7760–7764; (b) J.-Y. Wang, J. Yan, L. Ding, Y. Ma, J. Pei, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1746–1752.
- [36] (a) M. Ruiz, B. Gómez-Lor, A. Santos, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 858–866; (b) Y.-H. Wang, N. G. Akhmedov, J. L. Petersen, K. K. Wang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9604–9608; (c) K. Y. Amsharov, M. Jansen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2931–2934; (d) D. K. Frantz, J. J. Walish, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4782–4785.
- [37] K. Y. Amsharov, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.* **2007**, *62*, 1497–1508.
- [38] (a) T. Ise, US 2003/0180575 A1, **2003**; (b) E. M. Pérez, M. Sierra, L. Sánchez, M. R. Torres, R. Viruela, P. M. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1847–1851; (c) H. Isla, B. Grimm, E. M. Pérez, M. Rosario Torres, M. Ángeles Herranz, R. Viruela, J. Aragón, E. Ortí, D. M. Guldi, N. Martín, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 498–508.
- [39] (a) K. Jacob, J. Y. Becker, A. Ellern, V. Khodorkovsky, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8625–8628; (b) L. Sanguinet, J. C. Williams, Z. Yang, R. J. Twieg, G. Mao, K. D. Singer, G. Wiggers, R. G. Petschek, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4259–4269; (c) C. B. Nielsen, E. Voroshazi, S. Holliday, K. Cnops, B. P. Rand, I. McCulloch, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 73–76; (d) C. Xia, US 2019/0074446 A1, **2019**.
- [40] (a) J. Luo, Y. Zhou, Z.-Q. Niu, Q.-F. Zhou, Y. Ma, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11314–11315; (b) Z. Zhang, H. Dai, D. Bi, US 2018/0099968 A1, **2018**.
- [41] K. Suyama, H. Tachi, *J. Photopol. Sci. Technol.* **2017**, *30*, 247–252.
- [42] O. Fadhel, S. Dorok, H. Hartmann, R. Pretsch, US 2014/0144509 A1, **2014**.

- [43] (a) H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 213–218; (b) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048; (c) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747; (d) *Organic light-emitting devices: Synthesis, properties, and applications*, (Hrsg.: K. Müllen, U. Scherf), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; (e) J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460–492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483; (f) C. Aumaitre, J.-F. Morin, *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1142–1154; (g) Q. Li, Y. Zhang, Z. Xie, Y. Zhen, W. Hu, H. Dong, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2411–2430.
- [44] N. Bachar, L. Liberman, F. Muallem, X. Feng, K. Müllen, H. Haick, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11641–11653.
- [45] S. H. Pun, Q. Miao, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1630–1642.
- [46] J. M. Fernández-García, P. Izquierdo-García, M. Buendía, S. Filippone, N. Martín, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 2634–2645.
- [47] M. Stepień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479–3716.
- [48] A. Borissov, Y. K. Maurya, L. Moshniaha, W.-S. Wong, M. Żyła-Karwowska, M. Stepień, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 565–788.
- [49] (a) E. Clar, E. J. Clar, *The Aromatic Sextet*, John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, NJ, **1972**; (b) M. Solà, *Front. Chem.* **2013**, *1*, 22.
- [50] J. Wu, K. Müllen, *All-benzenoid Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Synthesis, Self-assembly and Applications in Organic Electronics in Carbon-rich compounds: From molecules to materials*, (Hrsg.: M. M. Haley, R. R. Tykwinski, M. Haley), John Wiley & Sons, Ltd, Weinheim und Chichester, **2006**, S. 90–139.
- [51] X. Feng, W. Pisula, K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2203–2224.
- [52] Y. Segawa, A. Yagi, H. Ito, K. Itami, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1430–1433.
- [53] E. M. Muzammil, D. Halilovic, M. C. Stuparu, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, DOI: 10.1038/s42004-019-0160-1.
- [54] (a) A. L. Mackay, H. Terrones, *Nature* **1991**, *352*, 762; (b) Phillips, Drabold, Lenosky, Adams, Sankey, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1941–1943; (c) H. Terrones, A. L. Mackay, *Carbon* **1992**, *30*, 1251–1260; (d) M. Tagami, Y. Liang, H. Naito, Y. Kawazoe, M. Kotani, *Carbon* **2014**, *76*, 266–274; (e) E. Braun, Y. Lee, S. M. Moosavi, S. Barthel, R. Mercado, I. A. Baburin, D. M. Proserpio, B. Smit, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2018**, *115*, E8116–E8124.
- [55] M. Rickhaus, M. Mayor, M. Juriček, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1643–1660.
- [56] (a) J. Rigaudy, S. P. Klesney, International Union of Pure and Applied Chemistry Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry, *Nomenclature of organic chemistry: sections A, B, C, D, E, F and H*, Pergamon Press, Oxford, UK, **1979**; (b) R. Panico, International Union of Pure and Applied Chemistry Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry, *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds (Recommendations 1993)*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, **1993**; (c) H. A. Favre, W. H. Powell, International Union of Pure and Applied Chemistry Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry, *Nomenclature of organic chemistry: IUPAC recommendations and preferred names 2013*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2014**.

- [57] J. H. Dopfer, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 763–766.
- [58] (a) R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385–415; (b) V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 614–631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 567–583; (c) International Union of Pure and Applied Chemistry Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry, L. C. Cross, W. Klyne, *Pure Appl. Chem.* **1976**, *45*, 11–30.
- [59] *Axial chirality in The IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold" Book)*, (Hrsg.: A. D. McNaught, A. Wilkinson), 2. Aufl., Blackwell Scientific Publications, Oxford, **2019**.
- [60] (a) R. Weitzenböck, A. Klingler, *Monatsh. Chem.* **1918**, *39*, 315–323; (b) E. Clar, W. Kelly, J. W. Wright, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1108.
- [61] M. Ball, Y. Zhong, Y. Wu, C. Schenck, F. Ng, M. Steigerwald, S. Xiao, C. Nuckolls, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 267–276.
- [62] R. Rieger, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315–325.
- [63] B. L. Merner, K. S. Unikela, L. N. Dawe, D. W. Thompson, G. J. Bodwell, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5930–5932.
- [64] T. E. Cecil, P. J. Ryan, *Am. Math. Month.* **1986**, *93*, 380–382.
- [65] M. Rickhaus, M. Mayor, M. Juríček, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1542–1556.
- [66] (a) E. Clar, J. F. Stephen, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 467–470; (b) S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7556–7560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7390–7394; (c) M. Martínez-Abadía, C. T. Stoppiello, K. Strutynski, B. Lerma-Berlanga, C. Martí-Gastaldo, A. Saeki, M. Melle-Franco, A. N. Khlobystov, A. Mateo-Alonso, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14403–14410.
- [67] G. González Miera, S. Matsubara, H. Kono, K. Murakami, K. Itami, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 1848–1868.
- [68] (a) J. M. Robertson, J. G. White, *Nature* **1944**, *154*, 605; (b) E. Fawcett, J. Trotter, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1966**, *289*, 366–376; (c) J. C. Hanson, C. E. Nordman, *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 1147–1153; (d) K. Yamamoto, T. Harada, M. Nakazaki, T. Naka, Y. Kai, S. Harada, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7171–7172.
- [69] B. Thulin, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand.* **1976**, *30b*, 369–371.
- [70] H. Christoph, J. Grunenberg, H. Hopf, I. Dix, P. G. Jones, M. Scholtissek, G. Maier, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5604–5616.
- [71] I. R. Márquez, S. Castro-Fernández, A. Millán, A. G. Campaña, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6705–6718.
- [72] S. K. Pedersen, K. Eriksen, H. Ågren, B. F. Minaev, N. N. Karaush-Karmazin, O. Hammerich, G. V. Baryshnikov, M. Pittelkow, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14058–14063.
- [73] R. G. Lawton, W. E. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1730–1745.
- [74] E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4616.

- [75] (a) C.-N. Feng, M.-Y. Kuo, Y.-T. Wu, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7945–7948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7791–7794; (b) Y. Sakamoto, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14074–14077; (c) R. W. Miller, A. K. Duncan, S. T. Schneebeli, D. L. Gray, A. C. Whalley, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3705–3711; (d) C.-N. Feng, W.-C. Hsu, J.-Y. Li, M.-Y. Kuo, Y.-T. Wu, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9198–9208; (e) R. W. Miller, S. E. Averill, S. J. van Wyck, A. C. Whalley, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 12001–12005; (f) S. H. Pun, C. K. Chan, Z. Liu, Q. Miao, *Org. Mater.* **2020**, *02*, 248–252; (g) Y. Zhang, Y. Zhu, D. Lan, S. H. Pun, Z. Zhou, Z. Wei, Y. Wang, H. K. Lee, C. Lin, J. Wang, M. A. Petrukhina, Q. Li, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5231–5238.
- [76] Bharat, R. Bholá, T. Bally, A. Valente, M. K. Cyrański, Ł. Dobrzycki, S. M. Spain, P. Rempała, M. R. Chin, B. T. King, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 409–412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 399–402.
- [77] S. H. Pun, Y. Wang, M. Chu, C. K. Chan, Y. Li, Z. Liu, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9680–9686.
- [78] (a) K. Yamamoto, Y. Saitho, D. Iwaki, T. Ooka, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1202–1203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1173–1174; (b) K. Yamamoto, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 157–163; (c) K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 739–744; (d) H.-A. Lin, Y. Sato, Y. Segawa, T. Nishihara, N. Sugimoto, L. T. Scott, T. Higashiyama, K. Itami, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 2924–2928; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2874–2878; (e) K. Y. Cheung, X. Xu, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3910–3914; (f) X. Gu, H. Li, B. Shan, Z. Liu, Q. Miao, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2246–2249; (g) S. H. Pun, C. K. Chan, J. Luo, Z. Liu, Q. Miao, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1597–1602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1581–1586; (h) K. Y. Cheung, Q. Miao, *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 1506–1508; (i) A. H. G. David, S. Míguez-Lago, C. M. Cruz, J. M. Cuerva, V. Blanco, A. G. Campaña, *Org. Mater.* **2021**, *03*, 051–059.
- [79] Z. Qiu, S. Asako, Y. Hu, C.-W. Ju, T. Liu, L. Rondin, D. Schollmeyer, J.-S. Lauret, K. Müllen, A. Narita, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14814–14819.
- [80] (a) H. Erdtman, H.-E. Högberg, *Chem. Commun.* **1968**, 773–774; (b) H. Erdtman, H.-E. Högberg, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3389–3392; (c) J.-E. Berg, H. Erdtman, H.-E. Högberg, B. Karlsson, A.-M. Pilotti, A.-C. Söderholm, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 1831–1834; (d) H. Erdtman, H.-E. Högberg, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 535–540.
- [81] Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15605–15614.
- [82] C. M. Cruz, S. Castro-Fernández, E. Maçôas, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14998–15002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14782–14786.
- [83] S. Ma, J. Gu, C. Lin, Z. Luo, Y. Zhu, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16887–16893.
- [84] M. A. Medel, R. Tapia, V. Blanco, D. Miguel, S. P. Morcillo, A. G. Campaña, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 6159–6165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6094–6100.
- [85] (a) C. Bronner, S. Stremlau, M. Gille, F. Brauße, A. Haase, S. Hecht, P. Tegeder, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4518–4521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4422–4425; (b) A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanni, M. Pumera, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7150–7188; (c) Q. Miao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541–5549.

- [86] (a) S. Arai, M. Hida, *Polycyclic Aromatic Nitrogen Cations in Advances in Heterocyclic Chemistry, Bd. 55*, (Hrsg.: A. R. Katritzky), Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 261–358; (b) Z. Zeng, X. Shi, C. Chi, J. T. López Navarrete, J. Casado, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6578–6596.
- [87] (a) S. Ito, Y. Tokimaru, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7364–7368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7256–7260; (b) H. Yokoi, Y. Hiraoka, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Seki, H. Shinokubo, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8215; (c) T. Nagano, K. Nakamura, Y. Tokimaru, S. Ito, D. Miyajima, T. Aida, K. Nozaki, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14075–14078; (d) M. Takeda, S. Hiroto, H. Yokoi, S. Lee, D. Kim, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6336–6342; (e) Y. Tokimaru, S. Ito, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9966–9970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9818–9822; (f) H. Yokoi, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Seki, H. Shinokubo, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 819–824; (g) S. Ito, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2019**, *77*, 1128–1135; (h) Z. Zhou, Z. Wei, Y. Tokimaru, S. Ito, K. Nozaki, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 12235–12239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12107–12111; (i) X. Zhang, M. R. Mackinnon, G. J. Bodwell, S. Ito, *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202116585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116585; (j) Q.-Q. Li, Y. Hamamoto, G. Kwek, B. Xing, Y. Li, S. Ito, *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202112638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112638.
- [88] V. M. Tsefrikas, A. K. Greene, L. T. Scott, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 688–698.
- [89] (a) Q. Tan, S. Higashibayashi, S. Karanjit, H. Sakurai, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 891; (b) P. Kaewmati, Q. Tan, S. Higashibayashi, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 146–148; (c) Q. Tan, P. Kaewmati, S. Higashibayashi, M. Kawano, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 531–537.
- [90] H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Amaya, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11580–11581.
- [91] H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, *301*, 1878.
- [92] S. Hiroto, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1146–1155.
- [93] K. Oki, M. Takase, S. Mori, A. Shiotari, Y. Sugimoto, K. Ohara, T. Okujima, H. Uno, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10430–10434.
- [94] Y. Sasaki, M. Takase, N. Kobayashi, S. Mori, K. Ohara, T. Okujima, H. Uno, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 4290–4295.
- [95] Y. Matsuo, K. Kise, Y. Morimoto, A. Osuka, T. Tanaka, *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202116789; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116789.
- [96] Z.-L. Qiu, X.-W. Chen, Y.-D. Huang, R.-J. Wei, K.-S. Chu, X.-J. Zhao, Y.-Z. Tan, *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202116955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116955.
- [97] P. An, R. Li, B. Ma, R.-Y. He, Y.-K. Zhang, M.-J. Xiao, B. Zhang, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 24683–24688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24478–24483.
- [98] (a) E. Wiberg, N. Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. stark umgearbeitete und verbesserte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin und New York, **2007**; (b) H. Offermanns, *Nachr. Chem.* **2011**, *59*, 1152–1153.
- [99] J. Luo, X. Xu, R. Mao, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13796–13803.

- [100] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Paris* **1865**, *3*, 98–111.
- [101] (a) E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, *70*, 204–286; (b) E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, *72*, 310–337.
- [102] L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 673–677.
- [103] R. H. Mitchell, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301–1315.
- [104] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1111.
- [105] J. A. Pople, K. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4811–4815.
- [106] D. Lungerich, A. V. Nizovtsev, F. W. Heinemann, F. Hampel, K. Meyer, G. Majetich, P. v. R. Schleyer, N. Jux, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4710–4713.
- [107] J. F. M. Oth, E. P. Woo, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7337–7345.
- [108] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [109] (a) P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. E. van Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669–12670; (b) P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465–2468.
- [110] J. C. Dobrowolski, P. F. J. Lipiński, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 23900–23904.
- [111] (a) R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214–3220; (b) D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.
- [112] (a) H. W. Whitlock, R. Hanauer, M. Y. Oester, B. K. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7485–7489; (b) A. M. Stolzenberg, L. O. Spreer, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 364–370; (c) R. Bonnett, A. N. Nizhnik, M. C. Berenbaum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1822; (d) K. R. Adams, M. C. Berenbaum, R. Bonnett, A. N. Nizhnik, A. Salgado, M. A. Vallés, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1465–1470; (e) C. Brückner, D. Dolphin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9425–9428; (f) S. D. Starnes, D. M. Rudkevich, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4659–4669.
- [113] (a) K. Baumgärtner, A. L. Meza Chinchá, A. Dreuw, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15823–15827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15594–15598; (b) K. Baumgärtner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8751–8755.
- [114] G. Zhang, F. Rominger, U. Zschieschang, H. Klauk, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14840–14845.
- [115] X. Yang, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 14345–14352.
- [116] T. Kirschbaum, *Funktionalisierte Truxene als Vorläufer für die Synthese molekularer Schüsseln*, Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2018**.
- [117] U. H. F. Bunz, J. Freudenberg, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1575–1587.
- [118] X.-Y. Wang, X. Yao, K. Müllen, *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 1099–1144.
- [119] X. Xu, K. Müllen, A. Narita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 490–506.

- [120] (a) S. Nobusue, Y. Tobe, *Synlett* **2016**, *27*, 2140–2144; (b) K. Y. Cheung, C. K. Chan, Z. Liu, Q. Miao, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9131–9135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9003–9007; (c) H. Chen, Q. Miao, *ChemPhysChem* **2019**, *46*, 1643; (d) S. Matsubara, Y. Koga, Y. Segawa, K. Murakami, K. Itami, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 710–718; (e) B. Ejlli, P. Nußbaum, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 20382–20386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 20220–20224.
- [121] T. R. Kelly, S. H. Bell, N. Ohashi, R. J. Armstrong-Chong, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6471–6480.
- [122] (a) M. Liljenberg, T. Brinck, B. Herschend, T. Rein, G. Rockwell, M. Svensson, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4696–4705; (b) M. Liljenberg, *Quantum Chemical Studies of Aromatic Substitution Reactions*, Dissertation, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, **2017**.
- [123] (a) Y. Umezawa, S. Tsuboyama, H. Takahashi, J. Uzawa, M. Nishio, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10047–10056; (b) S. Tsuzuki, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2584–2594; (c) M. Nishio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13873–13900.
- [124] D. A. Shultz, M. G. Hollomon, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 580–585.
- [125] Y.-Y. Jhang, T.-T. Fan-Chiang, J.-M. Huang, J.-C. Hsieh, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1154–1157.
- [126] (a) G. Bott, L. D. Field, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5618–5626; (b) C. Wolf, W. A. König, C. Roussel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1995**, *1995*, 781–786.
- [127] H. Günther, *NMR spectroscopy: Basic principles, concepts, and applications in chemistry*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2013**.
- [128] X. Yang, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7270–7273.
- [129] (a) G. A. Russell, E. G. Janzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4153–4154; (b) G. A. Russell, E. G. Janzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 300–308; (c) G. A. Russell, R. Konaka, E. T. Strom, W. C. Danen, K.-Y. Chang, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4646–4653; (d) E. C. Ashby, A. B. Goel, R. N. DePriest, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2429–2431; (e) D. S. Roman, Y. Takahashi, A. B. Charette, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3242–3245.
- [130] (a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534; (b) C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896; (c) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7690–7697; (d) C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- [131] R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, *NICS - Nucleus-independent Chemical Shift in Aromaticity: Modern Computational Methods and Applications*, (Hrsg.: I. Fernandez), Elsevier, Amsterdam, **2021**, S. 99–154.
- [132] V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1945–1948.
- [133] T. Steiner, *Crystallogr. Rev.* **2003**, *9*, 177–228.

- [134] (a) X. Zhang, X. Zhang, W. Shi, X. Meng, C. Lee, S. Lee, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1547–1550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1525–1528; (b) M.-P. Zhuo, Y.-C. Tao, X.-D. Wang, S. Chen, L.-S. Liao, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9594–9598; (c) S.-S. Wang, Y.-R. Liu, X. Yu, Y. Zhou, T.-T. Zhong, Y.-T. Li, L.-H. Xie, W. Huang, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 4025–4029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3979–3983.
- [135] X. Wang, J. Feng, Y. Bai, Q. Zhang, Y. Yin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10983–11060.
- [136] L. Meca, D. Reha, Z. Havlas, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5677–5680.
- [137] M. Bursch, J.-M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme, *ChemRxiv* **2022**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-n304h-v2, Bei diesem Inhalt handelt es sich um einen Vorabdruck, der noch nicht von Fachkollegen geprüft wurde.
- [138] (a) J. Sandström, *Dynamic NMR spectroscopy*, Academic Press, London, New York, **1982**; (b) D. A. Cheshkov, D. O. Sinitsyn, *Total line shape analysis of high-resolution NMR spectra* in Annual Reports on NMR Spectroscopy, Elsevier, **2020**, S. 61–96.
- [139] L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1920–1921.
- [140] (a) E. U. Mughal, J. Eberhard, D. Kuck, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16029–16035; (b) M. Takase, T. Narita, W. Fujita, M. S. Asano, T. Nishinaga, H. Benten, K. Yoza, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8031–8040; (c) M. R. Talipov, T. S. Navale, R. Rathore, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14676–14680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14468–14472; (d) E. H. Menke, V. Lami, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1048–1051; (e) L. Lv, J. Roberts, C. Xiao, Z. Jia, W. Jiang, G. Zhang, C. Risko, L. Zhang, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4951–4958; (f) J. P. Mora-Fuentes, A. Riaño, D. Cortizo-Lacalle, A. Saeki, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 562–566; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 552–556.
- [141] (a) L. Ebersson, K. Nyberg, M. Finkelstein, R. C. Petersen, S. D. Ross, J. J. Uebel, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 16–21; (b) G. Connors, X. Wu, A. J. Fry, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1671–1674; (c) J. Bours, M. Morton, A. J. Fry, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1015–1017.
- [142] R. D. Allendoerfer, P. H. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2336–2344.
- [143] (a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 979–989; (b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966–978; (c) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 867–871; (d) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 872–877; (e) R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, *29*, 21–31; (f) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 853–857; (g) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155–196; (h) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679–701; (i) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265–322.
- [144] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, Unveränderter Reprint der 1. Aufl. (1989), Dover Publications, Mineola, NY, **1996**.
- [145] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.
- [146] C. M. Cruz, I. R. Márquez, I. F. A. Mariz, V. Blanco, C. Sánchez-Sánchez, J. M. Sobrado, J. A. Martín-Gago, J. M. Cuerva, E. Maçôas, A. G. Campaña, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3917–3924.

- [147] C. M. Cruz, I. R. Márquez, S. Castro-Fernández, J. M. Cuerva, E. Maçôas, A. G. Campaña, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 8152–8156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8068–8072.
- [148] H. Tanaka, Y. Inoue, T. Mori, *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 386–402.
- [149] A. V. Karnik, M. Hasan, *Chiroptical properties: Origin and applications in Stereochemistry: A Three-Dimensional Insight*, (Hrsg.: A. V. Karnik), Elsevier, San Diego, **2021**, S. 95–127.
- [150] (a) L. Di Bari, S. Guillarme, S. Hermitage, D. A. Jay, G. Pescitelli, A. Whiting, *Chirality* **2005**, *17*, 323–331; (b) L. Di Bari, G. Pescitelli, P. Salvadori, M. Rovini, M. Anzini, A. Cappelli, S. Vomero, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 3430–3436.
- [151] D. W. Robbins, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4266–4269.
- [152] (a) J. Takagi, K. Sato, J. F. Hartwig, T. Ishiyama, N. Miyaoura, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5649–5651; (b) G. A. Chotana, V. A. Kallepalli, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6103–6114.
- [153] (a) E. Lukevics, P. Arsenyan, S. Belyakov, J. Popelis, O. Pudova, *Organometallics* **2001**, *20*, 2487–2491; (b) Y. A. Getmanenko, T. A. Purcell, D. K. Hwang, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10931–10937; (c) H. Ito, T. Yamamoto, N. Yoshimoto, N. Tsushima, H. Muraoka, S. Ogawa, *Heteroatom Chem.* **2013**, *24*, 25–35; (d) K. Kawabata, M. Takeguchi, H. Goto, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2078–2091.
- [154] (a) A. Gavezzotti, G. Filippini, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4831–4837; (b) A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309–314.
- [155] (a) M. Bayda, F. Dumoulin, G. L. Hug, J. Koput, R. Gorniak, A. Wojcik, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1914–1926; (b) J. L. Bricks, Y. L. Slominskii, I. D. Panas, A. P. Demchenko, *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, *6*, 012001; (c) N. J. Hestand, F. C. Spano, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7069–7163.
- [156] (a) G. Fuhrmann, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2003**, 948–949; (b) G. L. Fuhrmann, *Synthesis and characterization of fully pi-conjugated oligothiophene-based macrocycles*, Dissertation, Universität Ulm, **2006**.
- [157] Tri-iso-propylsilan in: Spectral Database for Organic Compounds (SDBS), <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=23840> (abgerufen: 20.08.2022).
- [158] N. Grabicki, K. T. D. Nguyen, S. Weidner, O. Dumele, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 15035–15041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14909–14914.
- [159] 1,5-Cyclooctadien in: Spectral Database for Organic Compounds (SDBS), <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=2054> (abgerufen: 22.08.2022).
- [160] S. Viel, F. Ziarelli, G. Pagès, C. Carrara, S. Caldarelli, *J. Magn. Reson.* **2008**, *190*, 113–123.
- [161] M. Nishimoto, Y. Uetake, Y. Yakiyama, F. Ishiwari, A. Saeki, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 2508–2519.
- [162] X. Zhang, X. Ji, S. Jiang, L. Liu, B. L. Weeks, Z. Zhang, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1891.

- [163] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [164] P. J. Canfield, I. M. Blake, Z.-L. Cai, I. J. Luck, E. Krausz, R. Kobayashi, J. R. Reimers, M. J. Crossley, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 615–624.
- [165] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [166] T. Amaya, H. Sakane, T. Muneishi, T. Hirao, *Chem. Commun.* **2008**, 765–767.
- [167] (a) C. Hadad, S. Achelle, J. C. García-Martínez, J. Rodríguez-López, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3837–3845; (b) S. Achelle, J. Rodríguez-López, F. Robin-le Guen, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7564–7571; (c) S. Achelle, J. Rodríguez-López, F. Bureš, F. Robin-le Guen, *Dyes Pigm.* **2015**, *121*, 305–311; (d) U. Balijapalli, S. Udayadasan, E. Shanmugam, S. Kulathu Iyer, *Dyes Pigm.* **2016**, *130*, 233–244.
- [168] W. Li, D. P. Nelson, M. S. Jensen, R. S. Hoerrner, D. Cai, R. D. Larsen, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5394–5397.
- [169] (a) A. Bouillon, J.-C. Lancelot, V. Collot, P. R. Bovy, S. Rault, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2885–2890; (b) A. Bouillon, J.-C. Lancelot, V. Collot, P. R. Bovy, S. Rault, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3323–3328; (c) A. Bouillon, J.-C. Lancelot, V. Collot, P. R. Bovy, S. Rault, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4369–4373; (d) A. Bouillon, J.-C. Lancelot, J. Sopkova de Oliveira Santos, V. Collot, P. R. Bovy, S. Rault, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10043–10049; (e) E. Tyrrell, P. Brookes, *Synthesis* **2003**, *2003*, 0469–0483.
- [170] C. Moylan, L. Rogers, Y. M. Shaker, M. Davis, H.-G. Eckhardt, R. Eckert, A. A. Ryan, M. O. Senge, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 185–195.
- [171] Y. Ishikawa, *Acta Crystallogr. E* **2015**, *71*, o572–3.
- [172] J. N. Low, L. R. Gomes, A. Gaspar, F. Borges, *Acta Crystallogr. E* **2017**, *73*, 1130–1134.
- [173] (a) C. Kaneko, R. Hayashi, M. Yamamori, K. Tokumura, M. Itoh, *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *26*, 2508–2514; (b) K. Tokumura, H. Goto, H. Kashiwabara, C. Kaneko, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5643–5647; (c) A. Albini, E. Fasani, V. Frattini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 235.
- [174] (a) J. S. Splitter, M. Calvin, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 651; (b) J. S. Splitter, M. Calvin, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3427–3436; (c) J. S. Splitter, T.-M. Su, H. Ono, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4075–4076; (d) D. R. Boyd, R. M. Campbell, P. B. Coulter, J. Grimshaw, D. C. Neill, W. B. Jennings, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 849.
- [175] (a) M. J. Gunther, R. Z. Pavlović, J. P. Fernandez, L. Zhiquan, J. Gallucci, C. M. Hadad, J. D. Badjić, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 4392–4401; (b) Z. Lei, M. J. Gunther, V. W. Liyana Gunawardana, R. Z. Pavlović, H. Xie, X. Zhu, M. Keenan, A. Riggs, J. D. Badjić, **2020**, *56*, 10243–10246; (c) M. J. Gunther, R. Z. Pavlović, T. J. Finnegan, X. Wang, J. D. Badjić, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 25279–25285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 25075–25081.
- [176] (a) A. D. Harmon, K. H. Weisgraber, U. Weiss, *Experientia* **1980**, *36*, 54–56; (b) B. F. Bowden, J. C. Coll, D. M. Tapiolas, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 211.
- [177] W. Gründler, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 155–176.

- [178] J. Michl, E. W. Thulstrup, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 205–209.
- [179] N. Tétreault, R. S. Muthyala, R. S. H. Liu, R. P. Steer, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2524–2531.
- [180] (a) T. Nozoe, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 239–280; (b) S. Ito, N. Morita, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 4567–4579; (c) F. Wang, T. T. Lin, C. He, H. Chi, T. Tang, Y.-H. Lai, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10448; (d) J.-X. Dong, H.-L. Zhang, *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1097–1104; (e) T. Koide, M. Takesue, T. Murafuji, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, K. Terai, M. Suzuki, H. Yamada, Y. Shiota, K. Yoshizawa, F. Tani, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 1010–1014; (f) M. Murai, S. Iba, H. Ota, K. Takai, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5585–5588; (g) H. Xin, X. Gao, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 945–956; (h) H. Xin, C. Ge, X. Jiao, X. Yang, K. Rundel, C. R. McNeill, X. Gao, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1336–1340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1322–1326; (i) H. N. Zeng, Z. M. Png, J. Xu, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1904–1915; (j) H. Xin, B. Hou, X. Gao, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1737–1753.
- [181] M. Gordon, *Chem. Rev.* **1952**, *50*, 127–200.
- [182] (a) P. Baumgartner, E. Weltin, G. Wagnière, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 751–764; (b) S. Das, J. Wu, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5854–5857.
- [183] (a) J. R. Nunn, W. S. Rapson, *J. Chem. Soc.* **1949**, 825; (b) J. R. Nunn, W. S. Rapson, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1051; (c) E. Kloster-Jensen, E. Kováts, A. Eschenmoser, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1956**, *39*, 1051–1067; (d) M. A. O’Leary, D. Wege, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 2811–2814; (e) D. Sperandio, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 765–771.
- [184] (a) P. D. Gardner, C. E. Wulfman, C. L. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 143–148; (b) A. Konishi, A. Morinaga, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8548–8552; (c) J. Liu, S. Mishra, C. A. Pignedoli, D. Passerone, J. I. Urgel, A. Fabrizio, T. G. Lohr, J. Ma, H. Komber, M. Baumgarten, C. Corminboeuf, R. Berger, P. Ruffieux, K. Müllen, R. Fasel, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12011–12020; (d) X. Yang, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17741–17746; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17577–17582; (e) J. Ma, Y. Fu, E. Dmitrieva, F. Liu, H. Komber, F. Hennersdorf, A. A. Popov, J. J. Weigand, J. Liu, X. Feng, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5686–5691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5637–5642.
- [185] (a) K. Kurotobi, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4048–4051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3944–3947; (b) K. Yamamoto, Y. Ie, N. Tohnai, F. Kakiuchi, Y. Aso, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 17663; (c) Y. Sasaki, M. Takase, T. Okujima, S. Mori, H. Uno, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1900–1903.
- [186] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano* **2011**, *5*, 26–41.
- [187] J. Huang, S. Huang, Y. Zhao, B. Feng, K. Jiang, S. Sun, C. Ke, E. Kymakis, X. Zhuang, *Small Methods* **2020**, *4*, 2000628.
- [188] L. Shan, Z. Liang, X. Xu, Q. Tang, Q. Miao, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3294.
- [189] K. Mutoh, Y. Kobayashi, Y. Hirao, T. Kubo, J. Abe, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6797–6800.
- [190] J. Mulcahy, H. Pajouhesh, A. Delwig, J. Beckley, G. M. Shibuya, J. Du Bois, G. Miljanich, WO2018183781 A1, **2018**.

- [191] P. Penert, *Gekrümmte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit zwei Siebenringen*, Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2021**.
- [192] S. J. Grabowski, *Understanding hydrogen bonds: Theoretical and experimental views*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2021**.
- [193] *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 101st edition, 2020-2021, (Hrsg.: J. R. Rumble, T. J. Bruno, M. J. Doa), CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, London und New York, **2020**.
- [194] A. G. Anderson, B. M. Steckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4941–4946.
- [195] (a) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179; (b) Eurisotop: NMR Solvent data chart, https://www.eurisotop.com/sites/default/files/pdf/ressource_library/eurisotop_solvents_datachart_2018.pdf (abgerufen: 17.03.2022).
- [196] (a) L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3–10; (b) L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *SADABS 2016/2: Bruker AXS area detector scaling and absorption correction*, Bruker Analytical X-ray-Division, Madison, WI, **2016**.
- [197] *X-Area LANA*, Version 1.83.3.0, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2020**.
- [198] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [199] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [200] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01/E.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2016**.
- [201] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi,

- J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision B.01/C.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2016**.
- [202] (a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871; (b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138; (c) R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, 1. Aufl., Oxford Univ. Press, New York, NY, **1994**; (d) W. Koch, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [203] (a) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; (c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; (d) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [204] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.
- [205] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [206] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [207] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [208] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797–2803.
- [209] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [210] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [211] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [212] (a) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464; (b) M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439–4449; (c) R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218–8224; (d) C. van Caillie, R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 249–255; (e) F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433–7447; (f) G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 94107.
- [213] (a) T. Helgaker, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2595–2601; (b) K. L. Bak, P. Jørgensen, T. Helgaker, K. Ruud, H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8873–8887; (c) K. L. Bak, A. E. Hansen, K. Ruud, T. Helgaker, J. Olsen, P. Jørgensen, *Theoret. Chim. Acta* **1995**, *90*, 441–458; (d) J. Olsen, K. L. Bak, K. Ruud, T. Helgaker, P. Jørgensen, *Theoret. Chim. Acta* **1995**, *90*, 421–439; (e) A. E. Hansen, K. L. Bak, *Enantiomer* **1999**, 455–476; (f) J. Autschbach, T. Ziegler, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6930–6940.
- [214] (a) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170; (b) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029–5036.
- [215] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [216] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839–845.

- [217] (a) S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129; (b) S. Miertuš, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239–245; (c) J. L. Pascual-ahuir, E. Silla, I. Tuñon, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 1127–1138; (d) M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327–335; (e) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210–3221; (f) E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032–3041; (g) B. Mennucci, E. Cancès, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10506–10517; (h) B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151–5158; (i) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001; (j) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 404–417; (k) M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 253–260; (l) R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9100–9108; (m) M. Cossi, V. Barone, M. A. Robb, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5295–5302; (n) J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *464*, 211–226; (o) R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5631–5637; (p) M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2427–2435; (q) M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4708–4717; (r) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5691–5701; (s) M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43–54; (t) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681; (u) R. Cammi, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 164104; (v) R. Cammi, *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 3040–3052; (w) F. Lipparini, G. Scalmani, B. Mennucci, E. Cancès, M. Caricato, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 014106; (x) G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110; (y) M. Caricato, *J. Chem. Theory. Comput.* **2012**, *8*, 4494–4502.
- [218] (a) J. A. Gaunt, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 328–342; (b) D. R. Hartree, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 111–132; (c) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 339–348; (d) V. Fock, *Z. Physik* **1930**, *61*, 126–148; (e) V. Fock, *Z. Physik* **1930**, *62*, 795–805; (f) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 210–211; (g) D. R. Hartree, W. Hartree, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1935**, *150*, 9–33; (h) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69–89.
- [219] J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2921–2923.
- [220] G. W. Spitznagel, T. Clark, P. von Ragué Schleyer, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 1109–1116.
- [221] (a) F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397–409; (b) R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034; (c) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807; (d) K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260; (e) J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.
- [222] (a) T. A. Keith, R. F. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 1–8; (b) T. A. Keith, R. F. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 223–231.
- [223] D. Geuenich, *AICD - Anisotropy of the Induced Current Density*, Version 3.03, **2019**.
- [224] (a) T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592; (b) T. Lu, *Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer*, Version 3.7, Beijing Kein Research Center for Natural Sciences, Peking, **2020**, <http://sobereva.com/multiwfn/>.
- [225] G. Luchini, Alegre-Requena J. V., Y. Guan, I. Funes-Ardoiz, R. S. Paton, *Goodvibes*, Version 3.0.1, **2019**, <http://doi.org/10.5281/zenodo.595246>.

- [226] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955–9964.
- [227] Y.-P. Li, J. Gomes, S. Mallikarjun Sharada, A. T. Bell, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 1840–1850.
- [228] P. Brachet, *TeXmaker: original LaTeX editor since 2003*, Version 5.0.4, <https://www.xmlmath.net/texmaker/>.
- [229] C. Schenk, *MikTeX*, Version 21.3, **2021**, <https://miktex.org/>.
- [230] *ChemDraw Professional*, Version 20.1.1.125, PerkinElmer Informatics, Inc., Cambridge, MA, **2021**.
- [231] *Origin(Pro)*, Version 2021, OriginLab Corp., Northampton, MA, **2021**.
- [232] *ACD/Spectrus Processor*, Version 2017.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, **2017**.
- [233] *TopSpin*, Version 4.1.1, Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, **2020**.
- [234] *Microsoft Office 365*, Version 2207, Microsoft Corp., Redmond, WA, **2022**.
- [235] (a) *Mercury*, Version 4.3.1, The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Cambridge, UK, **2020**; (b) C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235.
- [236] (a) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341; (b) *Olex2*, Version 1.5, OlexSys Ltd., Durham, UK, **2021**, <https://www.olexsys.org/olex2/>.
- [237] (a) *Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool*, Version 1.2.0, **2012**, <http://avogadro.cc/>; (b) M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminform.* **2012**, *4*, 17.
- [238] *Persistence of Vision Raytracer*, Version 3.7, Persistence of Vision Pty. Ltd., **2018**, <http://www.povray.org/download/>.
- [239] *Blender: a 3D modelling and rendering package*, Version 2.83.15, Blender Foundation, Amsterdam, **2020**, <http://www.blender.org>.
- [240] *Inkscape*, Version 0.92.4, The Inkscape Project, **2017**, <https://inkscape.org>.
- [241] *GNU Image Manipulation Program*, Version 2.10.24, The GIMP Development Team, **2021**, <https://www.gimp.org>.
- [242] M. Pascu, M. Marmier, C. Schouwey, R. Scopelliti, J. J. Holstein, G. Bricogne, K. Severin, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5592–5600.
- [243] P. Bałczewski, A. Bodzioch, E. Rózycka-Sokołowska, B. Marciniak, P. Uznański, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2392–2400.
- [244] A. T. Krasley, W. P. Malachowski, H. M. Terz, S. Tran Tien, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1740–1743.
- [245] G. Tóth, K. E. Kövér, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3067–3074.
- [246] (a) T. M. Konrad, J. A. Fuentes, A. M. Z. Slawin, M. L. Clarke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9197–9200; (b) Alfa Aesar, 3-(4-tert-Butylphenyl)propionic acid, 97% (CAS: 1208-64-6), <https://www.alfa.com/de/catalog/H54011/> (abgerufen: 03.08.2017).

- [247] A. A. Cordi, J.-M. Lacoste, J.-J. Descombes, C. Courchay, P. M. Vanhoutte, M. Laubie, T. J. Verbeuren, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 4056–4069.
- [248] R. J. Bailey, P. Card, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6096–6103.
- [249] H. G. Rule, W. Pursell, R. R. H. Brown, *J. Chem. Soc.* **1934**, 168.
- [250] T. Kirschbaum, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 276–280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 270–274.
- [251] T. Kirschbaum, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14560–14564.
- [252] (a) V. Schurig, W. Bürkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7573–7580; (b) W. Bürkle, H. Karfunkel, V. Schurig, **1984**, *288*, 1–14; (c) M. Jung, V. Schurig, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 529–534; (d) M. Jung, M. Fluck, V. Schurig, *Chirality* **1994**, *6*, 510–512; (e) M. Reist, B. Testa, P.-A. Carrupt, M. Jung, V. Schurig, *Chirality* **1995**, *7*, 396–400.
- [253] M. Rickhaus, L. Jundt, M. Mayor, *Chimia* **2016**, *70*, 192–202.
- [254] C. Capellos, B. H. J. Bielski, *Kinetic Systems: Mathematical Description of Chemical Kinetics in Solution*, Wiley, New York, NY, **1972**.
- [255] (a) T. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 1006–1008; (b) *Dynamic nuclear magnetic resonance spectroscopy*, (Hrsg.: L. M. Jackman, F. A. Cotton), Academic Press, New York, **1975**.
- [256] CODATA Value: Planck constant, <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?h> (abgerufen: 26.08.2022).
- [257] CODATA Value: Boltzmann constant, <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?k> (abgerufen: 26.08.2022).
- [258] CODATA Value: molar gas constant, <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r> (abgerufen: 26.08.2022).

Anhang

A Chemikalienverzeichnis

Substanzname	Hersteller	Reinheit
Aceton	Honeywell	≥ 99.5 %
Acetonitril	Sigma-Aldrich	≥ 99.9 %
Aluminiumchlorid	Fluka	≥ 99 %
Ameisensäure	Merck	99 %
2-Aminophenylboronsäure-Hydrochlorid	Acros Organics	97 %
Ammoniumacetat	Fluka	≥ 99.0 %
Ammoniumcer(IV)-nitrat	Thermo Fisher	99 %
Ammoniumchlorid	Honeywell	≥ 99.5 %
Bis(1,5-cyclooctadien)di- μ -methoxydiiridium(I)	Sigma-Aldrich	–
[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-dichlorid	Carbolution	–
1,3-Bis(diphenylphosphino)propan	Alfa Aeser	97 %
Bis(pinacolato)diboron	Carbolution	99 %
Bis(tricyclohexylphosphino)palladium(II)-dichlorid	Alfa Aeser	–
Bis(triphenylphosphino)palladium(II)-dichlorid	Sigma-Aldrich	–
4-Bromanisol	Alfa Aeser	99 %
4-Brombenzaldehyd	Sigma-Aldrich	99 %
1-Bromhexan	Sigma-Aldrich	98 %
8-Brom-1-naphthylsäure	BLDPharm	95 %
2-Brom-4-iodtoluol	BLDPharm	95 %
3-Brompyridin-4-aldehyd	BLDPharm	98 %
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	Acros Organics	–
Caesiumcarbonat	Acros Organics	99.5 %
Caesiumfluorid	Thermo Fisher	99 %
Chloroform	Merck	analysis grade
Chloroform[d_1]	Sigma-Aldrich	99.9 %
(2-Cyanophenyl)boronsäure	Carbolution	96 %
(1,5-Cyclooctadien)platin(II)-dichlorid	Sigma-Aldrich	99 %
DABCO	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridin	Sigma-Aldrich	98 %

Substanzname	Hersteller	Reinheit
Diatomeenerde / Celite®	Honeywell	–
1,8-Dibromnaphthalen	TCI	≥ 98 %
1,2-Dichlorbenzol (trocken)	Sigma-Aldrich	99 %
1,2-Dichlorbenzol[<i>d</i> ₄]	Acros Organics	–
1,2-Dichlorethan (extra trocken)	Acros Organics	99.8 %
Dichlormethan	VWR Chemicals	≥ 99 %
Dichlormethan (HPLC)	Fisher Scientific	≥ 99.8 %
Dichlormethan[<i>d</i> ₂]	Acros Organics	–
Diethylether	Honeywell	≥ 99.0 %
3,4-Dihydro-1-benzopyran-2-on	Sigma-Aldrich	99 %
Di- <i>iso</i> -propylamin	Acros Organics	99 %
1,2-Dimethoxyethan	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion	Sigma-Aldrich	98 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Fisher Scientific	99.94 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (extra trocken)	Acros Organics	99.8 %
Dimethylsulfoxid	Honeywell	≥ 99.7 %
Dimethylsulfoxid[<i>d</i> ₆]	Sigma-Aldrich	99.9 %
Dinatriumhydrogenphosphat	Merck	≥ 95 %
1,4-Dioxan	Honeywell	≥ 99.5 %
1,4-Dioxan (extra trocken)	Acros Organics	99.5 %
Diphenylether	Acros Organics	99 %
Essigsäure	Honeywell	99.8–100.5 %
Essigsäureethylester	Fisher Scientific	≥ 99 %
Ethanol	Honeywell	≥ 98 %
Ethylenglycol	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %
Ethyljodid	Sigma-Aldrich	99 %
2-Formyl-3-thiophenboronsäure	Acros Organics	97 %
(6-Formylbenzo[<i>d</i>][1,3]dioxol-5-yl)boronsäure	Sigma-Aldrich	≥ 95 %
(2-Formyl-4-methoxyphenyl)boronsäure	Sigma-Aldrich	97 %
2-Formylphenylboronsäure	Acros Organics	–
<i>n</i> -Heptan (HPLC)	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
<i>n</i> -Hexan	Fisher Scientific	98 %
Iod	Grüssing	99.5 %

Substanzname	Hersteller	Reinheit
Kalium- <i>tert</i> -butanolat	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Kalium- <i>tert</i> -butanolat	Sigma-Aldrich	99.99 %
Kaliumacetat	Grüssing	99 %
Kaliumcarbonat	Grüssing	99 %
Kaliumfluorid-Dihydrat	Grüssing	99 %
Kaliumhydroxid (pulv.)	Sigma-Aldrich	synthesis grade
Kaliumtetrachloroplatinat(II)	Sigma-Aldrich	98 %
Kohlenstoffdisulfid	Thermo Fisher	99.9 %
Kupfer(II)-chlorid	Sigma-Aldrich	97 %
Kupfer(II)-bromid	abcr	99 %
Kupfer(I)-iodid	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %
Lithiumaluminiumhydrid	Merck	synthesis grade
Magnesiumsulfat	Grüssing	99 %
Malodinitril	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
<i>m</i> -CPBA	Sigma-Aldrich	≤ 77 %
Methanol	Honeywell	≥ 99.8 %
Methansulfonsäurechlorid	Sigma-Aldrich	≥ 99.7 %
4-Methoxyphenylboronsäure	Carbolution	97 %
Methyl- <i>tert</i> -butylether	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Methyl- <i>tert</i> -butylether (HPLC)	Honeywell	≥ 99.8 %
2-Methyltetrahydrofuran	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Natriumchlorid	Honeywell	≥ 99.5 %
Natriumhydrogencarbonat	Grüssing	99 %
Natriumhydroxid	Acros Organics	≥ 97 %
Natriumsulfat	Bernd Kraft	–
Natriumsulfit	VWR Chemicals	≥ 95 %
<i>N</i> -Bromsuccinimid	Sigma-Aldrich	99 %
<i>n</i> -Octan	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
<i>para</i> -Toluolsulfonsäure Monohydrat	abcr	97 %
<i>n</i> -Pentan	Honeywell	98 %
Petrolether (40–60 °C)	Honeywell	≥ 75 %
Polyphosphorsäure	Sigma-Aldrich	–
Propan-2-ol (HPLC)	Fisher Scientific	≥ 99.5 %

Substanzname	Hersteller	Reinheit
Propansäure	Grüssing	99 %
Pyridin	Grüssing	99 %
Salicylaldehyd	Sigma-Aldrich	98 %
Salpetersäure (67–69 %)	Honeywell	–
Salzsäure (konz.)	Sigma-Aldrich	–
Sauerstoff	Air Liquide	techn.
4- <i>tert</i> -Butylbenzaldehyd	TCI	≥ 95 %
4- <i>tert</i> -Butylphenylmagnesiumbromid (0.5 M in THF)	Sigma-Aldrich	–
Tetrabutylammoniumacetat	Sigma-Aldrich	97 %
Tetrabutylammoniumfluorid (1.0 M in THF)	Sigma-Aldrich	–
1,1,2,2-Tetrachlorethan[<i>d</i> ₂]	Acros Organics	–
Tetrahydrofuran (SPS)	Honeywell	≥ 99.9 %
Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)	Sigma-Aldrich	99 %
Titan(IV)-chlorid	Sigma-Aldrich	99.9 %
Toluol	Honeywell	≥ 99.7 %
Toluol (SPS)	Honeywell	≥ 99.9 %
Tri- <i>tert</i> -butylphosphoniumtetrafluoroborat	Acros Organics	≥ 97 %
Triethylamin	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %
Trifluoressigsäure	abcr	99 %
Trifluormethansulfonsäureanhydrid	Carbolution	98 %
(Tri- <i>iso</i> -propyl)silylacetylen	Fisher Scientific	97 %
1,3,5-Trimethoxybenzol	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Triphenylphosphin	Sigma-Aldrich	≥ 95 %
Tris(<i>iso</i> -propyl)borat	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)	Acros Organics	97 %
Triton B (40 wt% in MeOH)	Sigma-Aldrich	–
XPhos	Sigma-Aldrich	97 %

B Zusätzliche spektroskopische Daten

Bestimmung des Isomerenverhältnisses der Bromtruxene **61** und **66**

In Abbildung B.1 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des zweiten Rohproduktes mit Trimethoxybenzol als internem Standard abgebildet (vgl. Abschnitt 5.1.2).

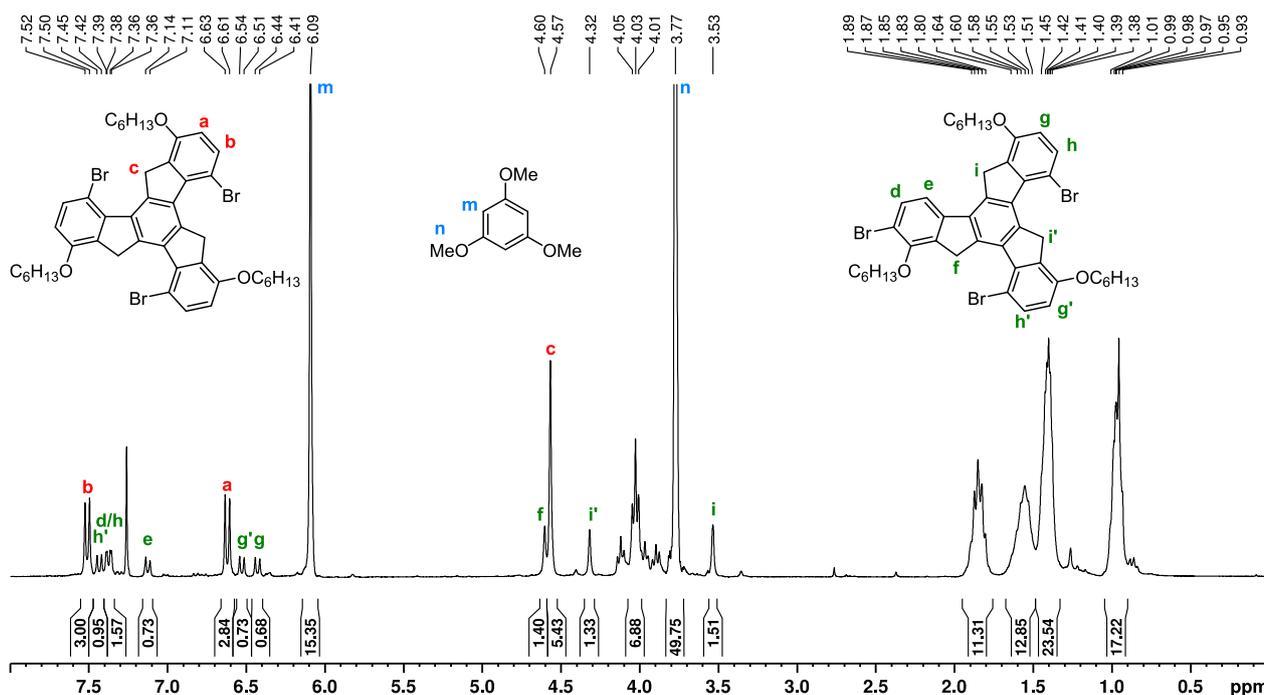


Abbildung B.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes der Kontrollreaktion (300 MHz, CDCl_3). Als interner Standard wurde 1,3,5-Trimethoxybenzol verwendet. Die Signale der beiden Isomere und des Standards sind mit farbigen Buchstaben markiert (**61**, C_3 : rot; **66**, C_1 : grün; Standard: blau), wobei die Signale die den Protonen der Hexylketten zuzuordnen sind, nicht markiert sind.

Die Berechnung der Ausbeute erfolgte nach den Gleichungen (B.1) und (B.2). Zunächst wurde für beide Isomere unabhängig $m_{\text{Bromtruxen}}$ bestimmt. Die Ausdrücke $\frac{I}{x}$ wurden über alle Signale der jeweiligen Verbindungen gemittelt.

$$m_{\text{Bromtruxen}} = M_{\text{Bromtruxen}} \cdot \frac{\frac{I_{\text{Bromtruxen}}}{x_{\text{Bromtruxen}}} \cdot \frac{m_{\text{Standard}}}{M_{\text{Standard}}}}{\frac{I_{\text{Standard}}}{x_{\text{Standard}}}} \quad (\text{B.1})$$

$$\text{Ausbeute} = \frac{\sum m_{\text{Bromtruxen}}}{m_{\text{Einwaage}}} \quad (\text{B.2})$$

I : Integral des jeweiligen Signals; x : Anzahl der Protonen die dem jeweiligen Signal zugeordnet werden können; m : Masse; M : Molare Masse. Eingesetzte Werte: $M_{\text{Bromtruxen}} = 879.61 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{Standard}} = 168.19 \text{ g mol}^{-1}$; $m_{\text{Einwaage 1}} = 11.8 \pm 0.1 \text{ mg}$; $m_{\text{Standard 1}} = 5.8 \pm 0.1 \text{ mg}$; $m_{\text{Einwaage 2}} = 12.4 \pm 0.1 \text{ mg}$; $m_{\text{Standard 2}} = 6.6 \pm 0.1 \text{ mg}$.

Spektroskopische Daten des [4+4]-Iminkäfigs 95

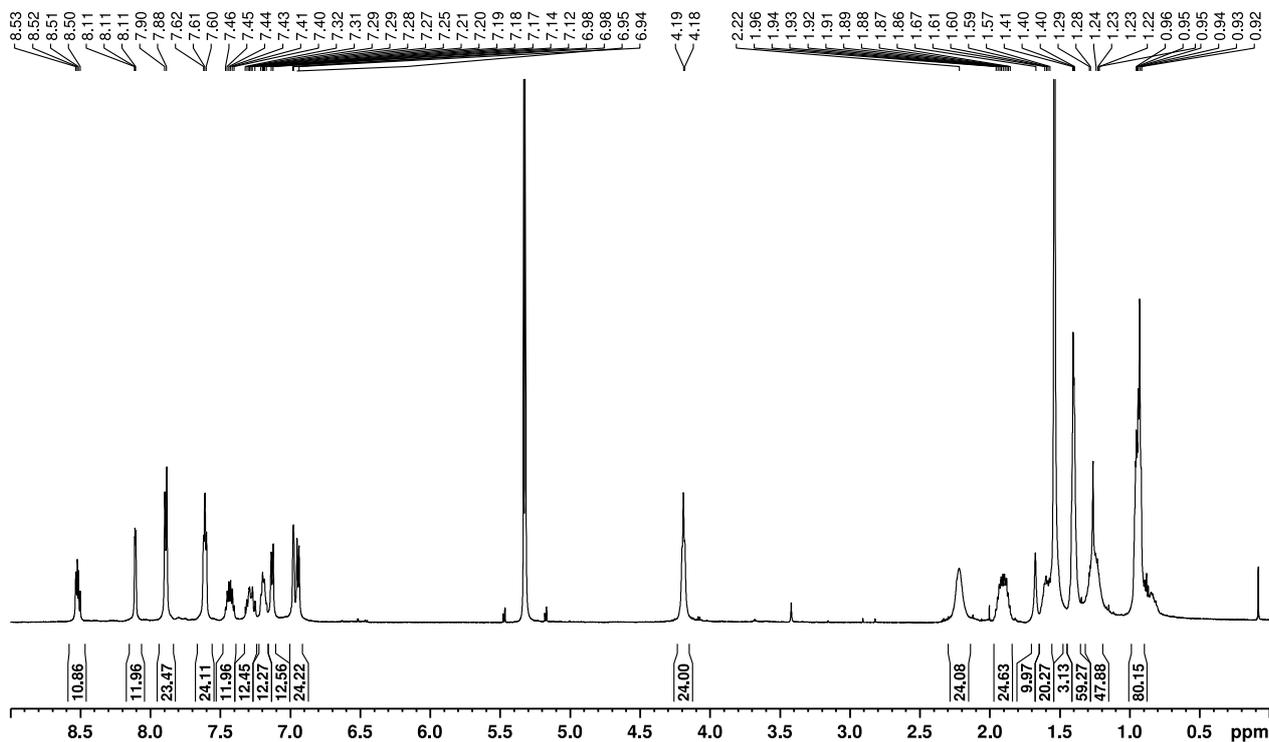


Abbildung B.2: ¹H-NMR-Spektrum des [4+4]-Käfigs 95 (600 MHz, CD₂Cl₂).

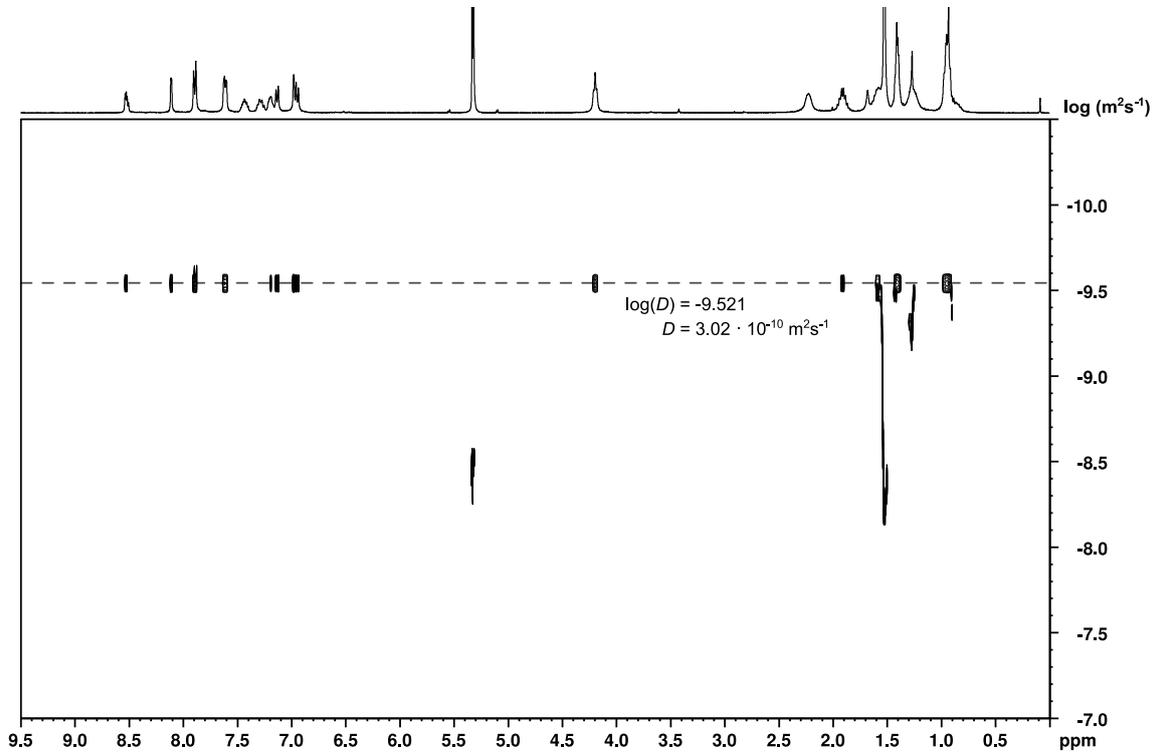
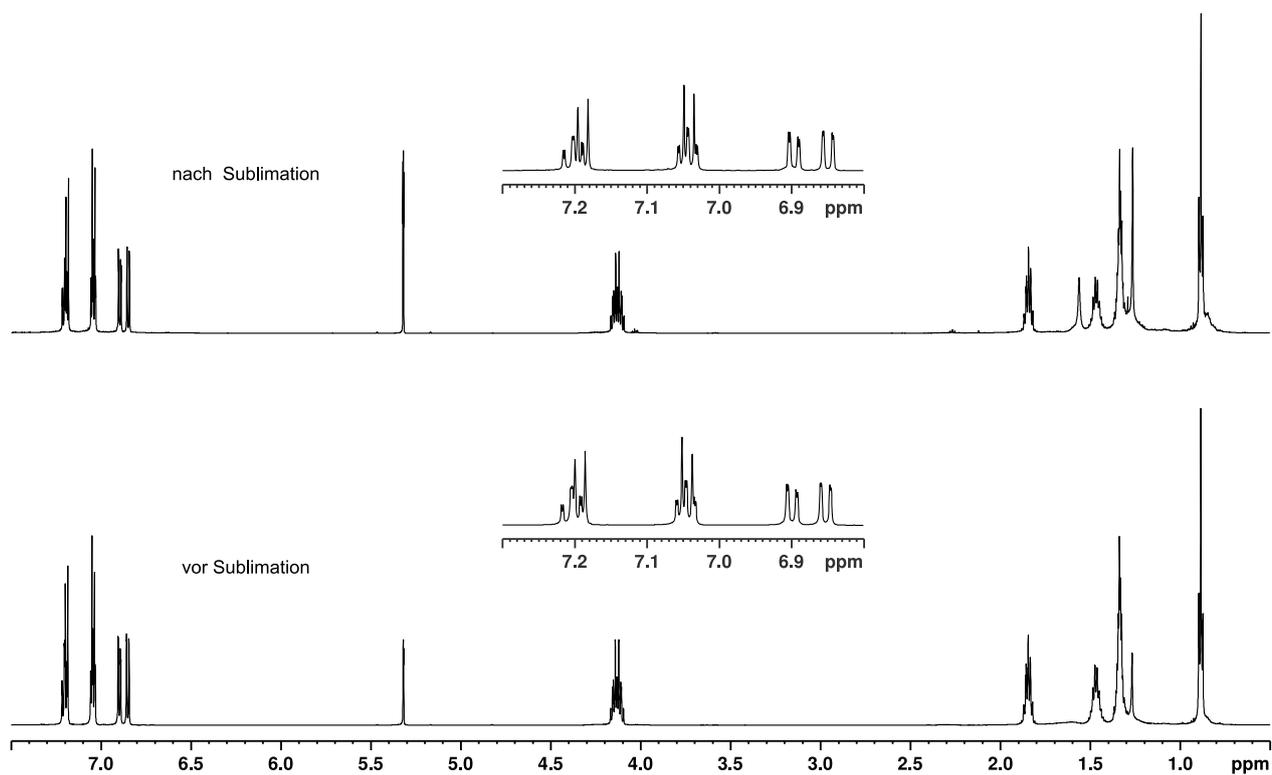
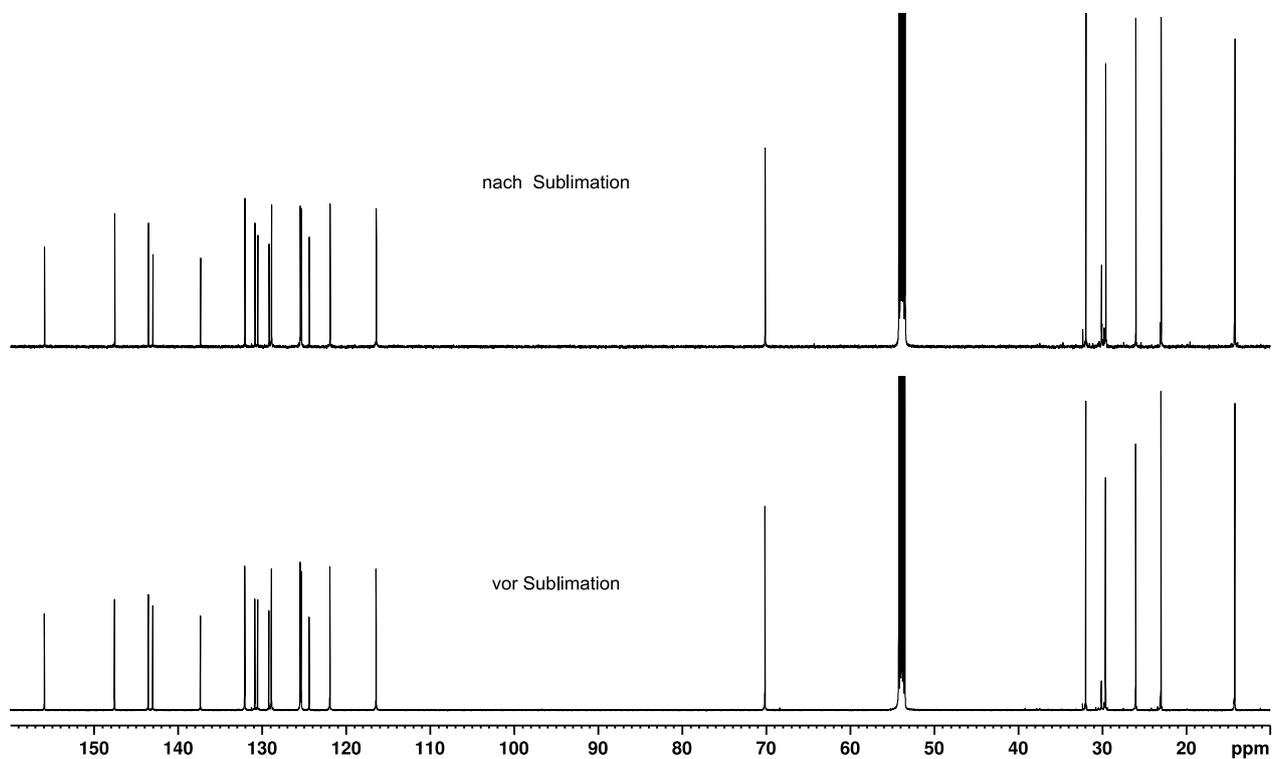


Abbildung B.3: ¹H-DOSY-Spektrum des [4+4]-Käfigs 95 (400 MHz, CD₂Cl₂).

NMR-Daten des Chromen-MS vor und nach Sublimation

Abbildung B.4: ^1H -NMR-Spektrum des Chromen-MS vor und nach der Sublimation (600 MHz, CD_2Cl_2).Abbildung B.5: ^{13}C -NMR-Spektrum des Chromen-MS vor und nach der Sublimation (150 MHz, CD_2Cl_2).

Untersuchungen zur Racemisierung des Chromen-MS

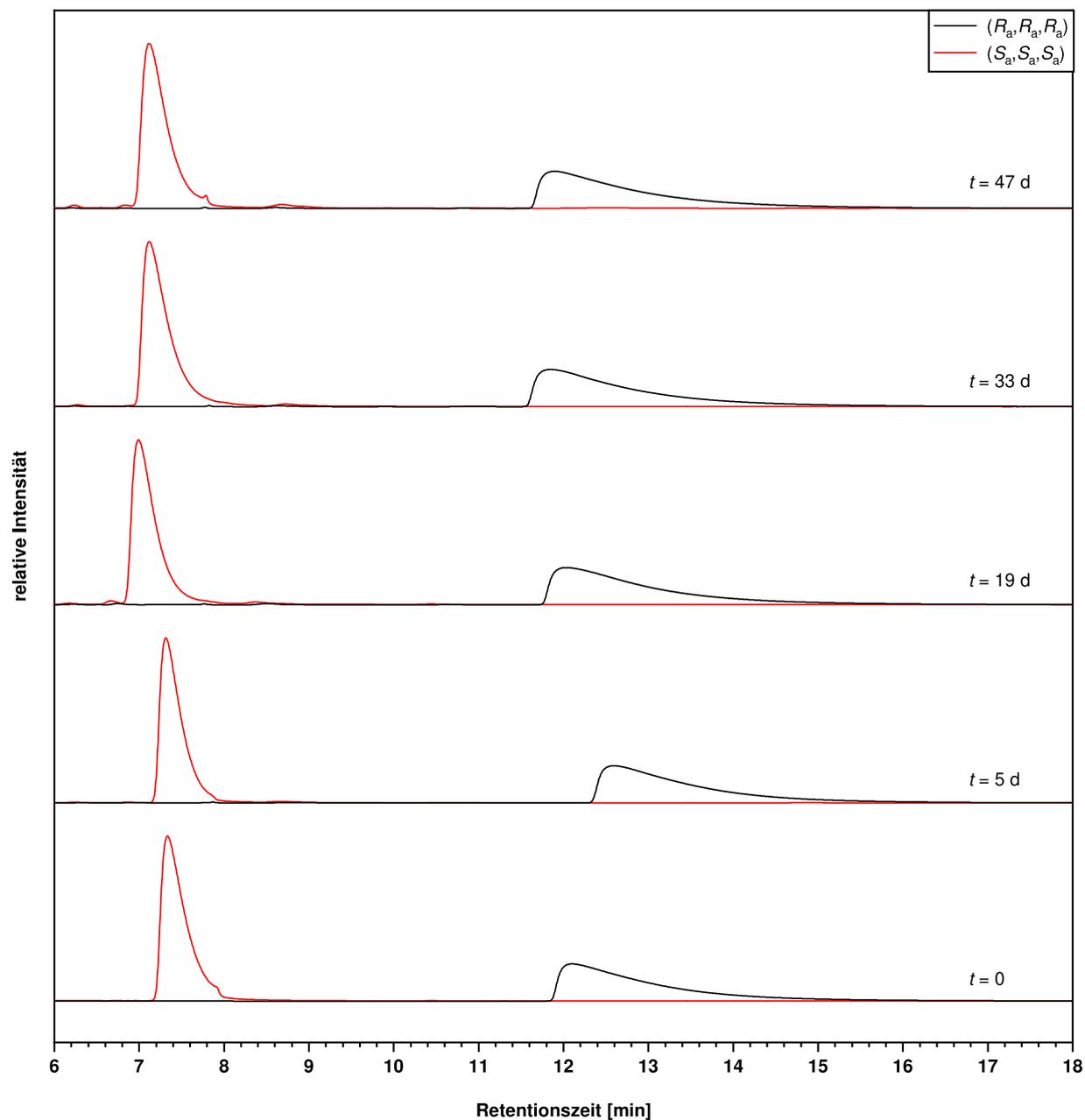
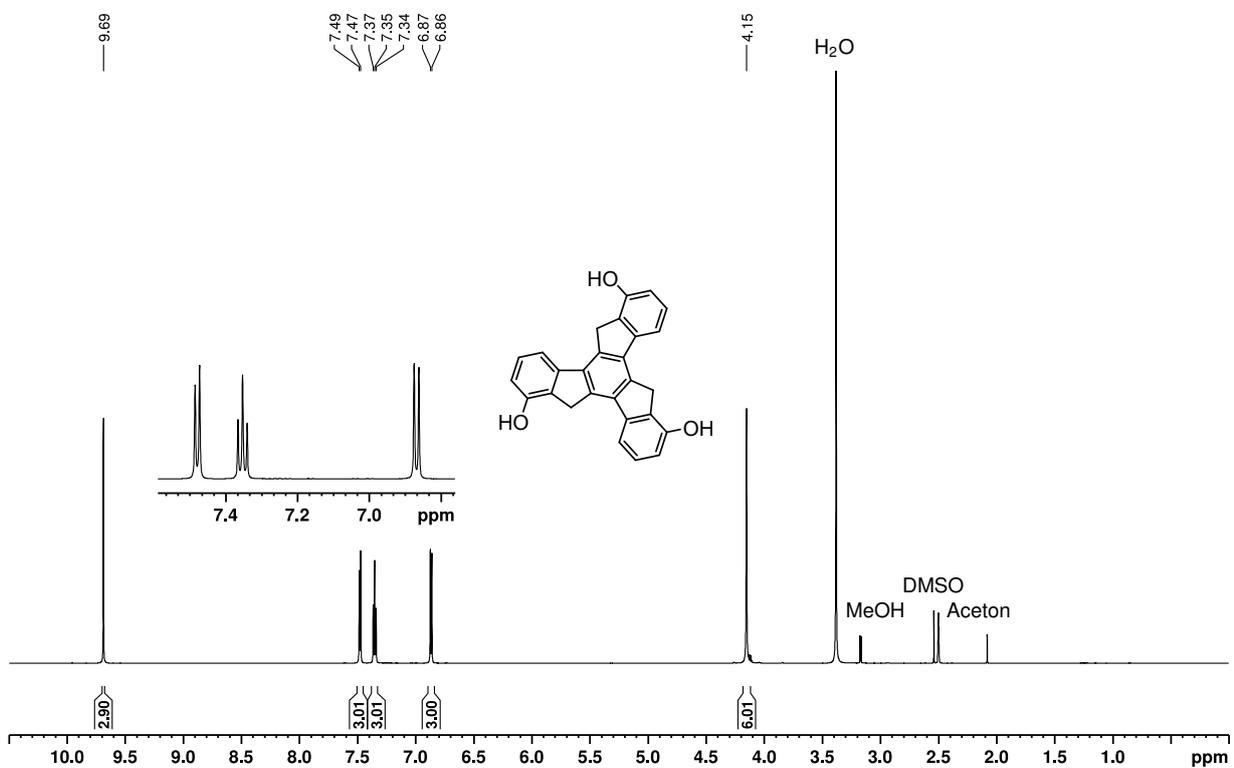
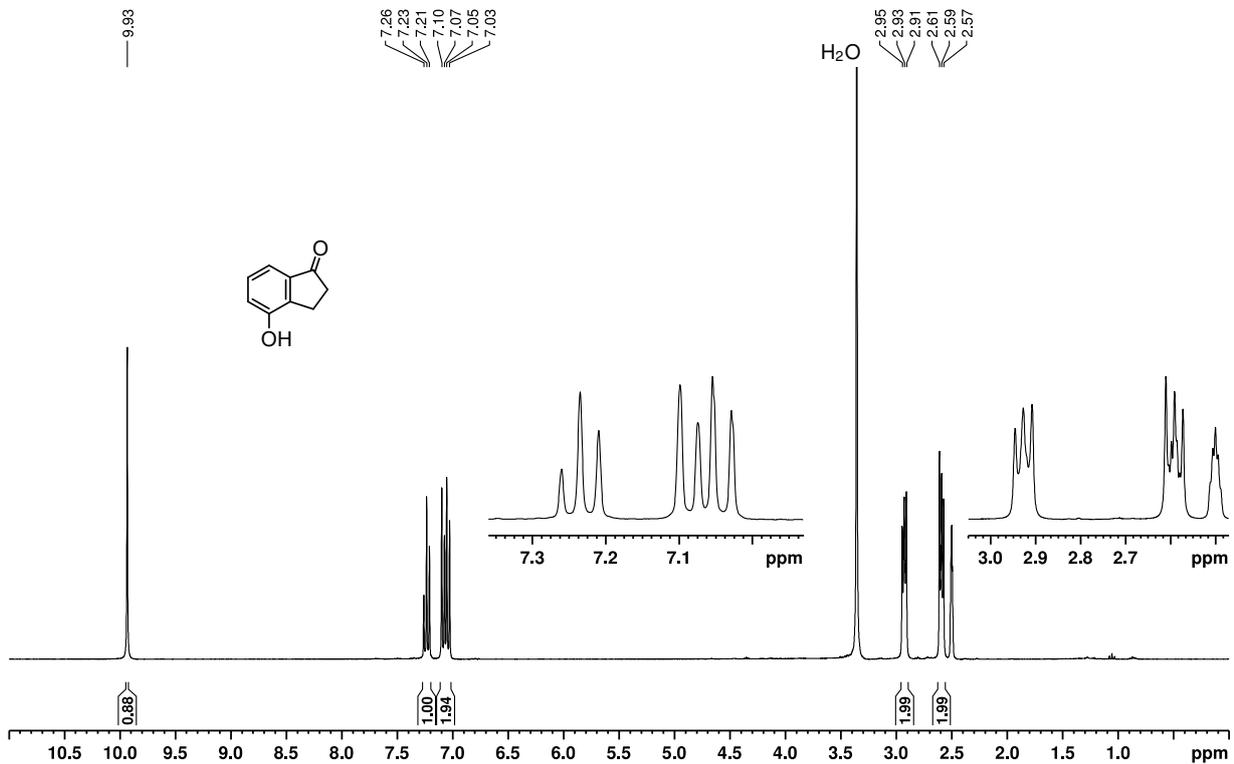


Abbildung B.6: Chirale Chromatogramme der Enantiomere des **Chromen-MS** nach verschiedenen Zeiten und Erhitzen auf 220 °C (IETM-Säule, *n*-Heptan/DCM (60:40 V/V), 1.0 mL min⁻¹, 30 °C, 303 nm).

C NMR-Spektren



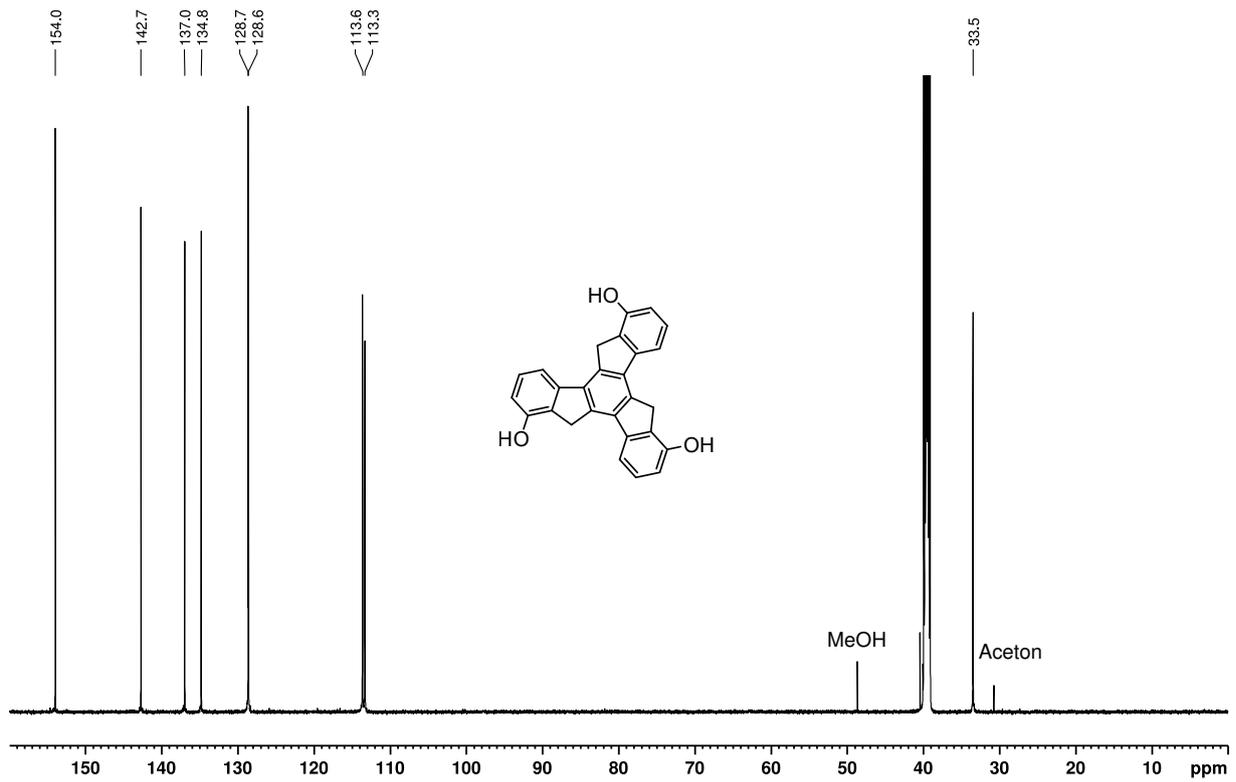


Abbildung C.3: ^1H -NMR-Spektrum von **65** (100 MHz, $\text{DMSO}[d_6]$).

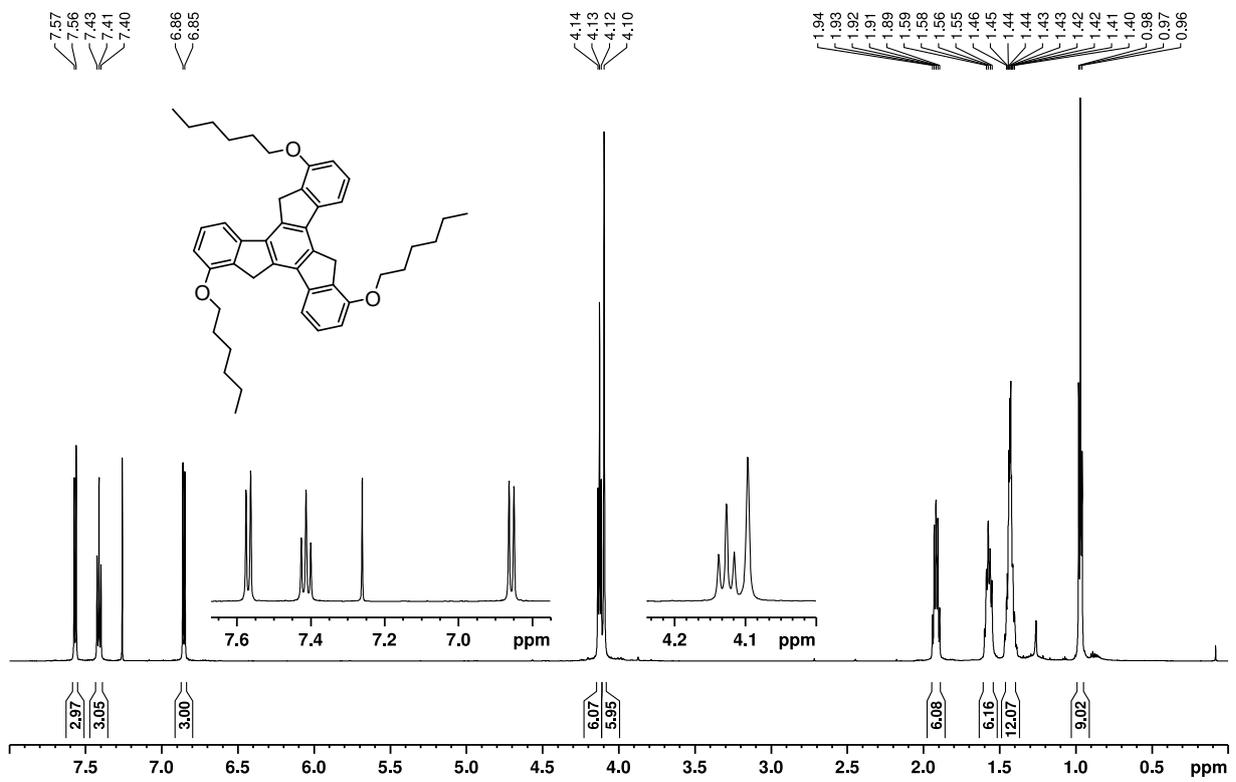
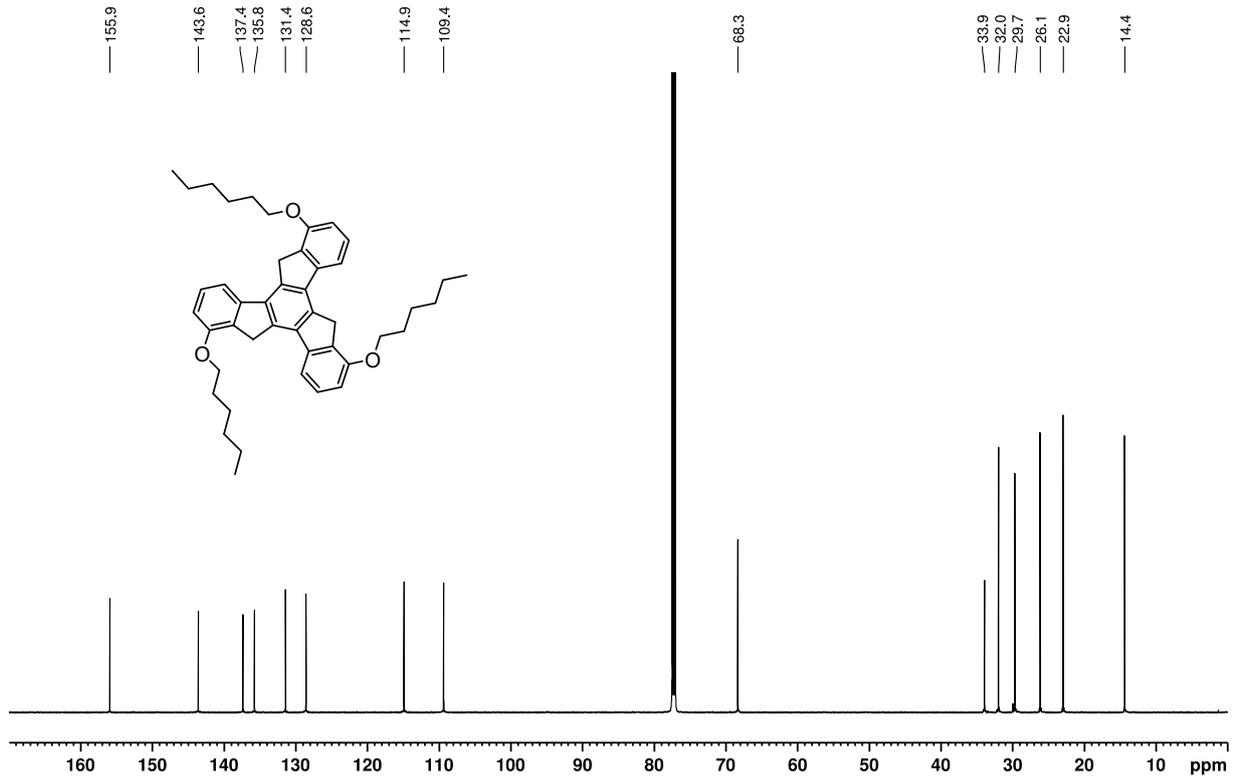
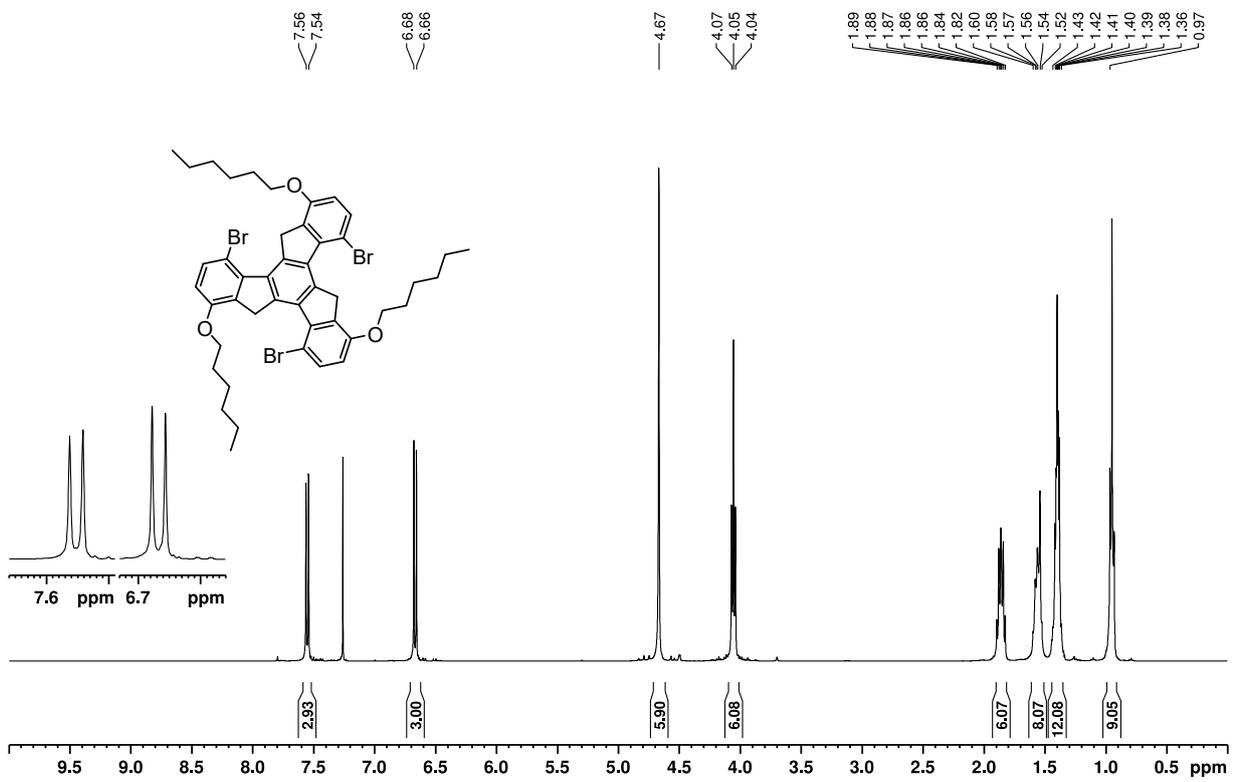


Abbildung C.4: ^1H -NMR-Spektrum von **59** (600 MHz, CDCl_3).

Abbildung C.5: ^{13}C -NMR-Spektrum von **59** (150 MHz, CDCl_3).Abbildung C.6: ^1H -NMR-Spektrum von **61** (400 MHz, CDCl_3).

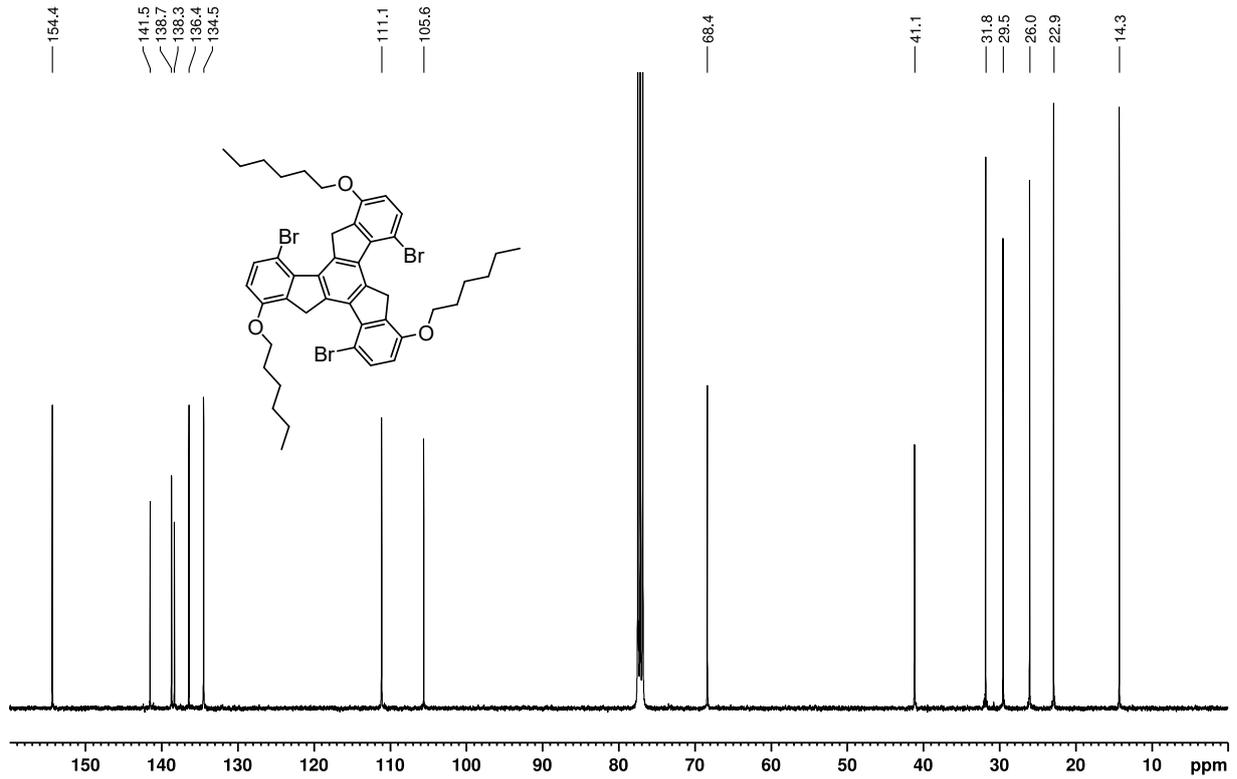


Abbildung C.7: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **61** (100 MHz, CDCl_3).

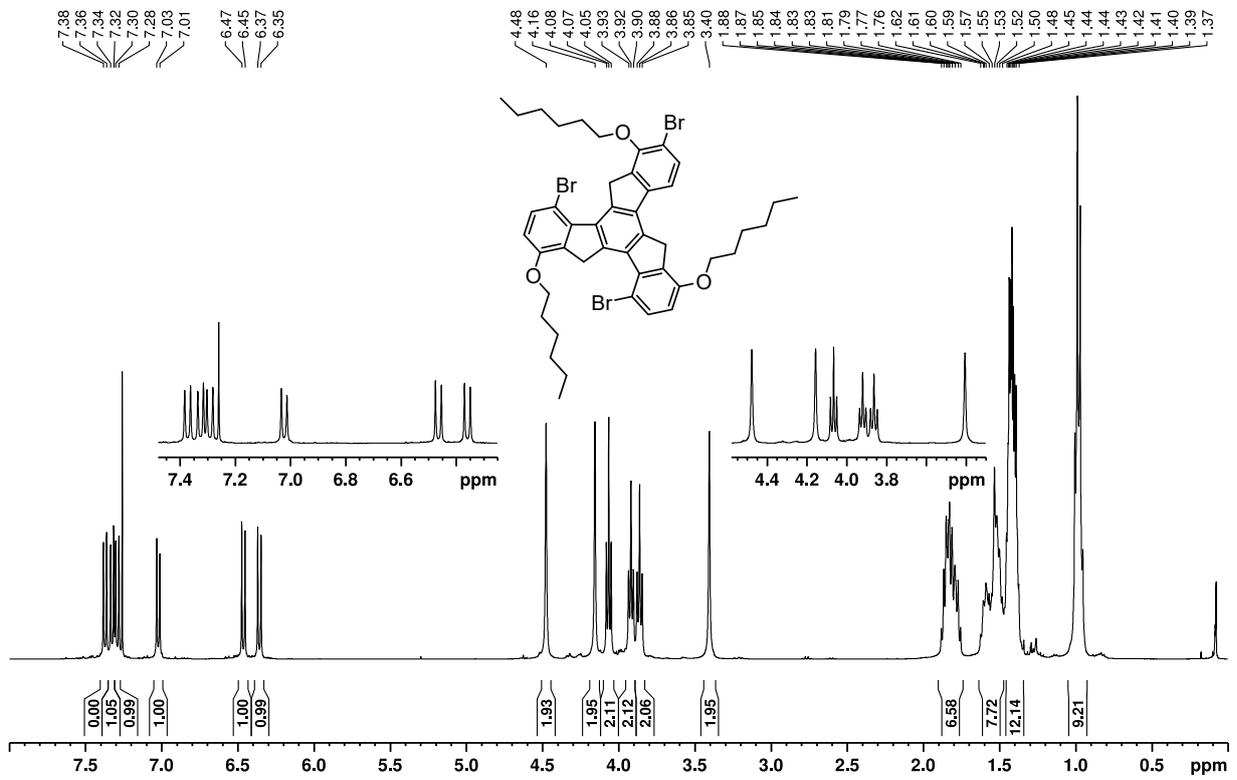
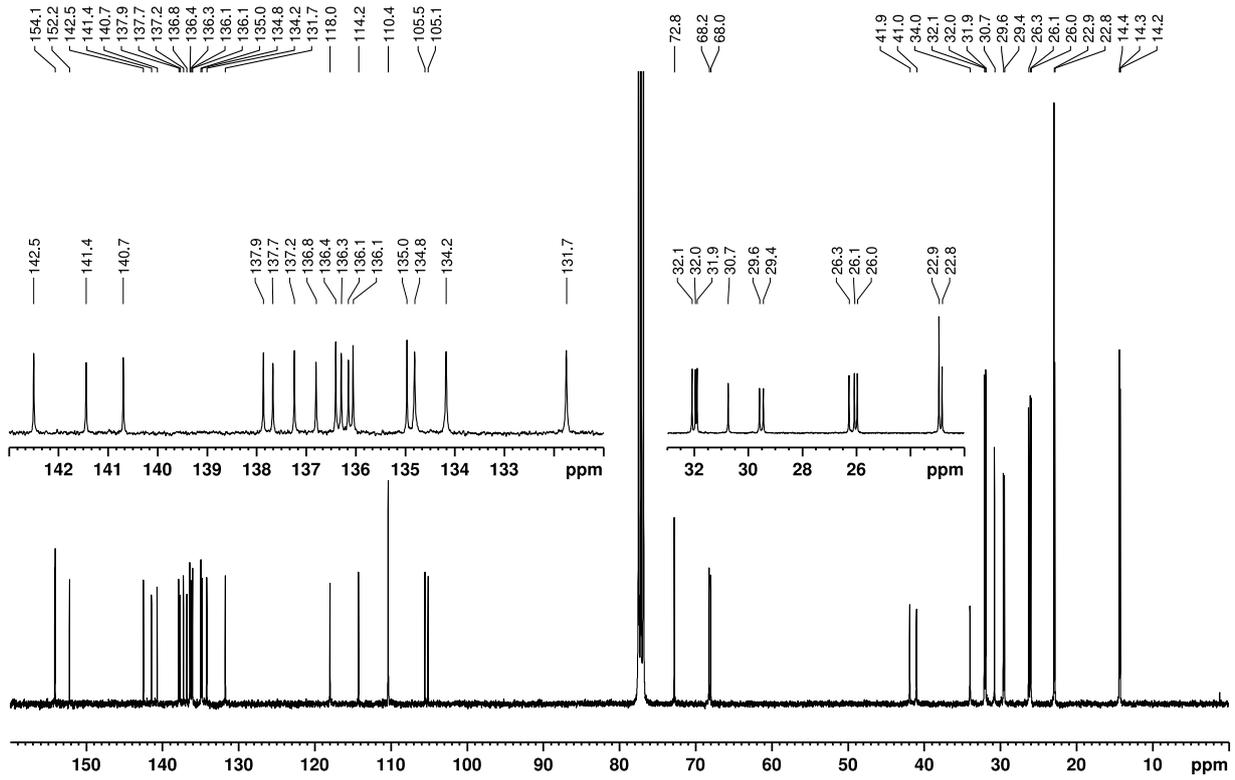
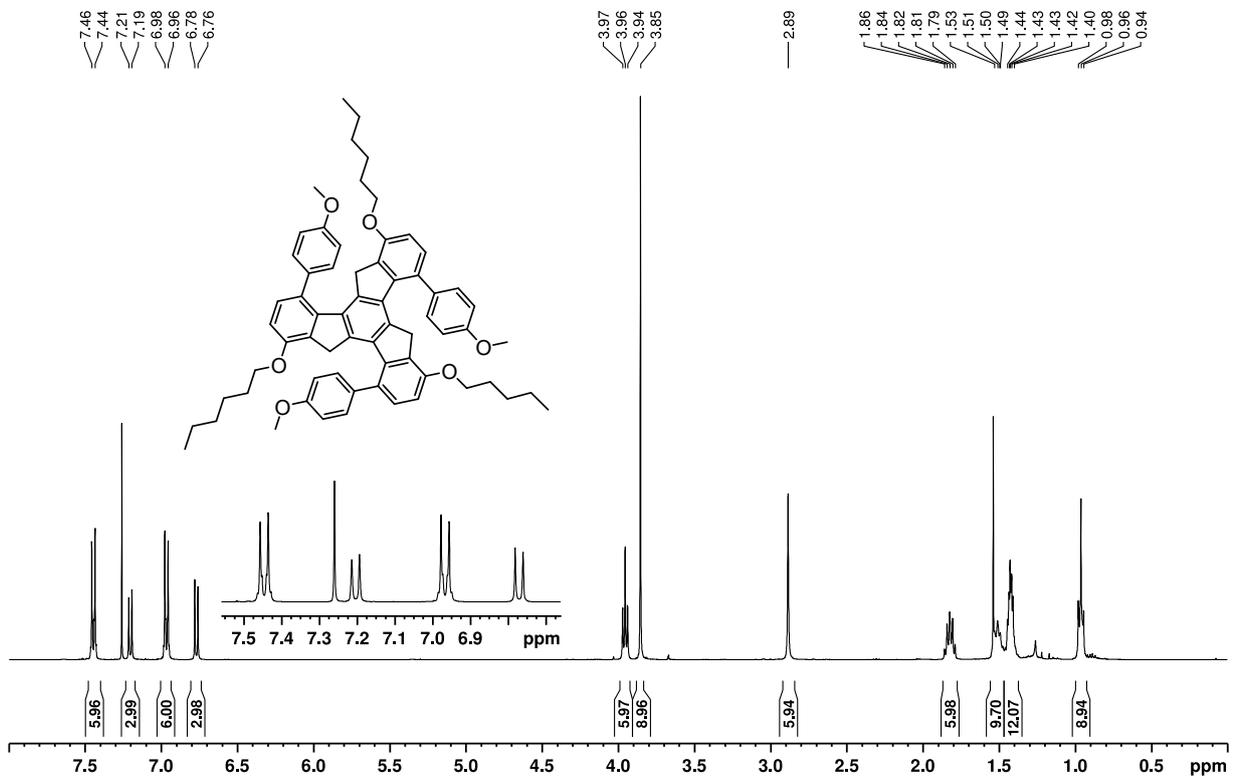


Abbildung C.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **66** (400 MHz, CDCl_3).

Abbildung C.9: ^{13}C -NMR-Spektrum von **66** (100 MHz, CDCl_3).Abbildung C.10: ^1H -NMR-Spektrum von **70** (400 MHz, CDCl_3).

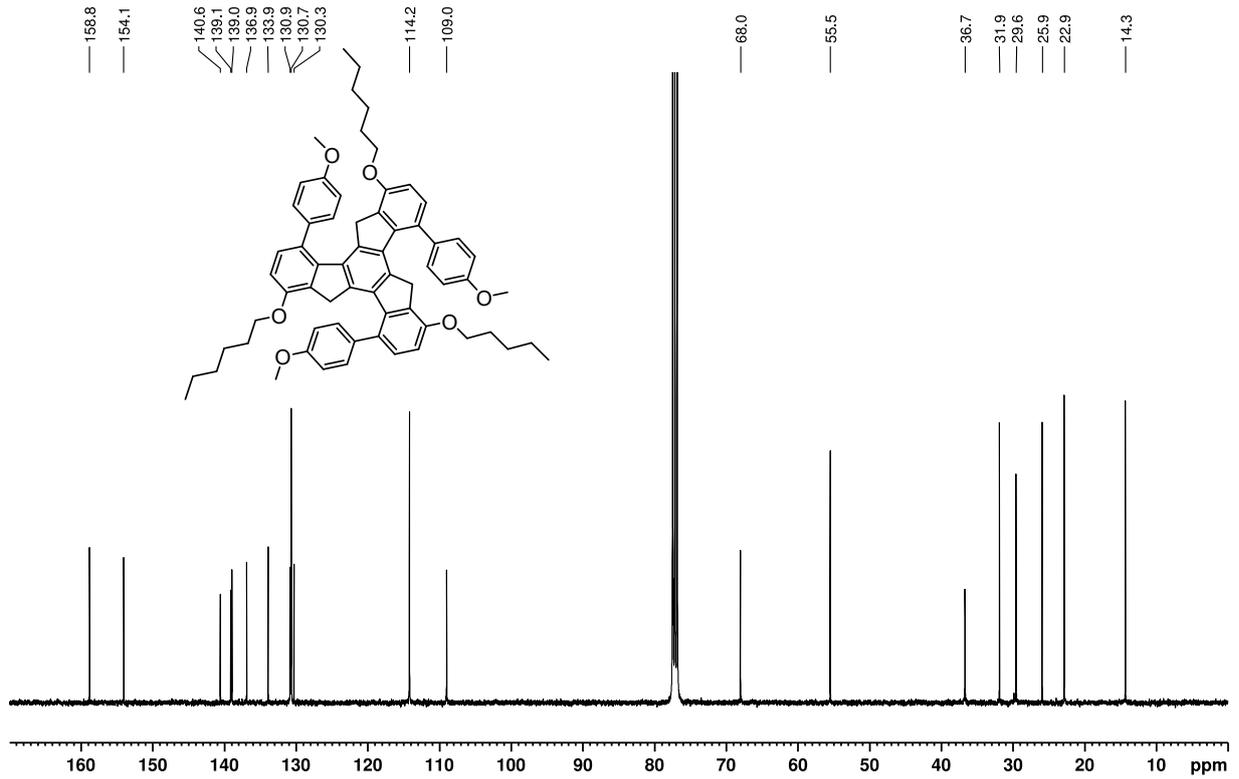


Abbildung C.11: ^{13}C -NMR-Spektrum von **70** (100 MHz, CDCl_3).

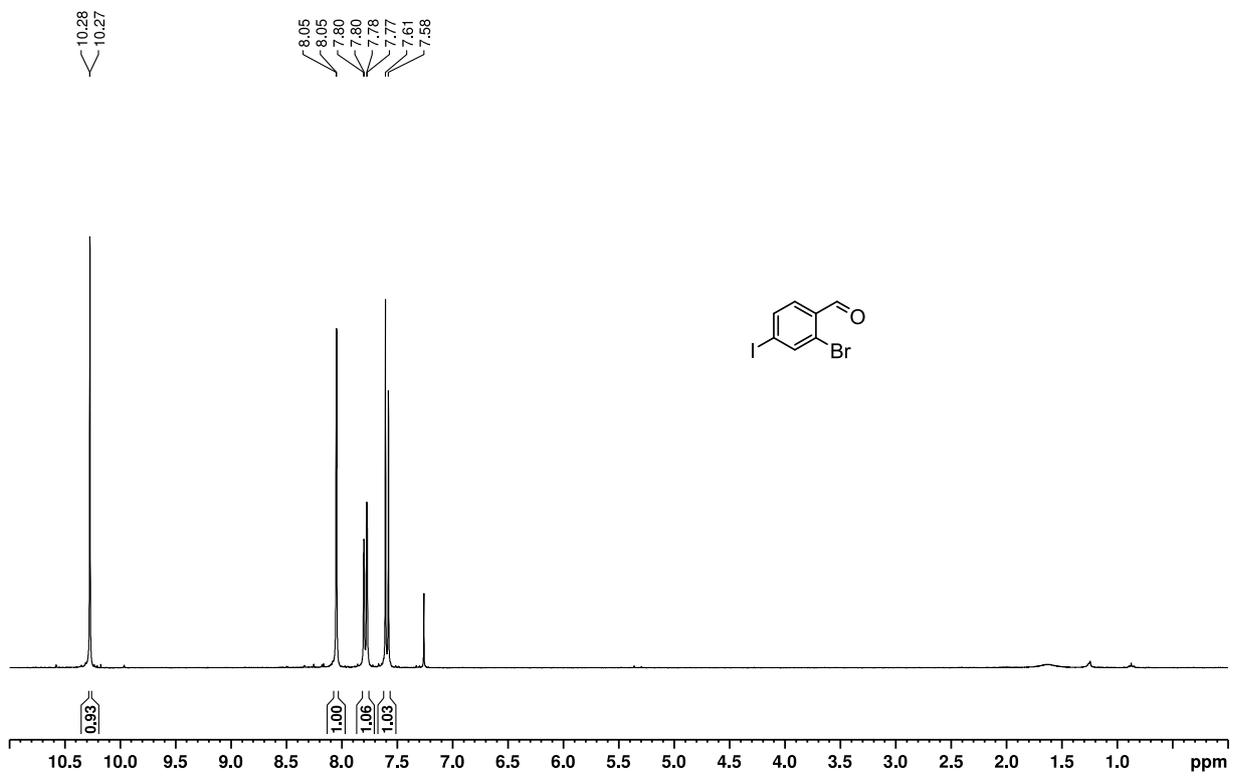
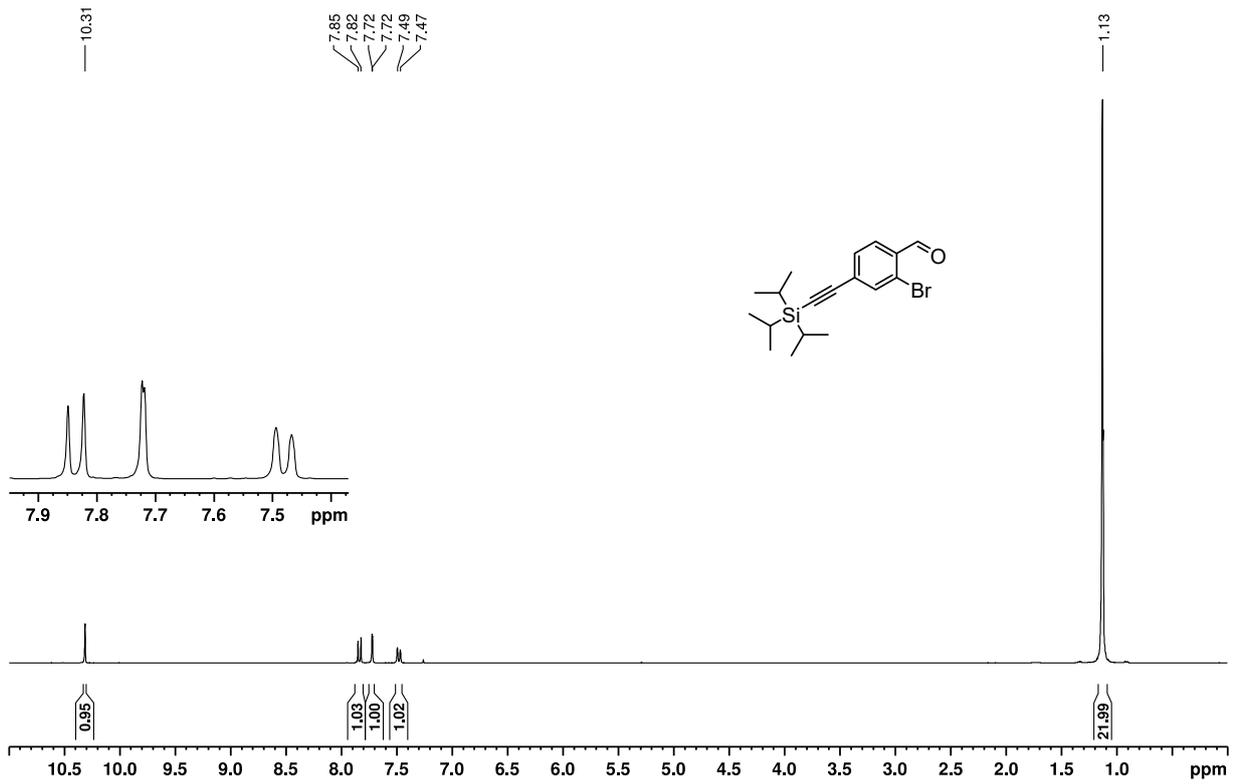
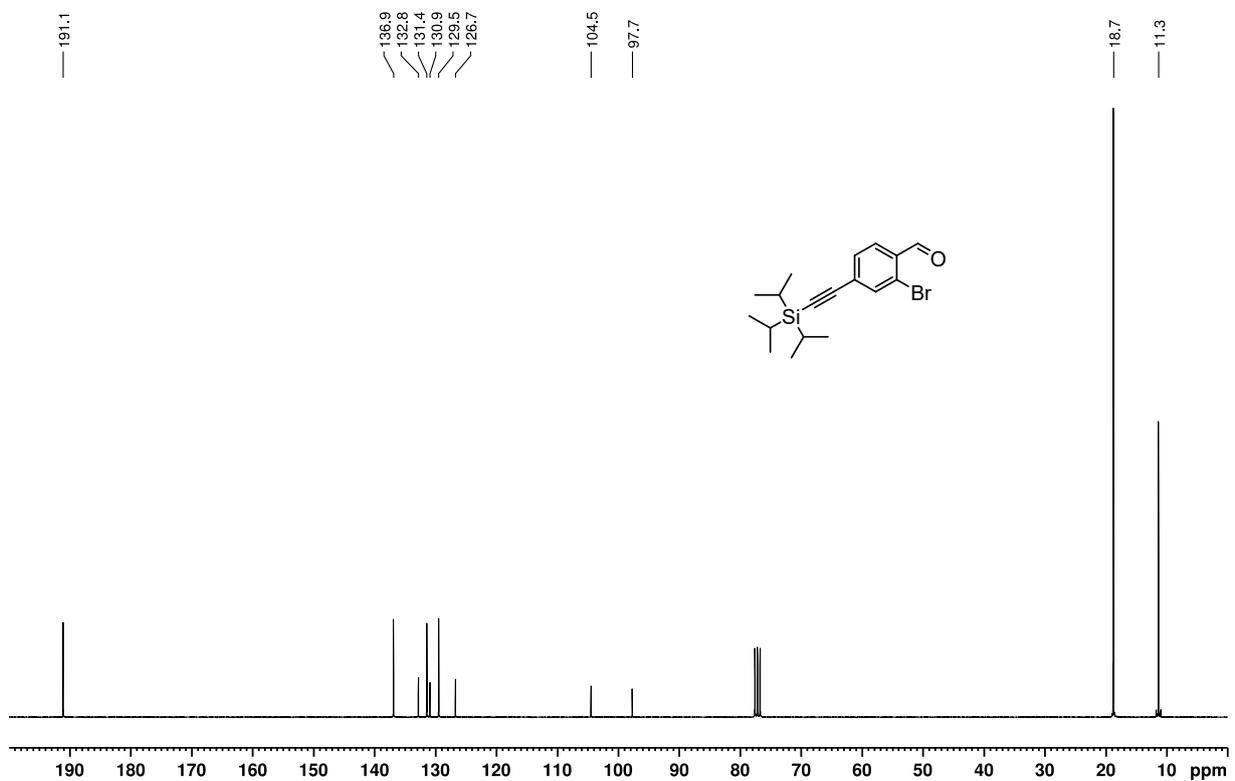


Abbildung C.12: ^1H -NMR-Spektrum von **82** (300 MHz, CDCl_3).

Abbildung C.13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **83** (300 MHz, CDCl_3).Abbildung C.14: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **83** (75 MHz, CDCl_3).

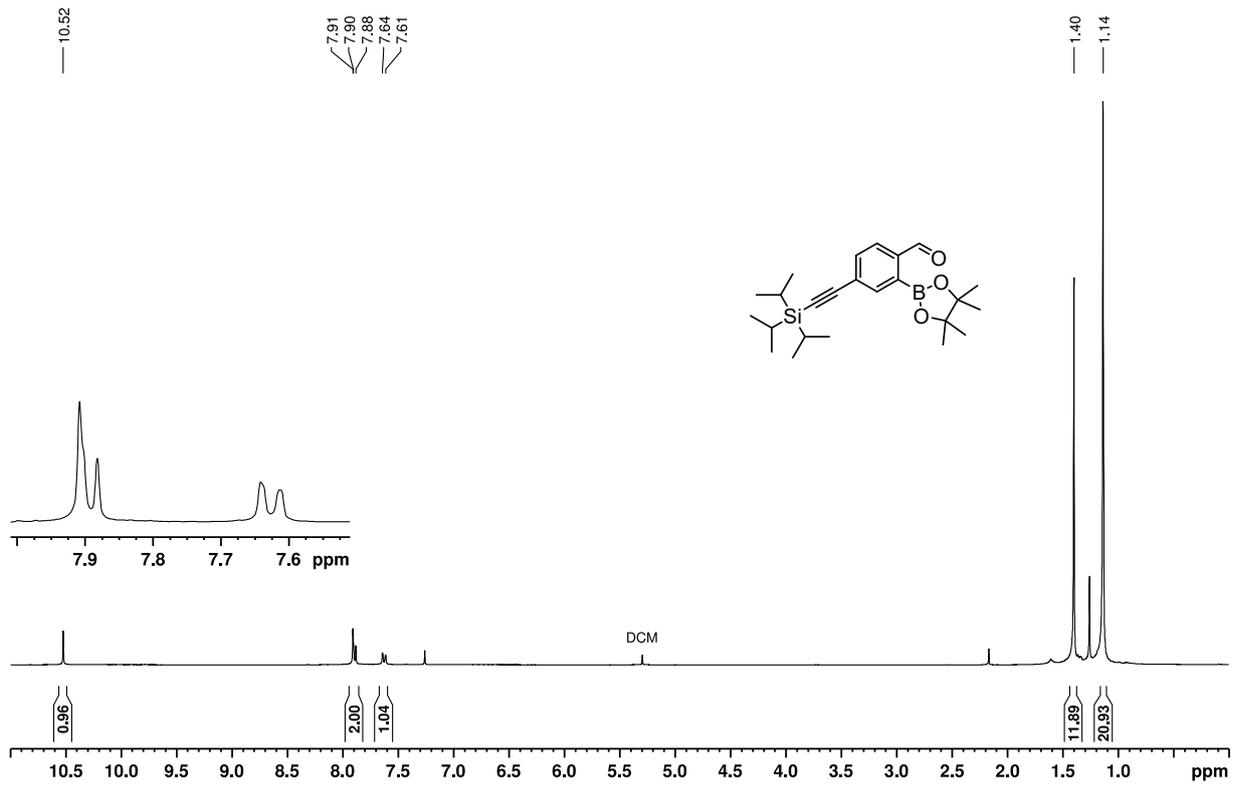


Abbildung C.15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **75** (300 MHz, CDCl_3).

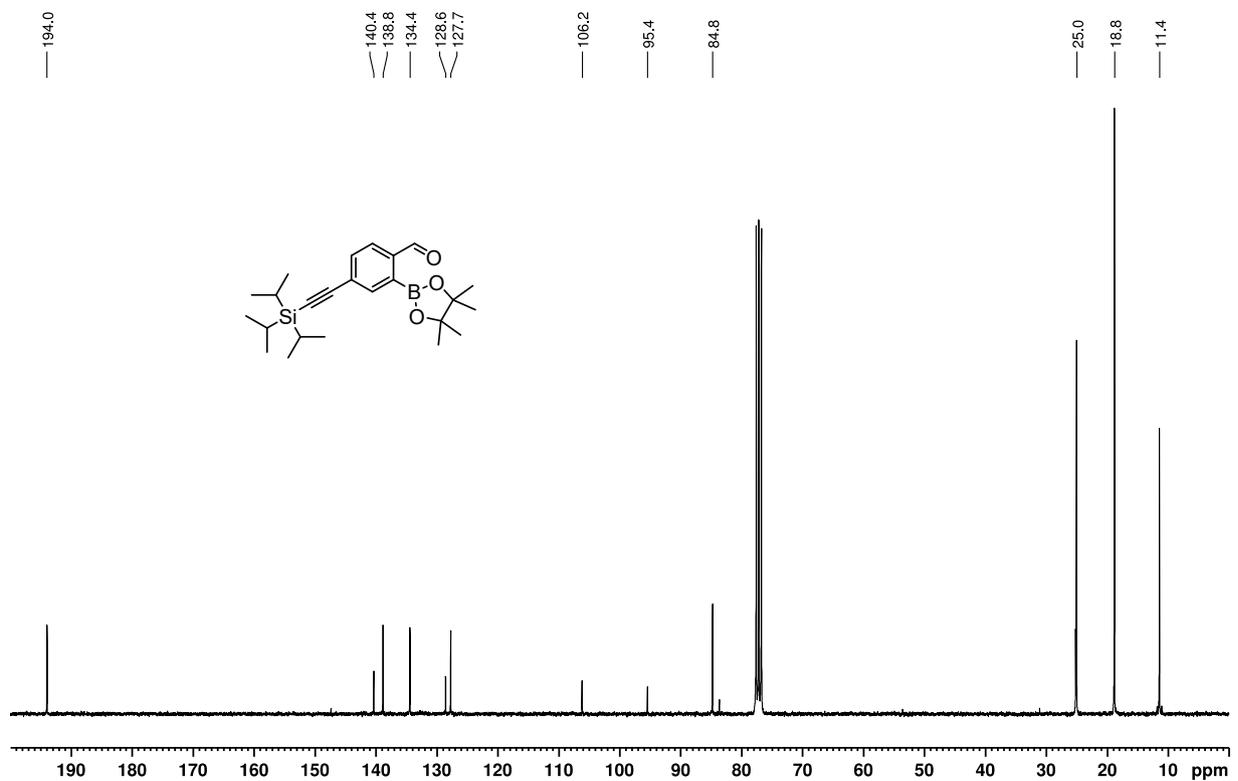
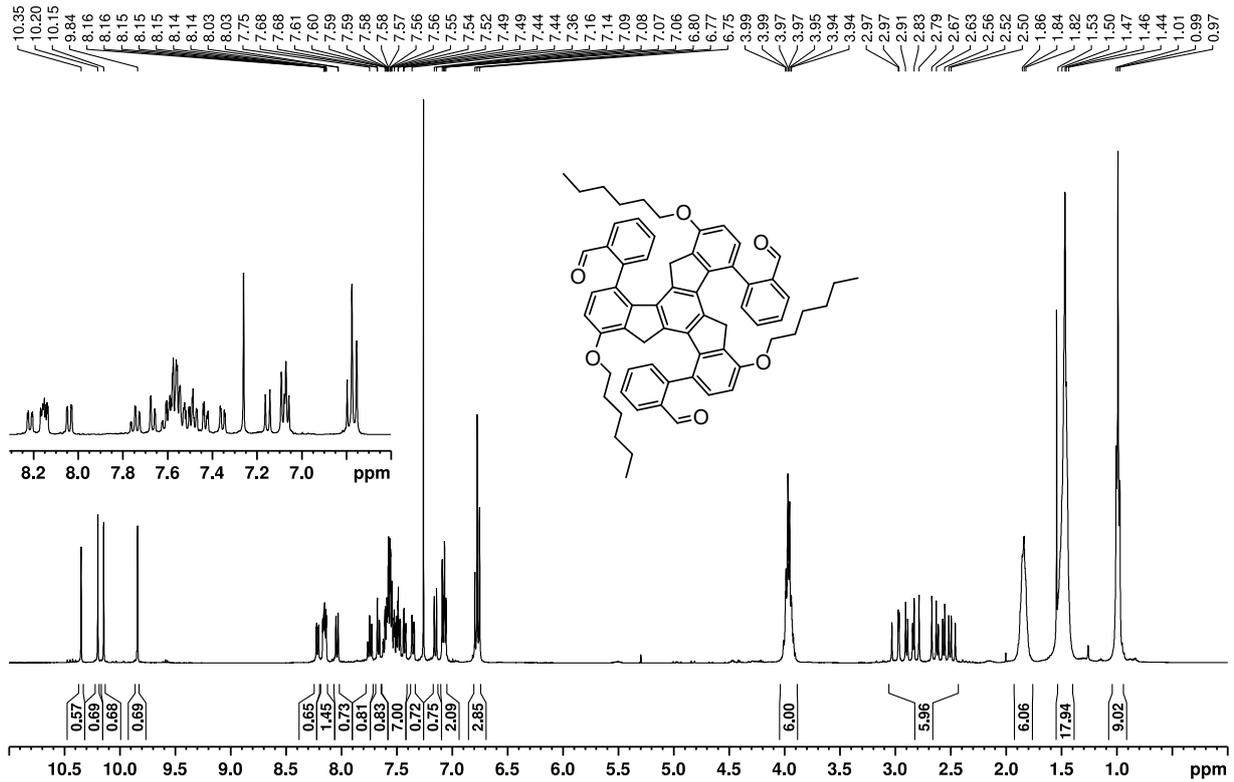
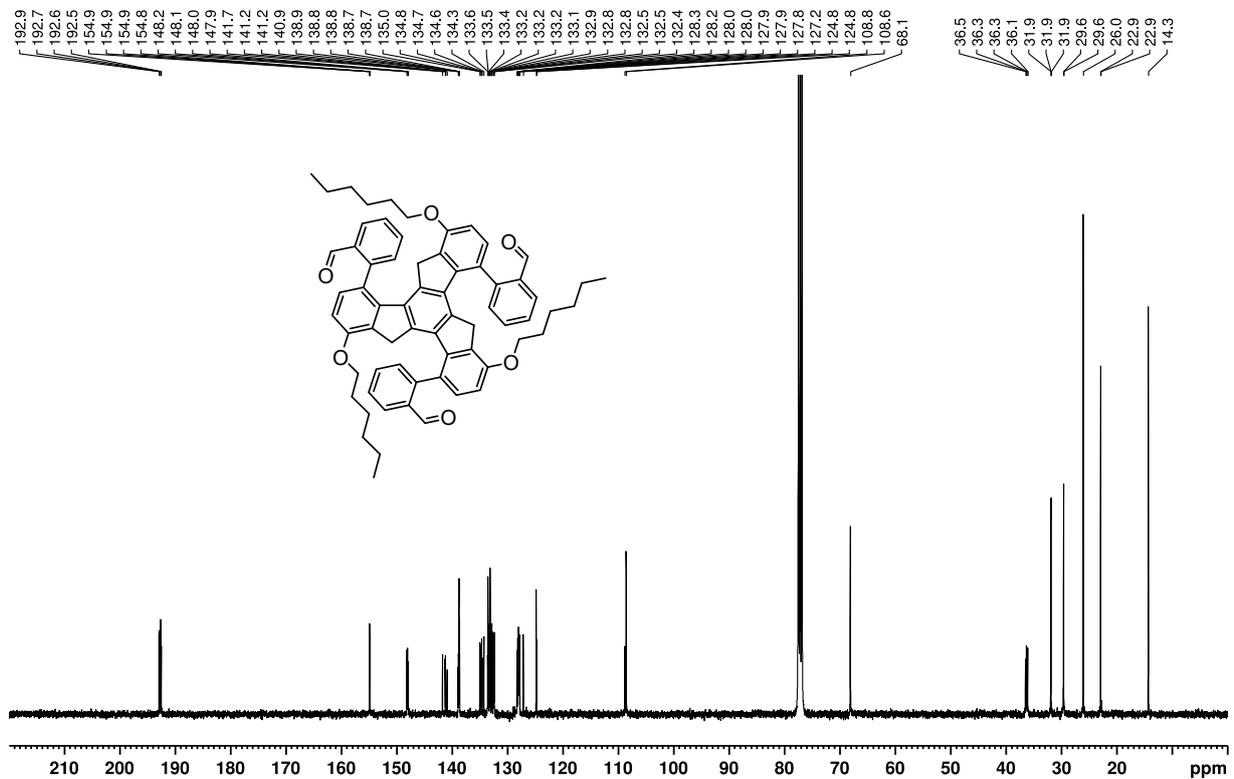


Abbildung C.16: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **75** (75 MHz, CDCl_3).

Abbildung C.17: ^1H -NMR-Spektrum von 72 (400 MHz, CDCl_3).Abbildung C.18: ^{13}C -NMR-Spektrum von 72 (100 MHz, CDCl_3).

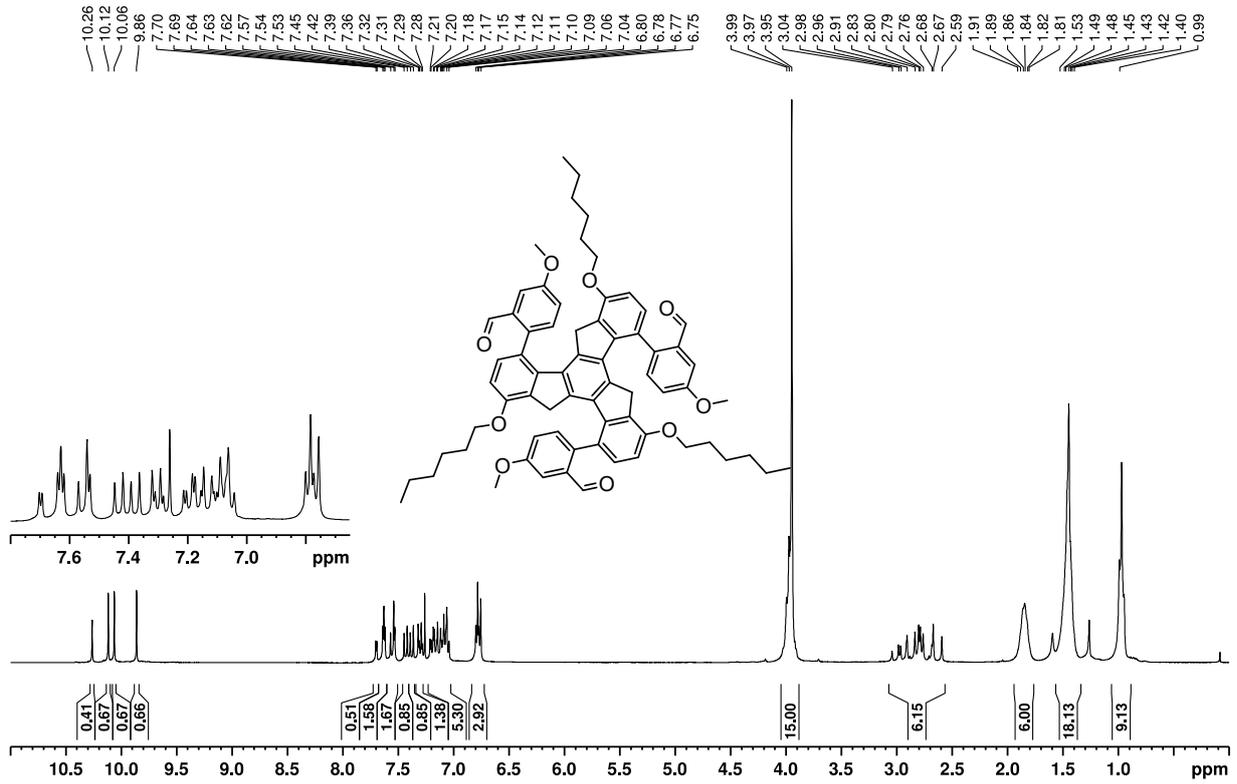


Abbildung C.19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **77** (300 MHz, CDCl_3).

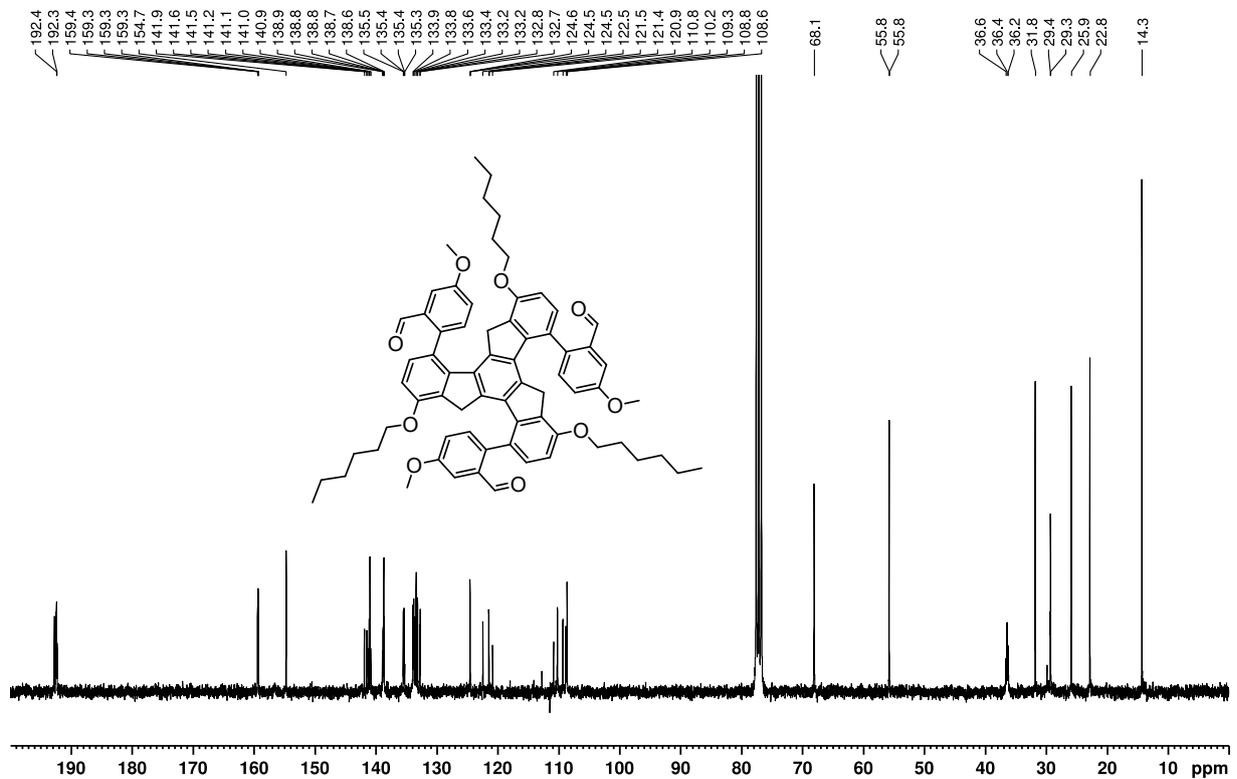
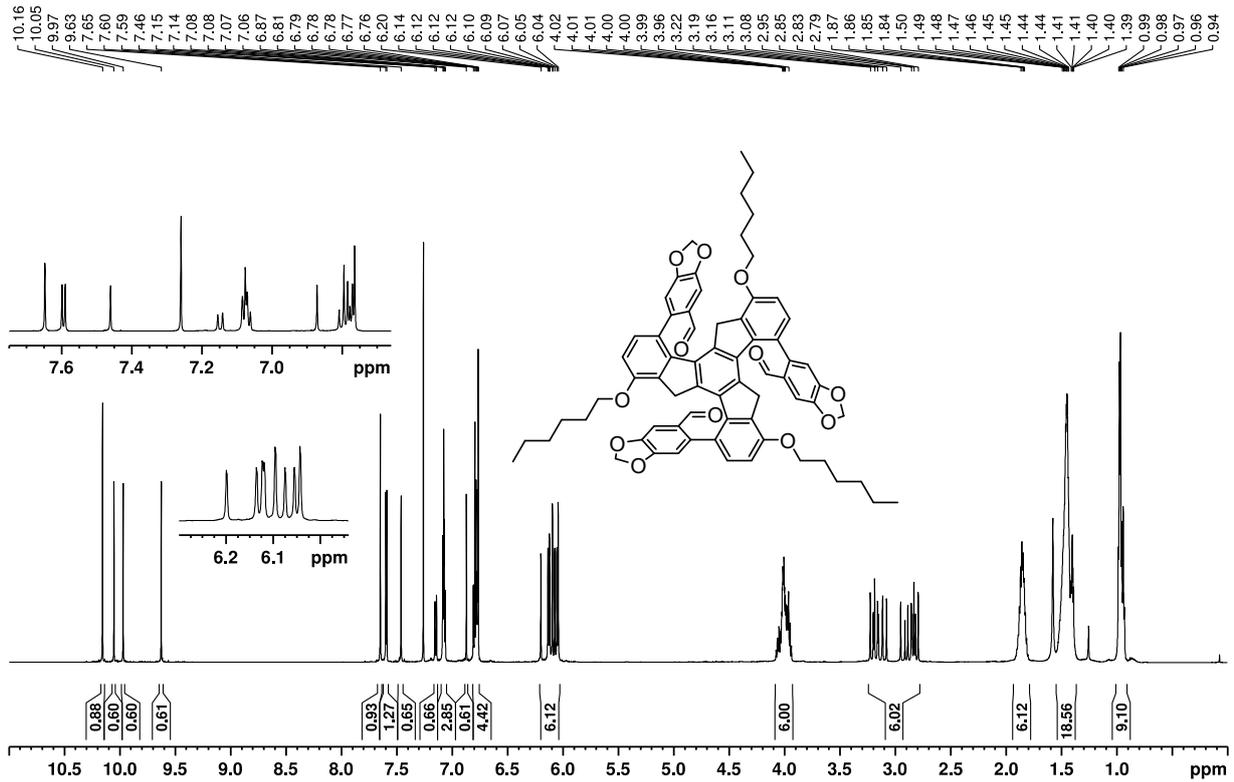
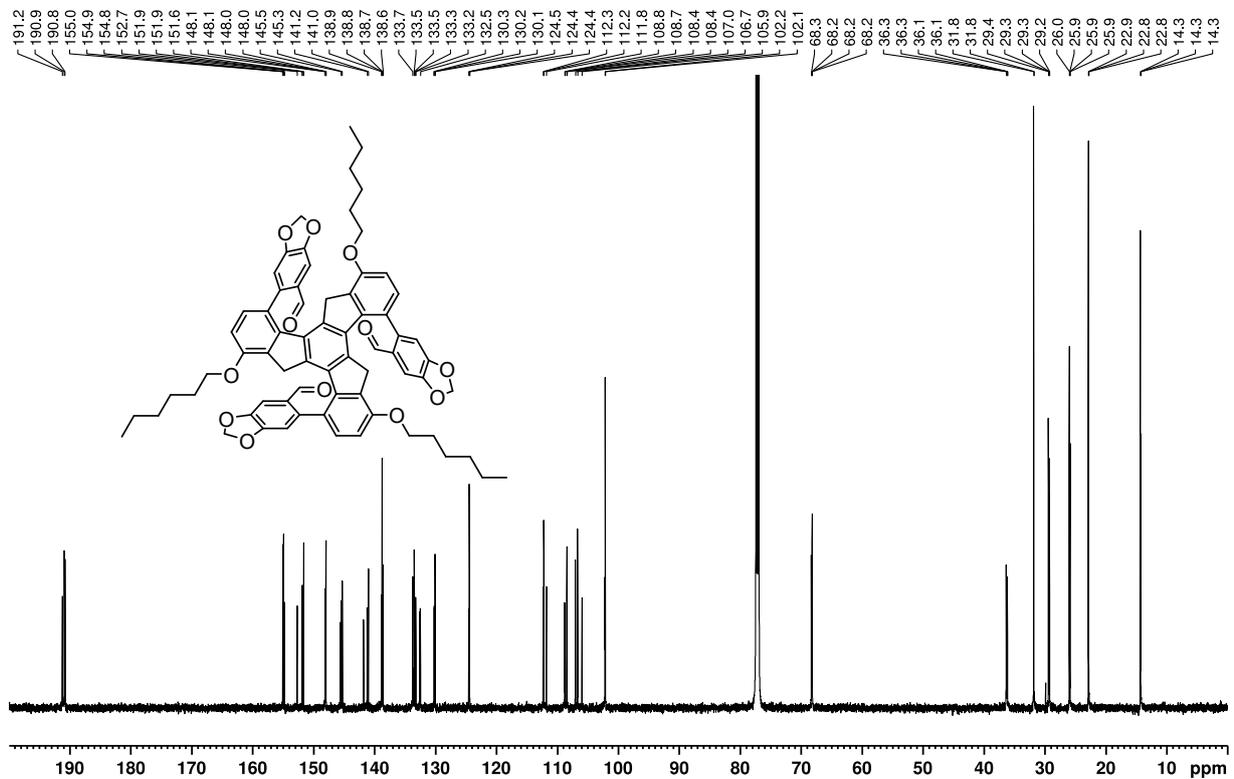


Abbildung C.20: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **77** (75 MHz, CDCl_3).

Abbildung C.21: ^1H -NMR-Spektrum von **78** (600 MHz, CDCl_3).Abbildung C.22: ^{13}C -NMR-Spektrum von **78** (150 MHz, CDCl_3).

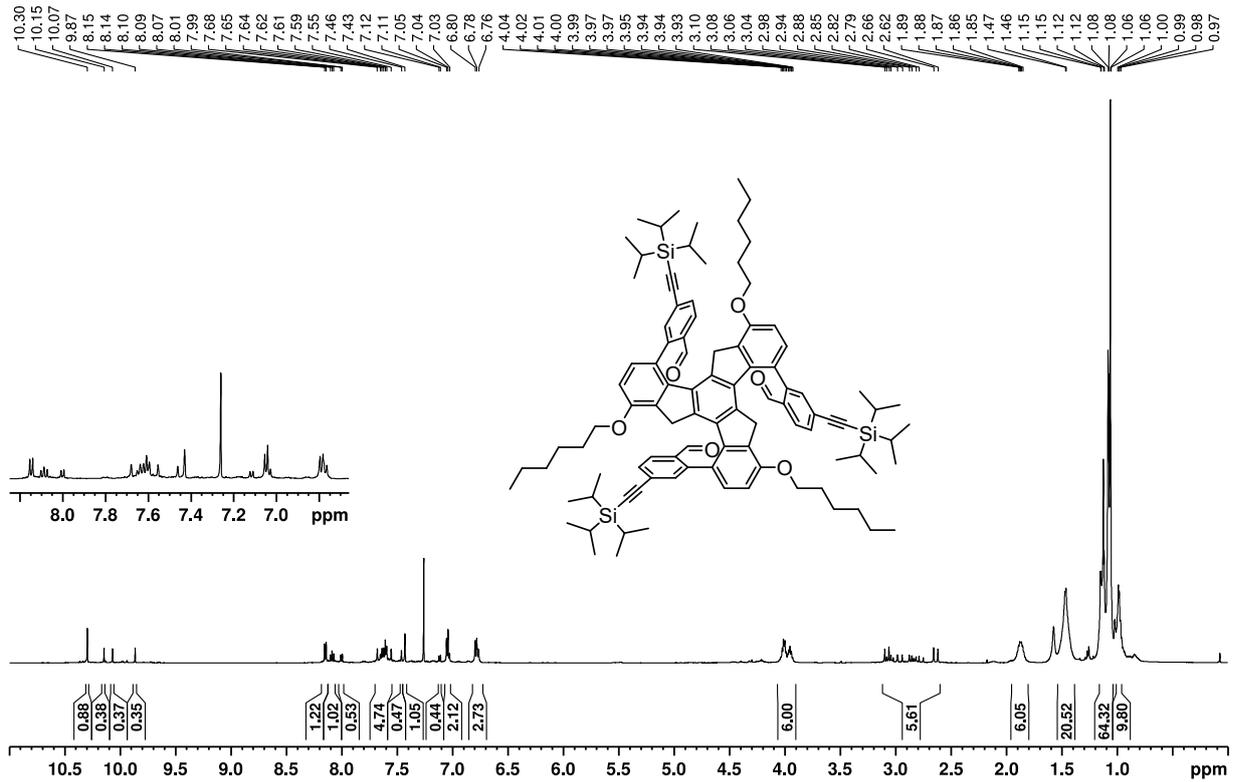


Abbildung C.23: ^1H -NMR-Spektrum von **79** (600 MHz, CDCl_3).

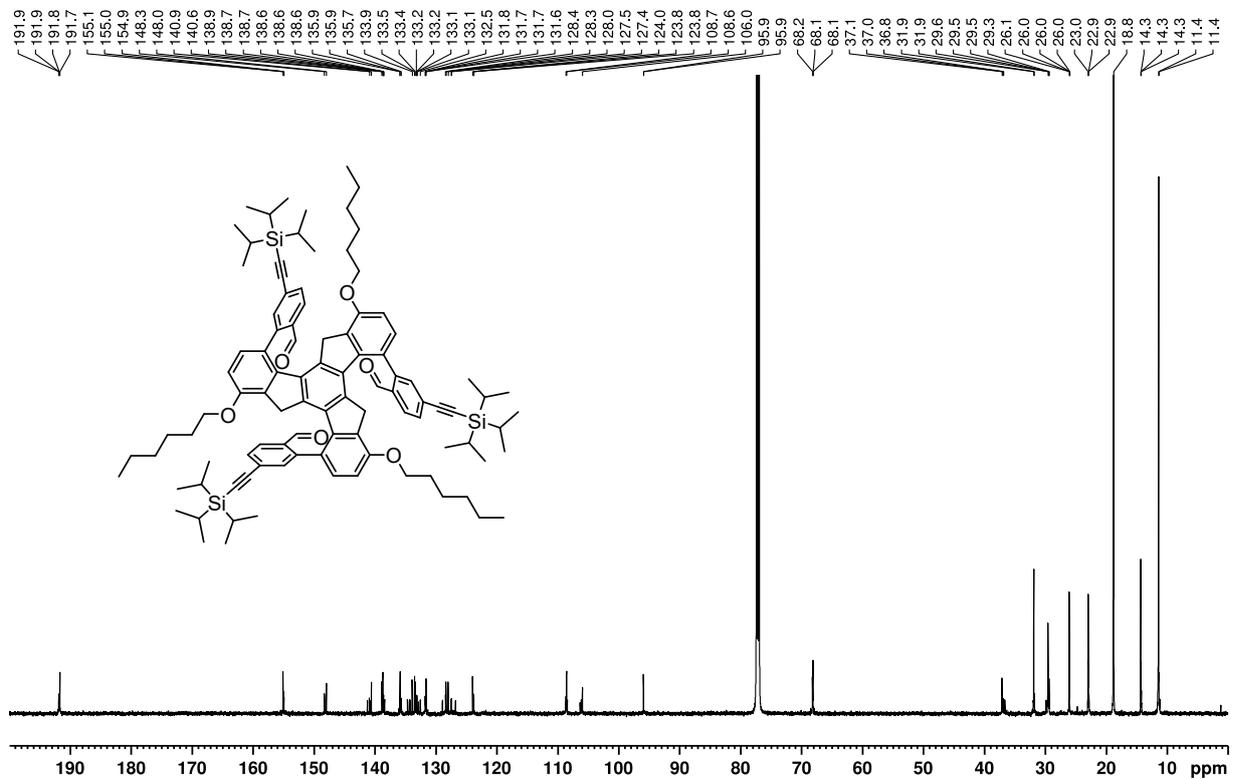


Abbildung C.24: ^{13}C -NMR-Spektrum von **79** (150 MHz, CDCl_3).

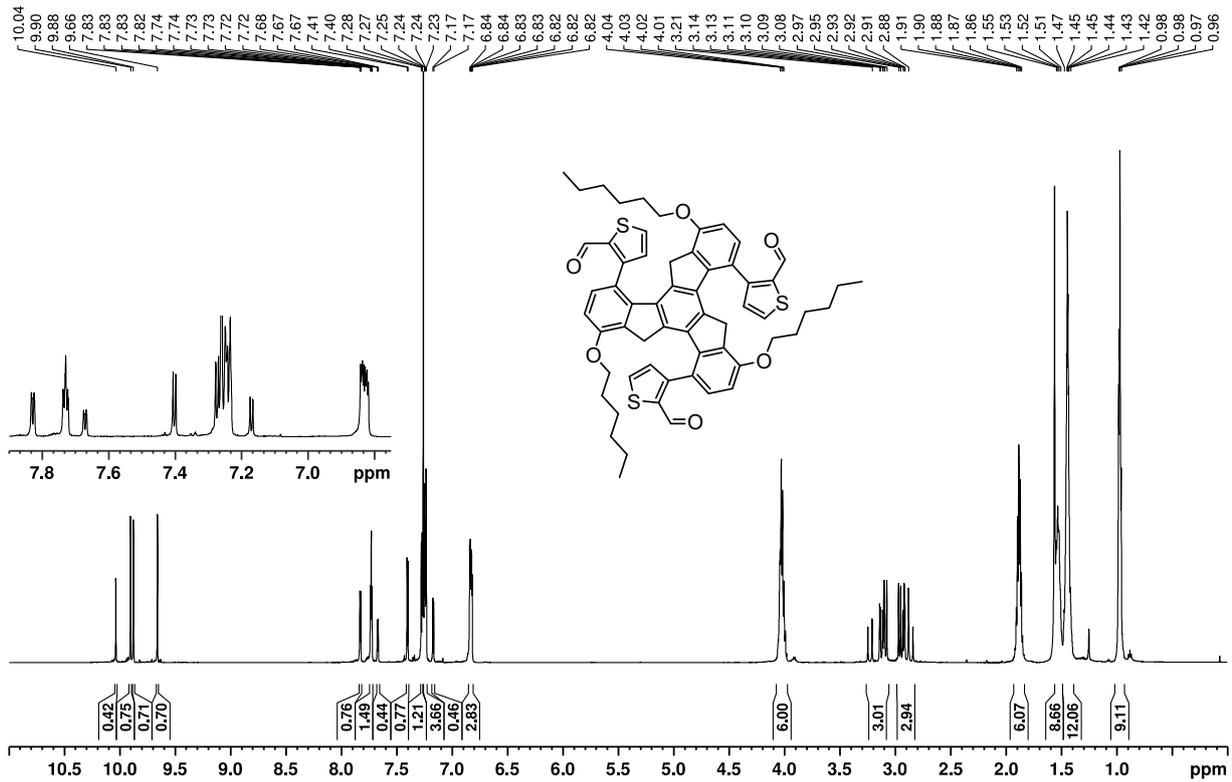


Abbildung C.25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **80** (600 MHz, CDCl_3).

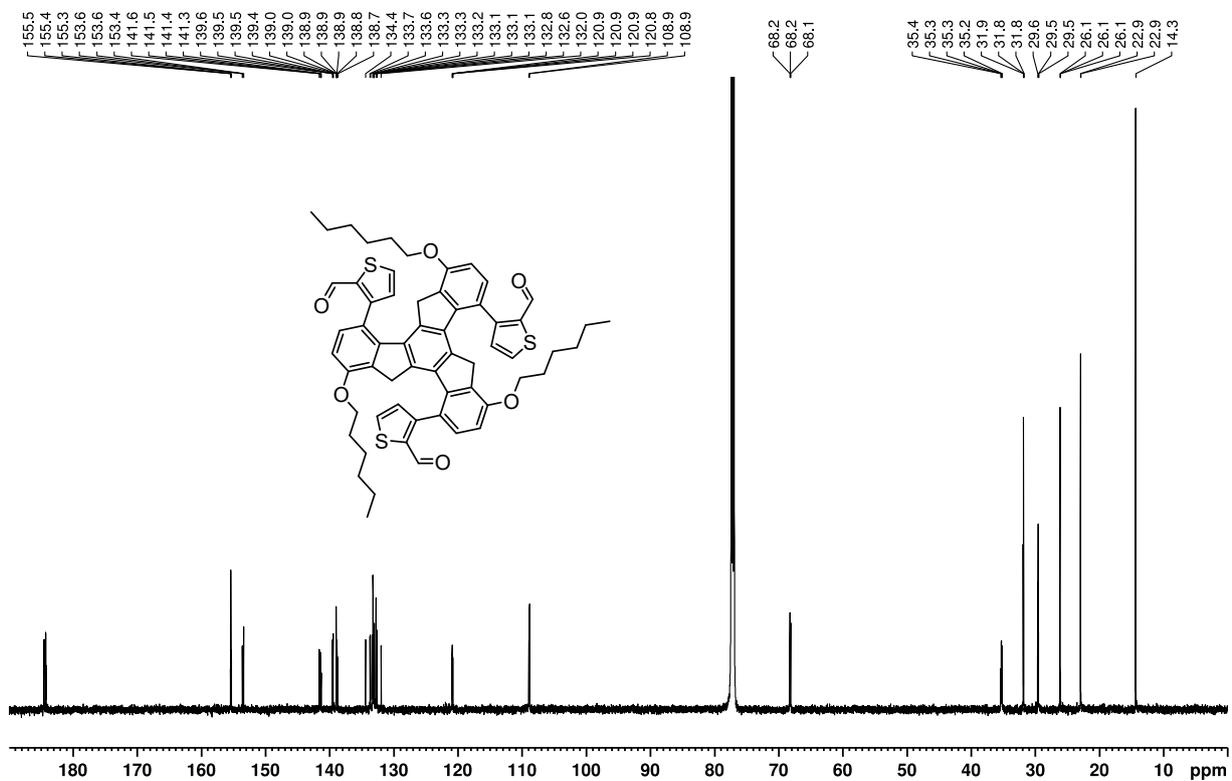


Abbildung C.26: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **80** (150 MHz, CDCl_3).

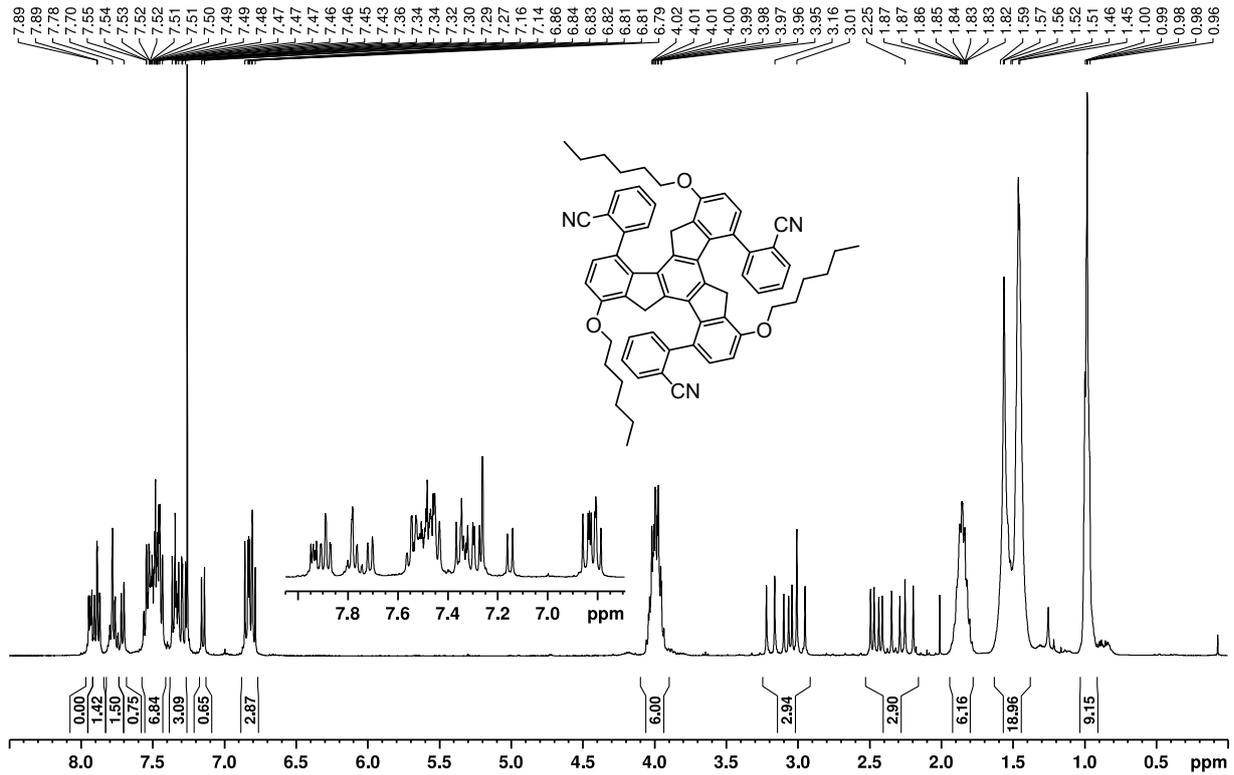


Abbildung C.27: ^1H -NMR-Spektrum von **89** (400 MHz, CDCl_3).

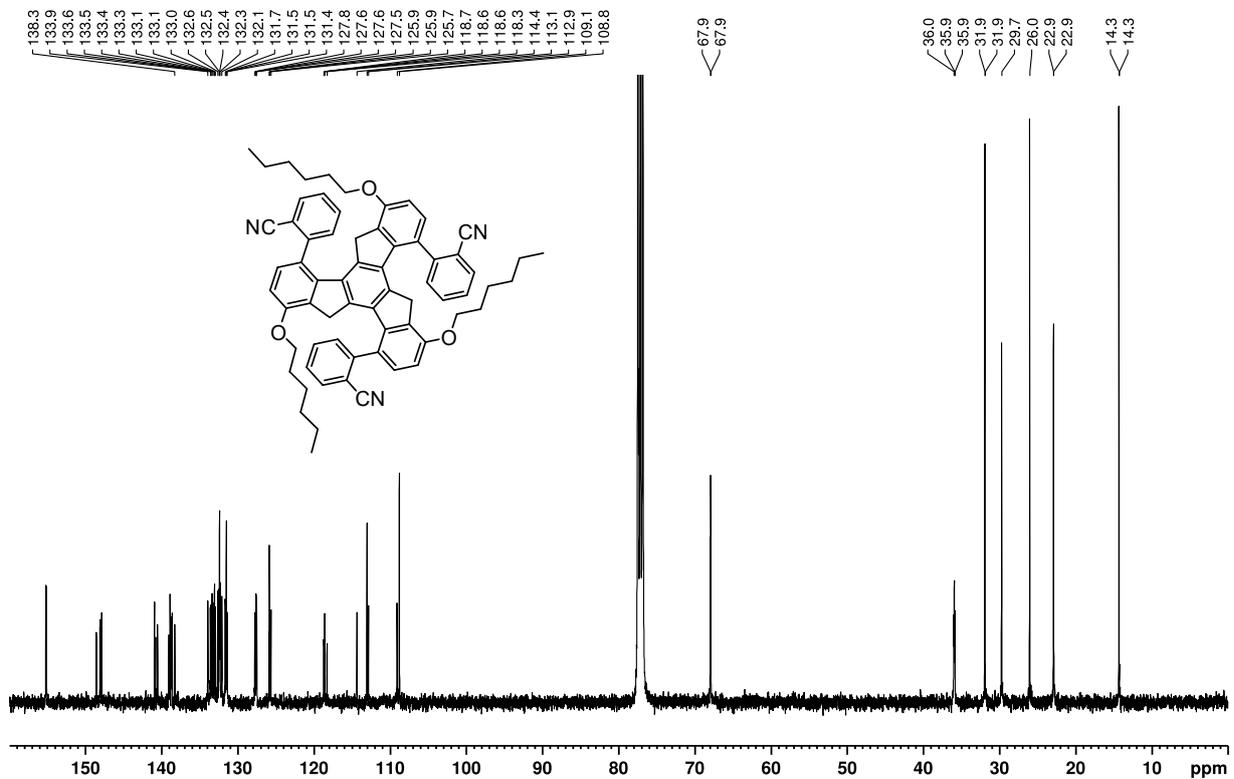
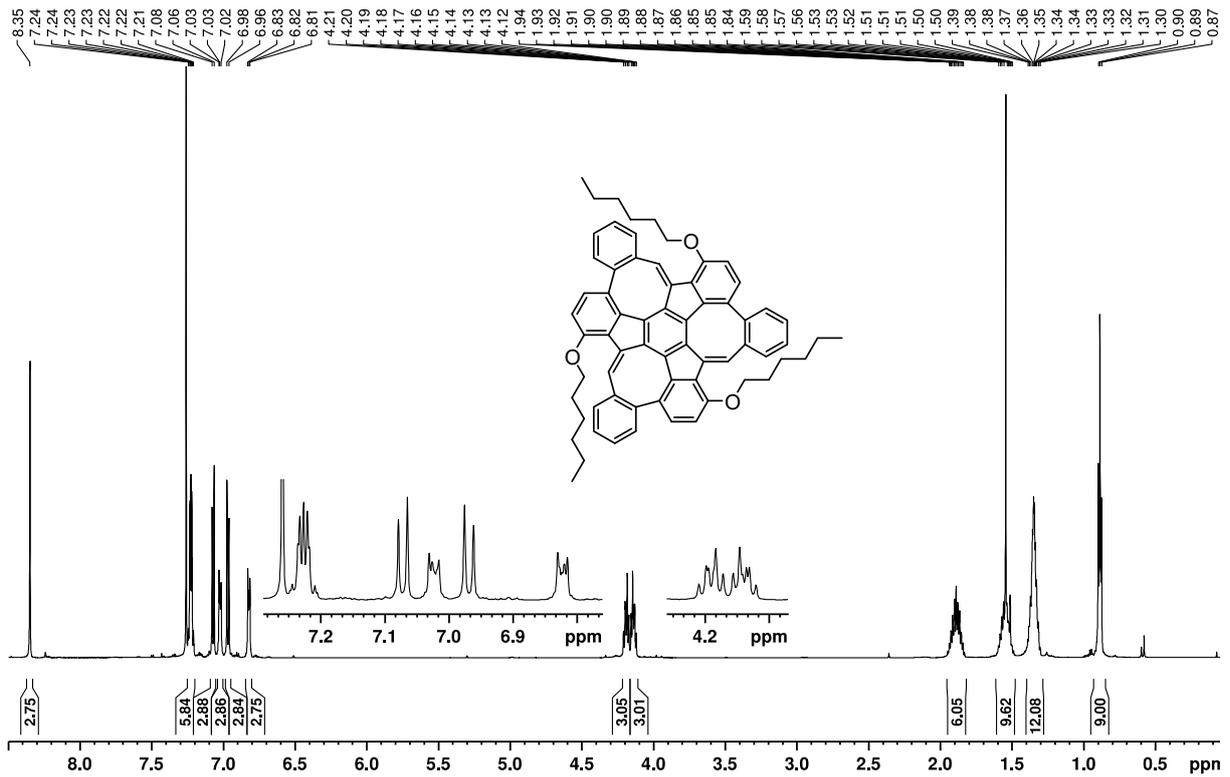
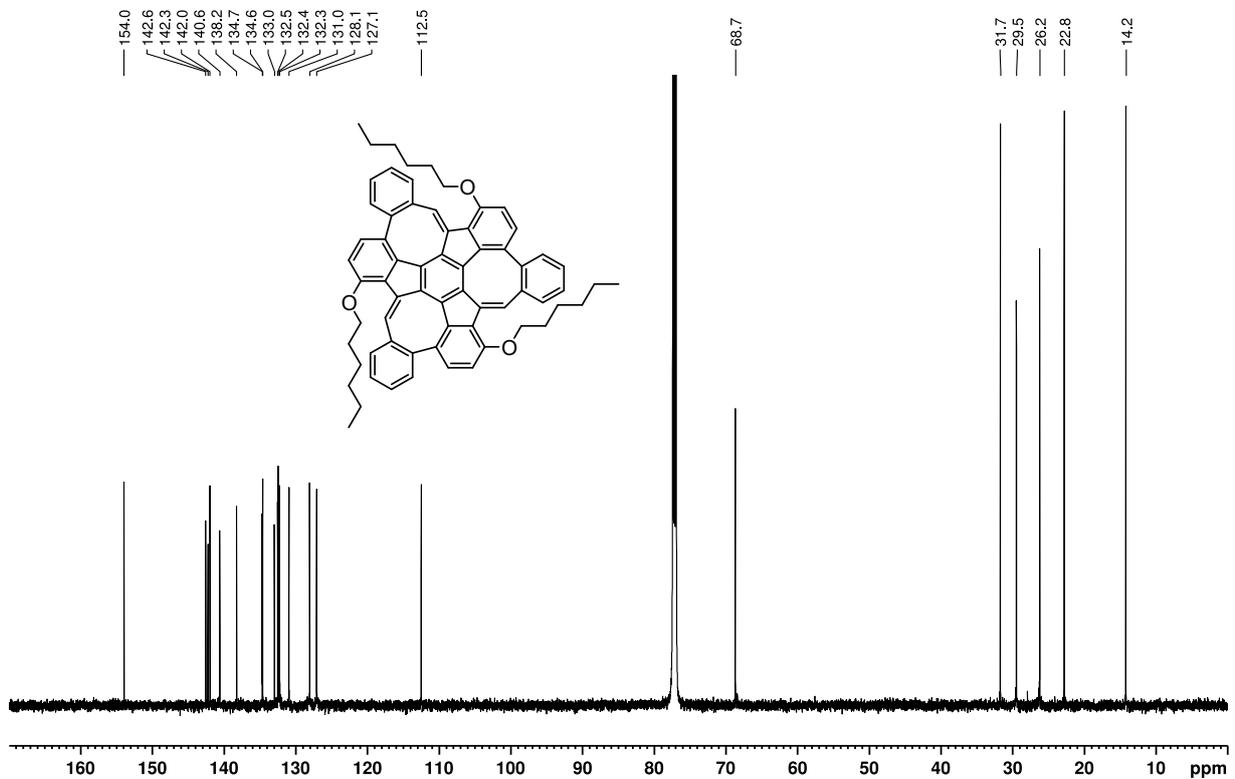
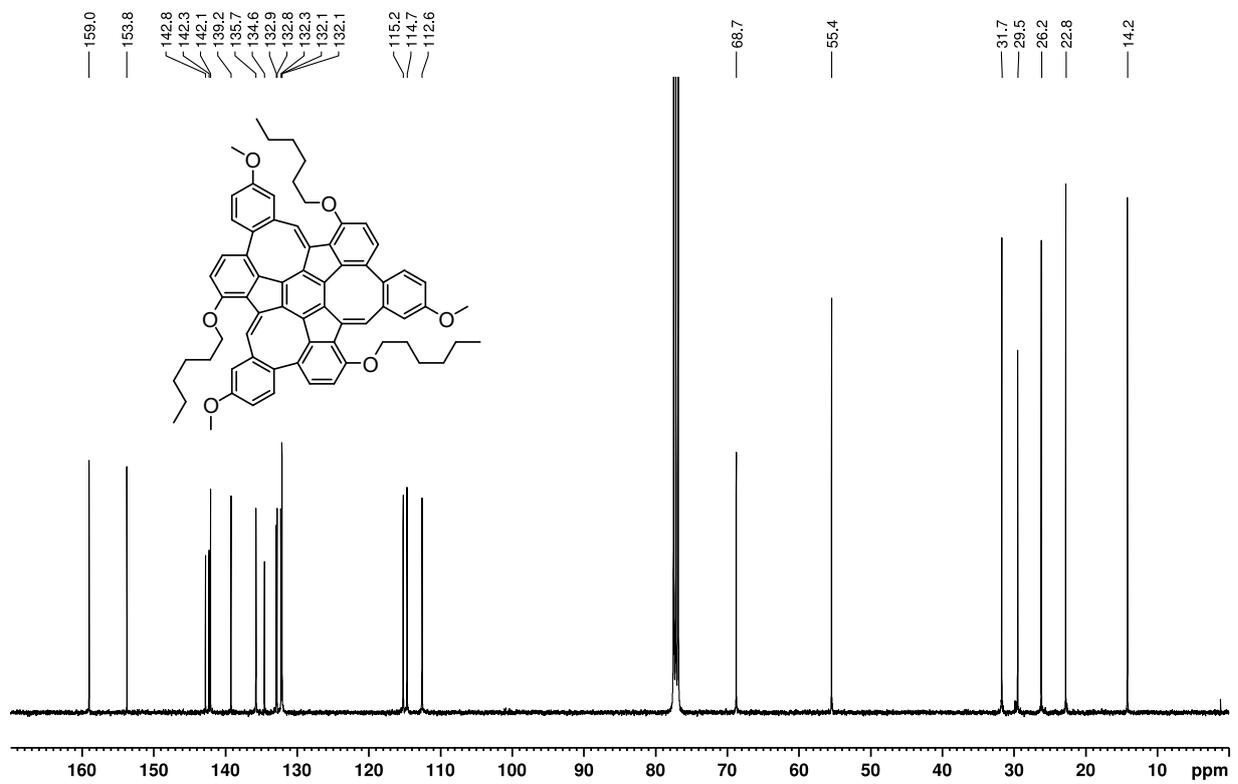
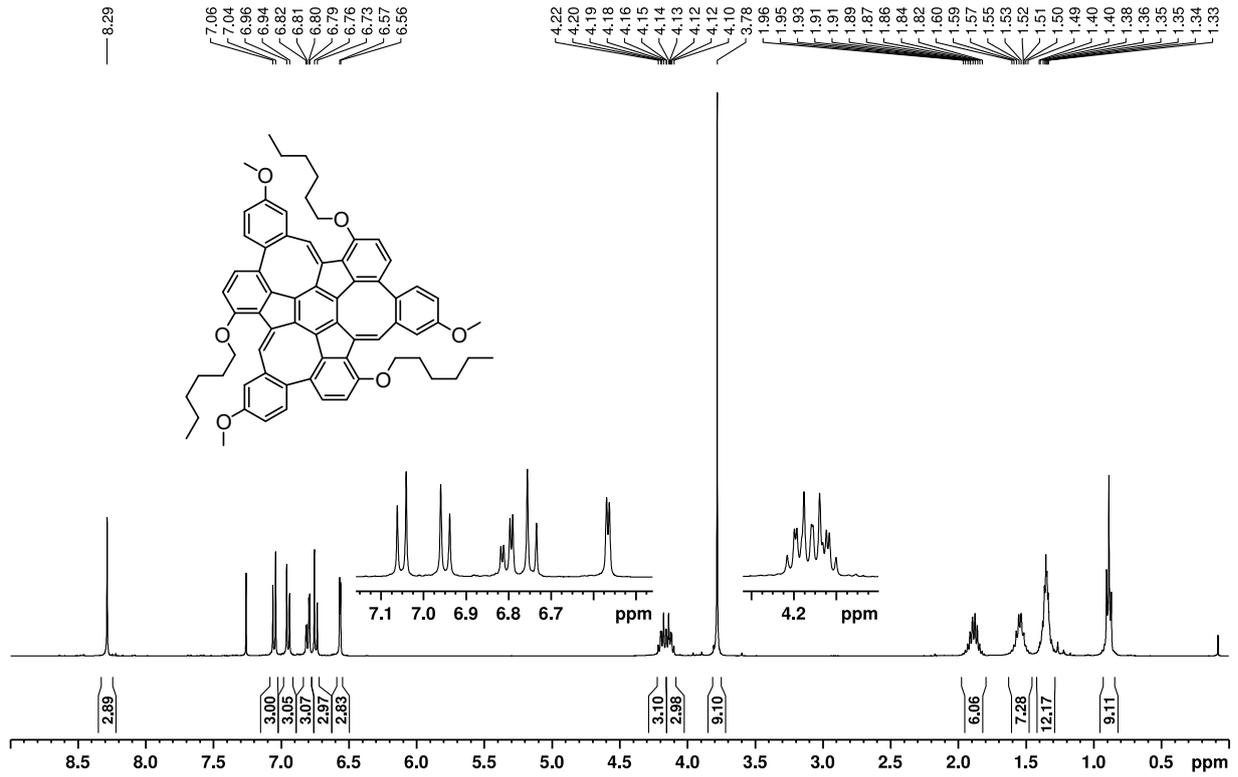
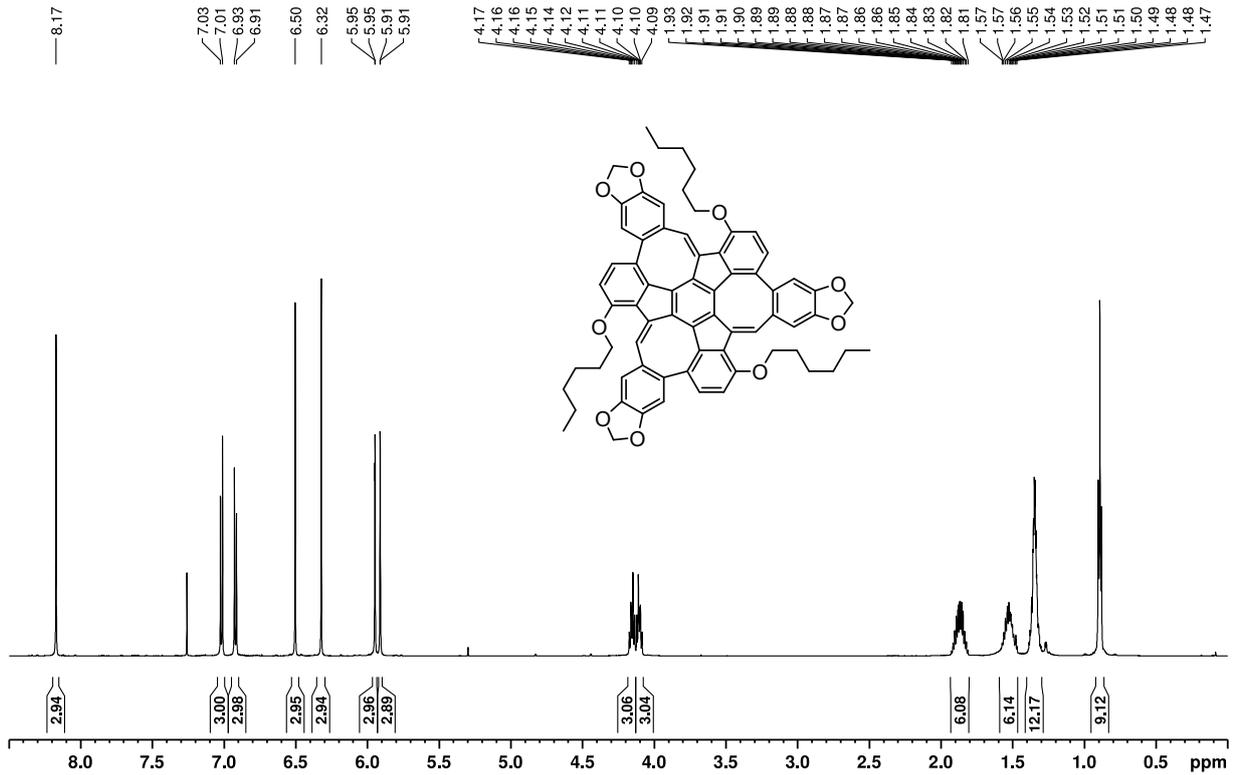
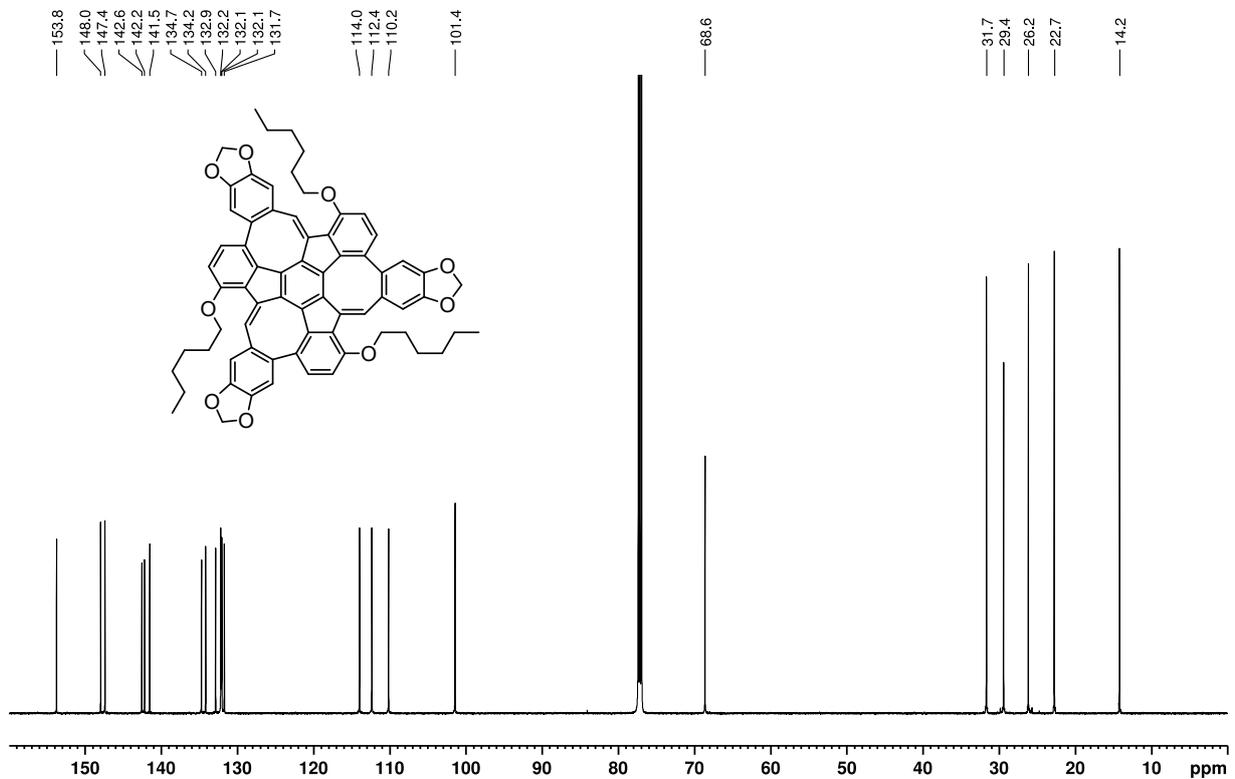


Abbildung C.28: ^{13}C -NMR-Spektrum von **89** (100 MHz, CDCl_3).

Abbildung C.29: ^1H -NMR-Spektrum des CH-MS (600 MHz, CDCl_3).Abbildung C.30: ^{13}C -NMR-Spektrum des CH-MS (150 MHz, CDCl_3).



Abbildung C.33: ^1H -NMR-Spektrum des Dioxol-CH-MS (600 MHz, CDCl_3).Abbildung C.34: ^{13}C -NMR-Spektrum des Dioxol-CH-MS (150 MHz, CDCl_3).

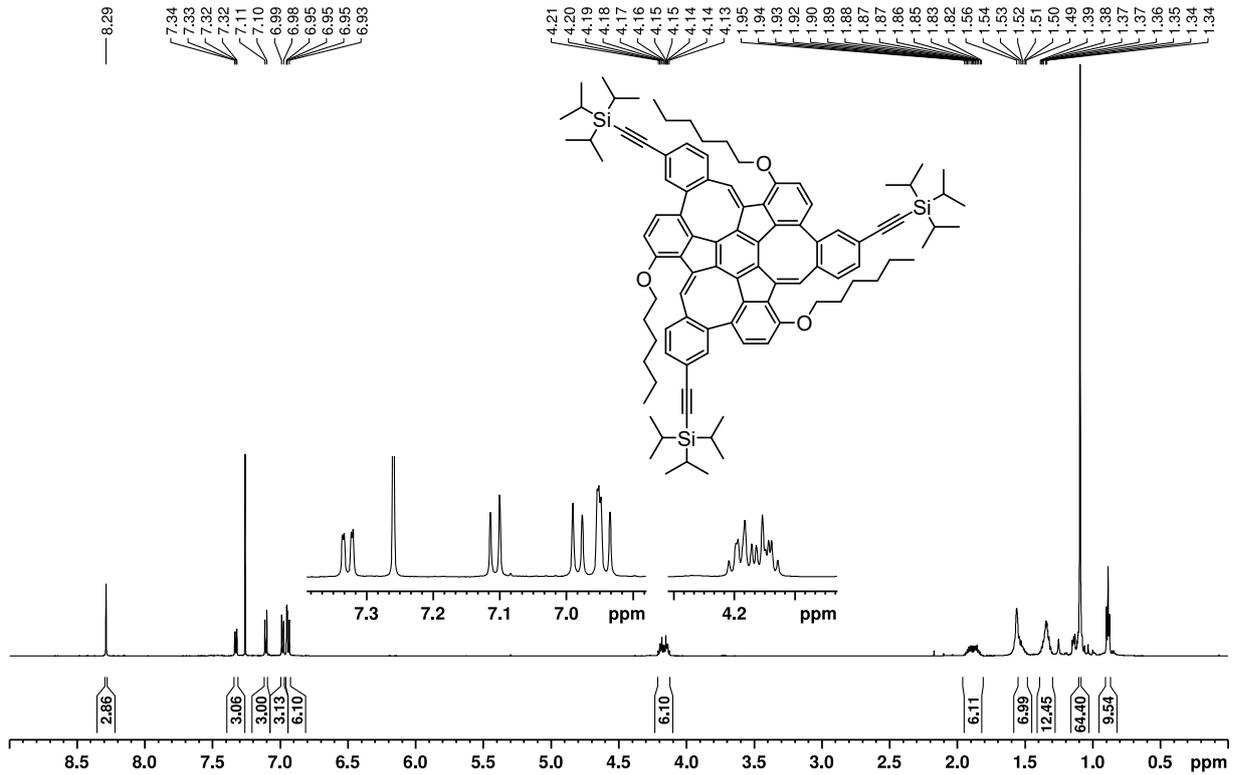


Abbildung C.35: ¹H-NMR-Spektrum des TIPS-CH-MS (600 MHz, CDCl₃).

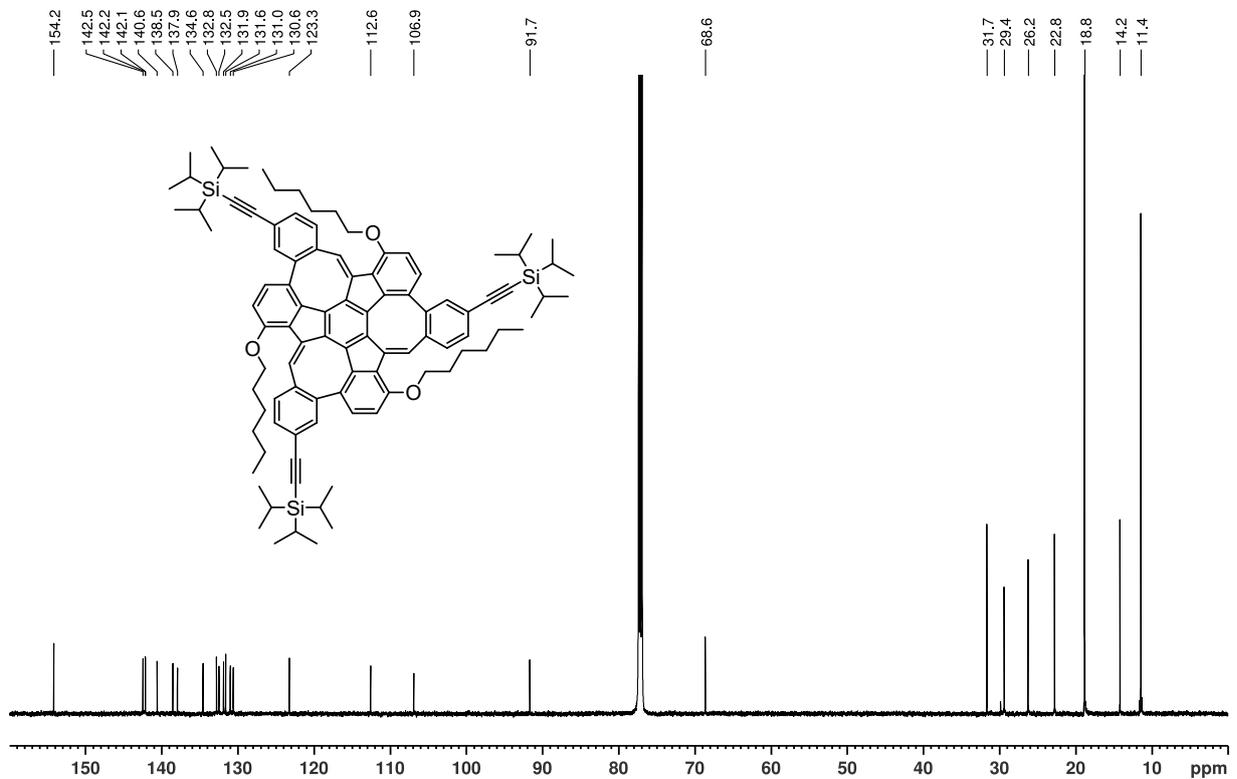
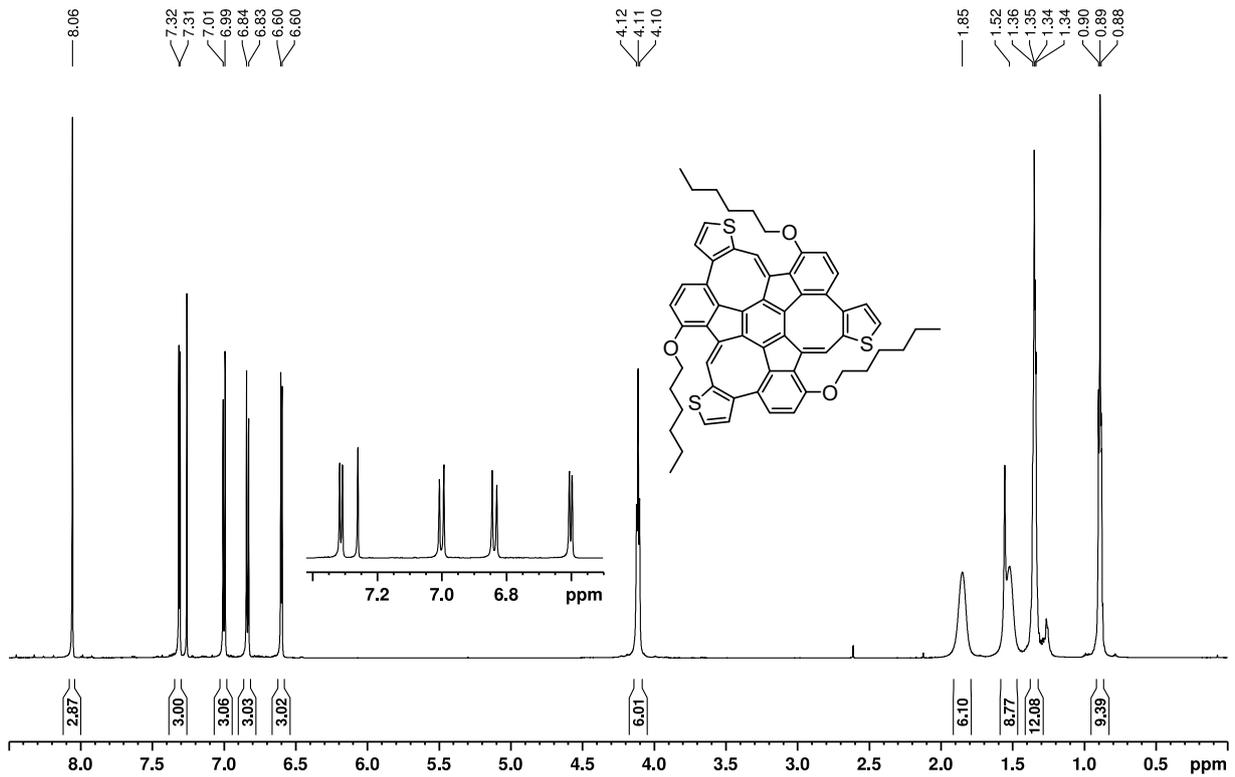
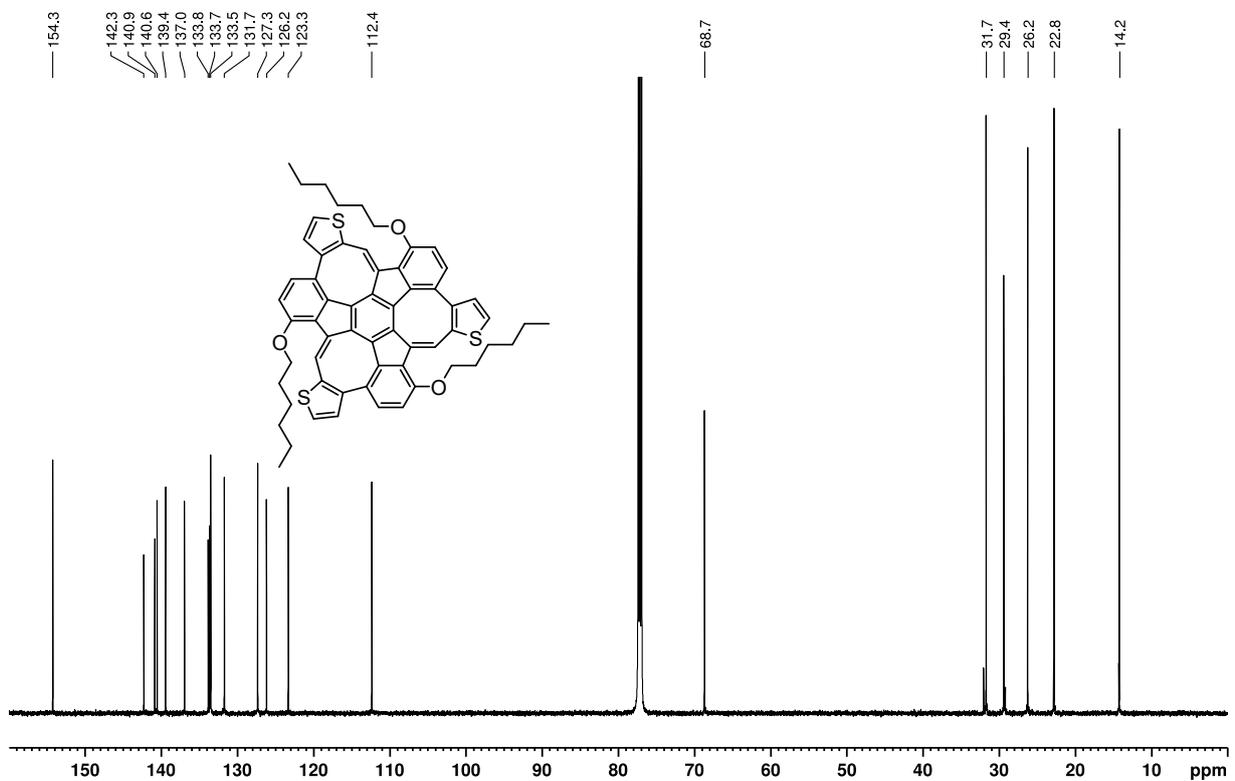


Abbildung C.36: ¹³C-NMR-Spektrum des TIPS-CH-MS (150 MHz, CDCl₃).

Abbildung C.37: ^1H -NMR-Spektrum des Thiophen-MS (600 MHz, CDCl_3).Abbildung C.38: ^{13}C -NMR-Spektrum des Thiophen-MS (150 MHz, CDCl_3).

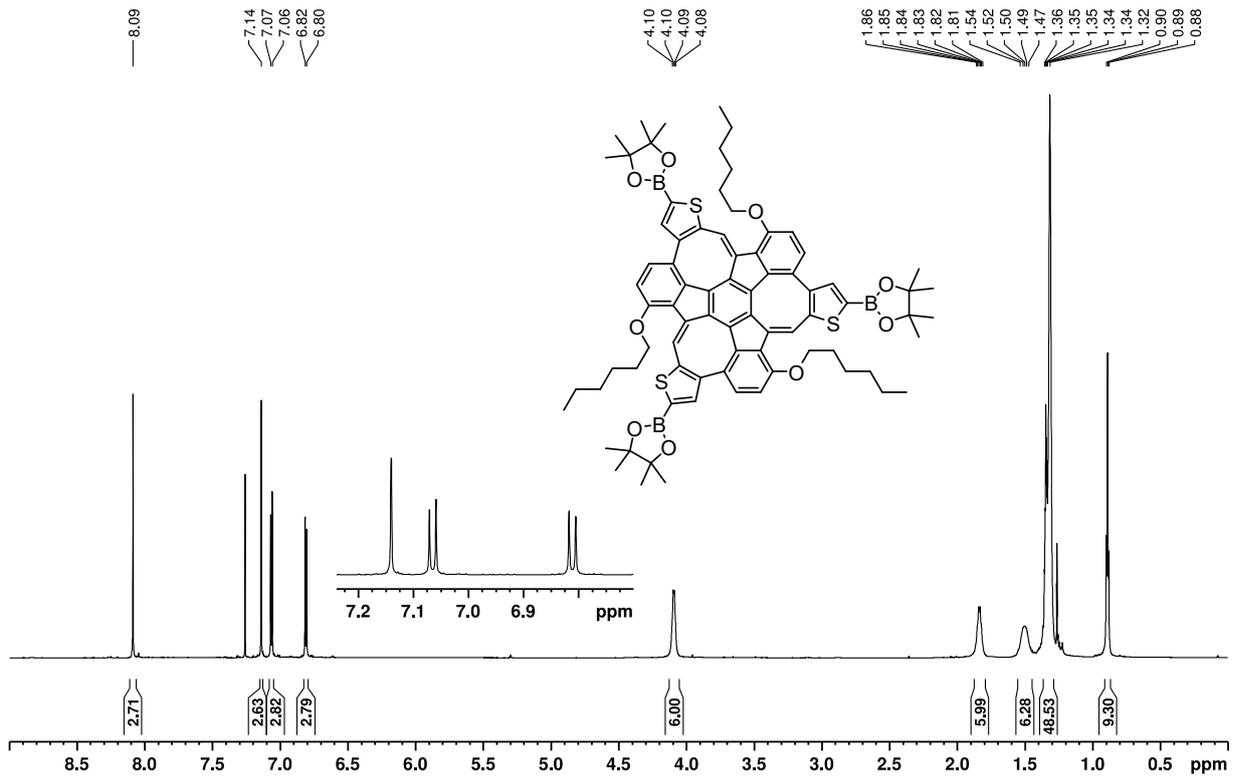


Abbildung C.39: ^1H -NMR-Spektrum des BPin-Thio-MS (700 MHz, CDCl_3).

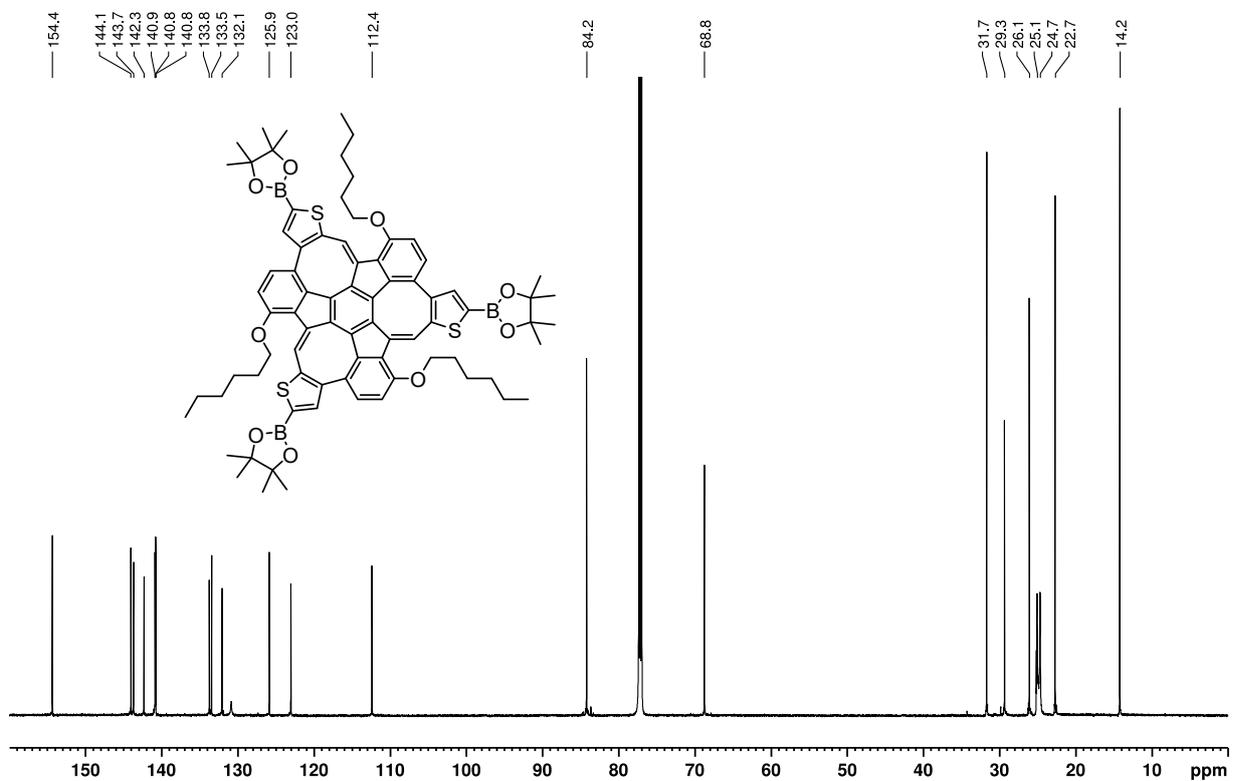
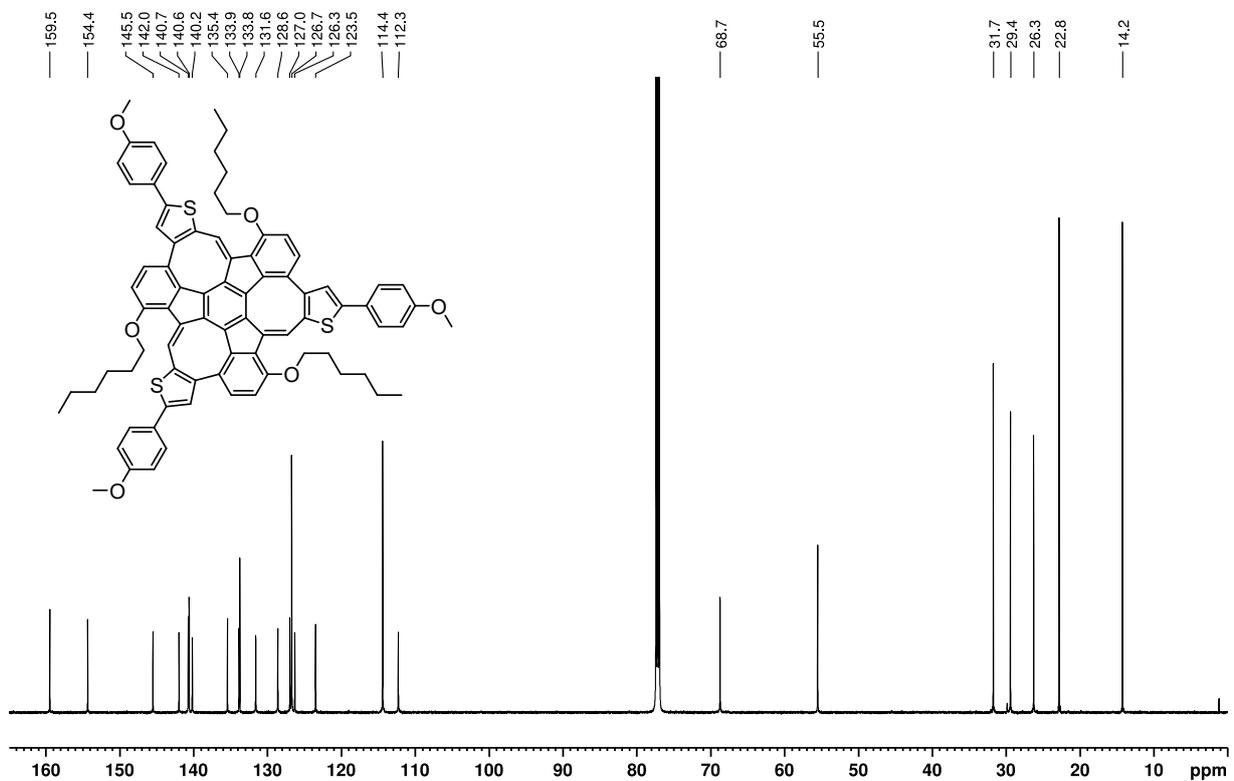
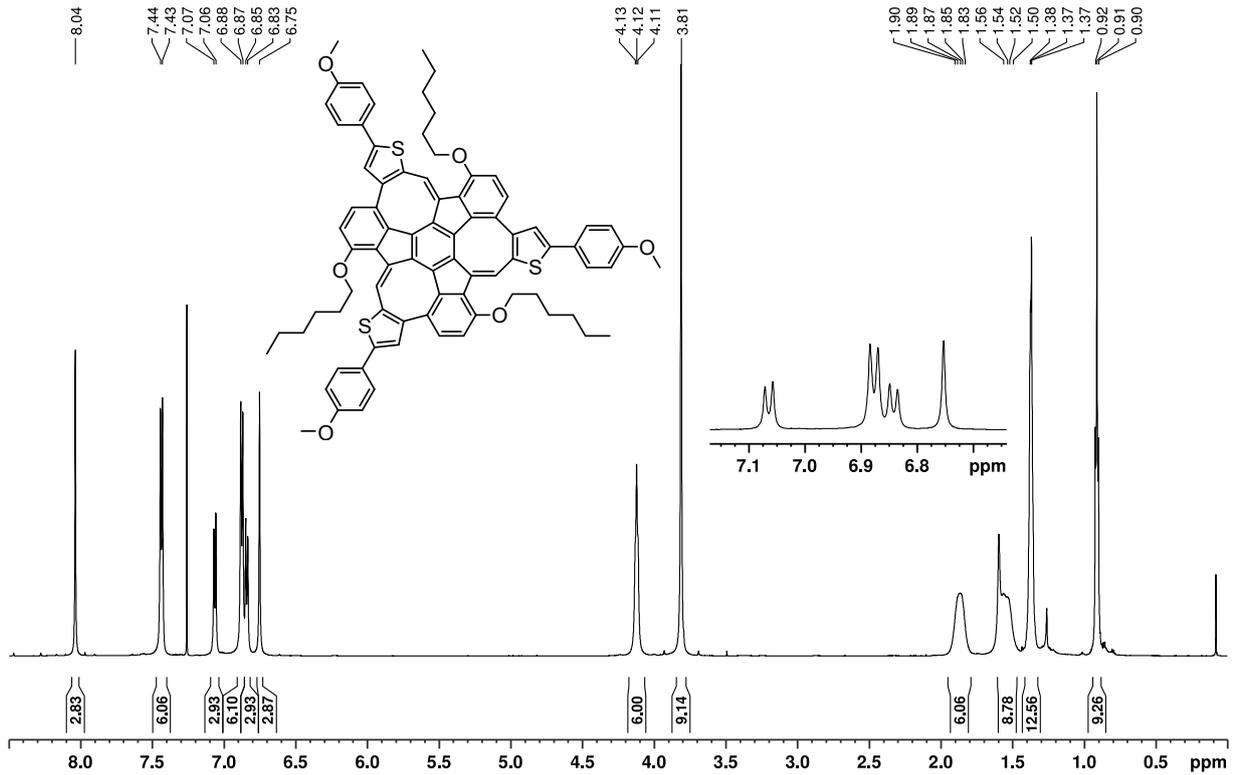


Abbildung C.40: ^{13}C -NMR-Spektrum des BPin-Thio-MS (175 MHz, CDCl_3).



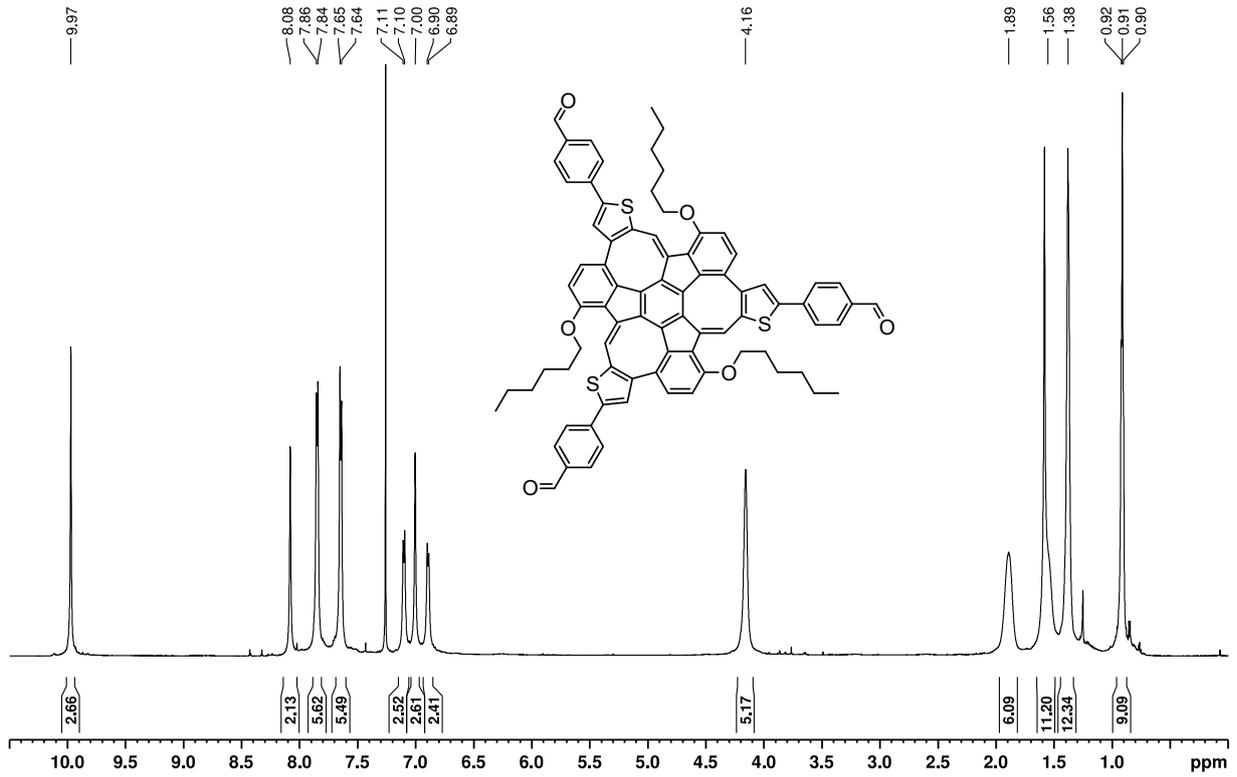


Abbildung C.43: ^1H -NMR-Spektrum des CHO-Thio-MS (600 MHz, CDCl_3).

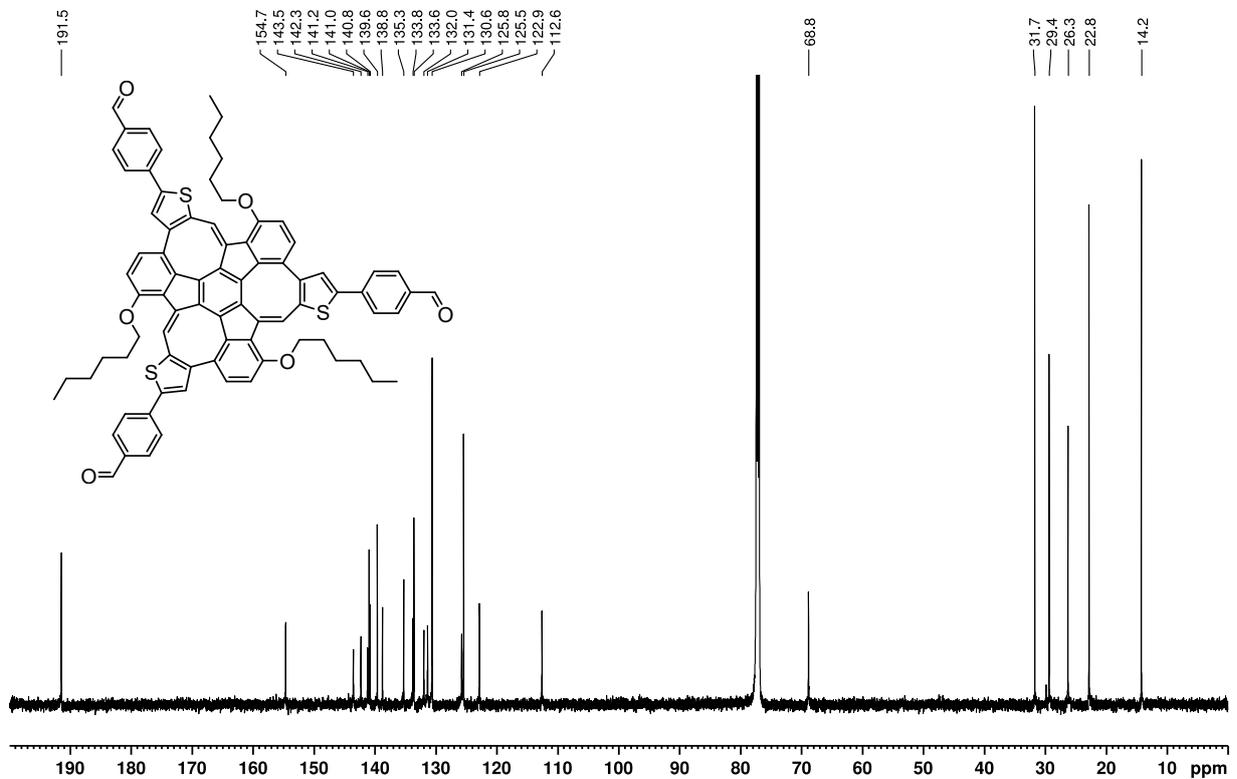
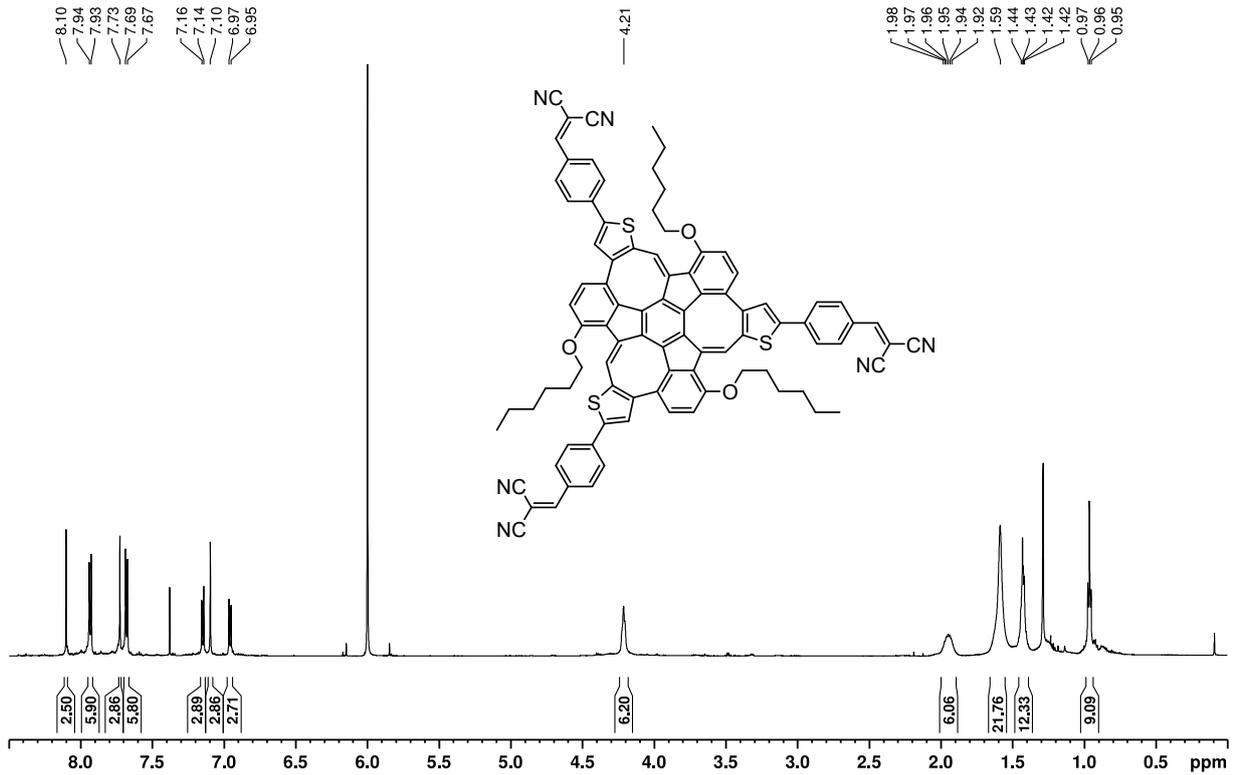
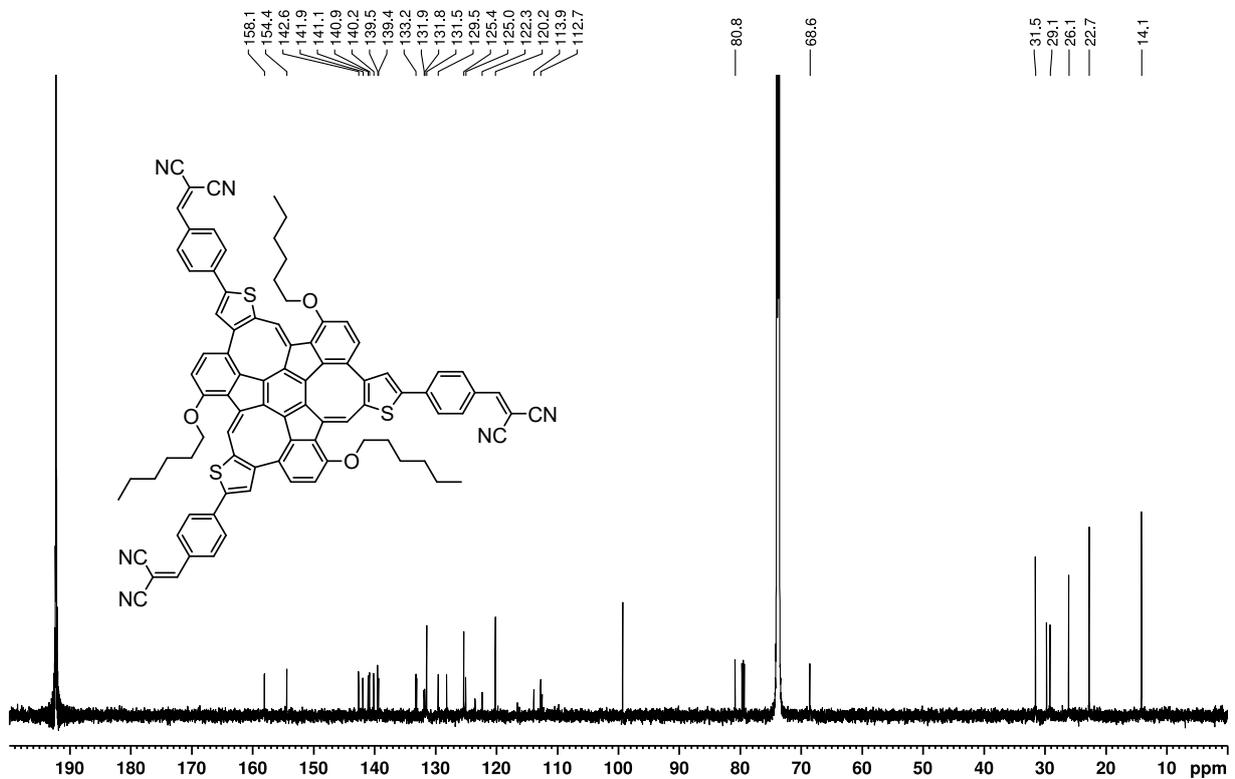


Abbildung C.44: ^{13}C -NMR-Spektrum des CHO-Thio-MS (150 MHz, CDCl_3).

Abbildung C.45: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des DCV-Thio-MS (600 MHz, $\text{TCE}[d_2]/\text{CS}_2$, 5:2 V/V).Abbildung C.46: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des DCV-Thio-MS (150 MHz, $\text{TCE}[d_2]/\text{CS}_2$, 5:2 V/V).

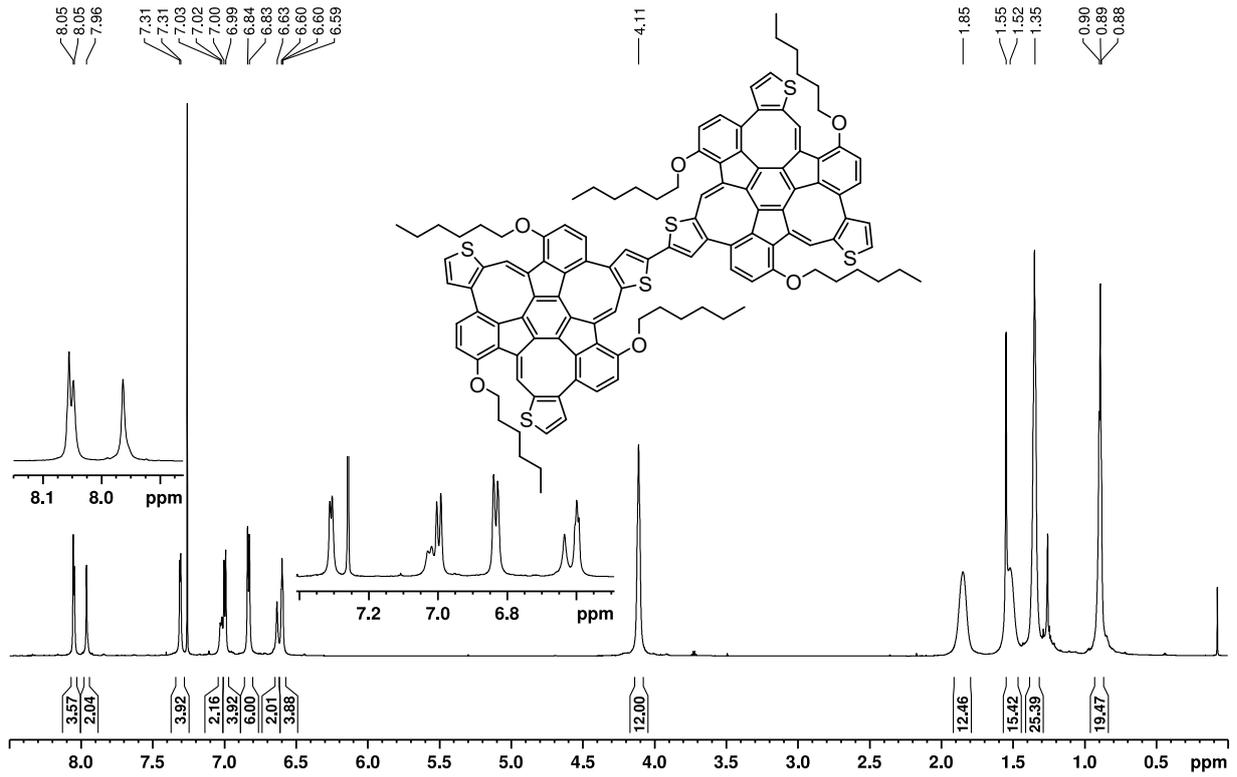


Abbildung C.47: ¹H-NMR-Spektrum des Bis(Thio-MS) (700 MHz, CDCl₃).

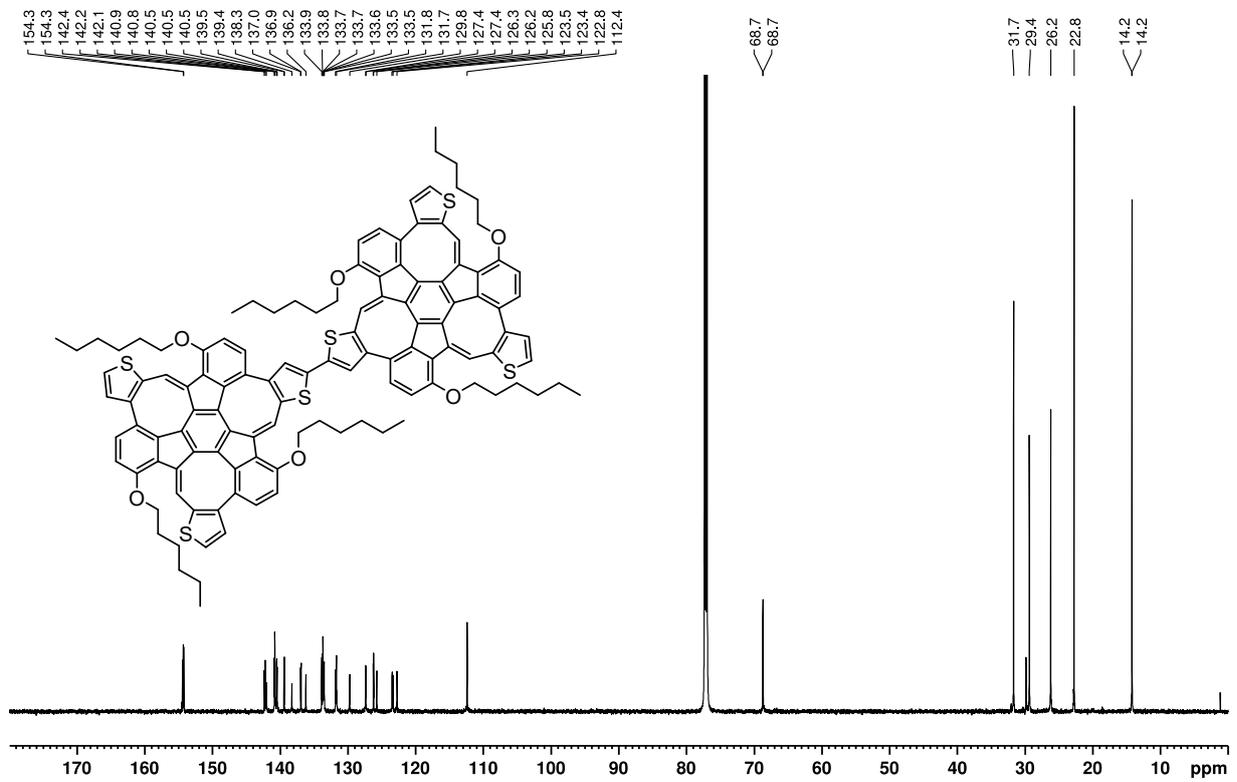
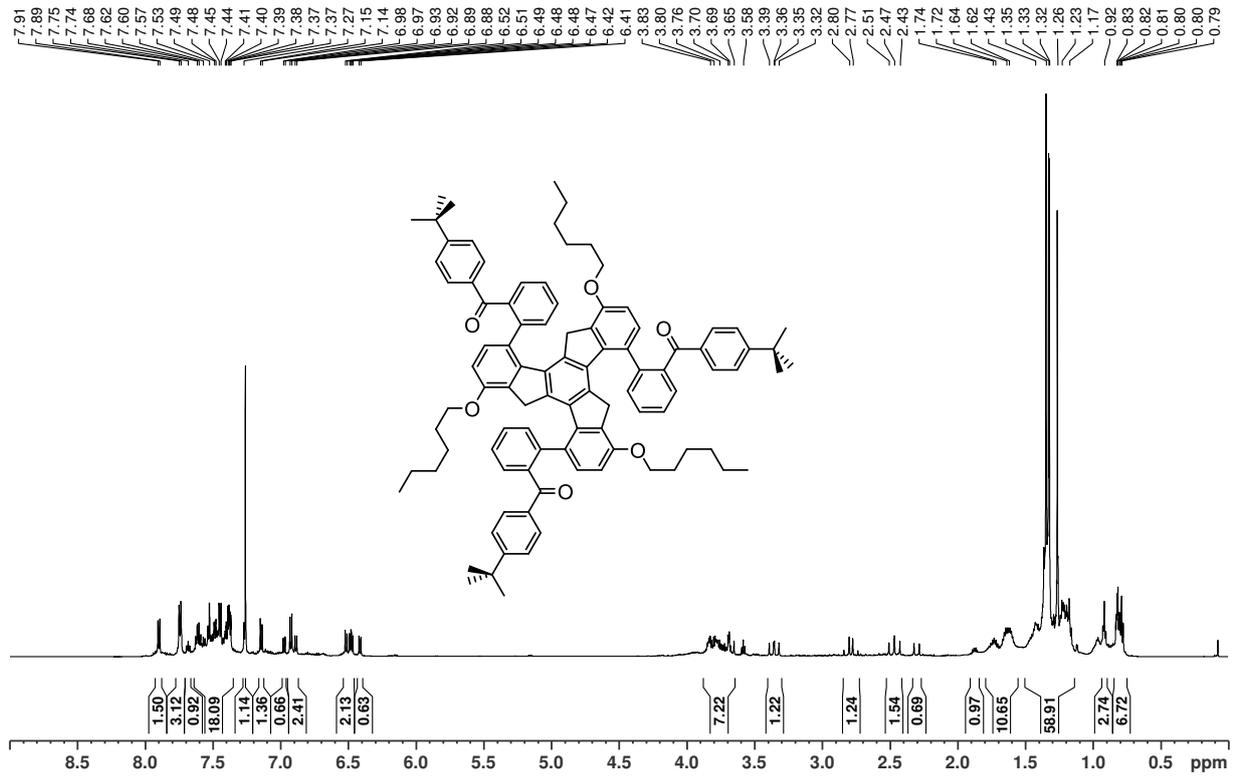
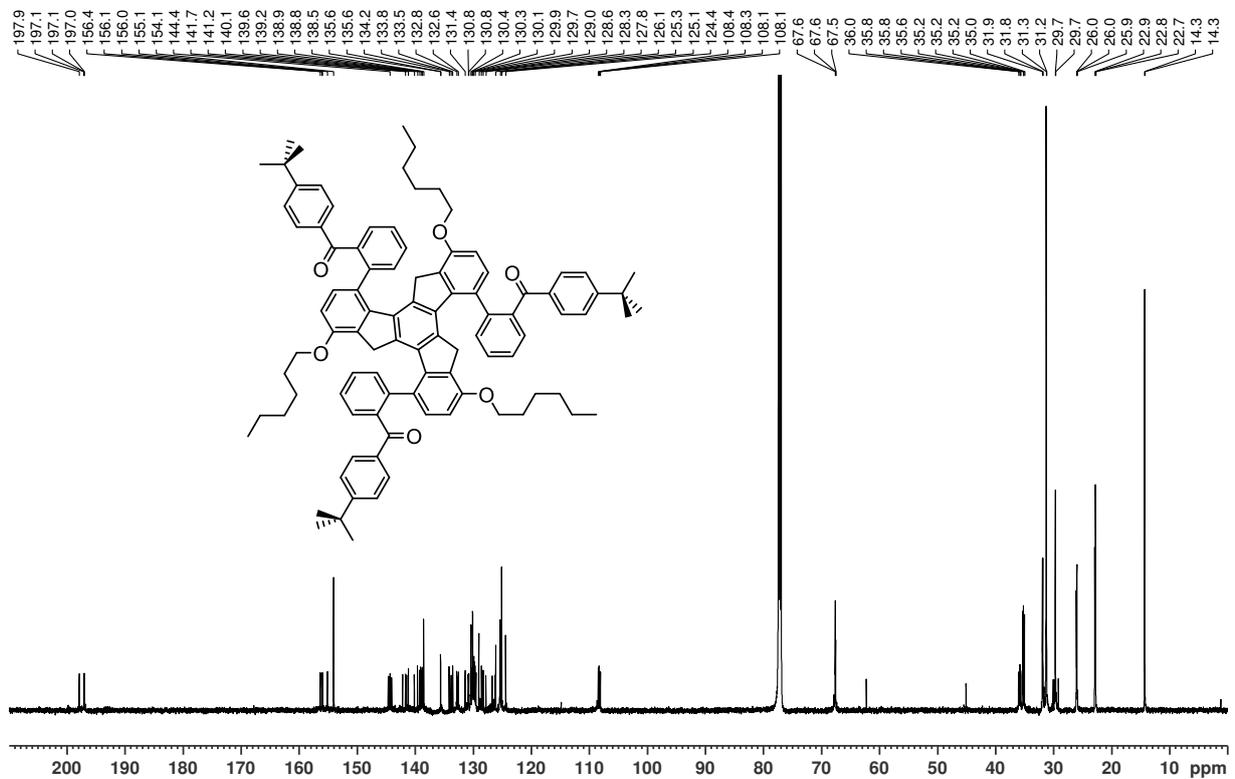


Abbildung C.48: ¹³C-NMR-Spektrum des Bis(Thio-MS) (175 MHz, CDCl₃).

Abbildung C.49: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **90** (600 MHz, CDCl_3).Abbildung C.50: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **90** (150 MHz, CDCl_3).

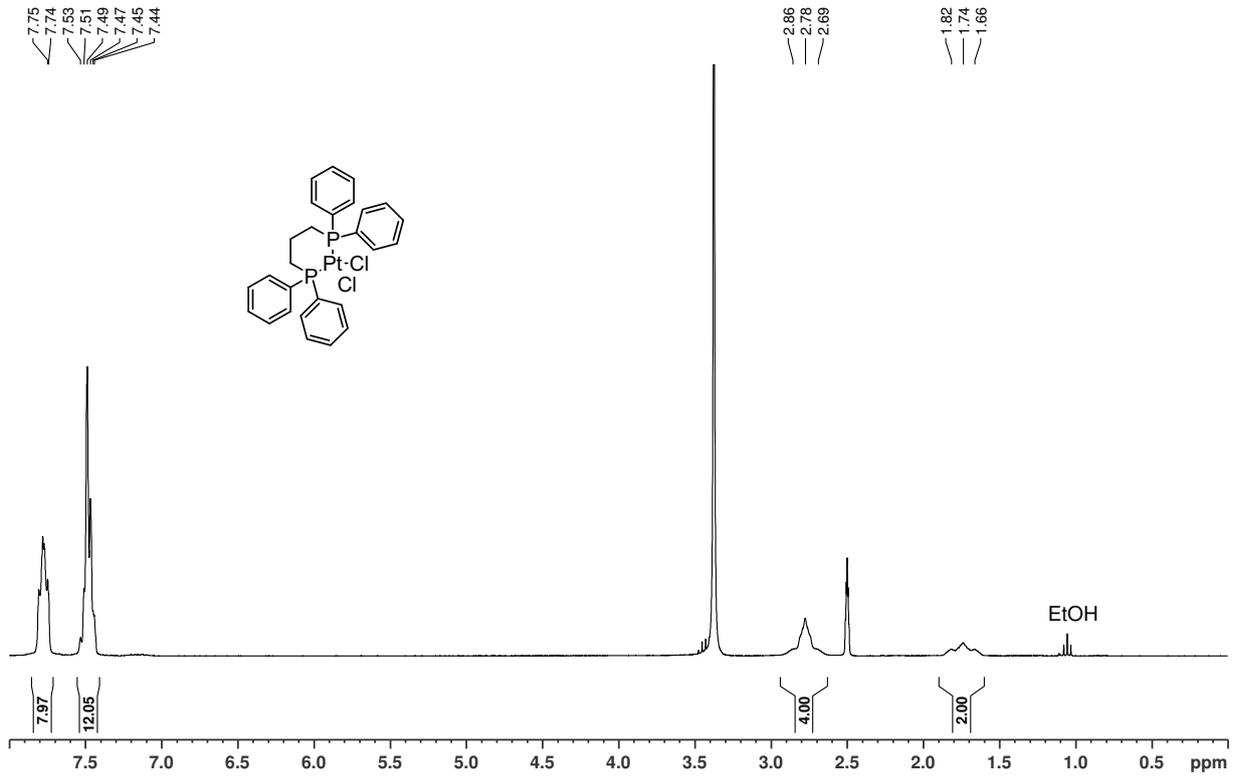


Abbildung C.51: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{dpp})\text{Cl}_2$ (300 MHz, $\text{DMSO}[d_6]$).

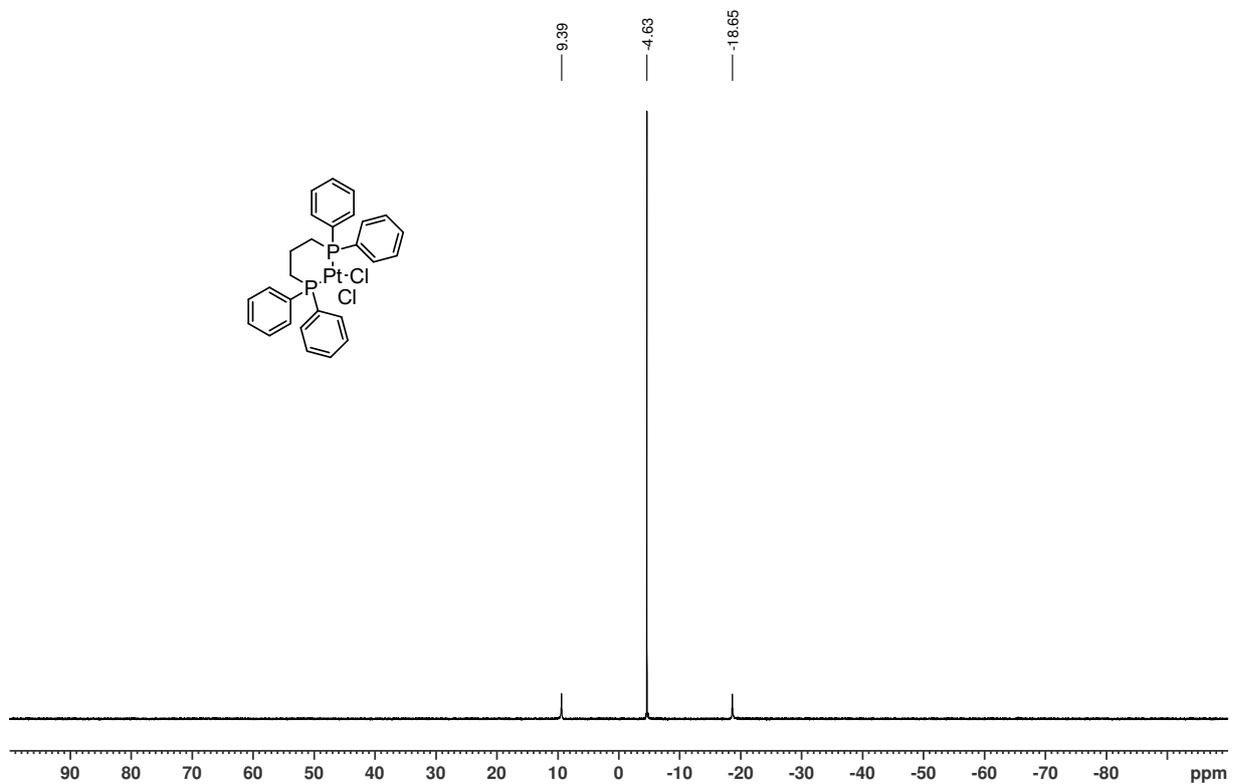


Abbildung C.52: ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{dpp})\text{Cl}_2$ (122 MHz, $\text{DMSO}[d_6]$).

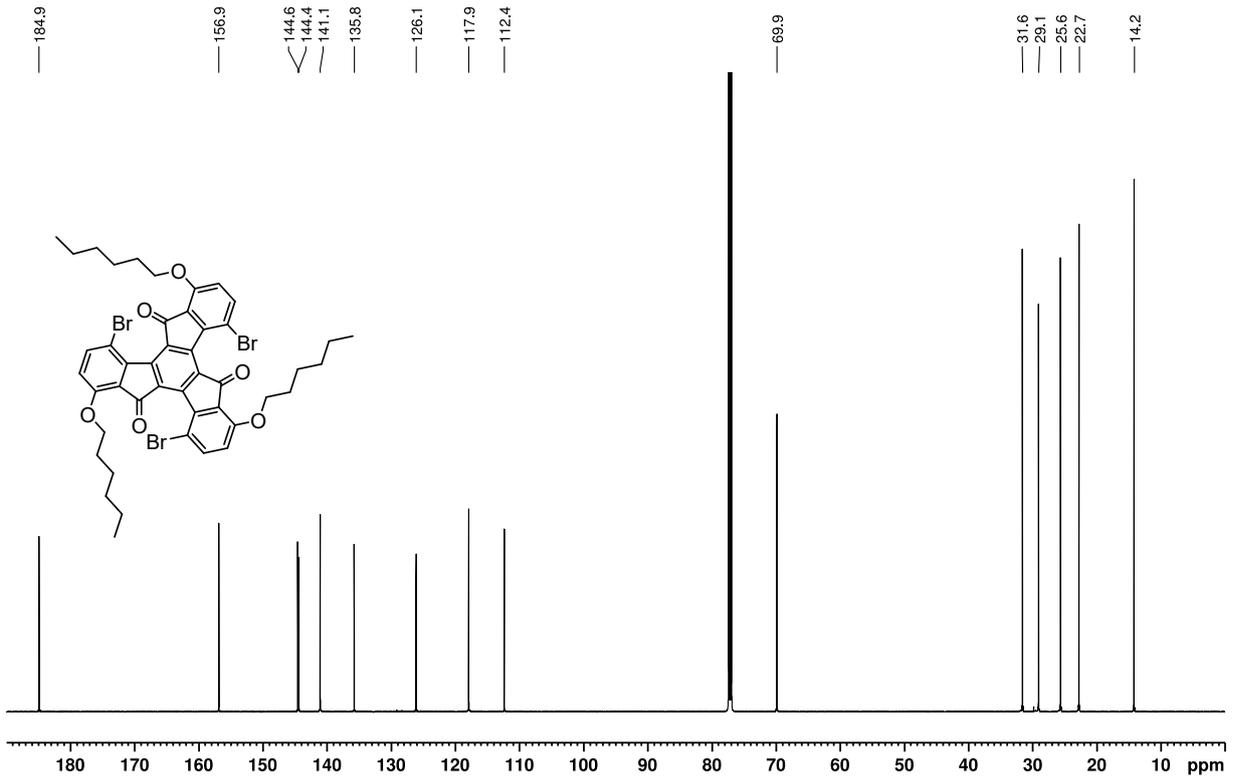


Abbildung C.55: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 102 (150 MHz, CDCl_3).

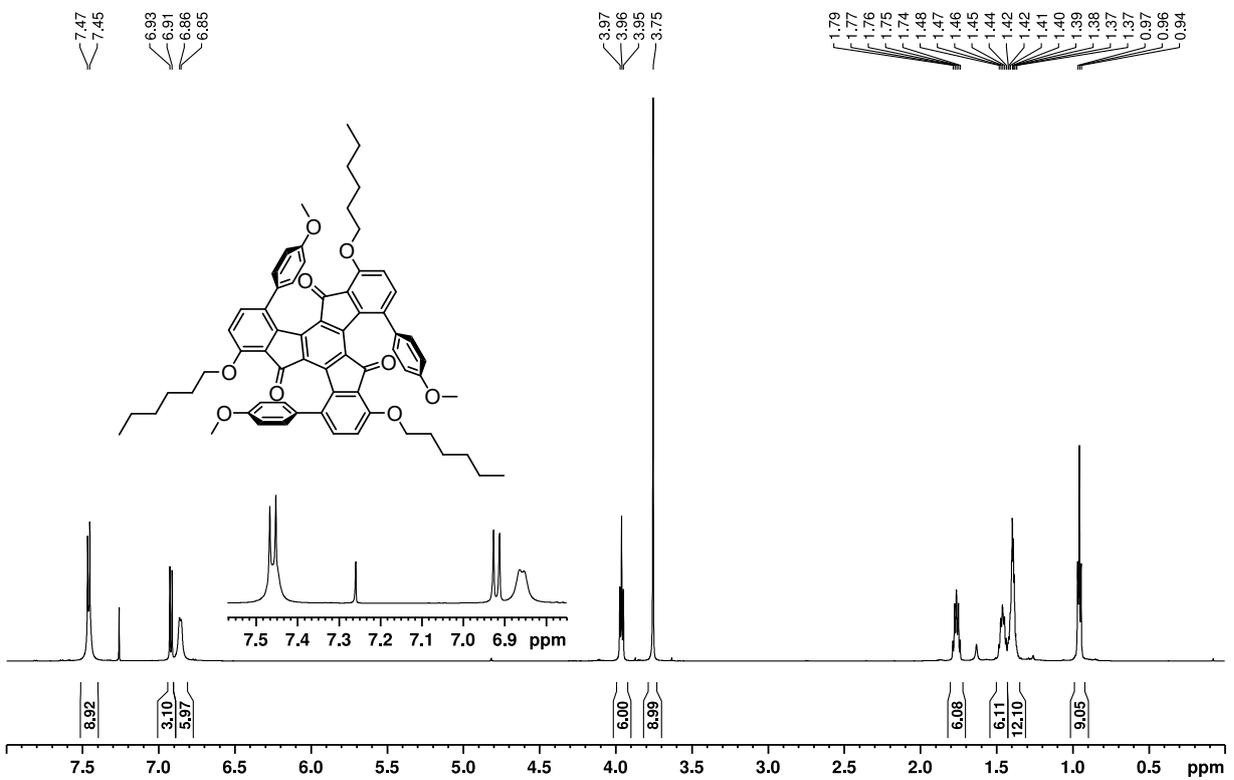
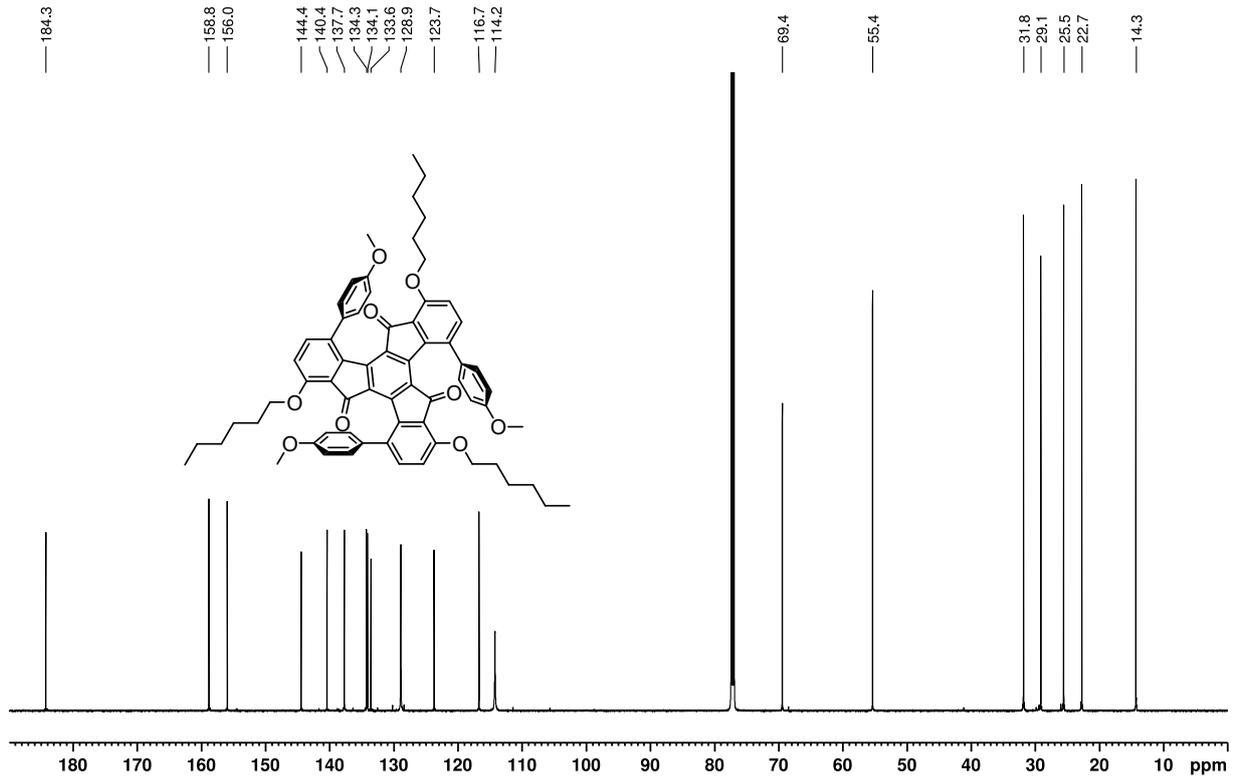
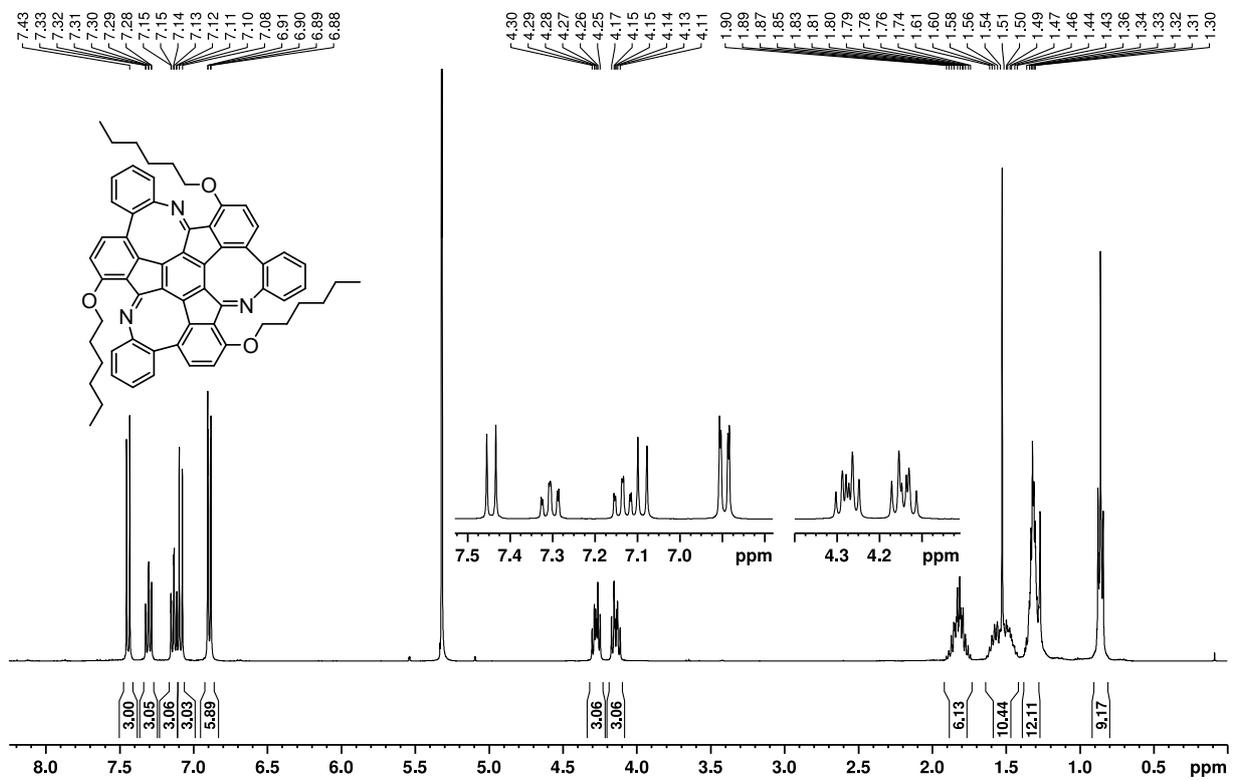


Abbildung C.56: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 103 (600 MHz, CDCl_3).

Abbildung C.57: ^{13}C -NMR-Spektrum von **103** (150 MHz, CDCl_3).Abbildung C.58: ^1H -NMR-Spektrum des **Aza-MS** (400 MHz, CD_2Cl_2).

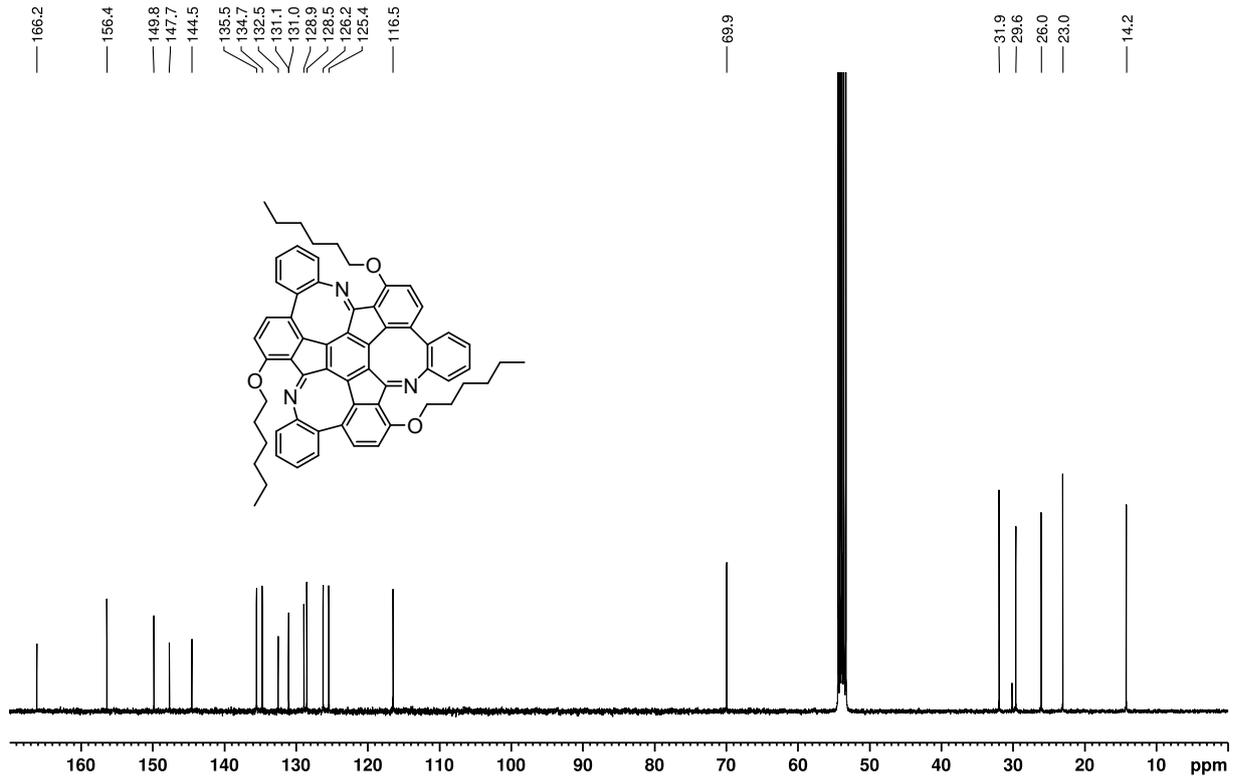


Abbildung C.59: ^{13}C -NMR-Spektrum des Aza-MS (100 MHz, CD_2Cl_2).

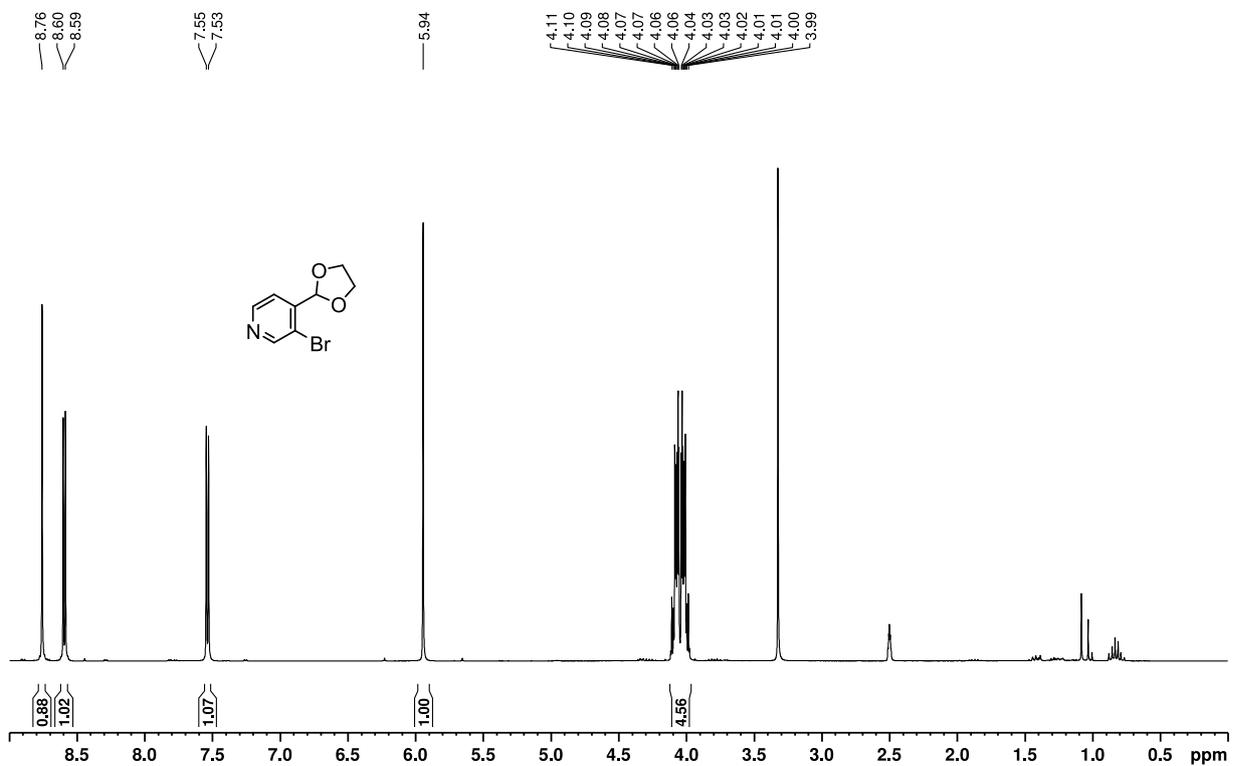
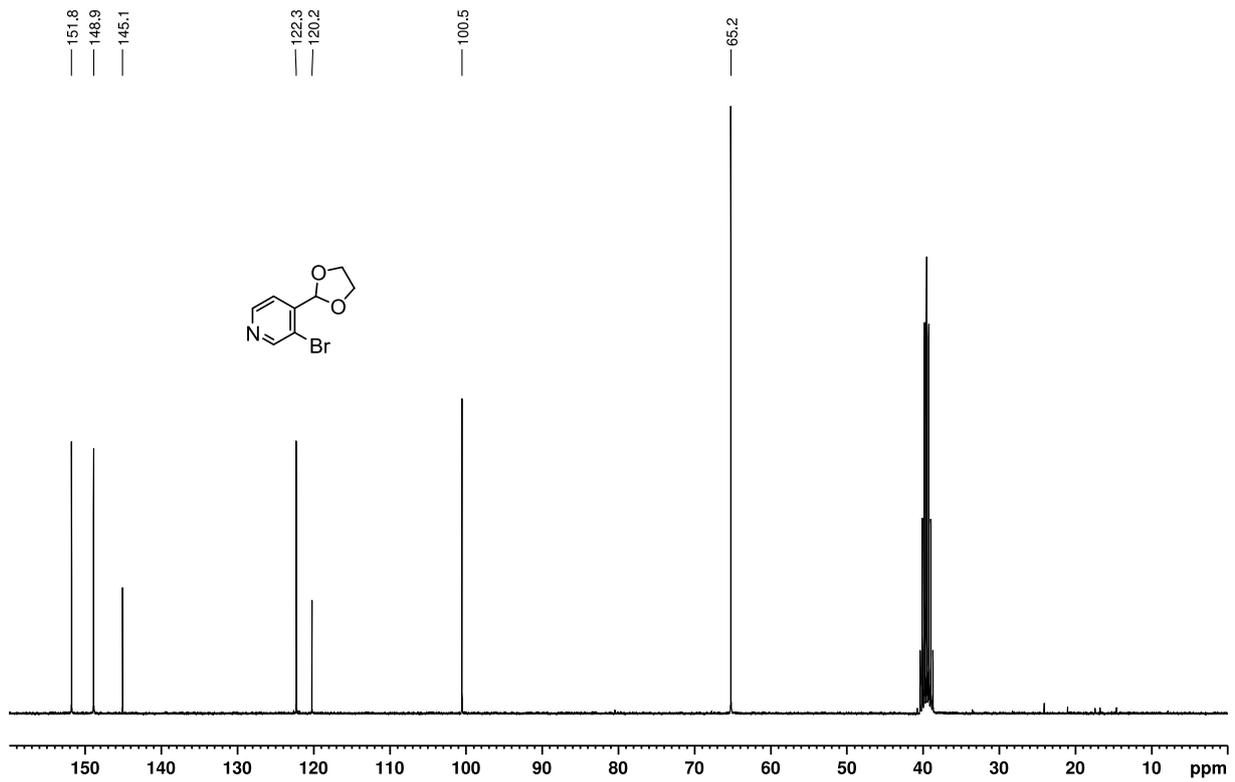
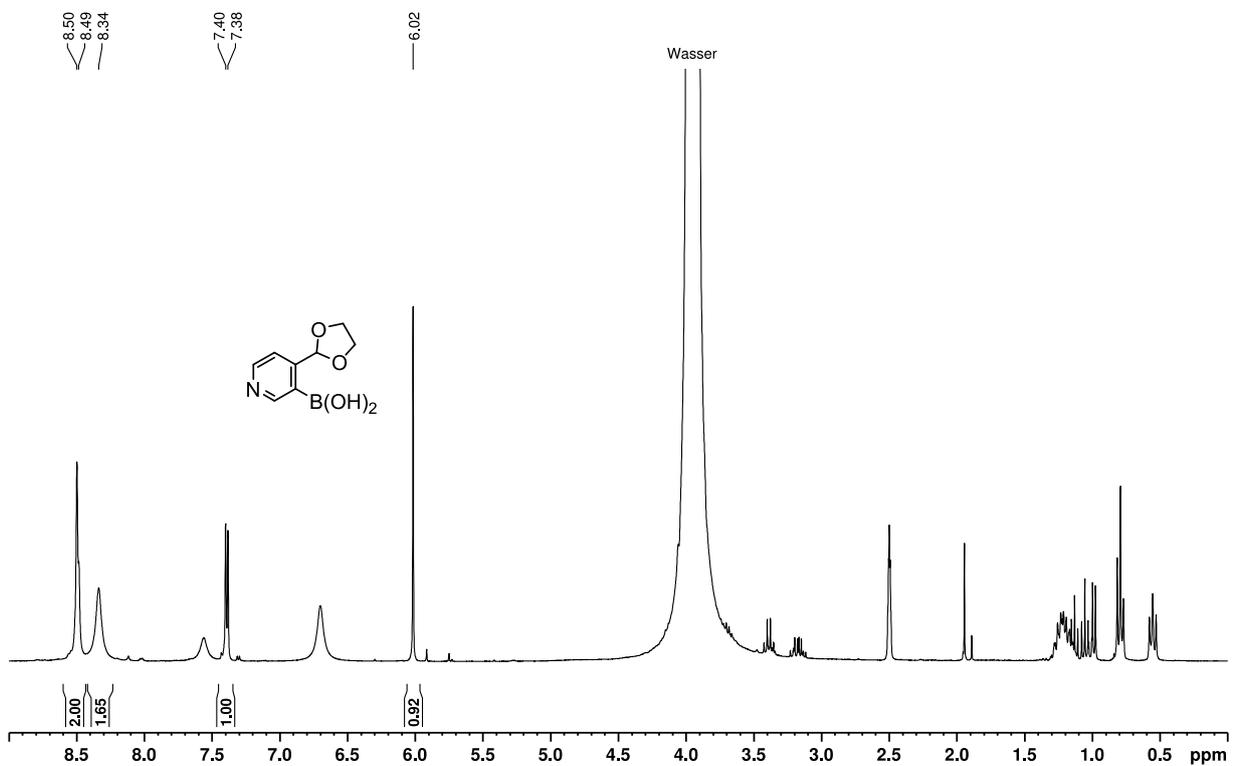


Abbildung C.60: ^1H -NMR-Spektrum von 106 (300 MHz, $\text{DMSO}[d_6]$).

Abbildung C.61: ^{13}C -NMR-Spektrum von **106** (75 MHz, $\text{DMSO}[d_6]$).Abbildung C.62: ^1H -NMR-Spektrum von **107** (300 MHz, $\text{DMSO}[d_6]$).

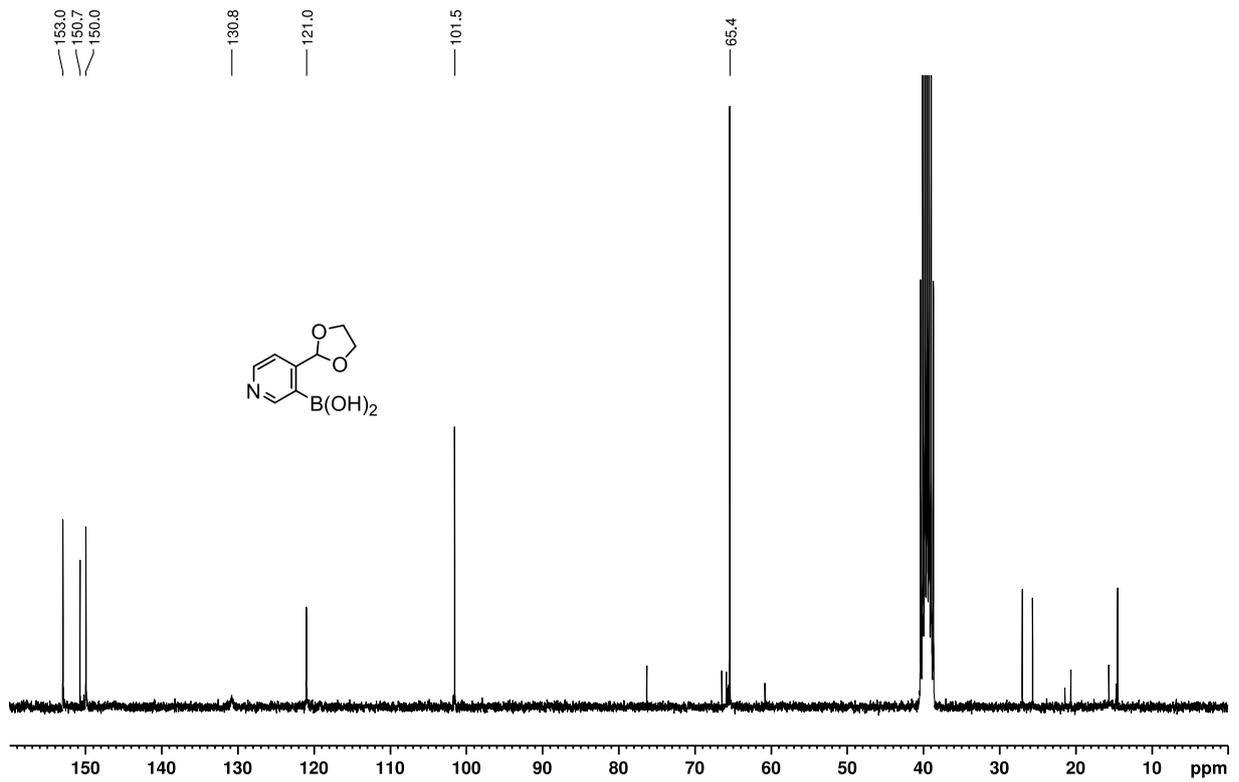


Abbildung C.63: ^{13}C -NMR-Spektrum von **107** (75 MHz, $\text{DMSO}[d_6]$).

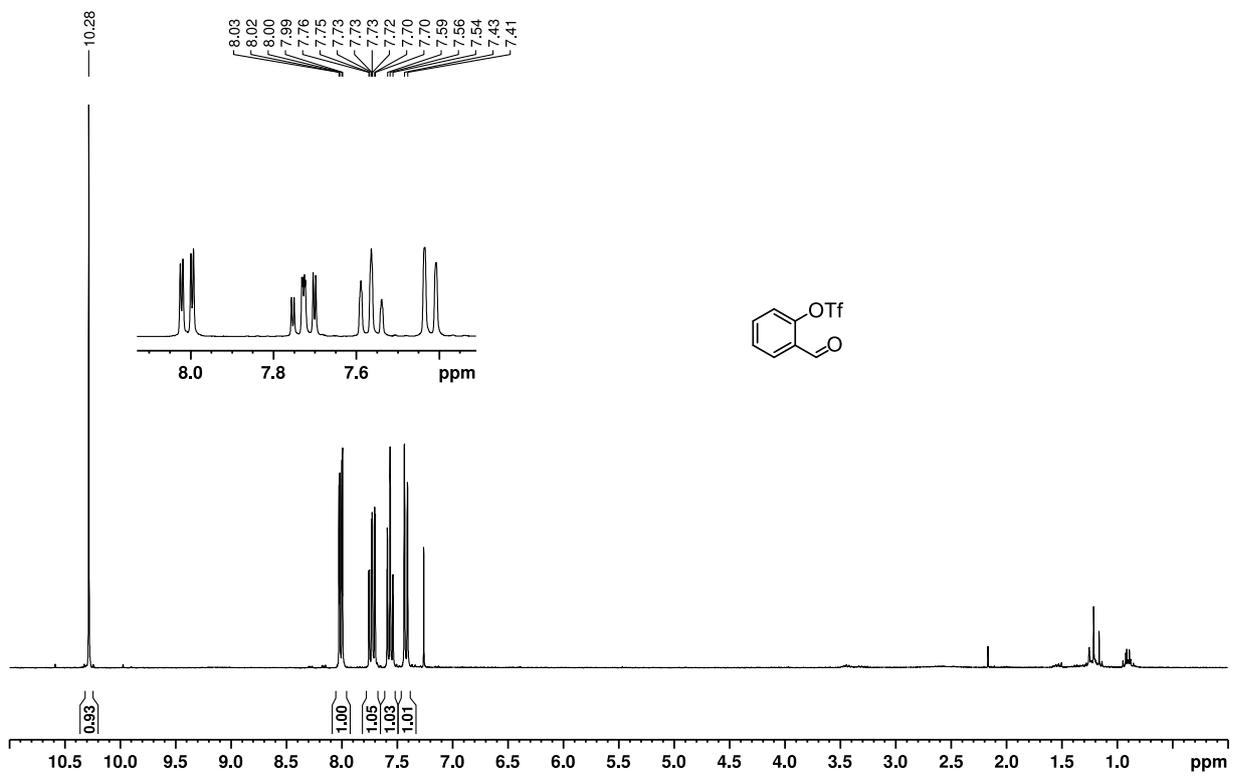


Abbildung C.64: ^1H -NMR-Spektrum von **111** (300 MHz, CDCl_3).

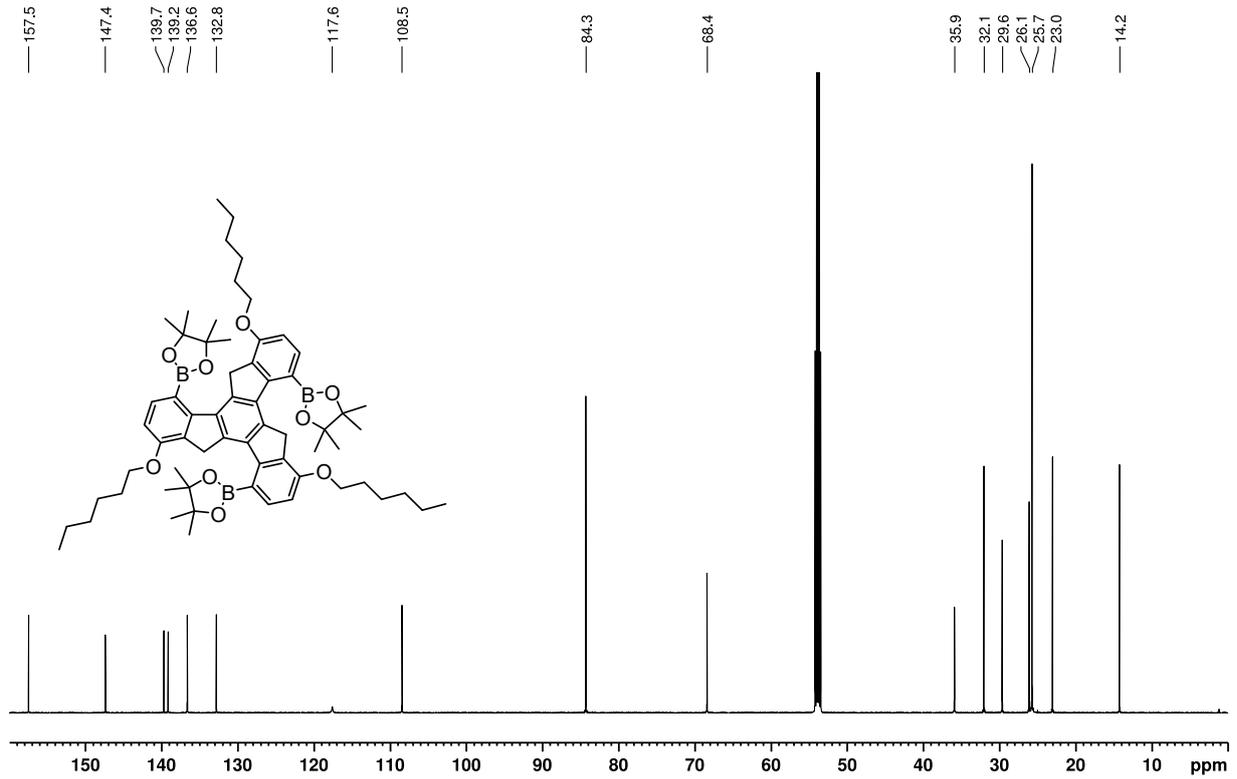


Abbildung C.67: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **110** (150 MHz, CD_2Cl_2).

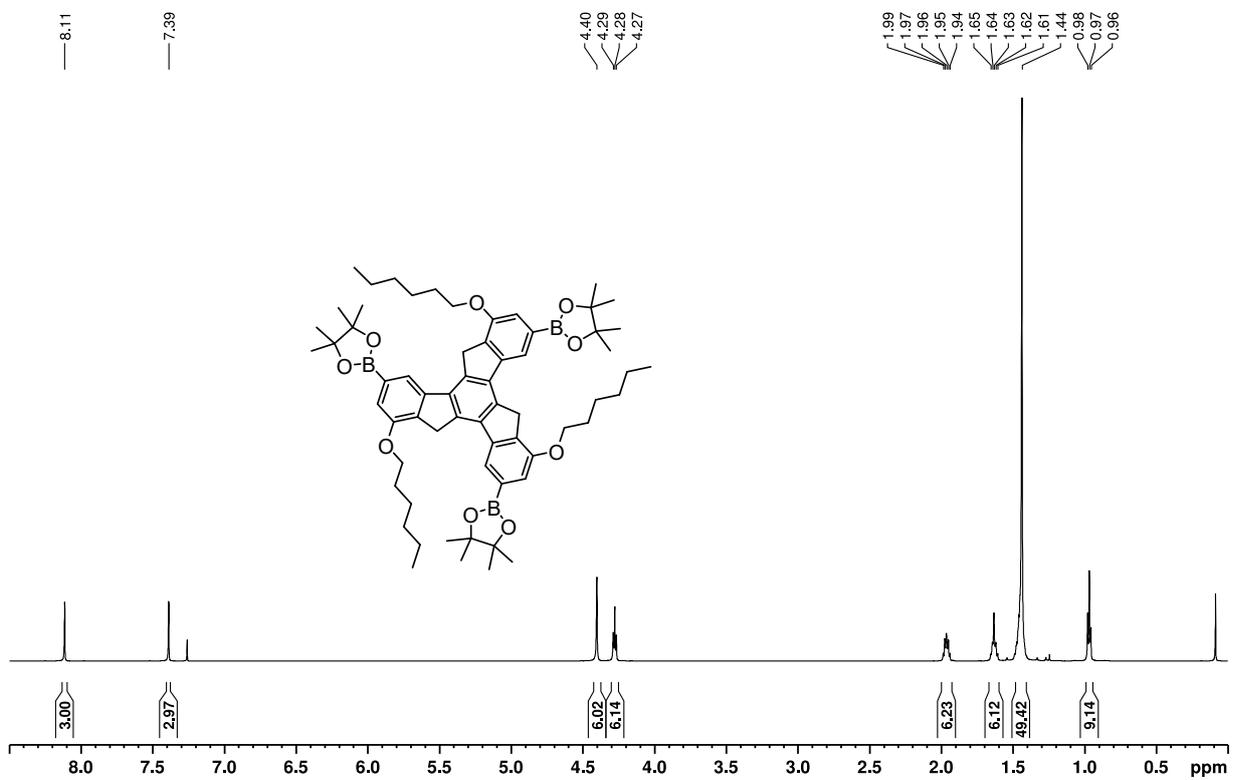
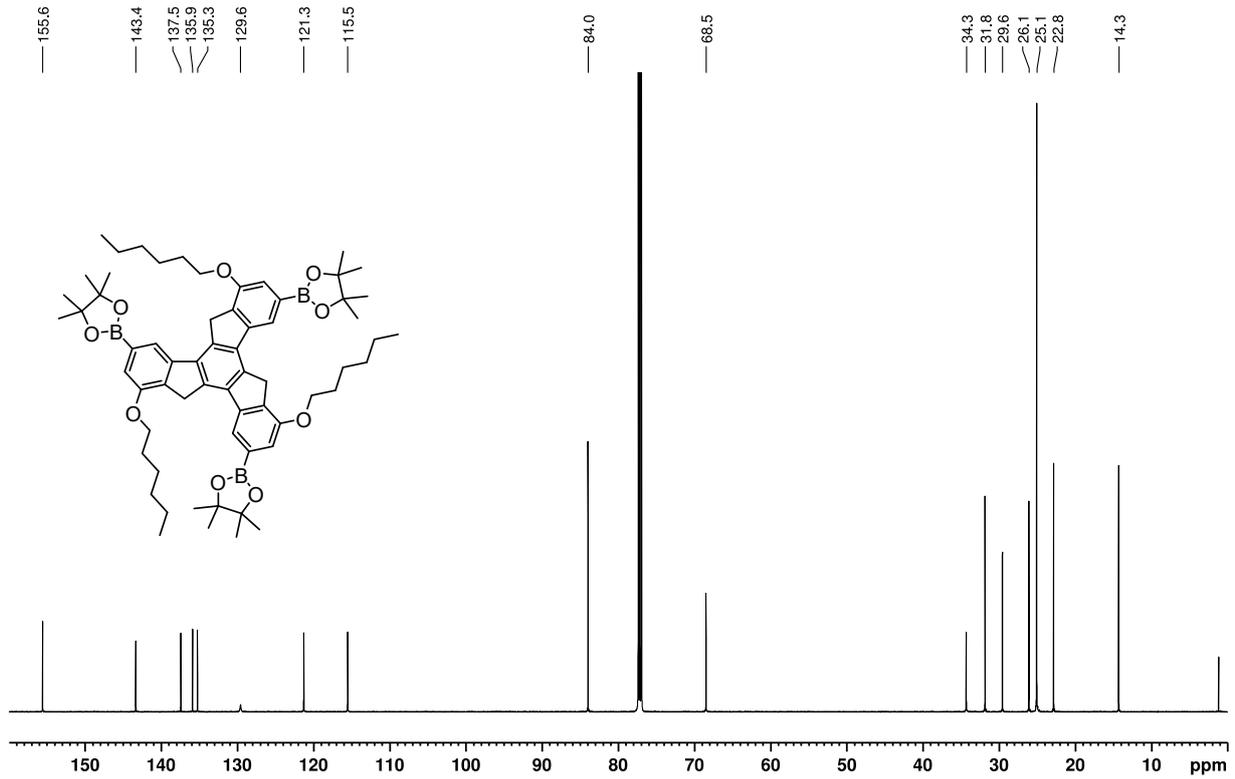
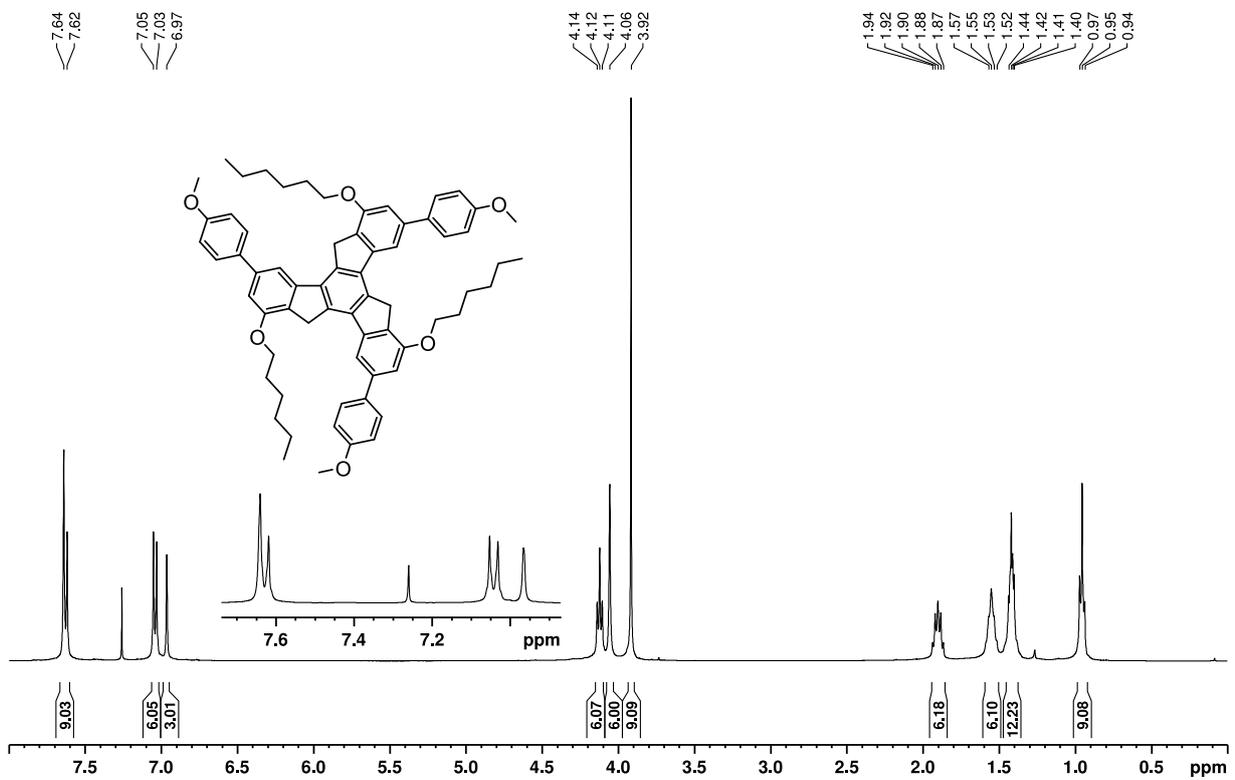


Abbildung C.68: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **115** (600 MHz, CDCl_3).

Abbildung C.69: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **115** (150 MHz, CDCl_3).Abbildung C.70: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **116** (400 MHz, CDCl_3).

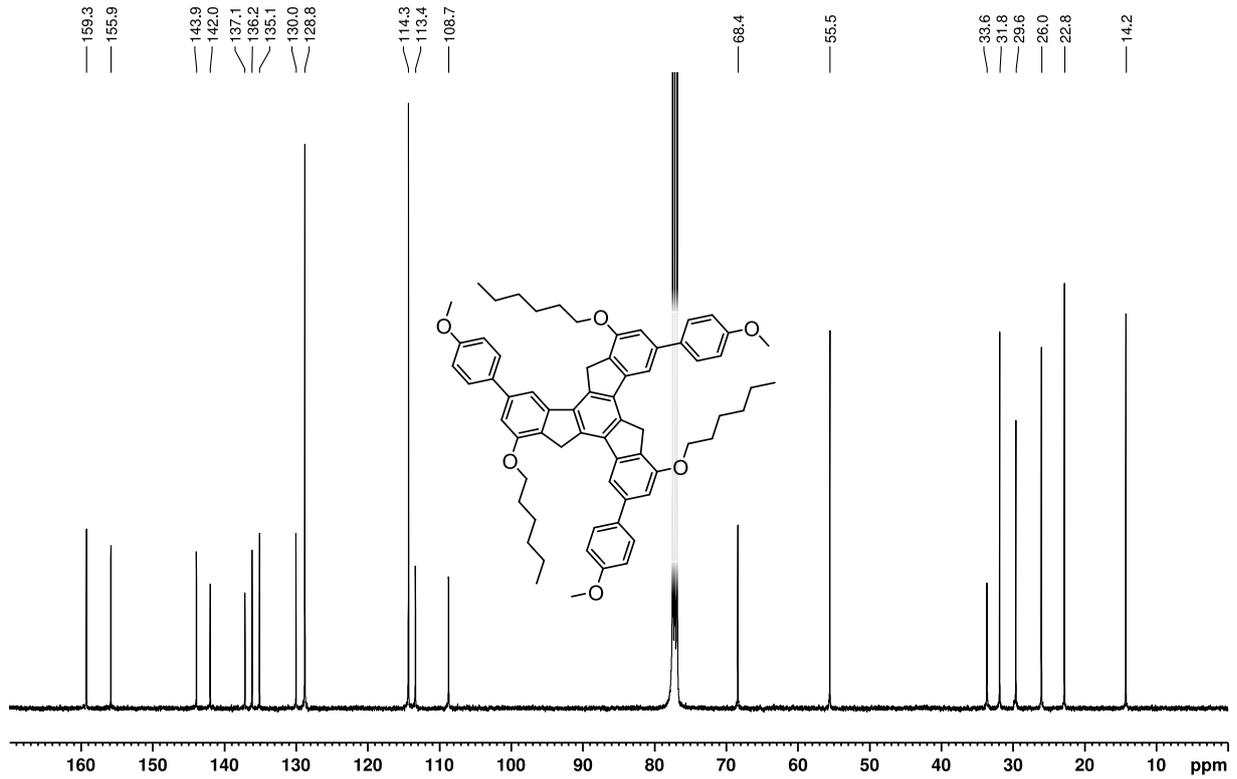


Abbildung C.71: ^{13}C -NMR-Spektrum von **116** (100 MHz, CDCl_3).

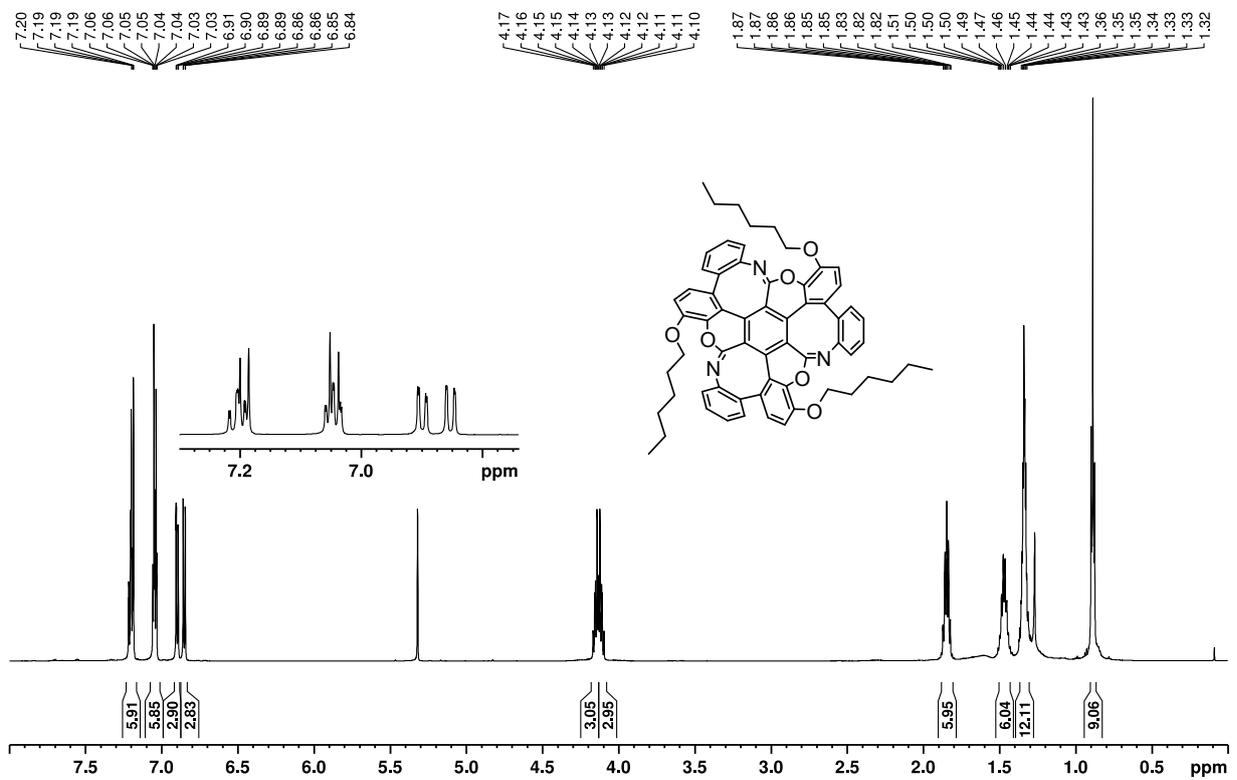
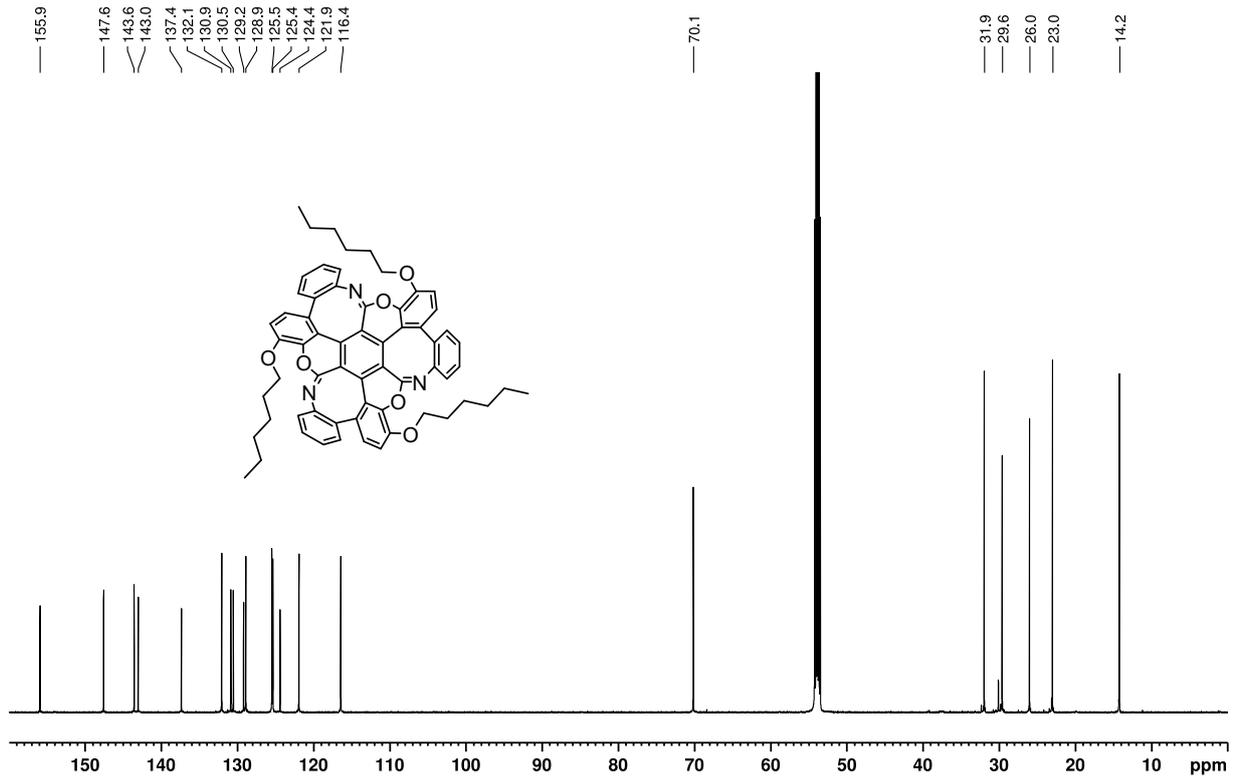
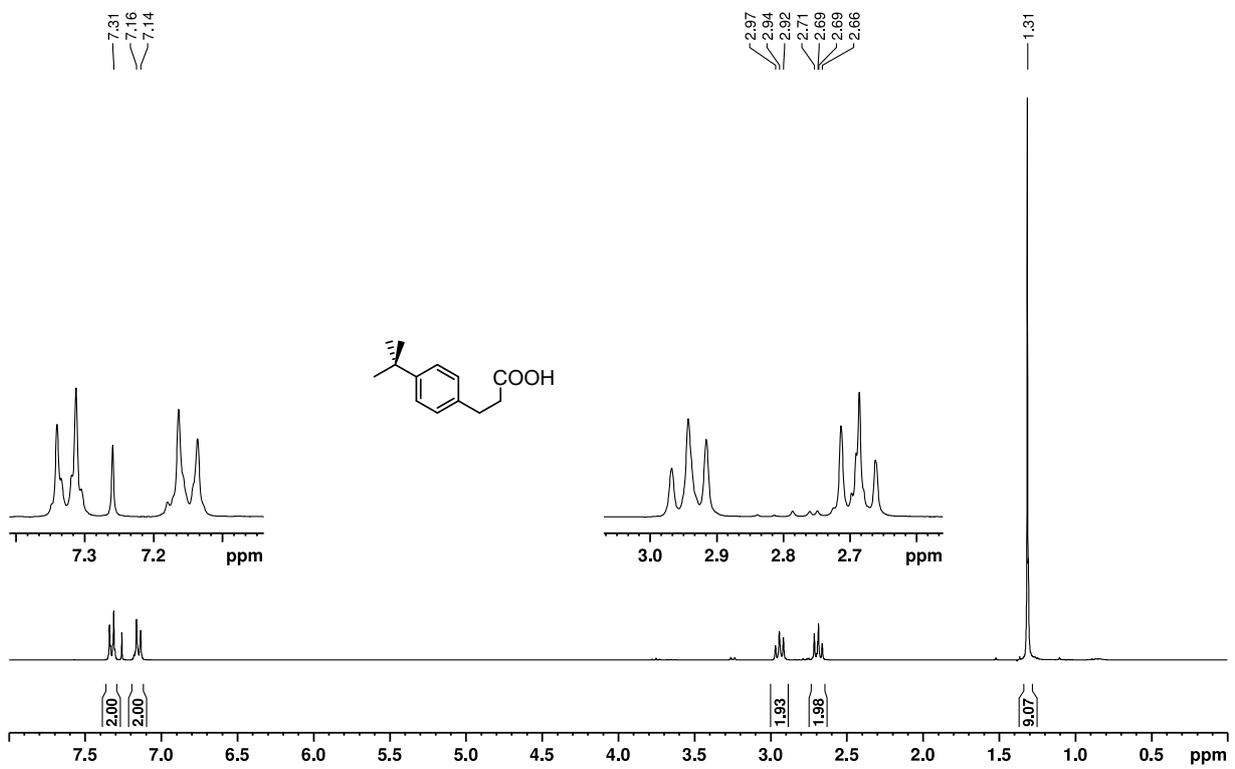


Abbildung C.72: ^1H -NMR-Spektrum des **Chromen-MS** (600 MHz, CD_2Cl_2).

Abbildung C.73: ^{13}C -NMR-Spektrum des Chromen-MS (150 MHz, CD_2Cl_2).Abbildung C.74: ^1H -NMR-Spektrum von 121 (300 MHz, CDCl_3).

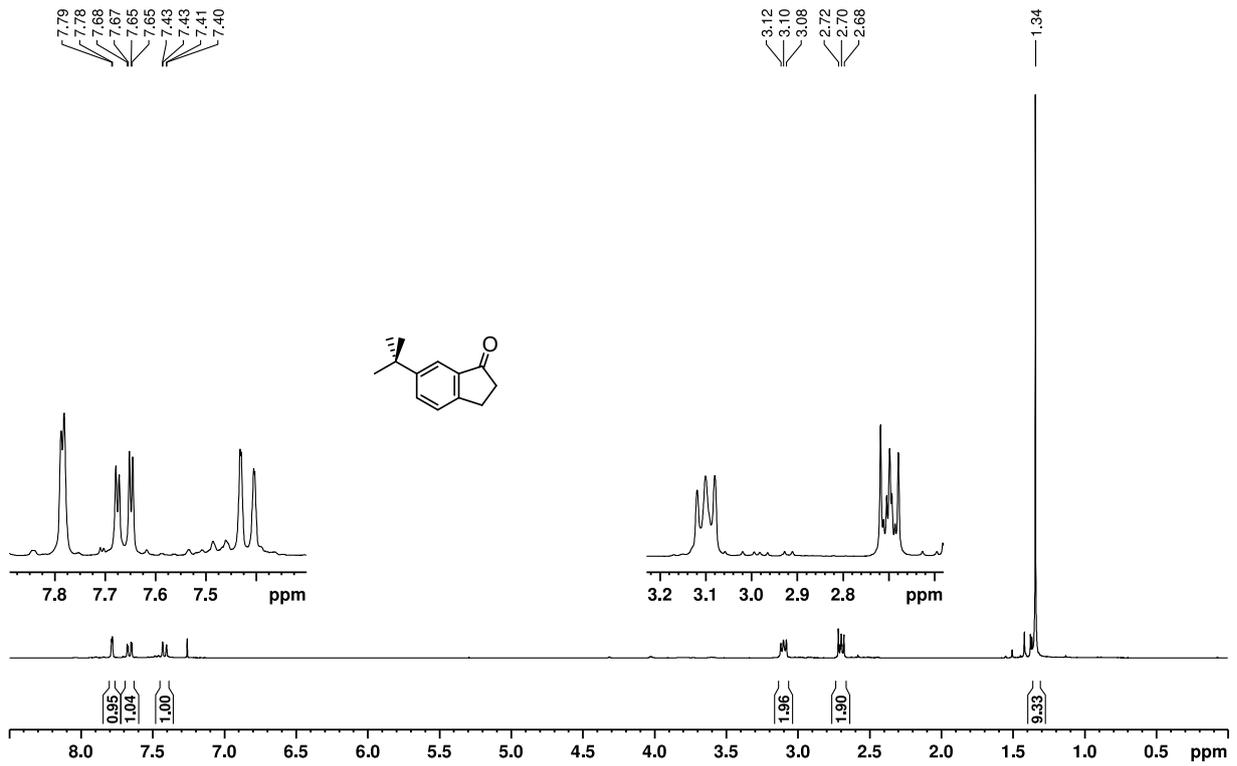


Abbildung C.75: ¹H-NMR-Spektrum von **122** (300 MHz, CDCl₃).

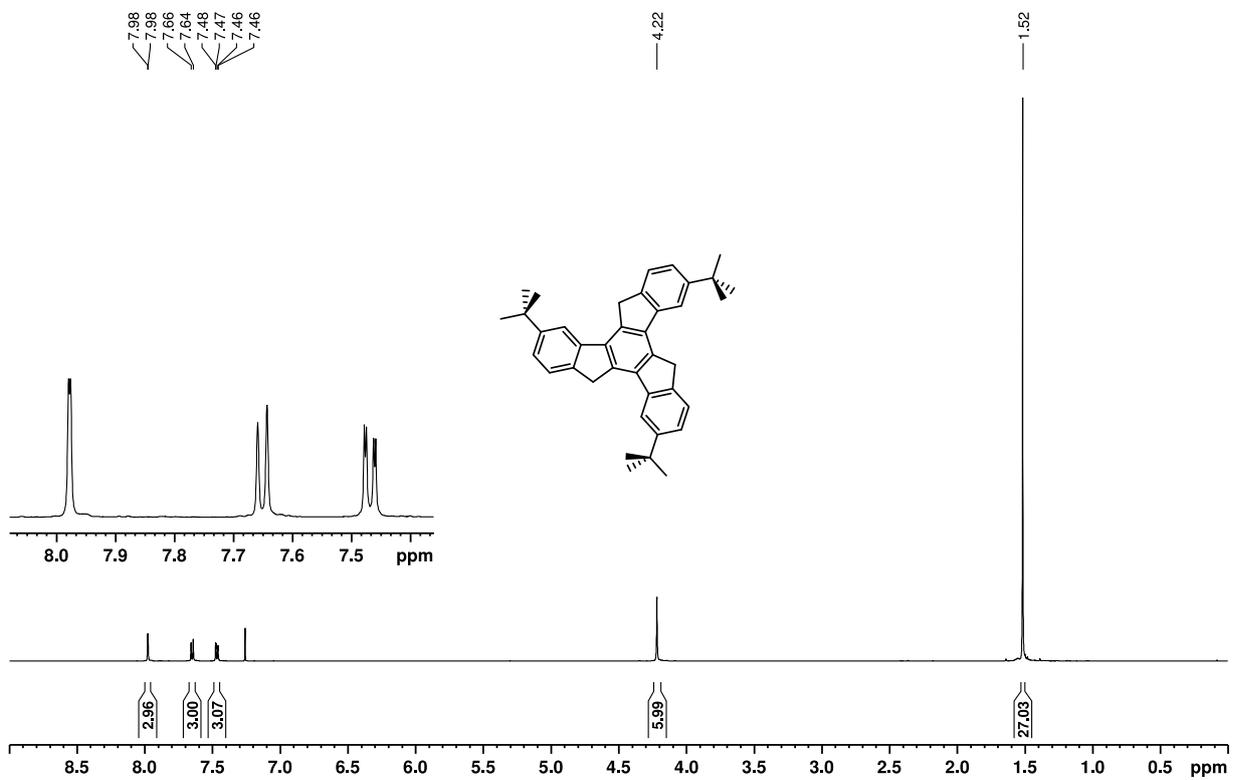
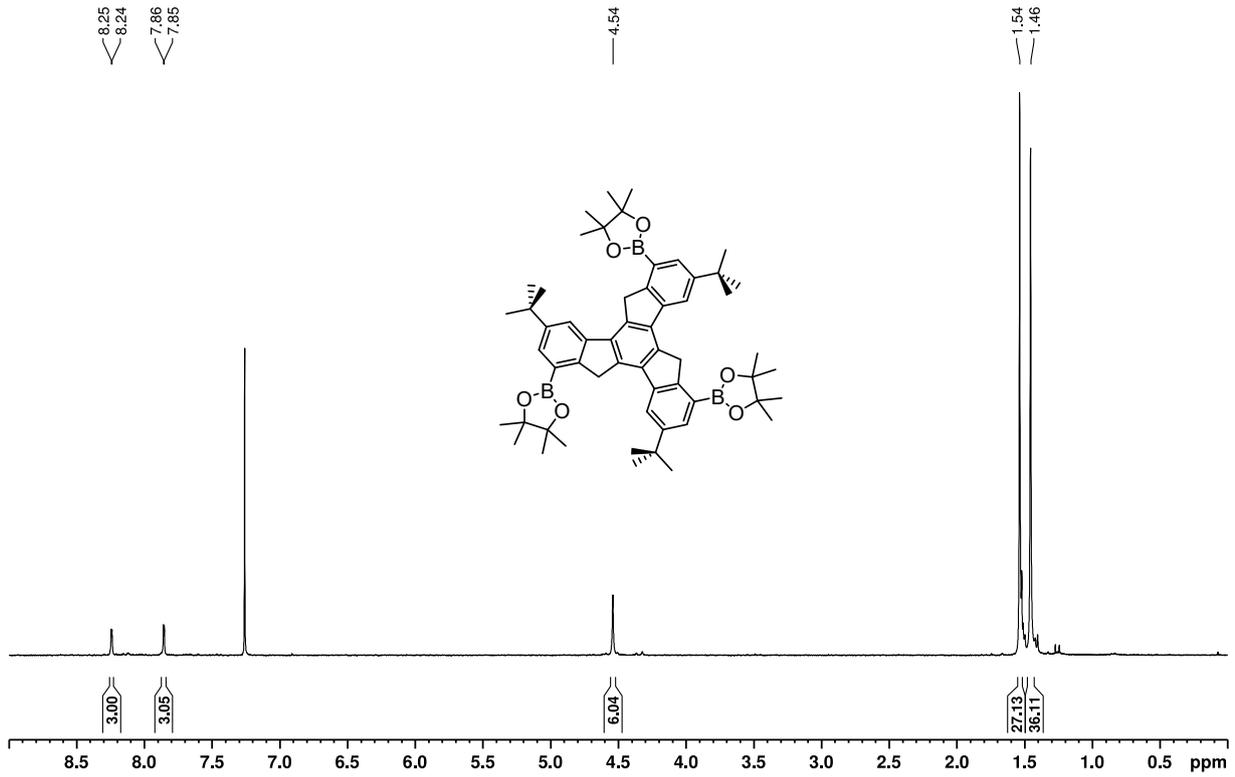
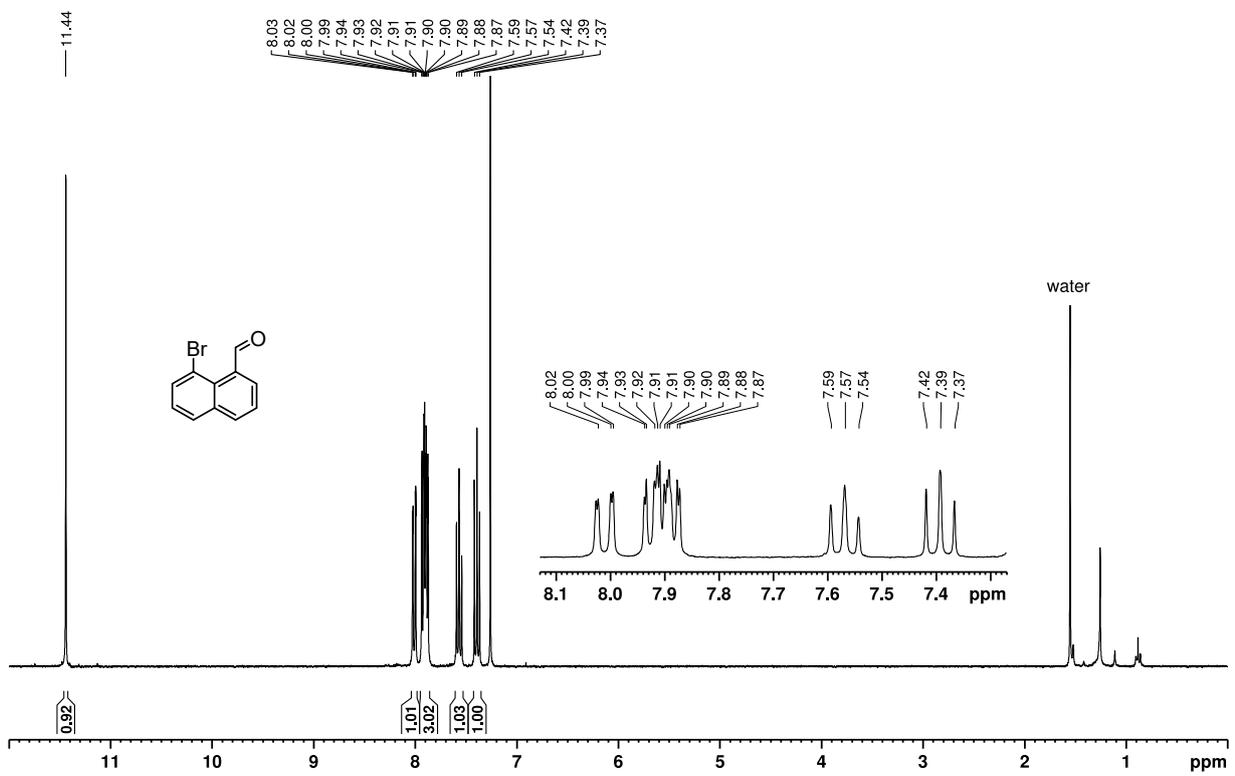
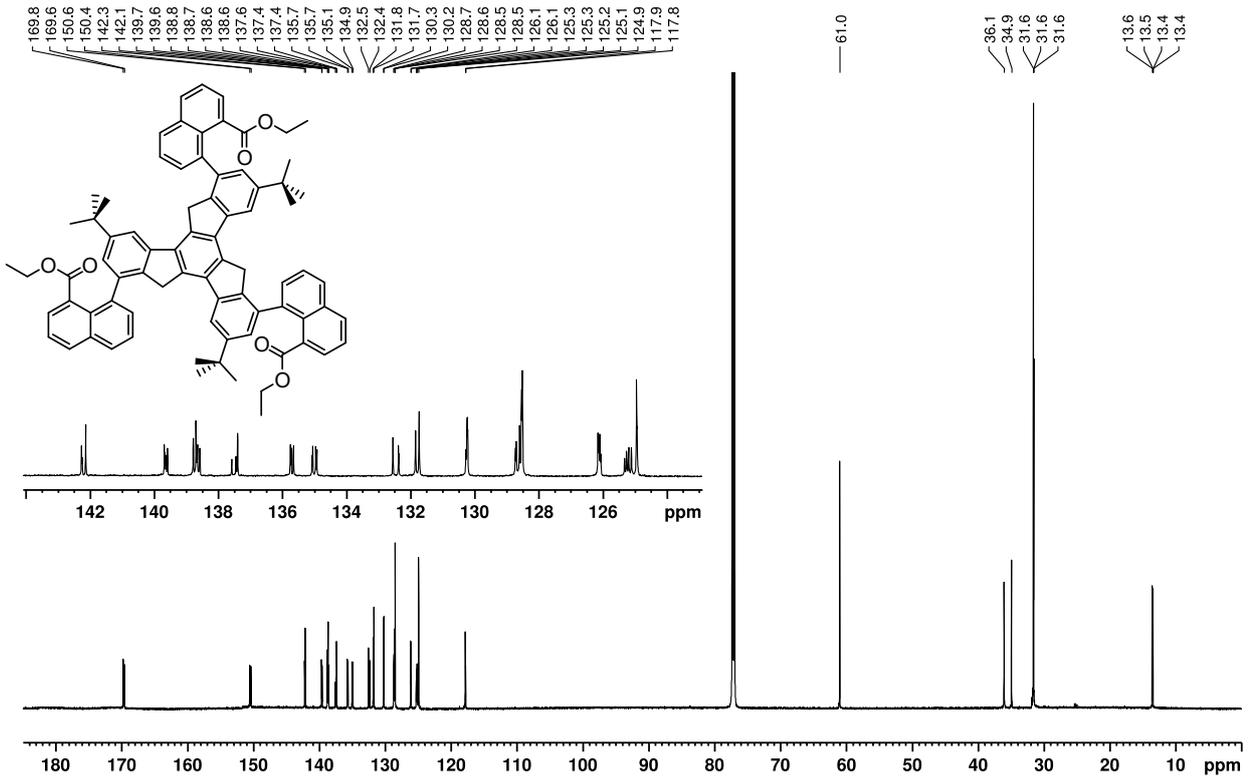
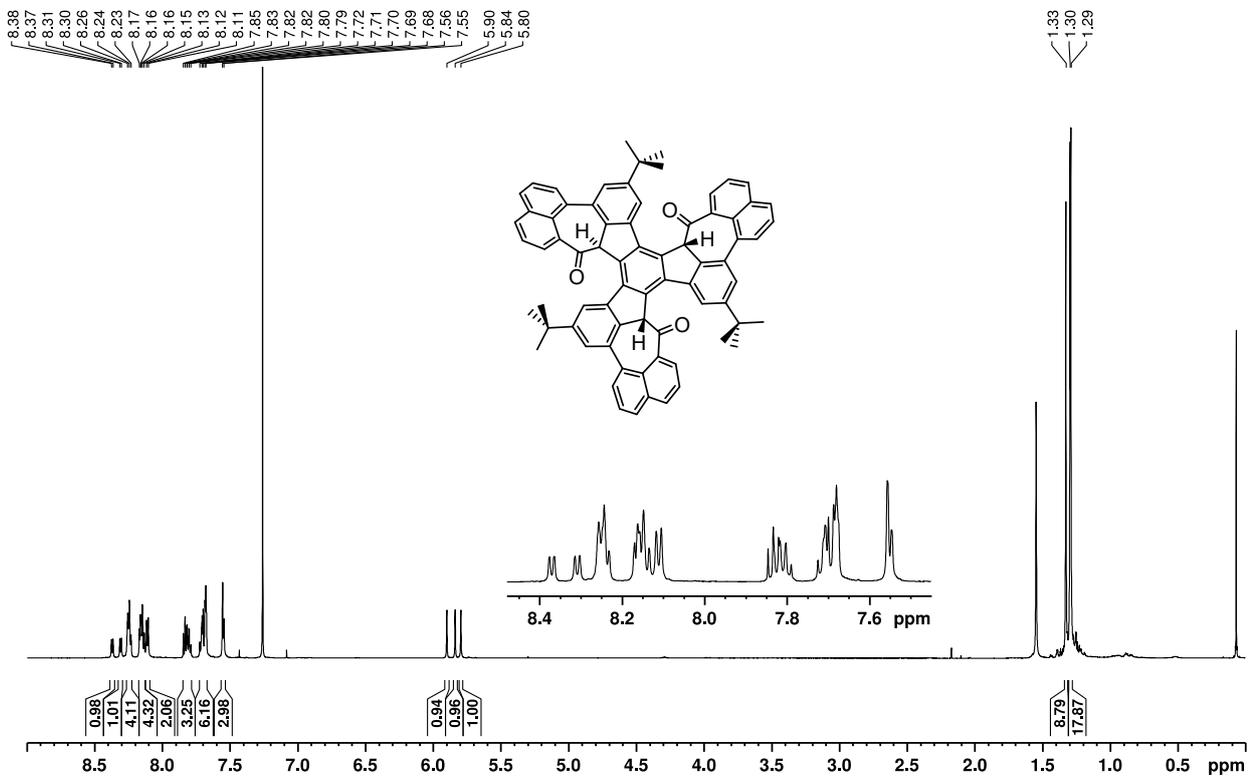


Abbildung C.76: ¹H-NMR-Spektrum von **122** (500 MHz, CDCl₃).

Abbildung C.77: ^1H -NMR-Spektrum von **8** (300 MHz, CDCl_3).Abbildung C.78: ^1H -NMR-Spektrum von **123** (300 MHz, CDCl_3).

Abbildung C.81: ^{13}C -NMR-Spektrum von **127** (176 MHz, CDCl_3).Abbildung C.82: ^1H -NMR-Spektrum von *anti*-(\pm)-**128** (600 MHz, CDCl_3).

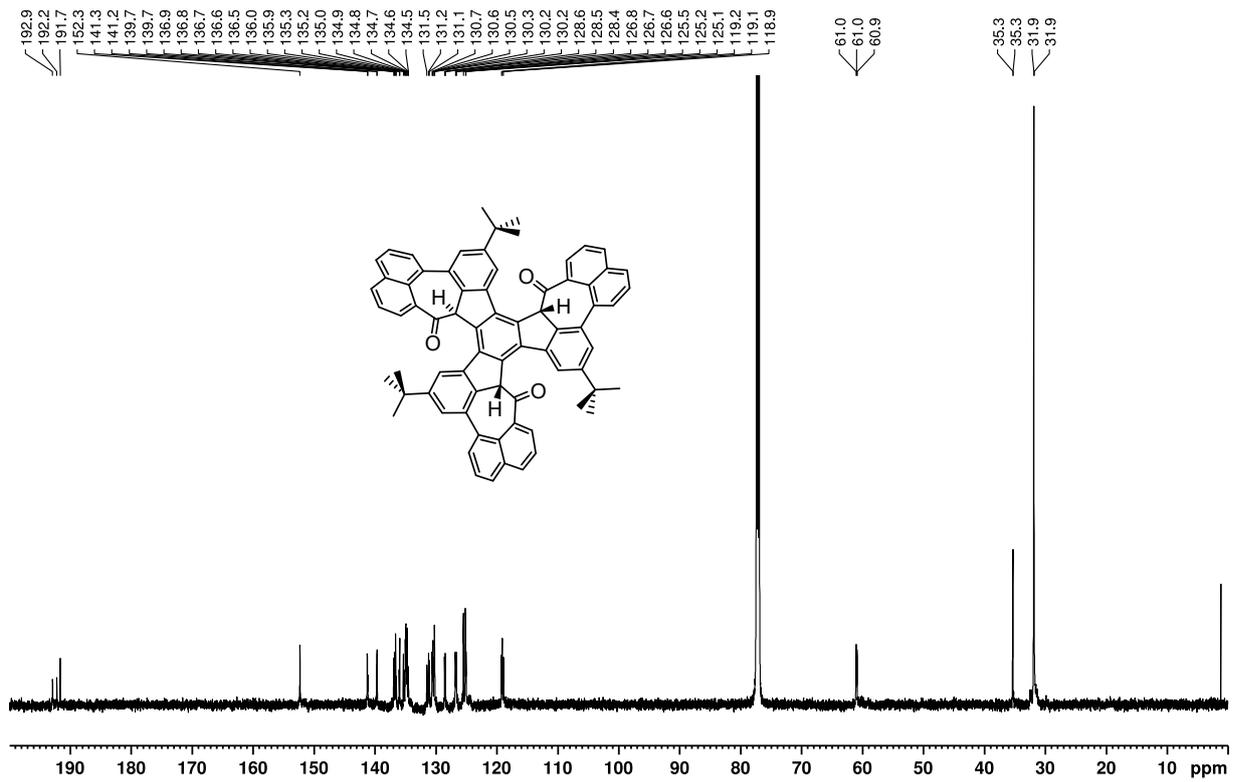


Abbildung C.83: ^1H -NMR-Spektrum von *anti*-(\pm)-**128** (150 MHz, CDCl_3).

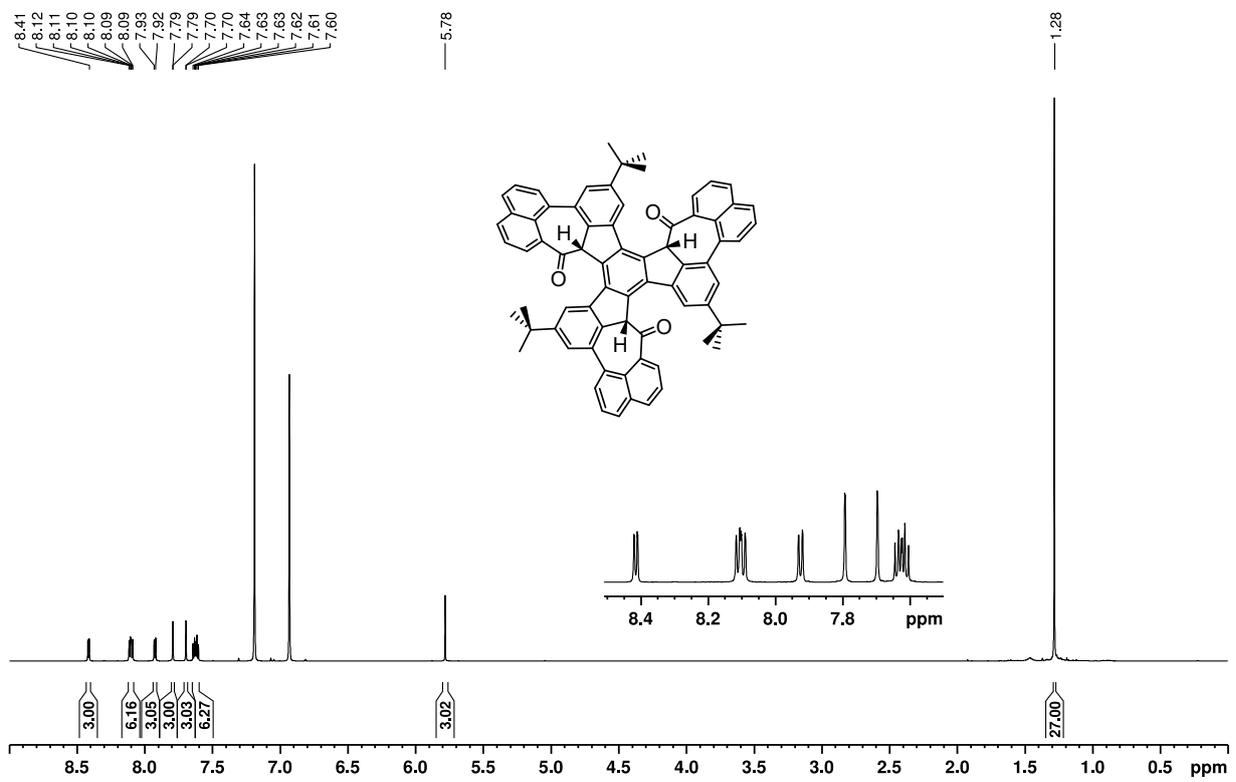
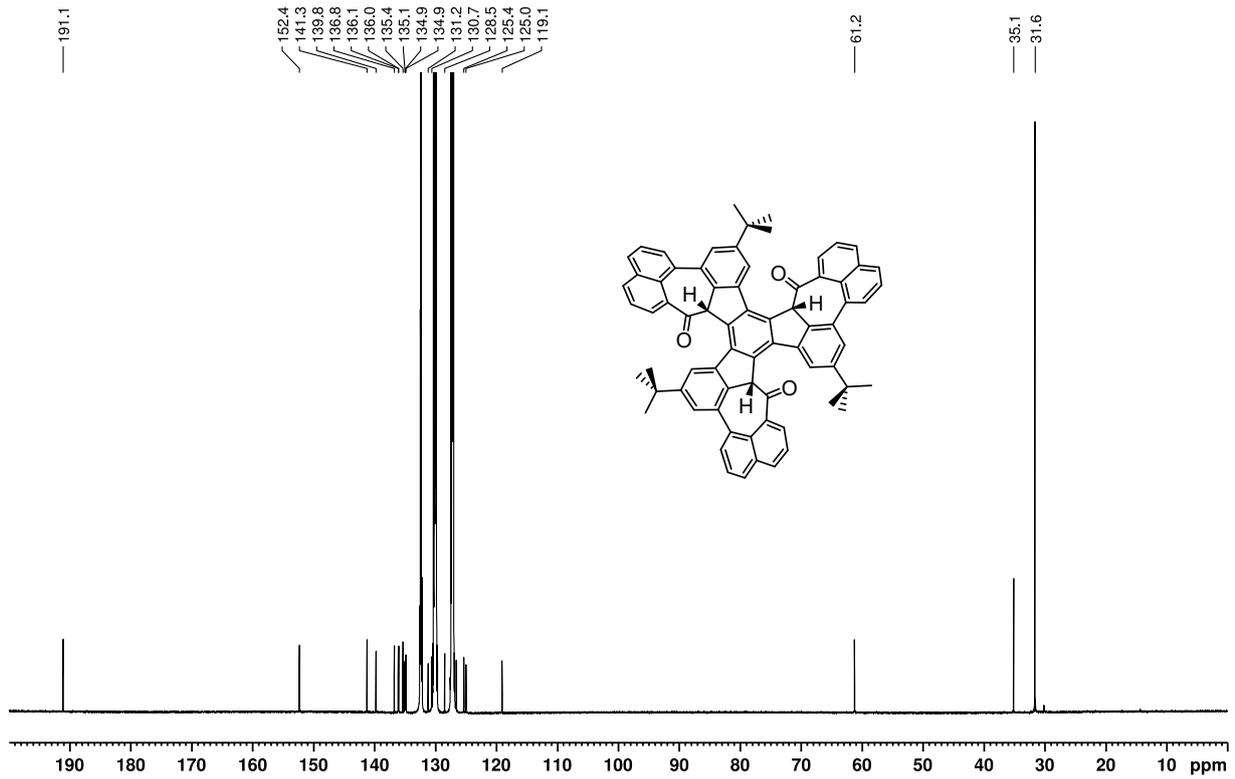
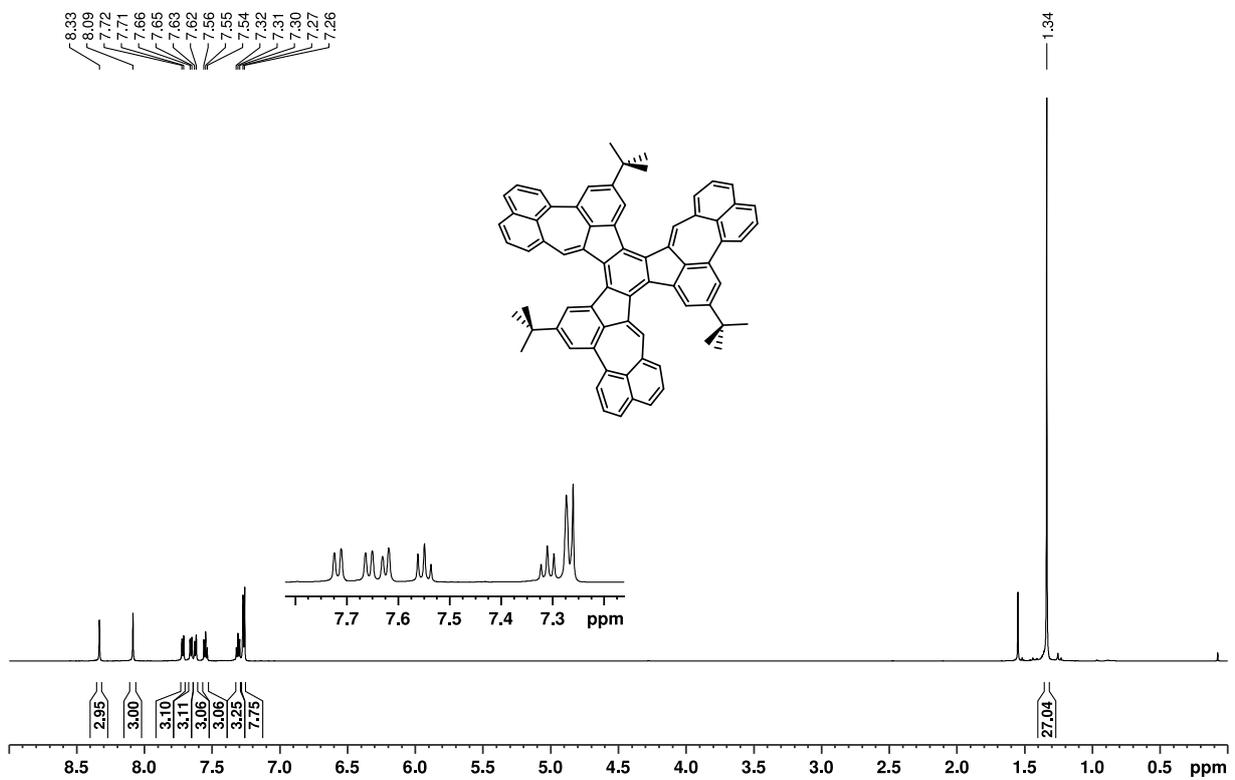


Abbildung C.84: ^1H -NMR-Spektrum von *syn*-(\pm)-**128** (700 MHz, $o\text{-DCB}[d_4]$).

Abbildung C.85: ^1H -NMR-Spektrum von *syn*-(\pm)-**128** (175 MHz, *o*-DCB[d_4]).Abbildung C.86: ^1H -NMR-Spektrum von **125** (600 MHz, CDCl_3).

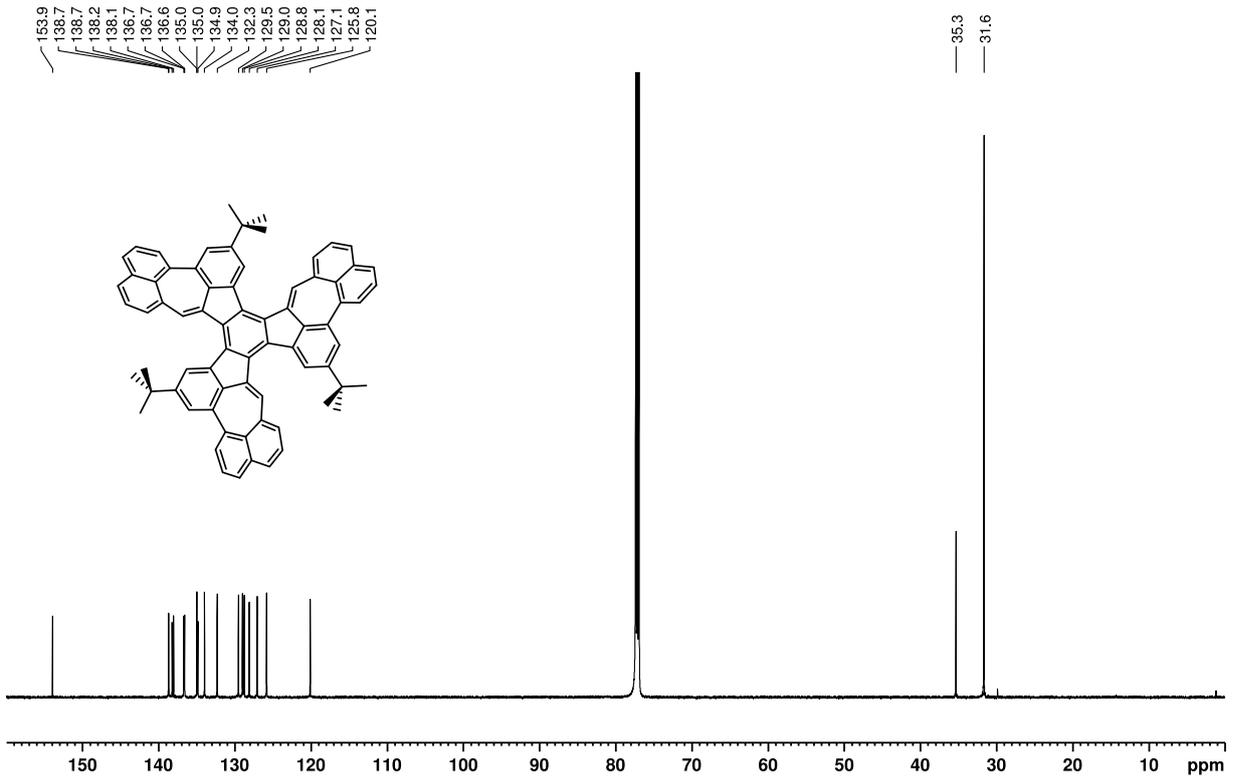


Abbildung C.87: ^{13}C -NMR-Spektrum von **125** (150 MHz, CDCl_3).

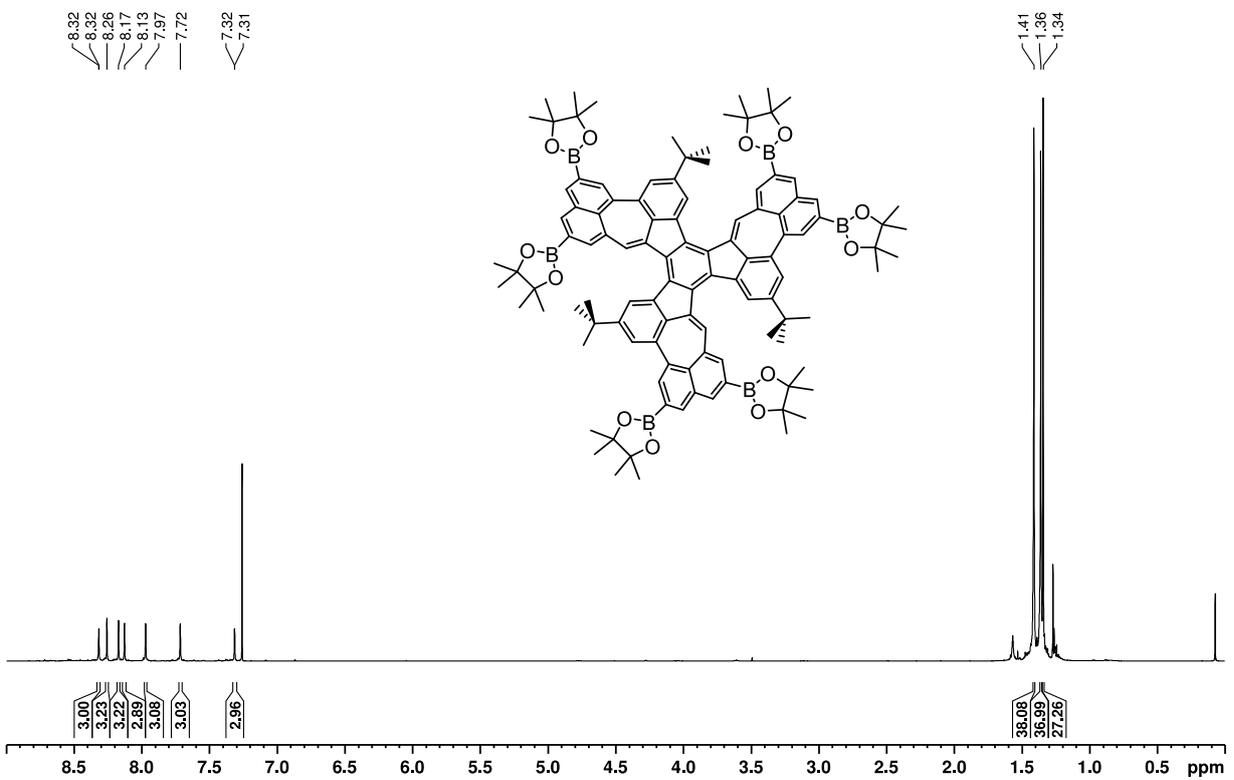


Abbildung C.88: ^1H -NMR-Spektrum von **129** (600 MHz, CDCl_3).

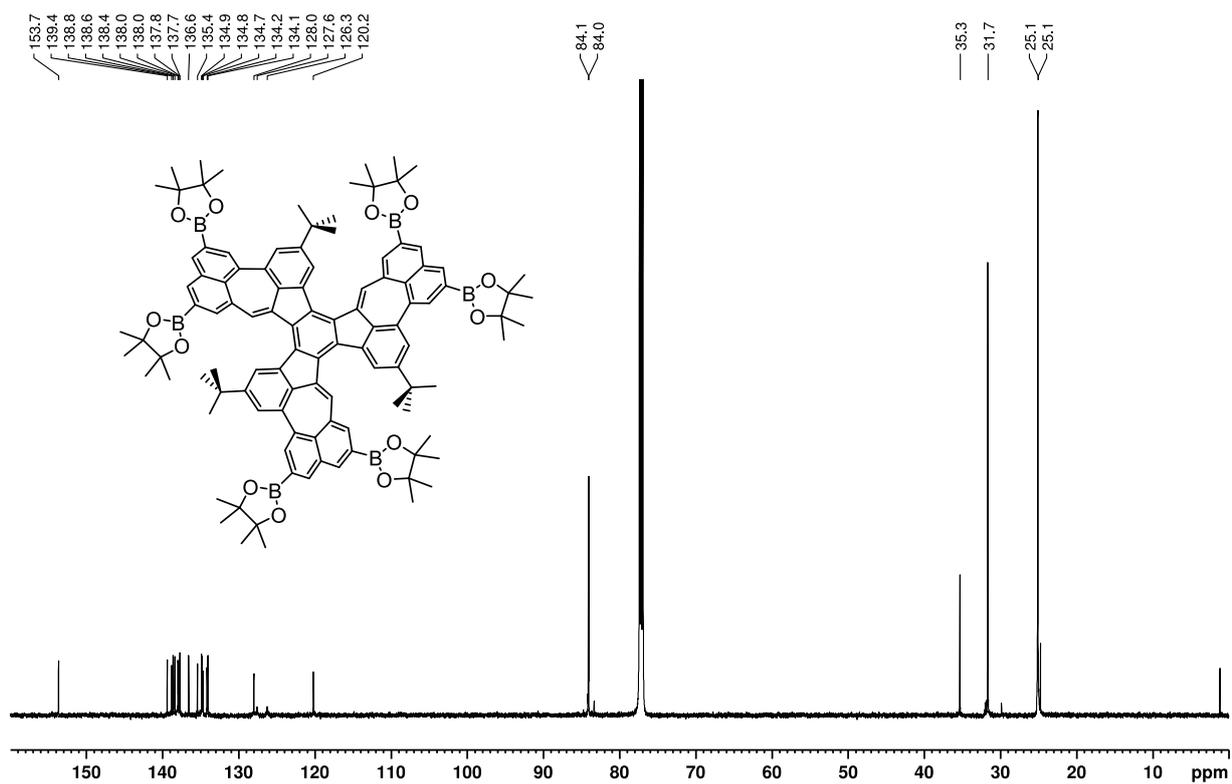


Abbildung C.89: ^{13}C -NMR-Spektrum von **129** (150 MHz, CDCl_3).

D IR-Spektren

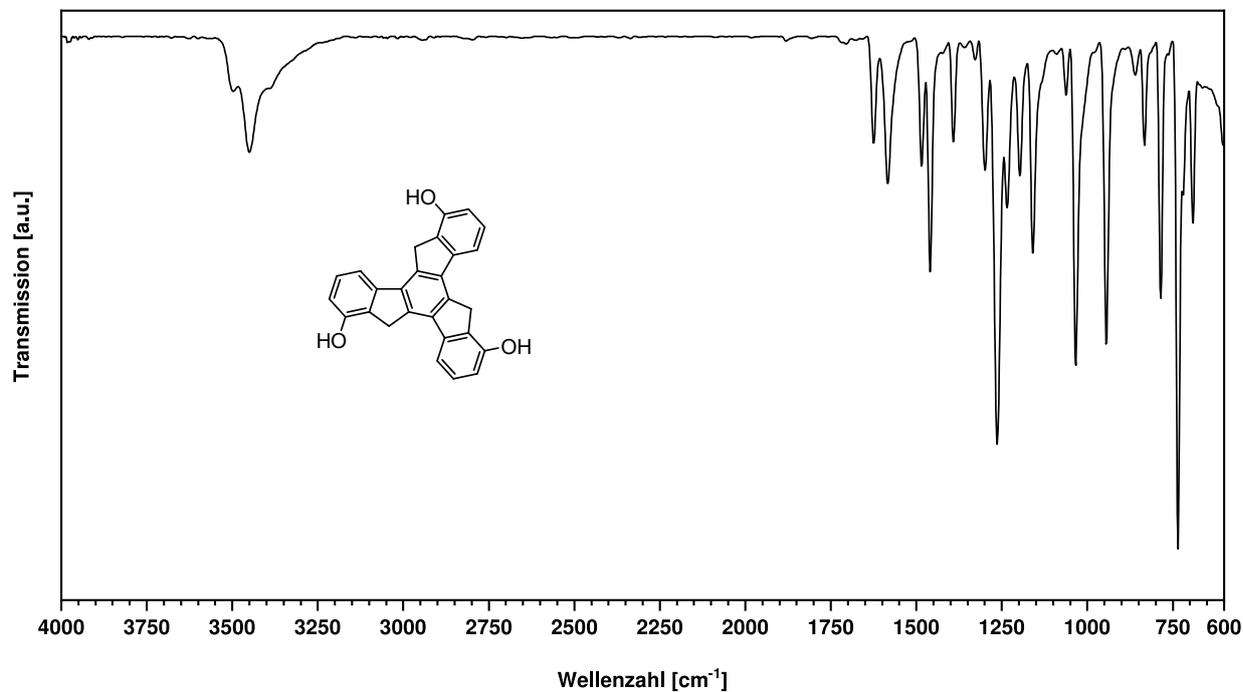


Abbildung D.1: FT-IR Spektrum von **65** (ATR, ZnSe).

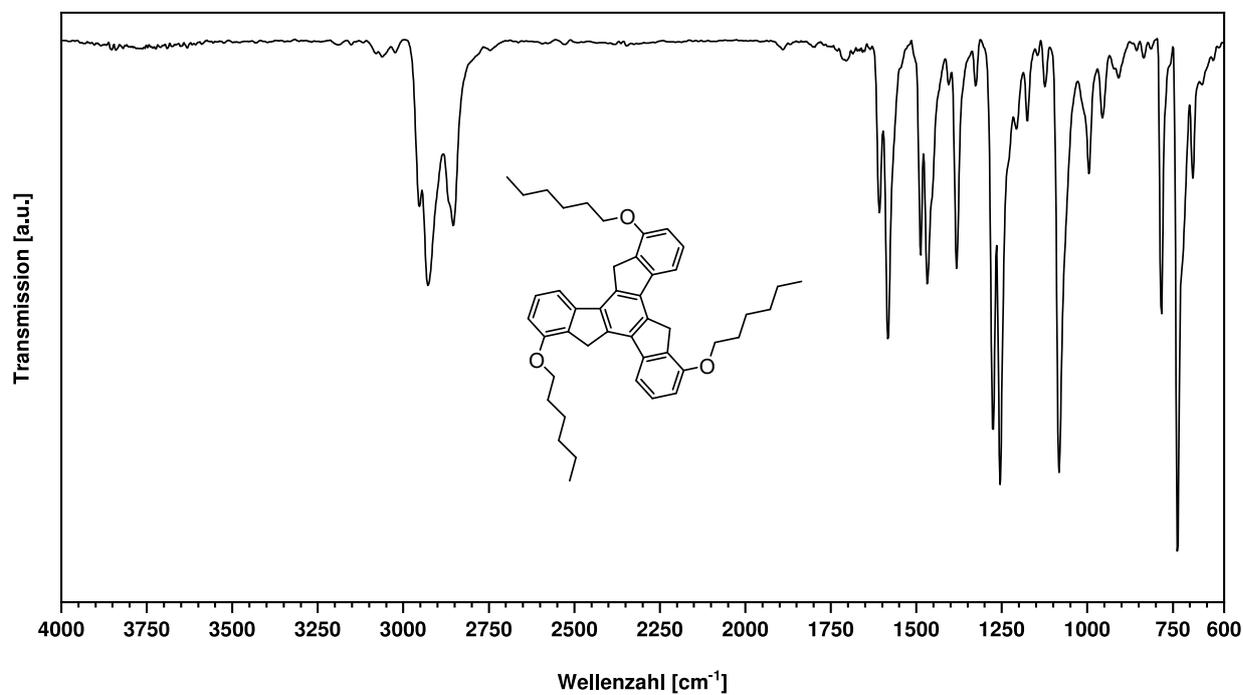


Abbildung D.2: FT-IR Spektrum von **59** (ATR, ZnSe).

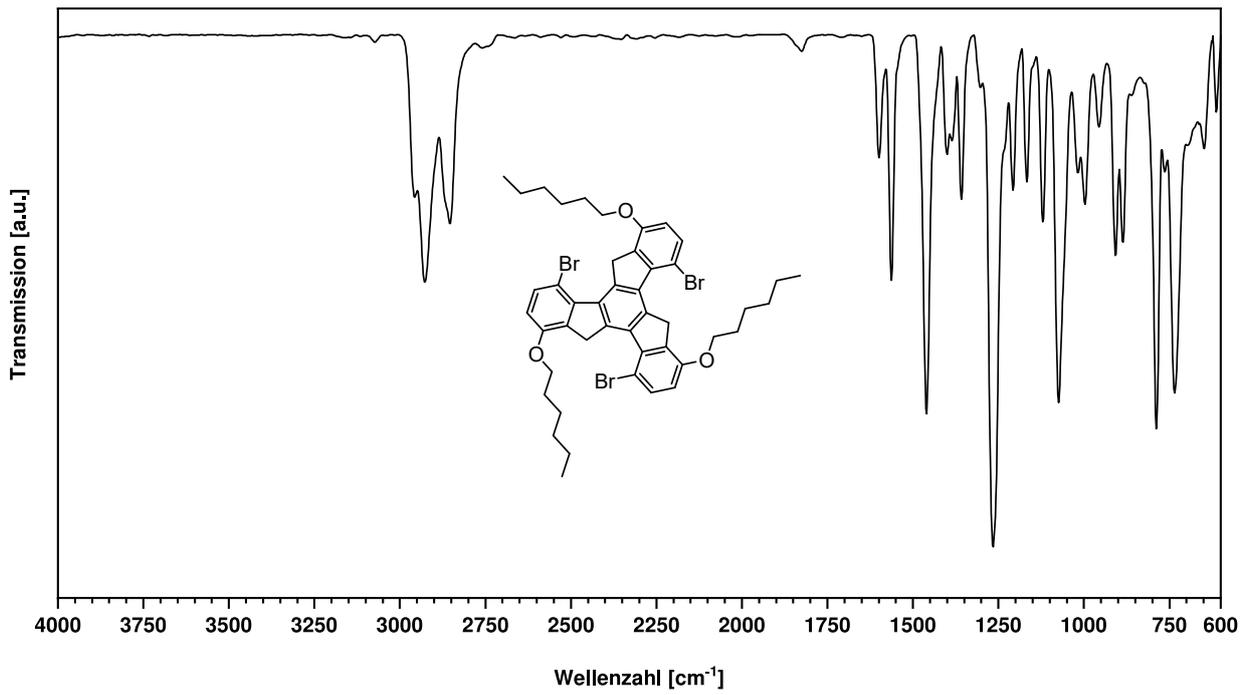


Abbildung D.3: FT-IR Spektrum von **61** (ATR, ZnSe).

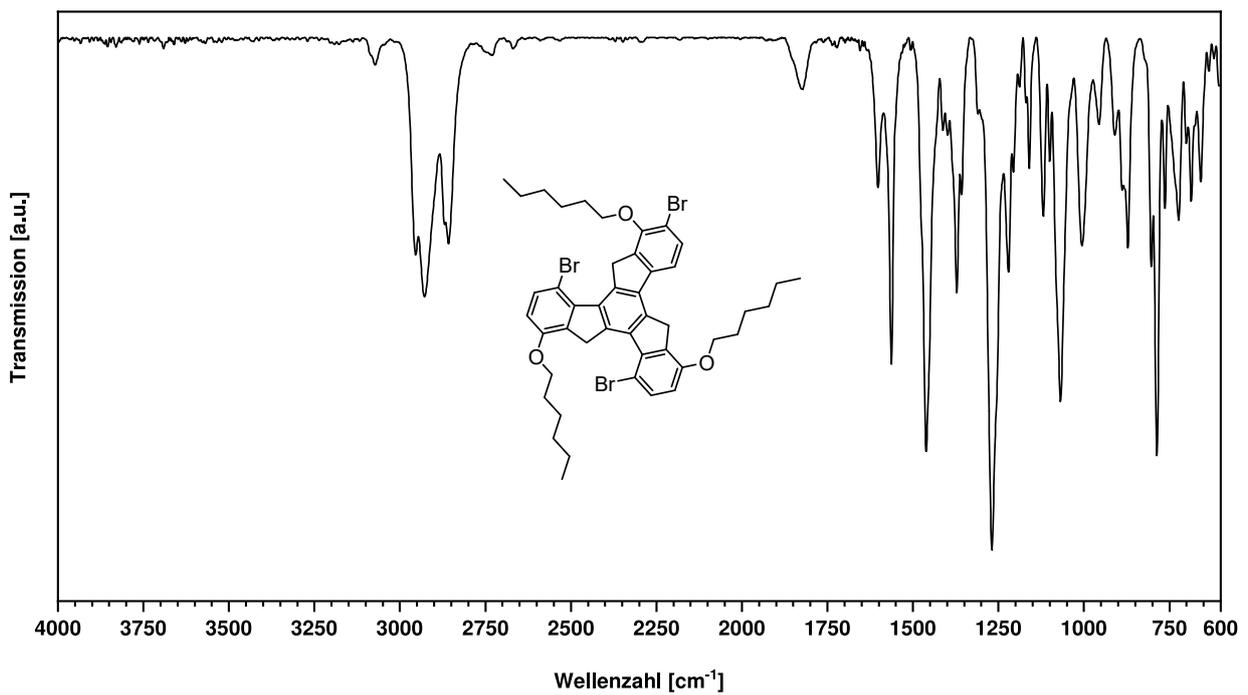


Abbildung D.4: FT-IR Spektrum von **66** (ATR, ZnSe).

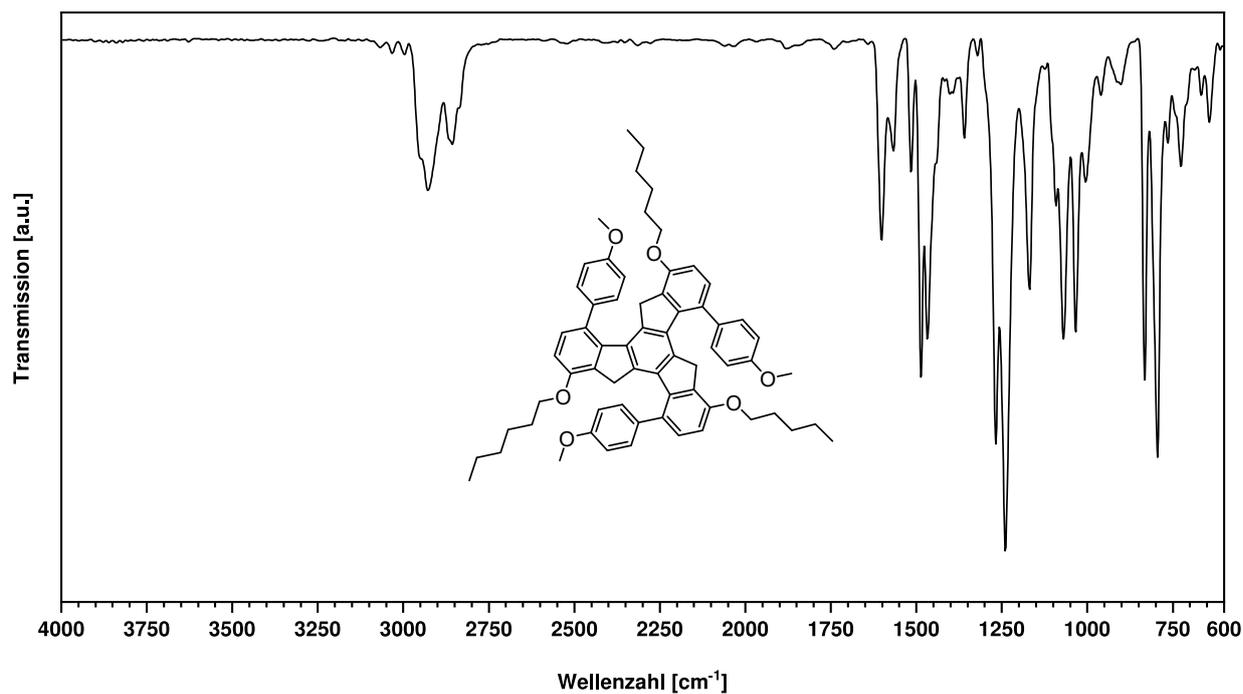


Abbildung D.5: FT-IR Spektrum von **70** (ATR, ZnSe).

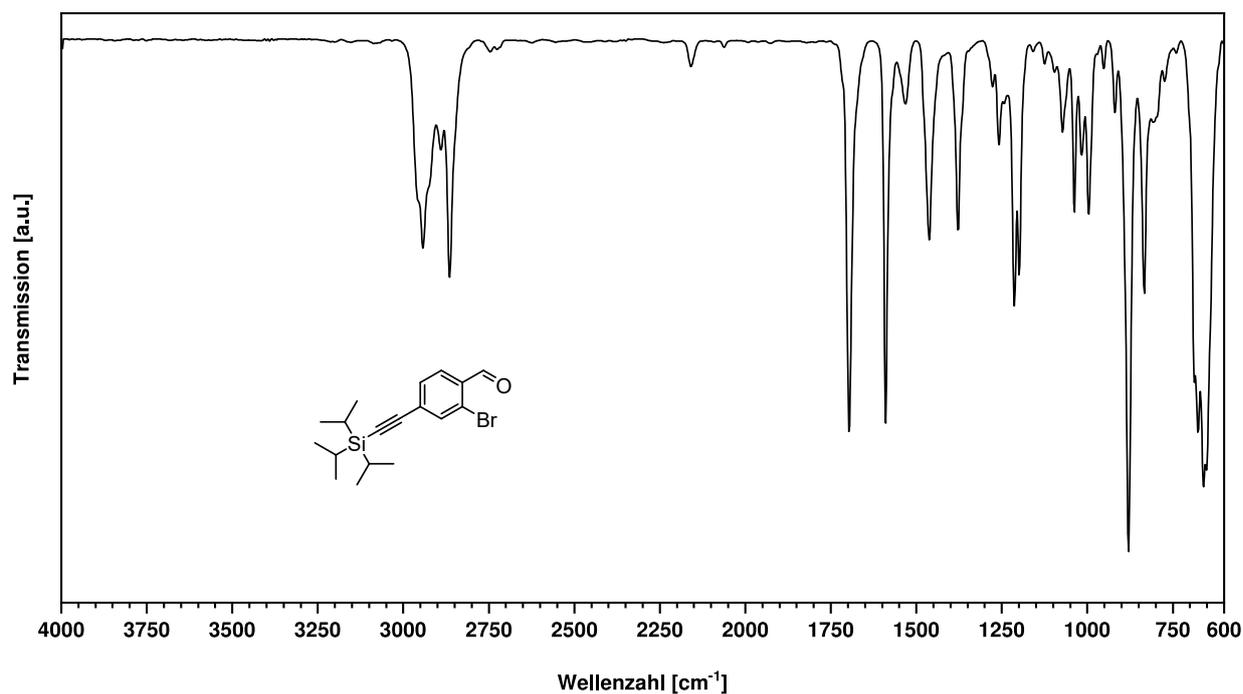


Abbildung D.6: FT-IR Spektrum von **83** (ATR, ZnSe).

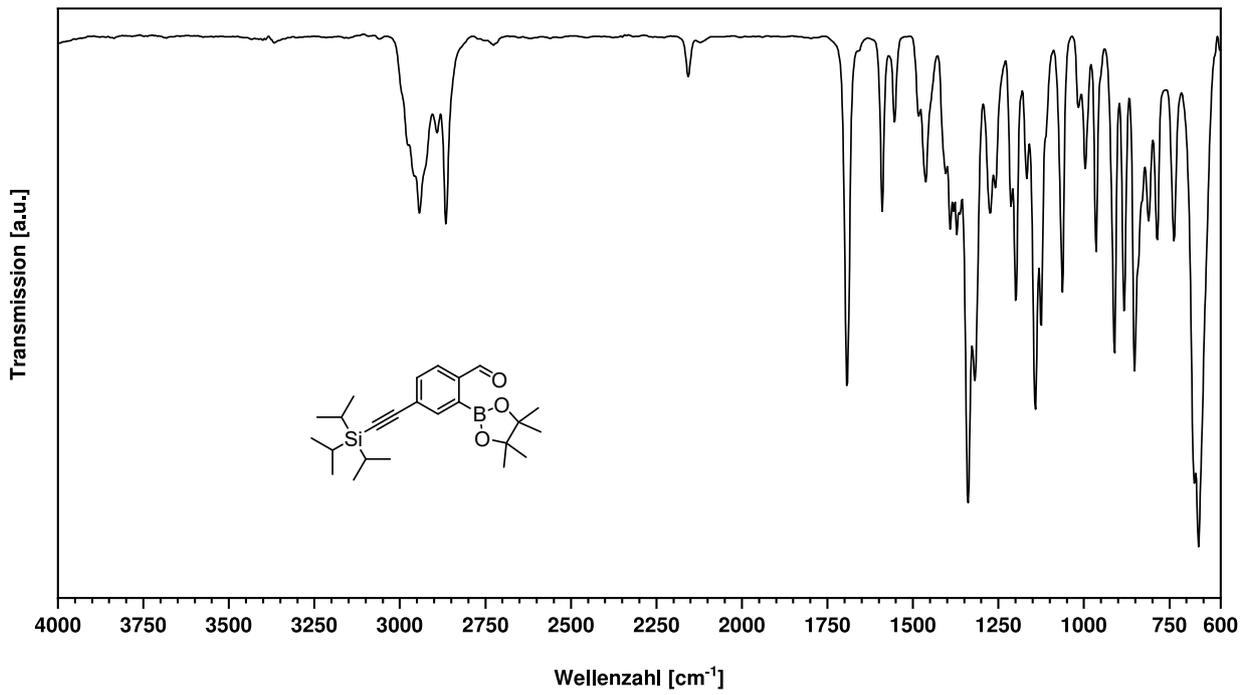


Abbildung D.7: FT-IR Spektrum von **75** (ATR, ZnSe).

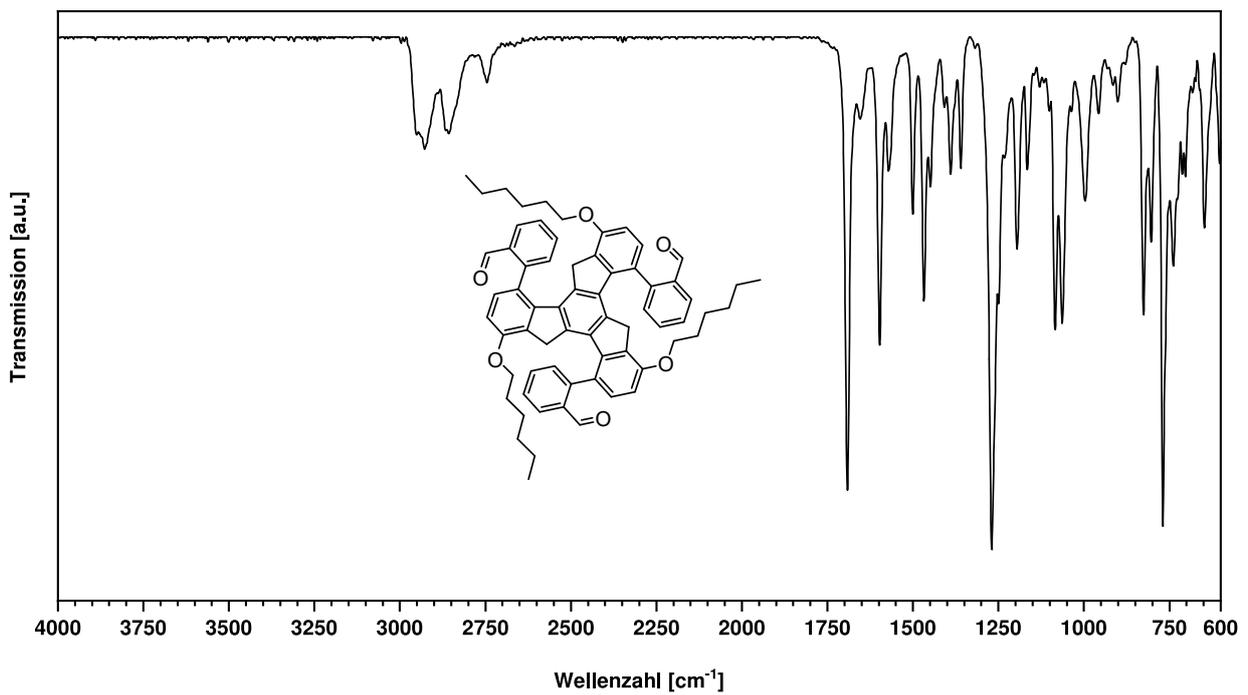


Abbildung D.8: FT-IR Spektrum von **72** (ATR, ZnSe).

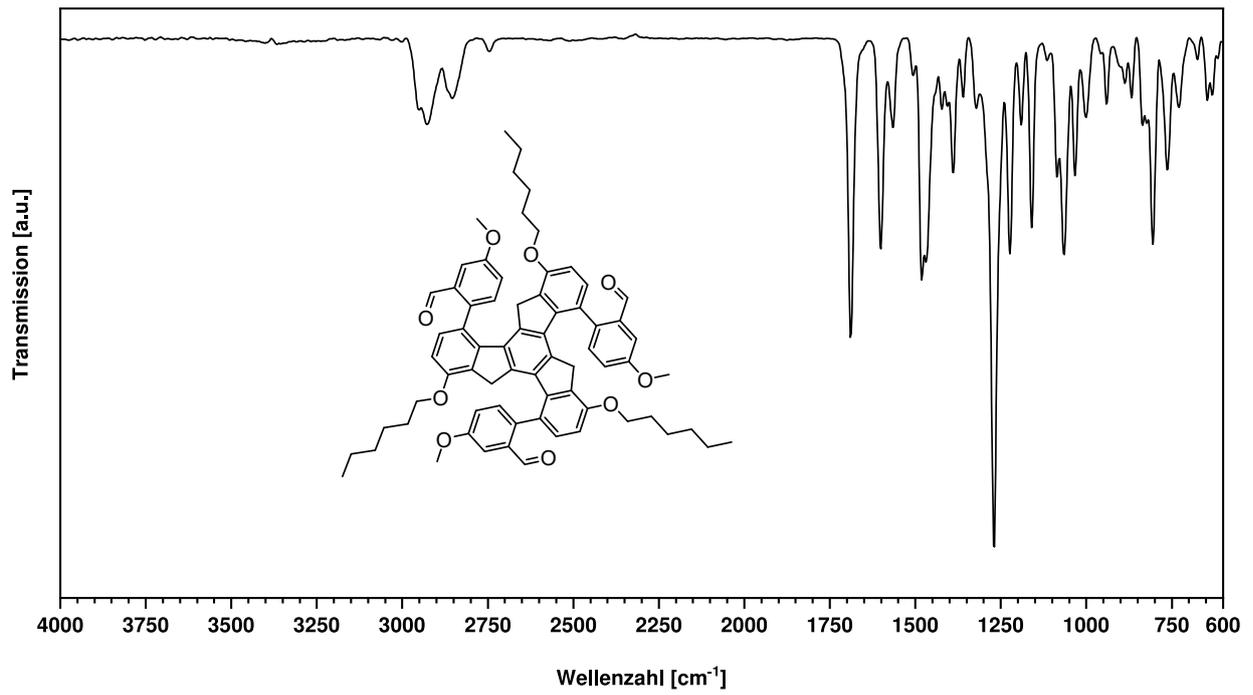


Abbildung D.9: FT-IR Spektrum von **77** (ATR, ZnSe).

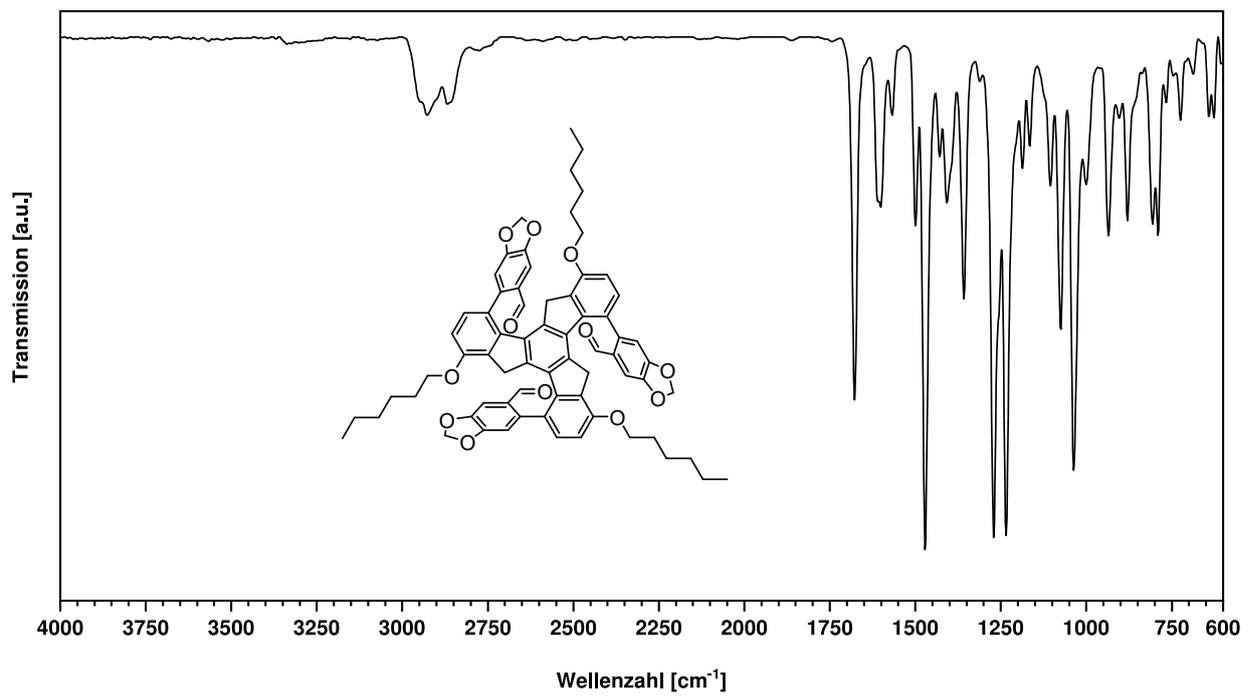


Abbildung D.10: FT-IR Spektrum von **78** (ATR, ZnSe).

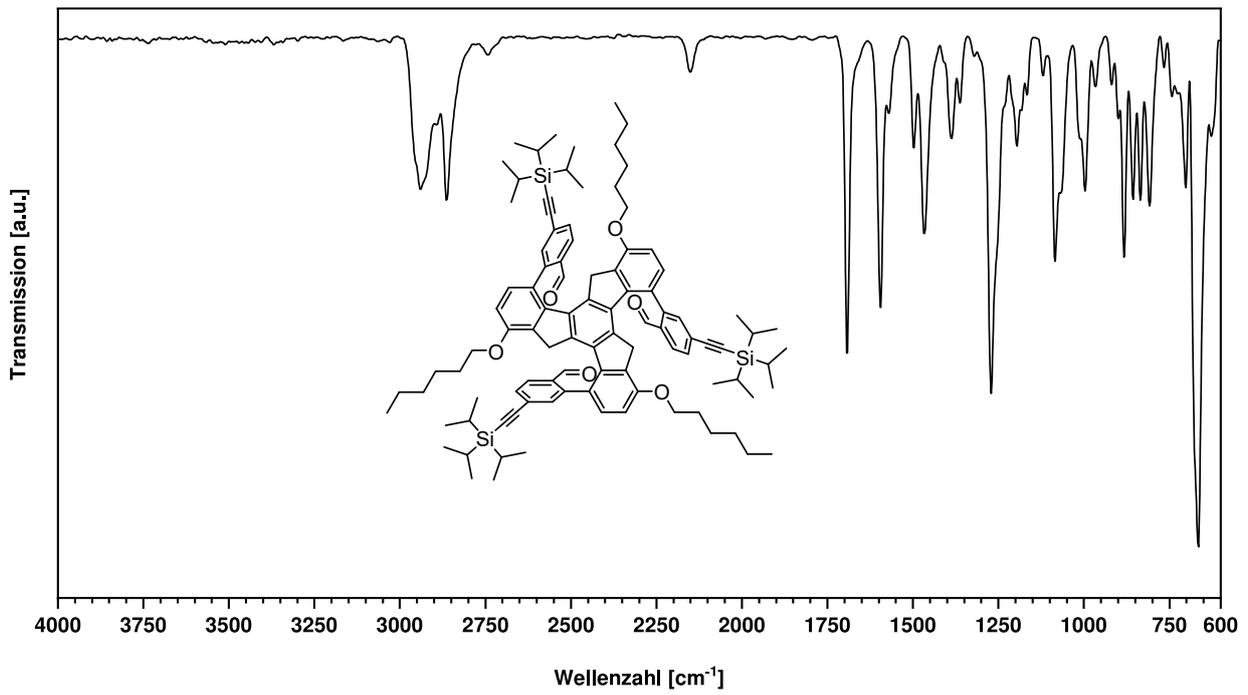


Abbildung D.11: FT-IR Spektrum von **79** (ATR, ZnSe).

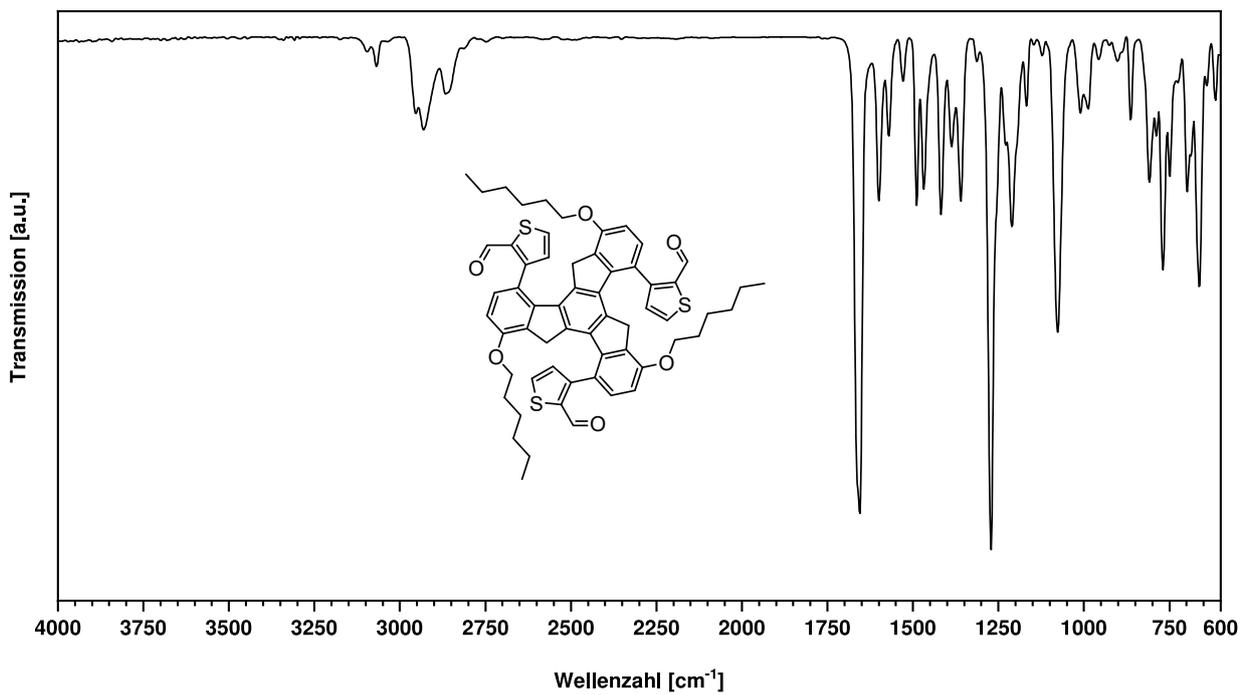


Abbildung D.12: FT-IR Spektrum von **80** (ATR, ZnSe).

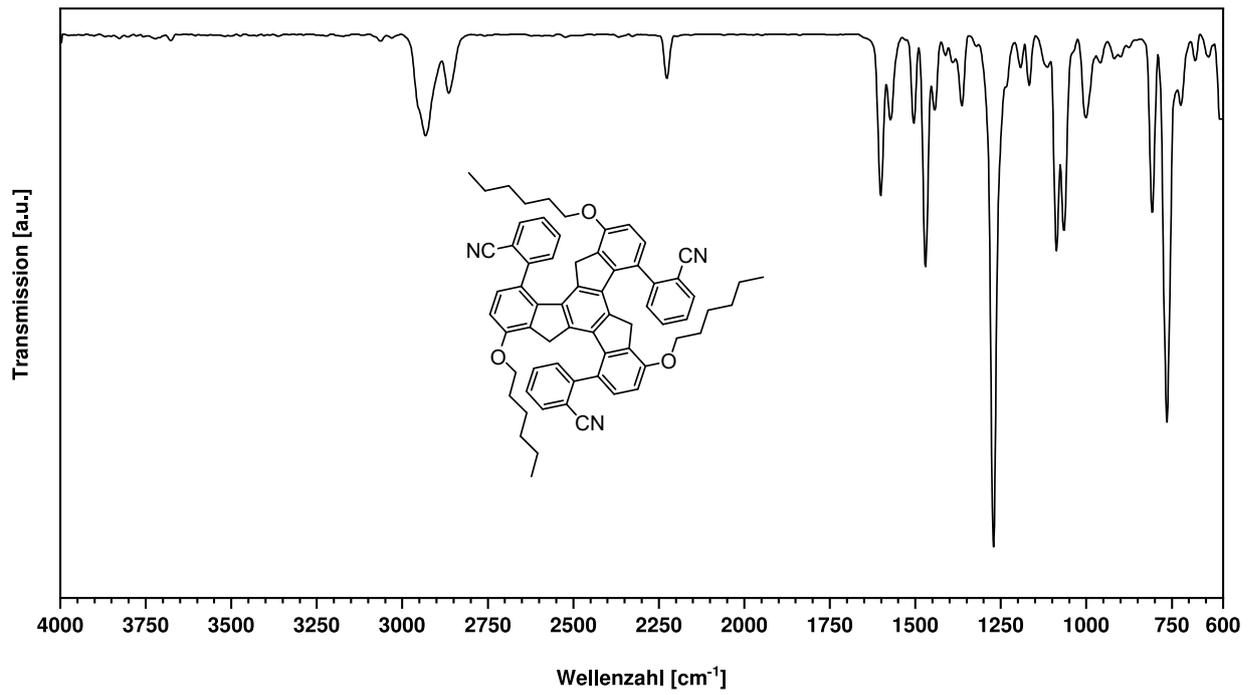


Abbildung D.13: FT-IR Spektrum von **89** (ATR, ZnSe).

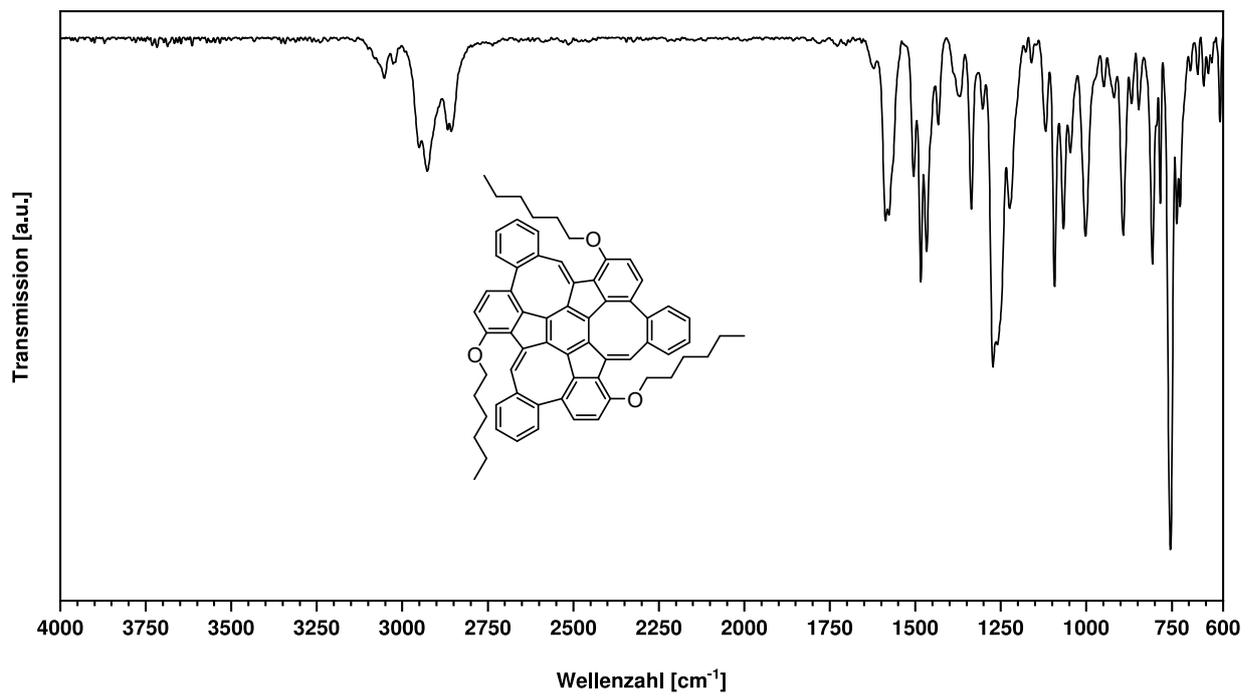


Abbildung D.14: FT-IR Spektrum des **CH-MS** (ATR, ZnSe).

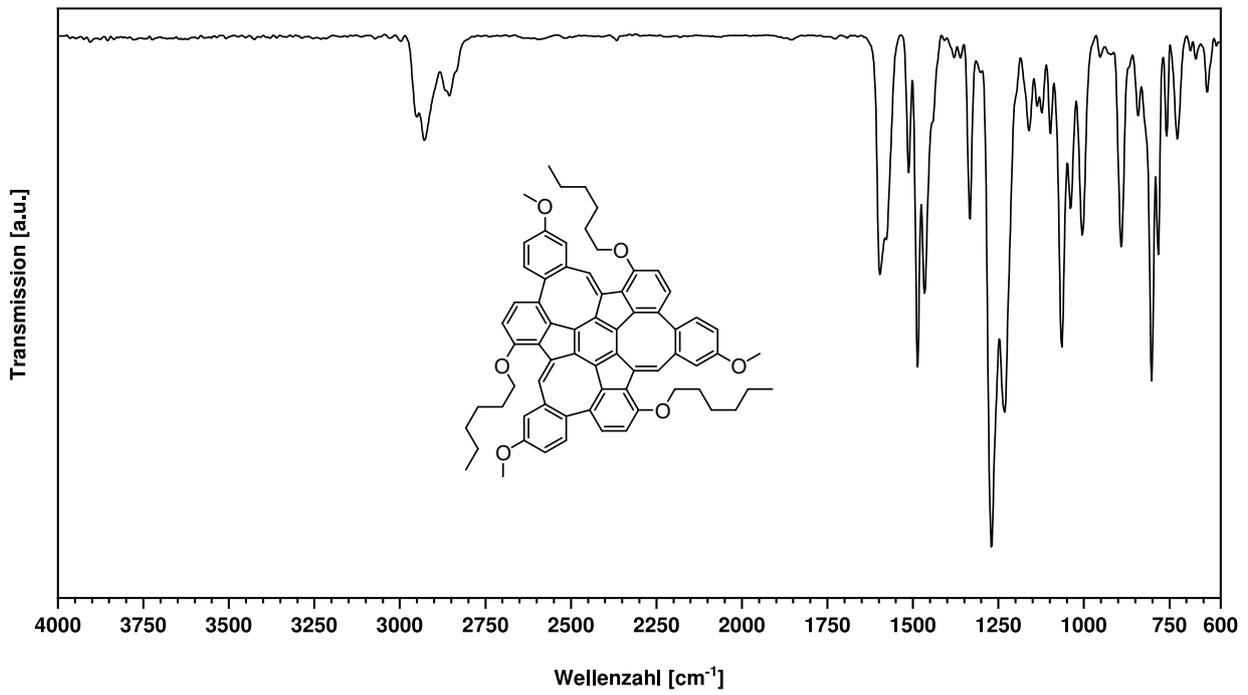


Abbildung D.15: FT-IR Spektrum des OMe-CH-MS (ATR, ZnSe).

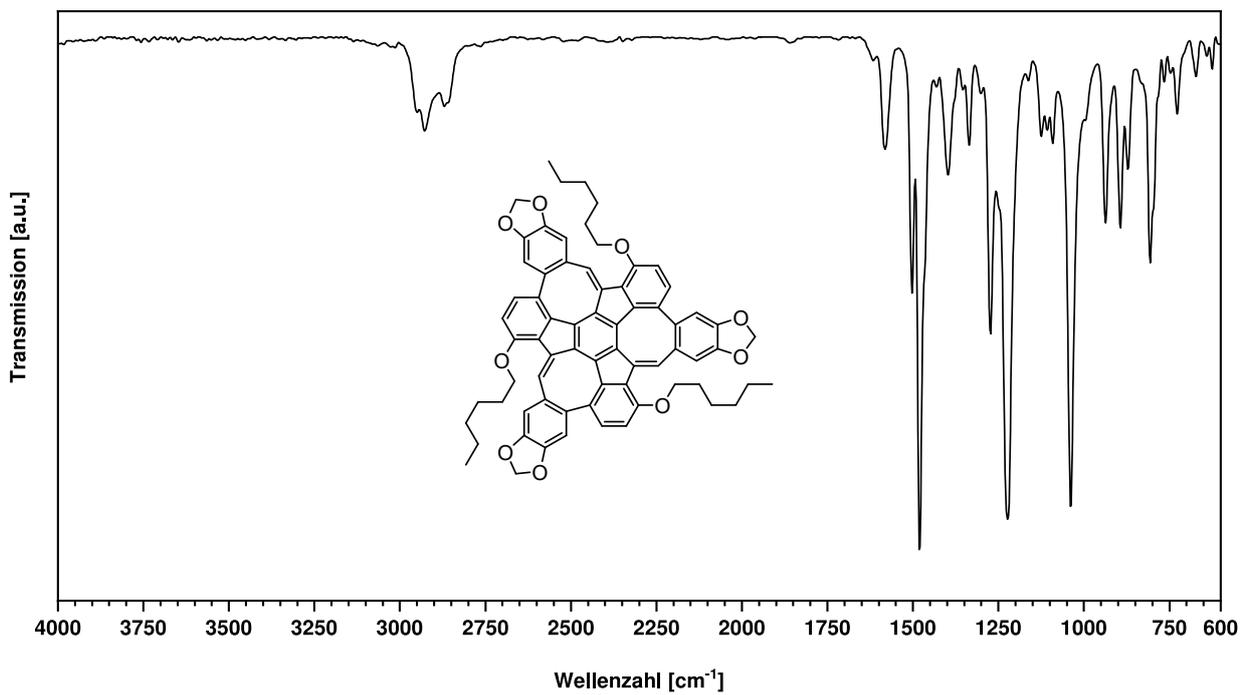


Abbildung D.16: FT-IR Spektrum des Dioxol-CH-MS (ATR, ZnSe).

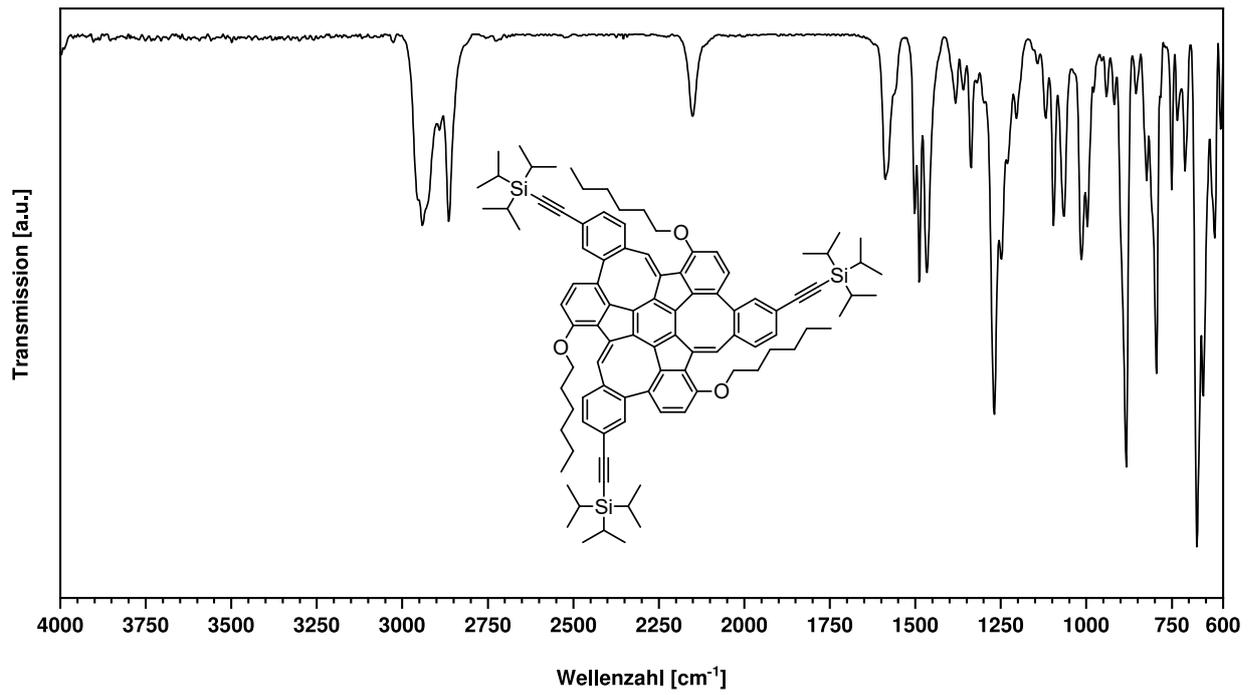


Abbildung D.17: FT-IR Spektrum des **TIPS-CH-MS** (ATR, ZnSe).

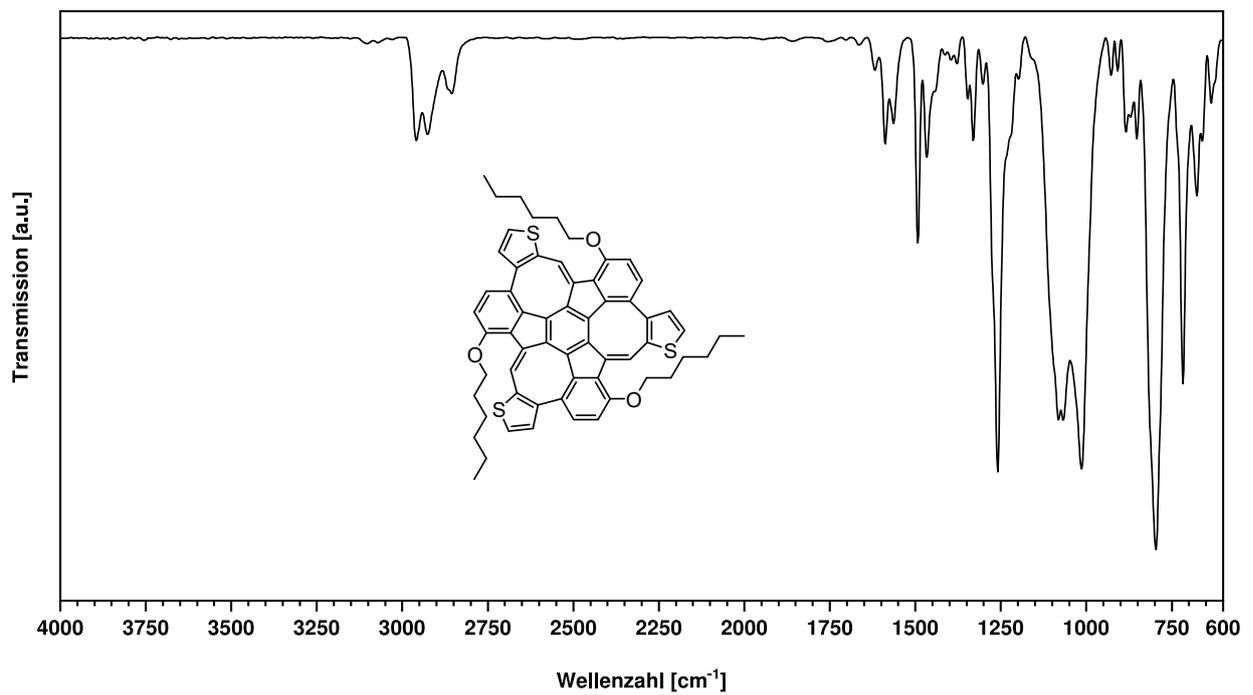


Abbildung D.18: FT-IR Spektrum des **Thiophen-MS** (ATR, ZnSe).

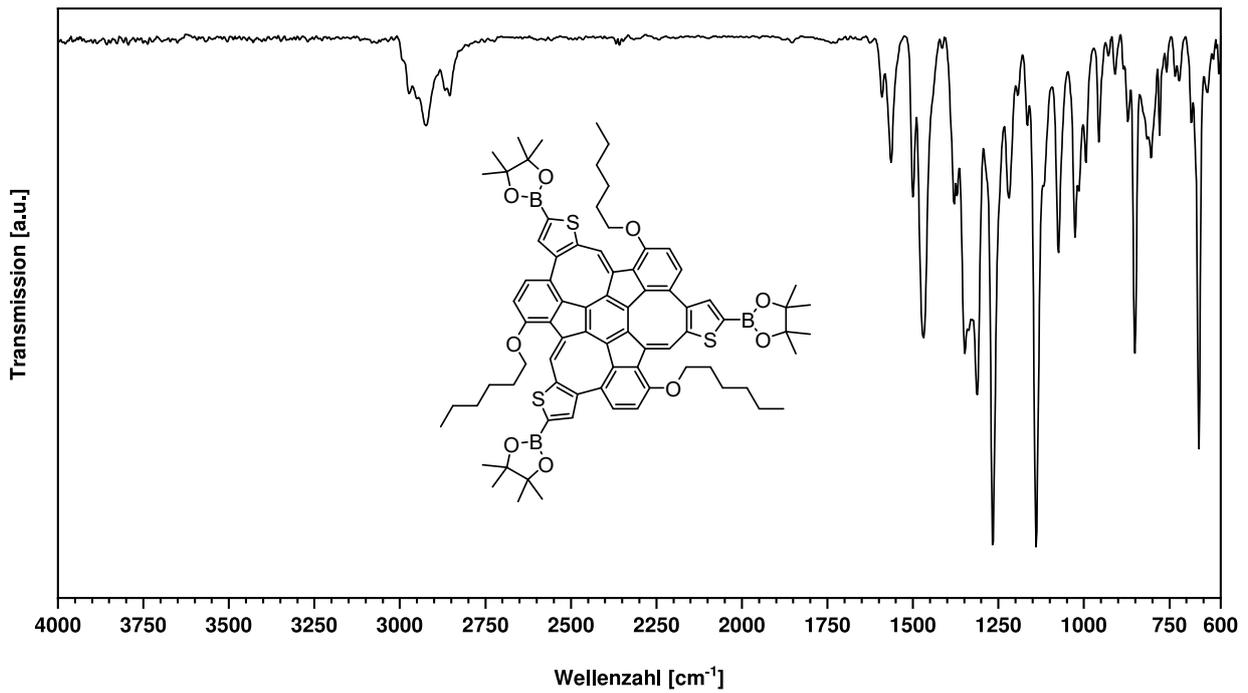


Abbildung D.19: FT-IR Spektrum des **BPin-Thio-MS** (ATR, ZnSe).

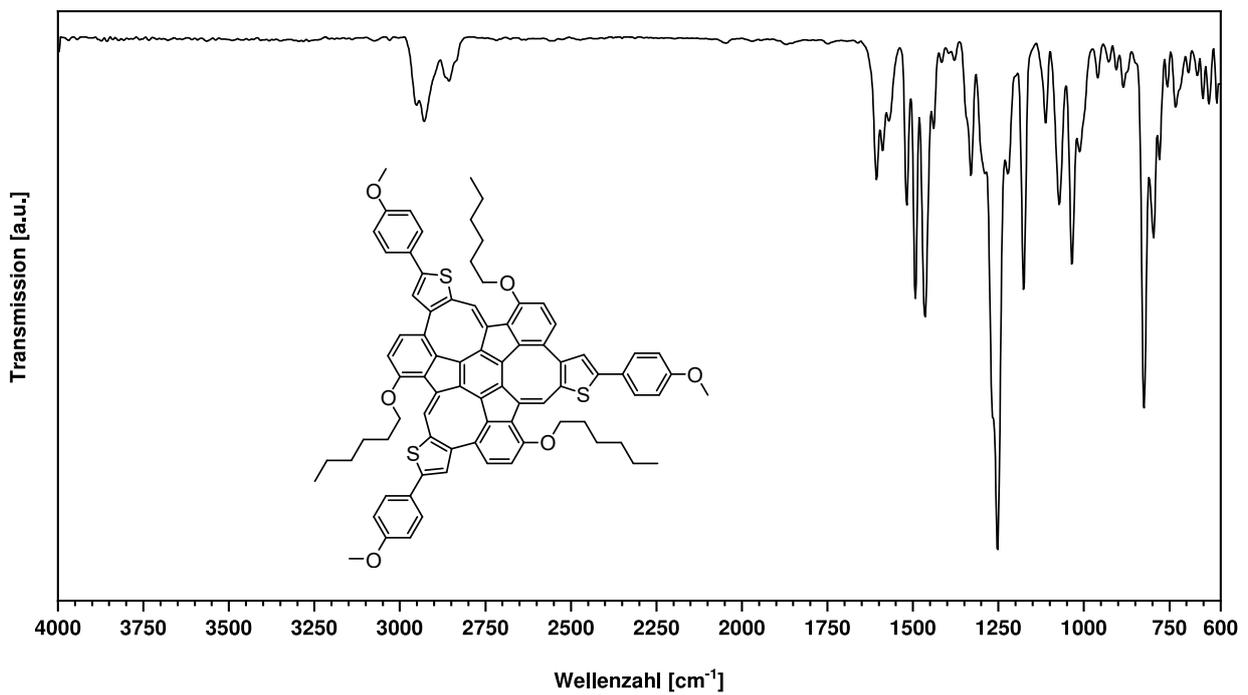


Abbildung D.20: FT-IR Spektrum des **OMe-Thio-MS** (ATR, ZnSe).

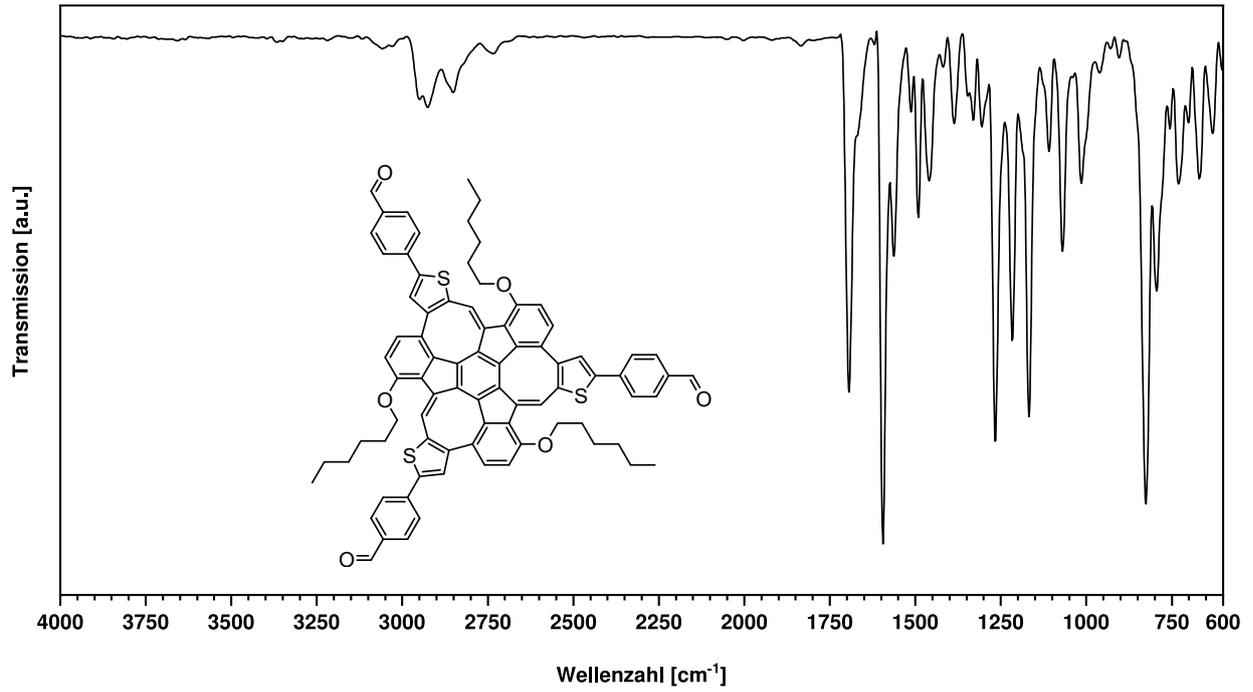


Abbildung D.21: FT-IR Spektrum des **CHO-Thio-MS** (ATR, ZnSe).

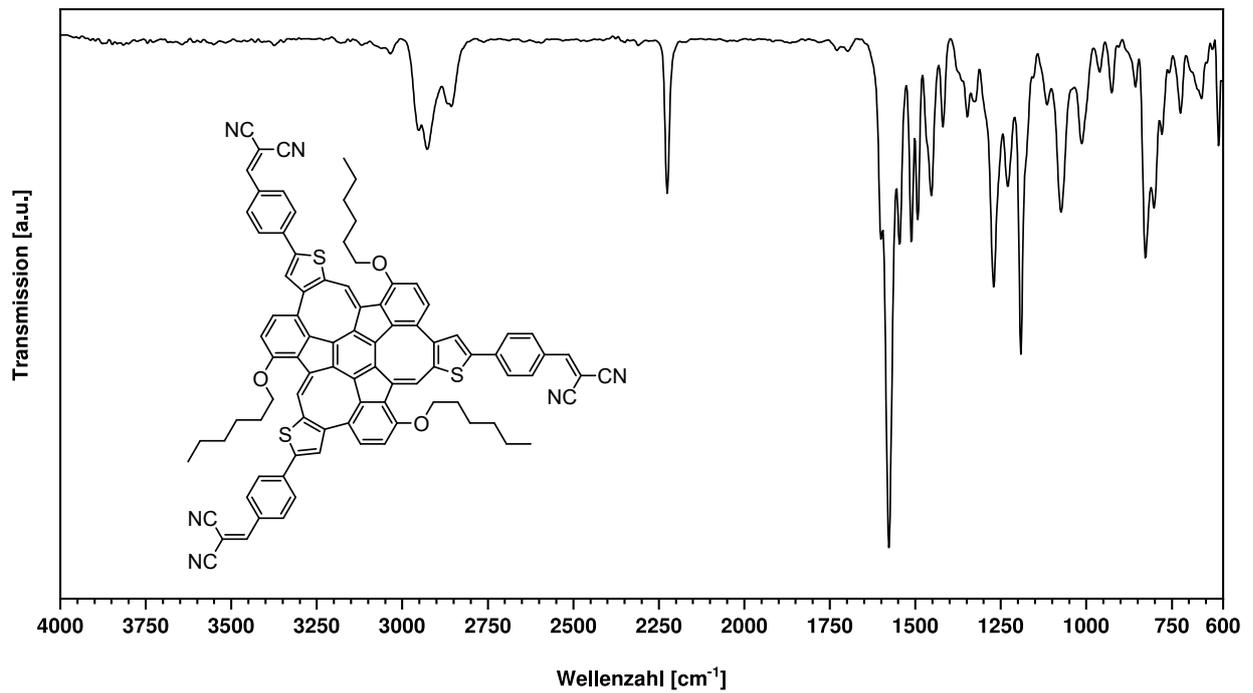


Abbildung D.22: FT-IR Spektrum des **DCV-Thio-MS** (ATR, ZnSe).

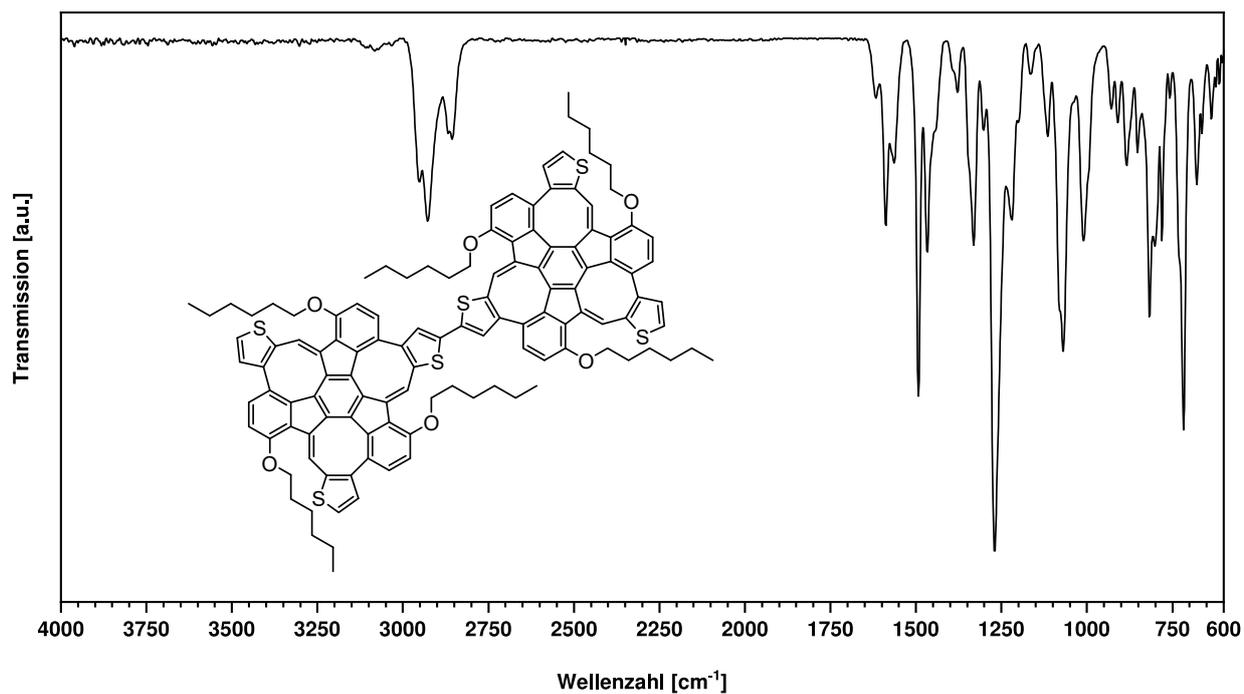


Abbildung D.23: FT-IR Spektrum des Bis(Thio-MS) (ATR, ZnSe).

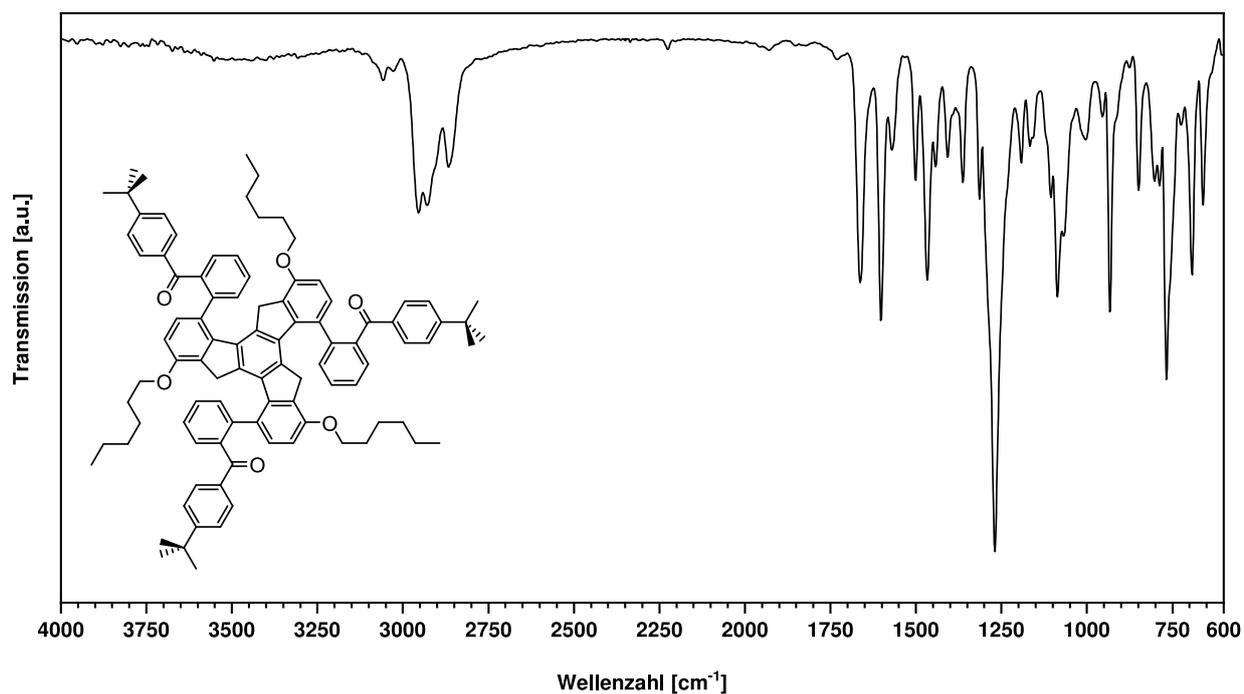


Abbildung D.24: FT-IR Spektrum von 90 (ATR, ZnSe).

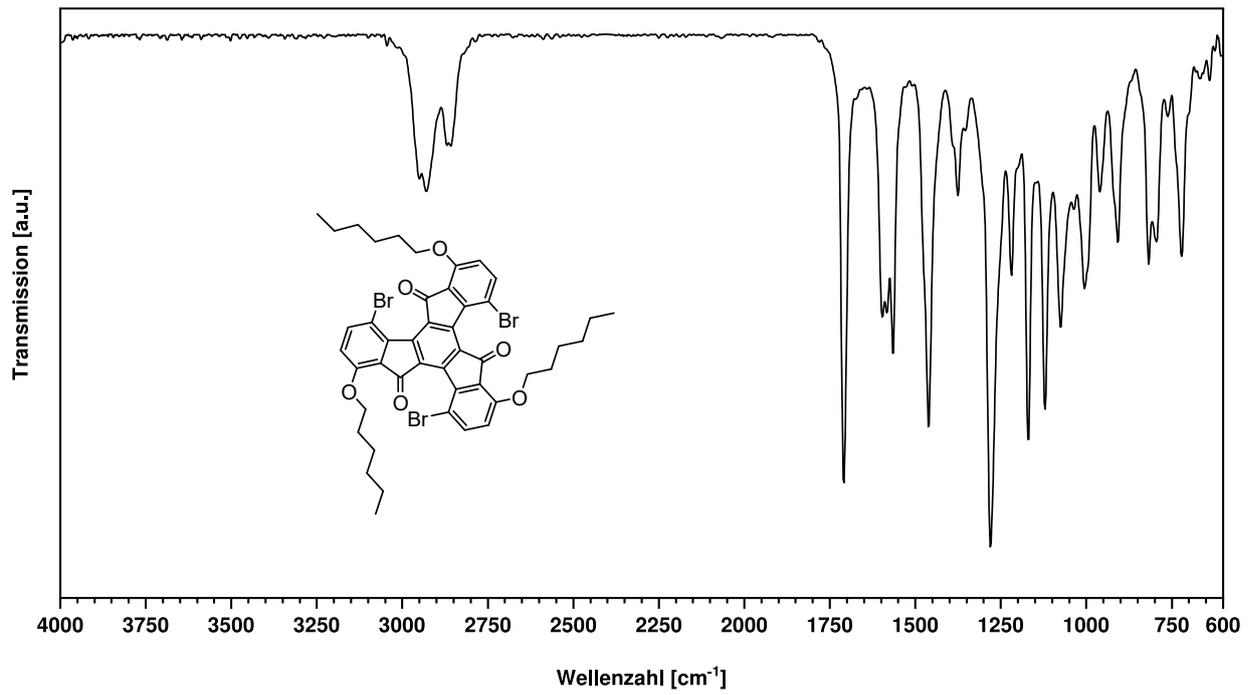


Abbildung D.25: FT-IR Spektrum von **102** (ATR, ZnSe).

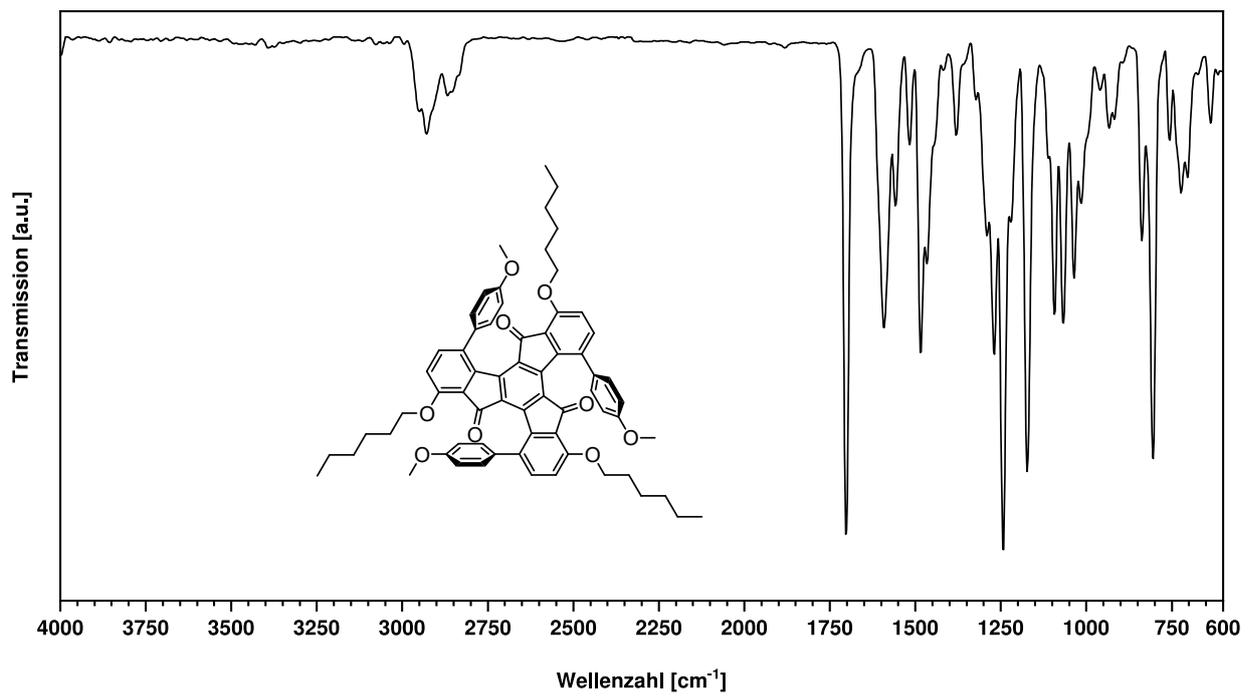


Abbildung D.26: FT-IR Spektrum von **103** (ATR, ZnSe).

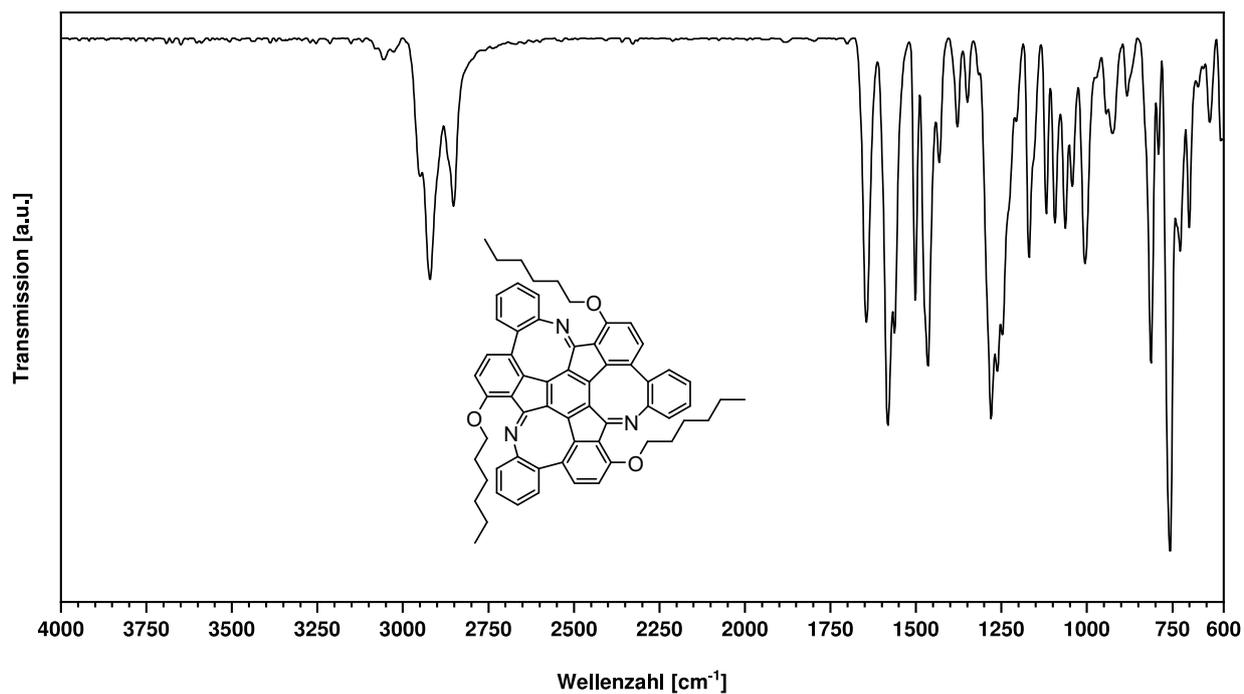


Abbildung D.27: FT-IR Spektrum des **Aza-MS** (ATR, ZnSe).

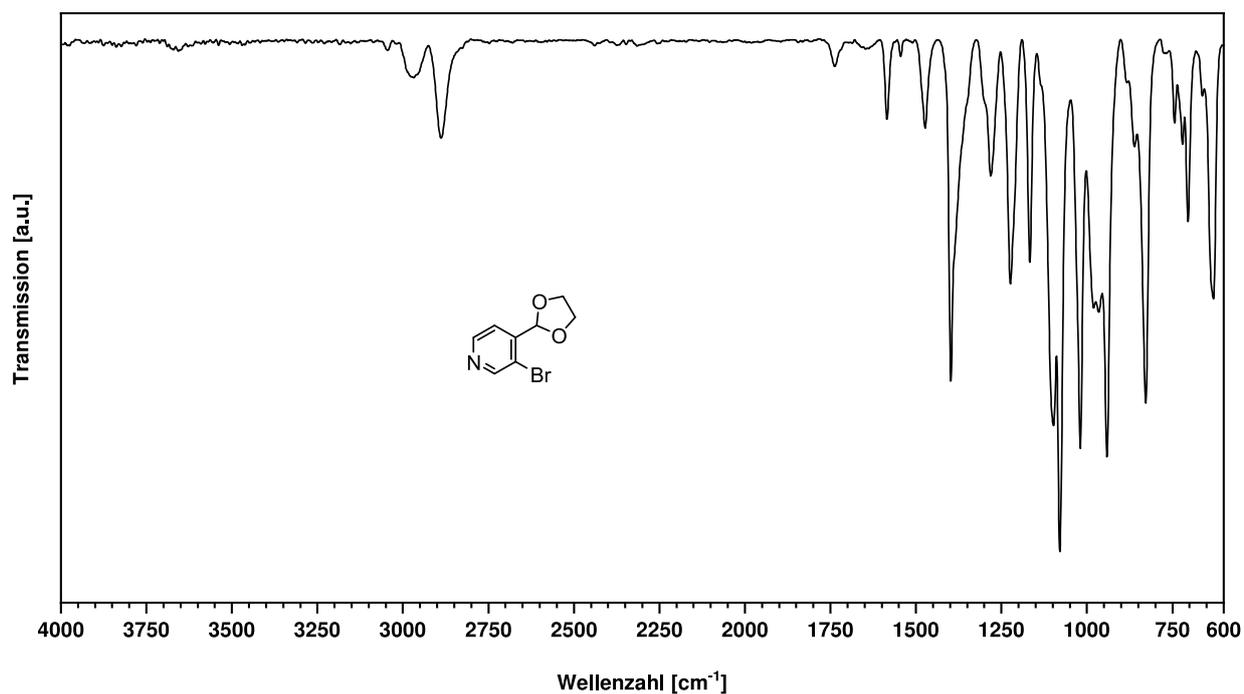


Abbildung D.28: FT-IR Spektrum von **127** (ATR, ZnSe).

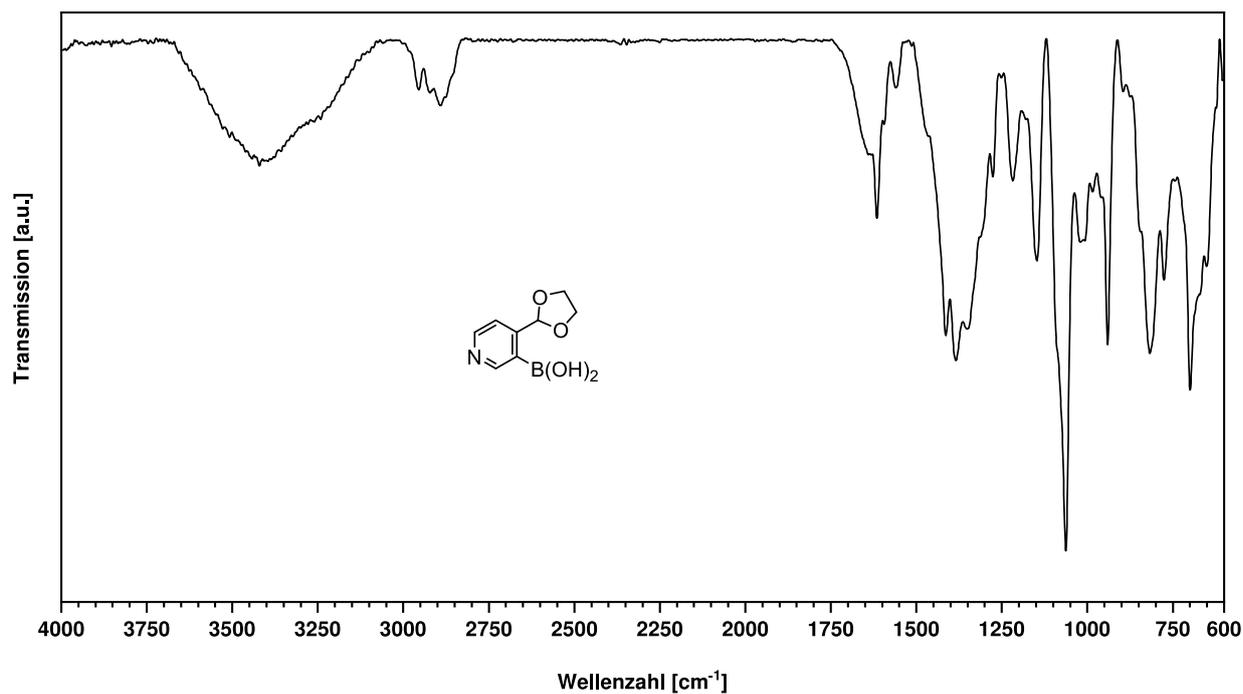


Abbildung D.29: FT-IR Spektrum von **75** (ATR, ZnSe).

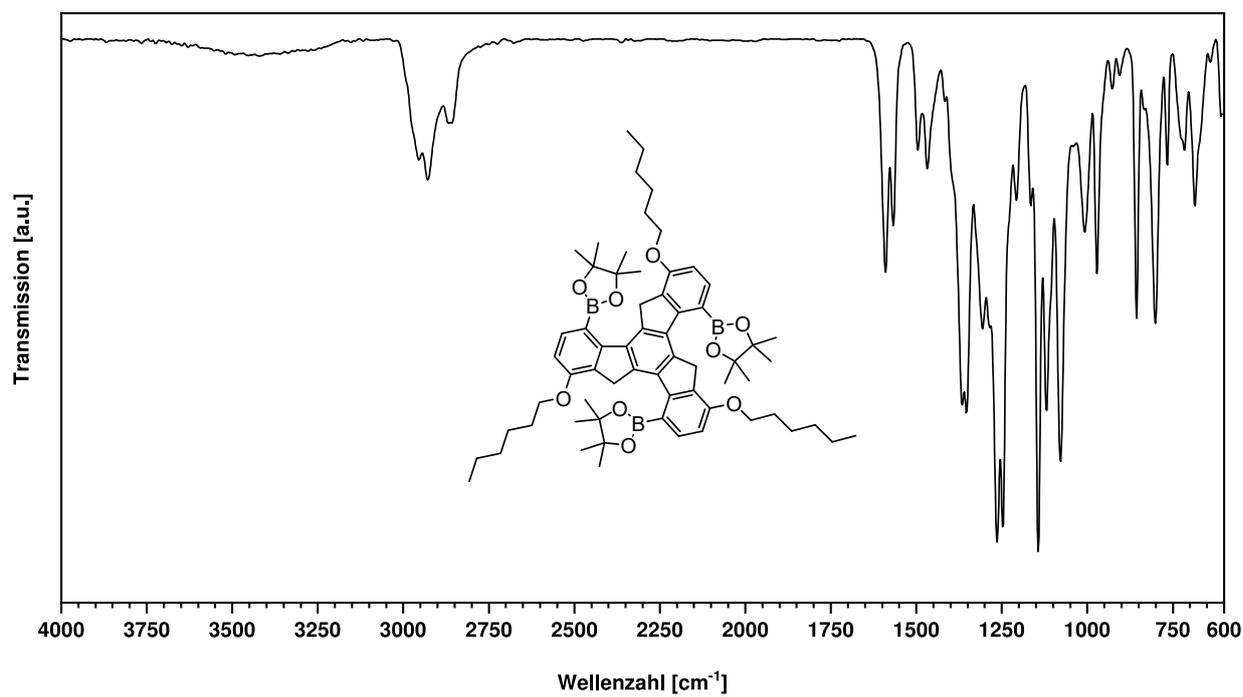


Abbildung D.30: FT-IR Spektrum von **110** (ATR, ZnSe).

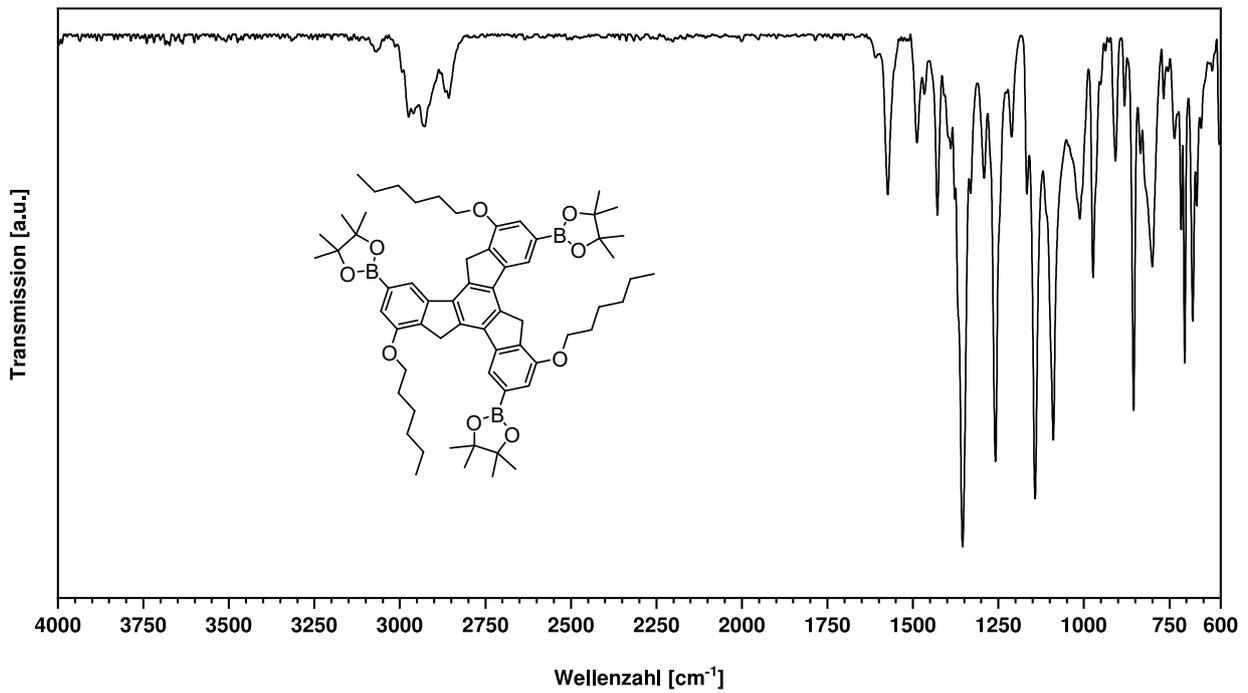


Abbildung D.31: FT-IR Spektrum von **115** (ATR, ZnSe).

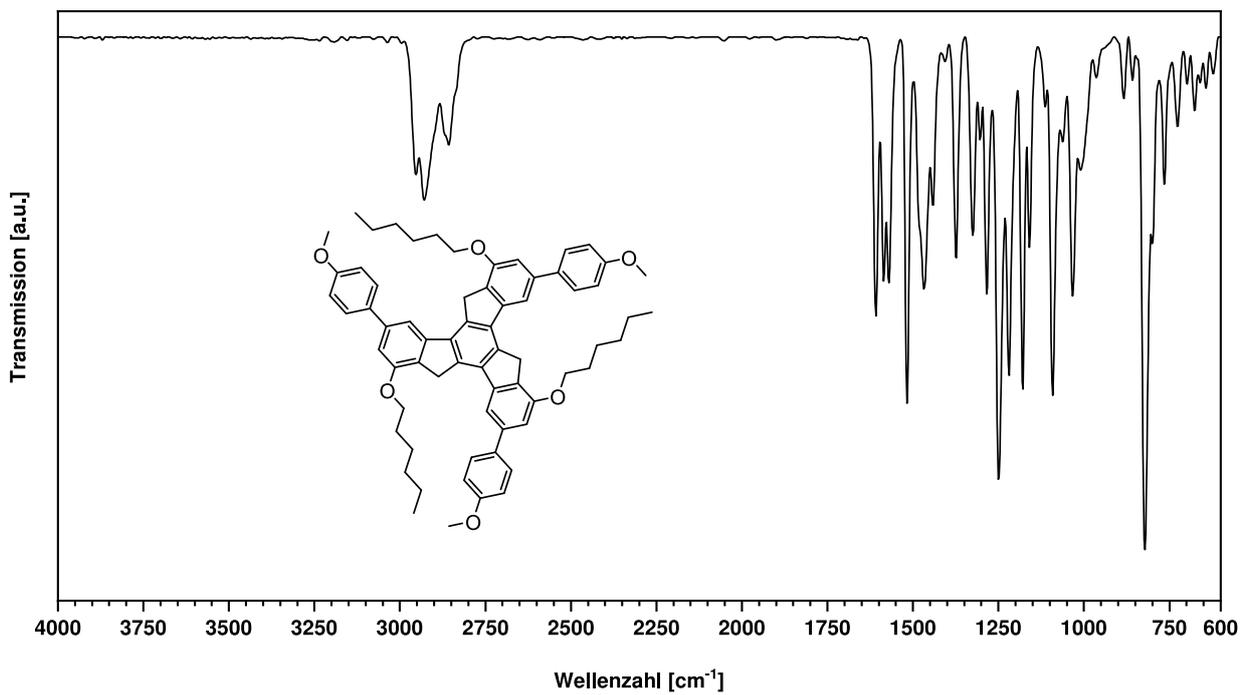


Abbildung D.32: FT-IR Spektrum von **116** (ATR, ZnSe).

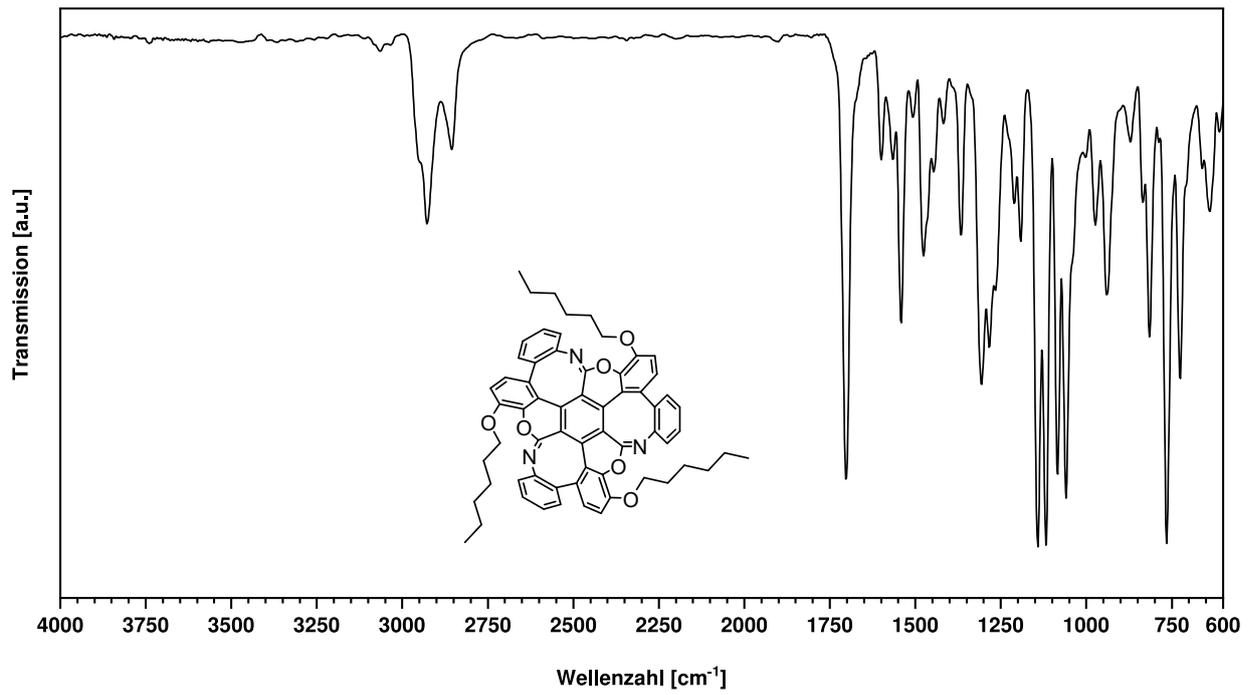


Abbildung D.33: FT-IR Spektrum des **Chromen-MS** (ATR, ZnSe).

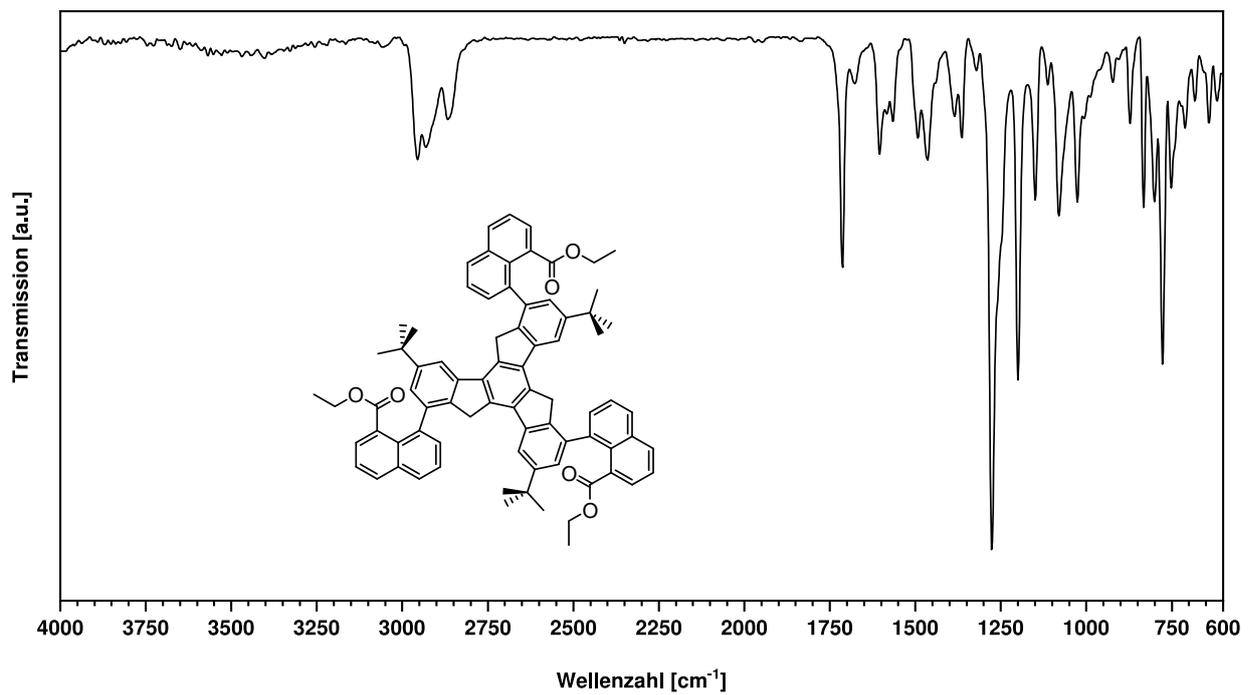


Abbildung D.34: FT-IR Spektrum von **127** (ATR, ZnSe).

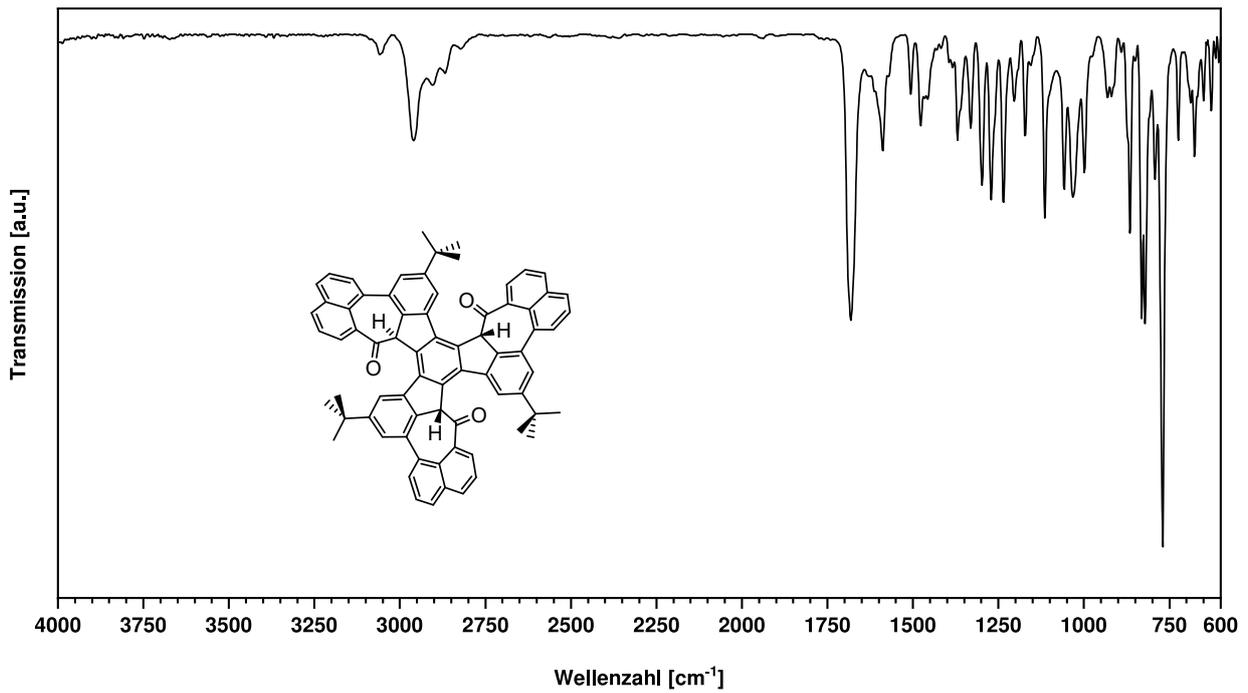


Abbildung D.35: FT-IR Spektrum von *anti*-(±)-128 (ATR, ZnSe).

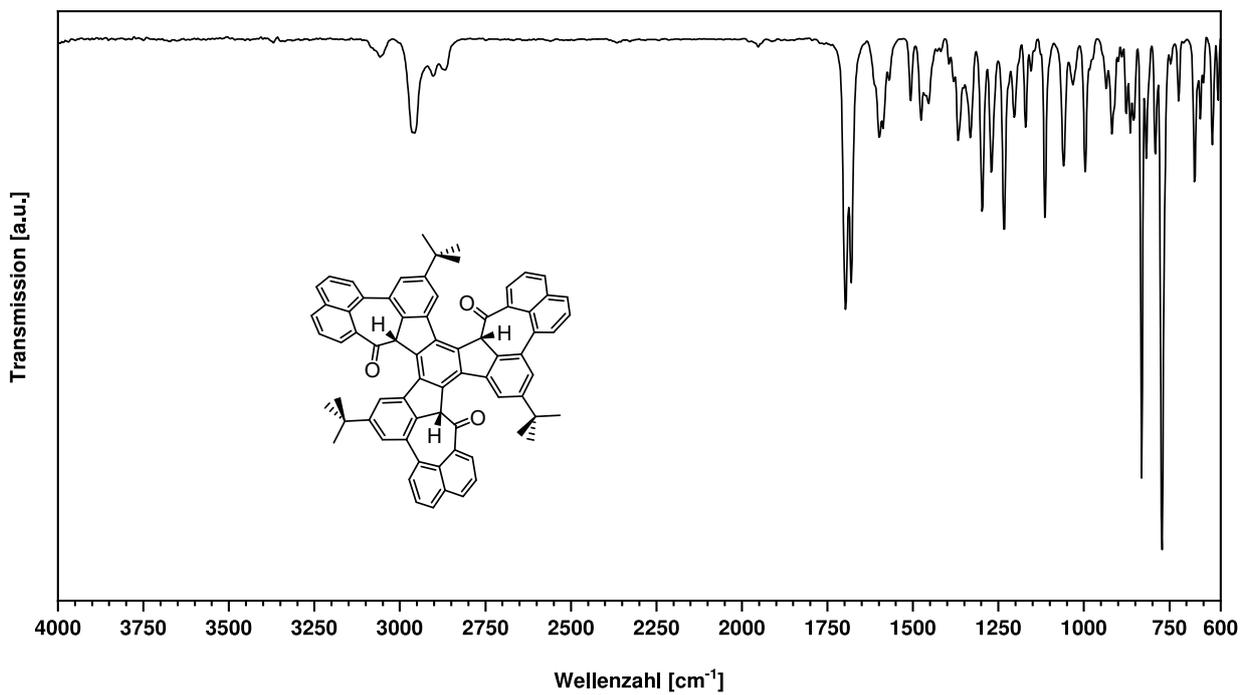


Abbildung D.36: FT-IR Spektrum von *syn*-(±)-128 (ATR, ZnSe).

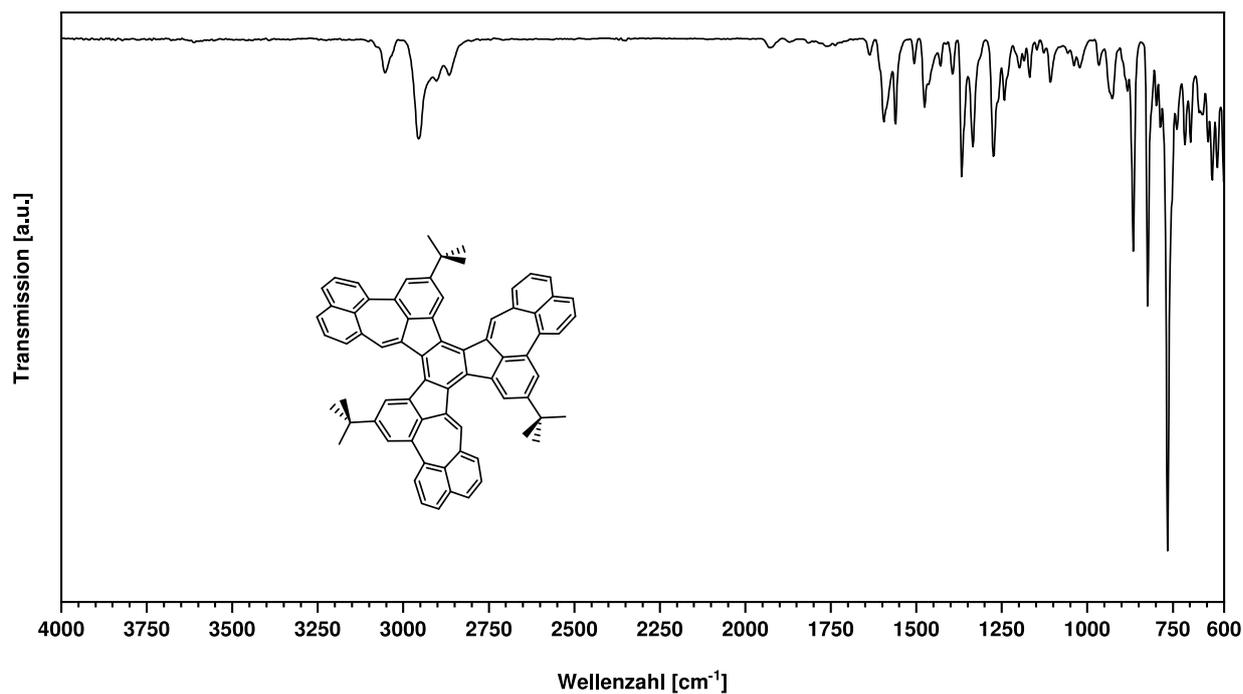


Abbildung D.37: FT-IR Spektrum von **125** (ATR, ZnSe).

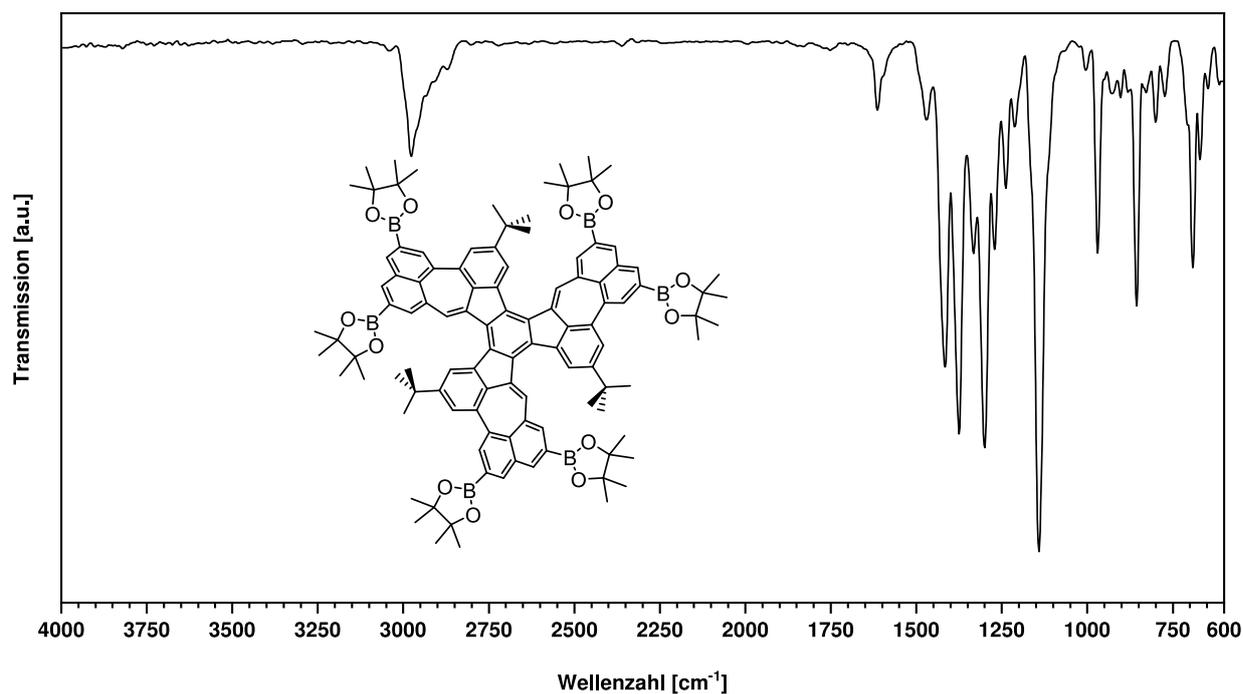


Abbildung D.38: FT-IR Spektrum von **129** (ATR, ZnSe).

E Massenspektren

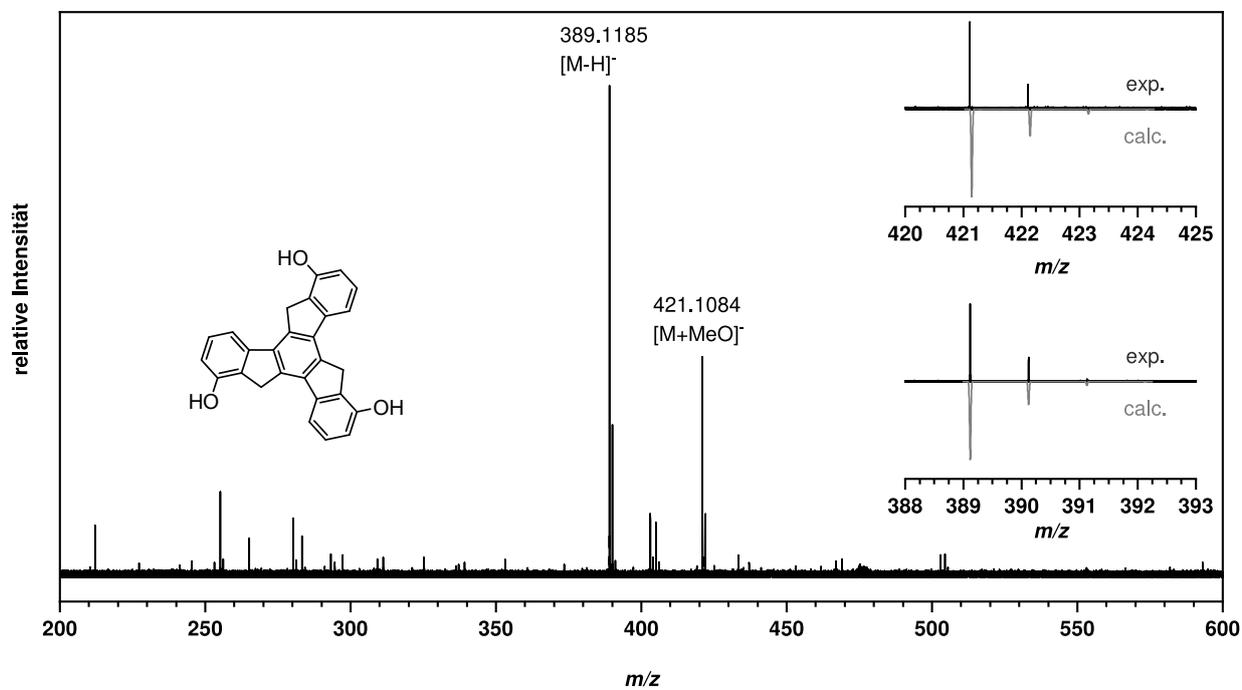


Abbildung E.1: HR-ESI⁻-Massenspektrum von 65.

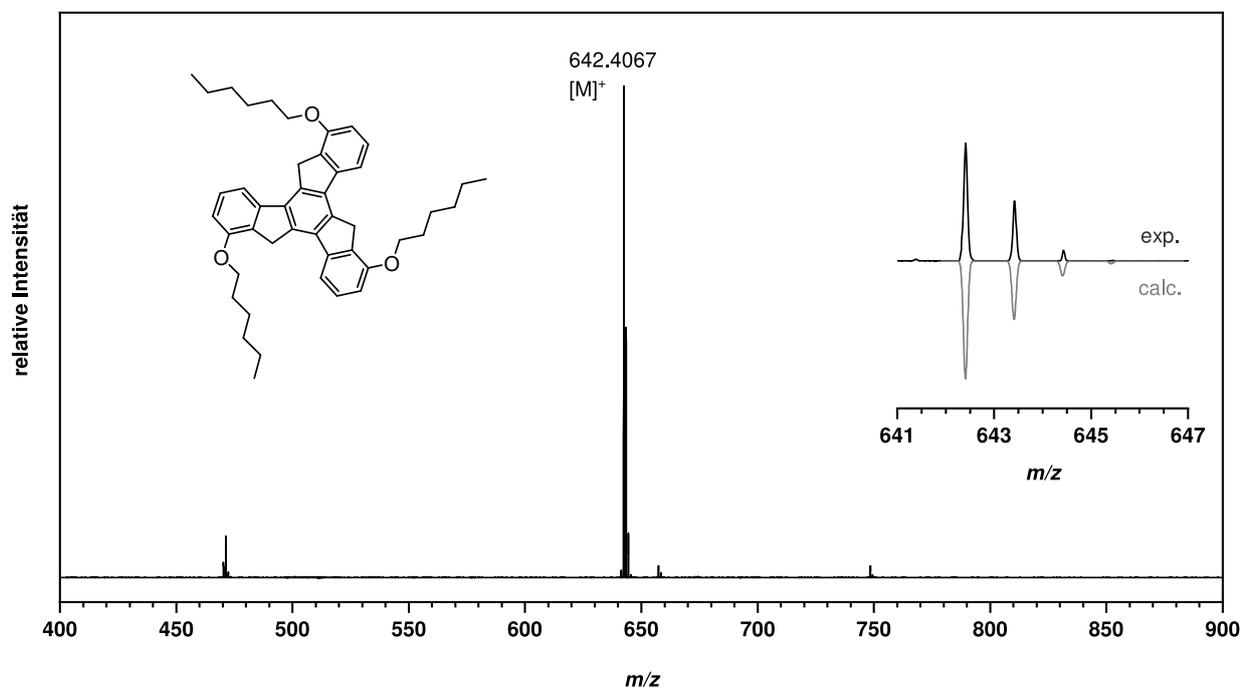


Abbildung E.2: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von 59.

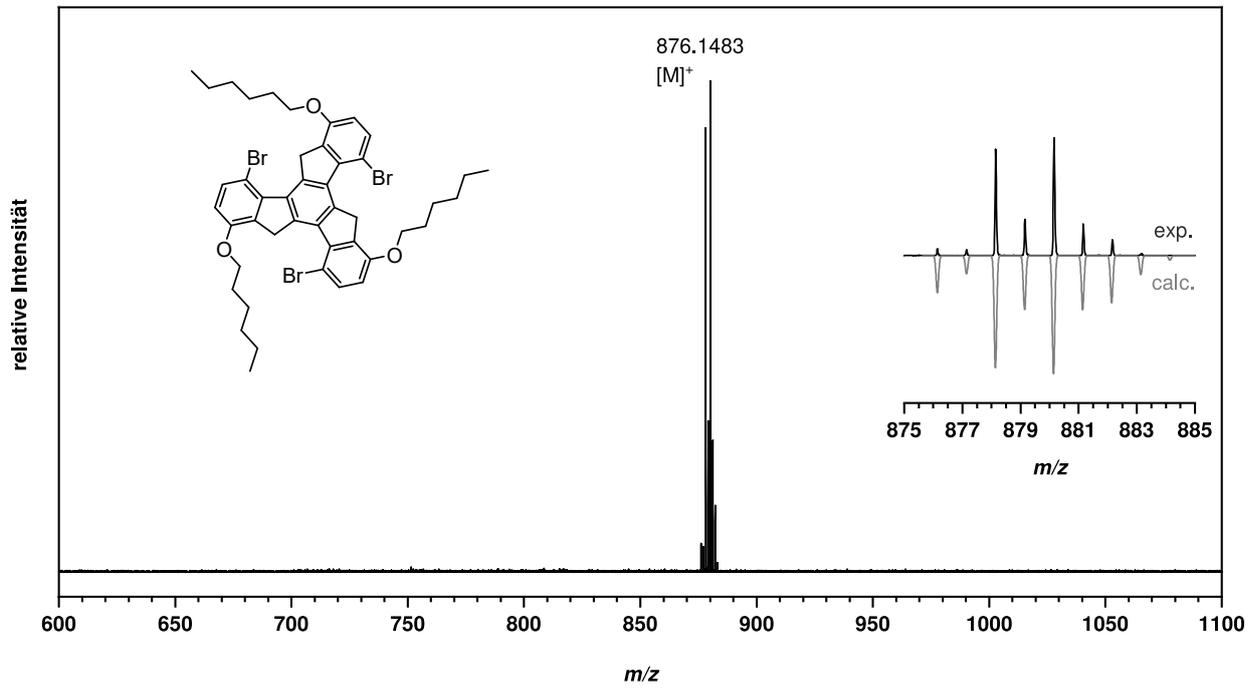


Abbildung E.3: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von **61**.

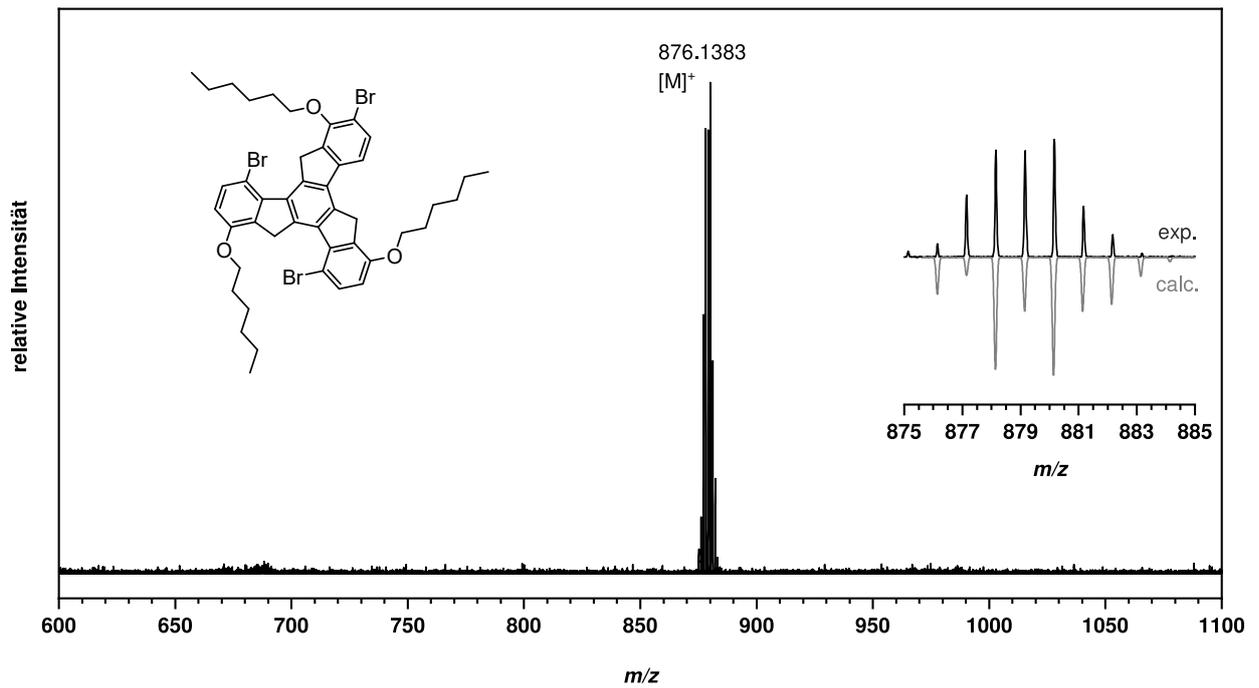
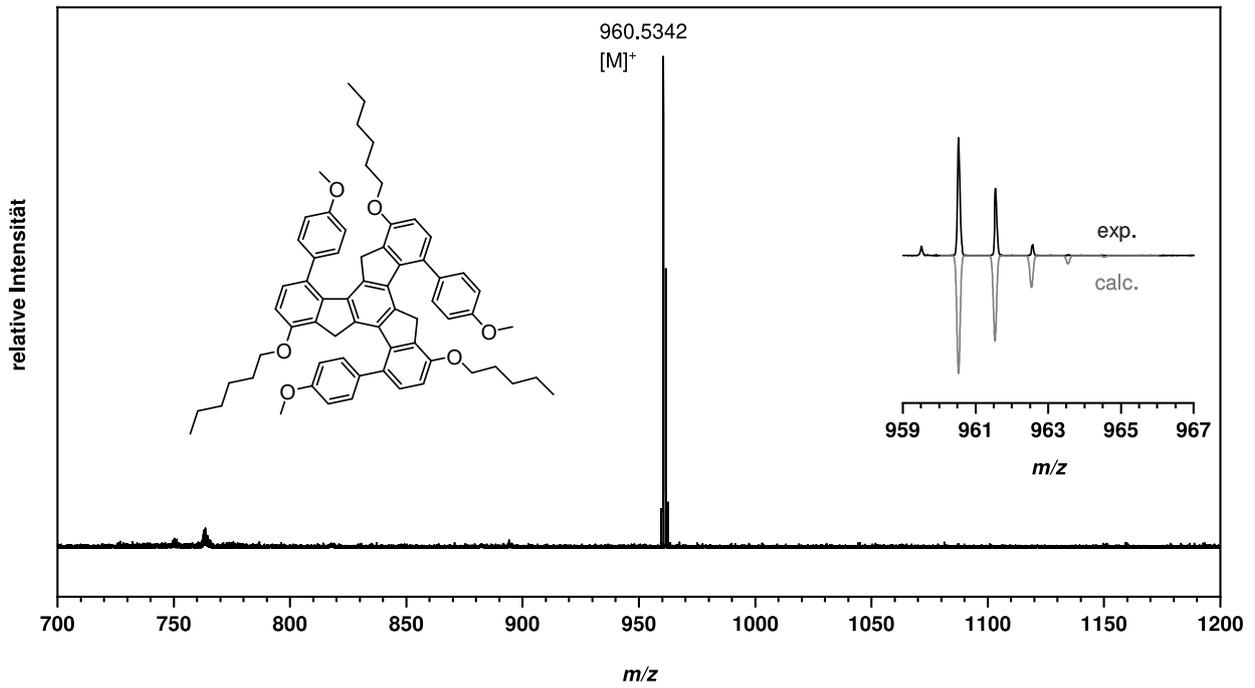
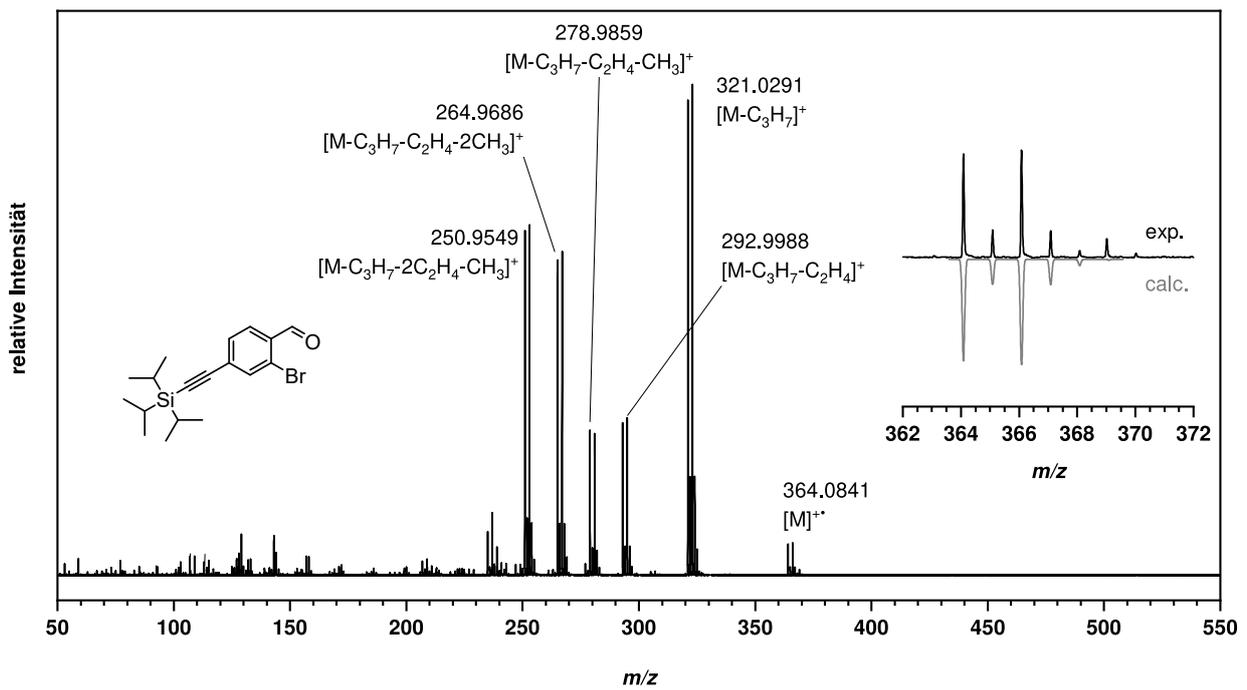


Abbildung E.4: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von **66**.

Abbildung E.5: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von **70**.Abbildung E.6: HR-EI⁺-Massenspektrum von **83**.

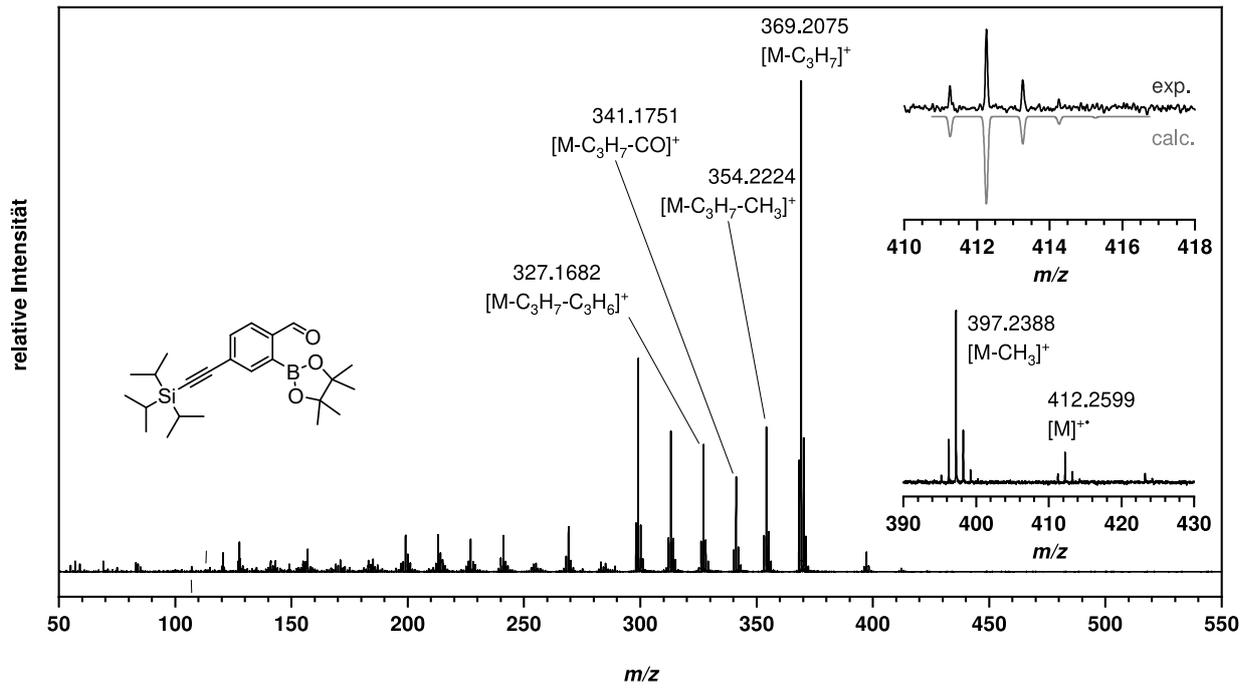


Abbildung E.7: HR-EI⁺-Massenspektrum von 75.

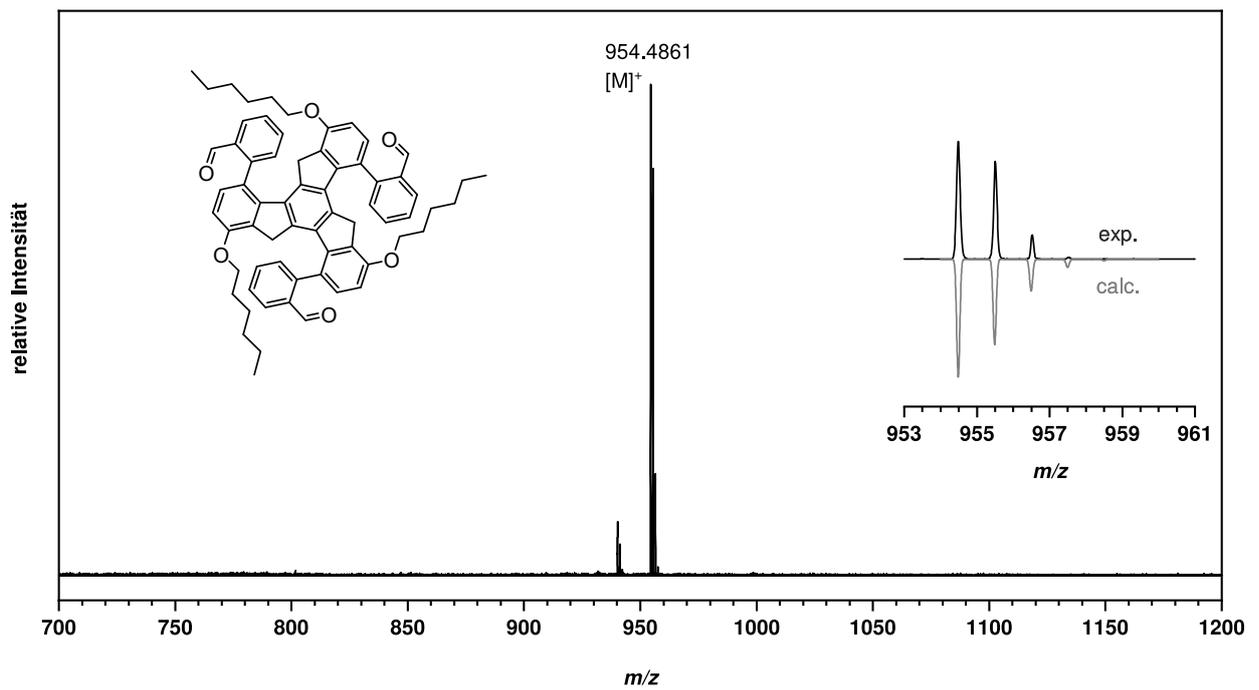
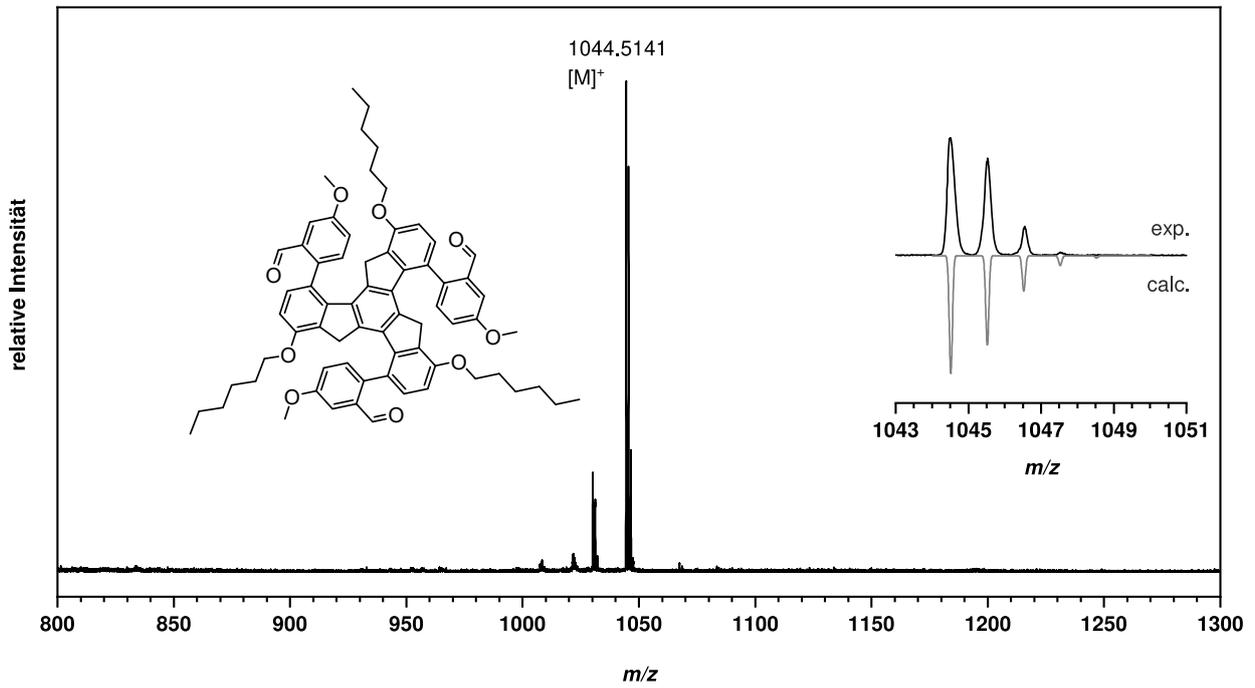
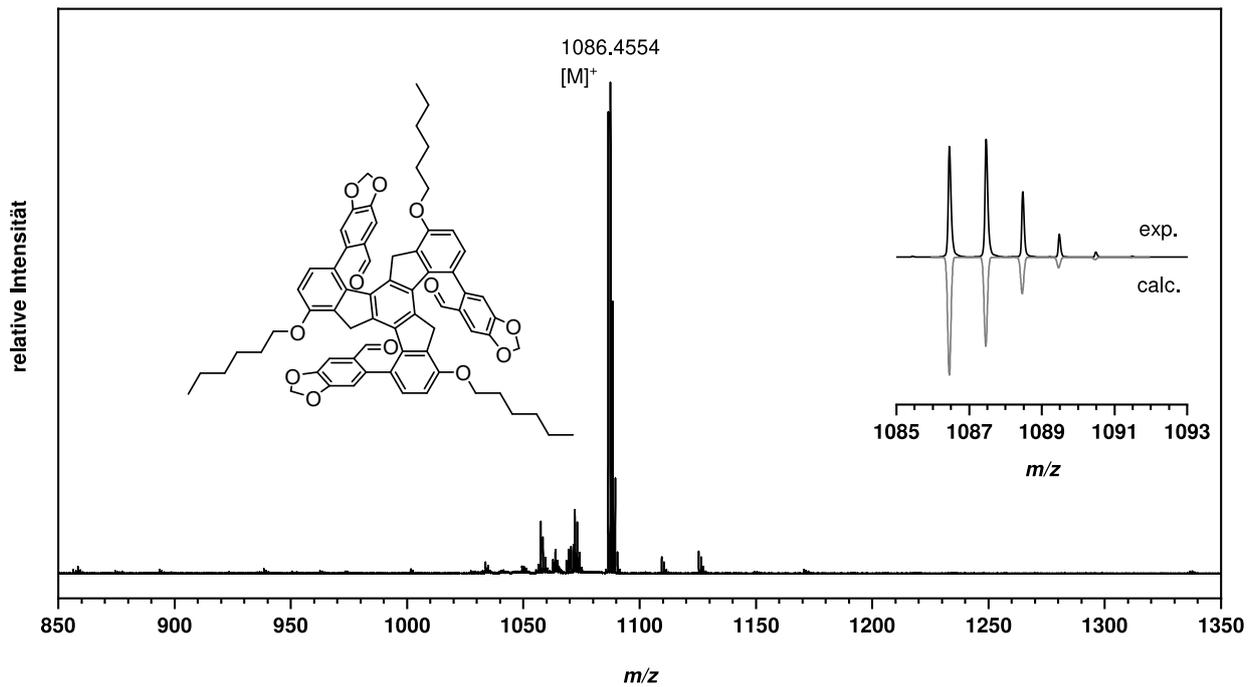


Abbildung E.8: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von 72.

Abbildung E.9: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von **77**.Abbildung E.10: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von **78**.

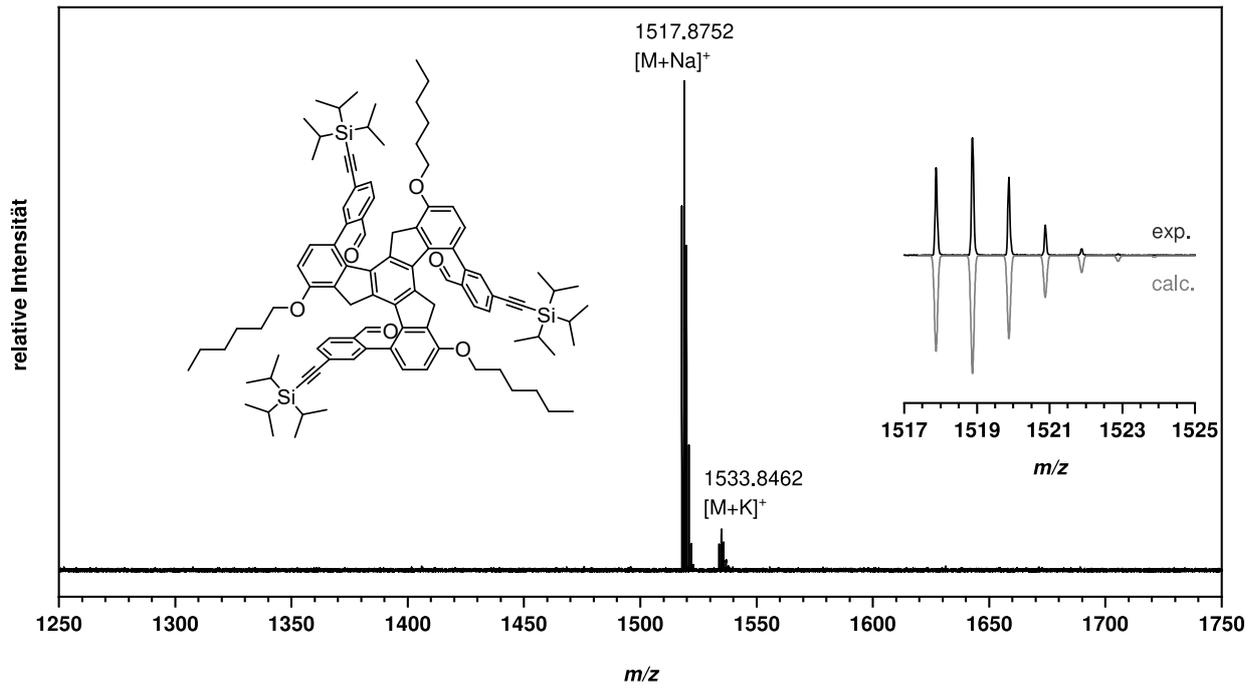


Abbildung E.11: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von 79.

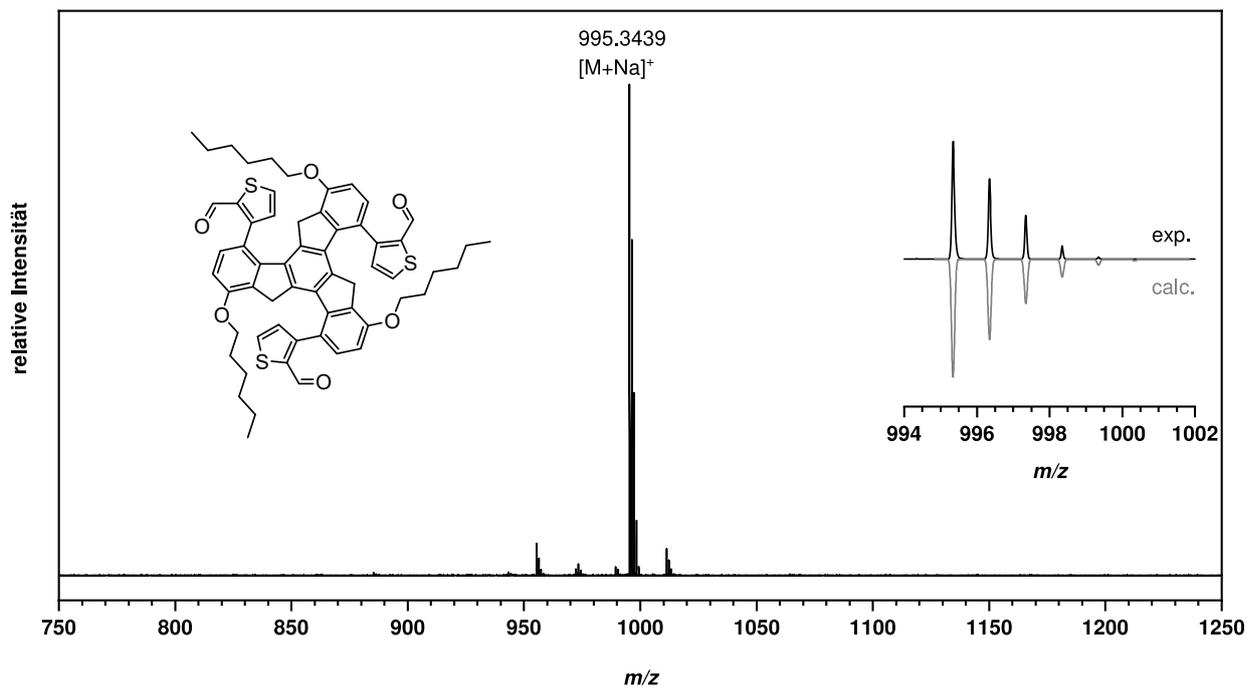
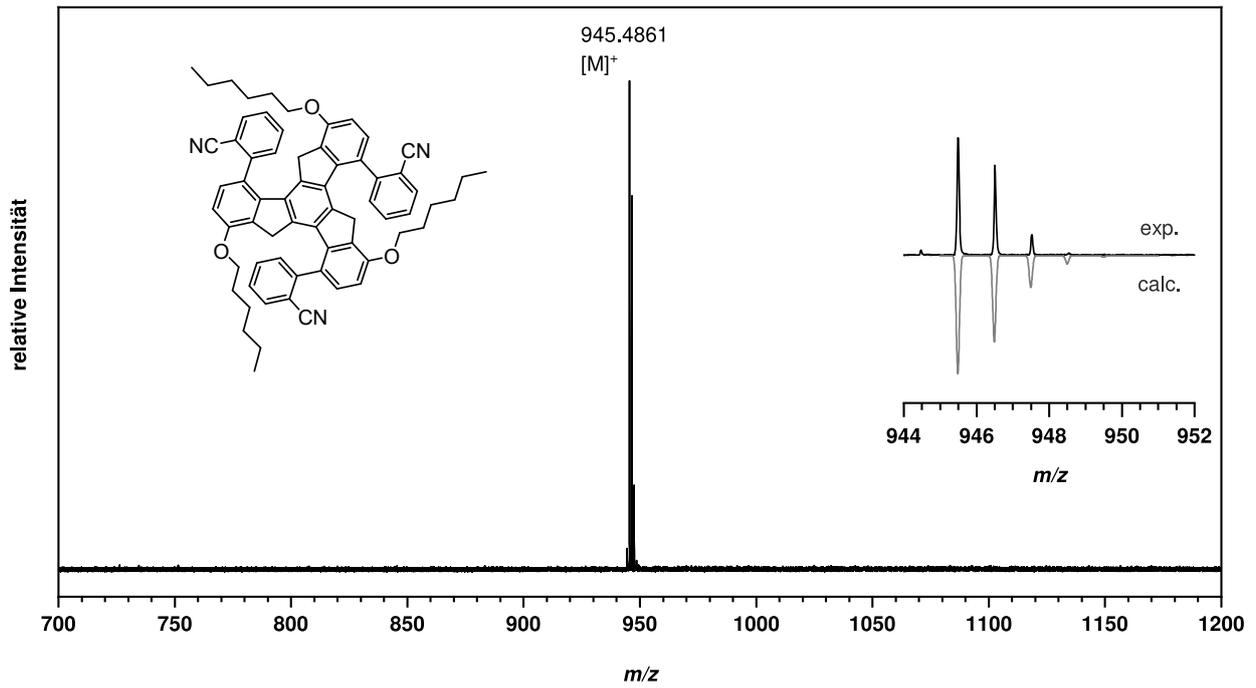
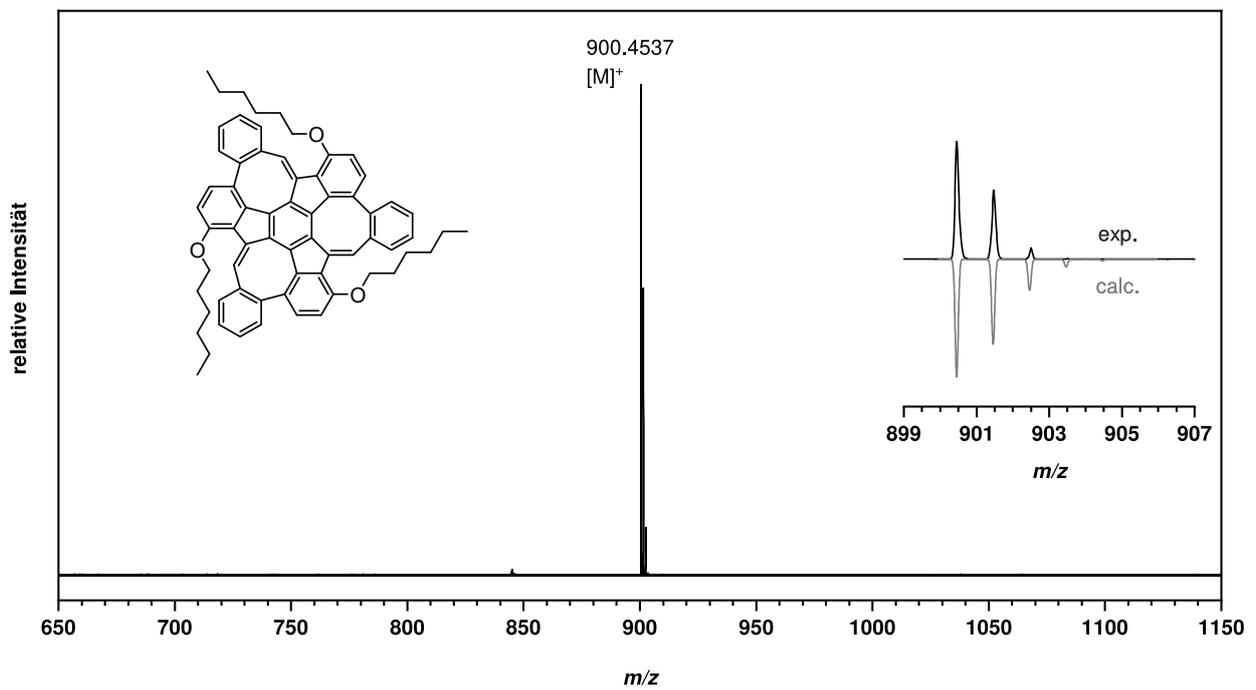


Abbildung E.12: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von 80.

Abbildung E.13: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von **89**.Abbildung E.14: HR-MALDI⁺-Massenspektrum des **CH-MS**.

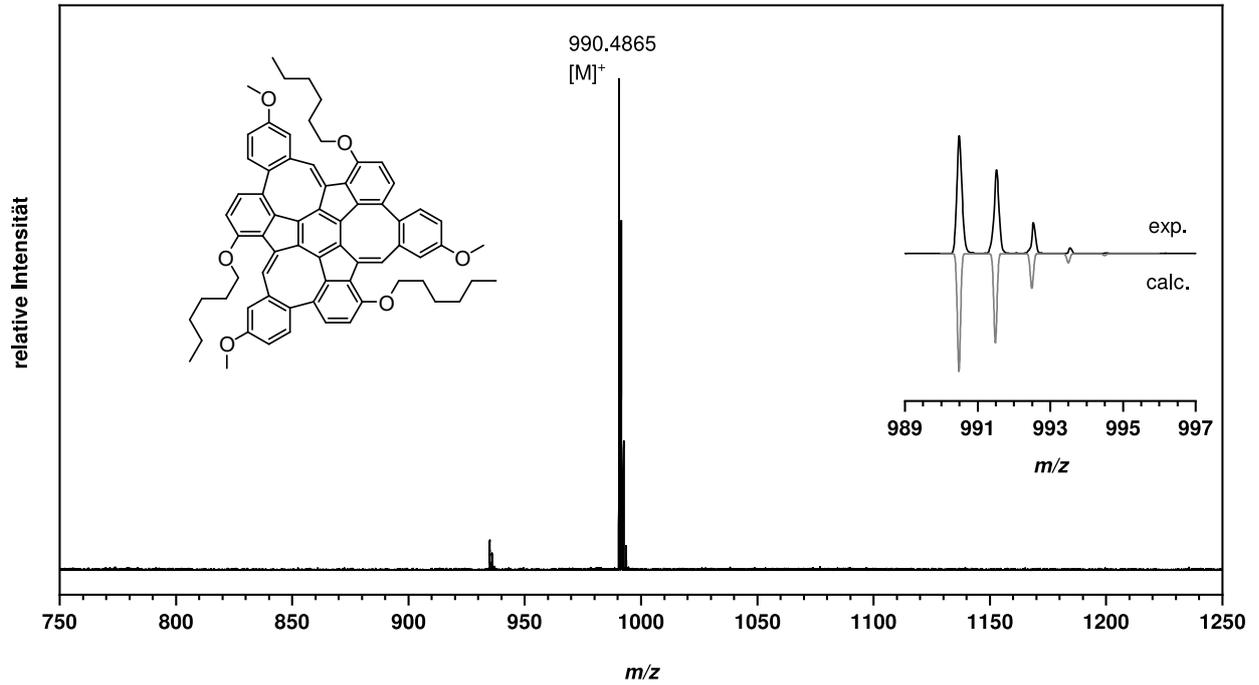


Abbildung E.15: HR-MALDI⁺-Massenspektrum des OMe-CH-MS.

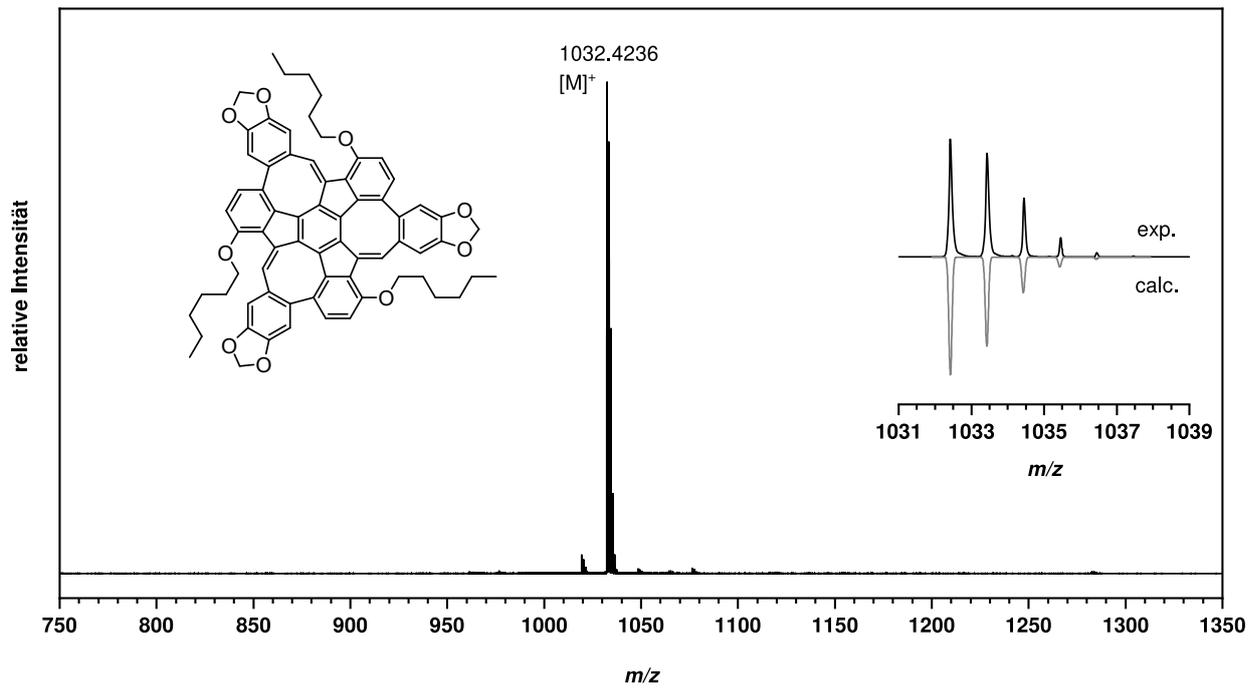
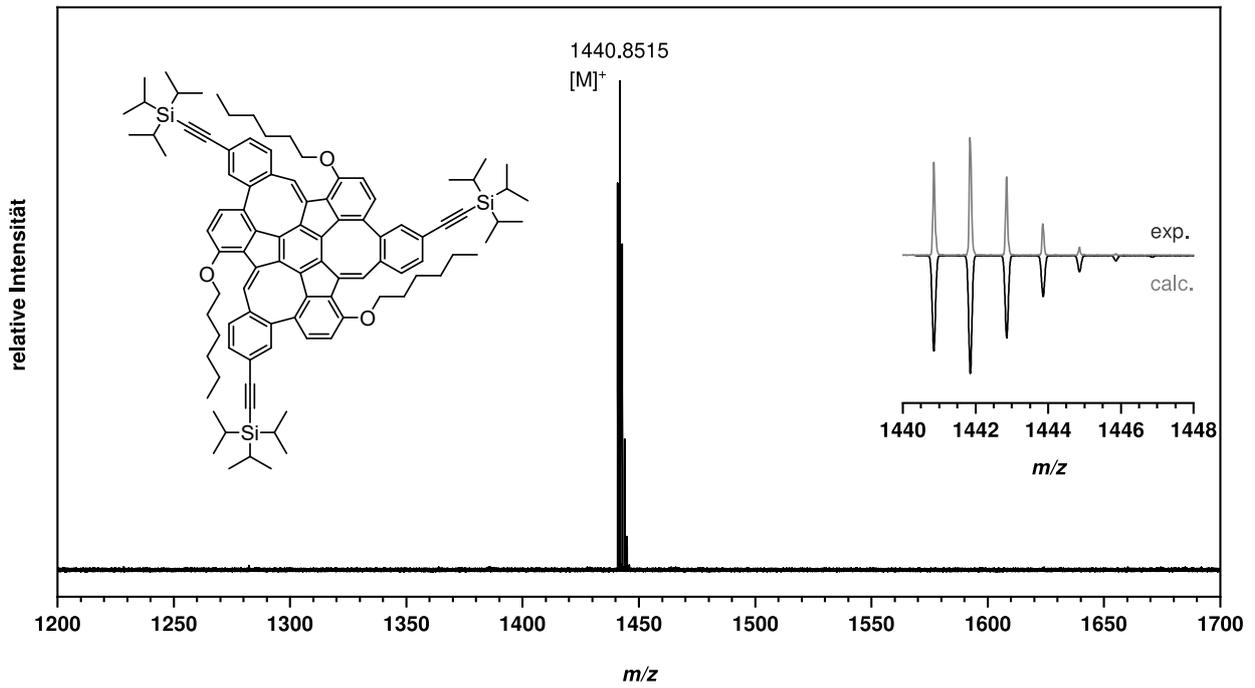
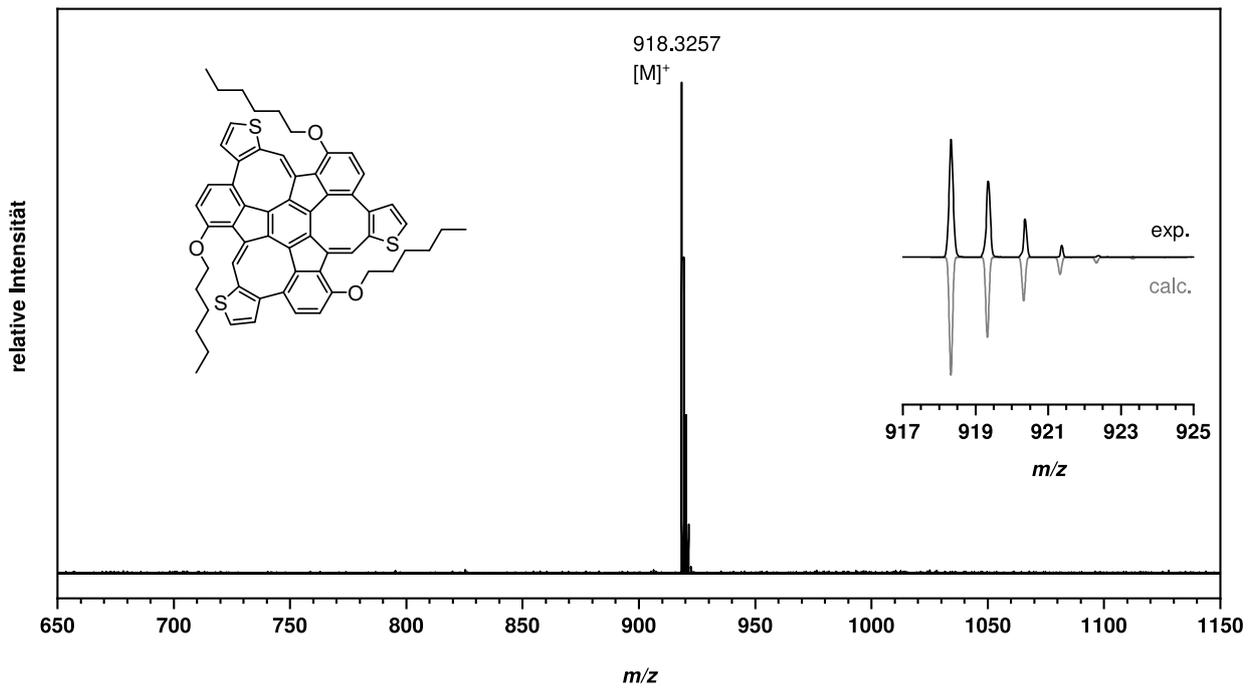


Abbildung E.16: HR-MALDI⁺-Massenspektrum des Dioxol-CH-MS.

Abbildung E.17: HR-MALDI⁺-Massenspektrum des TIPS-CH-MS.Abbildung E.18: HR-MALDI⁺-Massenspektrum des Thiophen-MS.

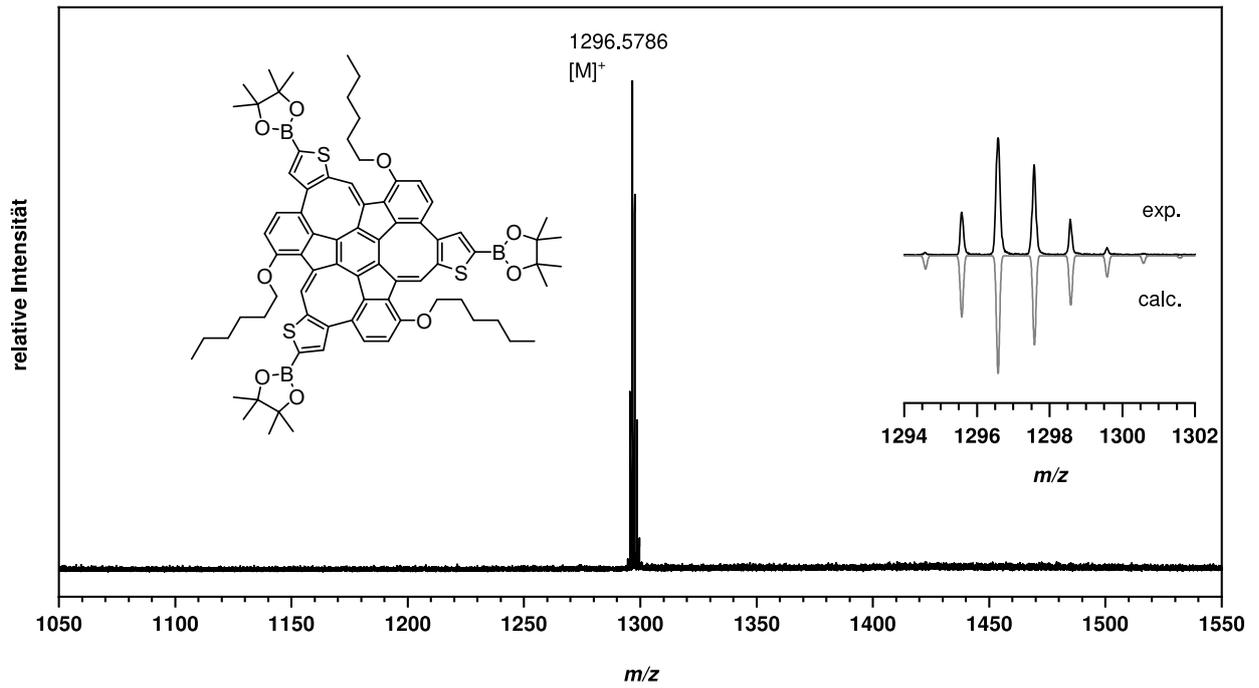


Abbildung E.19: HR-MALDI⁺-Massenspektrum des BPin-Thio-MS.

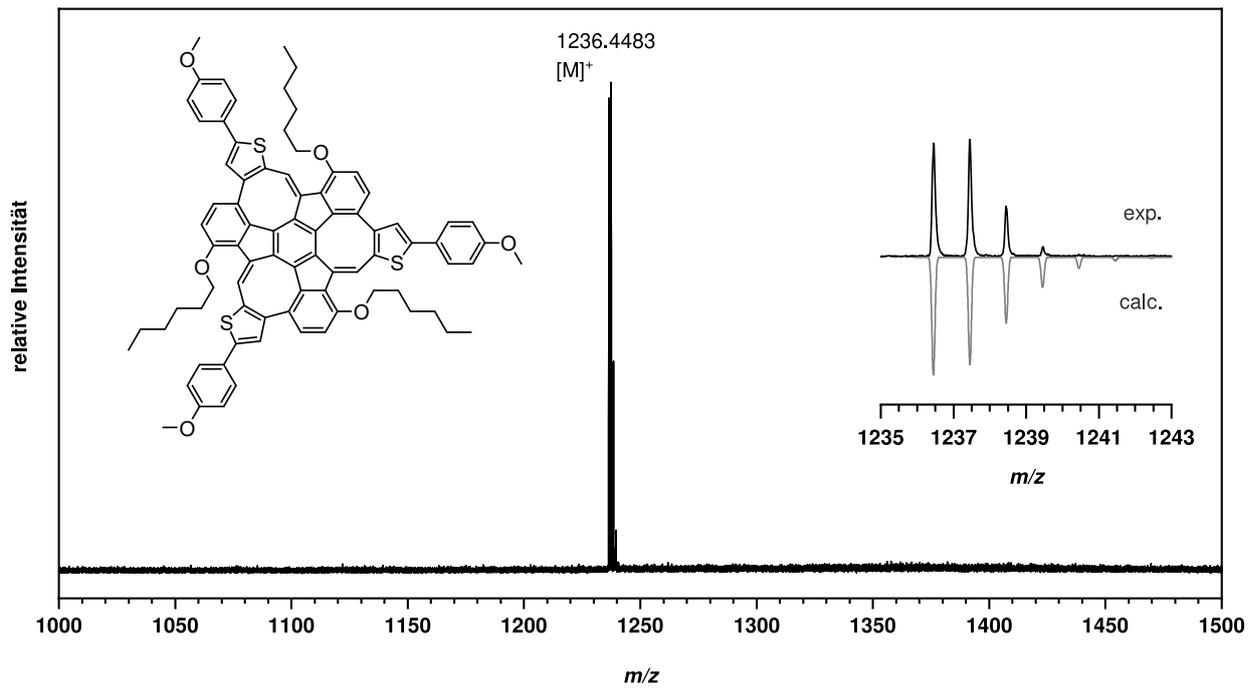
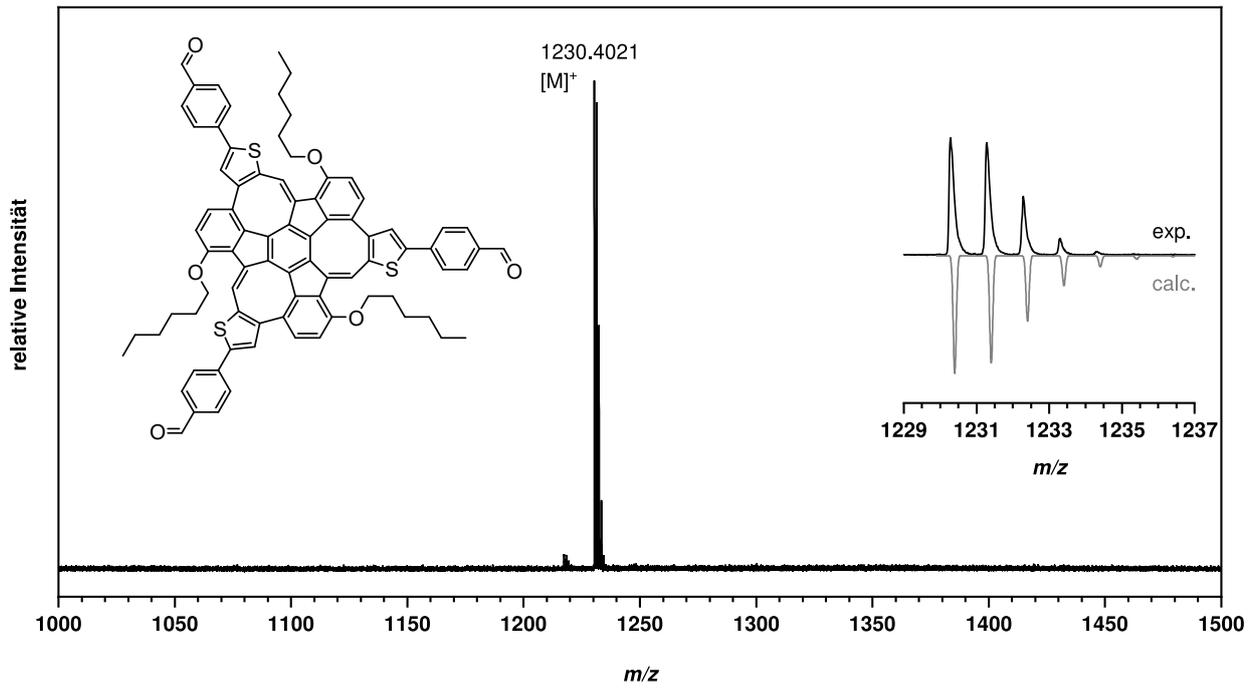
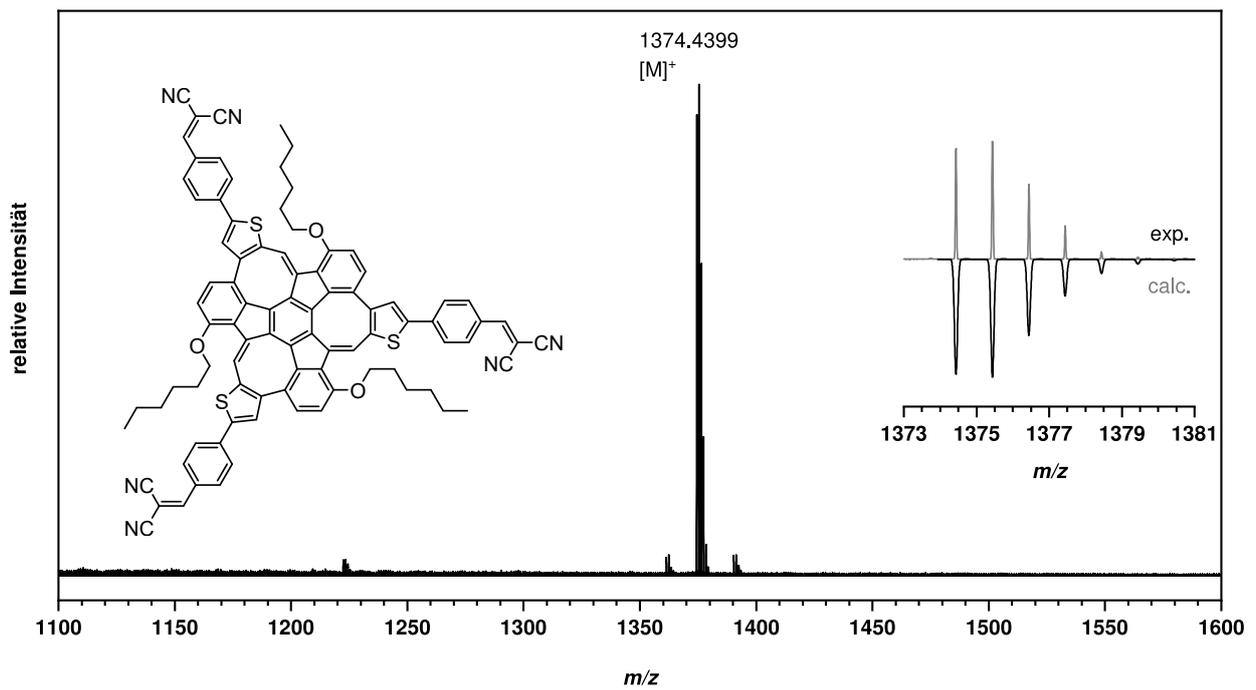


Abbildung E.20: HR-MALDI⁺-Massenspektrum des OMe-Thio-MS.

Abbildung E.21: HR-MALDI⁺-Massenspektrum des CHO-Thio-MS.Abbildung E.22: HR-MALDI⁺-Massenspektrum des DCV-Thio-MS.

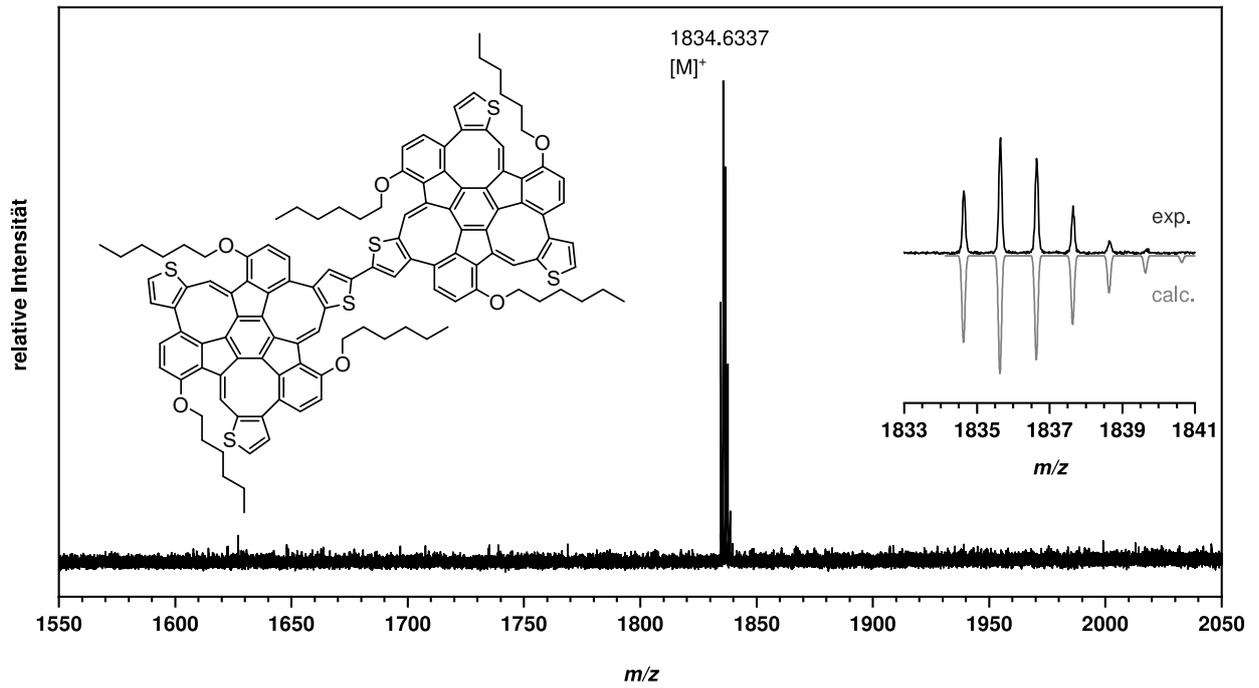


Abbildung E.23: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von Bis(Thio-MS).

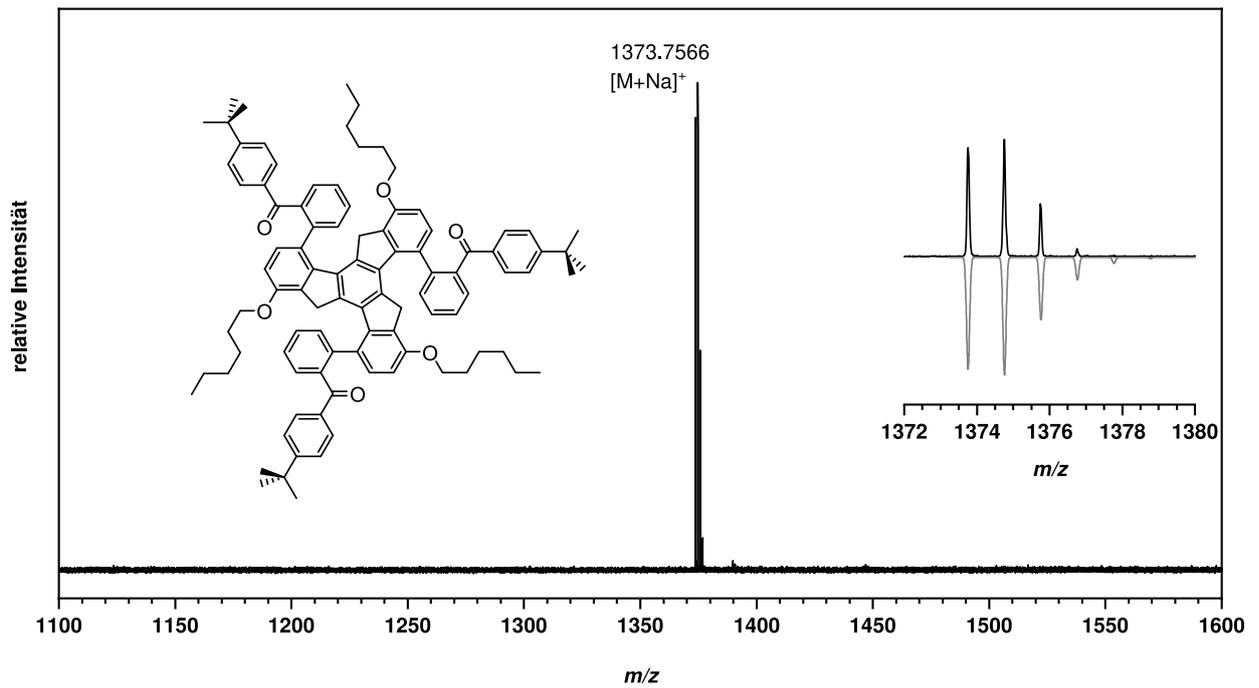
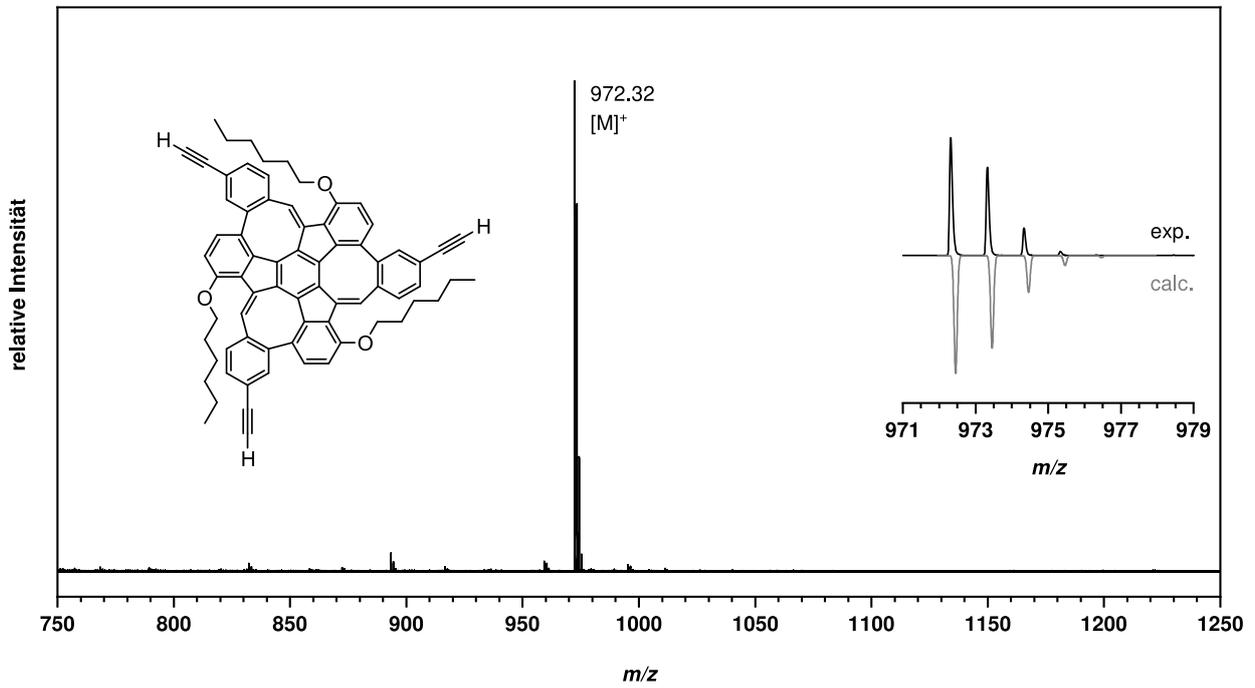
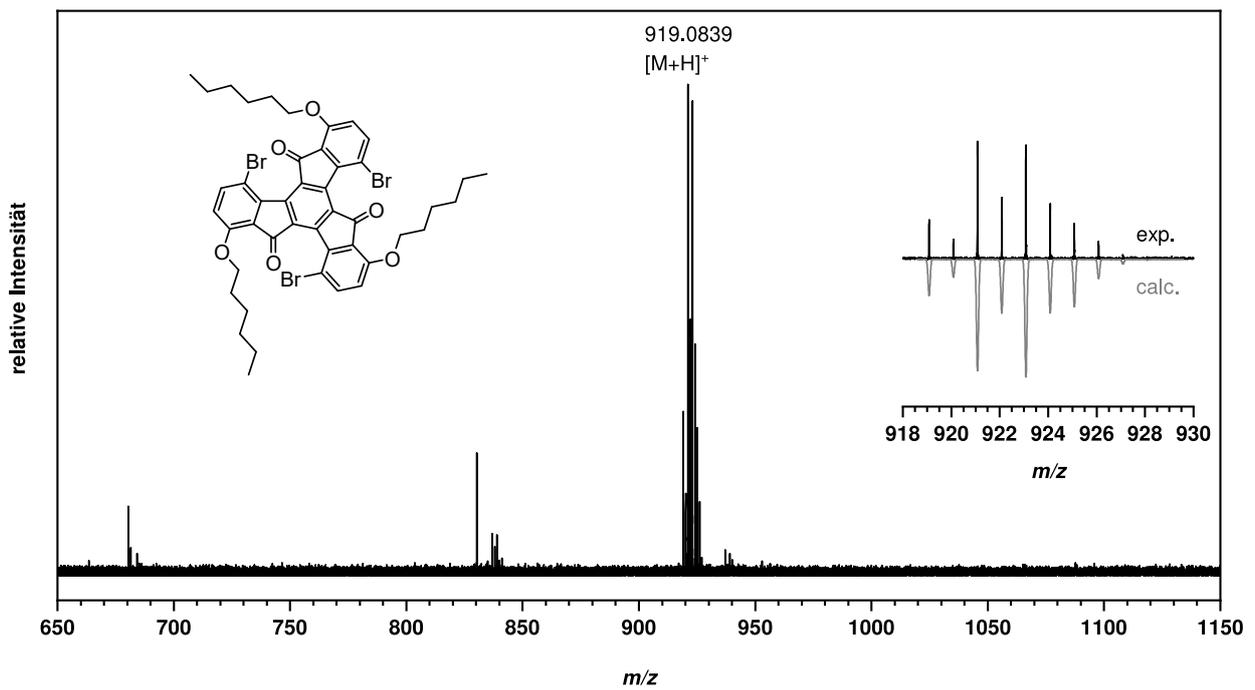


Abbildung E.24: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von 90.

Abbildung E.25: MALDI⁺-Massenspektrum des Ethin-CH-MS.Abbildung E.26: HR-DART⁺-Massenspektrum von 102.

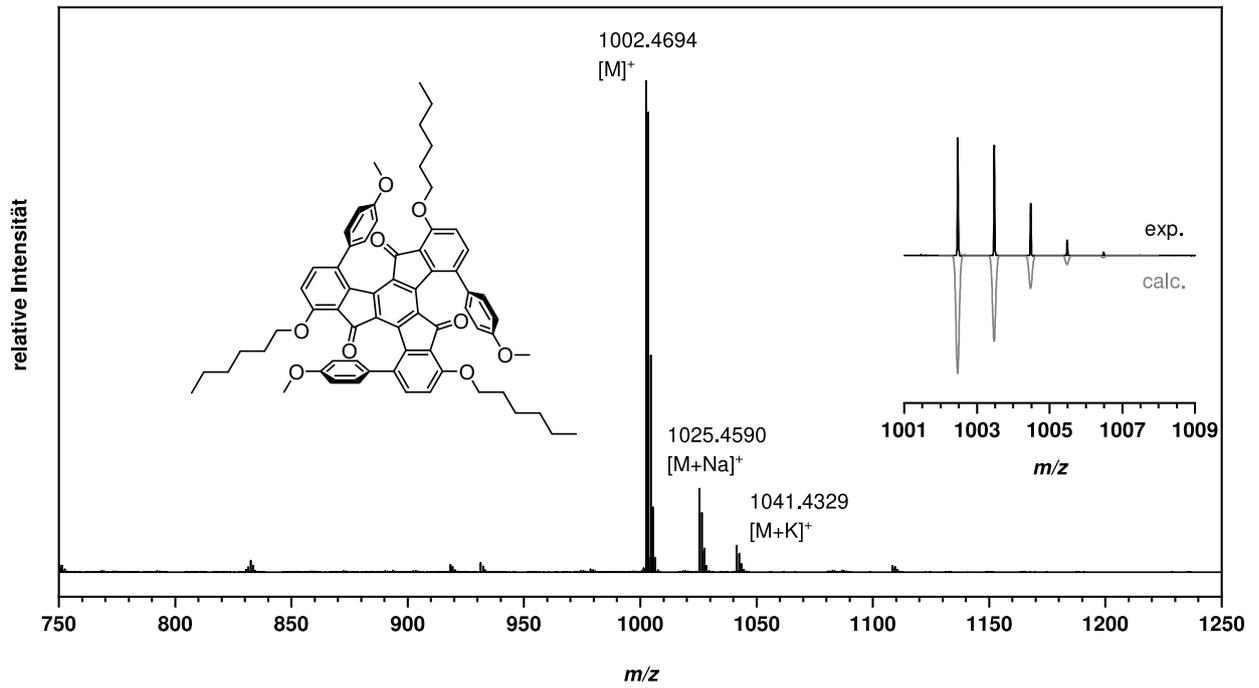


Abbildung E.27: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von 103.

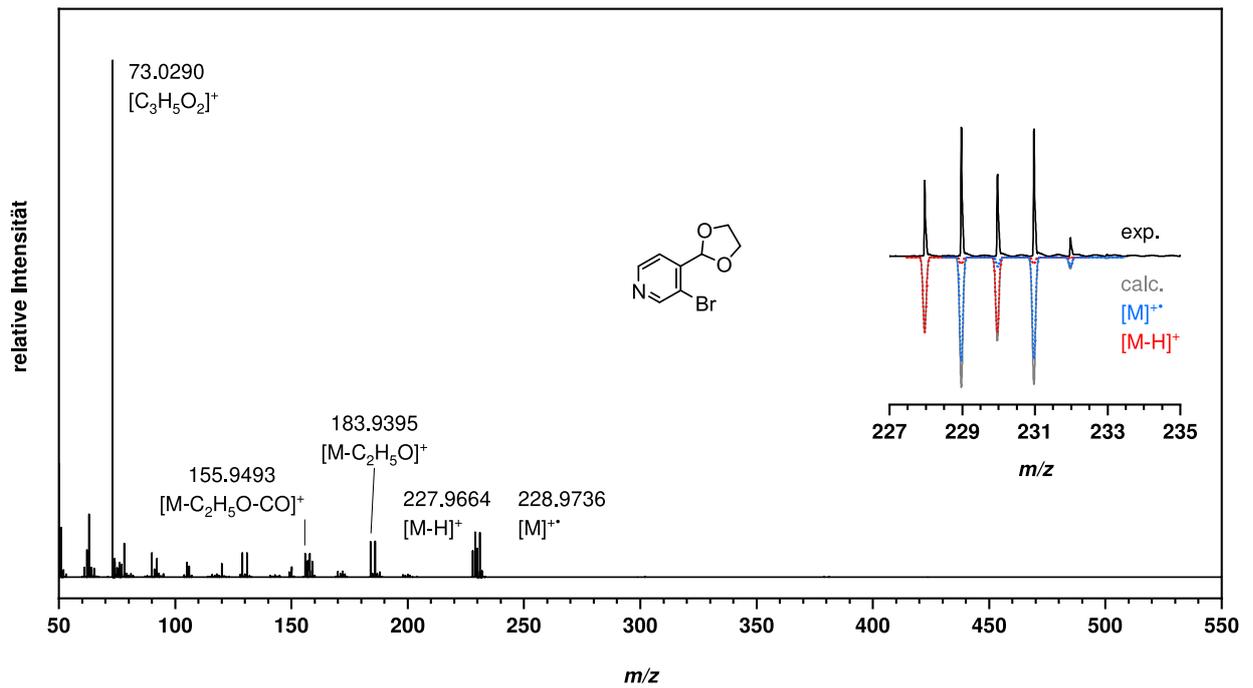
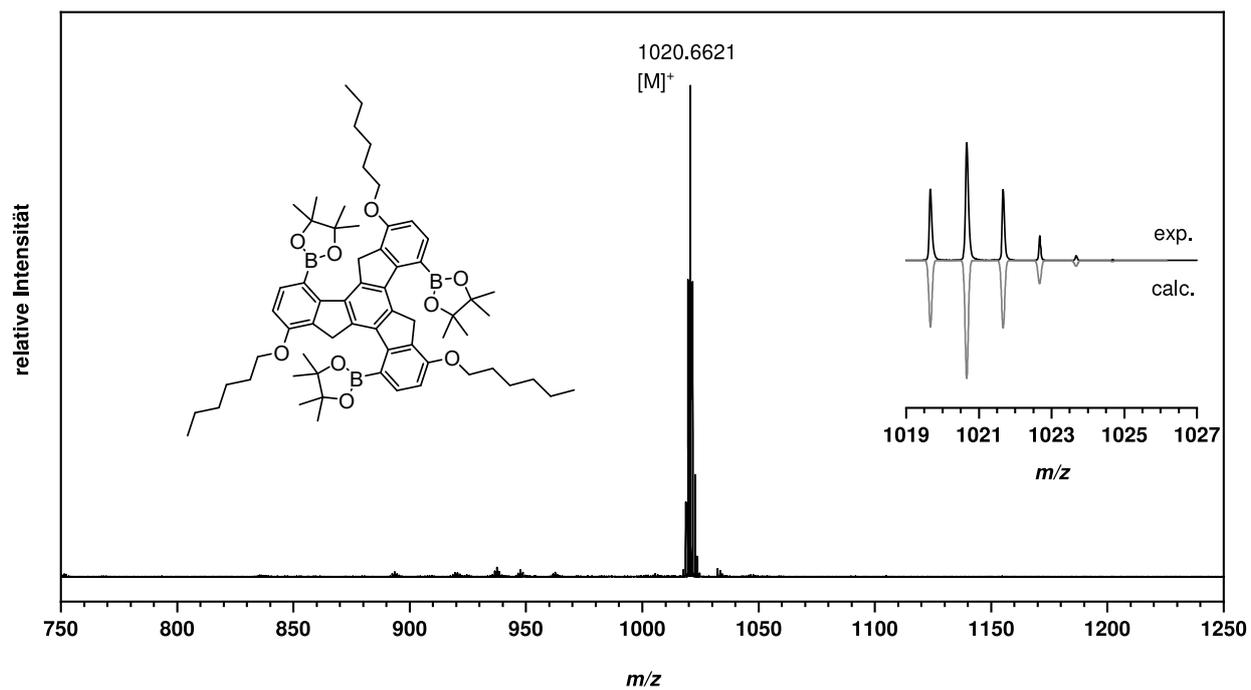
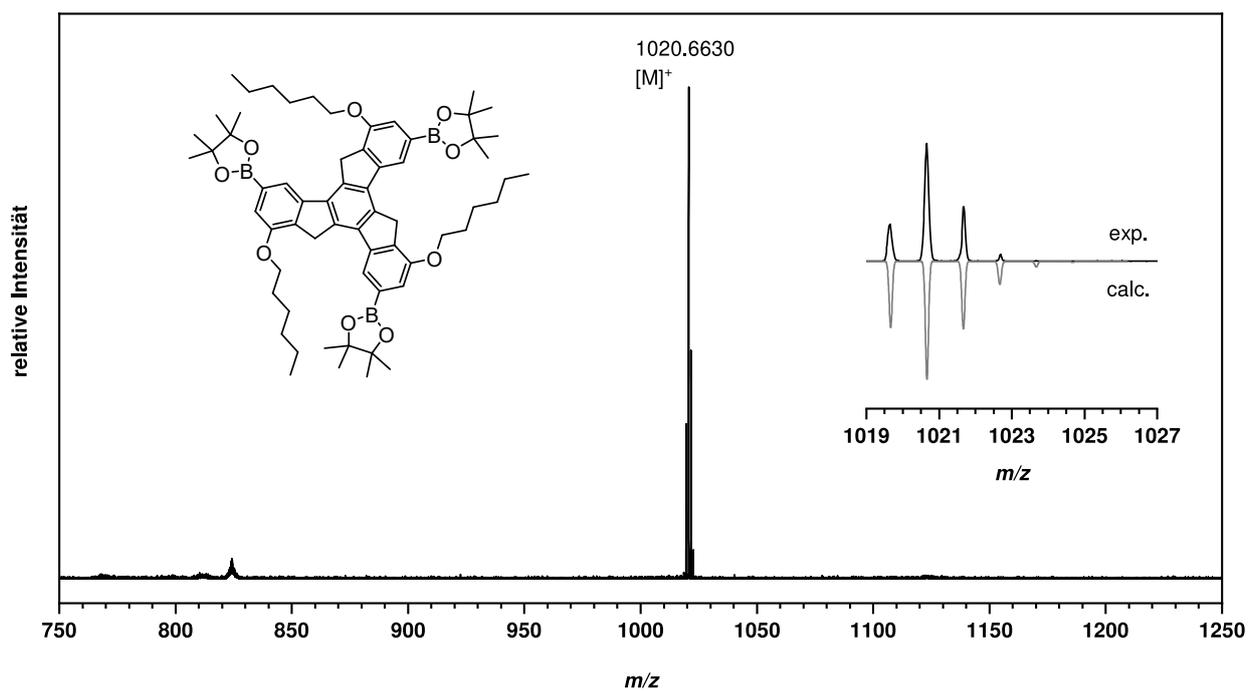


Abbildung E.28: HR-EI⁺-Massenspektrum von 106.

Abbildung E.29: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von **110**.Abbildung E.30: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von **115**.

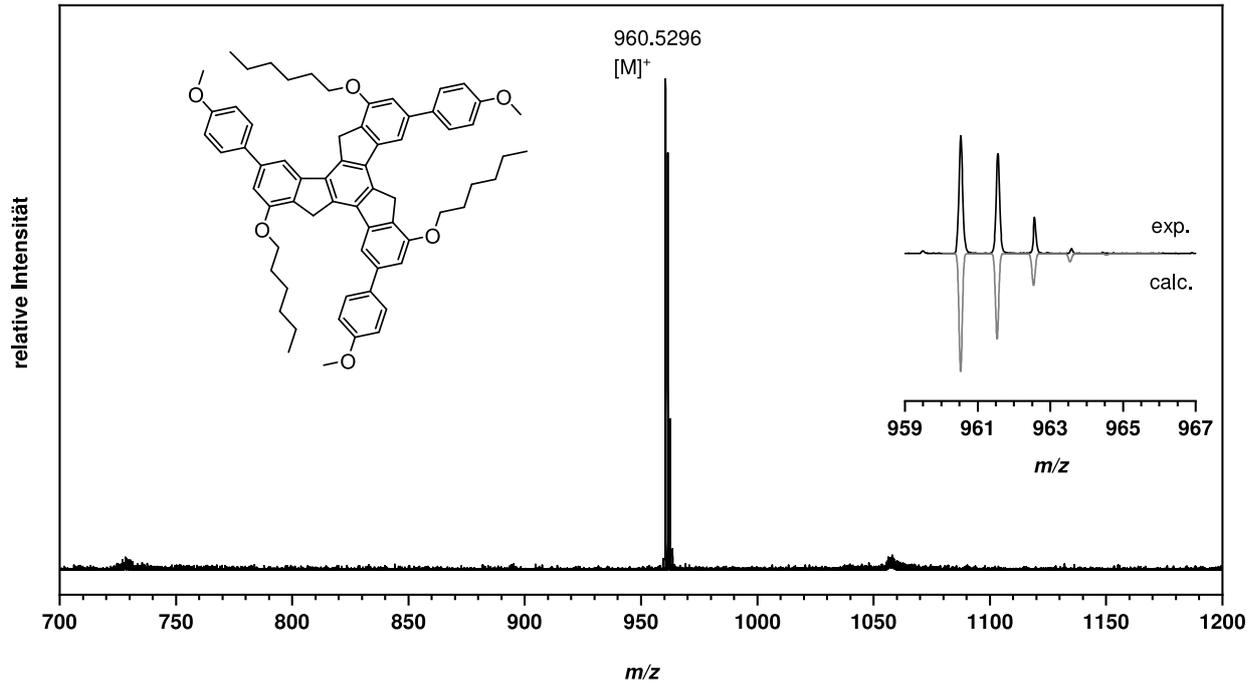


Abbildung E.31: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von **116**.

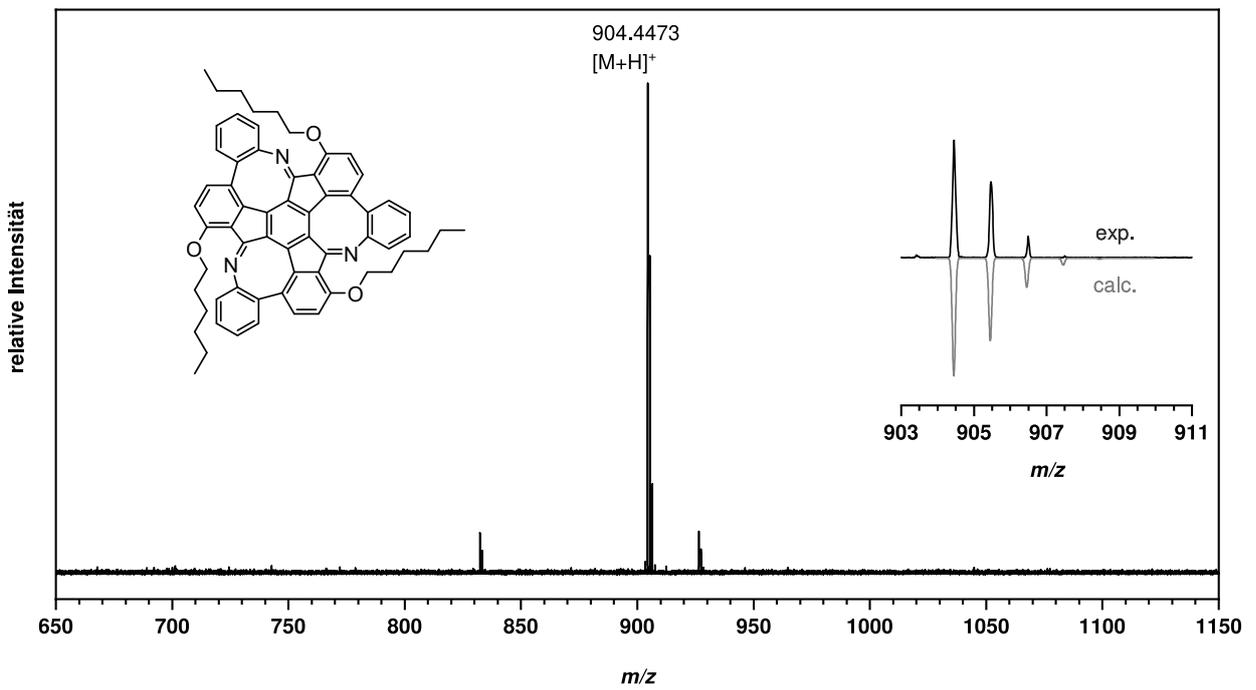
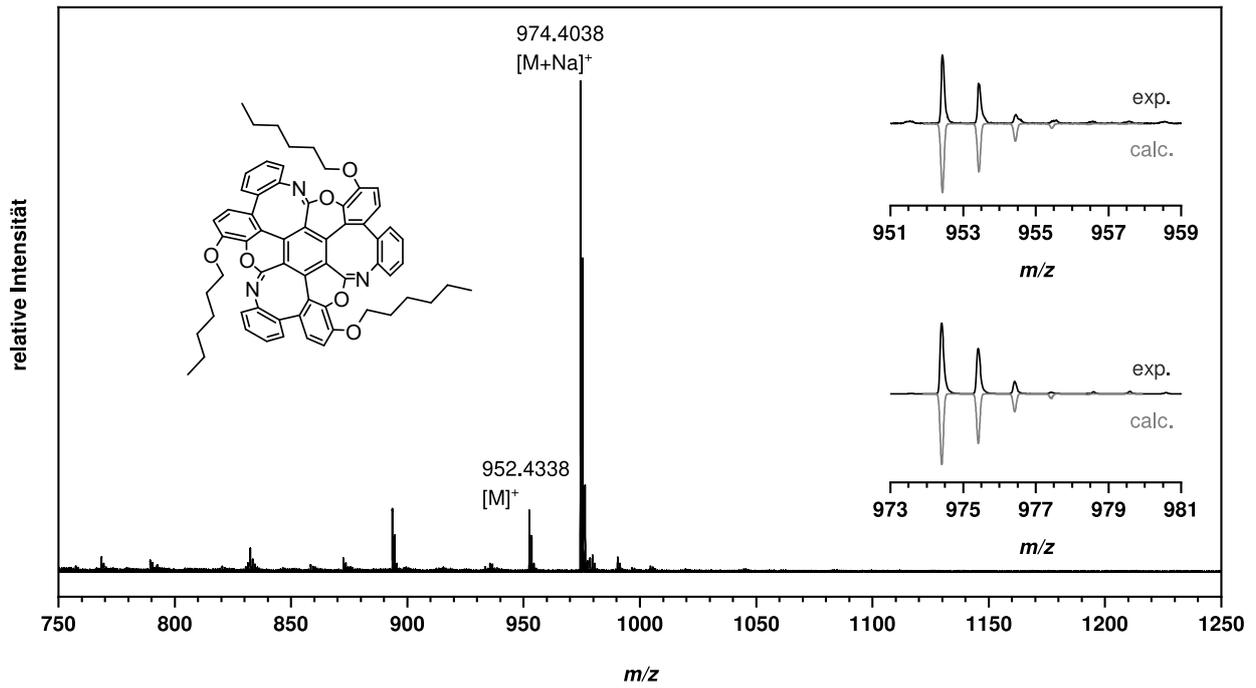
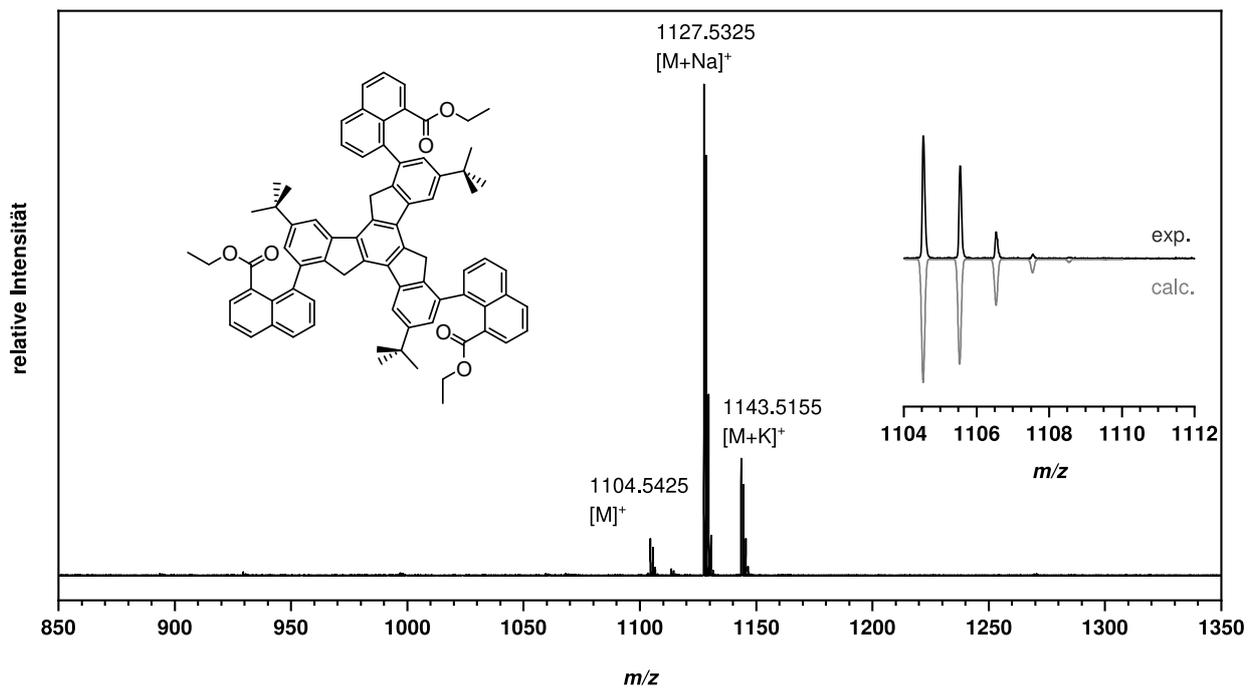


Abbildung E.32: HR-MALDI⁺-Massenspektrum des **Aza-MS**.

Abbildung E.33: HR-MALDI⁺-Massenspektrum des Chromen-MS.Abbildung E.34: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von 127.

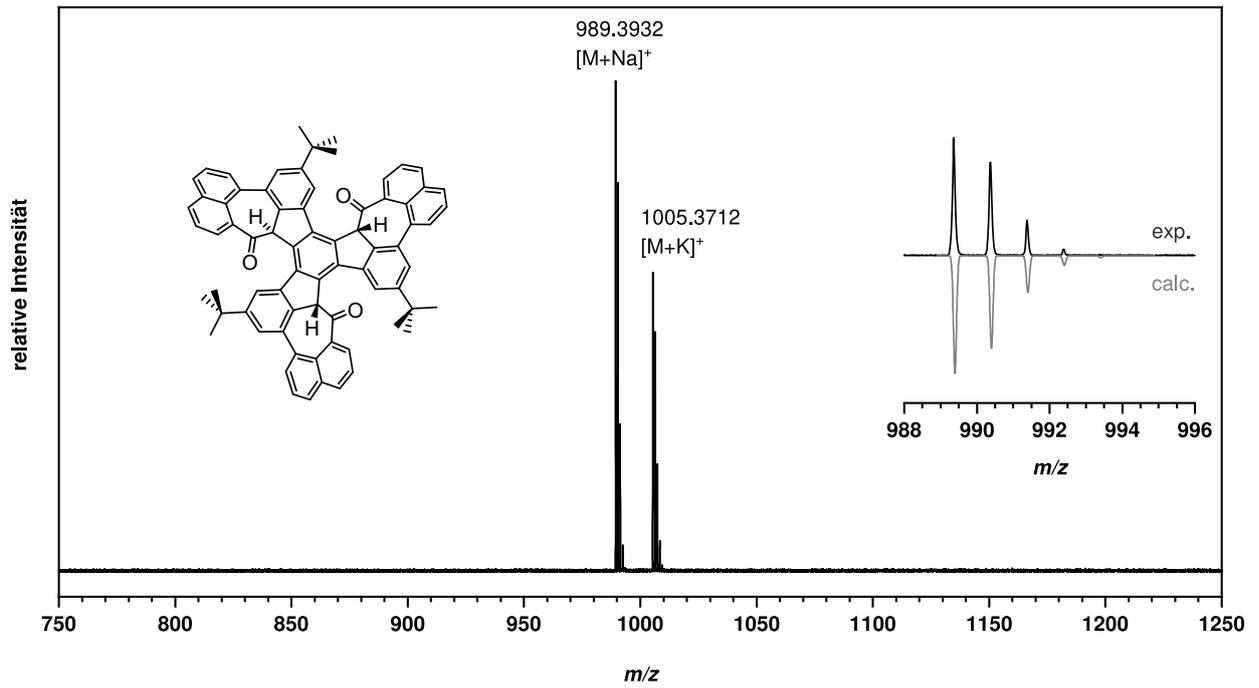


Abbildung E.35: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von *anti*-(±)-128.

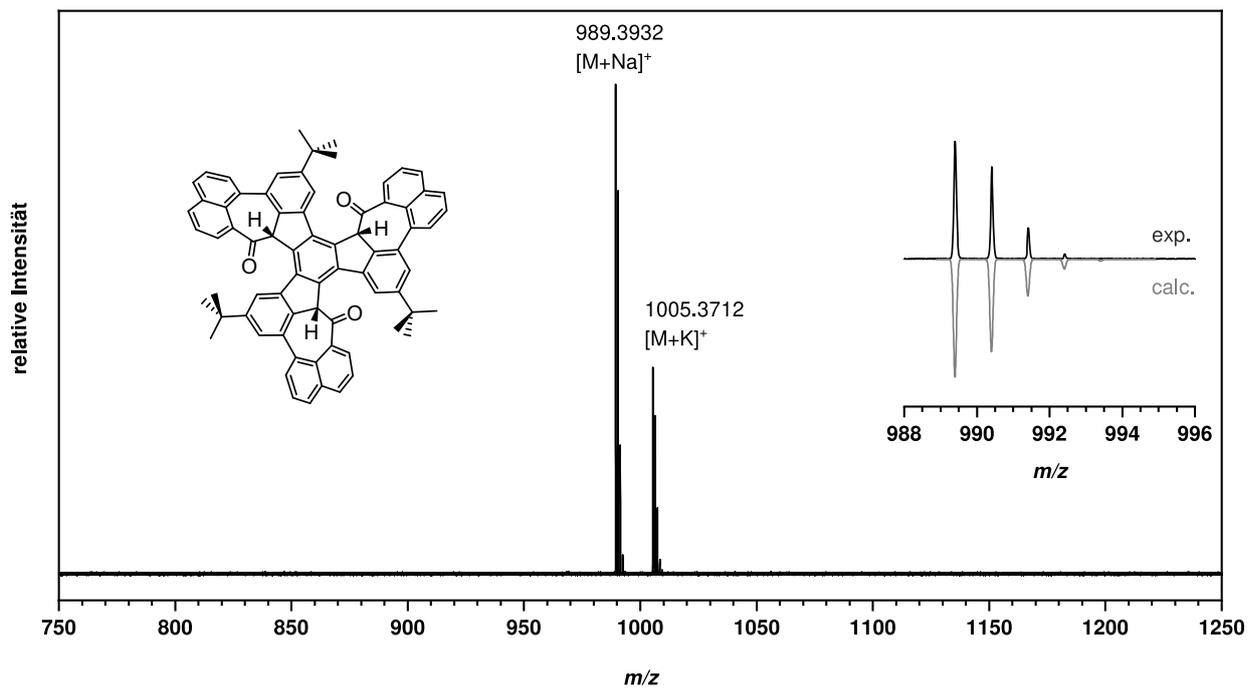
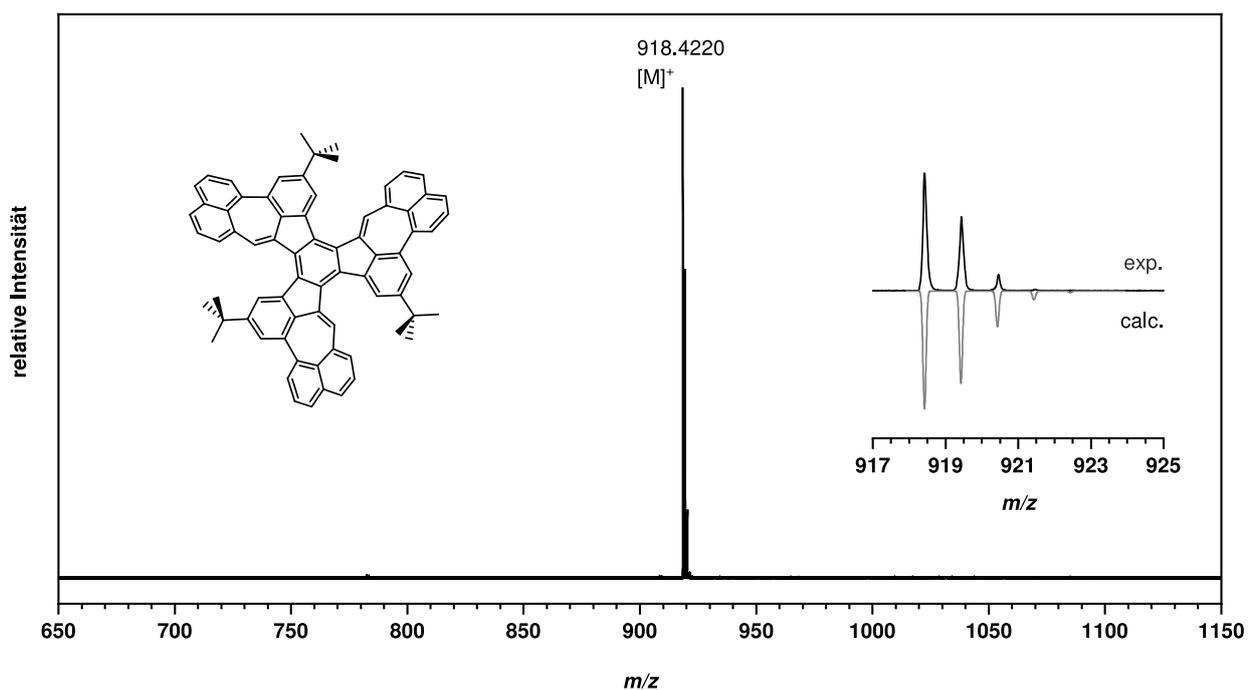
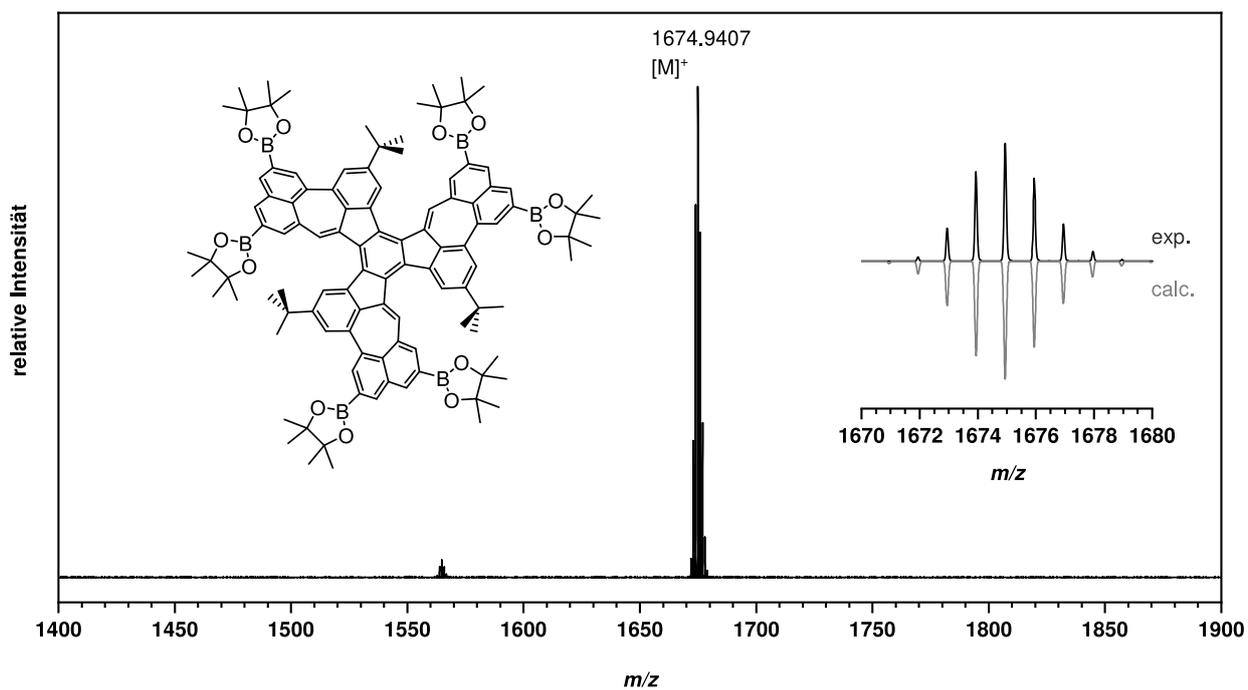


Abbildung E.36: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von *syn*-(±)-128.

Abbildung E.37: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von 125.Abbildung E.38: HR-MALDI⁺-Massenspektrum von 129.

F UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektren

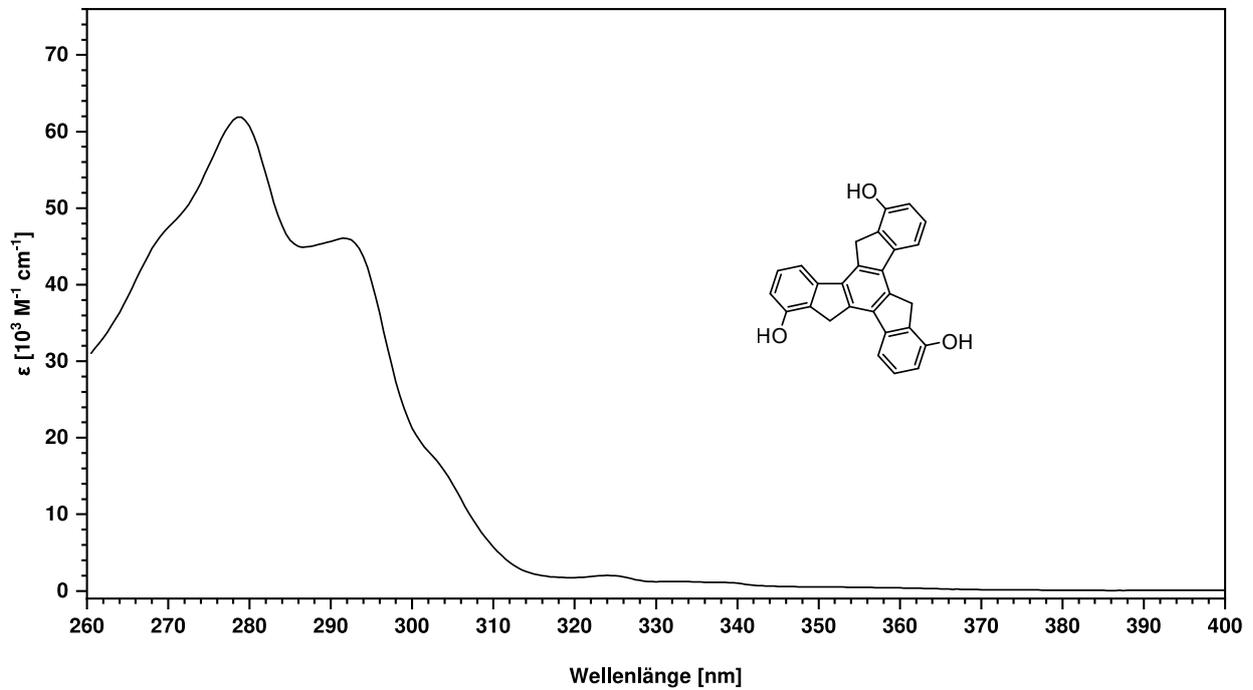


Abbildung F.1: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **65** in DMSO.

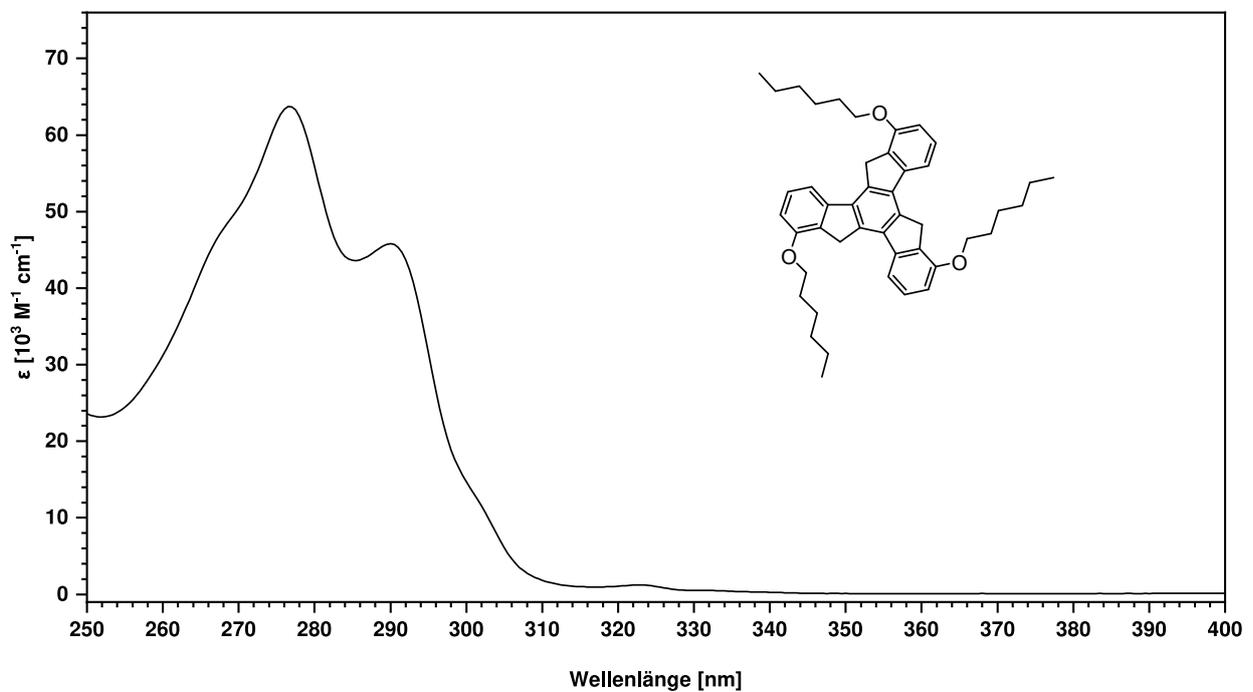
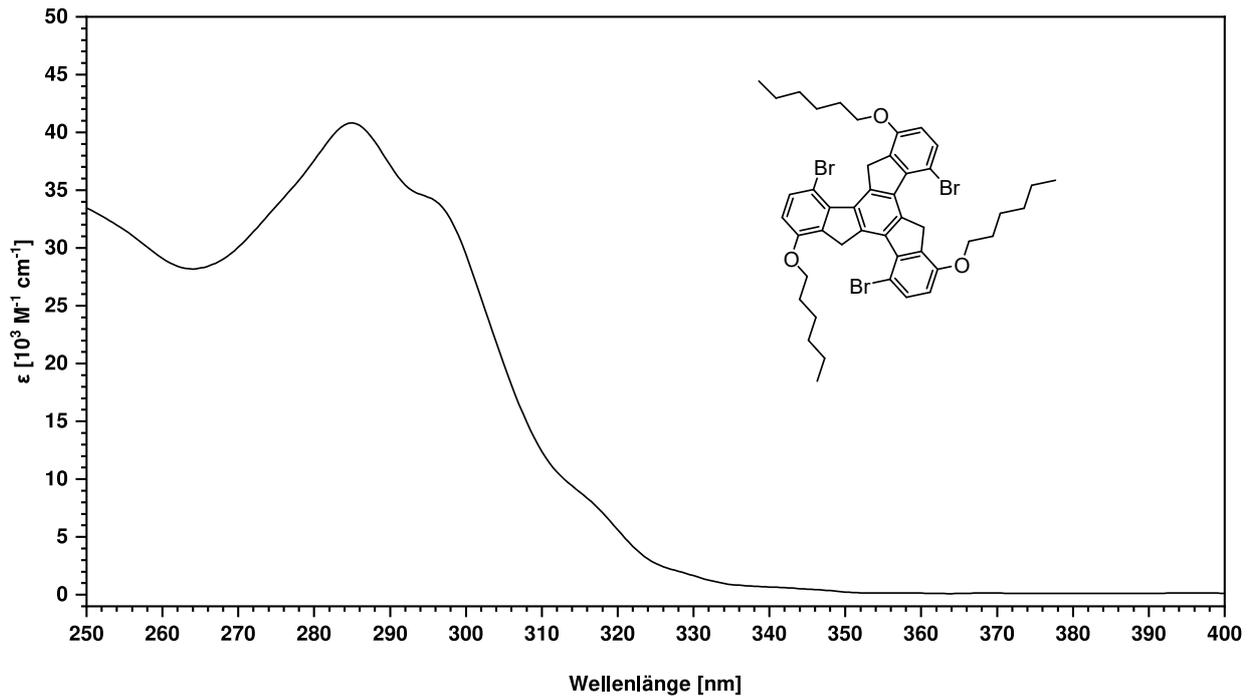
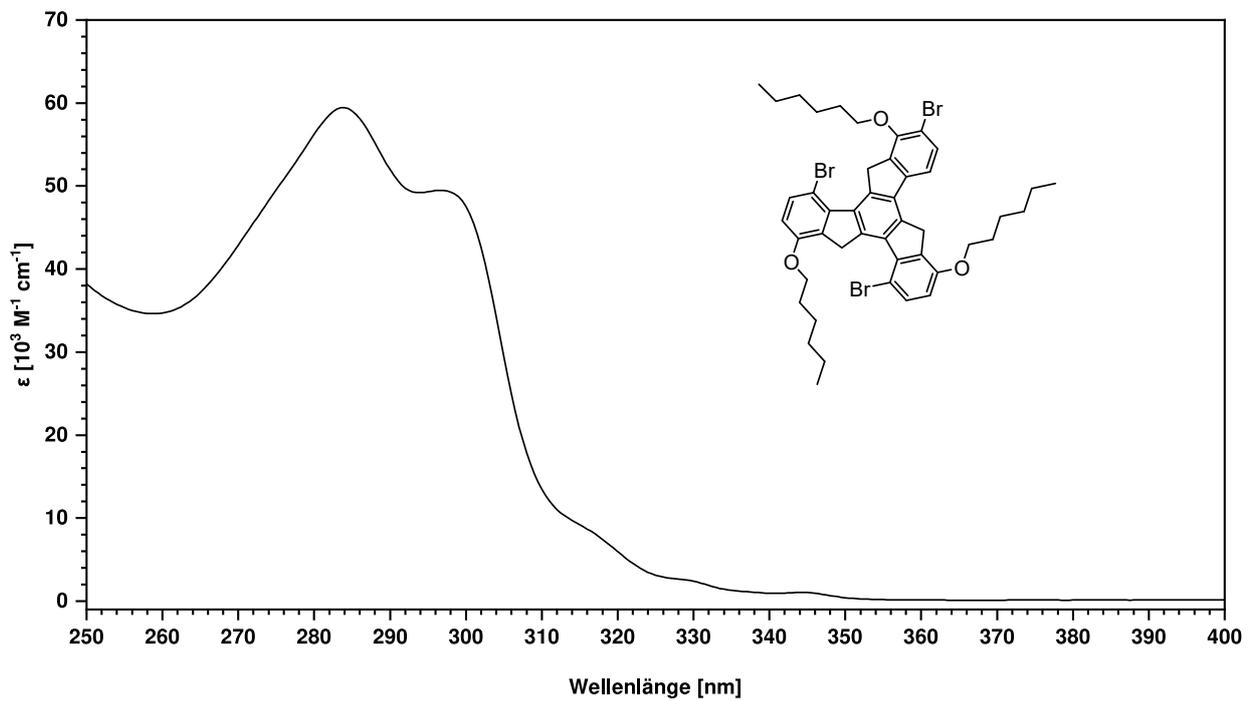


Abbildung F.2: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **59** in DCM.

Abbildung F.3: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **61** in DCM.Abbildung F.4: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **66** in DCM.

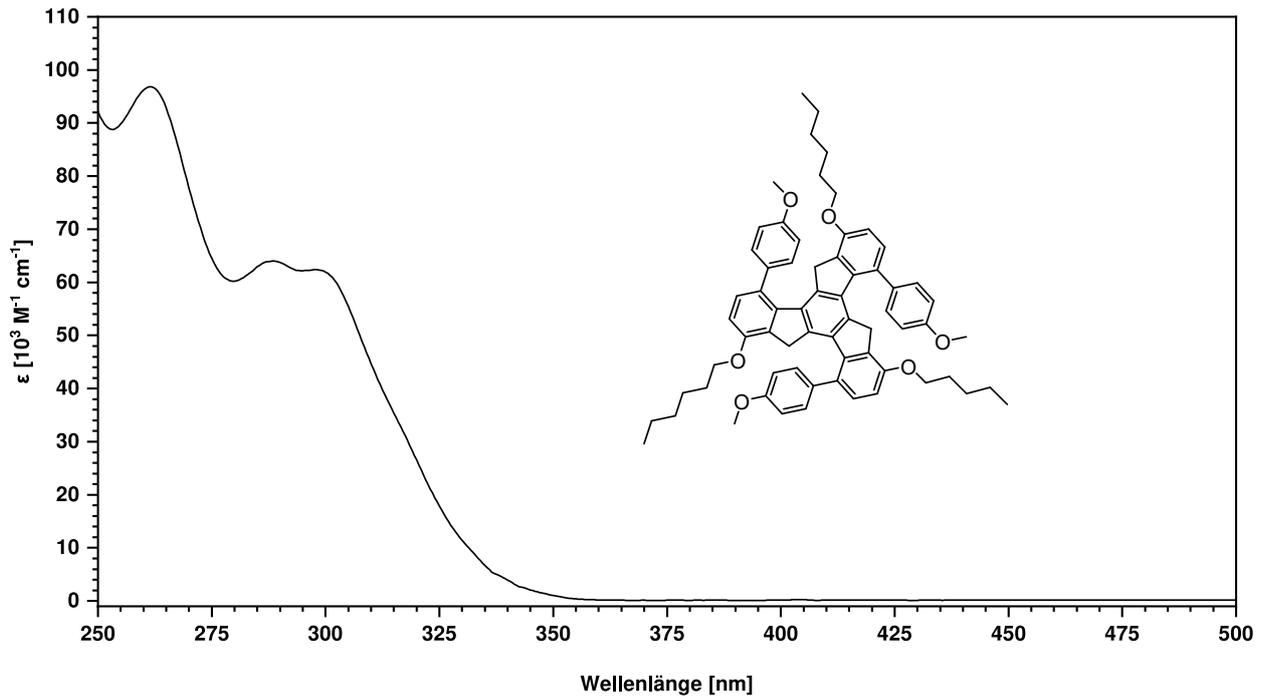


Abbildung F.5: UV-Vis-Absorptionsspektrum von 70 in DCM.

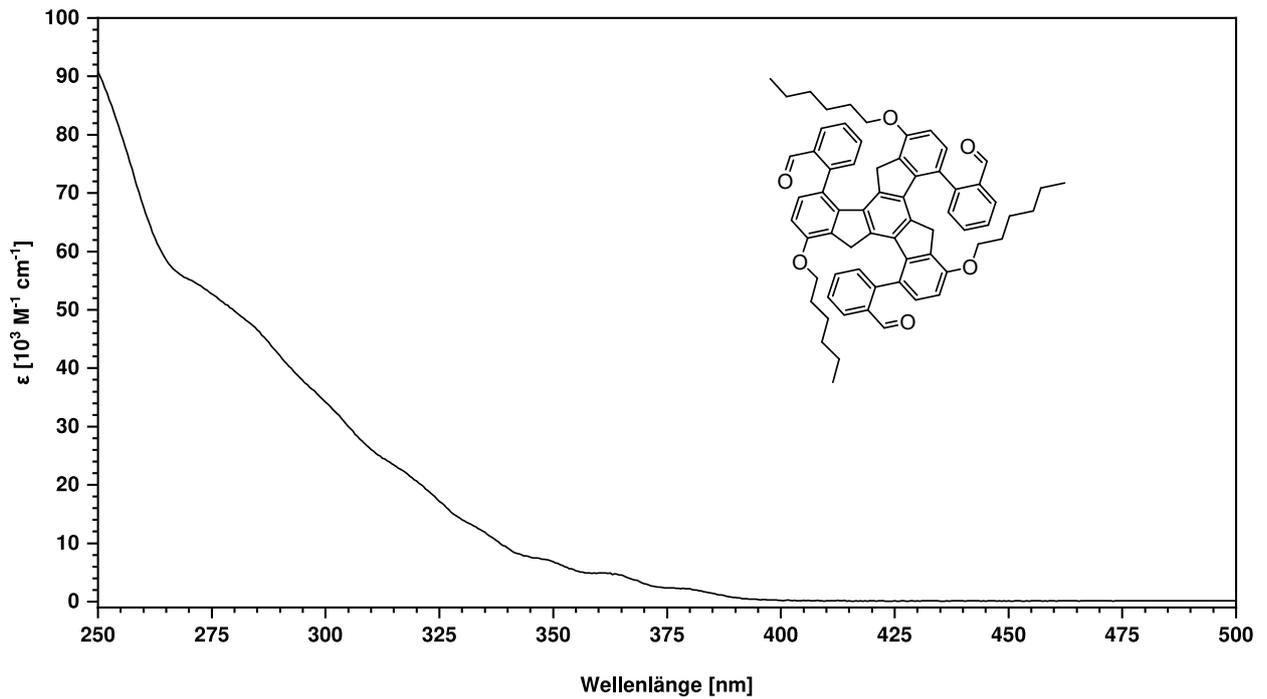
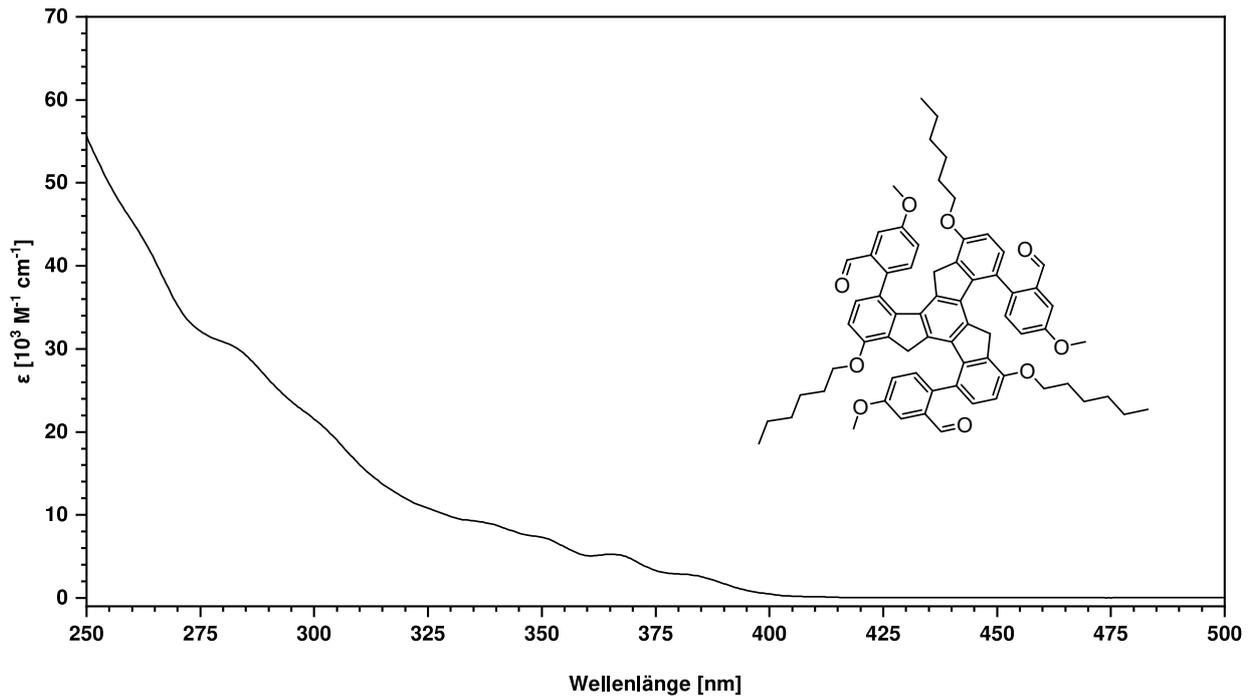
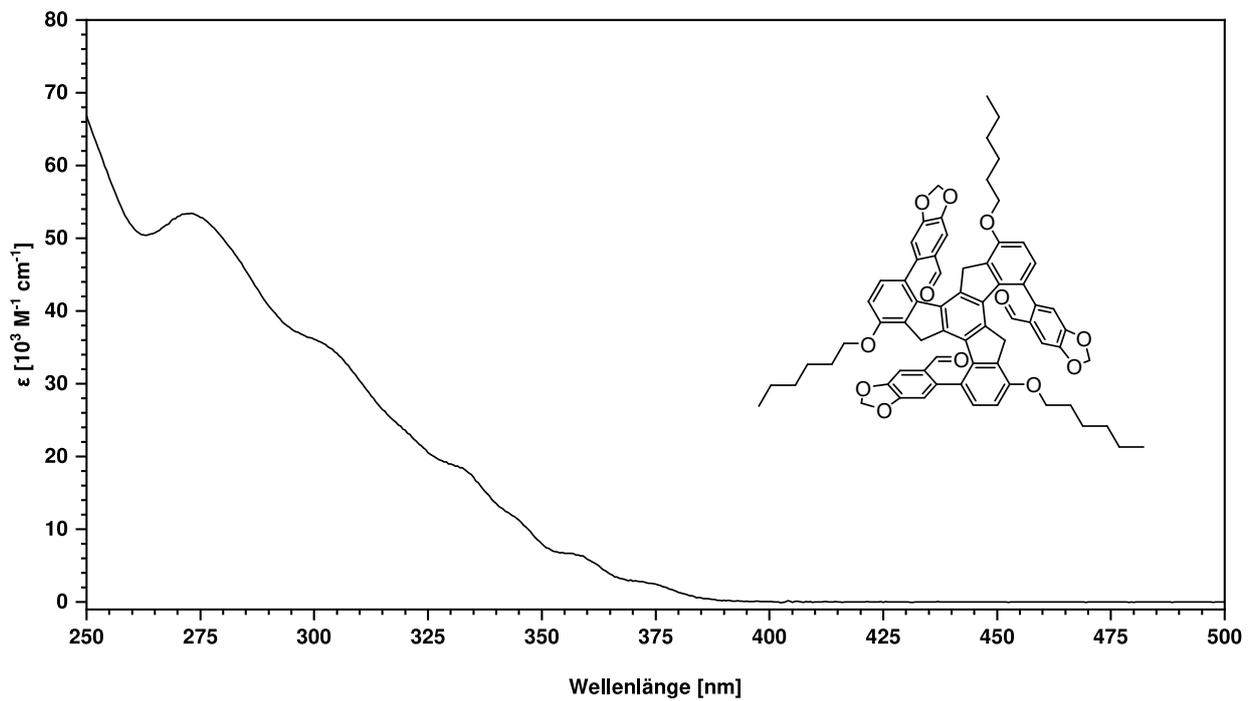


Abbildung F.6: UV-Vis-Absorptionsspektrum von 72 in DCM.

Abbildung F.7: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **77** in DCM.Abbildung F.8: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **78** in DCM.

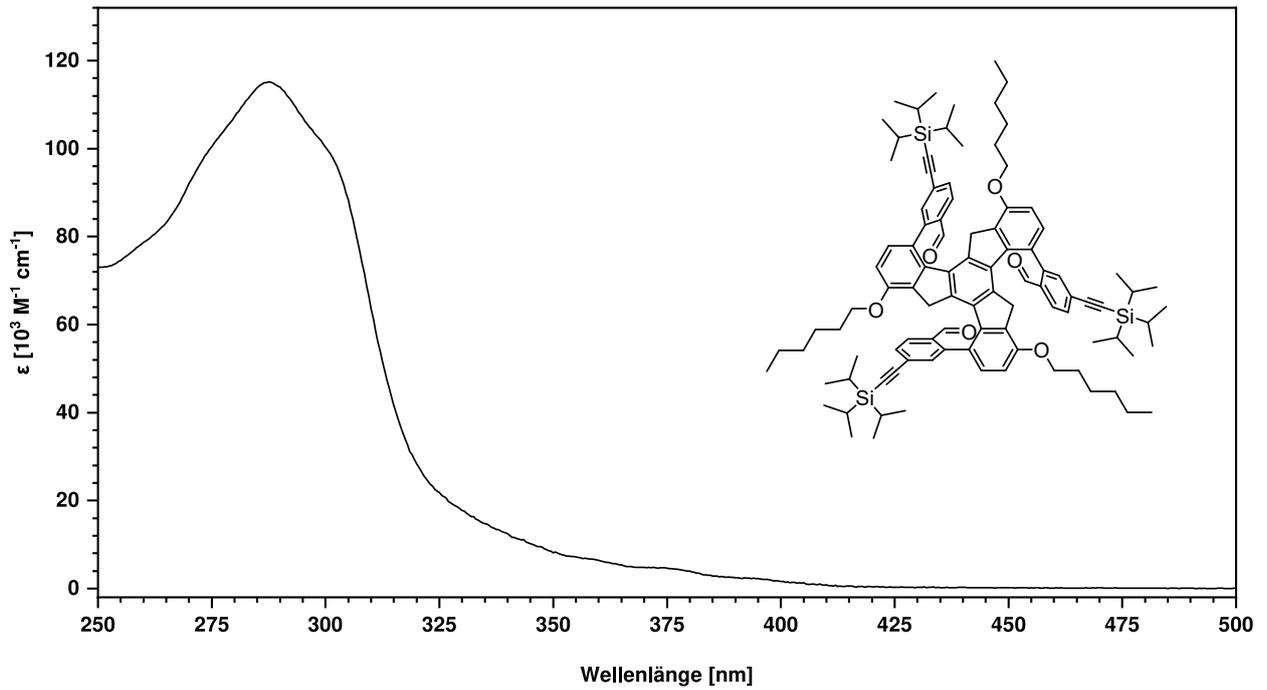


Abbildung F.9: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **79** in DCM.

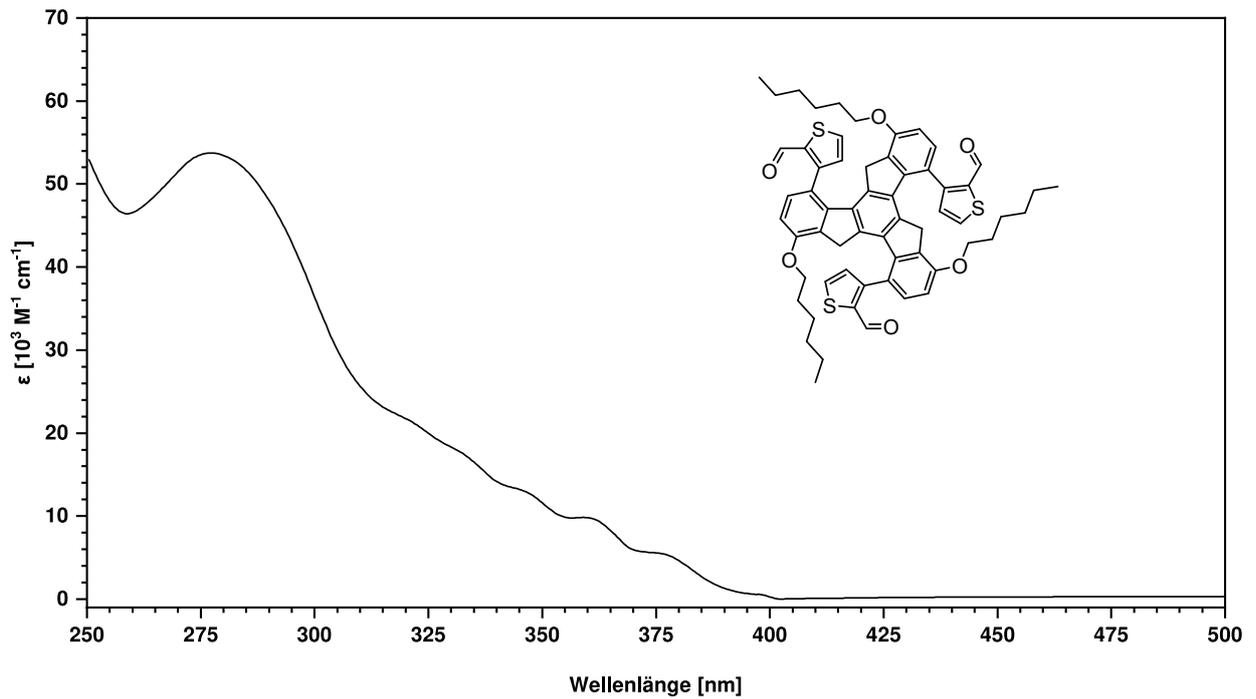


Abbildung F.10: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **80** in DCM.

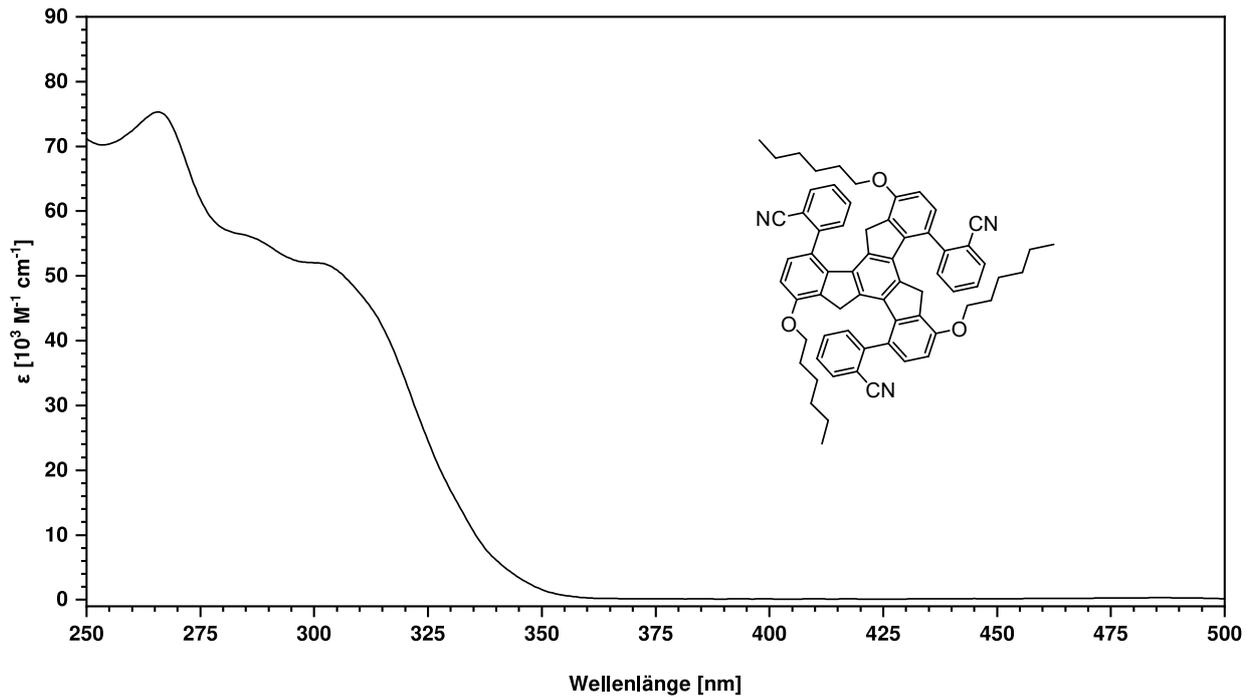


Abbildung F.11: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **89** in DCM.

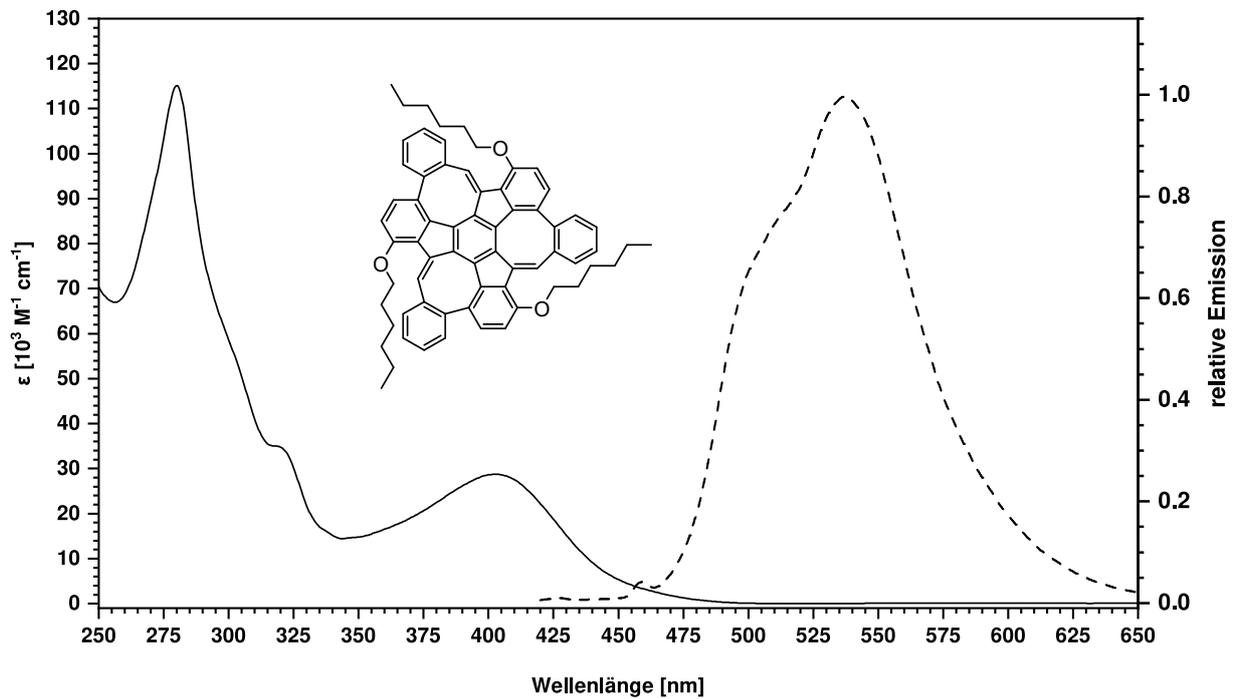


Abbildung F.12: UV-Vis-Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des **CH-MS** in DCM. Die Anregungswellenlänge der Emission beträgt 403 nm.

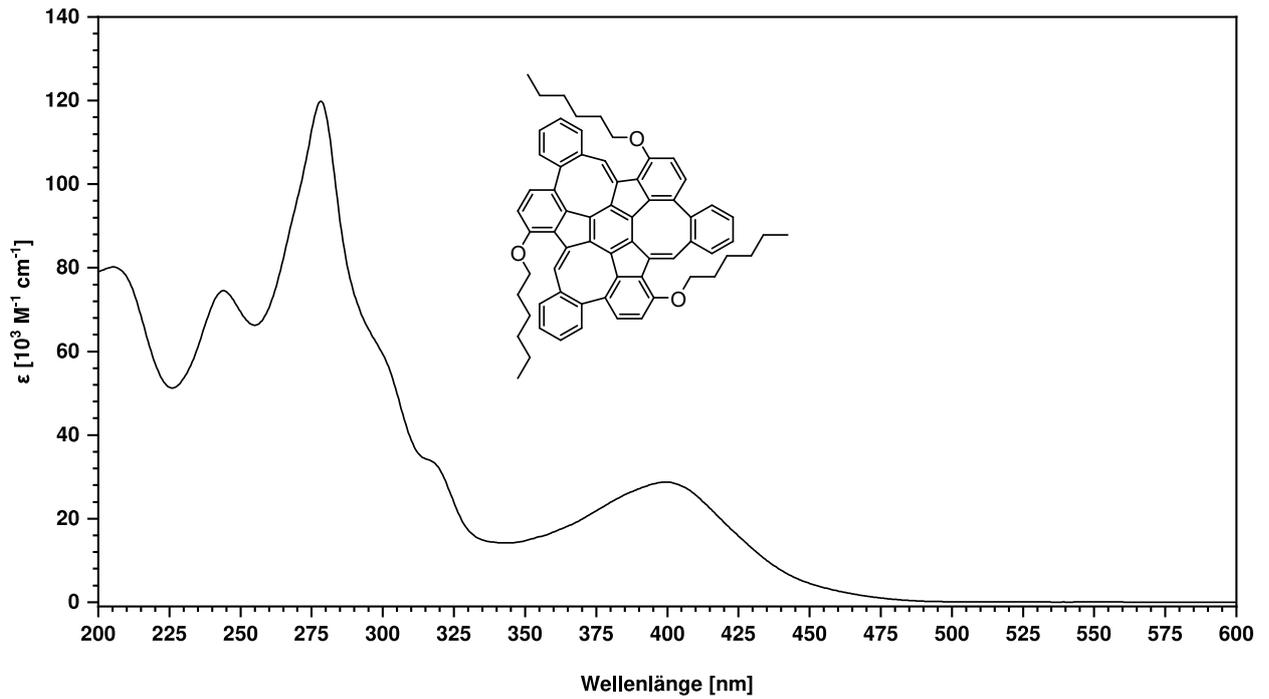


Abbildung F.13: UV-Vis-Absorptionsspektrum des CH-MS in *n*-Heptan.

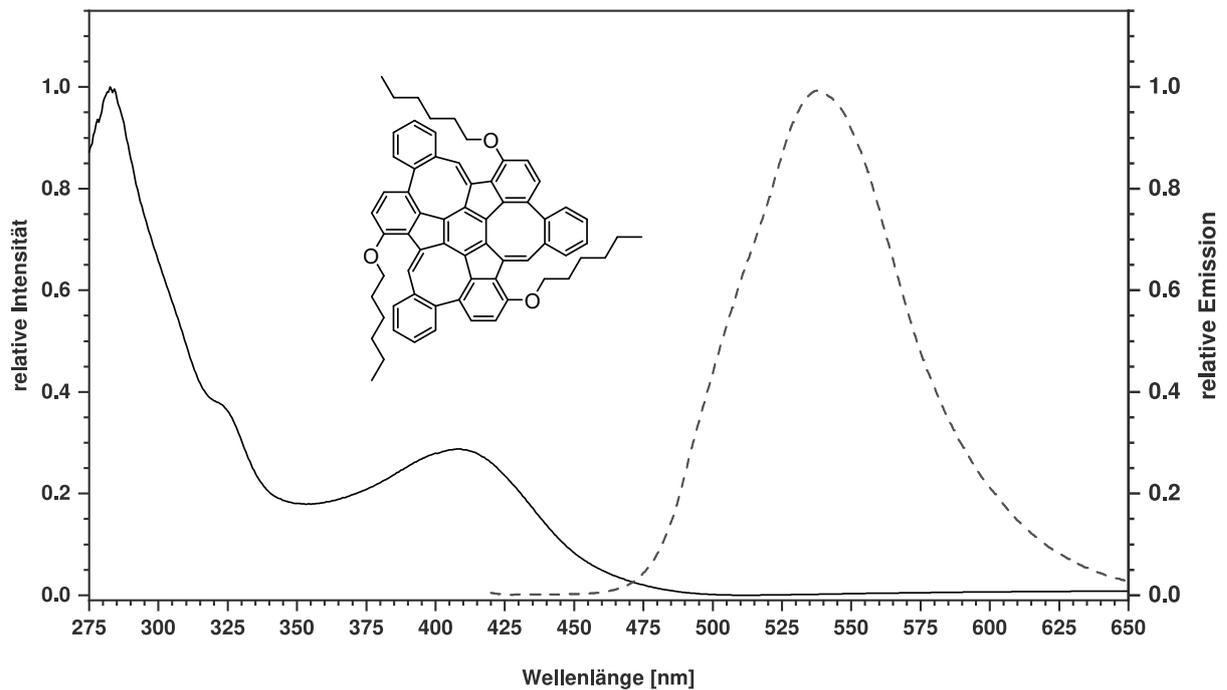


Abbildung F.14: UV-Vis-Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des CH-MS als Film auf Glas. Die Anregungswellenlänge der Emission beträgt 403 nm.

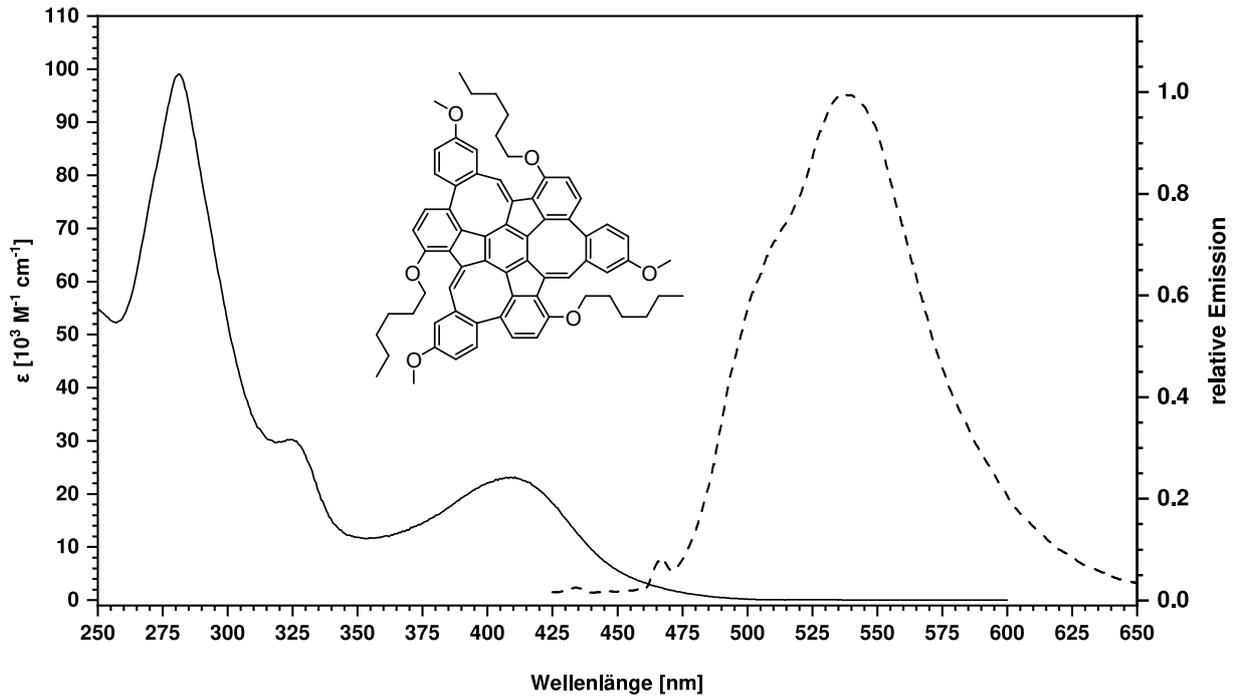


Abbildung F.15: UV-Vis-Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des OMe-CH-MS in DCM. Die Anregungswellenlänge der Emission beträgt 409 nm.

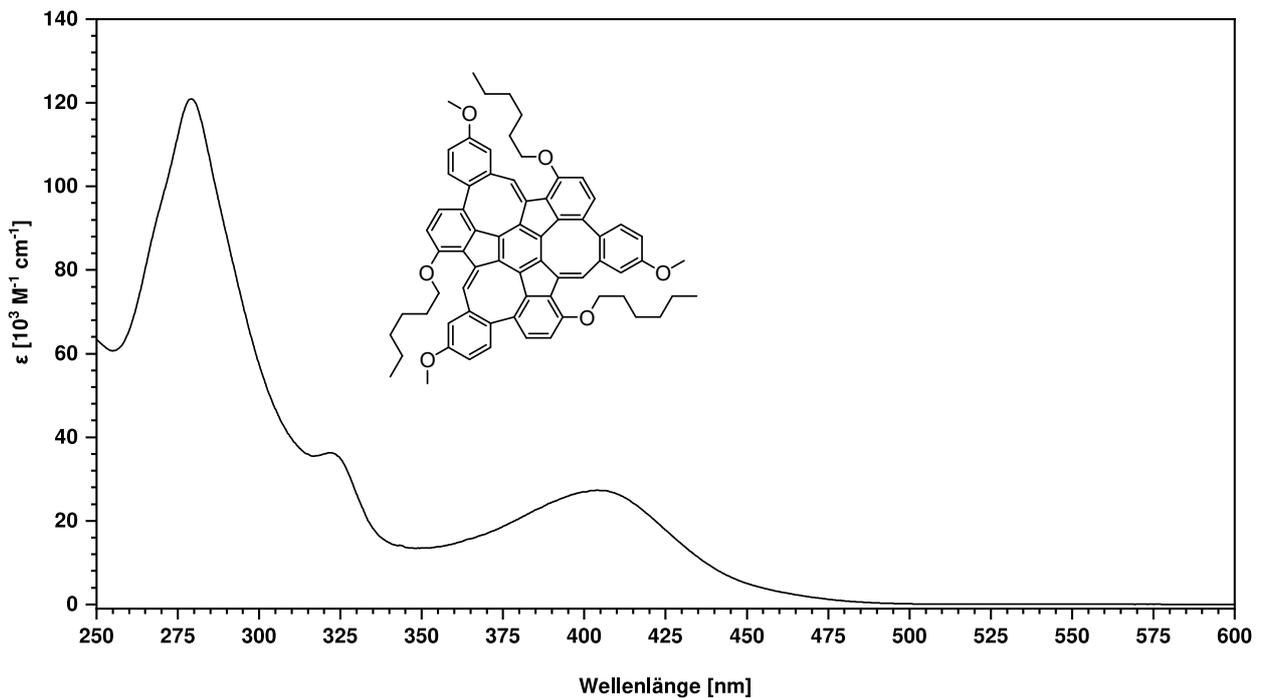


Abbildung F.16: UV-Vis-Absorptionsspektrum des OMe-CH-MS in *n*-Heptan.

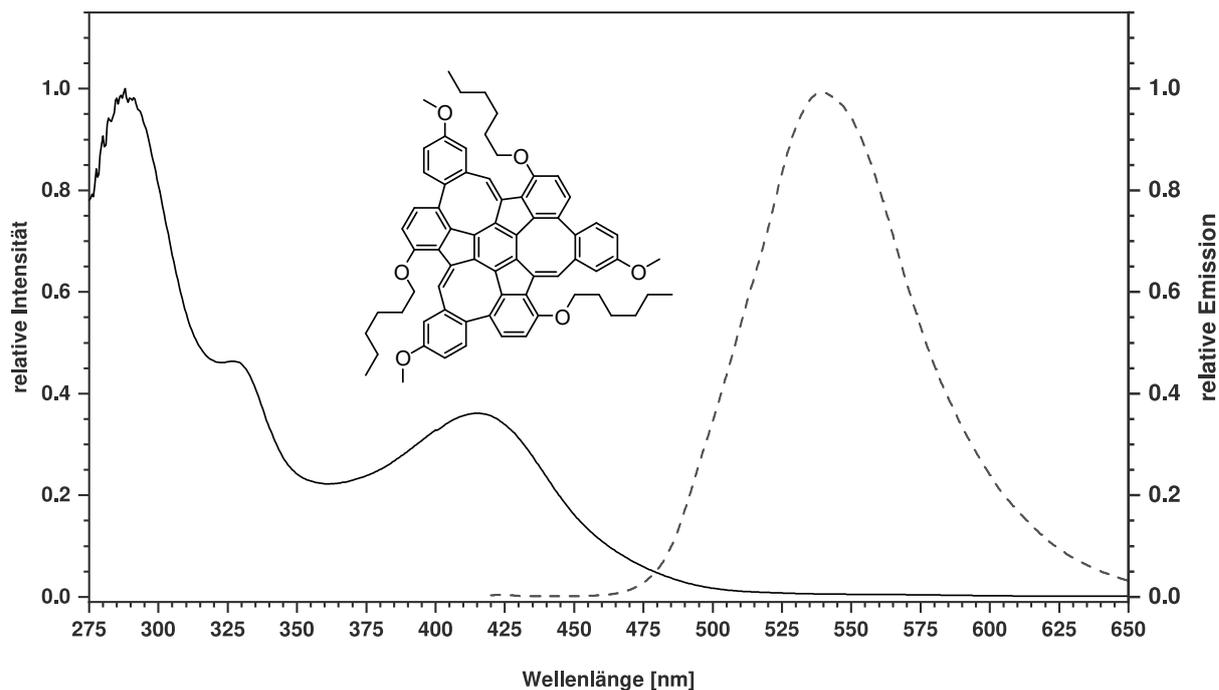


Abbildung F.17: UV-Vis-Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des OMe-CH-MS als Film auf Glas. Die Anregungswellenlänge der Emission beträgt 409 nm.

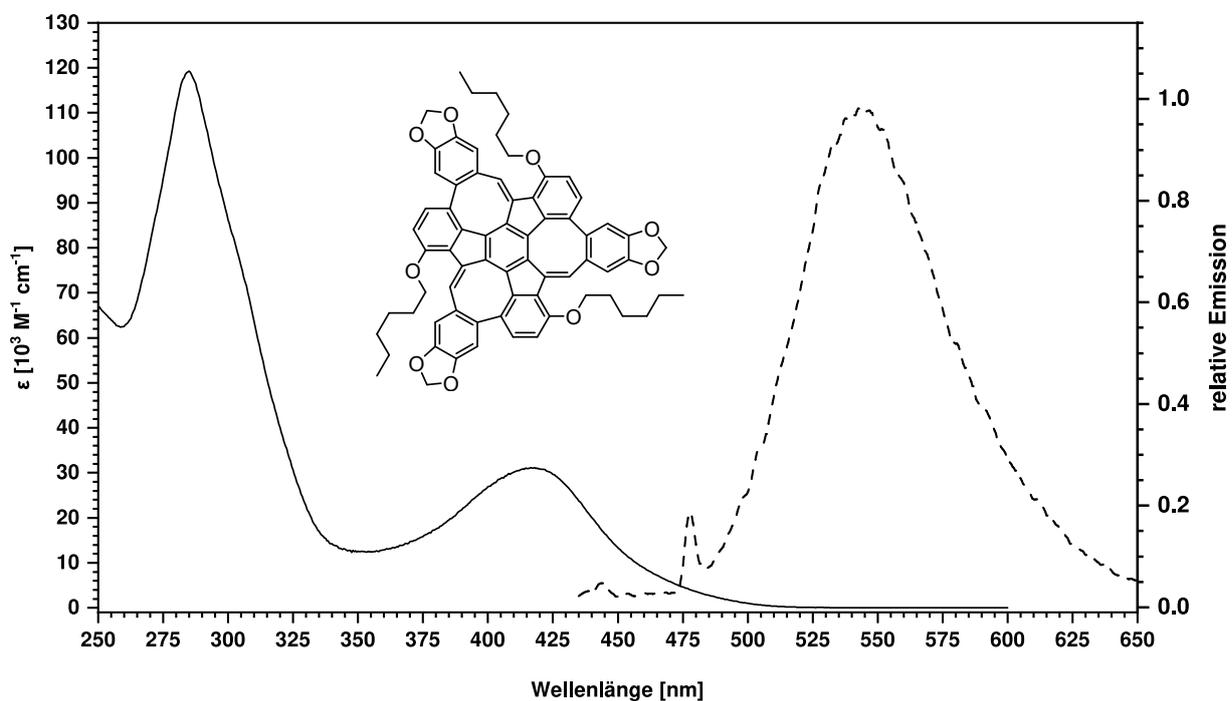


Abbildung F.18: UV-Vis-Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des Dioxol-CH-MS in DCM. Die Anregungswellenlänge der Emission beträgt 418 nm.

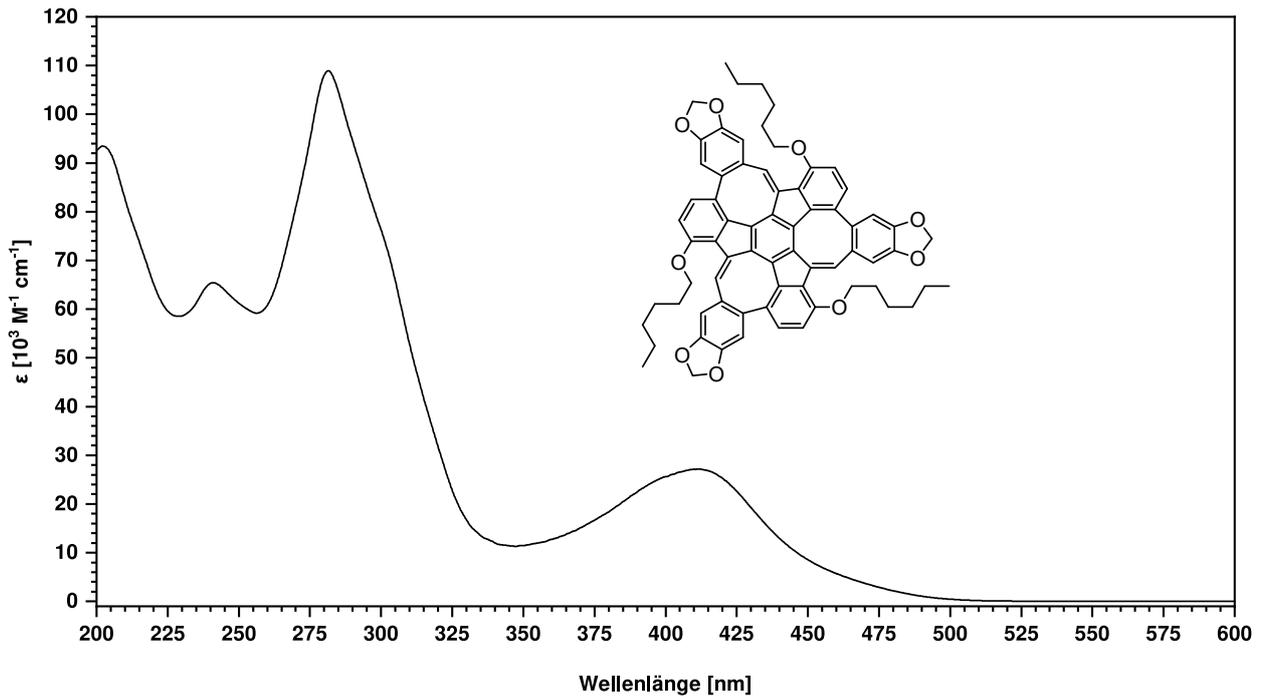


Abbildung F.19: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **Dioxol-CH-MS** in *n*-Heptan.

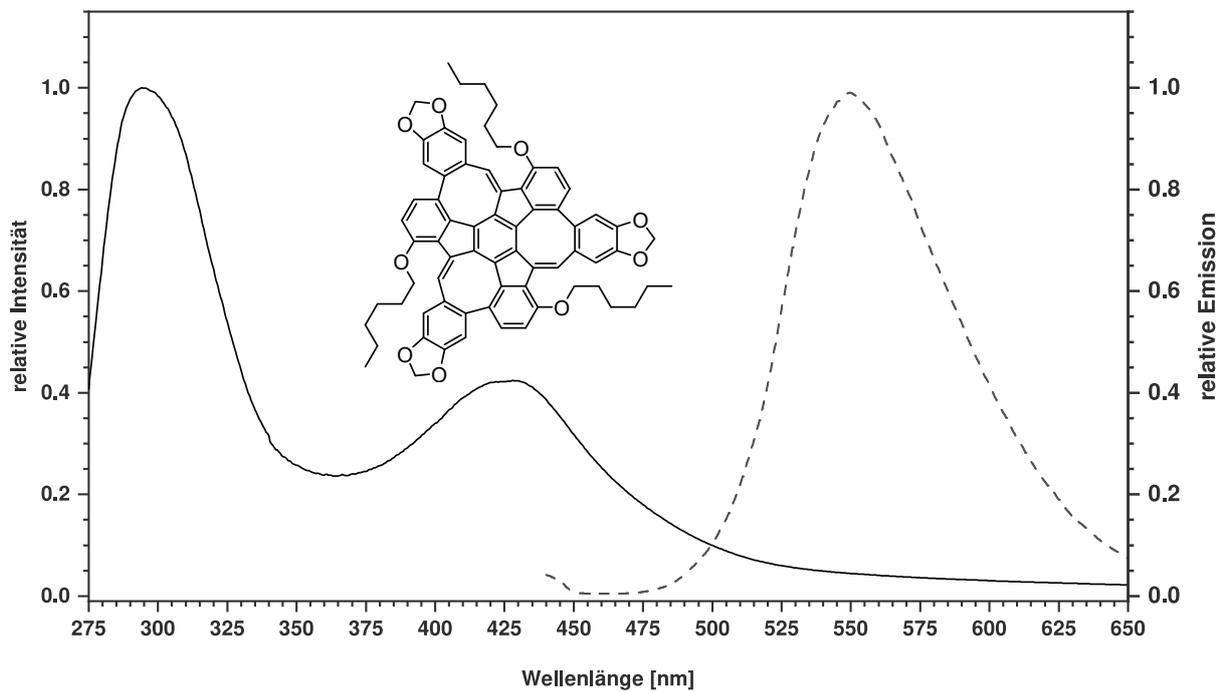


Abbildung F.20: UV-Vis-Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des **Dioxol-CH-MS** als Film auf Glas. Die Anregungswellenlänge der Emission beträgt 418 nm.

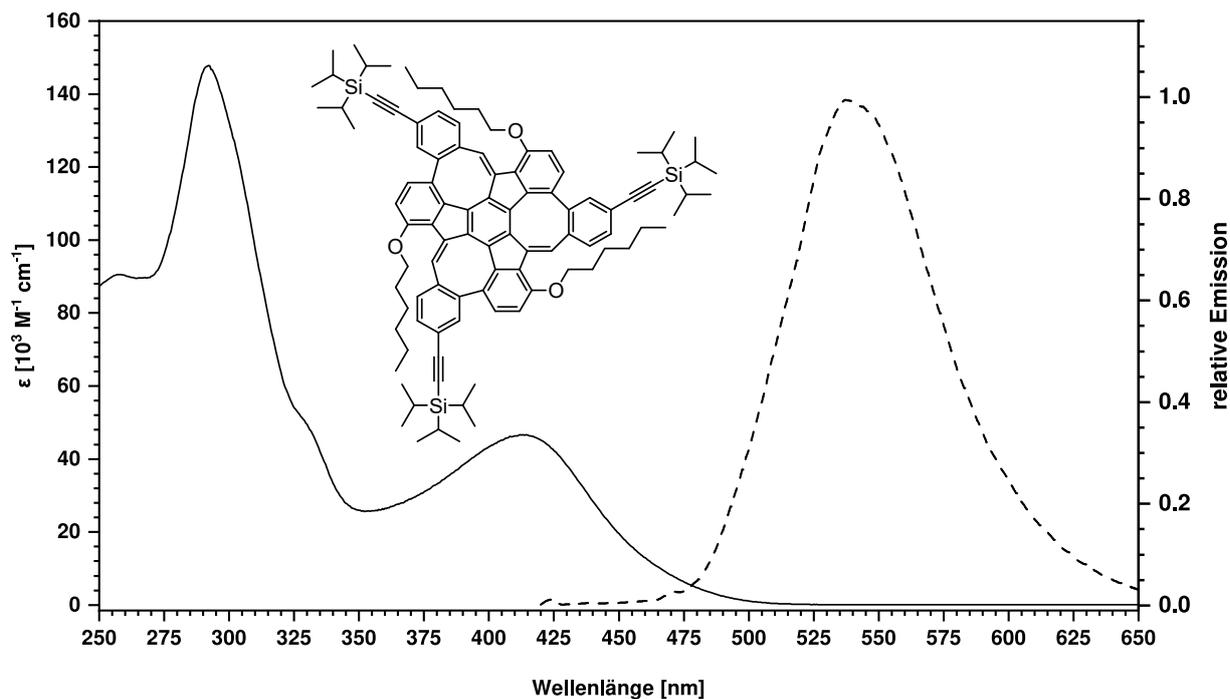


Abbildung F.21: UV-Vis-Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des TIPS-CH-MS in DCM. Die Anregungswellenlänge der Emission beträgt 415 nm.

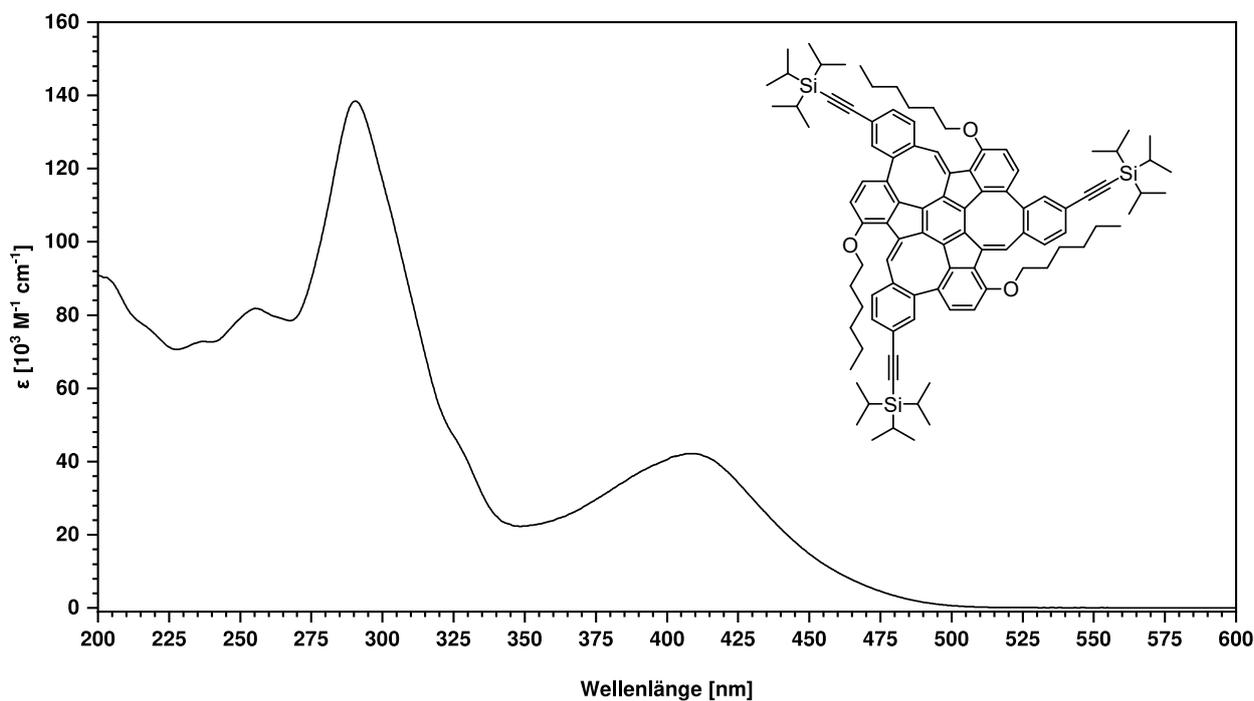


Abbildung F.22: UV-Vis-Absorptionsspektrum des TIPS-CH-MS in *n*-Heptan.

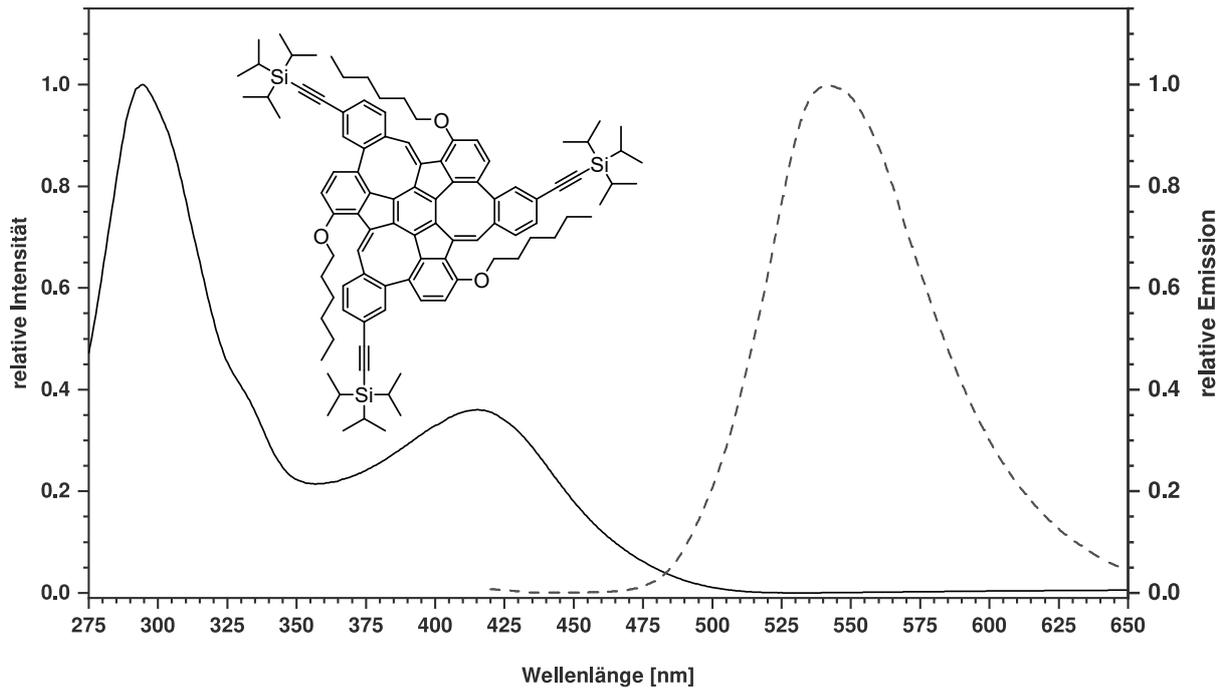


Abbildung F.23: UV-Vis-Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) des TIPS-CH-MS als Film auf Glas. Die Anregungswellenlänge der Emission beträgt 415 nm.

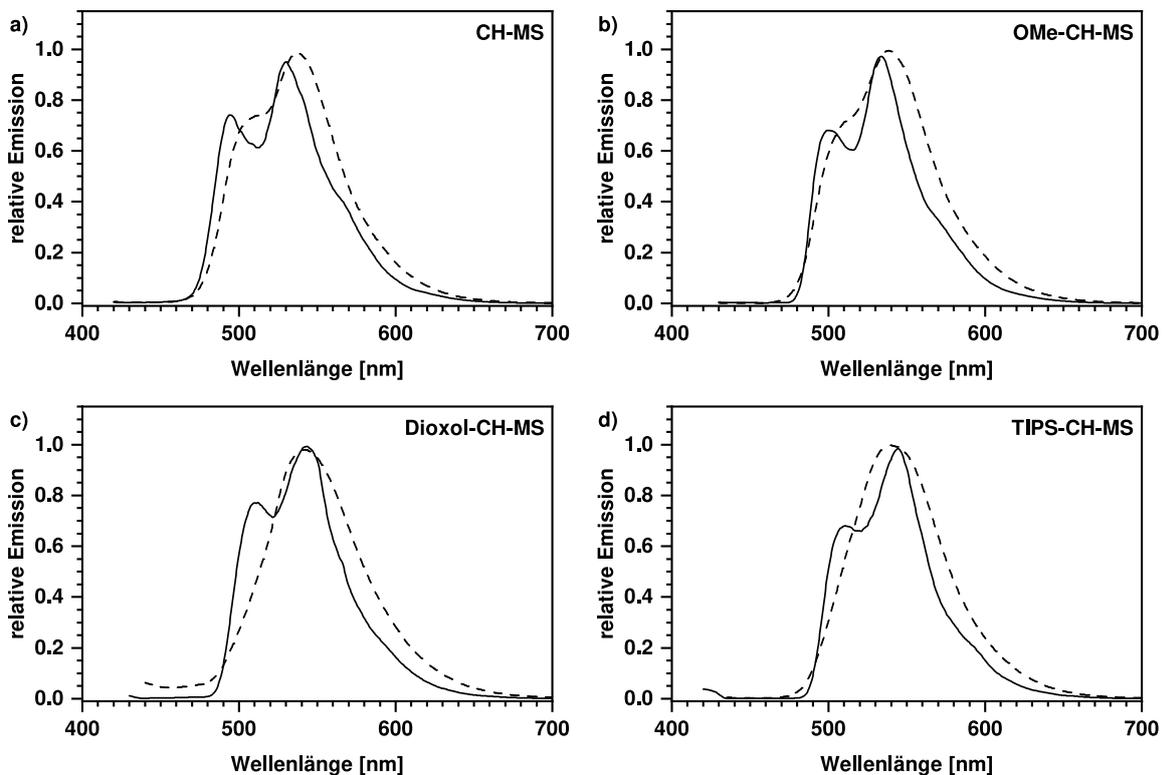


Abbildung F.24: Emissionsspektren in 2-Methyltetrahydrofuran bei 77 K (durchgezogene Linie) und bei Raumtemperatur (gestrichelte Linie). a) CH-MS, b) OMe-CH-MS, c) Dioxol-CH-MS und d) TIPS-CH-MS. Die Anregungswellenlängen betragen für a–d): 403 nm, 409 nm, 418 nm und 415 nm.

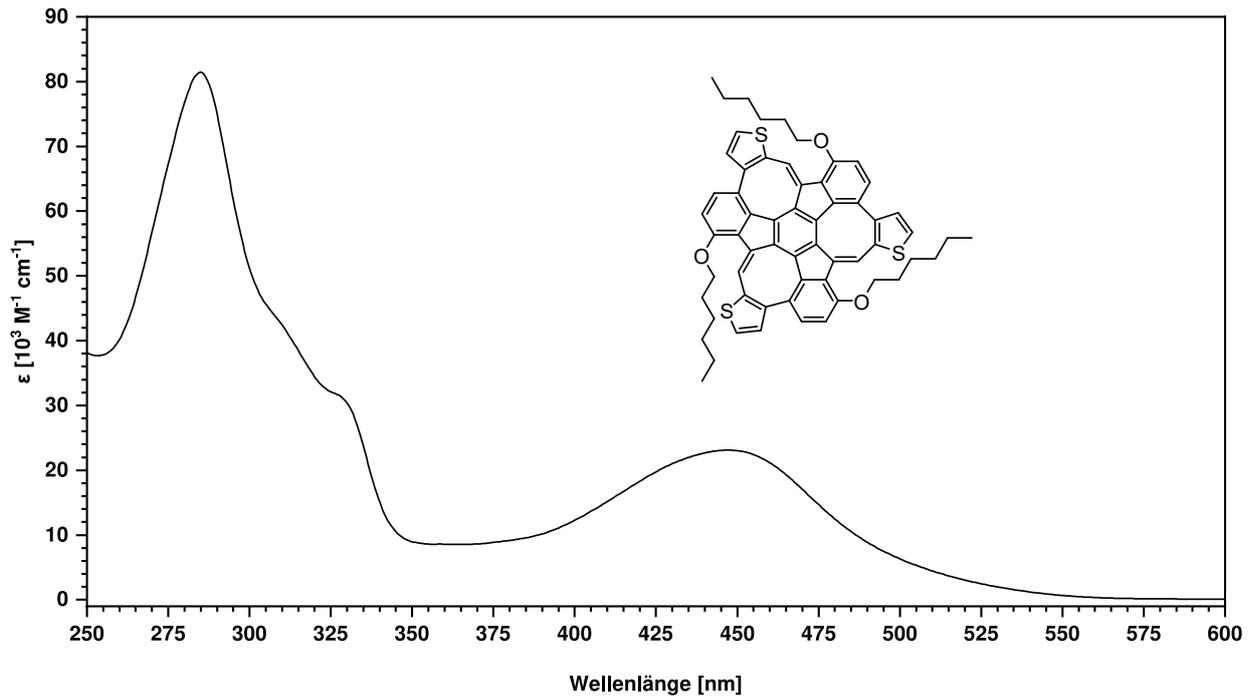


Abbildung F.25: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **Thiophen-MS** in DCM.

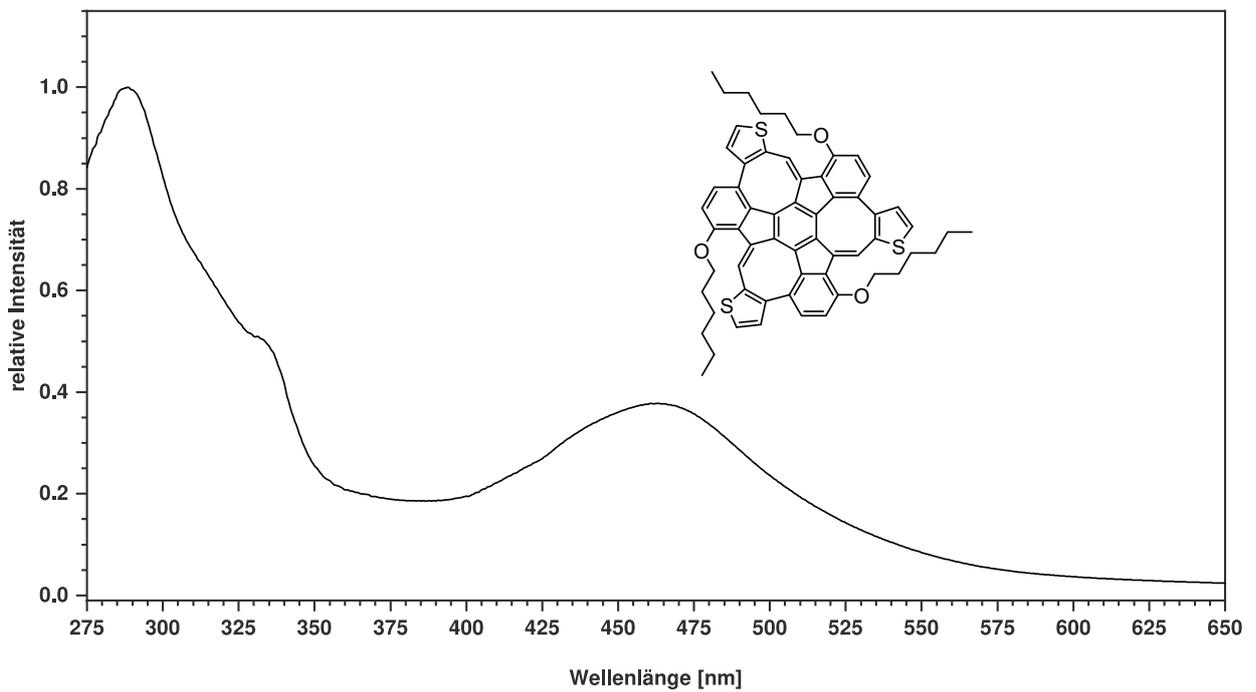


Abbildung F.26: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **Thiophen-MS** als Film auf Glas.

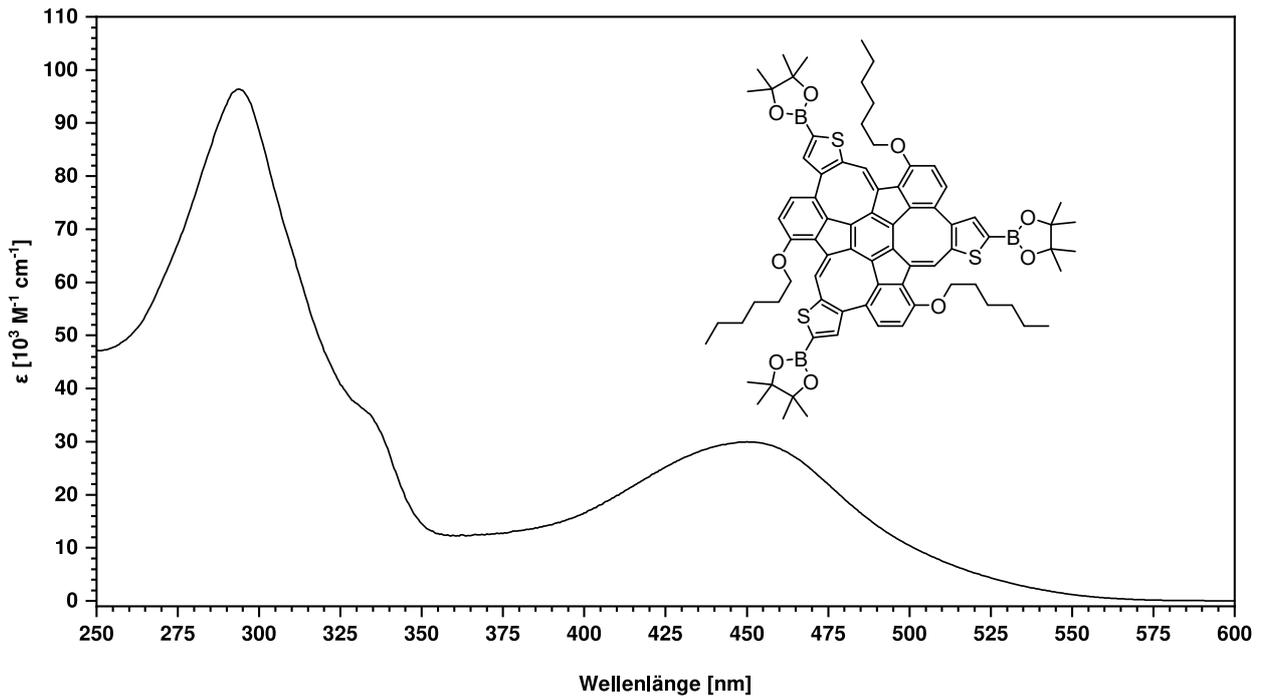


Abbildung F.27: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **BPin-Thio-MS** in DCM.

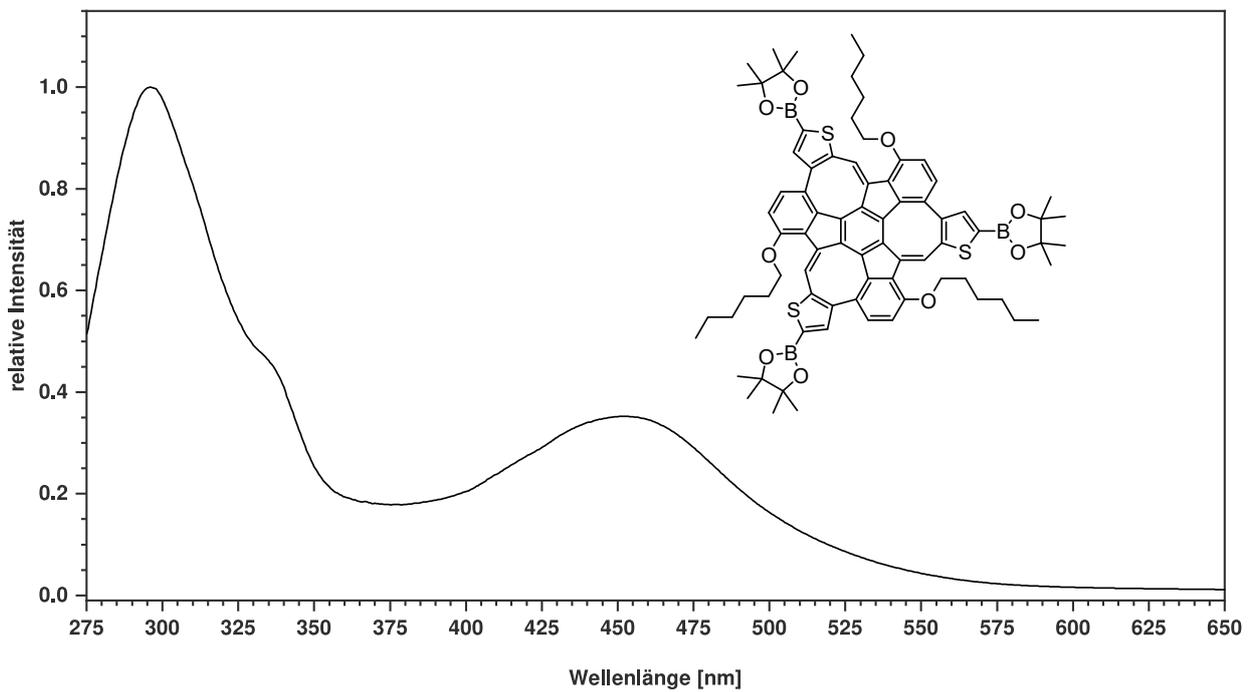


Abbildung F.28: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **BPin-Thio-MS** als Film auf Glas.

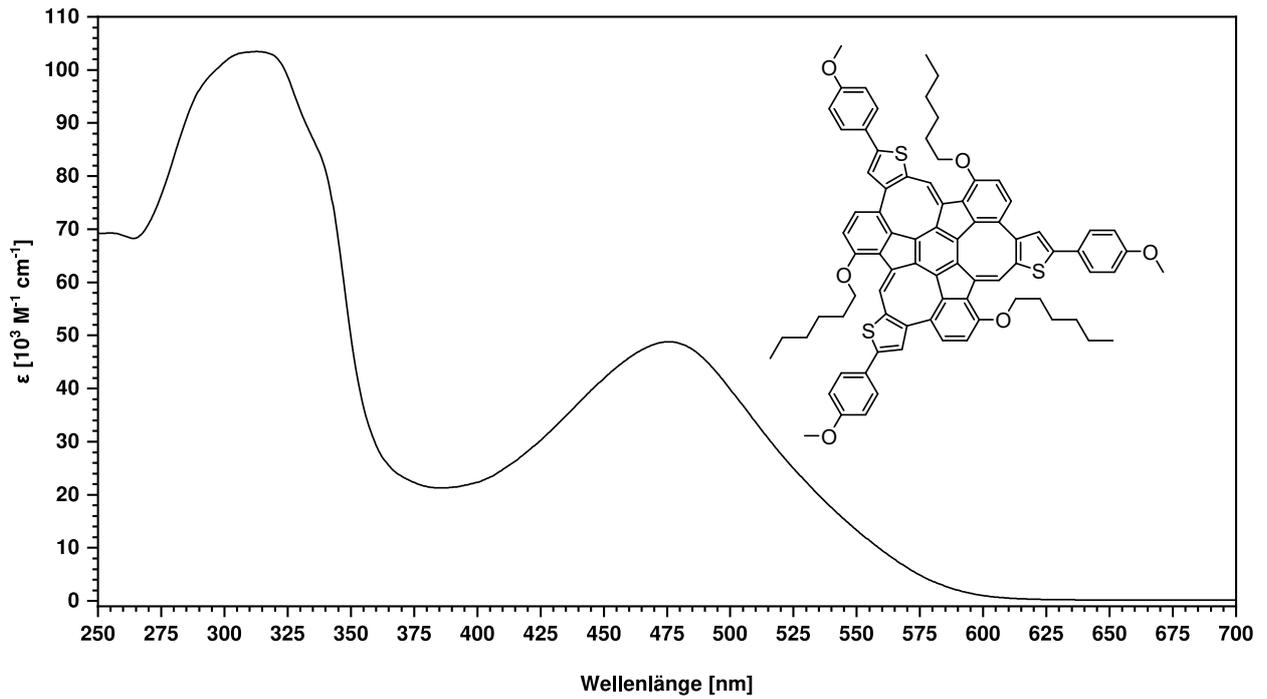


Abbildung F.29: UV-Vis-Absorptionsspektrum des OMe-Thio-MS in DCM.

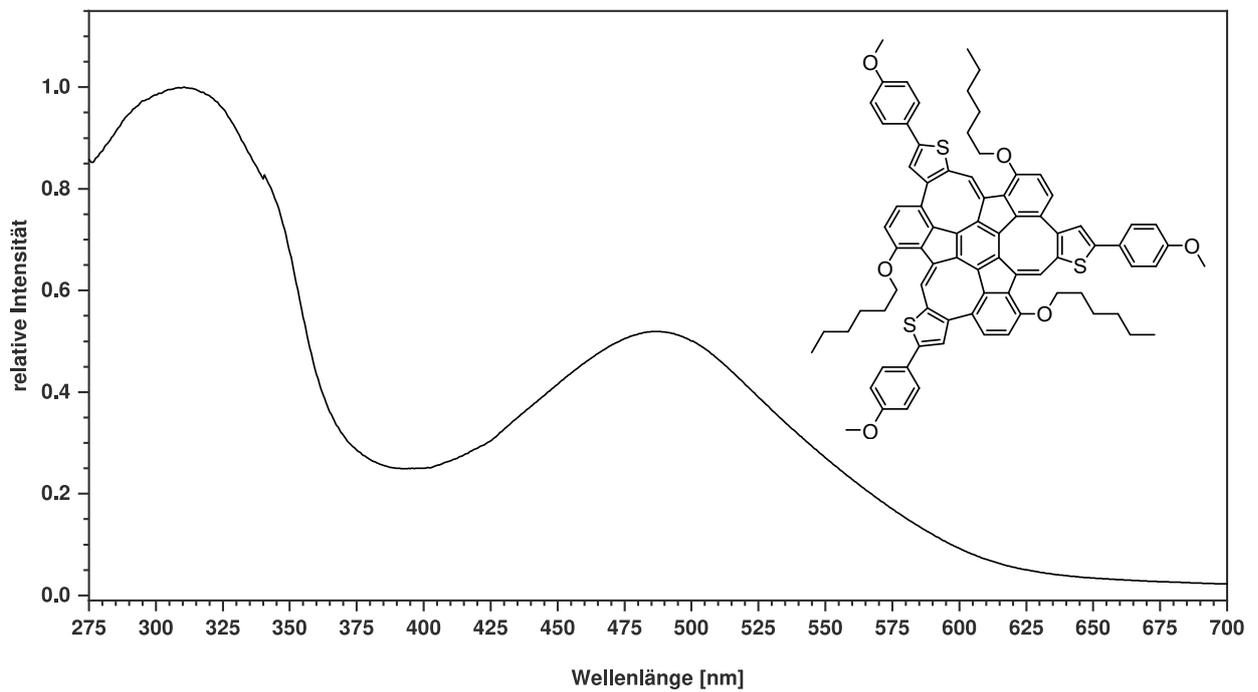


Abbildung F.30: UV-Vis-Absorptionsspektrum des OMe-Thio-MS als Film auf Glas.

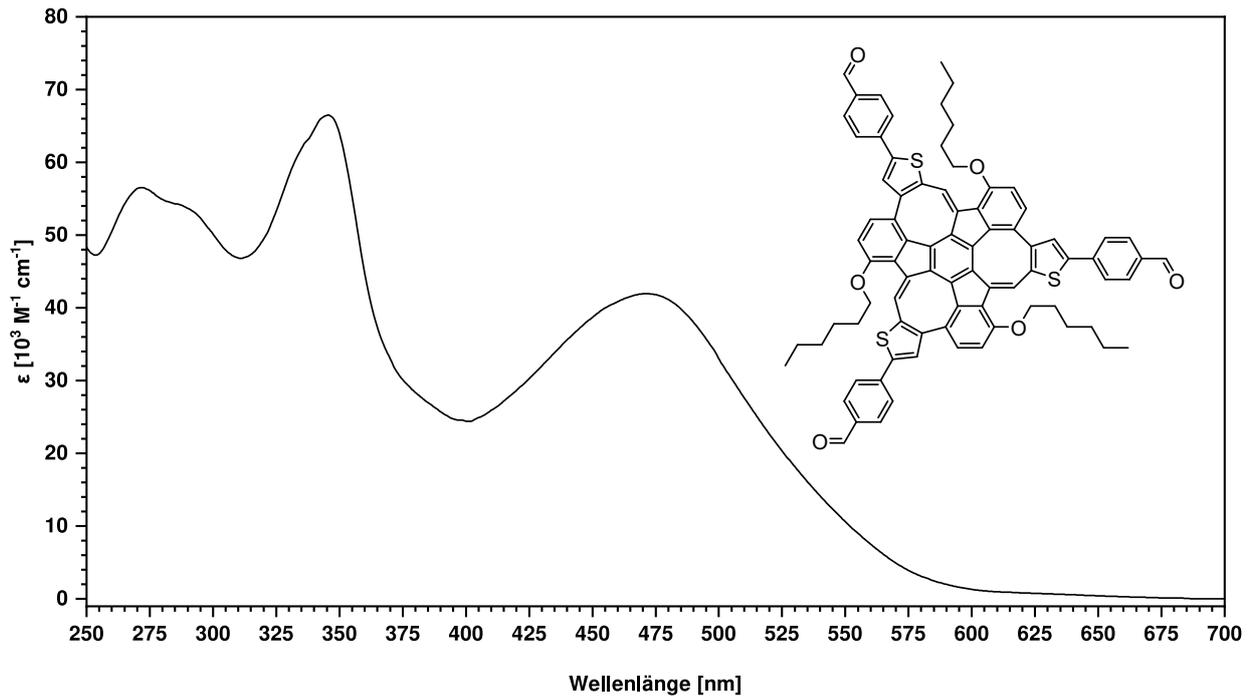


Abbildung F.31: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **CHO-Thio-MS** in DCM.

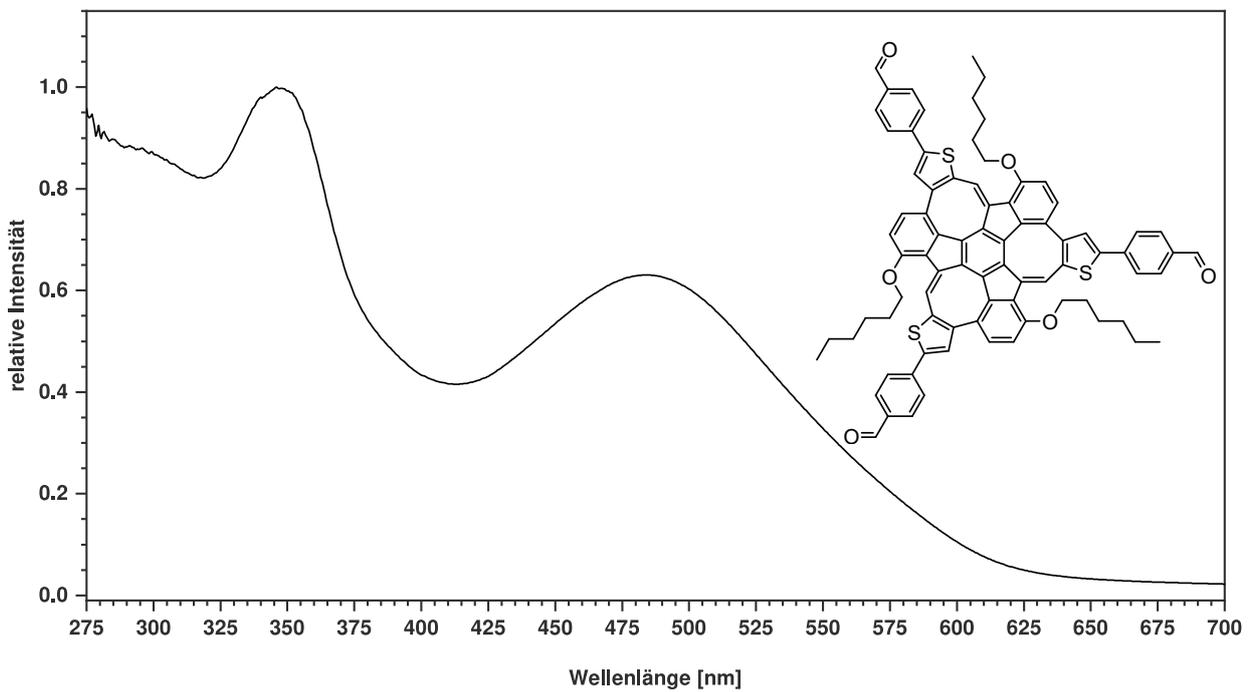


Abbildung F.32: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **CHO-Thio-MS** als Film auf Glas.

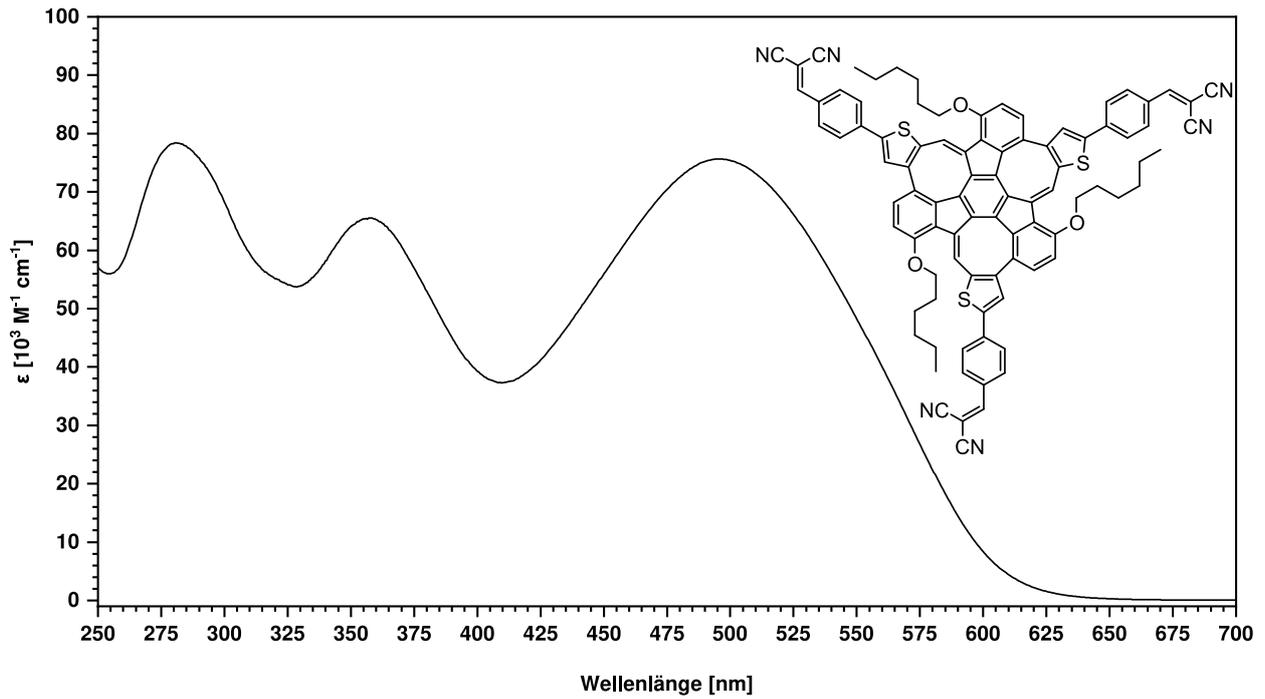


Abbildung F.33: UV-Vis-Absorptionsspektrum des DCV-Thio-MS in DCM.

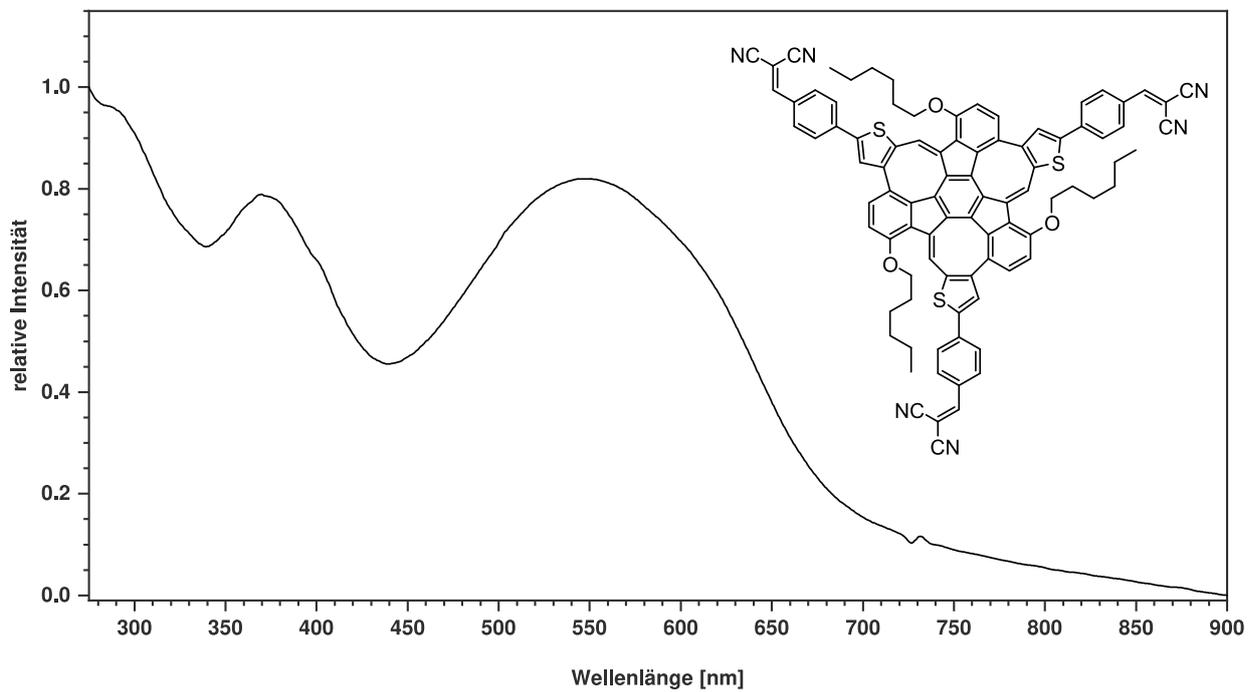


Abbildung F.34: UV-Vis-Absorptionsspektrum des DCV-Thio-MS als Film auf Glas.

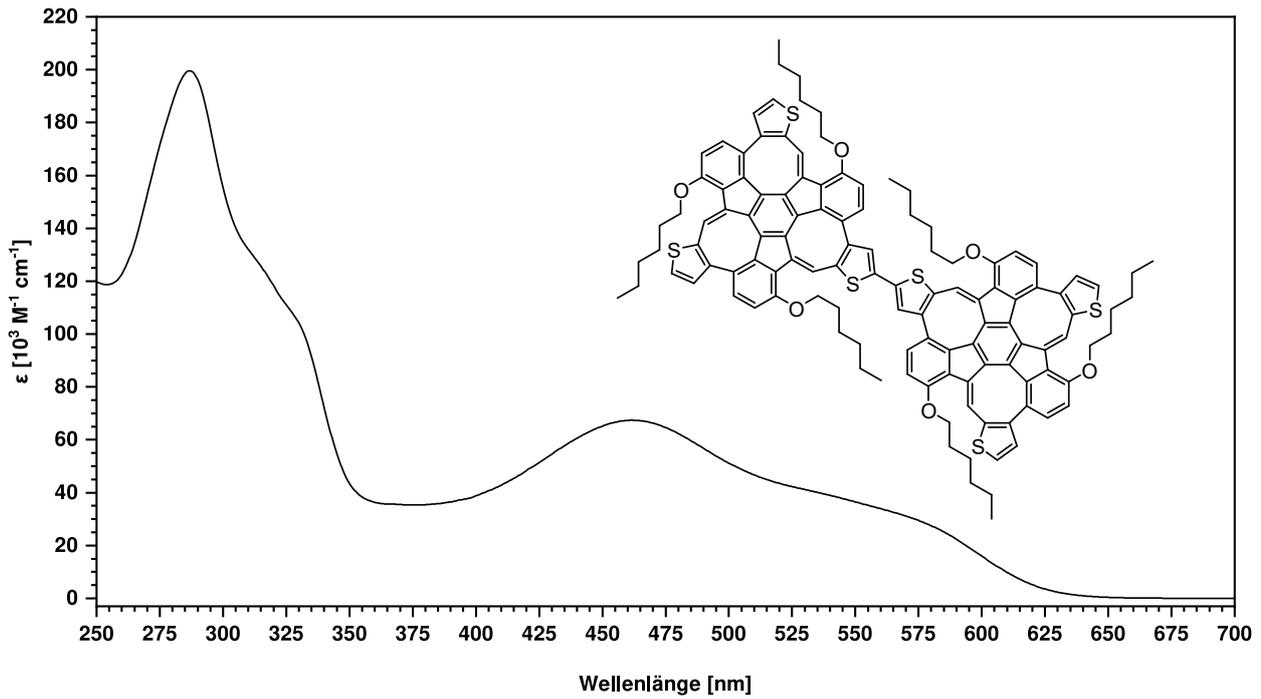


Abbildung F.35: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **Bis(Thio-MS)** in DCM.

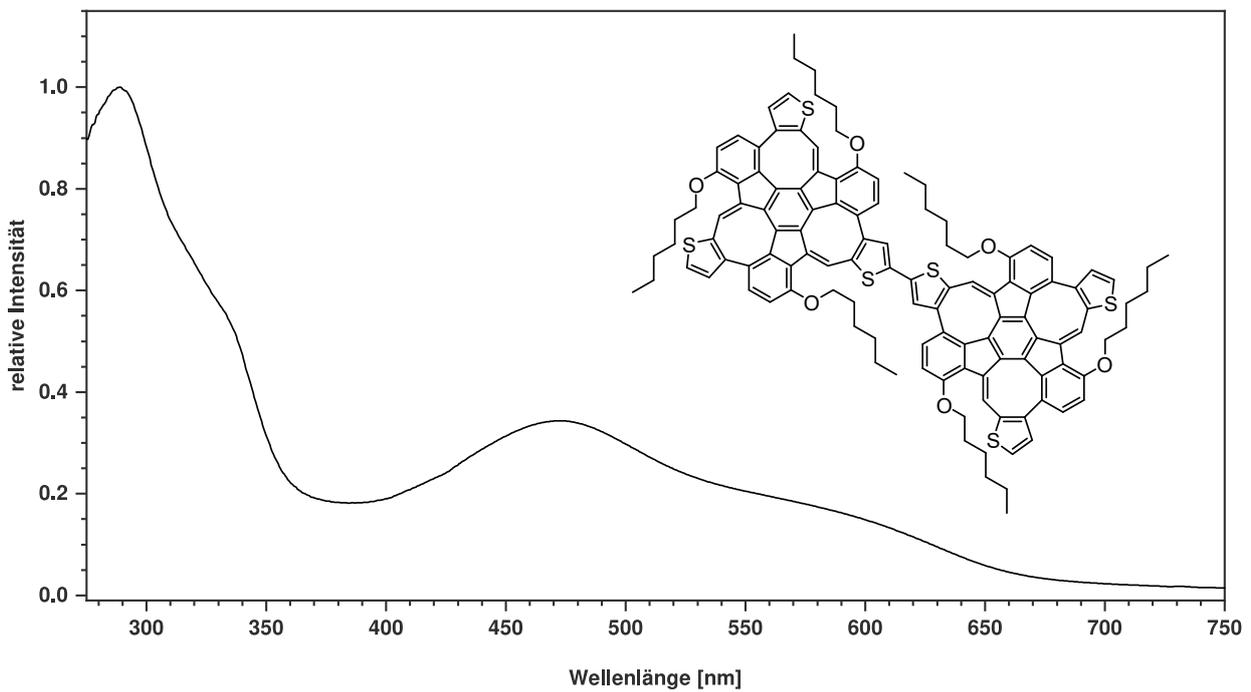


Abbildung F.36: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **Bis(Thio-MS)** als Film auf Glas.

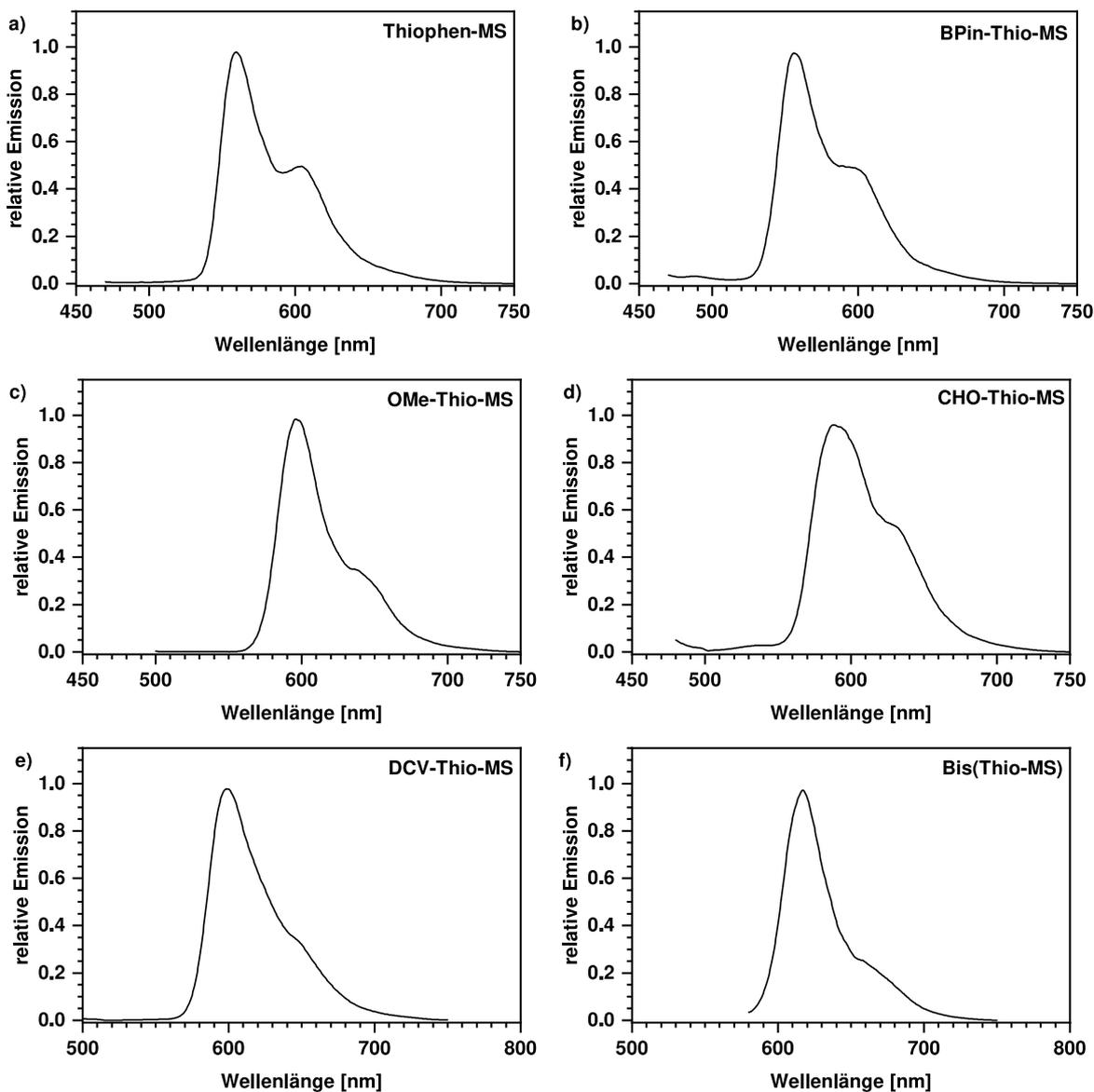


Abbildung F.37: Emissionspektren in 2-Methyltetrahydrofuran bei 77 K. **a) Thiophen-MS, b) BPin-Thio-MS, c) OMe-Thio-MS, d) CHO-Thio-MS, e) DCV-Thio-MS** und **f) Bis(Thio-MS)**. Die Anregungswellenlängen betragen für a–f): 447 nm, 451 nm, 475 nm, 472 nm, 496 nm und 568 nm.

Tabelle F.1: Emissionswellenlängen und Stokes-Verschiebungen der Affensattel-PAKs in verschiedenen Lösungsmitteln und Temperaturen sowie als Film.

Verbindung	λ_{ex} [nm]			λ_{em} [nm]			$\Delta\tilde{\nu}_s$ [cm^{-1}]		
	298 K, DCM	298 K, 2-MeTHF	77 K, 2-MeTHF	Film	298 K, DCM	298 K, 2-MeTHF	77 K, 2-MeTHF	Film	
CH-MS	403	498, 537	499, 537	538	4734, 6192	4774, 6192	4612, 5982	6227	
OMe-CH-MS	409	501, 539	502, 540	539	4490, 5897	4530, 5931	4450, 5723	5897	
Dioxol-CH-MS	418	543	542	550	5507	5473	4392, 5541	5742	
TIPS-CH-MS	415	537	539	541	5474	5544	4489, 5748	5612	
Thiophen-MS	447	–	–	–	–	–	4546, 5815	–	
BPIn-Thio-MS	451	–	–	–	–	–	4187, 5252	–	
OMe-Thio-MS	475	–	–	–	–	–	4274, 5180	–	
CHO-Thio-MS	472	–	–	–	–	–	4151, 5109	–	
DCV-Thio-MS	496	–	–	–	–	–	3467, 4288	–	
Bis(Thio-MS)	568	–	–	–	–	–	1372, 2150	–	

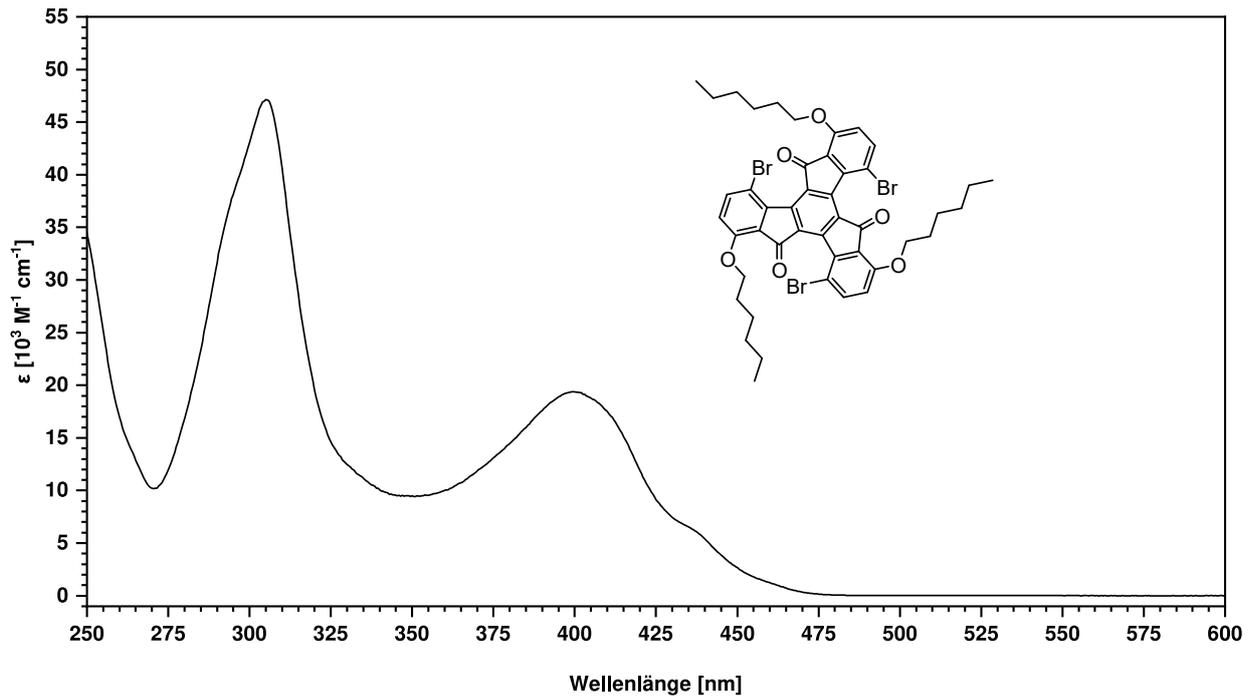


Abbildung F.38: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **102** in DCM.

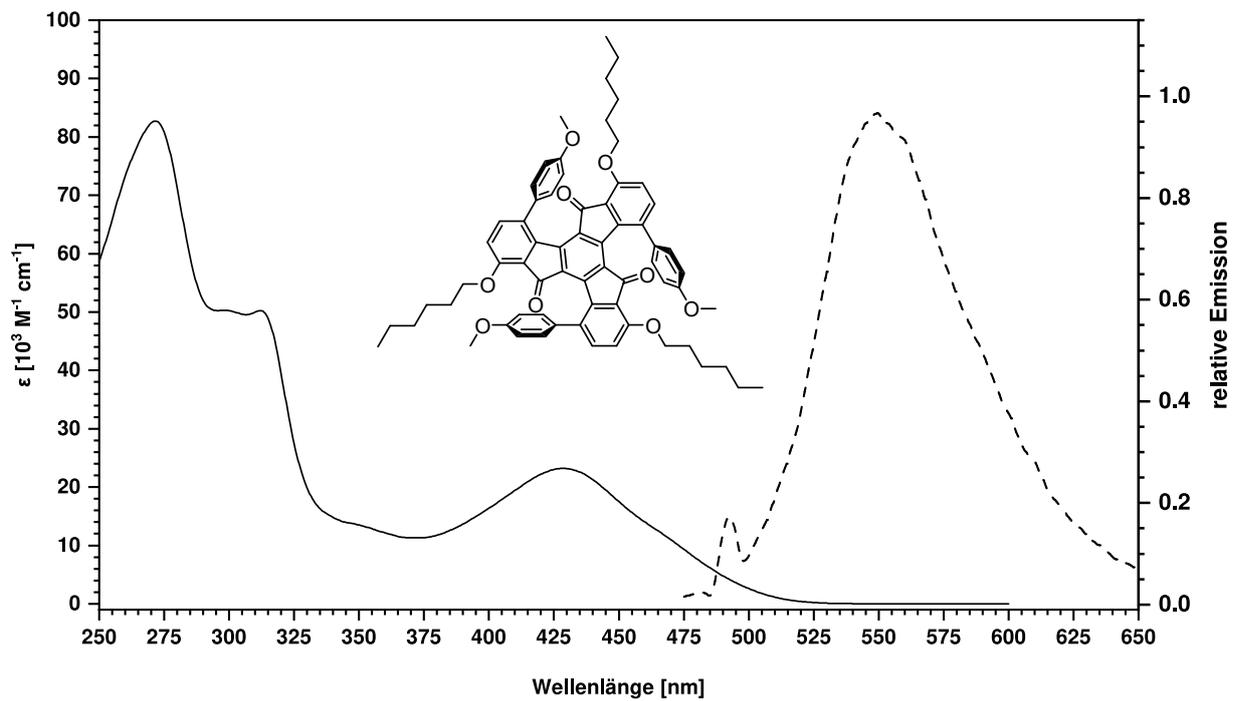
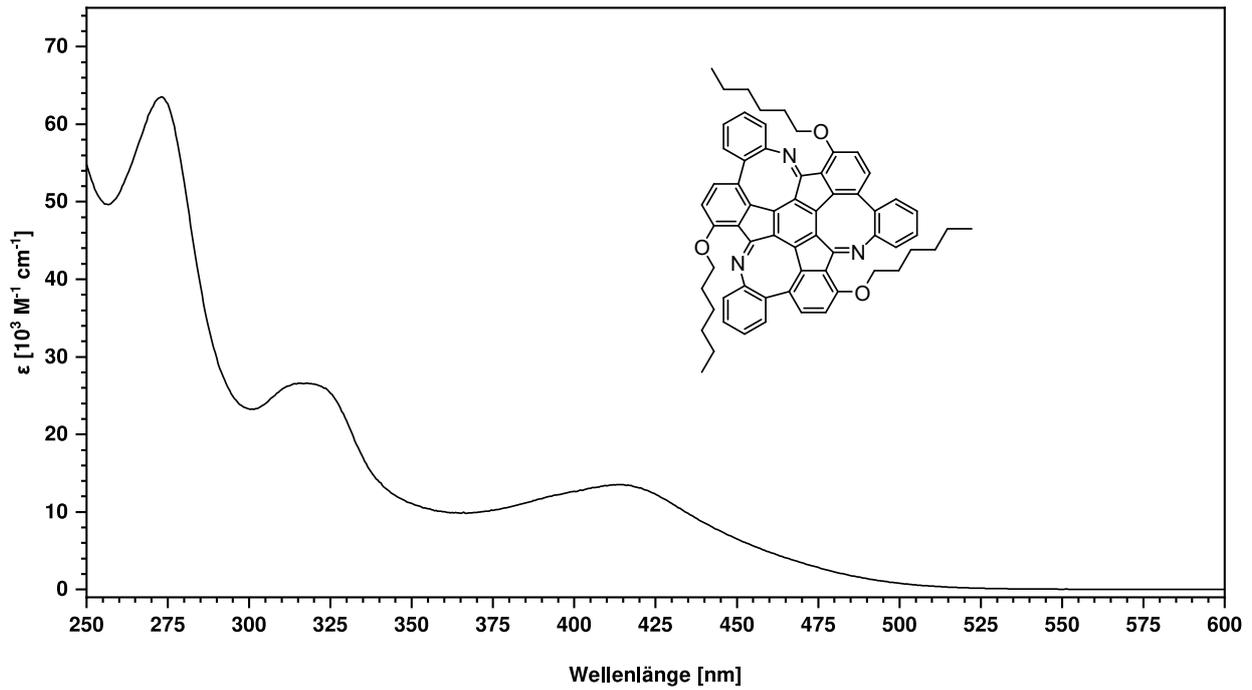
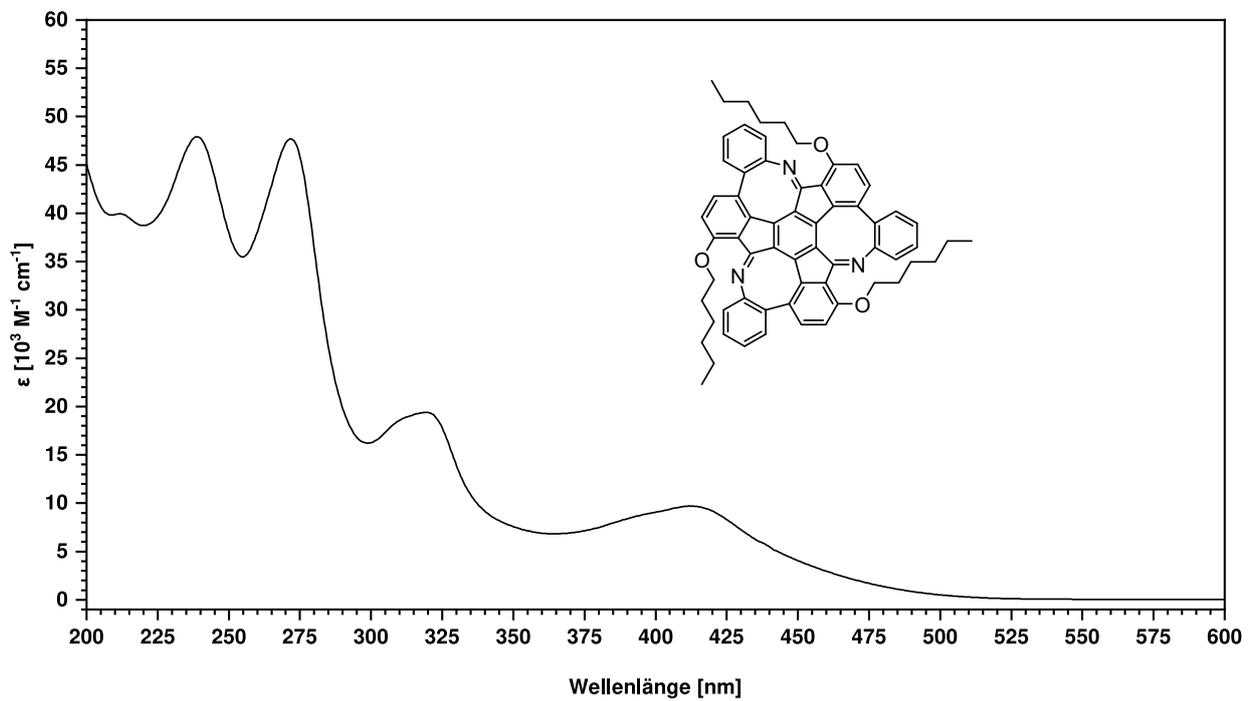


Abbildung F.39: UV-Vis-Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) von **103** in DCM. Die Anregungswellenlänge der Emission beträgt 427 nm.

Abbildung F.40: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **Aza-MS** in DCM.Abbildung F.41: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **Aza-MS** in *n*-Heptan.

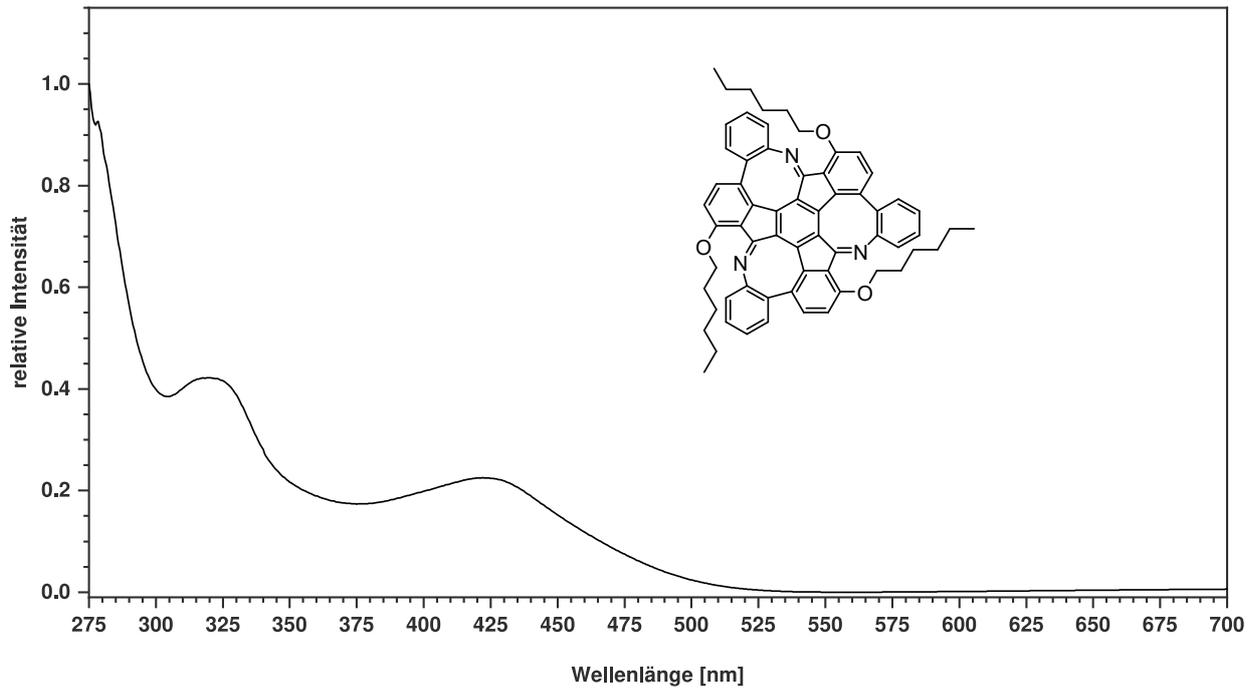


Abbildung F.42: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **Aza-MS** als Film auf Glas.

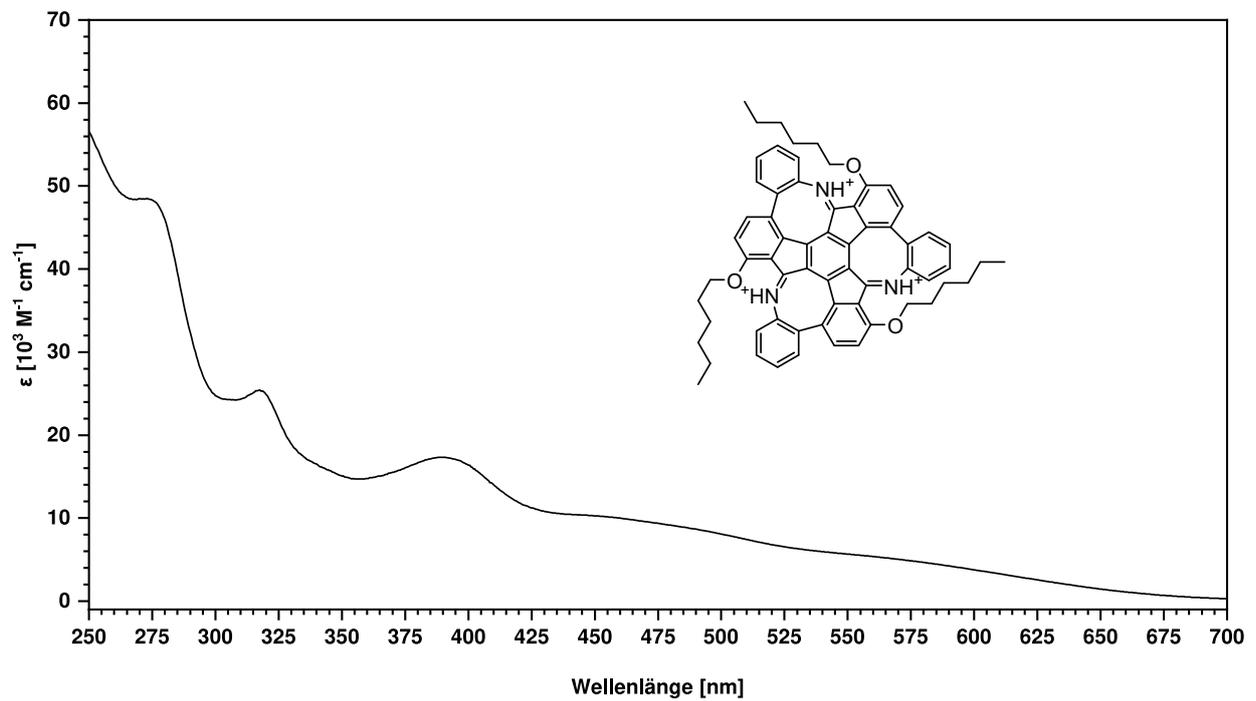
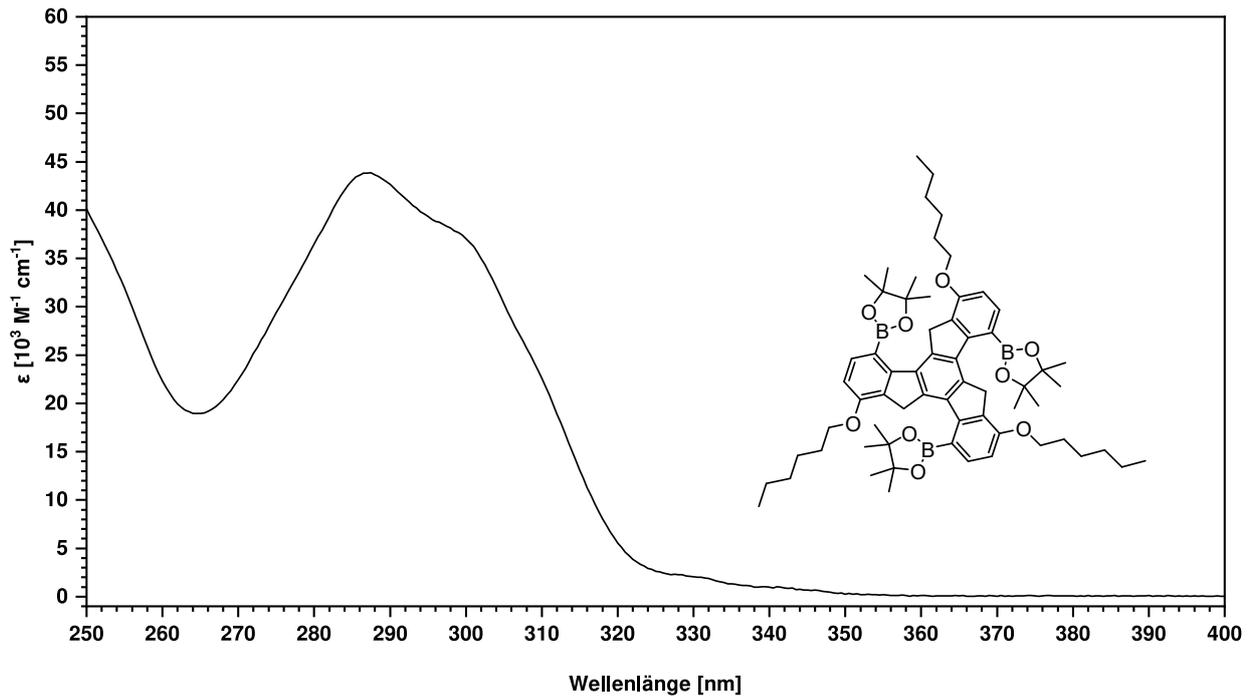
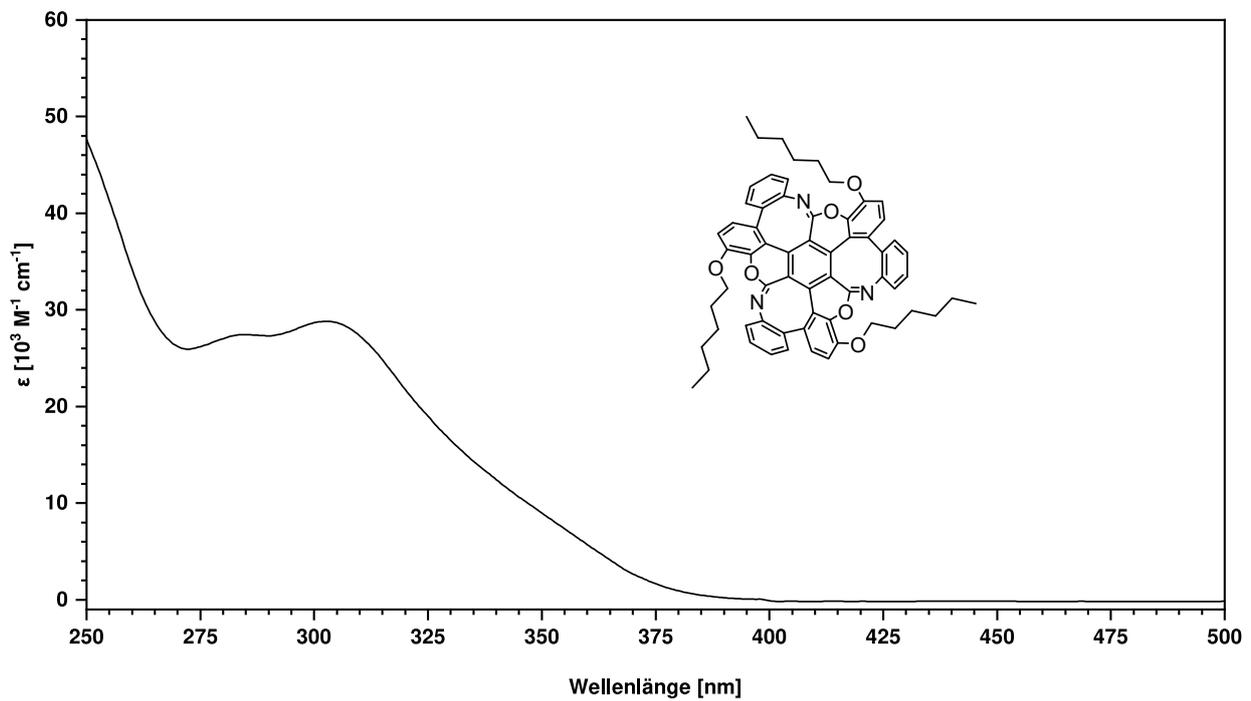


Abbildung F.43: UV-Vis-Absorptionsspektrum des protonierten **Aza-MS** (H_3AzaMS^{3+}) in 1 mM TFA in DCM.

Abbildung F.44: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **110** in DCM.Abbildung F.45: UV-Vis-Absorptionsspektrum des **Chromen-MS** in DCM.

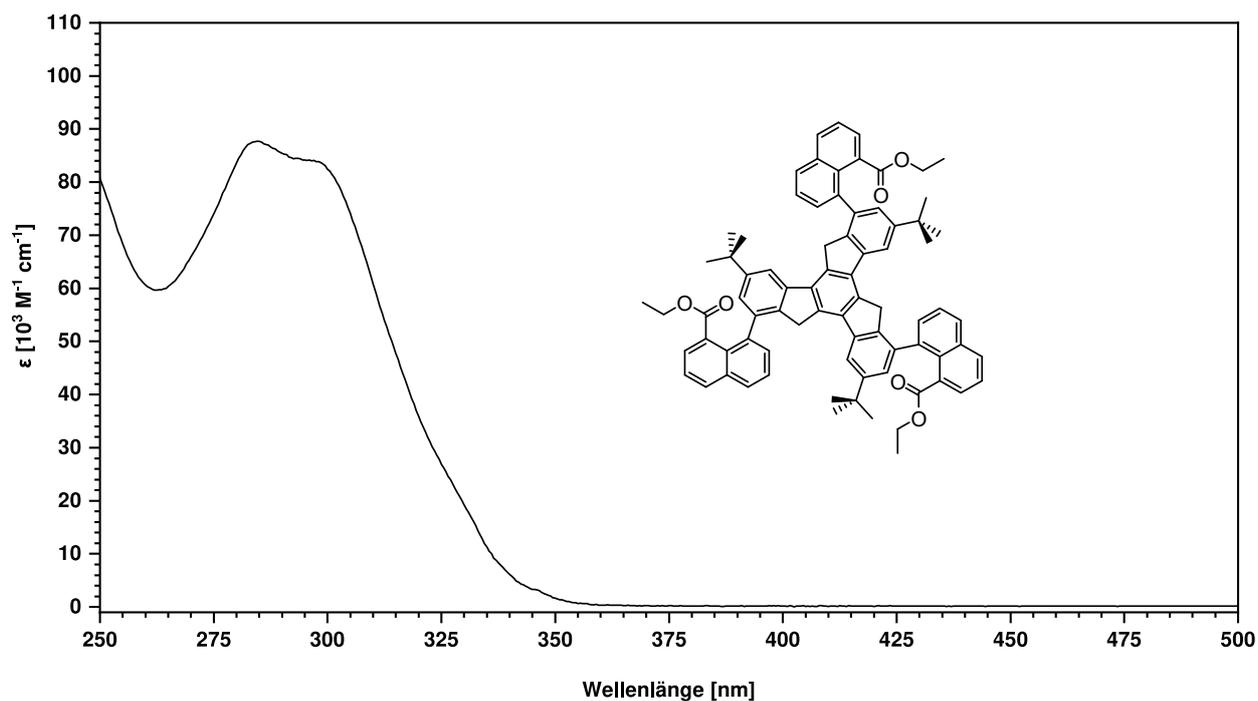


Abbildung F.46: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **127** in DCM.

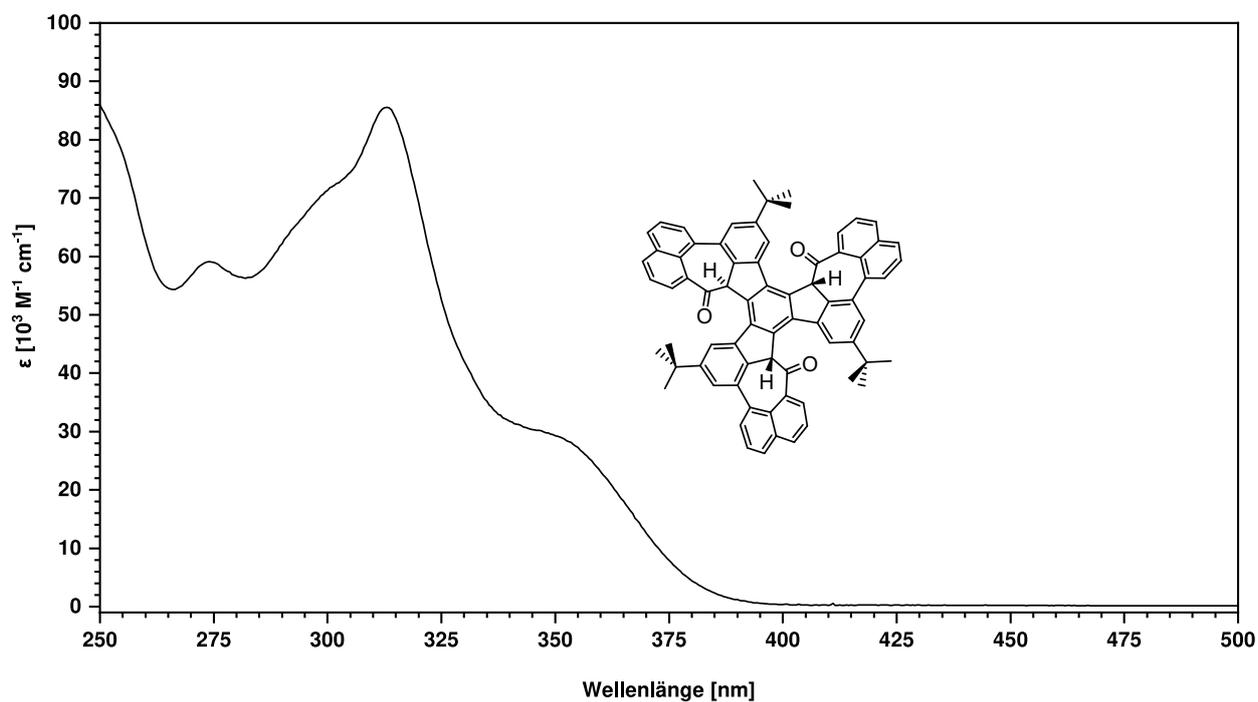


Abbildung F.47: UV-Vis-Absorptionsspektrum von *anti*-(±)-**128** in DCM.

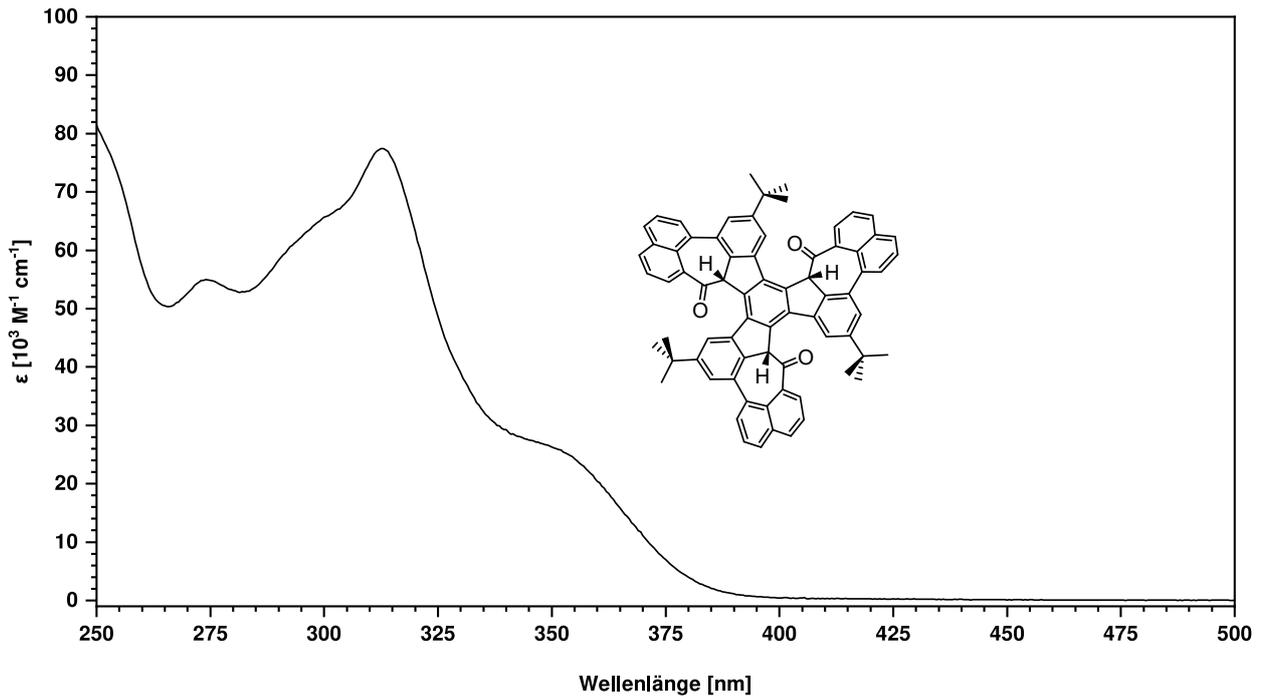
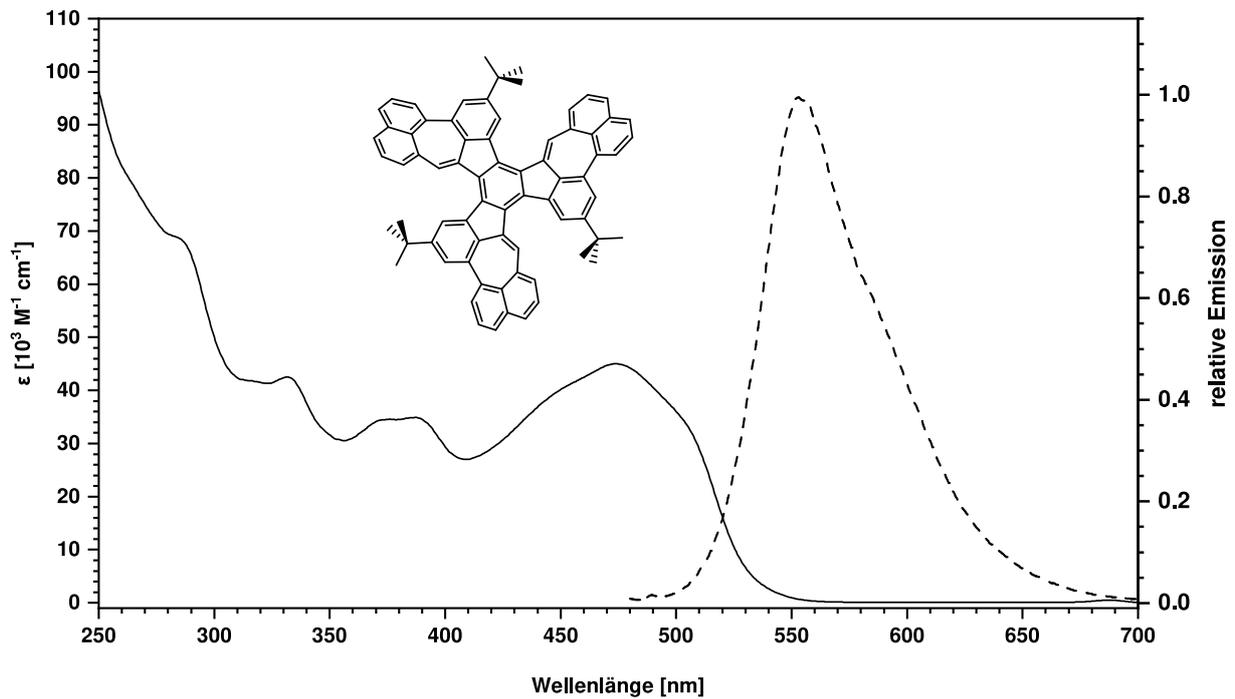
Abbildung F.48: UV-Vis-Absorptionsspektrum von *syn*-(±)-128 in DCM.

Abbildung F.49: UV-Vis-Absorptionsspektrum von 125 in DCM.

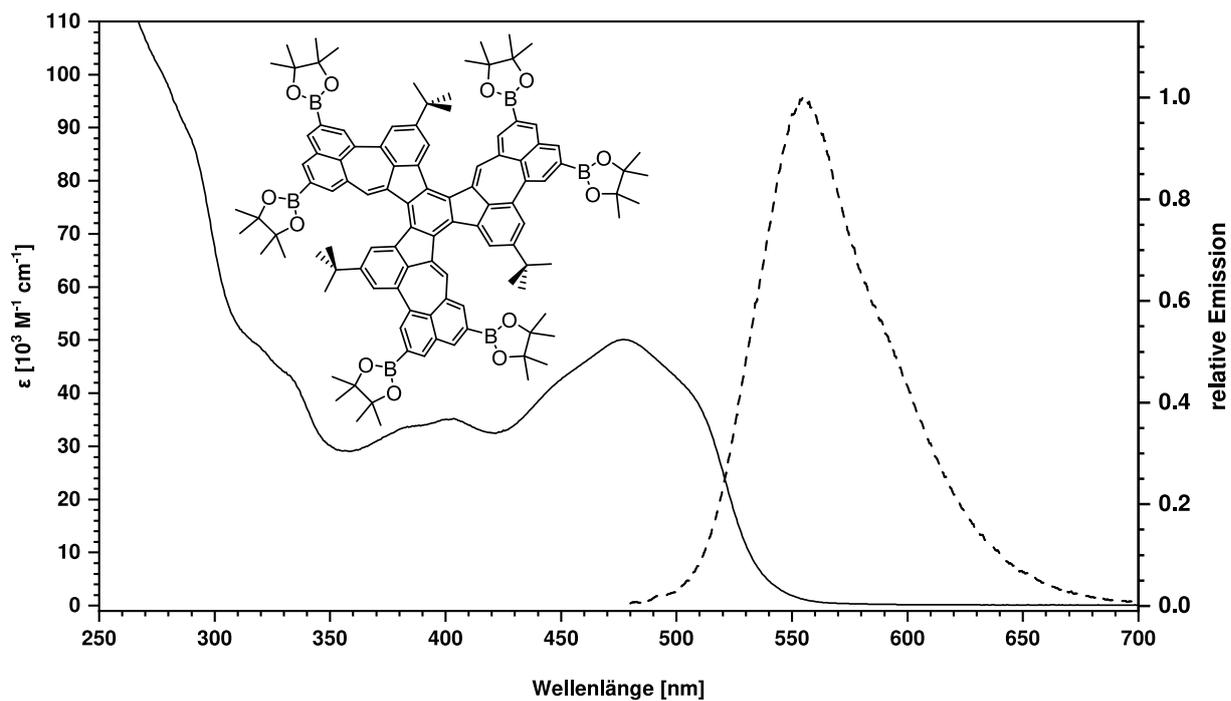


Abbildung F.50: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **129** in DCM.

G Cyclovoltammogramme

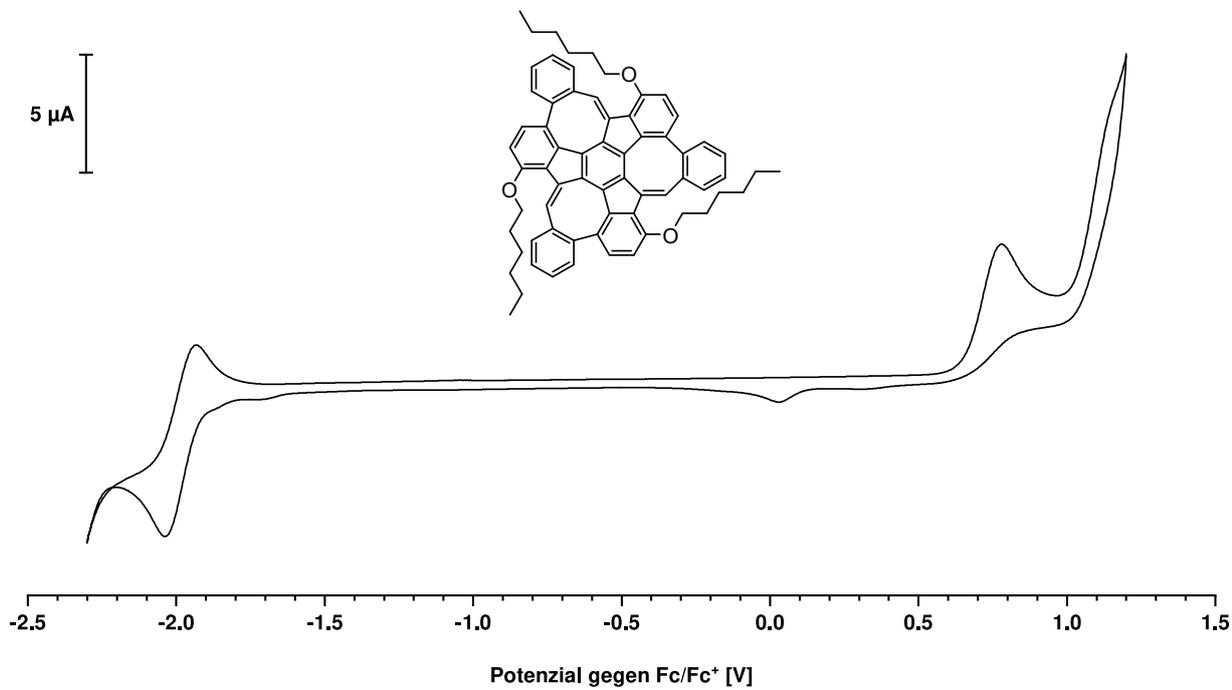


Abbildung G.1: Cyclovoltammogramm des **CH-MS** in DCM. Scanrate: 100 mV s^{-1}

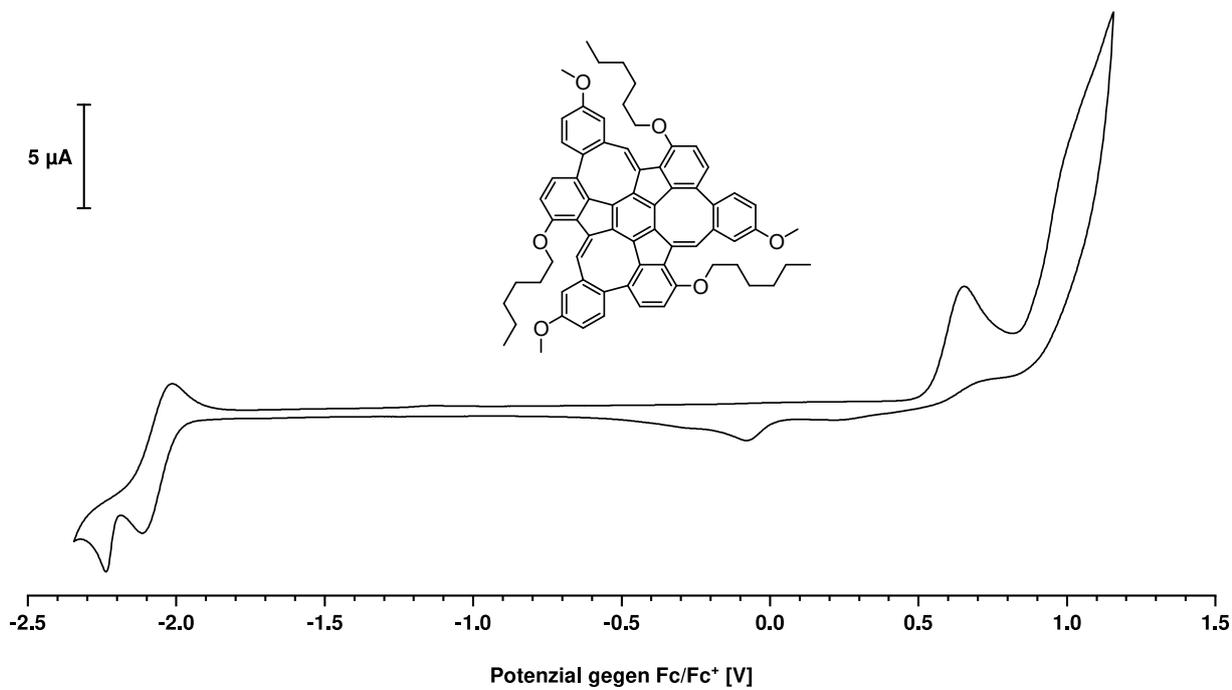


Abbildung G.2: Cyclovoltammogramm des **OMe-CH-MS** in DCM. Scanrate: 100 mV s^{-1}

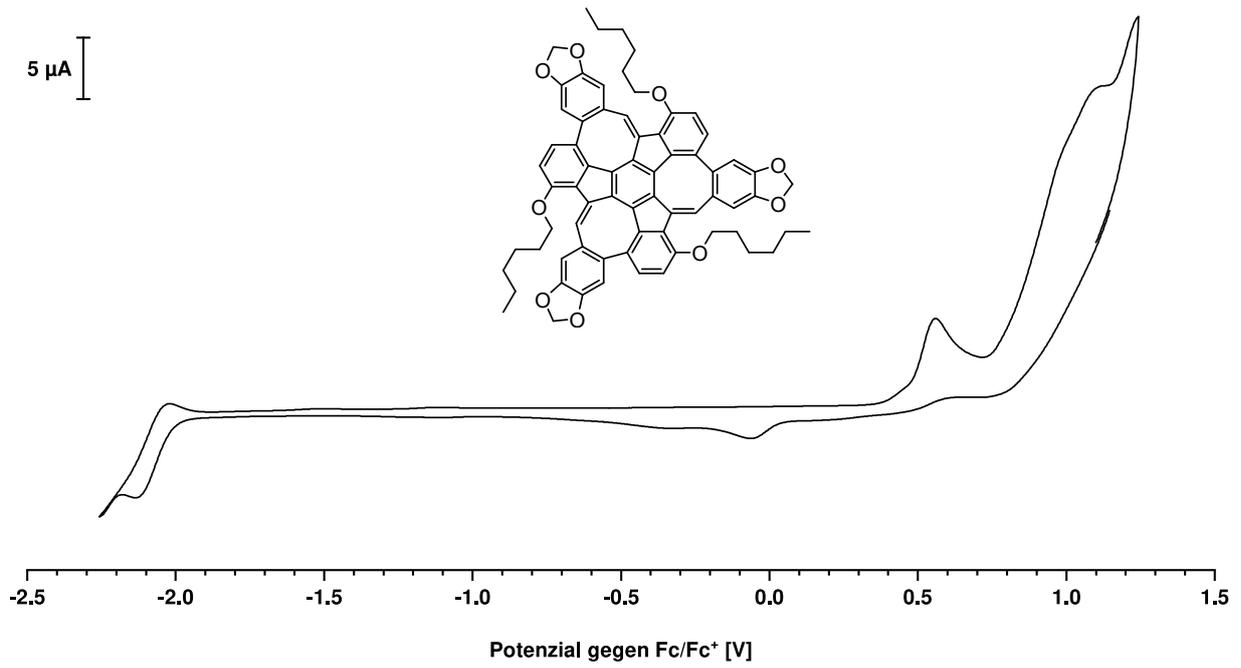


Abbildung G.3: Cyclovoltammogramm des **Dioxol-CH-MS** in DCM. Scanrate: 100 mV s⁻¹

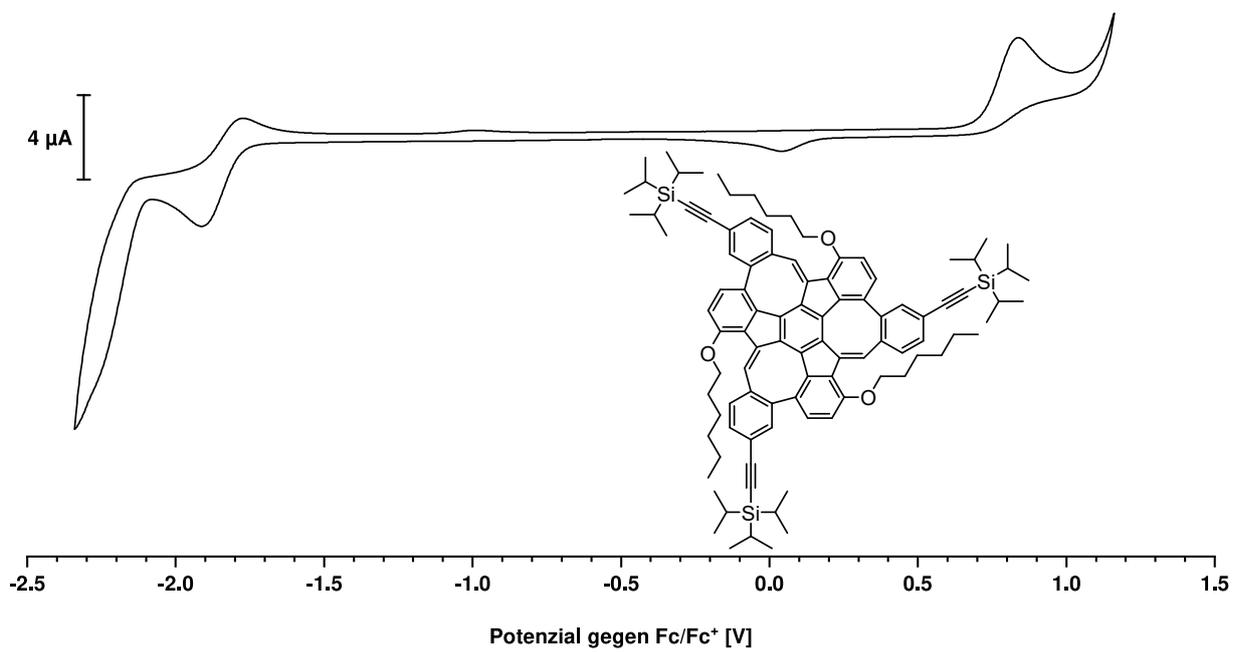


Abbildung G.4: Cyclovoltammogramm des **TIPS-CH-MS** in DCM. Scanrate: 100 mV s⁻¹

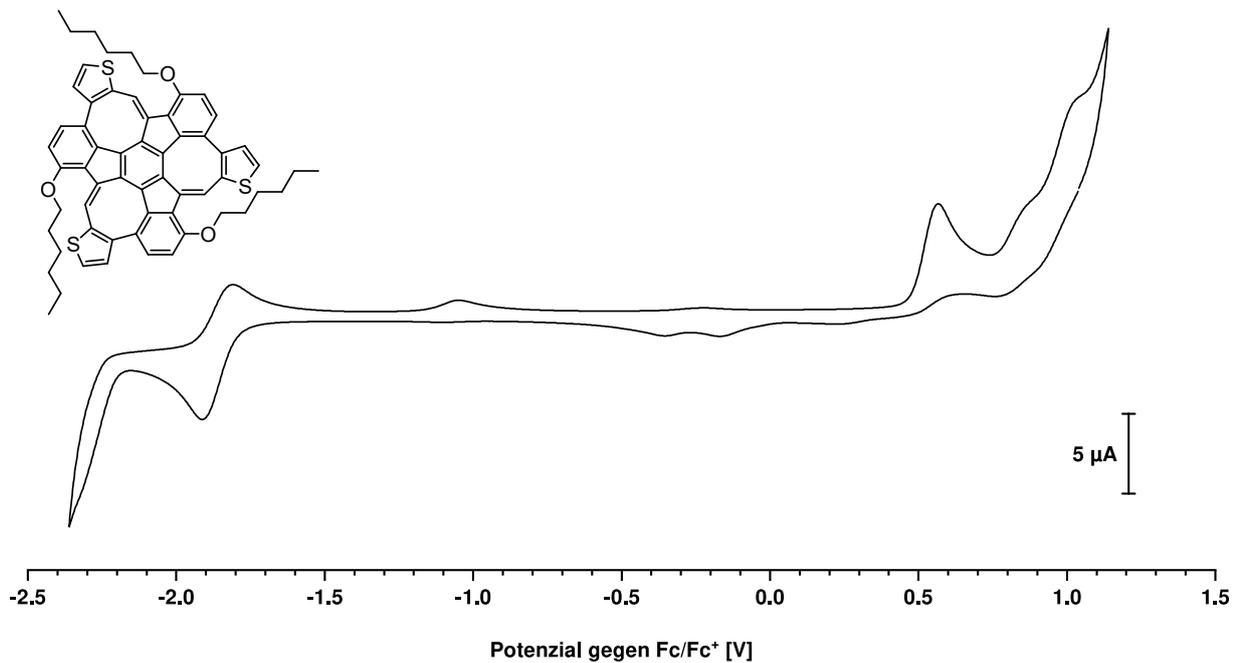


Abbildung G.5: Cyclovoltammogramm des **Thiophen-MS** in DCM. Scanrate: 100 mV s^{-1}

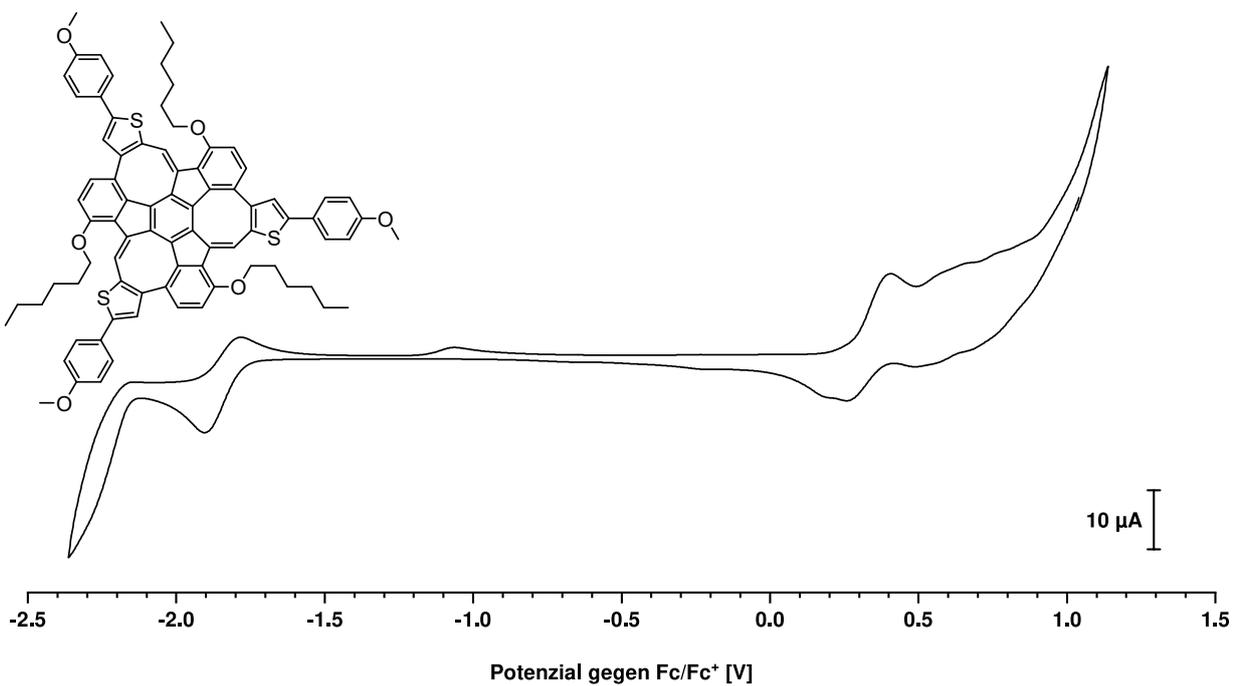


Abbildung G.6: Cyclovoltammogramm des **OMe-Thio-MS** in DCM. Scanrate: 100 mV s^{-1}

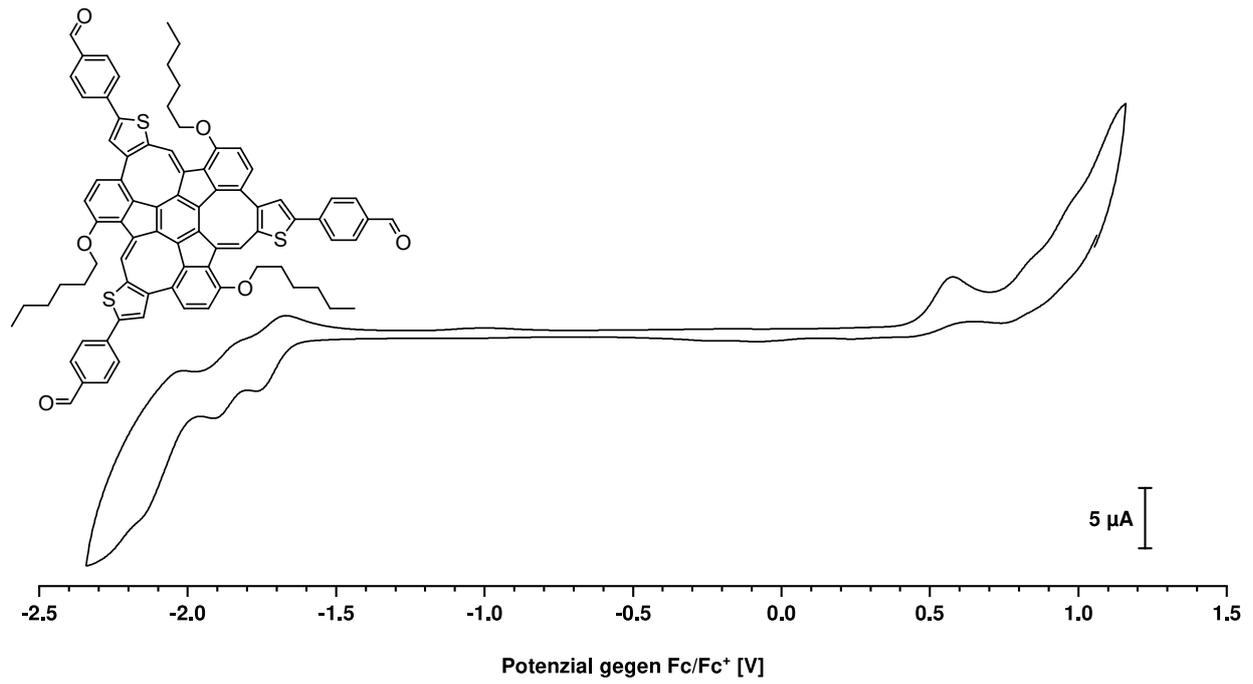


Abbildung G.7: Cyclovoltammogramm des CHO-Thio-MS in DCM. Scanrate: 100 mV s⁻¹

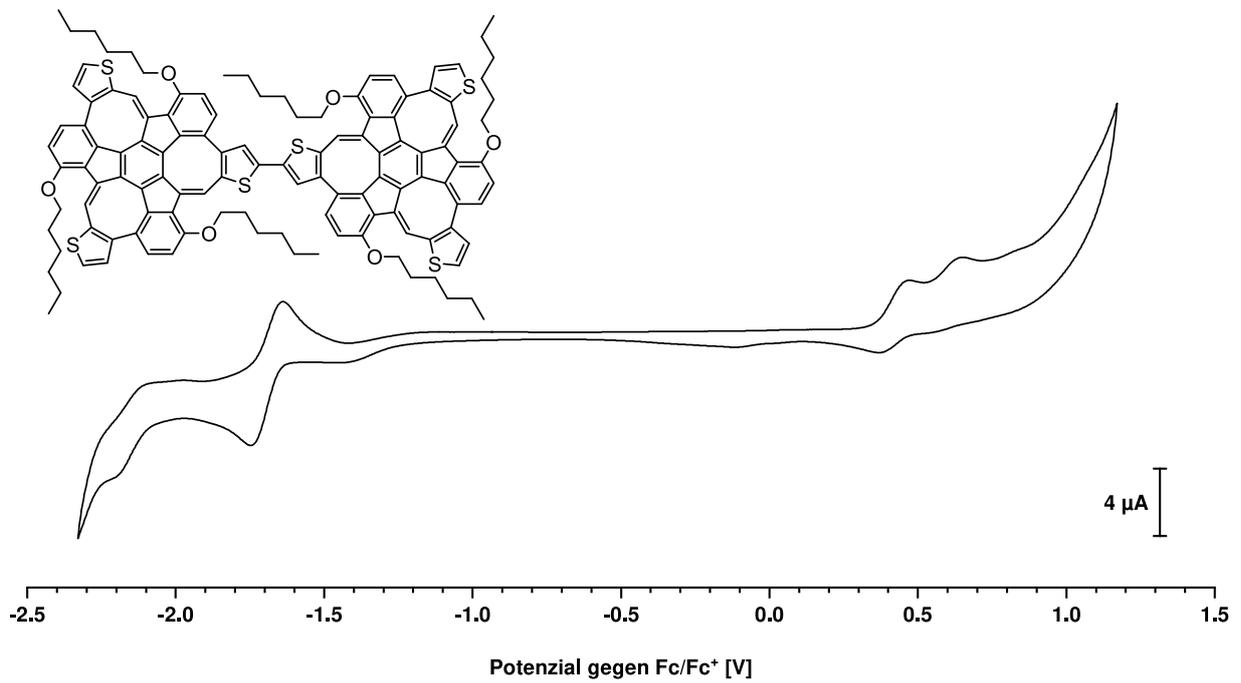


Abbildung G.8: Cyclovoltammogramm des Bis(Thio-MS) DCM. Scanrate: 100 mV s⁻¹

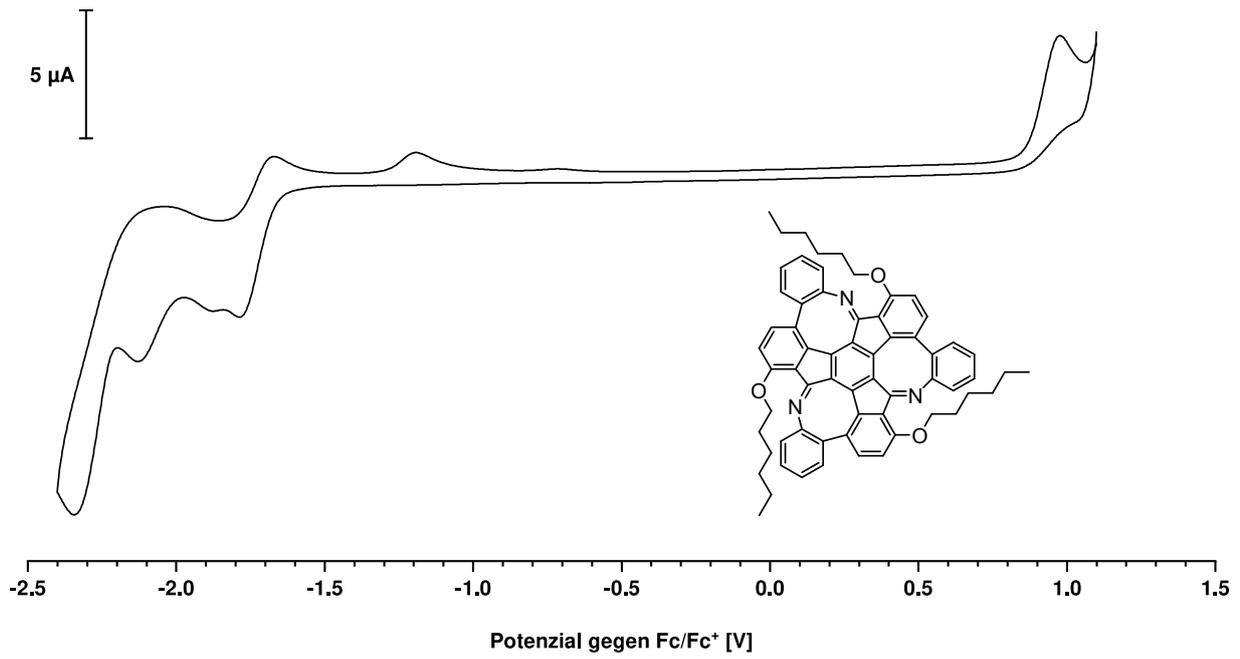


Abbildung G.9: Cyclovoltammogramm des **Aza-MS** in DCM. Scanrate: 100 mV s^{-1}

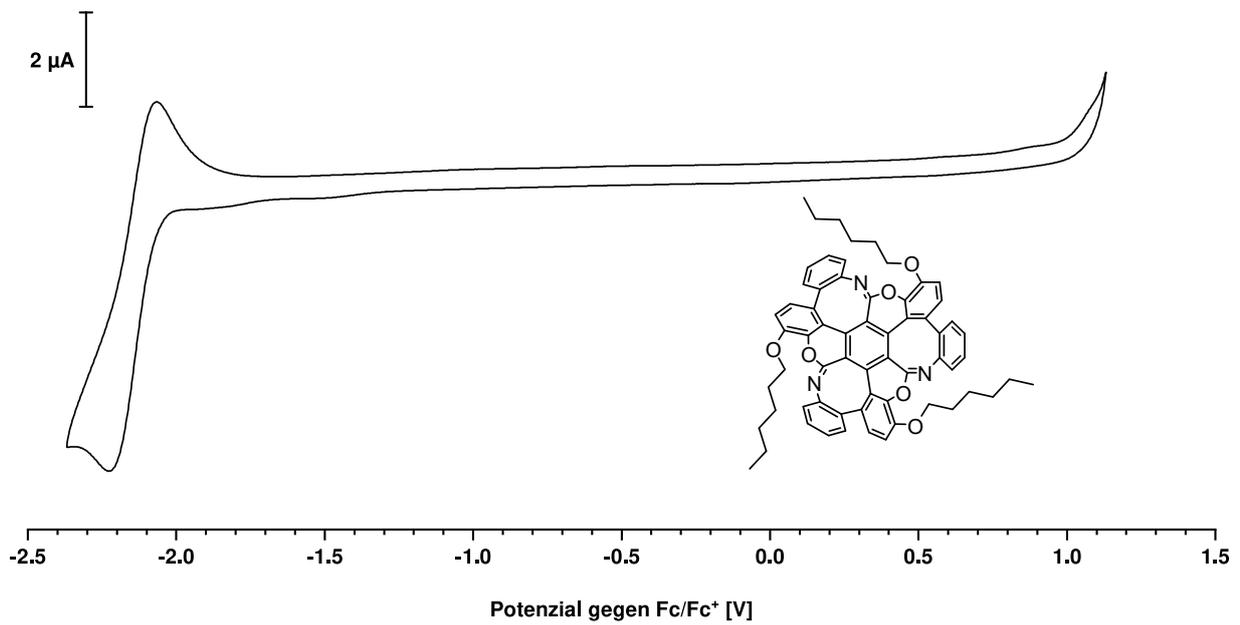


Abbildung G.10: Cyclovoltammogramm des **Chromen-MS** in DCM. Scanrate: 100 mV s^{-1}

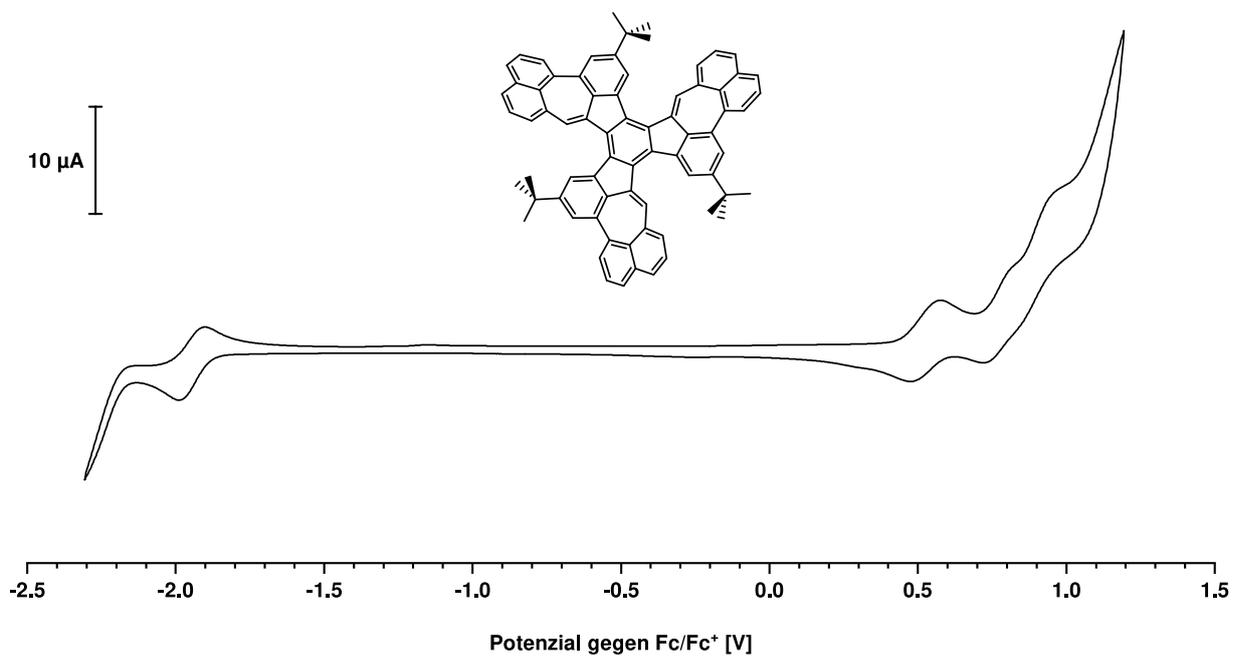


Abbildung G.11: Cyclovoltammogramm von **125** in DCM. Scanrate: 100 mV s^{-1}

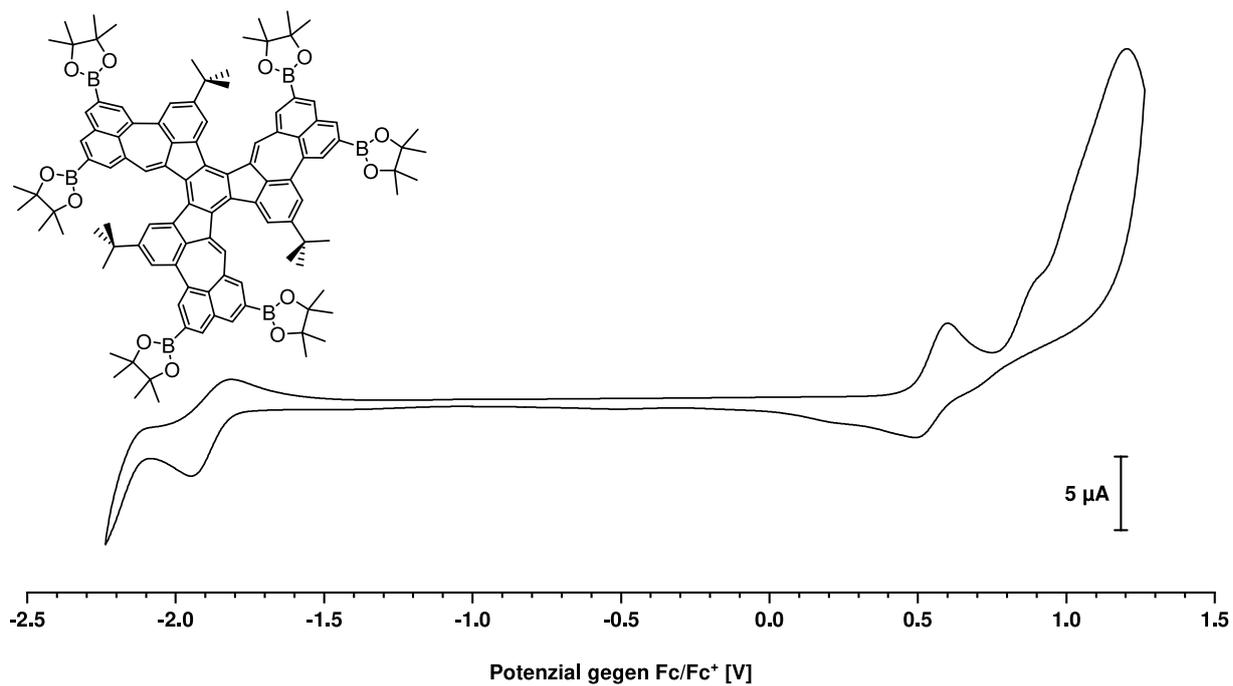


Abbildung G.12: Cyclovoltammogramm von **129** in DCM. Scanrate: 100 mV s^{-1}

H CD-Spektren

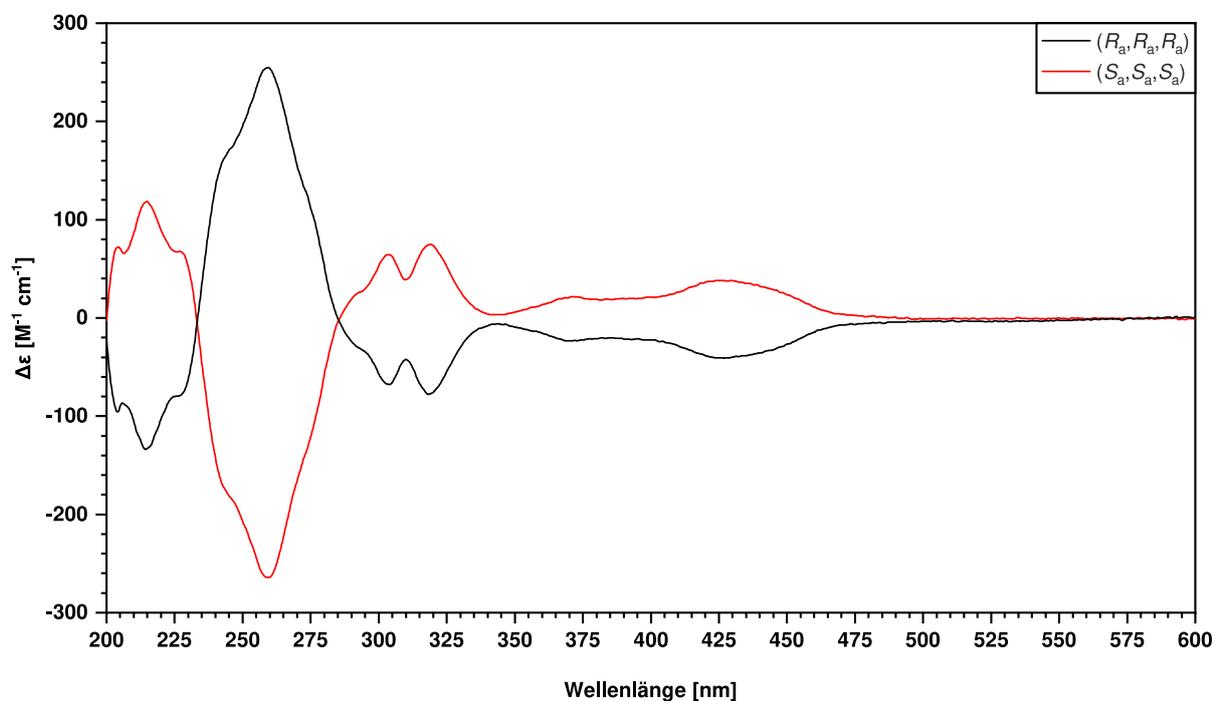


Abbildung H.1: CD-Spektrum des (R_a,R_a,R_a) -Enantiomers (schwarz) und des (S_a,S_a,S_a) -Enantiomers (rot) des **CH-MS** in *n*-Heptan.

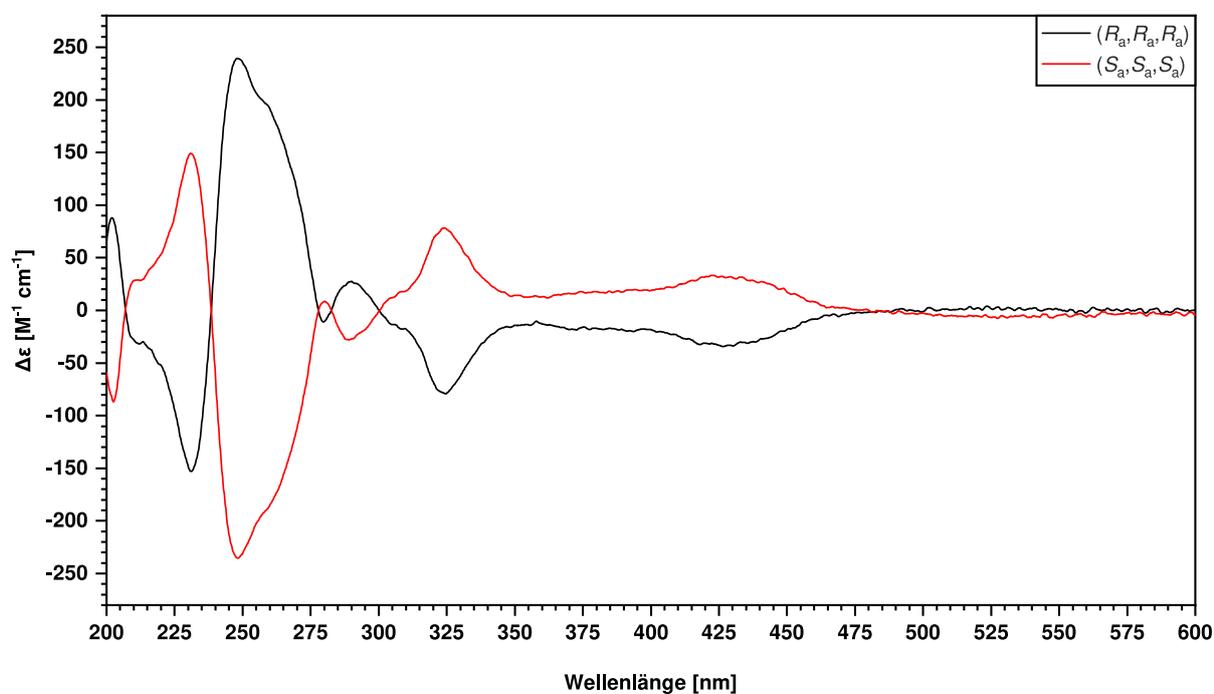


Abbildung H.2: CD-Spektrum des (R_a,R_a,R_a) -Enantiomers (schwarz) und des (S_a,S_a,S_a) -Enantiomers (rot) des **OMe-CH-MS** in *n*-Heptan.

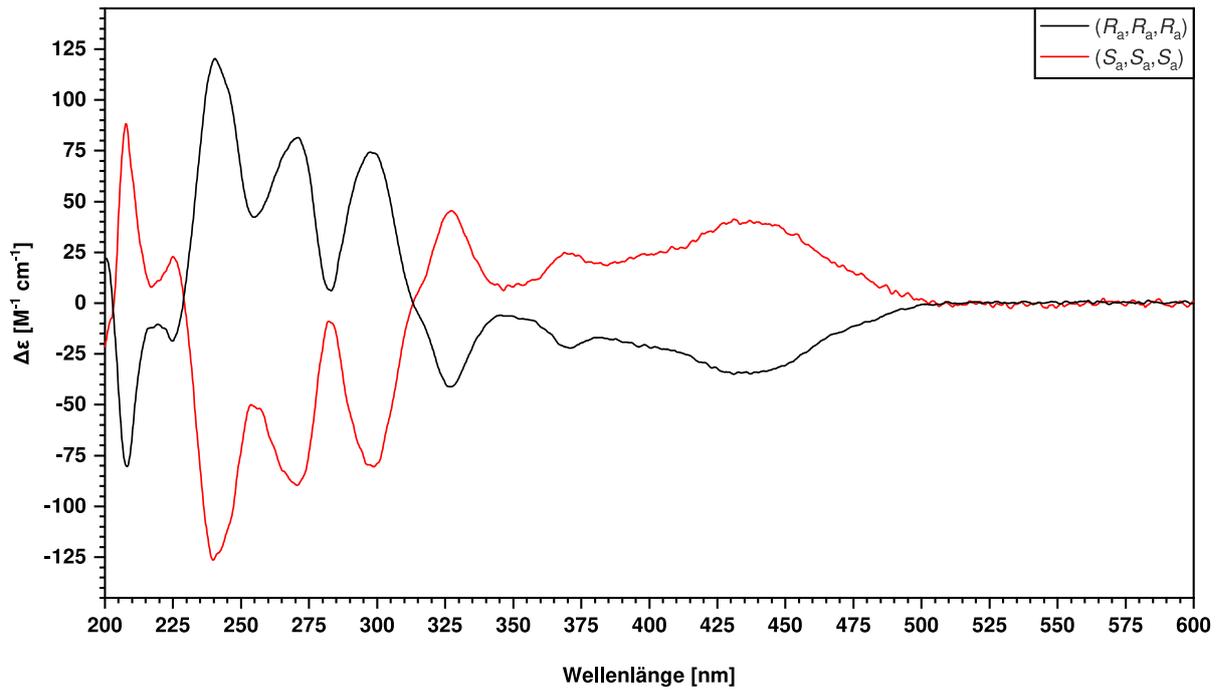


Abbildung H.3: CD-Spektrum des (R_a, R_a, R_a) -Enantiomers (schwarz) und des (S_a, S_a, S_a) -Enantiomers (rot) des Dioxol-CH-MS in *n*-Heptan.

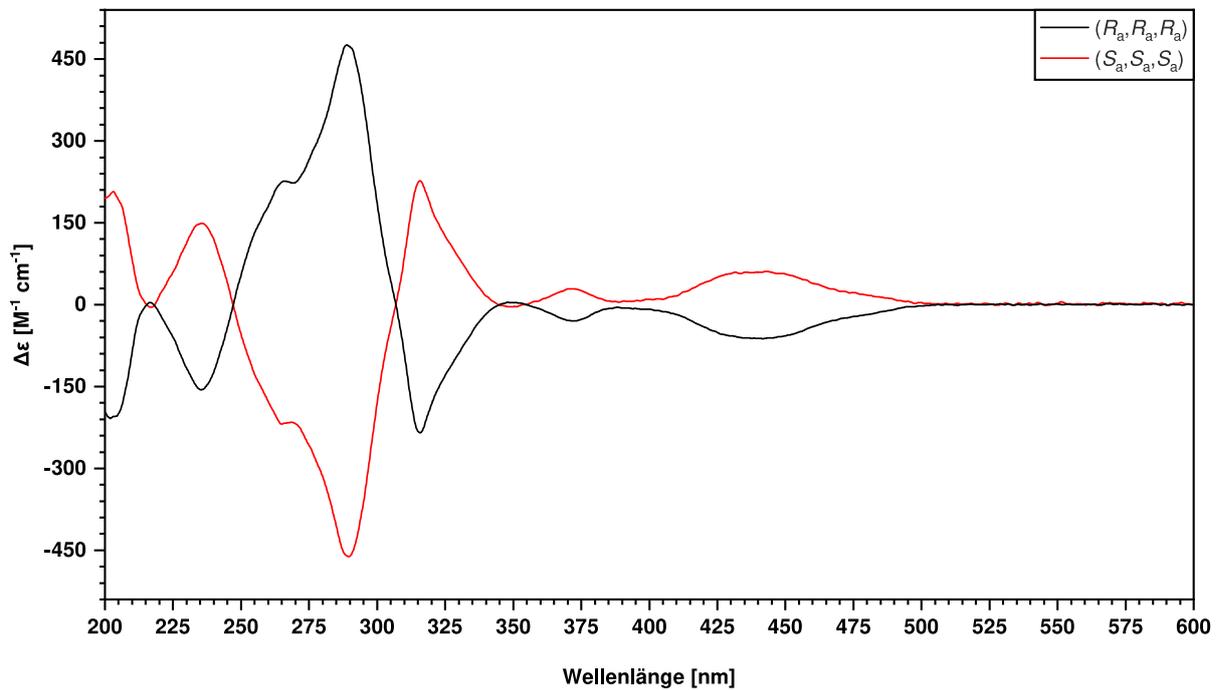


Abbildung H.4: CD-Spektrum des (R_a, R_a, R_a) -Enantiomers (schwarz) und des (S_a, S_a, S_a) -Enantiomers (rot) des TIPS-CH-MS in *n*-Heptan.

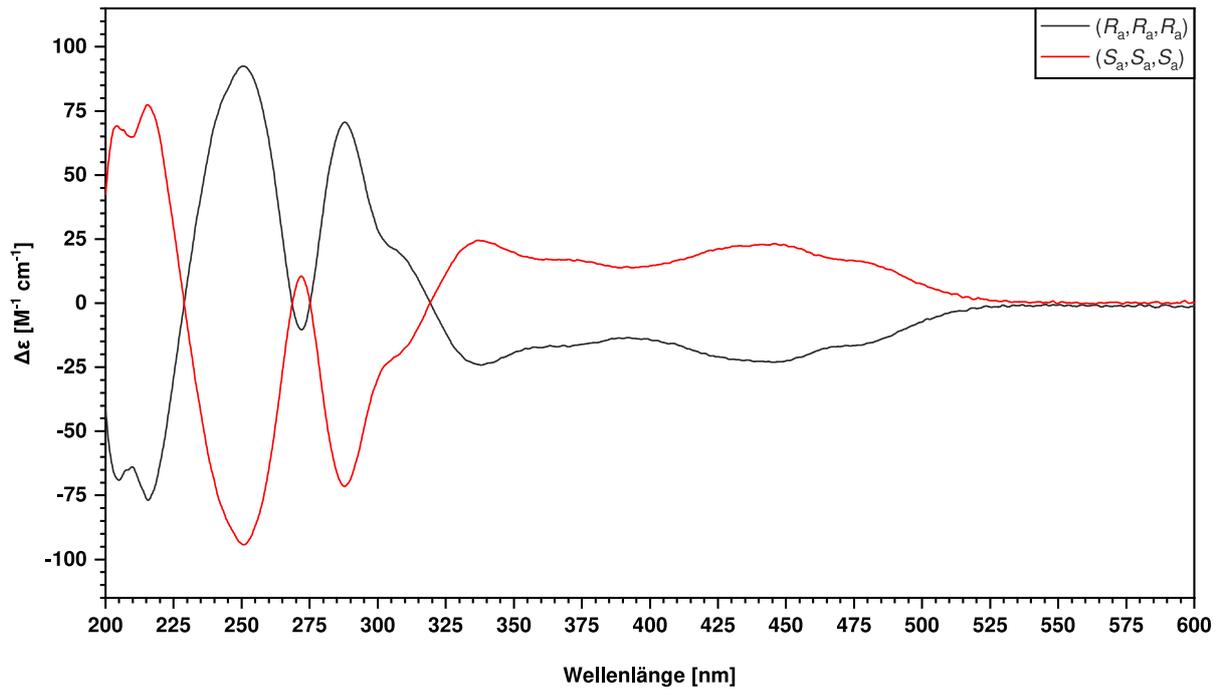


Abbildung H.5: CD-Spektrum des (R_a, R_a, R_a) -Enantiomers (schwarz) und des (S_a, S_a, S_a) -Enantiomers (rot) des **Aza-MS** in *n*-Heptan.

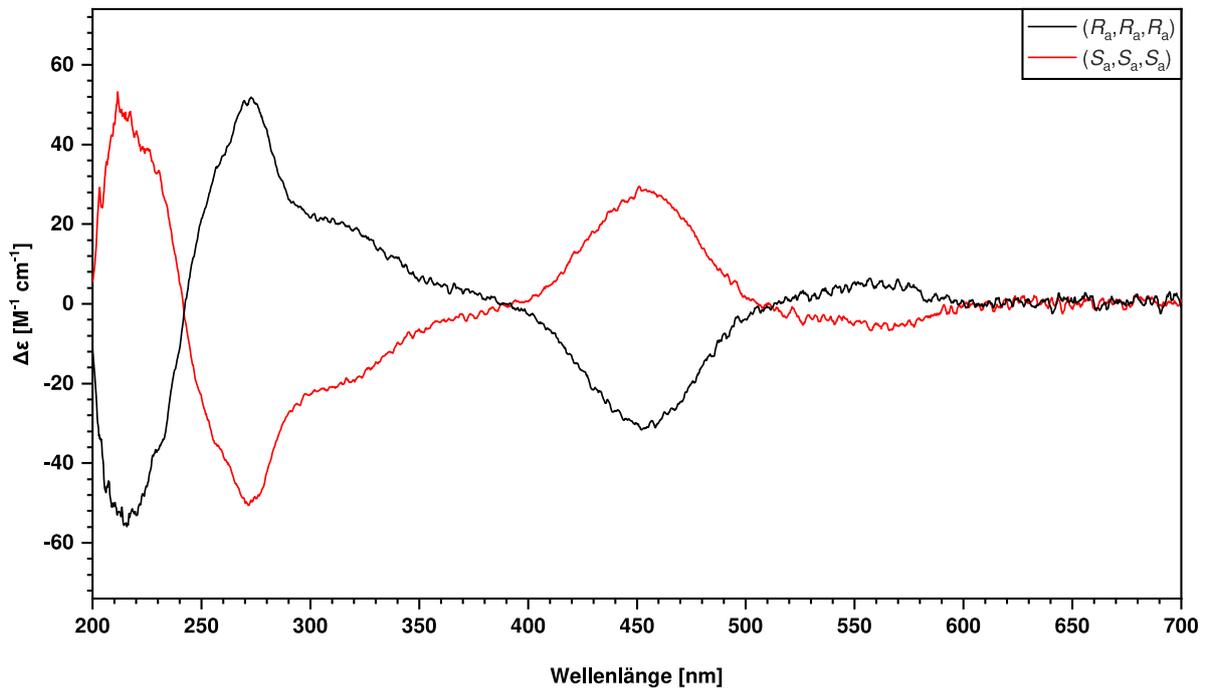


Abbildung H.6: CD-Spektrum des (R_a, R_a, R_a) -Enantiomers (schwarz) und des (S_a, S_a, S_a) -Enantiomers (rot) des protonierten **Aza-MS** (H_3AzaMS^{3+}) in 1 mM TFA in *n*-Heptan.

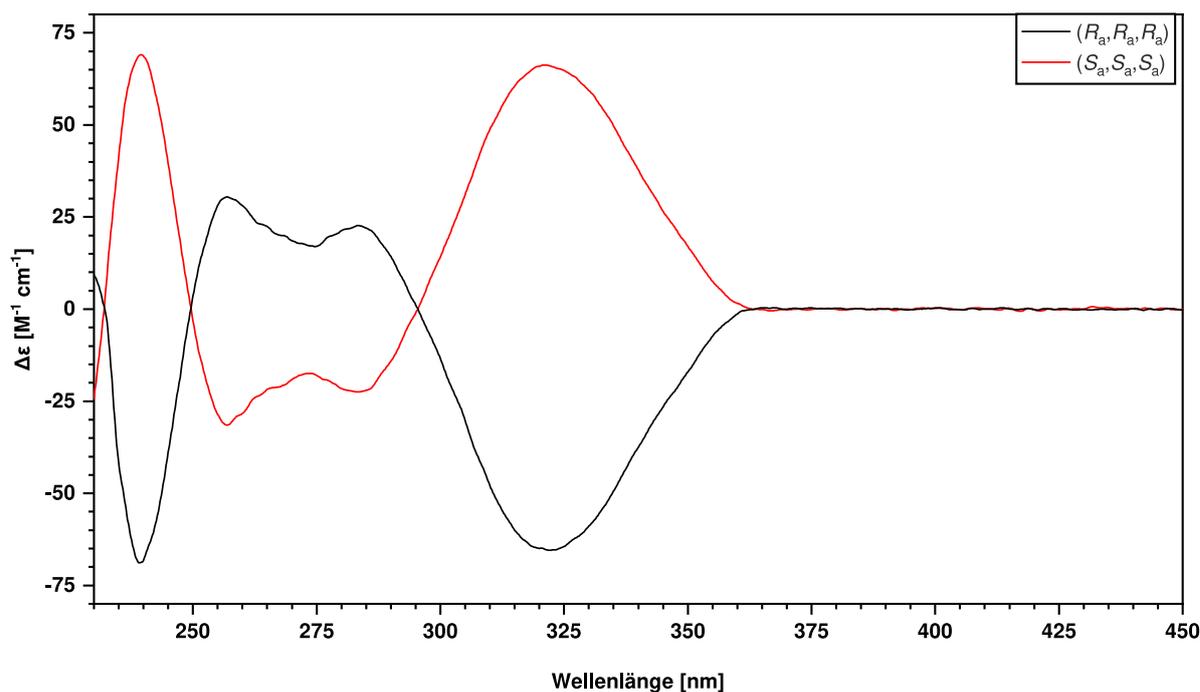


Abbildung H.7: CD-Spektrum des (R_a, R_a, R_a)-Enantiomers (schwarz) und des (S_a, S_a, S_a)-Enantiomers (rot) des **Chromen-MS** in DCM.

Tabelle H.1: Asymmetriefaktoren g_{abs} aller Affensattel-PAK-Derivate in *n*-Heptan bzw. Dichlormethan (**Chromen-MS**). Es wurde die CD- und Absorptionsspektren der (R_a, R_a, R_a)-Enantiomere für die Berechnung verwendet.

Verbindung	$g_{\text{abs}} [10^{-3}] (\lambda [\text{nm}])$						
CH-MS	-1.97 (216)	3.73 (258)	-1.31 (305)	-2.39 (322)	-1.19 (368)	-6.08 (452)	–
OMe-CH-MS	1.08 (202)	-2.18 (231)	3.70 (249)	0.31 (292)	-2.36 (330)	-3.80 (447)	–
Dioxol-CH-MS	-1.01 (208)	-0.38 (225)	1.94 (240)	1.19 (265)	1.04 (301)	-2.47 (329)	-1.70 (369)
TIPS-CH-MS	-2.31 (202)	-2.15 (235)	2.88 (266)	3.48 (288)	-3.60 (317)	-1.05 (371)	–
Aza-MS	-1.95 (216)	2.52 (252)	-0.22 (272)	3.41 (290)	-2.70 (343)	-2.52 (360)	–
H₃Aza-MS³⁺	-1.40 (216)	1.07 (273)	0.92 (302)	-3.04 (455)	–	–	–
Chromen-MS	-1.18 (240)	0.83 (260)	0.83 (283)	-3.65 (331)	–	–	–

I Chromatogramme

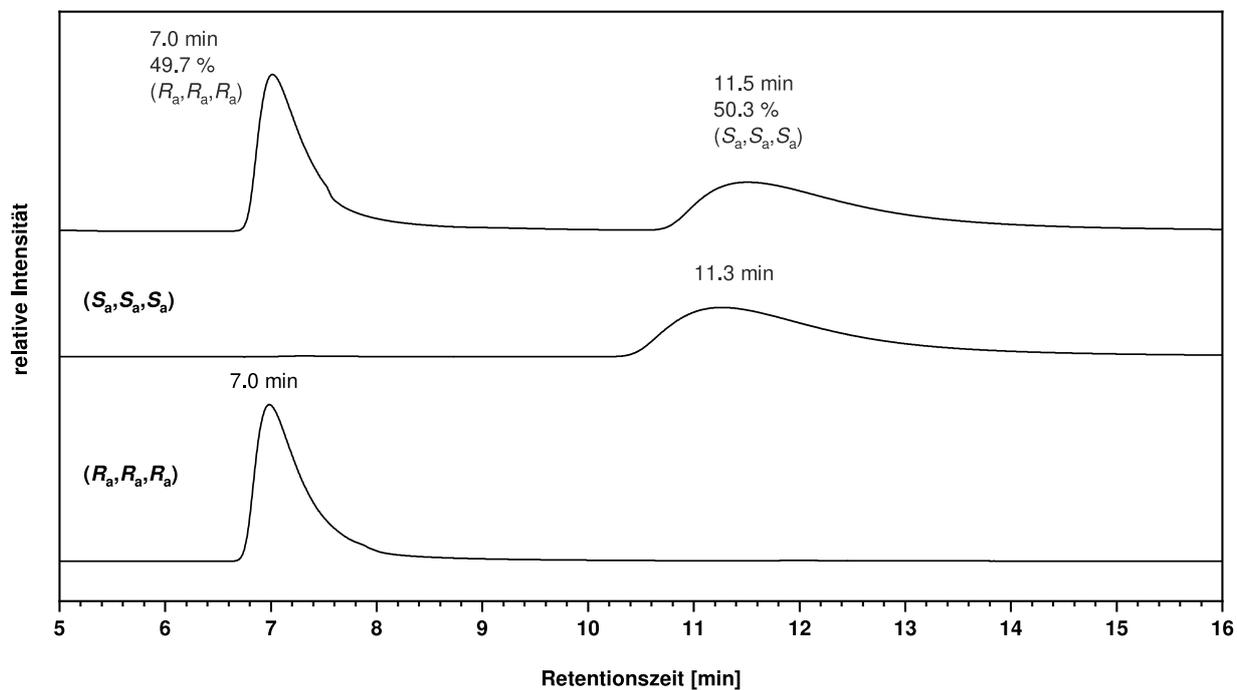


Abbildung I.1: Chirales Chromatogramm des **CH-MS** (IETM-Säule, *n*-Heptan/MTBE (80:20 V/V), 1.0 mL min⁻¹, 30 °C, 403 nm).

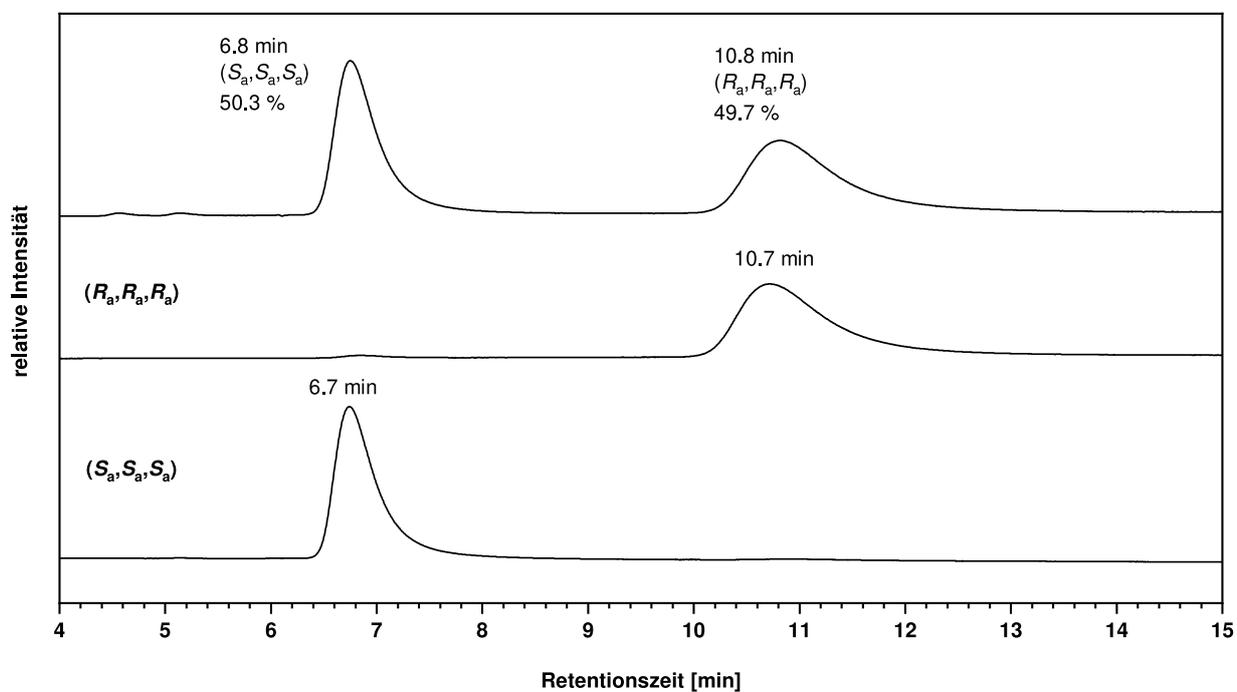


Abbildung I.2: Chirales Chromatogramm des **OMe-CH-MS** (IATM-Säule, *n*-Heptan/*iso*-Propanol (97:3 V/V), 1.0 mL min⁻¹, 30 °C, 409 nm).

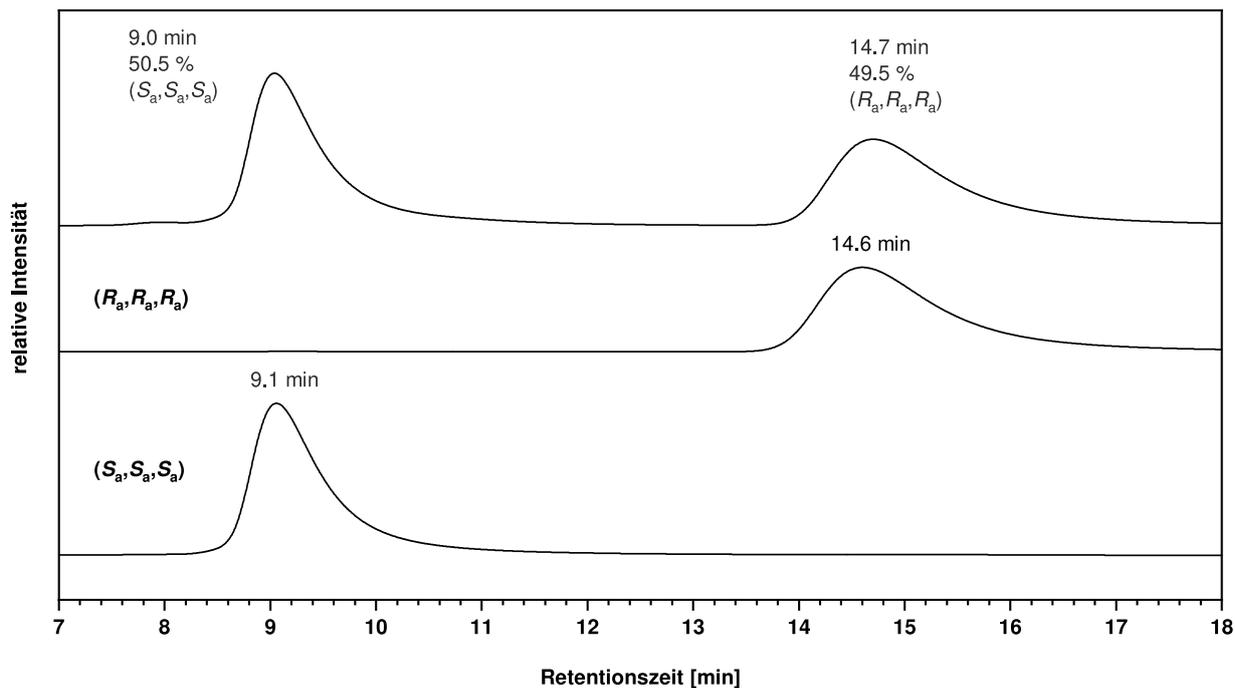


Abbildung I.3: Chirales Chromatogramm des **Dioxol-CH-MS** (IETM-Säule, *n*-Heptan/MTBE (55:45 V/V), 1.0 mL min⁻¹, 30 °C, 417 nm).

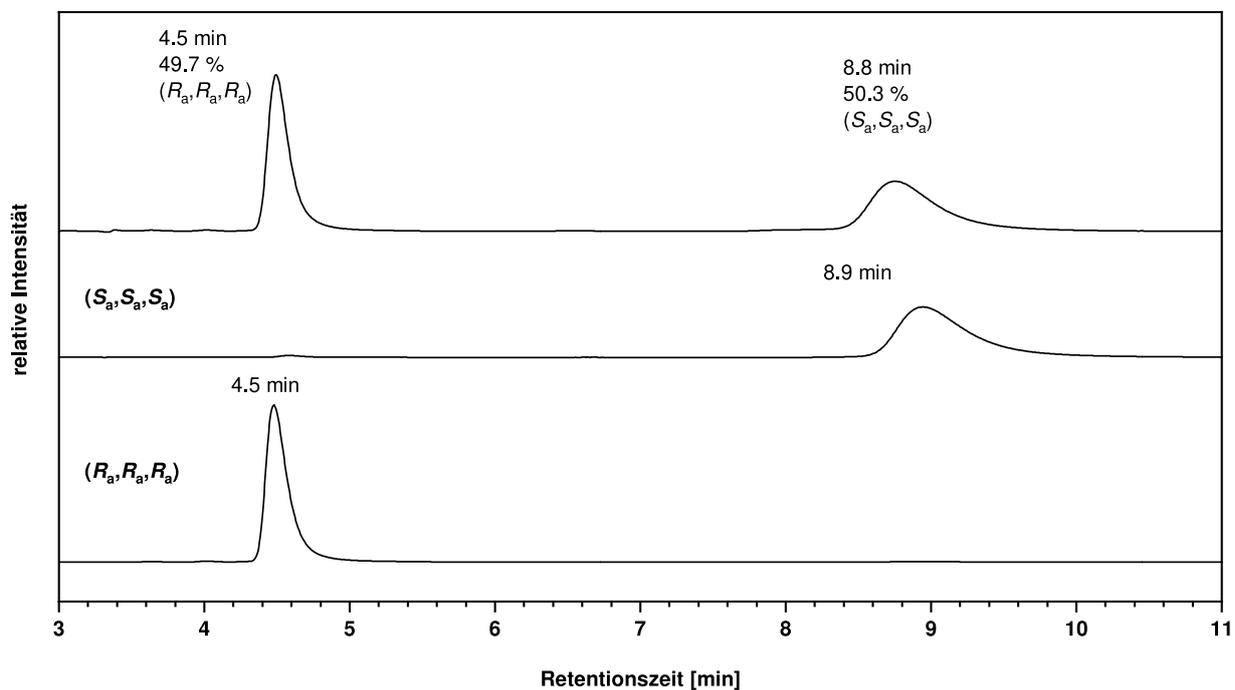


Abbildung I.4: Chirales Chromatogramm des **TIPS-CH-MS** (IETM-Säule, *n*-Heptan/MTBE (92:8 V/V), 1.0 mL min⁻¹, 30 °C, 415 nm).

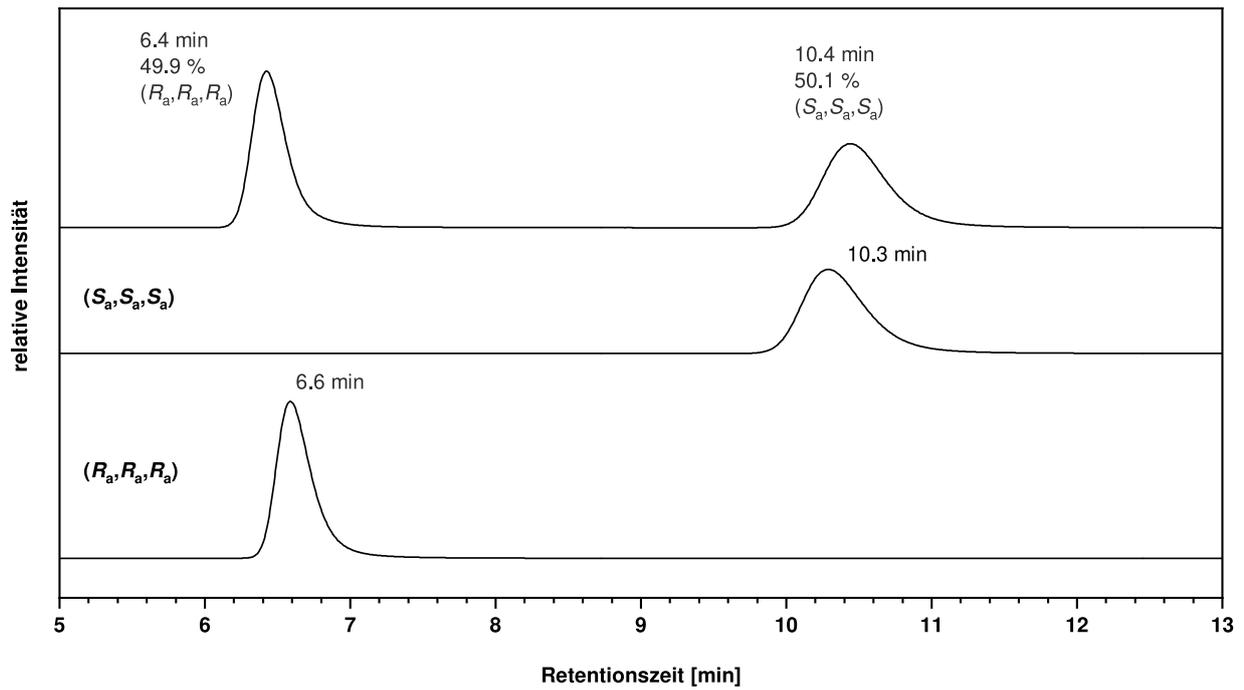


Abbildung I.5: Chirales Chromatogramm des **Aza-MS** (IETM-Säule, *n*-Heptan/*iso*-Propanol (80:20 V/V), 1.0 mL min⁻¹, 30 °C, 414 nm).

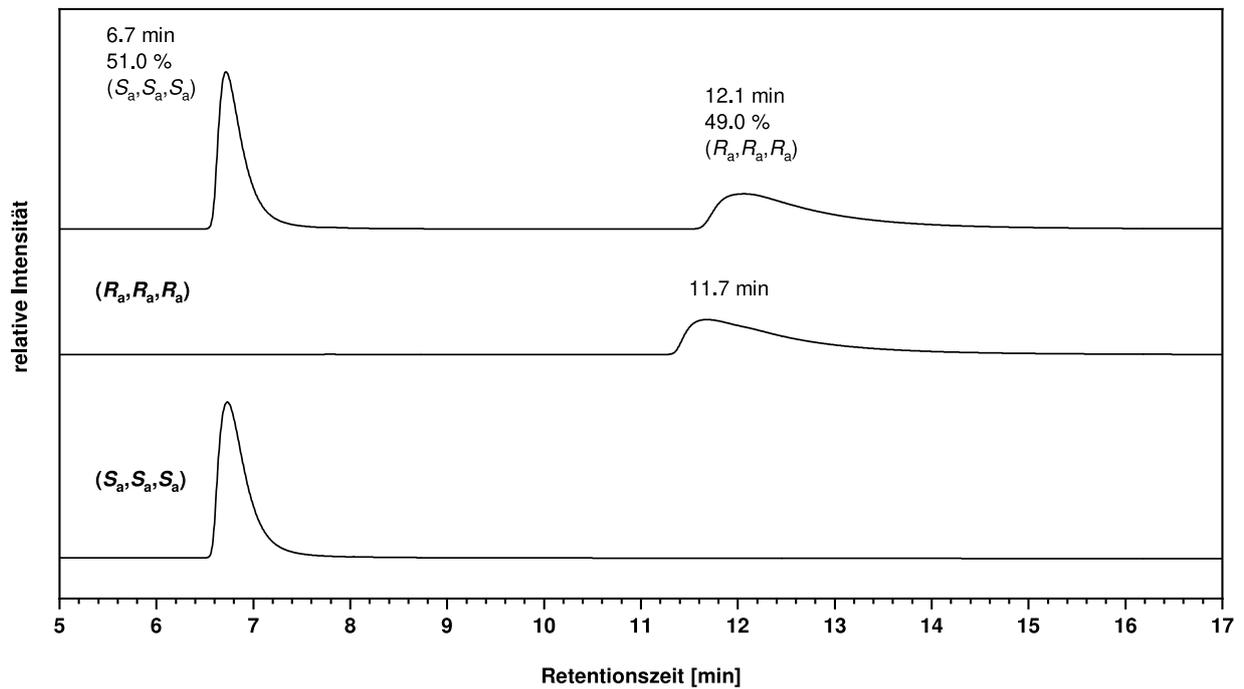
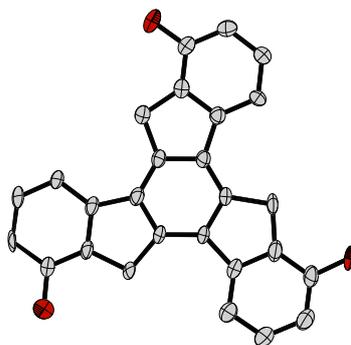


Abbildung I.6: Chirales Chromatogramm des **Chromen-MS** (IETM-Säule, *n*-Heptan/DCM (60:40 V/V), 1.0 mL min⁻¹, 30 °C, 303 nm).

J Kristallographische Daten

10,15-Dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]fluoren-1,6,11-triol (**65**)

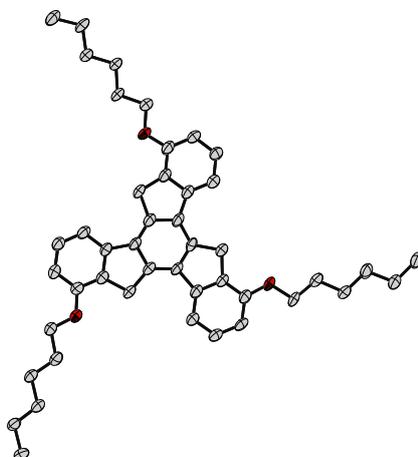
Einkristalle wurden durch Diffusion von Ethanol in eine DMSO-Lösung von **65** bei Raumtemperatur erhalten.



Summenformel	C ₅₄ H ₃₈ O ₆ S _{0.25}	
Molmasse	790.86	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	0.710 73 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 14.405 ± 0.011 Å	α = 60.274 ± 0.014°
	<i>b</i> = 16.825 ± 0.013 Å	β = 77.160 ± 0.015°
	<i>c</i> = 16.834 ± 0.013 Å	γ = 82.538 ± 0.016°
Zellvolumen	3454 ± 5 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.521 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	0.113 mm ⁻¹	
Kristallform	Planke	
Kristallgröße	0.270 × 0.097 × 0.061 mm ³	
Kristallfarbe	gelb	
Gemessener θ -Bereich	1.394 bis 17.966°	
Indexgrenzen	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	
Gemessene Reflexe	17084	
Unabhängige Reflexe	4679 (<i>R</i> _{int} = 0.1418)	
Beobachtete Reflexe	2046 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.75	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten/Restraints/Parameter	4679 / 1944 / 791	
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.32	
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0.143, <i>wR</i> 2 = 0.382	
Max/min Restelektronendichte	0.82 und -0.46 e Å ⁻³	

1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluoren (59)

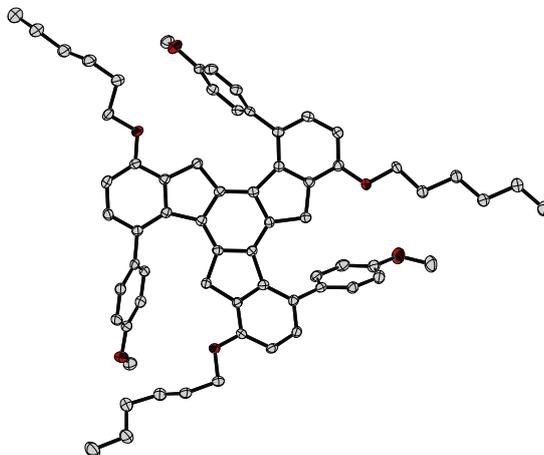
Einkristalle wurden durch Diffusion von Methanol in eine Chloroform-Lösung von **59** bei Raumtemperatur erhalten. CCDC-Nummer: 195 474 7^[250]



Summenformel	C ₄₅ H ₅₄ O ₃ · CHCl ₃	
Molmasse	762.25	
Temperatur	100 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 11.349 \pm 0.003$ Å	$\alpha = 99.91 \pm 0.02^\circ$
	$b = 11.888 \pm 0.004$ Å	$\beta = 98.33 \pm 0.02^\circ$
	$c = 15.897 \pm 0.004$ Å	$\gamma = 102.80 \pm 0.03^\circ$
Zellvolumen	2022.5 ± 1.1 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.252 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	2.354 mm ⁻¹	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.183 × 0.076 × 0.024 mm ³	
Kristallfarbe	schwach gelb	
Gemessener θ -Bereich	2.875 bis 58.923°	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	21563	
Unabhängige Reflexe	5773 ($R_{\text{int}} = 0.1926$)	
Beobachtete Reflexe	3095 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	2.56 und 0.32	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	5773 / 537 / 472	
Goodness-of-fit an F^2	1.04	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.113$, $wR2 = 0.264$	
Max/min Restelektronendichte	0.46 und -0.51 e Å ⁻³	

1,6,11-Tris(hexyloxy)-4,9,14-tris(4-methoxyphenyl)-10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluoren (70)

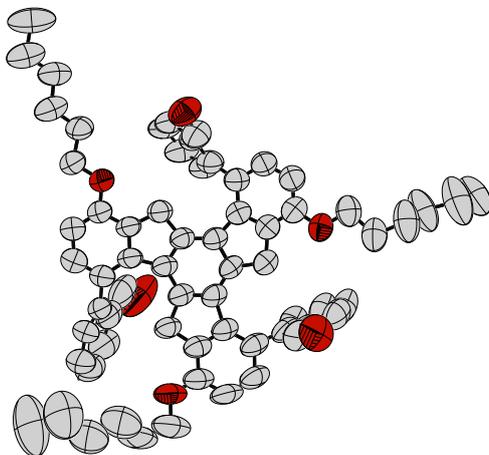
Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von **70** in Dichlormethan/*n*-Hexan (1:1 V/V) bei Raumtemperatur erhalten. CCDC-Nummer: 195 474 8^[250]



Summenformel	$C_{66}H_{72}O_6$	
Molmasse	961.23	
Temperatur	100 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 17.3139 \pm 0.0005$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.5194 \pm 0.0003$ Å	$\beta = 104.898 \pm 0.002^\circ$
	$c = 18.8143 \pm 0.0005$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5200.3 ± 0.2 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.228 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	0.600 mm ⁻¹	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	$0.146 \times 0.095 \times 0.018$ mm ³	
Kristallfarbe	schwach gelb	
Gemessener θ -Bereich	2.641 bis 68.346°	
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 20, -19 \leq k \leq 17, -13 \leq l \leq 22$	
Gemessene Reflexe	36553	
Unabhängige Reflexe	9274 ($R_{\text{int}} = 0.0542$)	
Beobachtete Reflexe	5944 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.50 und 0.61	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	9274 / 0 / 655	
Goodness-of-fit an F^2	0.92	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.040, wR2 = 0.078$	
Max/min Restelektronendichte	0.17 und -0.21 e Å ⁻³	

2,2',2''-(1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]-fluoren-4,9,14-triyl)tribenzaldehyd (72)

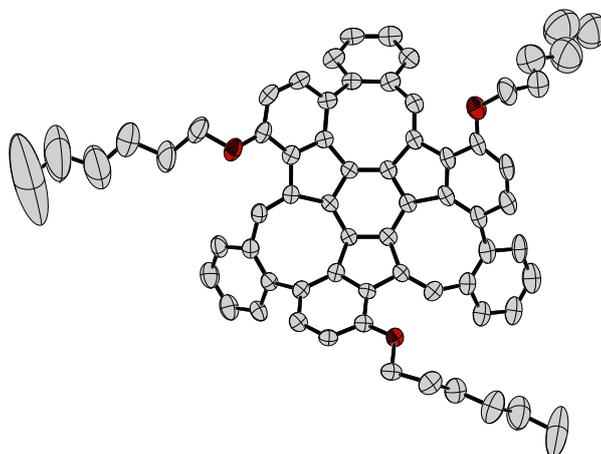
Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von **72** in Dichlormethan/*n*-Hexan (1:1 V/V) bei Raumtemperatur erhalten. CCDC-Nummer: 195 474 9^[250]



Summenformel	C ₆₆ H ₆₆ O ₆	
Molmasse	955.18	
Temperatur	100 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	
Z	4	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 14.6028 ± 0.0006 Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 22.8062 ± 0.0009 Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 15.6076 ± 0.0007 Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5197.9 ± 0.4 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.221 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	0.600 mm ⁻¹	
Kristallform	Ziegelsteinförmig	
Kristallgröße	0.202 × 0.148 × 0.085 mm ³	
Kristallfarbe	schwach gelb	
Gemessener θ -Bereich	4.577 bis 46.645°	
Indexgrenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	
Gemessene Reflexe	34554	
Unabhängige Reflexe	4485 (<i>R</i> _{int} = 0.0907)	
Beobachtete Reflexe	3388 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.65 und 0.60	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	
Daten/Restraints/Parameter	4485 / 1411 / 640	
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.05	
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0.090, <i>wR</i> 2 = 0.244	
Max/min Restelektronendichte	0.26 und -0.22 e Å ⁻³	

1,9,17-Tris(hexyloxy)-16a,24a-dihydro-8aH-bis(benzo[4,5]cycloocta-[1,2,3-*cd*]indeno)[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]benzo[5,6]cycloocta-[1,2,3,4-*def*]fluoren (CH-MS)

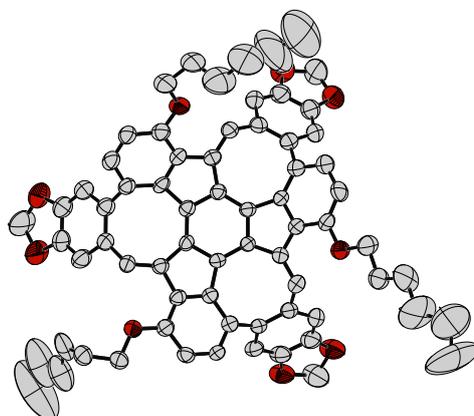
Einkristalle wurden durch Diffusion von Methanol in eine Dichlormethan-Lösung des **CH-MS** bei Raumtemperatur erhalten. CCDC-Nummer: 195 475 0^[250]



Summenformel	$C_{66}H_{60}O_3 \cdot \frac{3}{2} CH_2Cl_2$	
Molmasse	1028.53	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	0.710 73 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 49.254 \pm 0.014$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.652 \pm 0.005$ Å	$\beta = 111.192 \pm 0.006^\circ$
	$c = 30.892 \pm 0.009$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$22\,205 \pm 11$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.231 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	0.212 mm ⁻¹	
Kristallform	Plankenförmig	
Kristallgröße	$0.322 \times 0.198 \times 0.075$ mm ³	
Kristallfarbe	gelb	
Gemessener θ -Bereich	1.371 bis 20.815°	
Indexgrenzen	$-49 \leq h \leq 49$, $-15 \leq k \leq 15$, $-30 \leq l \leq 30$	
Gemessene Reflexe	157704	
Unabhängige Reflexe	11638 ($R_{int} = 0.1695$)	
Beobachtete Reflexe	7846 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Keine	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	11636 / 2103 / 1264	
Goodness-of-fit an F^2	2.66	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.174$, $wR2 = 0.437$	
Max/min Restelektronendichte	2.15 und -1.00 e Å ⁻³	

1,10,19-Tris(hexyloxy)-18a,27a-dihydro-9aH-bis([1,3]dioxolo[4',5':4,5]benzo[1,2-d]cycloocta[1,2,3-cd]indeno)[2,2a,3,4-sab:2',2a',3',4'-cde][1,3]dioxolo[4',5':4,5]benzo[1,2-e]cycloocta[1,2,3,4-def]fluoren (Dioxol-CH-MS)

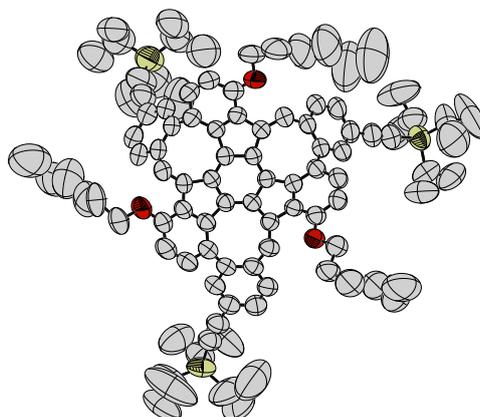
Einkristalle wurden durch Diffusion von Methanol in eine Lösung des **Dioxol-CH-MS** in *tert*-Butylmethylether bei Raumtemperatur erhalten.



Summenformel	C ₆₉ H ₆₀ O ₉	
Molmasse	1033.17	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	R $\bar{3}$	
Z	18	
Gitterkonstanten	$a = 25.2716 \pm 0.0007$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 25.2716 \pm 0.0007$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 56.391 \pm 0.003$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	$31\,189 \pm 2$ Å ³	
Dichte (berechnet)	0.990 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	0.518 mm ⁻¹	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.123 × 0.106 × 0.017 mm ³	
Kristallfarbe	gelb	
Gemessener θ -Bereich	2.350 bis 54.216°	
Indexgrenzen	$-26 \leq h \leq 13$, $-25 \leq k \leq 24$, $-58 \leq l \leq 58$	
Gemessene Reflexe	19437	
Unabhängige Reflexe	8142 ($R_{\text{int}} = 0.0642$)	
Beobachtete Reflexe	4769 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.62	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	8142 / 879 / 703	
Goodness-of-fit on F^2	1.04	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.119$, $wR2 = 0.301$	
Max/min Restelektronendichte	0.57 und -0.39 e Å ⁻³	

1,9,17-Tris(hexyloxy)-5,13,21-tris((tri-*iso*-propylsilyl)ethynyl)-16a,24a-dihydro-8a*H*-bis(benzo[4,5]cycloocta[1,2,3-*cd*]indeno)[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]benzo[5,6]cycloocta[1,2,3,4-*def*]fluoren (TIPS-CH-MS)

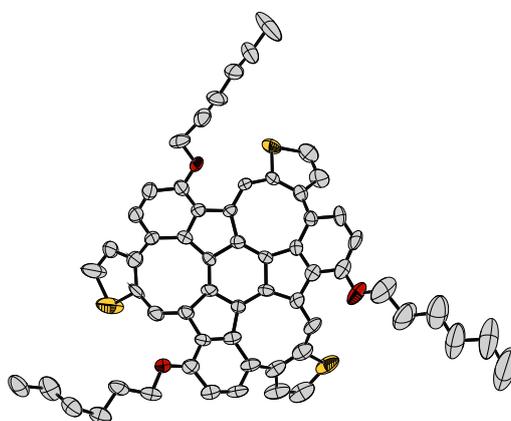
Einkristalle wurden durch Diffusion von Methanol in eine Lösung des **TIPS-CH-MS** in *tert*-Butylmethylether bei Raumtemperatur erhalten.



Summenformel	$C_{99}H_{120}O_3Si_3$	
Molmasse	1442.21	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	$R\bar{3}$	
Z	18	
Gitterkonstanten	$a = 52.5259 \pm 0.0009$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 52.5259 \pm 0.0009$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 18.1253 \pm 0.0004$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	$43\,307.5 \pm 1.8$ Å ³	
Dichte (berechnet)	0.995 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	0.781 mm ⁻¹	
Kristallform	Säule	
Kristallgröße	$0.190 \times 0.082 \times 0.058$ mm ³	
Kristallfarbe	orange	
Gemessener θ -Bereich	4.454 bis 50.433°	
Indexgrenzen	$-51 \leq h \leq 44$, $-43 \leq k \leq 52$, $-10 \leq l \leq 18$	
Gemessene Reflexe	33346	
Unabhängige Reflexe	9973 ($R_{\text{int}} = 0.0289$)	
Beobachtete Reflexe	6355 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	9973 / 3016 / 1037	
Goodness-of-fit an F^2	2.60	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.144$, $wR2 = 0.365$	
Max/min Restelektronendichte	0.56 und -0.40 e Å ⁻³	

1,8,15-Tris(hexyloxy)-14a,21a-dihydro-7a*H*-bis(thiopheno[2,3-*d*]cyclo-octa[1,2,3-*cd*]indeno)[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]thiopheno[2,3-*e*]-cycloocta[1,2,3,4-*def*]fluoren (Thiophen-MS)

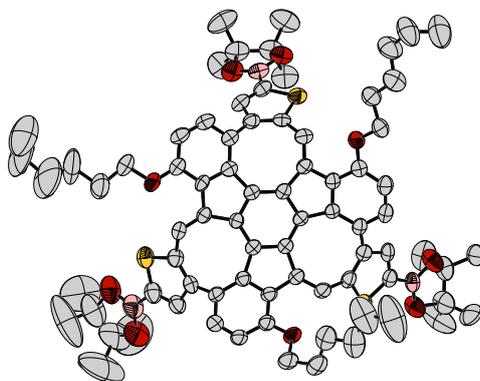
Einkristalle wurden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung des **Thiophen-MS** bei Raumtemperatur erhalten.



Summenformel	C ₆₀ H ₅₄ O ₃ S ₃	
Molmasse	919.21	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	P ₃ ₂	
Z	6	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 20.7416 ± 0.0003 Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 20.7416 ± 0.0003 Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 21.9716 ± 0.0005 Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	8186.1 ± 0.3 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.119 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	1.558 mm ⁻¹	
Kristallform	Ziegelsteinförmig	
Kristallgröße	0.145 × 0.120 × 0.029 mm ³	
Kristallfarbe	orange	
Gemessener θ -Bereich	2.460 bis 69.757°	
Indexgrenzen	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 25	
Gemessene Reflexe	32114	
Unabhängige Reflexe	13705 (<i>R</i> _{int} = 0.0390)	
Beobachtete Reflexe	11568 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.35 and 0.72	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten/Restraints/Parameter	13705 / 2518 / 1254	
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	2.44	
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0.133, <i>wR</i> 2 = 0.340	
Max/min Restelektronendichte	0.78 und -0.78 e Å ⁻³	

(1,8,15-Tris(hexyloxy)-14a,21a-dihydro-7a*H*-bis(thiopheno[2,3-*d*]-cycloocta[1,2,3-*cd*]indeno)[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]-thiopheno[2,3-*e*]cycloocta[1,2,3,4-*def*]fluoren-5,12,19-triyl)-tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (BPin-Thio-MS)

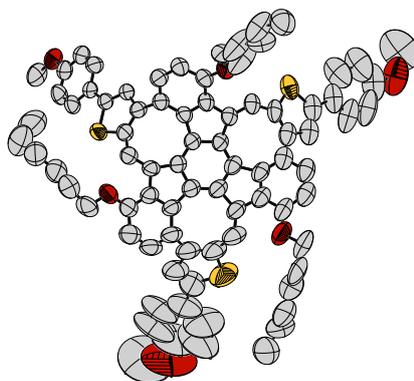
Einkristalle wurden durch Lösen des **BPin-Thio-MS** in *n*-Hexan bei 80 °C und Stehenlassen dieser Lösung für sechs Monate bei Raumtemperatur erhalten.



Summenformel	$C_{78}H_{87}B_3O_9S_3$	
Molmasse	1297.08	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 12.8153 \pm 0.0008$ Å	$\alpha = 97.394 \pm 0.005^\circ$
	$b = 16.5601 \pm 0.0010$ Å	$\beta = 101.546 \pm 0.005^\circ$
	$c = 19.8500 \pm 0.0011$ Å	$\gamma = 112.262 \pm 0.004^\circ$
Zellvolumen	3721.3 ± 0.4 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.158 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	1.335 mm ⁻¹	
Kristallform	Platte	
Kristallgröße	0.050 × 0.033 × 0.021 mm ³	
Kristallfarbe	orange	
Gemessener θ -Bereich	3.770 bis 49.747°	
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 19$	
Gemessene Reflexe	19524	
Unabhängige Reflexe	7472 ($R_{\text{int}} = 0.0731$)	
Beobachtete Reflexe	3992 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.59	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	7472 / 1672 / 893	
Goodness-of-fit an F^2	1.03	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.080, wR2 = 0.159$	
Max/min Restelektronendichte	0.37 und -0.26 e Å ⁻³	

1,8,15-Tris(hexyloxy)-5,12,19-tris(4-methoxyphenyl)-14a,21a-dihydro-7aH-bis(thiopheno[2,3-*d*]cycloocta[1,2,3-*cd*]indeno)[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]thiopheno[2,3-*e*]cycloocta[1,2,3,4-*def*]fluoren (OMe-Thio-MS)

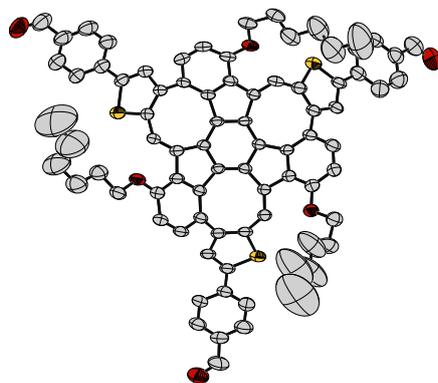
Einkristalle wurden durch Diffusion von Methanol in eine Toluol-Lösung des **OMe-Thio-MS** bei Raumtemperatur erhalten.



Summenformel	$C_{81}H_{72}O_6S_3$	
Molmasse	1237.56	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	$R\bar{3}$	
Z	24	
Gitterkonstanten	$a = 31.9321 \pm 0.0009$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 31.9321 \pm 0.0009$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 45.037 \pm 0.002$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	$39\,770 \pm 3$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.240 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	1.452 mm ⁻¹	
Kristallform	Würfel	
Kristallgröße	$0.087 \times 0.058 \times 0.025$ mm ³	
Kristallfarbe	rot	
Gemessener θ -Bereich	2.530 bis 43.490°	
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 28$, $-28 \leq k \leq 22$, $-40 \leq l \leq 39$	
Gemessene Reflexe	27070	
Unabhängige Reflexe	6539 ($R_{\text{int}} = 0.0959$)	
Beobachtete Reflexe	4042 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.55	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	6539 / 1865 / 1081	
Goodness-of-fit an F^2	1.07	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.133$, $wR2 = 0.315$	
Max/min Restelektronendichte	0.46 und -0.38 e Å ⁻³	

4,4',4''-(1,8,15-Tris(hexyloxy)-14a,21a-dihydro-7aH-bis(thiopheno[2,3-d]cycloocta[1,2,3-cd]indeno)[2,2a,3,4-sab:2',2a',3',4'-cde]-thiopheno[2,3-e]cycloocta[1,2,3,4-def]fluoren-5,12,19-triyl)-tribenzaldehyd (CHO-Thio-MS)

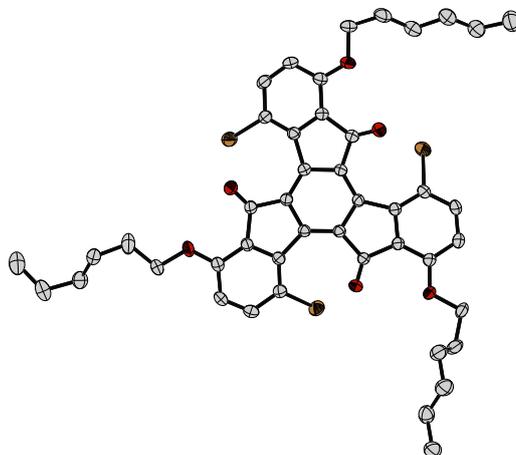
Einkristalle wurden durch Diffusion von Methanol in eine *ortho*-Dichlorbenzol-Lösung des **CHO-Thio-MS** bei Raumtemperatur erhalten.



Summenformel	$C_{81}H_{66}O_6S_3$	
Molmasse	1231.51	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 13.8732 \pm 0.0008$ Å	$\alpha = 81.868 \pm 0.004^\circ$
	$b = 16.1444 \pm 0.0009$ Å	$\beta = 78.471 \pm 0.004^\circ$
	$c = 17.3834 \pm 0.0009$ Å	$\gamma = 86.292 \pm 0.004^\circ$
Zellvolumen	3773.9 ± 0.4 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.084 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	1.275 mm ⁻¹	
Kristallform	Ziegelsteinförmig	
Kristallgröße	0.063 × 0.020 × 0.015 mm ³	
Kristallfarbe	rot	
Gemessener θ -Bereich	4.052 bis 46.657°	
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 15$, $-13 \leq l \leq 16$	
Gemessene Reflexe	19286	
Unabhängige Reflexe	6546 ($R_{\text{int}} = 0.1005$)	
Beobachtete Reflexe	2998 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.60	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	6546 / 1278 / 811	
Goodness-of-fit an F^2	0.93	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.075$, $wR2 = 0.184$	
Max/min Restelektronendichte	0.37 und -0.33 e Å ⁻³	

4,9,14-Tribromo-1,6,11-tris(hexyloxy)-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]fluoren-5,10,15-trion (102)

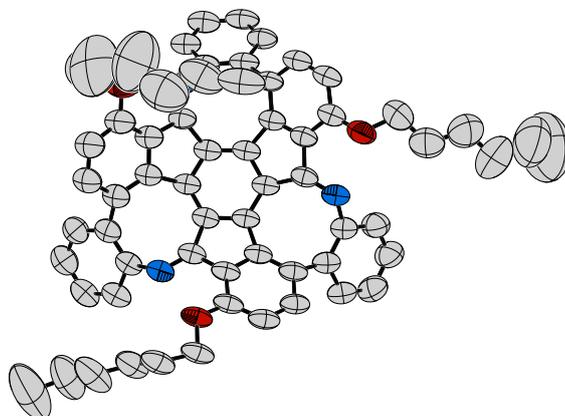
Einkristalle wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **102** in Chloroform bei Raumtemperatur erhalten. CCDC-Nummer: 199 448 1^[251]



Summenformel	C ₄₅ H ₄₅ Br ₃ O ₆	
Molmasse	921.54	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Z	8	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 19.3949 ± 0.0004 Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 14.4594 ± 0.0003 Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 28.3431 ± 0.0008 Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7948.5 ± 0.3 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.540 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	4.157 mm ⁻¹	
Kristallform	Ziegelstein	
Kristallgröße	0.160 × 0.130 × 0.115 mm ³	
Kristallfarbe	gelb	
Gemessener θ -Bereich	3.863 bis 71.963°	
Indexgrenzen	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 26	
Gemessene Reflexe	30156	
Unabhängige Reflexe	7495 (<i>R</i> _{int} = 0.0150)	
Beobachtete Reflexe	6688 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.38 und 0.76	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten/Restraints/Parameter	7495 / 663 / 553	
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.06	
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0.030, <i>wR</i> 2 = 0.069	
Max/min Restelektronendichte	0.57 und -0.51 e Å ⁻³	

8,16,24-Triaza-1,9,17-tris(hexyloxy)-16a,24a-dihydro-8a*H*-bis(benzo[4,5]-cycloocta[1,2,3-*cd*]indeno)[2,2a,3,4-*sab*:2',2a',3',4'-*cde*]benzo[5,6]-cycloocta[1,2,3,4-*def*]fluoren (Aza-MS)

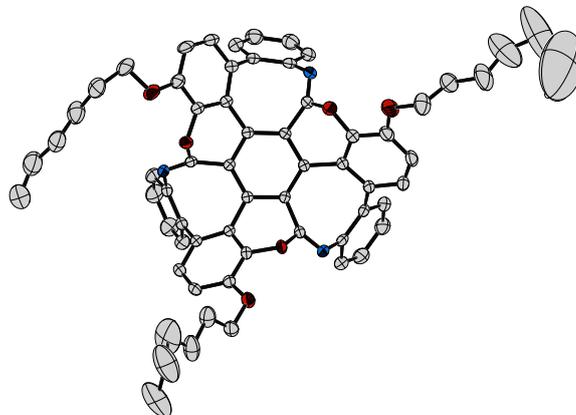
Einkristalle wurden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung des **Aza-MS** in *tert*-Butylmethylether bei Raumtemperatur erhalten. CCDC-Nummer: 199 448 0^[251]



Summenformel	$C_{63}H_{57}N_3O_3 \cdot CH_3OC(CH_3)_3$	
Molmasse	992.26	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	8	
Gitterkonstanten	$a = 23.9057 \pm 0.0008$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.5263 \pm 0.0003$ Å	$\beta = 102.707 \pm 0.002^\circ$
	$c = 30.2703 \pm 0.0009$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$10\,960.2 \pm 0.5$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.203 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	0.576 mm ⁻¹	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	$0.183 \times 0.100 \times 0.064$ mm ³	
Kristallfarbe	orange	
Gemessener θ -Bereich	3.216 bis 58.930°	
Indexgrenzen	$-26 \leq h \leq 25$, $-10 \leq k \leq 17$, $-33 \leq l \leq 33$	
Gemessene Reflexe	64128	
Unabhängige Reflexe	15530 ($R_{int} = 0.0816$)	
Beobachtete Reflexe	10201 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.63 und 0.65	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	15530 / 4392 / 1435	
Goodness-of-fit an F^2	1.06	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.111$, $wR2 = 0.288$	
Max/min Restelektronendichte	0.58 und -0.58 e Å ⁻³	

8,17,26-Triaza-27-oxa-1,9,17-tris(hexyloxy)-17a,26a-dihydro-8aH-bis-(benzo[4,5]cycloocta[1,2,3-de]chromeno)[3,3a,4,5-rsa:3',3a',4',5'-bcd]-benzo[5,6]cycloocta[1,2,3,4-def]phenanthren (Chromene-MS)

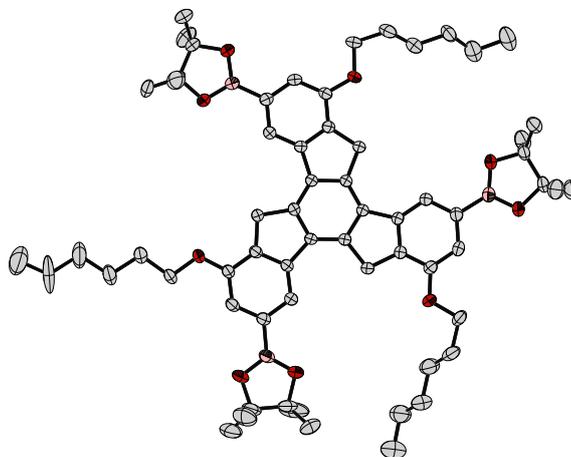
Einkristalle wurden durch Vakuumsublimation bei 300 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar erhalten.



Summenformel	$C_{63}H_{57}N_3O_6$	
Molmasse	952.11	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	0.710 73 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Z	8	
Gitterkonstanten	$a = 21.2191 \pm 0.0009$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 23.8732 \pm 0.0010$ Å	$\beta = 104.7802 \pm 0.0010^\circ$
	$c = 21.7648 \pm 0.0009$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$10\,660.5 \pm 0.8$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.186 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	0.076 mm ⁻¹	
Kristallform	Säulenförmig	
Kristallgröße	$0.228 \times 0.078 \times 0.061$ mm ³	
Kristallfarbe	farblos	
Gemessener θ -Bereich	1.309 bis 29.319°	
Indexgrenzen	$-28 \leq h \leq 28, -32 \leq k \leq 31, -29 \leq l \leq 29$	
Gemessene Reflexe	61984	
Unabhängige Reflexe	13457 ($R_{int} = 0.0443$)	
Beobachtete Reflexe	8733 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.93	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restriktions/Parameter	13457 / 1427 / 705	
Goodness-of-fit an F^2	1.06	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.064, wR2 = 0.184$	
Max/min Restelektronendichte	0.51 und -0.45 e Å ⁻³	

2,2',2''-(1,6,11-Tris(hexyloxy)-10,15-dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]-fluoren-3,8,13-triyl)tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (115)

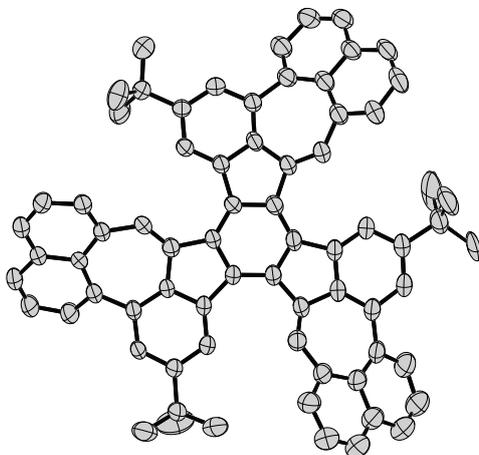
Einkristalle wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Chloroform-Lösung von **115** bei Raumtemperatur erhalten.



Summenformel	C ₆₃ H ₈₇ B ₃ O ₉ · CHCl ₃	
Molmasse	1140.12	
Temperatur	197 ± 2 K	
Wellenlänge	0.710 73 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 12.9647 ± 0.0009 Å	α = 109.7105 ± 0.0013°
	<i>b</i> = 16.5107 ± 0.0011 Å	β = 91.6794 ± 0.0014°
	<i>c</i> = 17.4931 ± 0.0012 Å	γ = 112.3992 ± 0.0013°
Zellvolumen	3205.1 ± 0.4 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.181 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	0.196 mm ⁻¹	
Kristallform	Planke	
Kristallgröße	0.143 × 0.083 × 0.080 mm ³	
Kristallfarbe	gelb	
Gemessener θ -Bereich	1.257 bis 26.809°	
Indexgrenzen	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	
Gemessene Reflexe	57992	
Unabhängige Reflexe	13693 (<i>R</i> _{int} = 0.0408)	
Beobachtete Reflexe	8647 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.93	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten/Restraints/Parameter	13693 / 1799 / 881	
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.02	
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.055, <i>wR</i> ₂ = 0.133	
Max/min Restelektronendichte	0.49 und -0.29 e Å ⁻³	

6,16,26-Tri-*tert*-butylbis(benzo[3,4]naphtho[1',8':5,6,7]azuleno[2,1-*a*:2',1'-*c*])naphtho[1',8':5,6,7]cyclohepta[1,2,3-*jk*]fluoren (125)

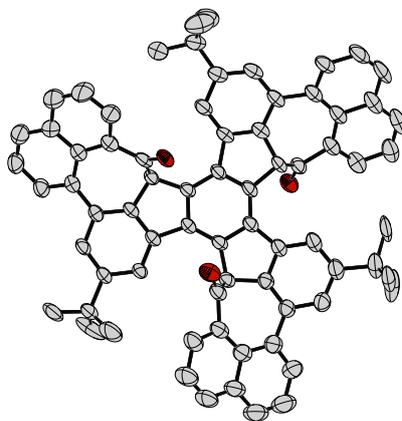
Einkristalle wurden durch Diffusion von Methanol in eine Dichlormethan-Lösung von **125** bei Raumtemperatur erhalten.



Summenformel	C ₇₂ H ₅₄	
Molmasse	919.15	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 16.5116 \pm 0.0007$ Å	$\alpha = 83.672 \pm 0.004^\circ$
	$b = 17.1784 \pm 0.0008$ Å	$\beta = 72.824 \pm 0.003^\circ$
	$c = 22.0347 \pm 0.0010$ Å	$\gamma = 66.921 \pm 0.003^\circ$
Zellvolumen	5493.2 ± 0.5 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.111 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	0.474 mm ⁻¹	
Kristallform	Plättchen	
Kristallgröße	0.117 × 0.044 × 0.016 mm ³	
Kristallfarbe	orange	
Gemessener θ -Bereich	2.099 bis 54.238°	
Indexgrenzen	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 23	
Gemessene Reflexe	35497	
Unabhängige Reflexe	13186 ($R_{\text{int}} = 0.0817$)	
Beobachtete Reflexe	7616 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 und 0.59	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	13186 / 2901 / 1359	
Goodness-of-fit an F^2	1.07	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.083$, $wR_2 = 0.152$	
Max/min Restelektronendichte	0.37 und -0.26 e Å ⁻³	

6,16,26-Tri-*tert*-butylbis(benzo[3,4]naphtho[1',8':5,6,7]azuleno[2,1-*a*:2',1'-*c*])naphtho[1',8':5,6,7]cyclohepta[1,2,3-*jk*]fluoren-4,14,24-trion (*anti*-(±)-128)

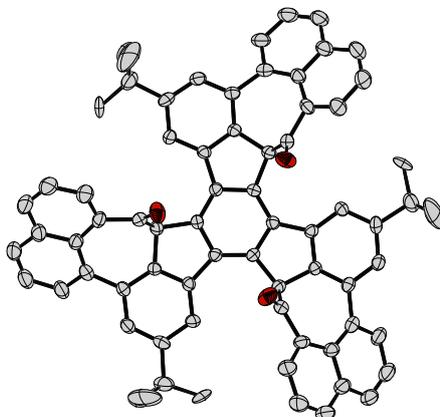
Einkristalle wurden durch Diffusion von Methanol in eine Dichlormethan-Lösung von *anti*-(±)-128 bei Raumtemperatur erhalten.



Summenformel	$C_{72}H_{54}O_3 \cdot 3 CH_2Cl_2$	
Molmasse	1221.93	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	1.541 78 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 13.3833 \pm 0.0004$ Å	$\alpha = 107.159 \pm 0.002^\circ$
	$b = 17.2636 \pm 0.0006$ Å	$\beta = 92.936 \pm 0.003^\circ$
	$c = 27.5173 \pm 0.0008$ Å	$\gamma = 90.532 \pm 0.006^\circ$
Zellvolumen	6064.8 ± 0.3 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.338 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	2.977 mm ⁻¹	
Kristallform	Planke	
Kristallgröße	$0.082 \times 0.078 \times 0.015$ mm ³	
Kristallfarbe	gelb	
Gemessener θ -Bereich	2.680 bis 61.961°	
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15, -19 \leq k \leq 14, -22 \leq l \leq 31$	
Gemessene Reflexe	44913	
Unabhängige Reflexe	17955 ($R_{int} = 0.0681$)	
Beobachtete Reflexe	11331 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 und 0.56	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	17955 / 3483 / 1627	
Goodness-of-fit an F^2	1.08	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.119, wR2 = 0.285$	
Max/min Restelektronendichte	0.79 und -0.94 e Å ⁻³	

6,16,26-Tri-*tert*-butylbis(benzo[3,4]naphtho[1',8':5,6,7]azuleno[2,1-*a*:2',1'-*c*])naphtho[1',8':5,6,7]cyclohepta[1,2,3-*jk*]fluoren-4,14,24-trion (*syn*-(±)-128)

Einkristalle wurden durch thermische Kristallisation von *syn*-(±)-128 aus Tetrachlorethan[*d*₂] erhalten.



Summenformel	C ₇₂ H ₅₄ O ₃ · 3 C ₂ H ₂ Cl ₄ · (H ₂)O	
Molmasse	1486.66	
Temperatur	200 ± 2 K	
Wellenlänge	0.701 73 Å	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	P31c	
Z	2	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 23.4894 ± 0.0008 Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 23.4894 ± 0.0008 Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 9.3701 ± 0.0005 Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	4477.3 ± 0.4 Å ³	
Dichte (berechnet)	1.103 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient μ	0.411 mm ⁻¹	
Kristallform	Säulenförmig	
Kristallgröße	0.154 × 0.130 × 0.095 mm ³	
Kristallfarbe	gelb	
Gemessener θ -Bereich	1.734 bis 27.157°	
Indexgrenzen	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 12	
Gemessene Reflexe	31625	
Unabhängige Reflexe	6516 (<i>R</i> _{int} = 0.0743)	
Beobachtete Reflexe	4067 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 und 0.92	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	
Daten/Restraints/Parameter	6516 / 61 / 296	
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.01	
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0.054, <i>wR</i> 2 = 0.121	
Max/min Restelektronendichte	0.21 und -0.22 e Å ⁻³	

K Optische Mikroskopie- und REM-Aufnahmen

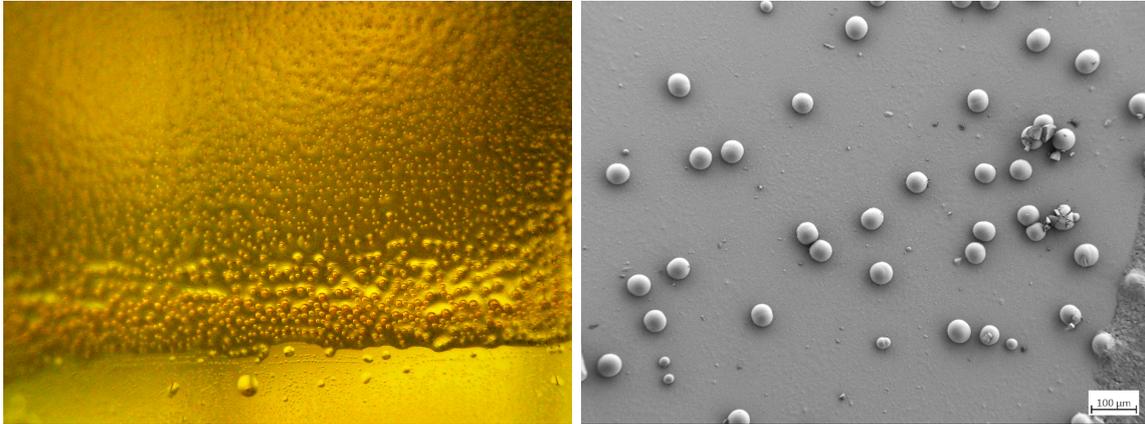


Abbildung K.1: Optische Mikroskopieaufnahme (Links) und REM-Aufnahme (Rechts) des **OMe-CH-MS**. Die Aufnahmen wurden hinsichtlich Helligkeit und Kontrast nachbearbeitet.

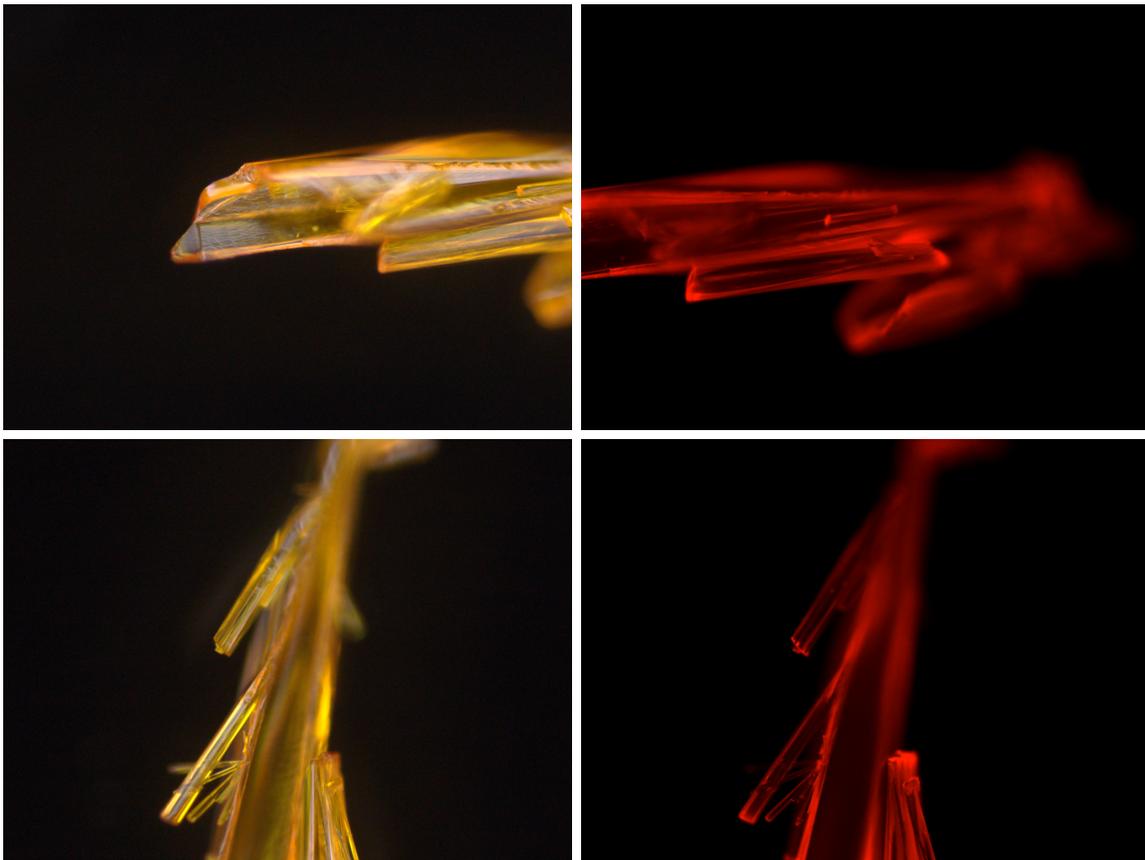


Abbildung K.2: Optische Mikroskopieaufnahmen des **TIPS-CH-MS** im *dark field* (Links) und die Fluoreszenz bei einer Anregung von 555 nm (Rechts). Die Aufnahmen wurden hinsichtlich Helligkeit und Kontrast nachbearbeitet.

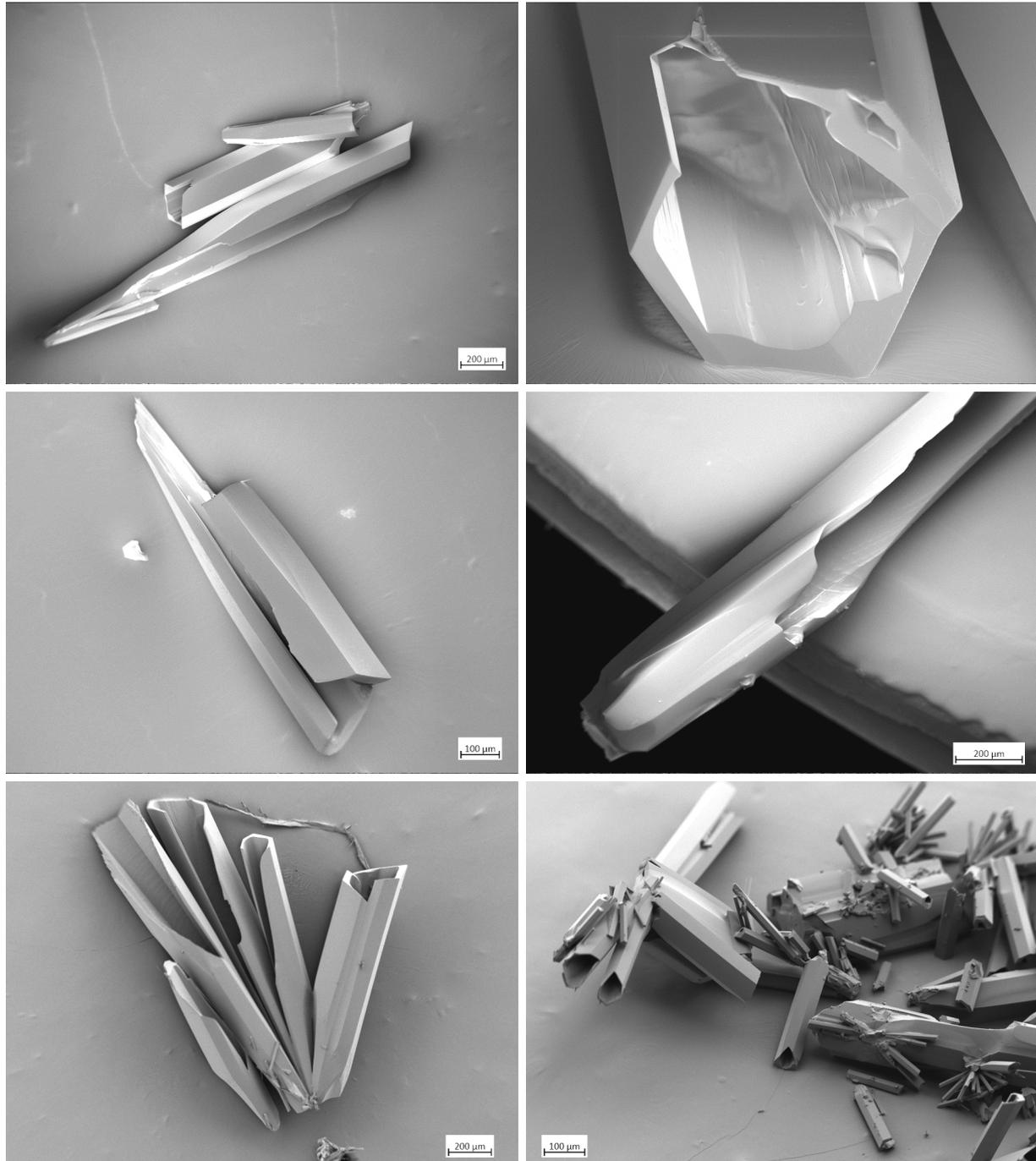


Abbildung K.3: REM-Aufnahmen des **TIPS-CH-MS** (Teil 1). Die Aufnahmen wurden hinsichtlich Helligkeit und Kontrast nachbearbeitet.

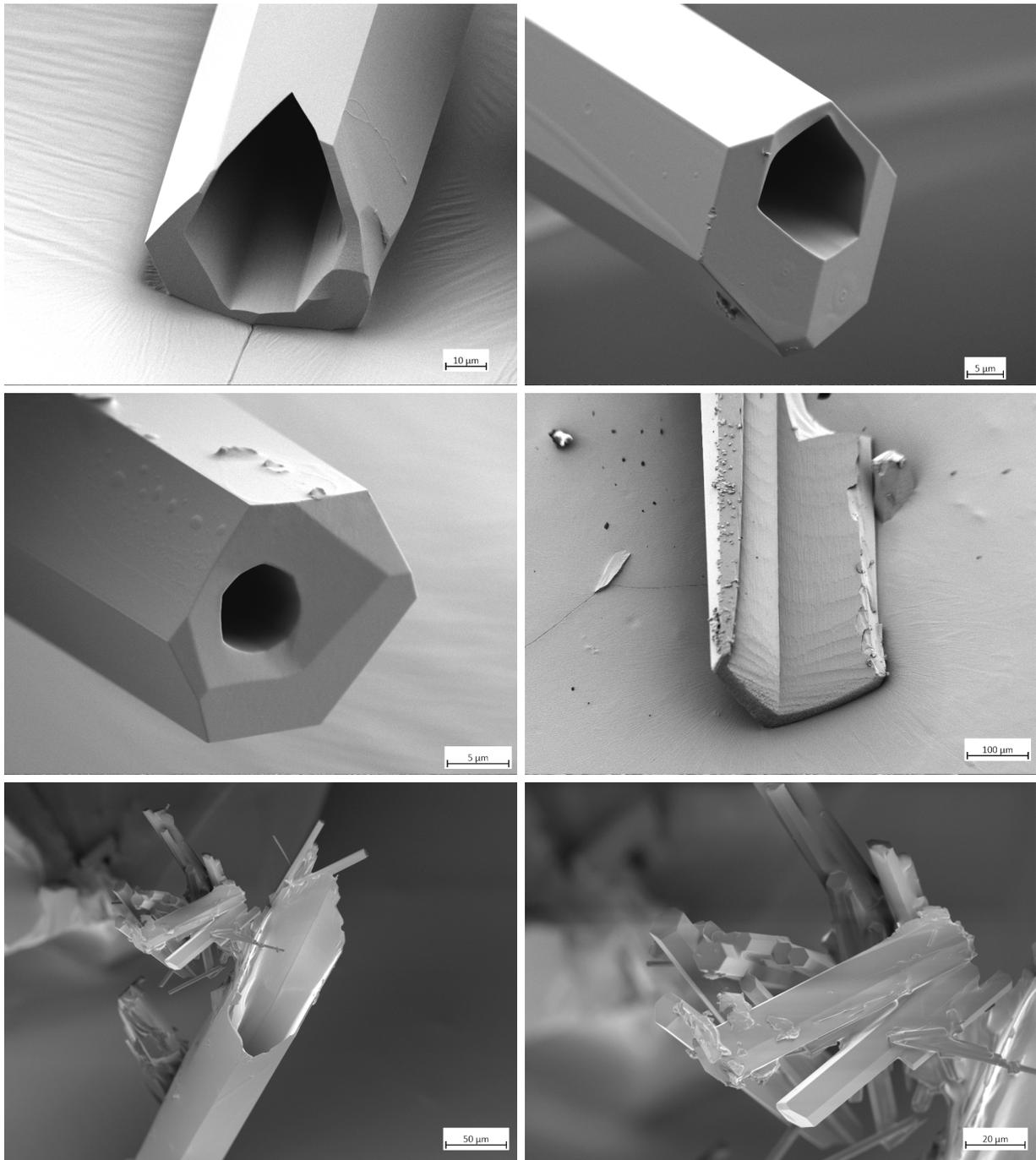


Abbildung K.4: REM-Aufnahmen des **TIPS-CH-MS** (Teil 2). Die Aufnahmen wurden hinsichtlich Helligkeit und Kontrast nachbearbeitet.

L Chiralität der Affensattel-PAKs

L.1 Zuordnung der Stereodeskriptoren

Die Benennung der Enantiomere erfolgte nach den IUPAC-Regeln für axiale Chiralität.^[58,59] Aufgrund der unterschiedlichen Rangordnung der Substituenten ergeben sich zwei Gruppen, deren absolute Stereodeskriptoren jedoch übereinstimmen (Abbildungen L.1 und L.2).

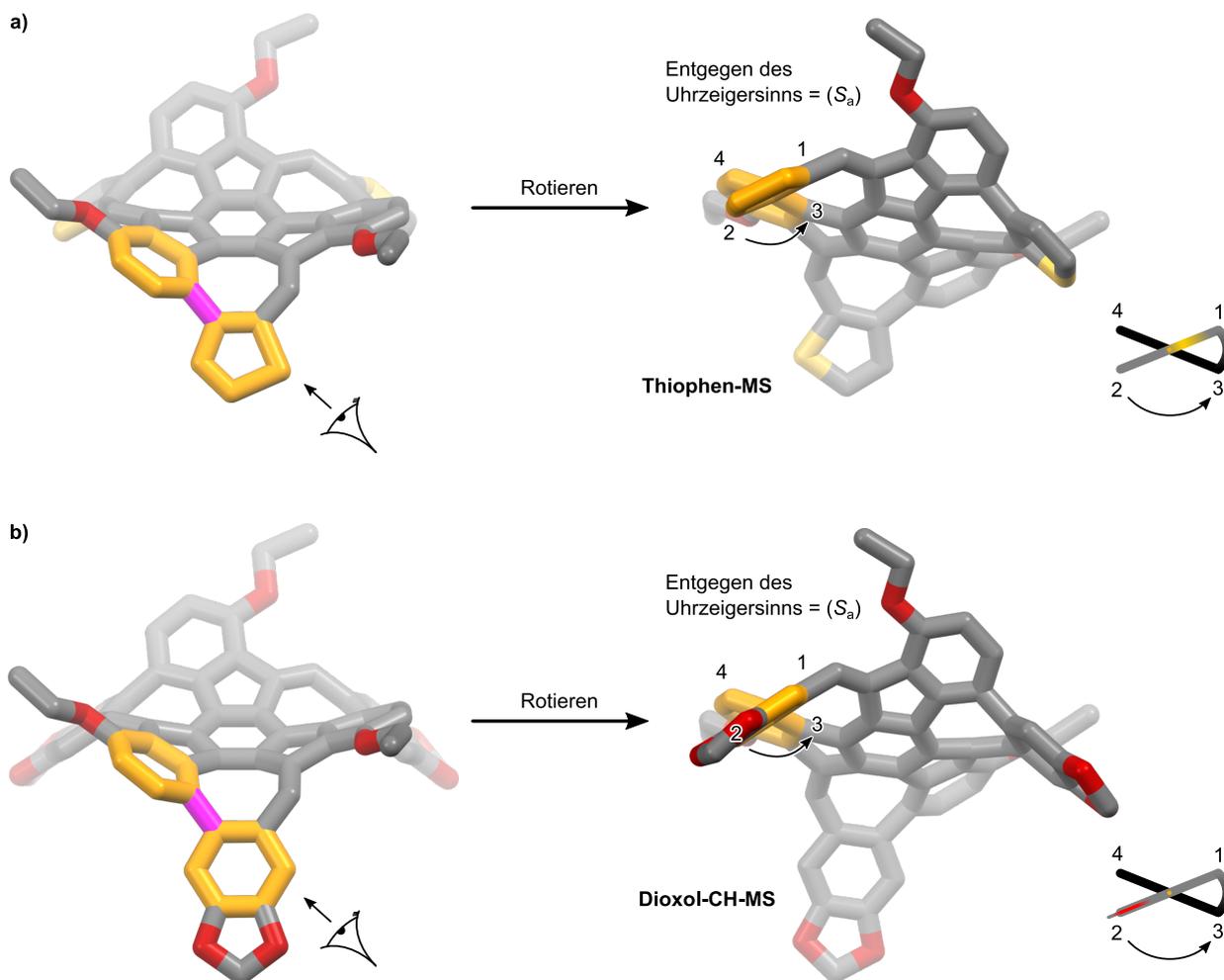


Abbildung L.1: Zuordnung der Stereodeskriptoren für a) alle Thiophen-PAKs am Beispiel des **Thiophen-MS** und b) des **Dioxol-CH-MS** nach IUPAC Regeln.^[58,59]

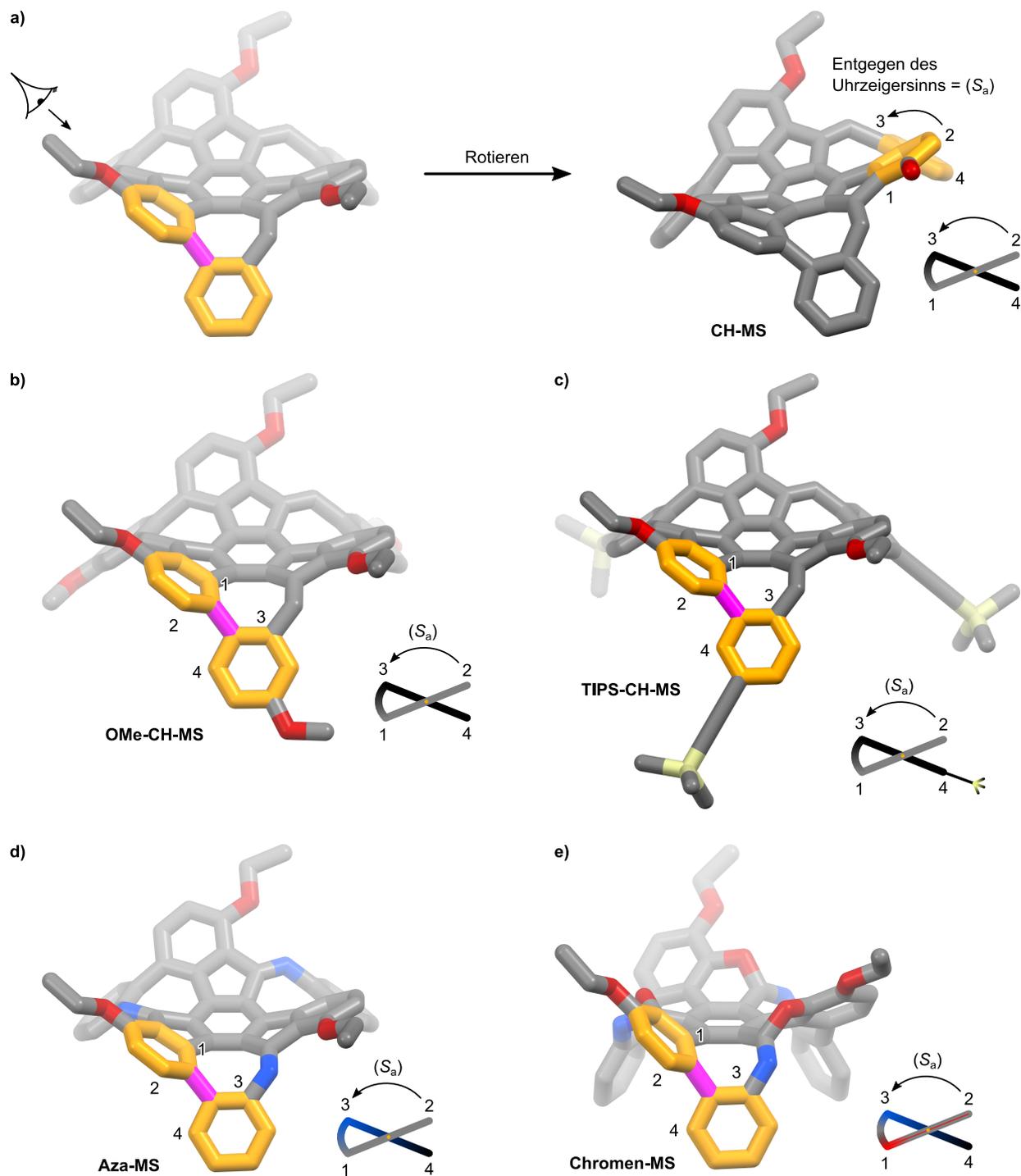


Abbildung L.2: Ausführliche Zuordnung der Stereodeskriptoren **a)** am Beispiel des **CH-MS** und **b-e)** verkürzte Zuordnung der **OMe-CH-MS**, **TIPS-CH-MS**, **Aza-MS** und **Chromen-MS** nach IUPAC Regeln.^[58,59]

L.2 Kinetische Daten der Racemisierung

Methodik

Theoretischer Hintergrund Bei der Bestimmung der kinetischen Daten muss zwischen Racemisierung und Enantiomerisierung unterschieden werden. Racemisierung meint den makroskopischen Prozess der irreversiblen Umwandlung einer enantiomerenreinen Probe in ein Racemat (Gleichung (L.1)), während die Enantiomerisierung die mikroskopische, reversible Umwandlung eines Enantiomers A in ein anderes Enantiomer B beschreibt (Gleichung (L.2)).^[252]



Diese Unterscheidung ist wichtig, da aus den experimentellen Daten k_{rac} erhalten wird, für die Berechnung der thermodynamischen Daten wie bspw. ΔG^\ddagger jedoch k_e , also die Geschwindigkeitskonstante des mikroskopischen Prozesses benötigt wird. Dabei gilt:^[253]

$$k_{A \rightarrow B} = k_{B \rightarrow A} = k_e \quad (\text{L.3})$$

Da Enantiomerisierung und Racemisierung leicht ineinander umgewandelt werden können, pro Enantiomerisierung der Enantiomerenüberschuss um zwei Moleküle verringert wird und aus Gleichung (L.3) folgt:^[254]

$$2k_e = k_{\text{rac}} \quad (\text{L.4})$$

Bei einer Racemisierung handelt es sich um einen Prozess erster Ordnung,^[254] daher gilt:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (\text{L.5})$$

Integration und Einsetzen von Gleichung (L.4) ergibt:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_{\text{rac}} t} \quad (\text{L.6})$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-2k_e t} \quad (\text{L.7})$$

Durch Auftragen der relativen Konzentration $\frac{[A]_t}{[A]_0}$ gegen die Zeit und exponentielles Anpassen der Datenpunkte mit einer Software können so k_{rac} bzw. k_e bestimmt werden.

$$\underbrace{\frac{[A]_t}{[A]_0}}_y = \underbrace{e^{-2k_e t}}_{e^{R_0 x}} \quad (\text{L.8})$$

$$k_{\text{rac}} = 2k_e = -R_0$$

Die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ erhält man durch Einsetzen von $[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$ in Gleichung (L.7) und Auflösen nach $\tau_{1/2}$.^[253]

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{2k_e} \quad (\text{L.9})$$

Die Bestimmung der Aktivierungsbarriere E_A erfolgt über die Arrhenius-Gleichung:

$$k_e = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{L.10})$$

Durch Logarithmieren erhält man Gleichung (L.11) und E_A ergibt sich durch lineare Auftragung von $\ln(k)$ gegen $\frac{1}{T}$ und Bestimmung der Steigung m :

$$\underbrace{\ln(k_e)}_y = -\underbrace{\frac{E_A}{R}}_m \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x \quad (\text{L.11})$$

$$E_A = -mR \quad (\text{L.12})$$

Die freie Enthalpie des Übergangszustandes kann durch die Anwendung der Eyring-Gleichung bestimmt werden:^[253]

$$k_{e,T} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{-\frac{\Delta G_T^\ddagger}{RT}} \quad (\text{L.13})$$

Ersetzt man in Gleichung (L.13) ΔG durch $\Delta H - T\Delta S$ gilt:

$$k_{e,T} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{-\frac{\Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger}{RT}} \quad (\text{L.14})$$

Analog zu Arrhenius können durch Transformation in die lineare Form (Gleichung (L.15)) und Auftragen von $\ln\left(\frac{k_e}{T}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger bestimmt werden (Gleichung (L.16)). Daraus ergibt sich für eine spezifische Temperatur auch ΔG_T^\ddagger (Gleichung (L.17)).

$$\underbrace{\ln\left(\frac{k_e}{T}\right)}_y = -\underbrace{\frac{\Delta H^\ddagger}{R}}_m \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \underbrace{\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right)}_b \quad (\text{L.15})$$

$$\Delta H^\ddagger = -mR \quad \Delta S^\ddagger = R \left[b - \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \right] \quad (\text{L.16})$$

$$\Delta G_T^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (\text{L.17})$$

Experimentelles Vorgehen Die Bestimmung der kinetischen Daten erfolgte über zeit- und temperaturvariable CD-Messungen. Für jeden PAK wurden bei mindestens vier verschiedenen Temperaturen je drei unabhängige Messungen durchgeführt. Zweimal mit dem zuerst eluierten Enantiomer und einmal mit dem als zweites eluierten Enantiomer. Für jede Messung wurde die relative Intensität $I_t = \frac{[A]_t}{[A]_0}$ und anschließend der Mittelwert \bar{I}_t aller drei Messungen gebildet sowie der Fehler ΔI durch Standardabweichung bestimmt. Hierzu wurden die Funktionen MITTELWERT() und STABWA.N() aus Excel verwendet. Anschließend wurde \bar{I}_t gegen t aufgetragen und mit Origin

exponentiell angepasst um k_{rac} zu erhalten. Unter der Annahme, dass T keinen Fehler aufweist, wurden die bestimmten Werte nach Gleichungen (L.11) und (L.15) aufgetragen um E_A , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger und ΔG_T^\ddagger zu bestimmen.

CH-MS

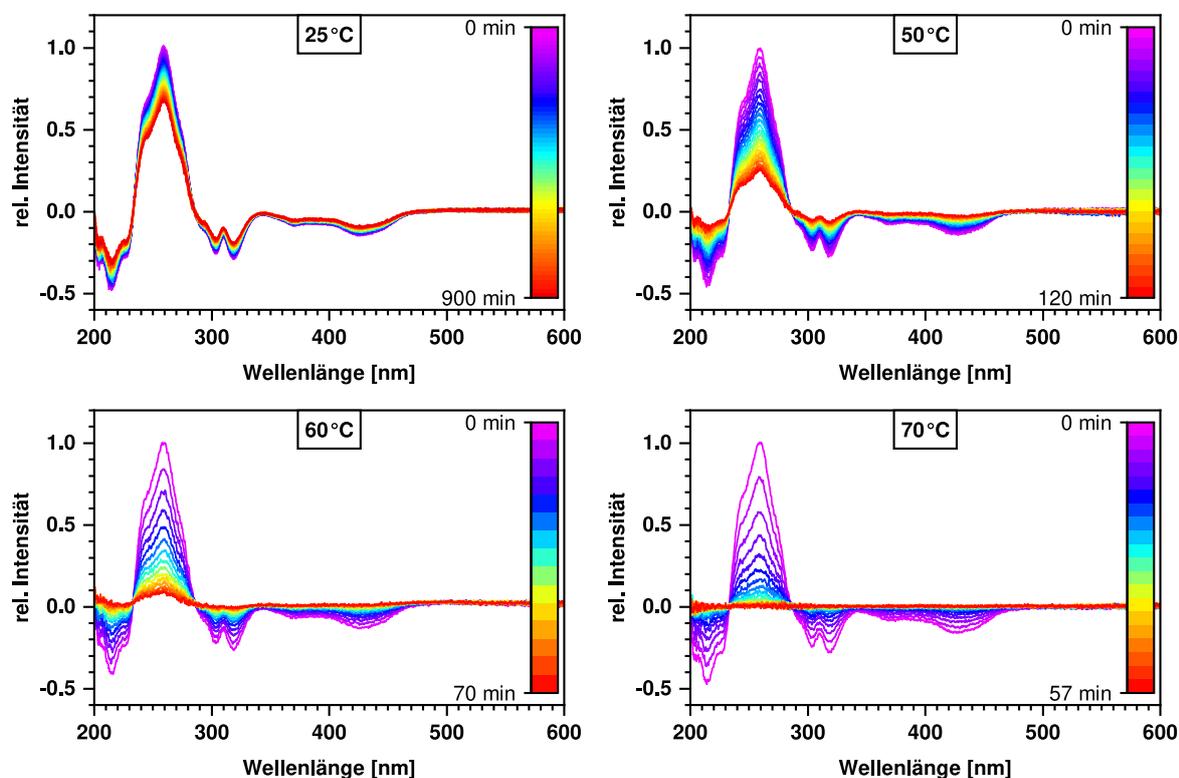


Abbildung L.3: Zeitlicher Verlauf der CD-Spektren des CH-MS bei verschiedenen Temperaturen in *n*-Heptan.

Tabelle L.1: Kinetische Daten der Racemisierung des CH-MS, bestimmt aus den zeitabhängigen CD-Messungen.

Temp.	k_e [10^{-4} s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ (25 °C)	ΔG^\ddagger [kJ mol^{-1}]
25 °C	0.0379 ± 0.0003	$25.4 \pm 0.2 \text{ h}$	104 ± 2
50 °C	1.0084 ± 0.0041	$57.3 \pm 0.2 \text{ min}$	104 ± 2
60 °C	2.9859 ± 0.0239	$19.3 \pm 0.2 \text{ min}$	104 ± 2
70 °C	8.7000 ± 0.0840	$6.6 \pm 0.1 \text{ min}$	104 ± 2

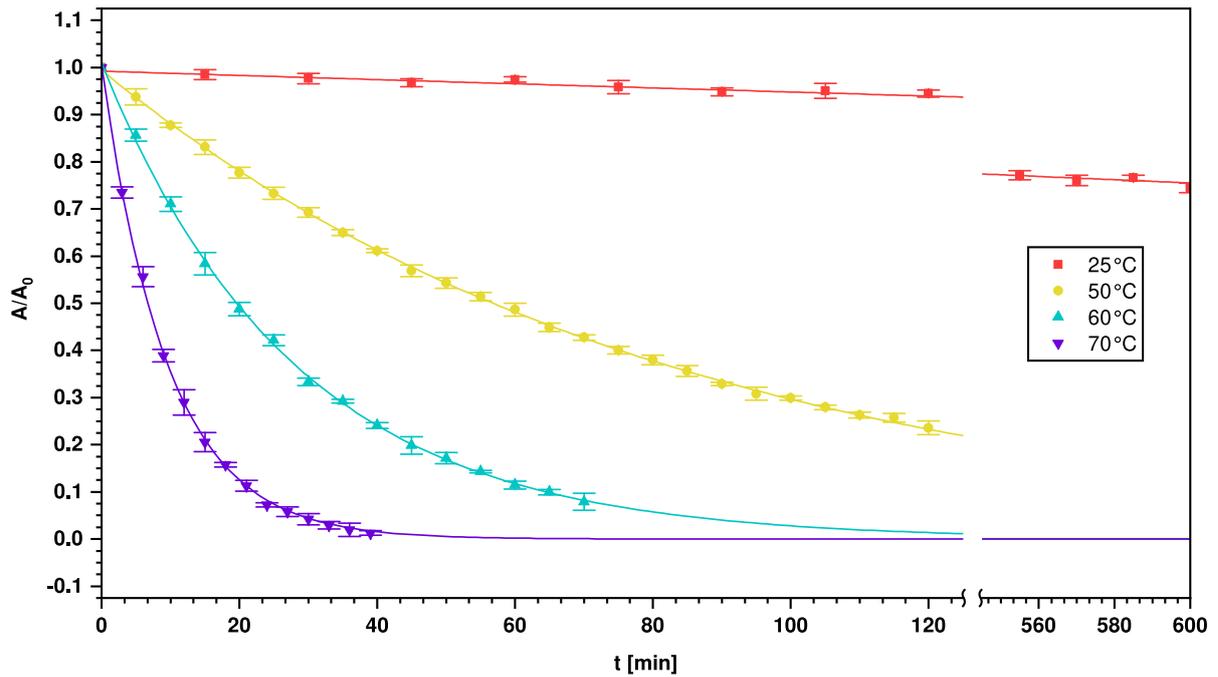


Abbildung L.4: Zeitliche Abnahme der Intensität des CD-Signals des CH-MS bei verschiedenen Temperaturen (*n*-Heptan, 260 nm).

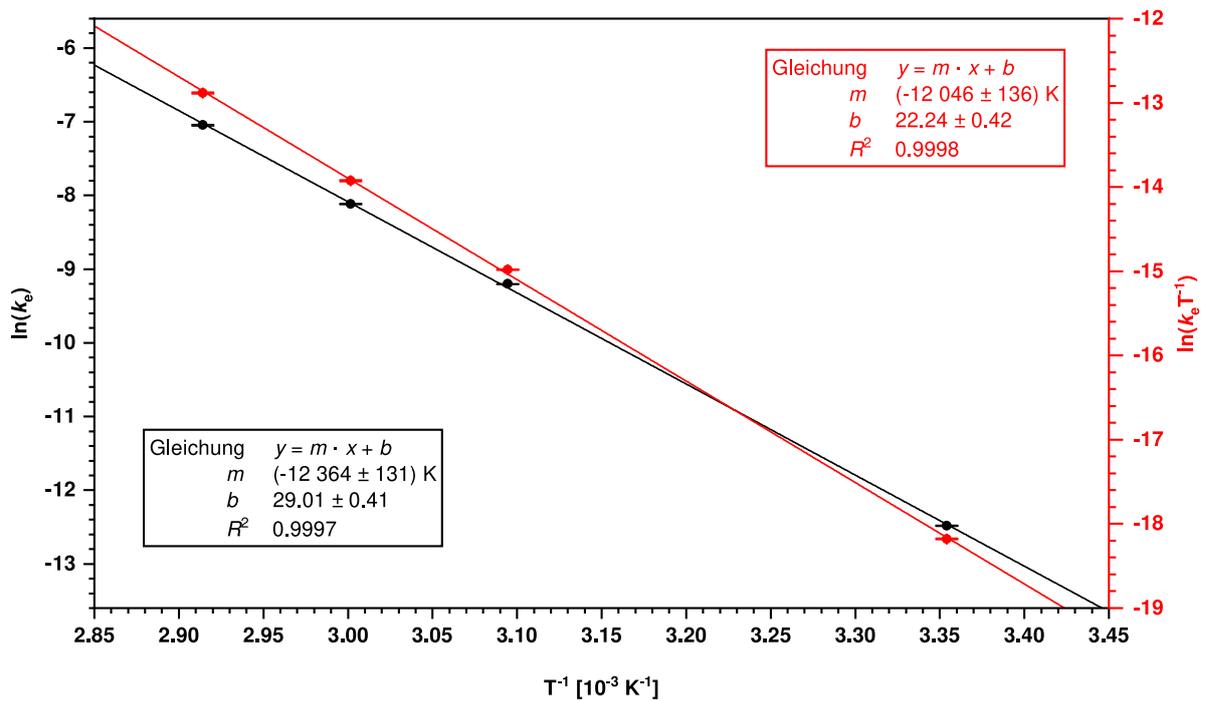


Abbildung L.5: Arrhenius-Graph (schwarz, links) und Eyring-Graph (rot, rechts) der Racemisierung des CH-MS in *n*-Heptan.

OMe-CH-MS

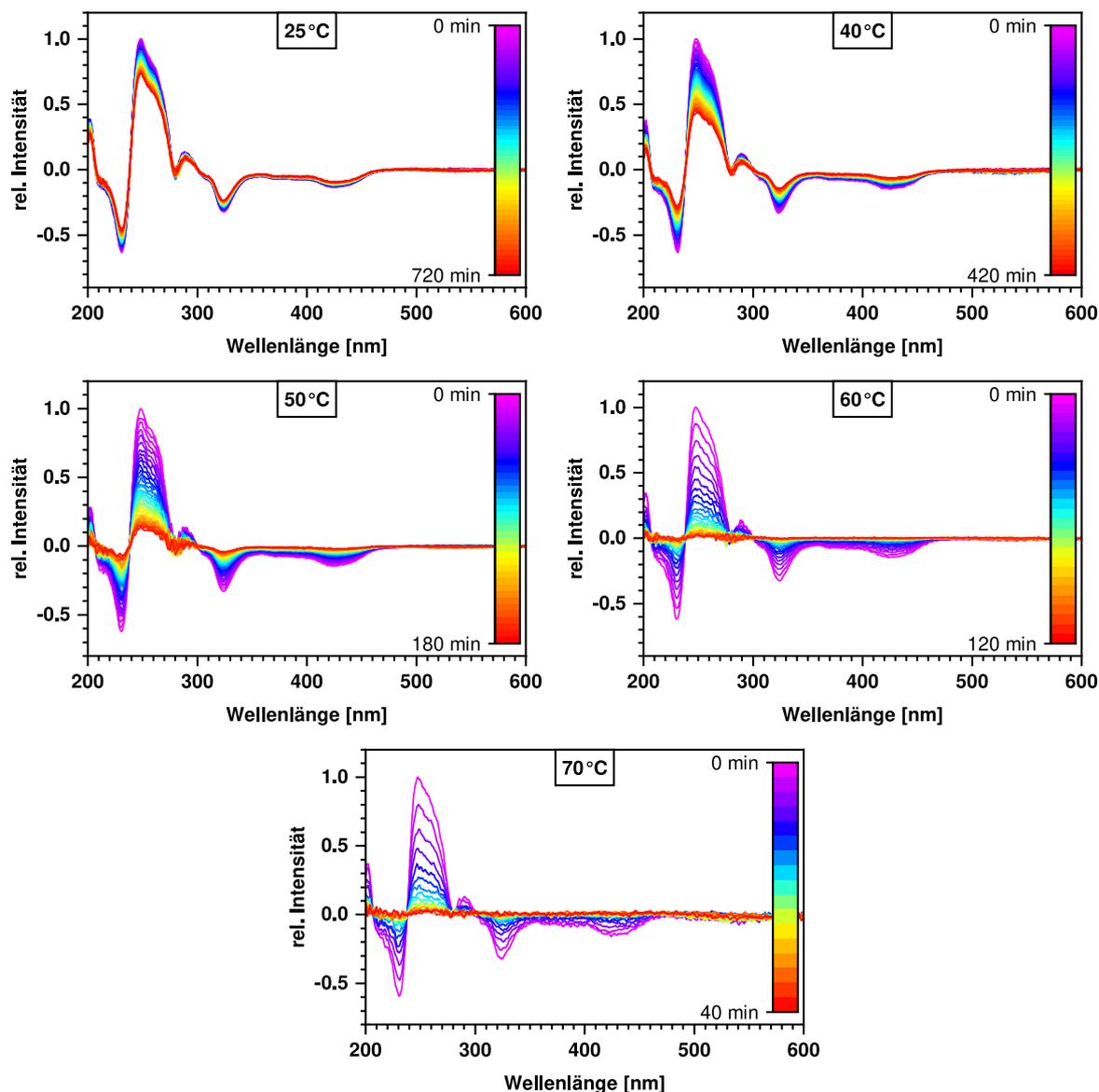


Abbildung L.6: Zeitlicher Verlauf der CD-Spektren des OMe-CH-MS bei verschiedenen Temperaturen in *n*-Heptan.

Tabelle L.2: Kinetische Daten der Racemisierung des OMe-CH-MS, bestimmt aus den zeitabhängigen CD-Messungen.

Temp.	k_e [10^{-4} s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ (25 °C)	ΔG^\ddagger [kJ mol^{-1}]
25 °C	0.0630 ± 0.0002	$26.8 \pm 0.2 \text{ h}$	104 ± 1
40 °C	0.2796 ± 0.0011	$3.4 \pm 0.0 \text{ h}$	104 ± 1
50 °C	0.9687 ± 0.0044	$59.6 \pm 0.3 \text{ min}$	104 ± 1
60 °C	2.9662 ± 0.0136	$19.5 \pm 0.1 \text{ min}$	104 ± 1
70 °C	8.6500 ± 0.0814	$6.7 \pm 0.1 \text{ min}$	104 ± 1

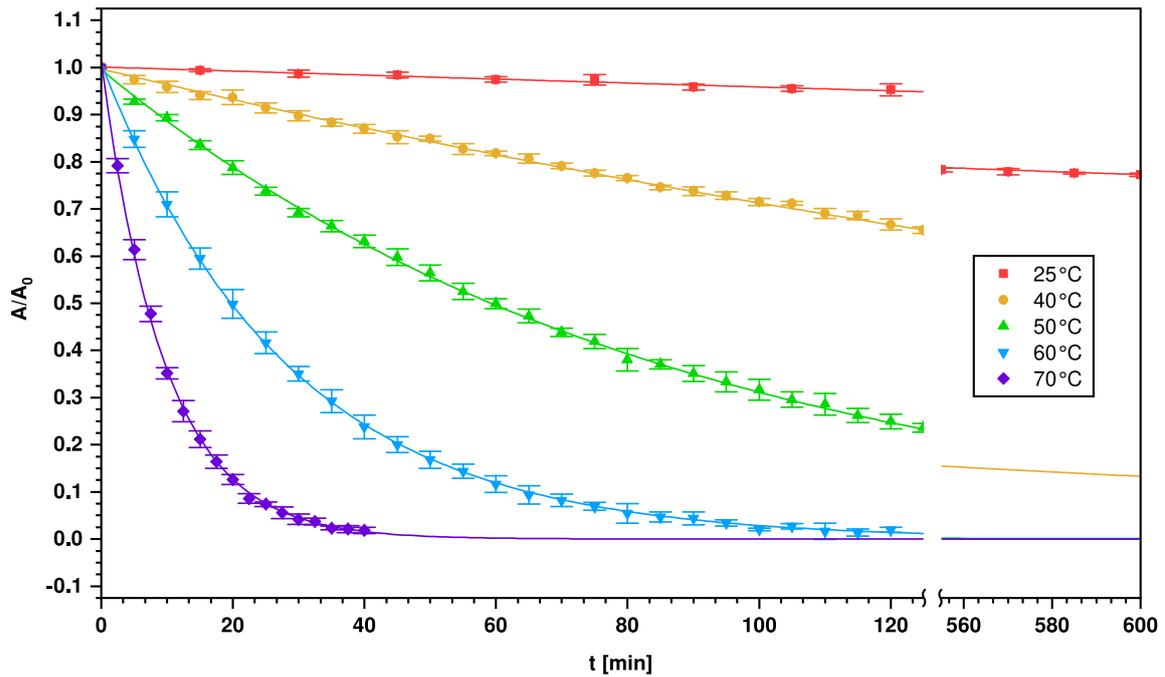


Abbildung L.7: Zeitliche Abnahme der Intensität des CD-Signals des **OMe-CH-MS** bei verschiedenen Temperaturen (*n*-Heptan, 248 nm).

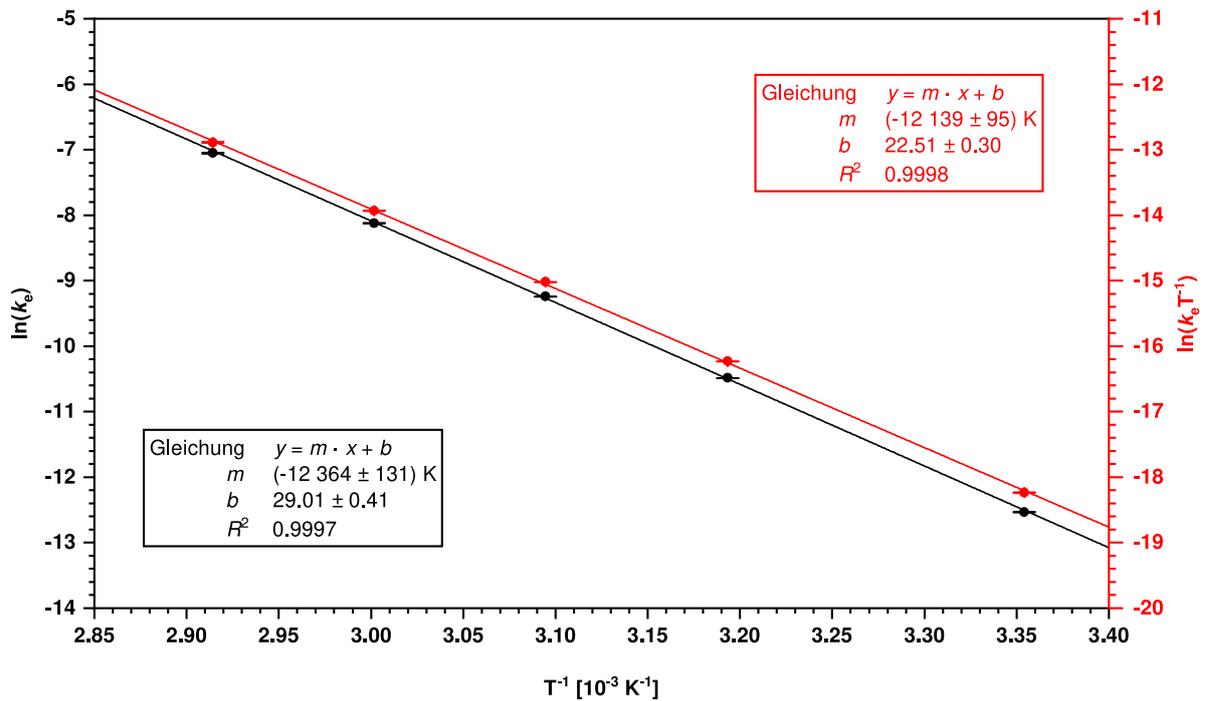


Abbildung L.8: Arrhenius-Graph (schwarz, links) und Eyring-Graph (rot, rechts) der Racemisierung des **OMe-CH-MS** in *n*-Heptan.

Dioxol-CH-MS

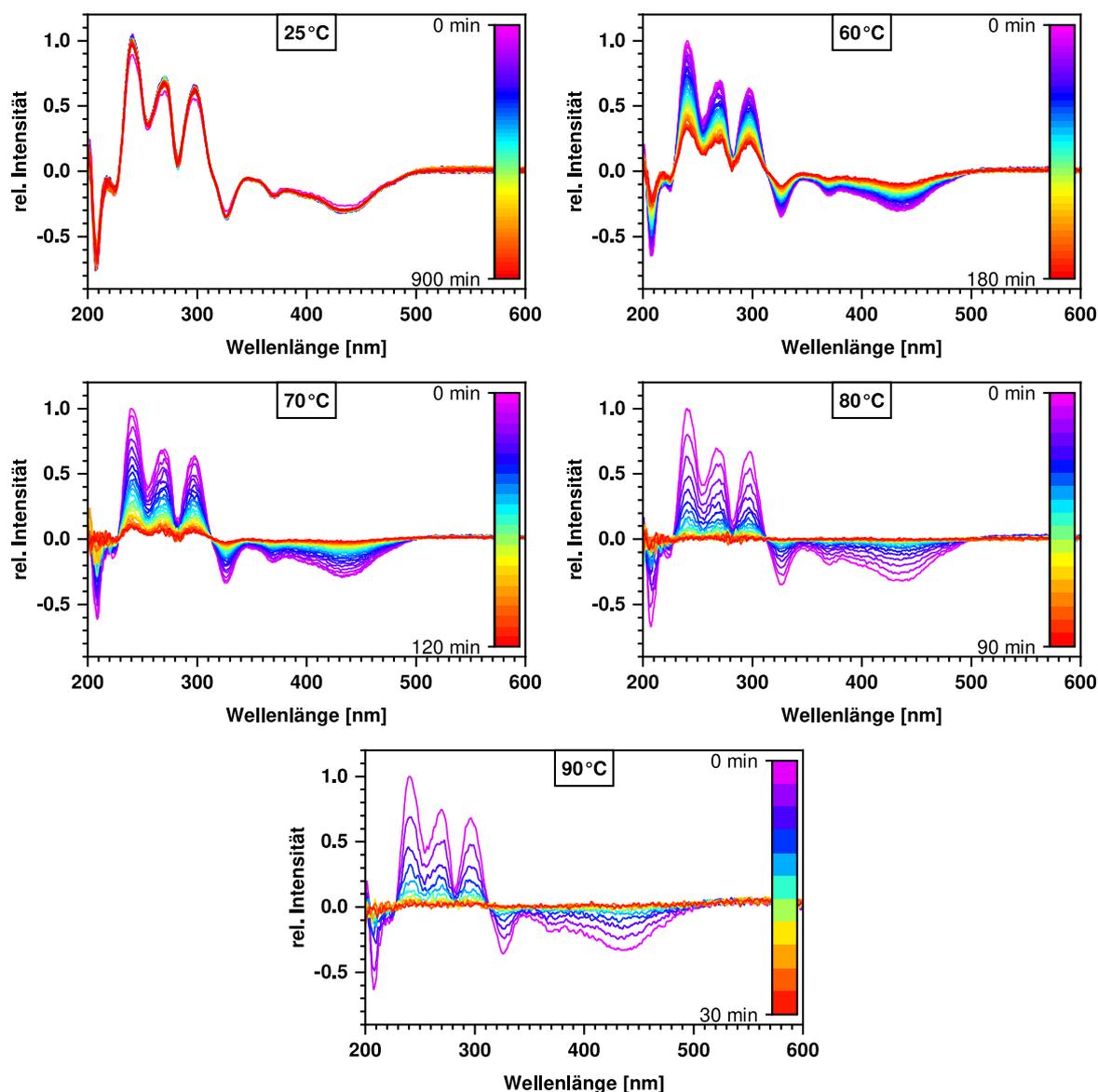


Abbildung L.9: Zeitlicher Verlauf der CD-Spektren des **Dioxol-CH-MS** bei verschiedenen Temperaturen in *n*-Heptan.

Tabelle L.3: Kinetische Daten der Racemisierung des **Dioxol-CH-MS**, bestimmt aus den zeitabhängigen CD-Messungen.

Temp.	k_e [10^{-4} s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ (25 °C)	ΔG^\ddagger [kJ mol^{-1}]
25 °C	–	10 d ^a	108 ± 2
60 °C	0.5521 ± 0.0050	1.7 ± 0.0 h	109 ± 2
70 °C	1.7113 ± 0.0165	33.8 ± 0.3 min	109 ± 2
80 °C	4.4549 ± 0.0950	13.0 ± 0.3 min	110 ± 2
90 °C	11.3500 ± 0.2773	5.1 ± 0.1 min	110 ± 2

^aAus den kinetischen Daten zurückgerechnet.

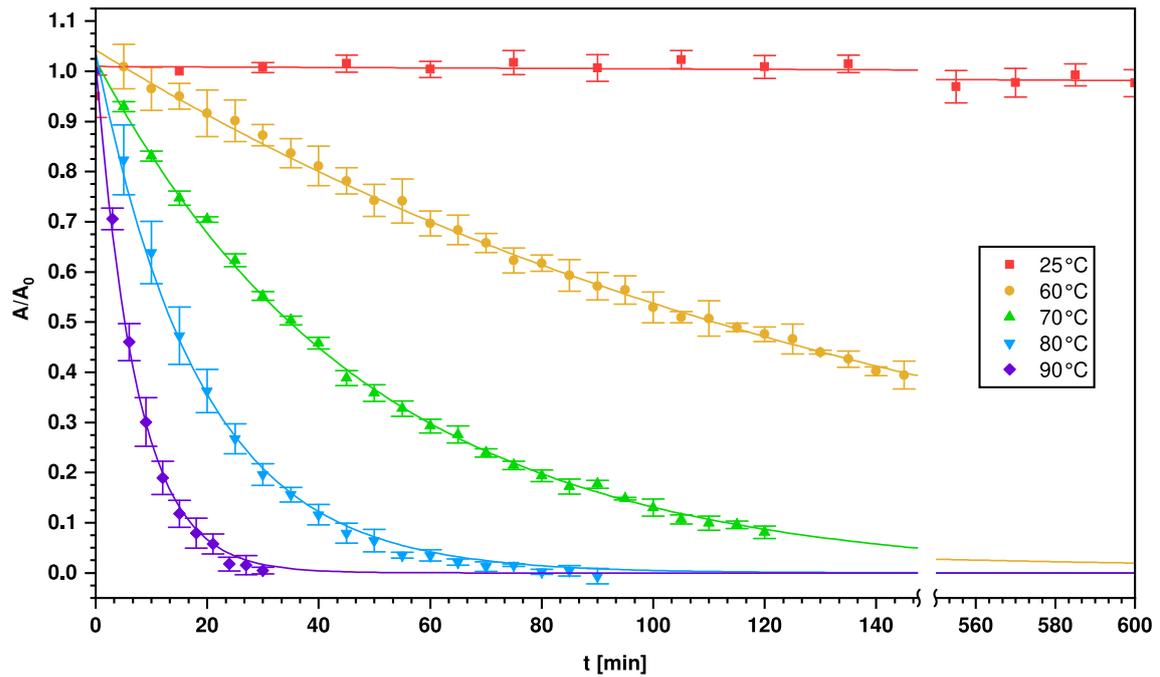


Abbildung L.10: Zeitliche Abnahme der Intensität des CD-Signals des **Dioxol-CH-MS** bei verschiedenen Temperaturen (*n*-Heptan, 250 nm).

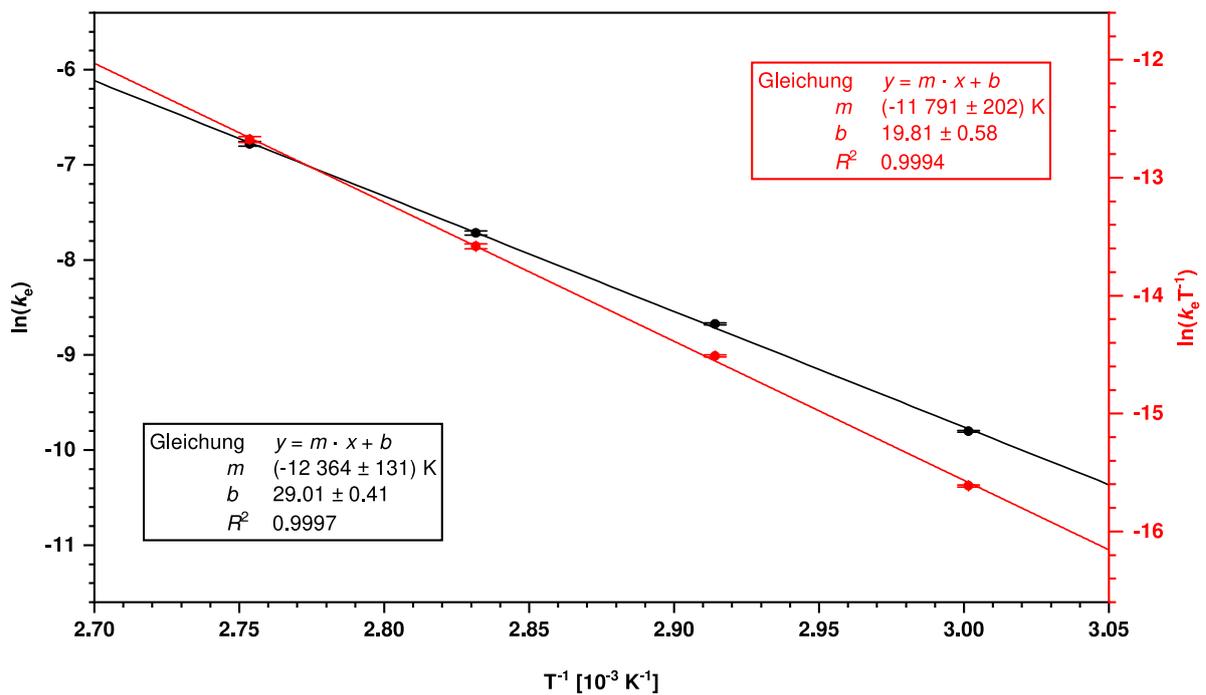


Abbildung L.11: Arrhenius-Graph (schwarz, links) und Eyring-Graph (rot, rechts) der Racemisierung des **Dioxol-CH-MS** in *n*-Heptan.

TIPS-CH-MS

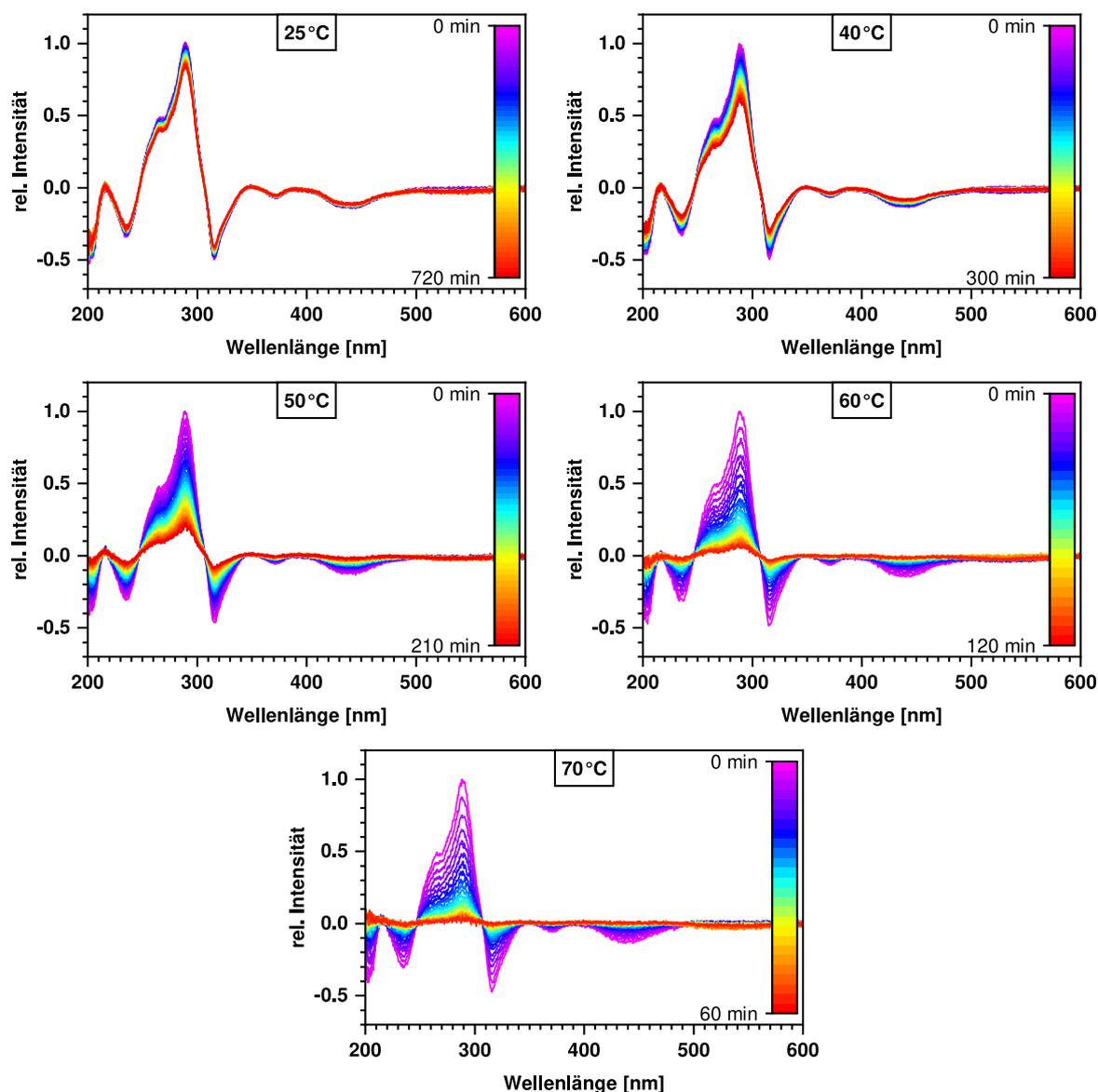


Abbildung L.12: Zeitlicher Verlauf der CD-Spektren des TIPS-CH-MS bei verschiedenen Temperaturen in *n*-Heptan.

Tabelle L.4: Kinetische Daten der Racemisierung des TIPS-CH-MS, bestimmt aus den zeitabhängigen CD-Messungen.

Temp.	k_e [10^{-4} s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ (25 °C)	ΔG^\ddagger [kJ mol^{-1}]
25 °C	0.0214 ± 0.0005	$44.9 \pm 1.1 \text{ h}$	105 ± 2
40 °C	0.1645 ± 0.0015	$5.9 \pm 0.1 \text{ h}$	105 ± 2
50 °C	0.6238 ± 0.0026	$92.6 \pm 0.4 \text{ min}$	106 ± 2
60 °C	1.9045 ± 0.0132	$30.3 \pm 0.2 \text{ min}$	106 ± 2
70 °C	5.2500 ± 0.0530	$11.0 \pm 0.1 \text{ min}$	106 ± 2

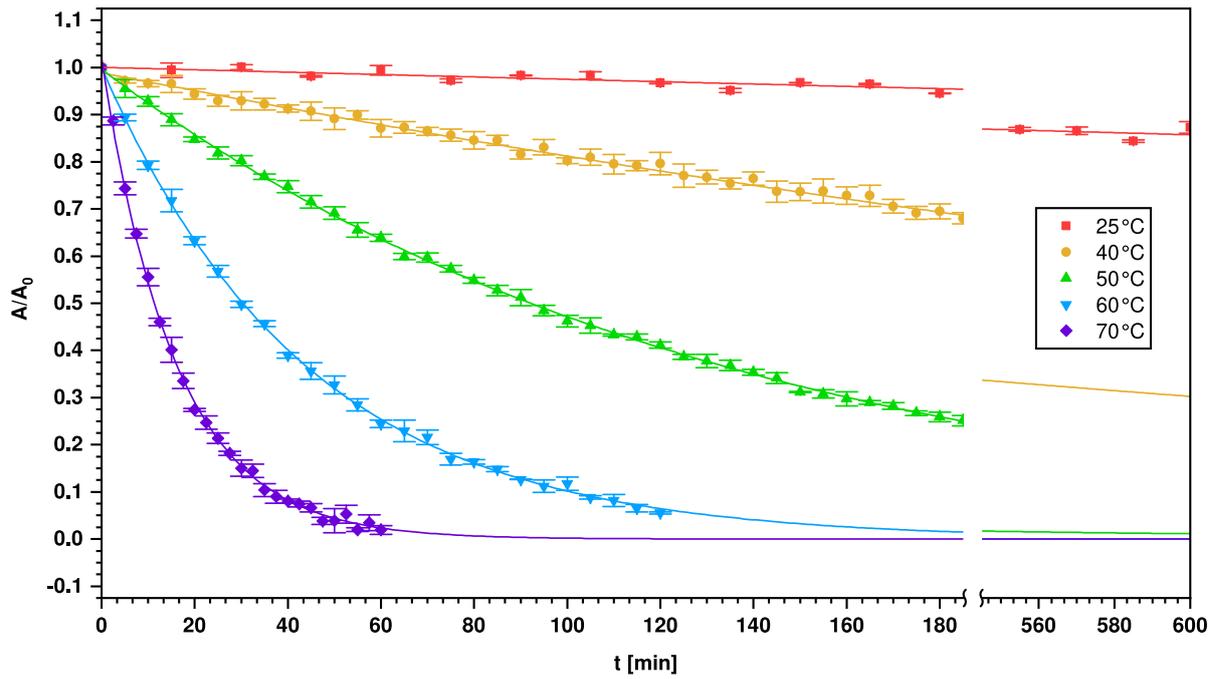


Abbildung L.13: Zeitliche Abnahme der Intensität des CD-Signals des TIPS-CH-MS bei verschiedenen Temperaturen (*n*-Heptan, 289 nm).

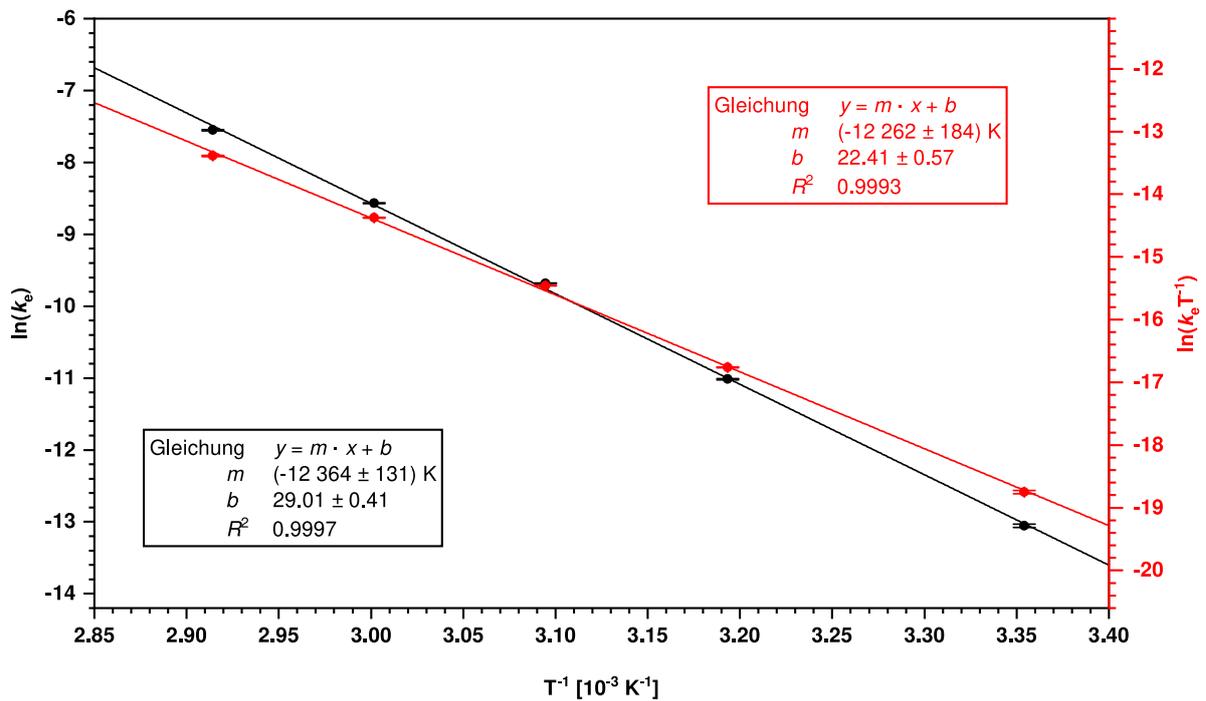


Abbildung L.14: Arrhenius-Graph (schwarz, links) und Eyring-Graph (rot, rechts) der Racemisierung des TIPS-CH-MS in *n*-Heptan.

Aza-MS

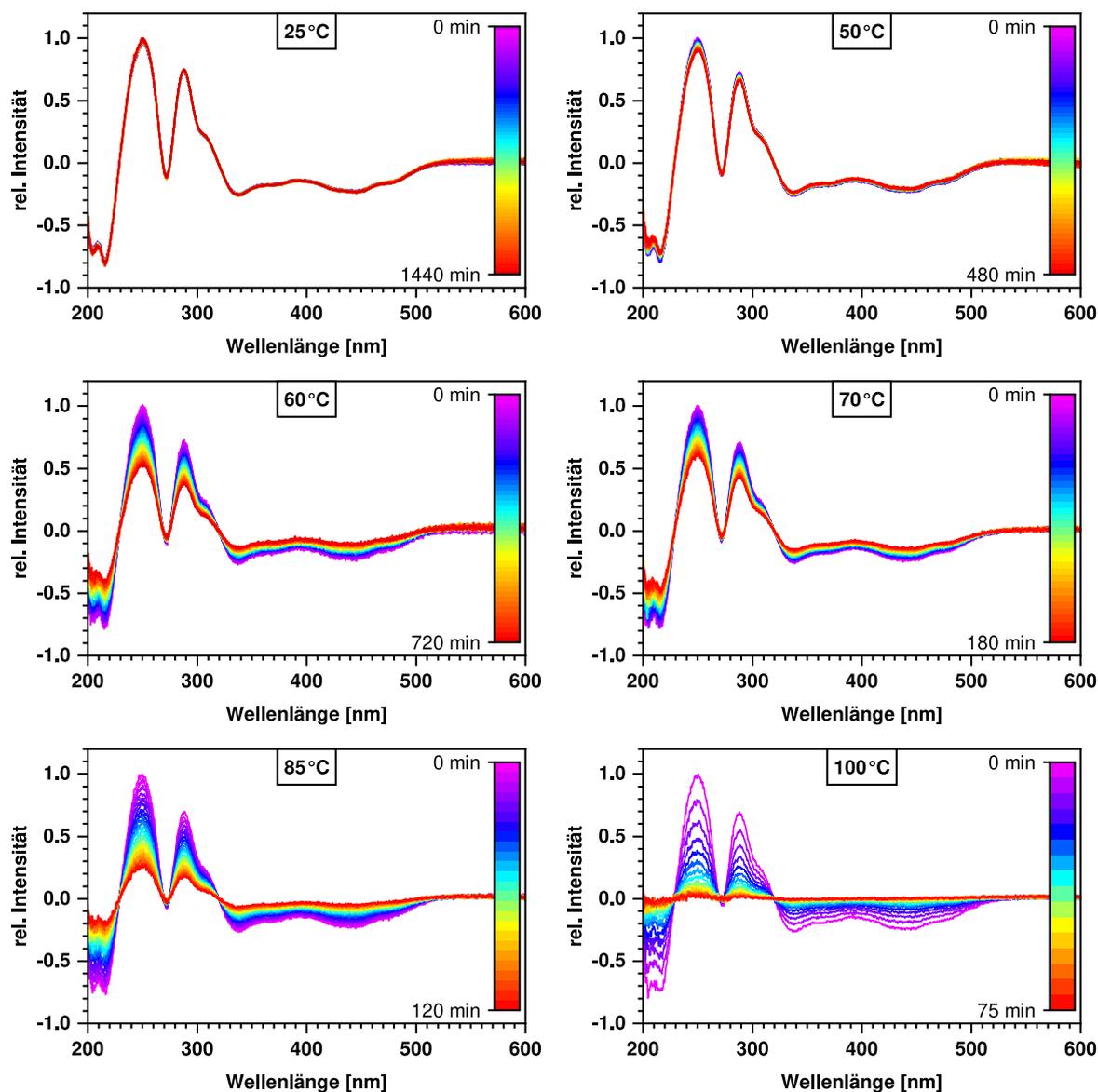


Abbildung L.15: Zeitlicher Verlauf der CD-Spektren des **Aza-MS** bei verschiedenen Temperaturen in *n*-Heptan.

Tabelle L.5: Kinetische Daten der Racemisierung des **Aza-MS**, bestimmt aus den zeitabhängigen CD-Messungen.

Temp.	k_e [10^{-4} s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ (25 °C)	ΔG^\ddagger [kJ mol^{-1}]
25 °C	–	163 d ^a	115 ± 8
50 °C	0.0156 ± 0.0008	5.1 ± 0.3 d	115 ± 8
60 °C	0.1021 ± 0.0007	18.9 ± 0.1 h	115 ± 8
70 °C	0.2502 ± 0.0019	7.7 ± 0.1 h	115 ± 8
85 °C	0.9835 ± 0.0233	2.0 ± 0.0 h	116 ± 8
100 °C	4.1183 ± 0.0248	28.1 ± 0.1 min	116 ± 9

^aAus den kinetischen Daten zurückgerechnet.

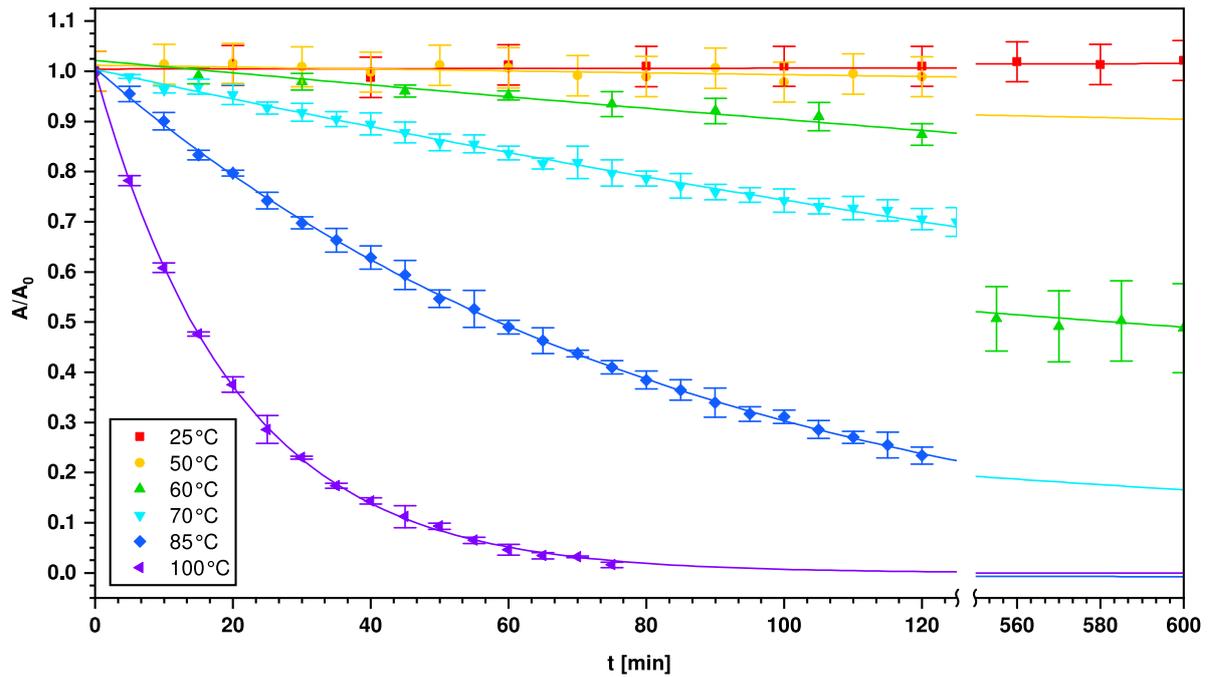


Abbildung L.16: Zeitliche Abnahme der Intensität des CD-Signals des **Aza-MS** bei verschiedenen Temperaturen (*n*-Heptan, 250 nm).

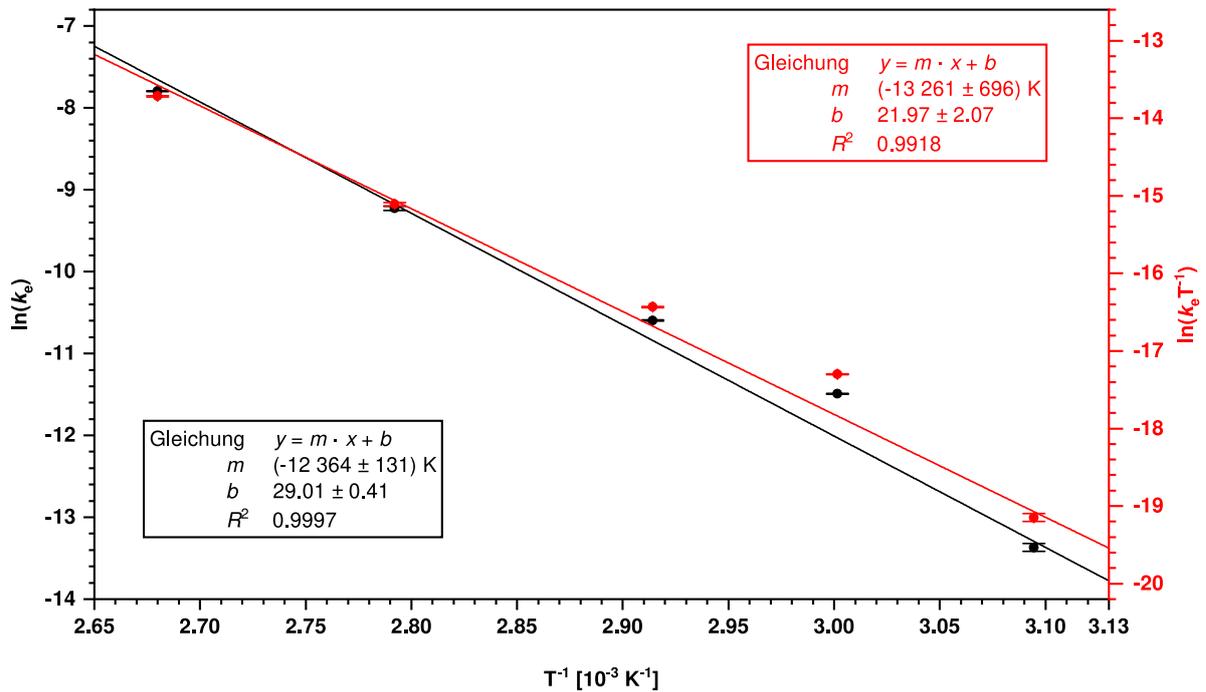


Abbildung L.17: Arrhenius-Graph (schwarz, links) und Eyring-Graph (rot, rechts) der Racemisierung des **Aza-MS** in *n*-Heptan.

Thiophen-MS

Ein Sonderfall stellt der **Thiophen-MS** dar. Dessen kinetische Daten konnten aufgrund der zu schnellen Inversion nicht durch CD-Spektroskopie bestimmt werden. Wie jedoch der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der übrigen Derivate zeigt, sind die Protonen der ersten Methylengruppe im *slow exchange*-Fall diastereotop, d.h. die Austauschzeit k_{ex}^{-1} viel größer als die Messzeit *at*. Da das Spektrum des **Thiophen-MS** nur ein Triplett aufweist sind die Protonen enantiotop und das Molekül befindet sich im *fast exchange*-Grenzfall. Daher gilt $k_{\text{ex}}^{-1} \ll at$. Für den Fall, dass die Enantiomerisierung ungefähr auf der NMR-Zeitskala abläuft, also $k_{\text{ex}}^{-1} \approx at$ gilt, ist eine Verbreiterung der Signale aufgrund des Austausches zu erwarten.^[138a,255] Diese Verbreiterung lässt sich mit einer Linienformanalyse (LSA, engl.: *line shape analysis*)^[138] simulieren und so kann k_{ex} bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Dabei entspricht $k_{\text{ex}} = k_{\text{rac}}$.^[138,253,255]

Vor der Simulation müssen dem Programm die Kopplungskonstanten der Protonen untereinander sowie die Linienbreite angegeben werden. In erster Näherung wurden nur die Kopplungen der 1^{Hex} - und 2^{Hex} -Positionen betrachtet. Die 3J -Kopplung wurde dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des **Thiophen-MS** bei 25 °C entnommen (6.2 Hz). Die geminale 2J -Kopplung konnte für den **Thiophen-MS** nicht direkt bestimmt werden, da kein ausreichend aufgelöstes Spektrum bei langsamem Austausch vorlag. Daher wurde der Wert der 2J -Kopplung der anderen Affensattel-Derivate verwendet (9.1 Hz). Die Linienbreite wurde für jede Temperatur anhand des Signals bei $\delta = 8.0$ ppm des COT-Protons bestimmt. Die erhaltenen Werte für k_{rac} bzw. k_e wurden analog zu den anderen Derivaten genutzt um über die Arrhenius- und Eyring-Gleichungen (Gleichungen (L.11) und (L.15)) E_A und ΔG_T^\ddagger zu bestimmen.

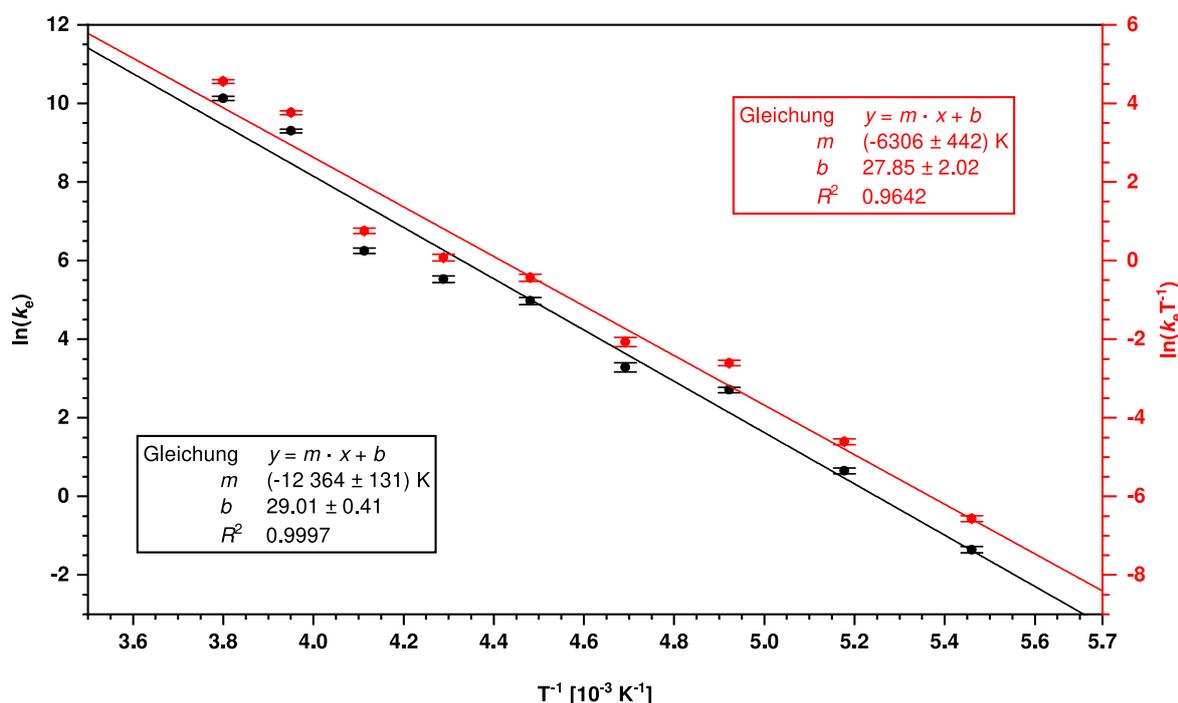


Abbildung L.18: Arrhenius-Graph (schwarz, links) und Eyring-Graph (rot, rechts) der Racemisierung des **Thiophen-MS** in CD_2Cl_2 .

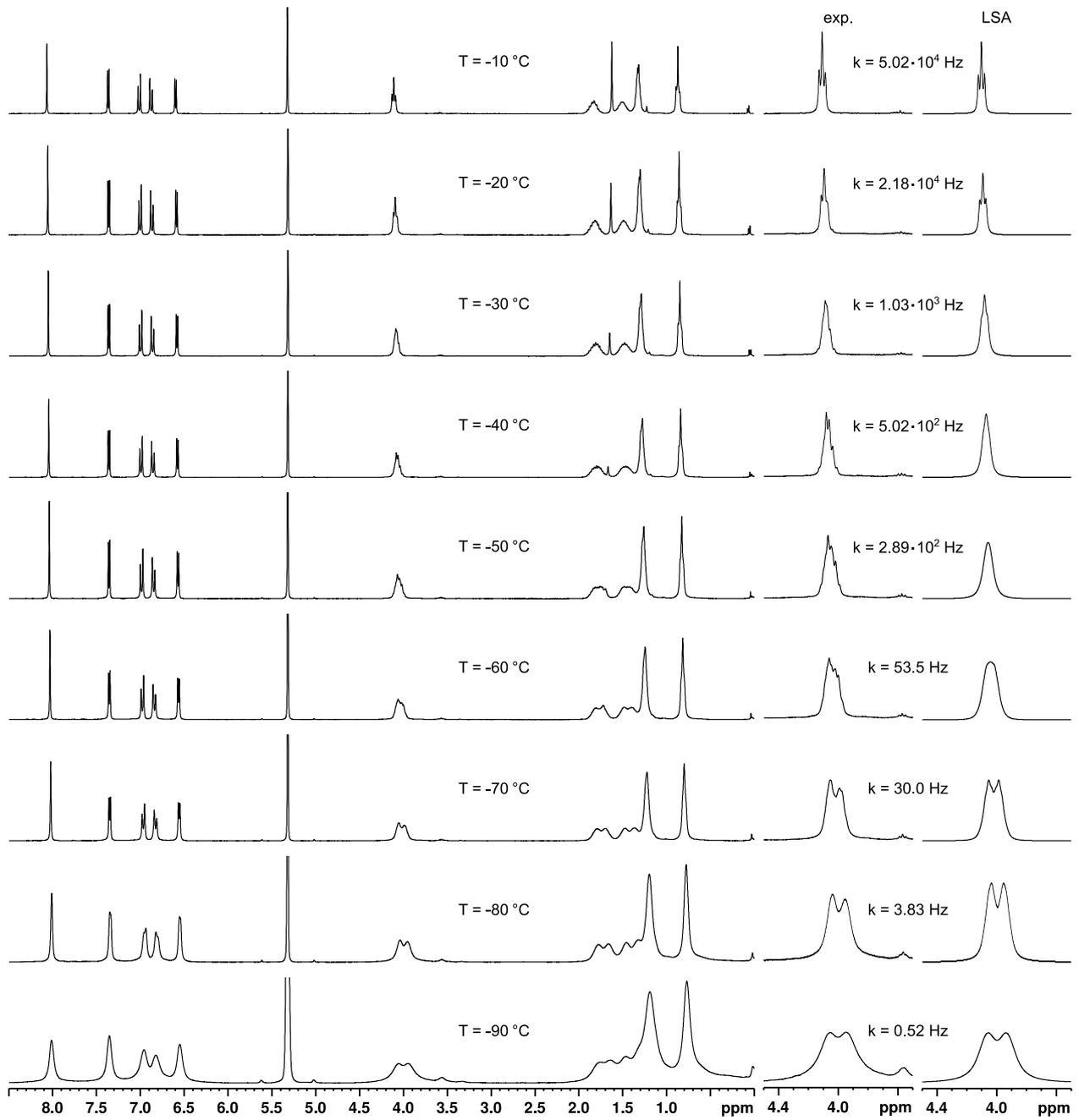


Abbildung L.19: Linienformanalyse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des **Thiophen-MS** bei verschiedenen Temperaturen (CD_2Cl_2 , 300 MHz). Analysiert wurde das Signal der ersten CH_2 -Gruppe der Hexyloxykette. Vergrößert dargestellt ist jeweils das experimentelle und das angepasste Signal. Bei den bestimmten Werten handelt es sich um k_{rac} .

M Daten der quantenchemischen Berechnungen

M.1 Berechnungen zur Selektivität der Bromierung des Tris(hexyloxy)truxens

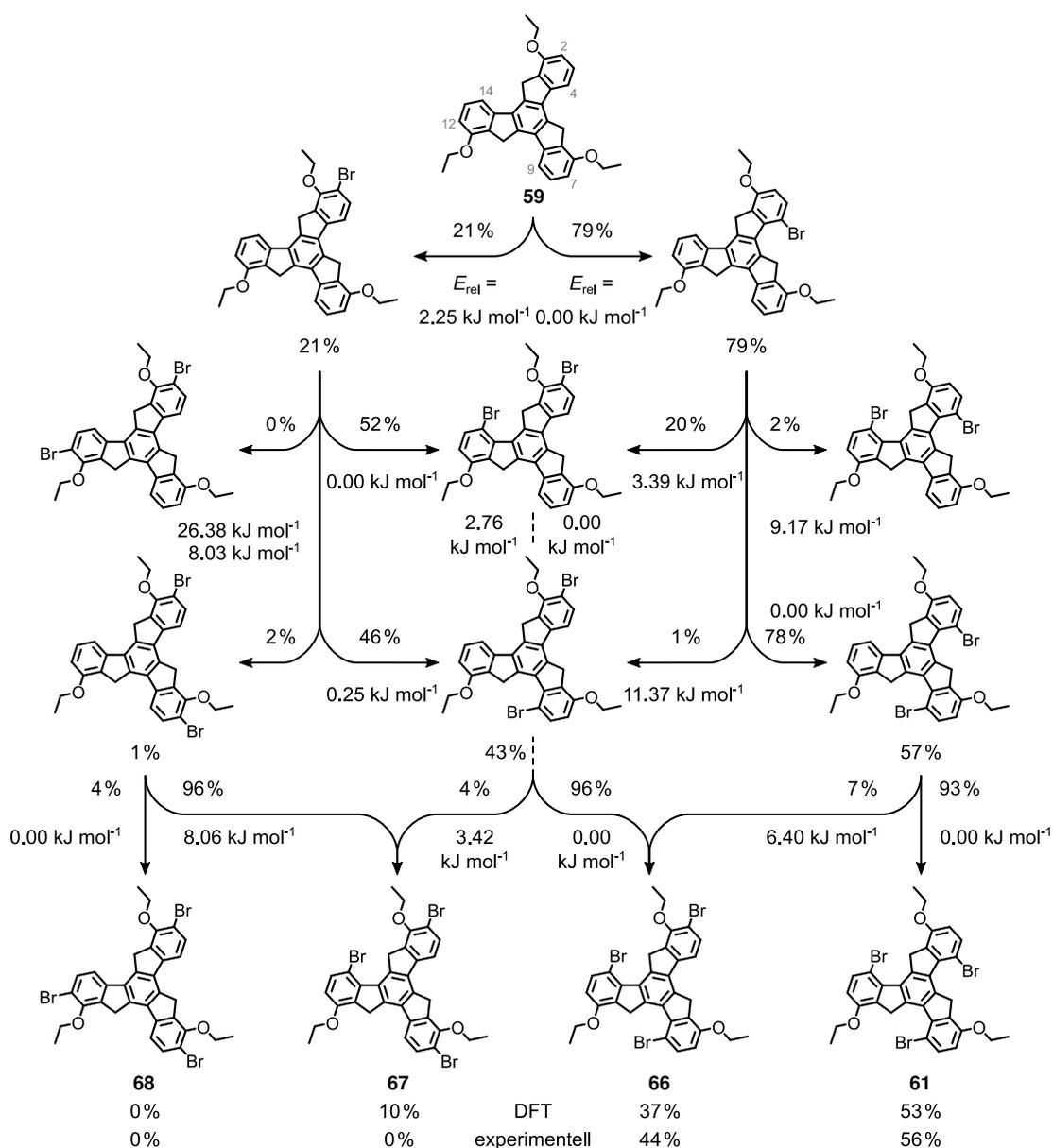


Abbildung M.1: Berechnete Selektivität für die dreifache Bromierung des Truxens **59** (B3LYP/6-311+G(d,p)). Für jede Substitutionsreaktion ist die Energiedifferenz zwischen den optimierten Wheland-Intermediaten sowie die daraus resultierende Boltzmann-Verteilung angegeben.

Im folgenden sind alle berechneten NICS-Werte der synthetisierten PAKs aufgeführt. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung von Hartree-Fock-Methoden und dem 6-31+G(d)-Basissatz. NICS(0)-Werte wurden im geometrischen Mittelpunkt aller Schweratome des jeweiligen Ringes berechnet, ermittelt mit Mercury (v.4.3.1). Die NICS(-1) bzw. (+1)-Werte wurden orthogonal zur jeweiligen Ringebene 1 Å unter bzw. über den Ringen platziert, wie Abbildung M.2 zeigt. Die Ringebenen wurden ebenfalls mit Mercury (v4.3.1) unter Einbeziehung aller Schweratome der jeweiligen Ringe ermittelt. Die Berechnung der verschiedenen abgeleiteten NICS-Werte erfolgte nach Dobrowolski und Lipiński:^[110]

$$\begin{aligned} \text{NICS}(1)_{\text{av}} &= \frac{\text{NICS}(-1) + \text{NICS}(+1)}{2} & \text{NICS}(1)_{\text{diff}} &= \text{NICS}(+1) - \text{NICS}(-1) & (\text{M.2}) \\ \text{NICS}(1)_{\text{as}} &= \frac{\text{NICS}(+1)}{\text{NICS}(-1)} - 1 & \text{NICS}(0)_{\text{bia}} &= \text{NICS}(0) - \text{NICS}(1)_{\text{av}} \end{aligned}$$

Tabelle M.1: NICS(0)- und NICS(1)-Werte der verschiedenen Affensattel-PAK-Derivate. Die Berechnung der unterschiedlichen NICS(1)-Werte erfolgte nach Dobrowolski und Lipiński.^[110] Für die Benennung der Ringe und die Zuordnung von -1 und +1 siehe Abbildung M.2.

CH-MS					
NICS	A	B	C	D	E
(0)	-7.2	1.7	-9.5	5.4	-8.7
(-1)	-5.2	-0.7	-9.9	2.0	-9.8
(+1)	-10.7	-2.7	-9.2	1.2	-10.3
(1) _{av}	-7.9	-1.7	-9.5	1.6	-10.1
(1) _{diff}	-5.4	-2.0	0.7	-0.8	-0.6
(1) _{as}	1.0	2.8	-0.1	-0.4	0.1
(0) _{bia}	0.8	3.4	0.0	3.8	1.4

OMe-CH-MS					
NICS	A	B	C	D	E
(0)	-7.1	1.8	-9.5	5.4	-9.7
(-1)	-5.2	-0.7	-9.9	1.9	-9.6
(+1)	-10.6	-2.7	-9.2	1.2	-10.1
(1) _{av}	-7.9	-1.7	-9.5	1.5	-9.9
(1) _{diff}	-5.4	-2.0	0.7	-0.8	-0.5
(1) _{as}	1.0	3.0	-0.1	-0.4	0.1
(0) _{bia}	0.8	3.4	0.0	3.8	0.2

Dioxol-CH-MS					
NICS	A	B	C	D	E
(0)	-7.2	1.6	-9.6	5.3	-10.7
(-1)	-5.2	-0.8	-10.0	1.9	-9.5
(+1)	-10.8	-2.9	-9.2	1.1	-10.1
(1) _{av}	-8.0	-1.8	-9.6	1.5	-9.8
(1) _{diff}	-5.6	-2.1	0.7	-0.9	-0.6
(1) _{as}	1.1	2.7	-0.1	-0.4	0.1
(0) _{bia}	0.8	3.4	0.0	3.8	-0.9

TIPS-CH-MS					
NICS	A	B	C	D	E
(0)	-7.1	1.8	-9.5	5.4	-8.9
(-1)	-5.2	-0.7	-9.9	2.0	-9.7
(+1)	-10.5	-2.6	-9.2	1.2	-10.2
(1) _{av}	-7.9	-1.7	-9.5	1.6	-9.9
(1) _{diff}	-5.3	-1.9	0.7	-0.8	-0.6
(1) _{as}	1.0	2.7	-0.1	-0.4	0.1
(0) _{bia}	0.8	3.5	0.0	3.8	1.0

Tabelle M.1: Fortsetzung der NICS(0)- und NICS(1)-Werte der verschiedenen Affensattel-PAK-Derivate.

Thiophen-MS					
NICS	A	B	C	D	E
(0)	-5.8	1.5	-8.8	6.8	-10.5
(-1)	-4.3	-1.2	-9.5	3.3	-7.6
(+1)	-9.3	-2.6	-8.5	3.0	-8.5
(1) _{av}	-6.8	-1.9	-9.0	3.2	-8.1
(1) _{diff}	-5.0	-1.5	1.0	-0.3	-0.9
(1) _{as}	1.2	1.3	-0.1	-0.1	0.1
(0) _{bia}	1.0	3.4	0.2	3.6	-2.4

BPin-Thio-MS					
NICS	A	B	C	D	E
(0)	-5.8	1.6	-8.8	6.8	-10.1
(-1)	-4.4	-1.1	-9.5	3.2	-8.0
(+1)	-9.3	-2.5	-8.4	3.0	-8.8
(1) _{av}	-6.8	-1.8	-9.0	3.1	-8.4
(1) _{diff}	-4.9	-1.4	1.0	-0.2	-0.8
(1) _{as}	1.1	1.3	-0.1	-0.1	0.1
(0) _{bia}	1.1	3.4	0.2	3.7	-1.7

OMe-Thio-MS						
NICS	A	B	C	D	E	F
(0)	-5.8	1.4	-8.7	6.9	-9.1	-10.3
(-1)	-4.3	-1.2	-9.5	3.5	-6.5	-10.7
(+1)	-9.3	-2.6	-8.4	3.2	-7.3	-10.7
(1) _{av}	-6.8	-1.9	-8.9	3.3	-6.9	-10.7
(1) _{diff}	-5.0	-1.4	1.1	-0.4	-0.8	0.0
(1) _{as}	1.2	1.1	-0.1	-0.1	0.1	0.0
(0) _{bia}	1.0	3.3	0.2	3.6	-2.2	0.4

CHO-Thio-MS						
NICS	A	B	C	D	E	F
(0)	-5.7	1.6	-8.7	6.8	-9.0	-8.9
(-1)	-4.2	-1.1	-9.4	3.4	-6.5	-10.6
(+1)	-9.2	-2.5	-8.4	3.0	-7.5	-10.6
(1) _{av}	-6.7	-1.8	-8.9	3.2	-7.0	-10.6
(1) _{diff}	-4.9	-1.4	1.1	-0.4	-1.0	0.0
(1) _{as}	1.2	1.3	-0.1	-0.1	0.2	0.0
(1) _{bia}	1.0	3.4	0.2	3.6	-2.0	1.8

DCV-Thio-MS						
NICS	A	B	C	D	E	F
(0)	-5.7	1.6	-8.7	6.7	-8.9	-8.4
(-1)	-4.3	-1.1	-9.4	3.4	-6.6	-10.2
(+1)	-9.1	-2.5	-8.4	3.0	-7.4	-10.2
(1) _{av}	-6.7	-1.8	-8.9	3.2	-7.0	-10.2
(1) _{diff}	-4.9	-1.4	1.1	-0.4	-0.8	0.0
(1) _{as}	1.1	1.3	-0.1	-0.1	0.1	0.0
(0) _{bia}	1.0	3.4	0.2	3.6	-1.9	1.7

Bis(Thio-MS)						
NICS	A	B	C	D	E	E'
(0)	-5.8	1.5	-8.8	6.8	-10.5	-9.0
(-1)	-4.3	-1.2	-9.5	3.4	-7.6	-6.3
(+1)	-9.3	-2.6	-8.5	3.0	-8.5	-7.3
(1) _{av}	-6.8	-1.9	-9.0	3.2	-8.1	-6.8
(1) _{diff}	-5.0	-1.5	1.1	-0.3	-0.9	-1.0
(1) _{as}	1.2	1.3	-0.1	-0.1	0.1	0.2
(0) _{bia}	1.0	3.4	0.2	3.6	-2.4	-2.2

Aza-MS					
NICS	A	B	C	D	E
(0)	-5.6	4.5	-9.0	4.8	-9.1
(-1)	-4.4	0.4	-9.5	1.1	-9.9
(+1)	-8.6	-0.8	-8.9	0.4	-10.0
(1) _{av}	-6.5	-0.2	-9.2	0.8	-10.0
(1) _{diff}	-4.3	-1.2	0.5	-0.7	-0.1
(1) _{as}	1.0	-2.9	-0.1	-0.6	0.0
(0) _{bia}	0.9	4.7	0.2	4.0	0.9

Chromen-MS					
NICS	A	B	C	D	E
(0)	-9.6	1.1	-11.2	2.4	-9.8
(-1)	-8.9	-1.7	-10.8	-1.4	-10.8
(+1)	-11.1	-1.8	-9.9	-2.0	-10.5
(1) _{av}	-10.0	-1.8	-10.3	-1.7	-10.6
(1) _{diff}	-2.2	-0.2	0.9	-0.6	0.3
(1) _{as}	0.2	0.1	-0.1	0.4	0.0
(0) _{bia}	0.4	2.9	-0.9	4.1	0.9

Tabelle M.2: NICS(0)- und NICS(1)-Werte der PAKs **125** und **129**. Die Berechnung der unterschiedlichen NICS(1)-Werte erfolgte nach Dobrowolski und Lipiński.^[110] Für die Benennung der Ringe und die Zuordnung von -1 und +1 siehe Abbildung M.2.

PAK 125							PAK 129						
NICS	A	B	C	D	E	F	NICS	A	B	C	D	E	F
(0)	-6.5	3.0	-7.2	8.6	-8.2	-8.2	(0)	-6.6	2.9	-7.1	9.2	-7.3	-7.3
(-1)	-7.3	-0.9	-8.4	3.9	-10.3	-9.4	(-1)	-8.4	-0.7	-8.9	4.8	-9.6	-10.5
(+1)	-8.2	-0.6	-9.0	4.3	-9.9	-10.7	(+1)	-7.2	-0.9	-8.1	4.3	-10.1	-9.1
(1) _{av}	-7.7	-0.7	-8.7	4.1	-10.1	-10.0	(1) _{av}	-7.8	-0.8	-8.5	4.6	-9.9	-9.8
(1) _{diff}	-0.9	0.3	-0.7	0.4	0.4	-1.3	(1) _{diff}	1.1	-0.2	0.8	-0.5	-0.5	1.4
(1) _{as}	0.1	-0.3	0.1	0.1	0.0	0.1	(1) _{as}	-0.1	0.2	-0.1	-0.1	0.1	-0.1
(0) _{bia}	1.2	3.8	1.5	4.5	1.9	1.8	(0) _{bia}	1.2	3.7	1.5	4.6	2.5	2.4

M.3 ACID-Berechnungen

Für die Berechnung der π -ACID-Diagramme wurden alle Molekülorbitale mit einem π -Anteil größer 50% verwendet. Die Orbitalbeiträge wurden mit Multiwfn bestimmt,^[224] und die Berechnungen erfolgten unter Verwendung von Hartree-Fock-Methoden mit dem 6-31+G(d)-Basissatz. Der jeweils verwendete Isowert der Diagramme ist angegeben.

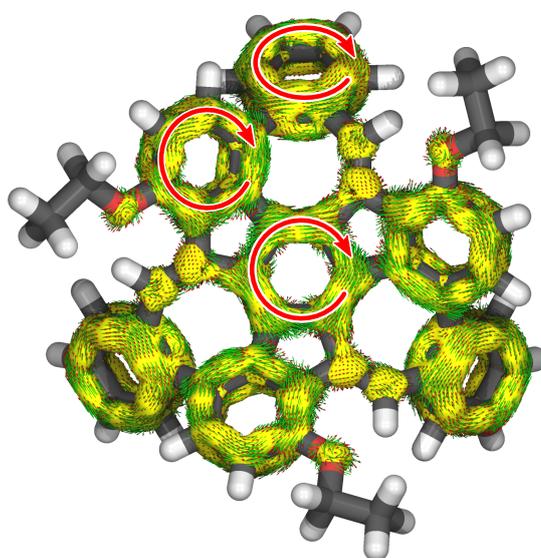


Abbildung M.3: ACID-Diagramm des **CH-MS**. Isowert: 0.035. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff.

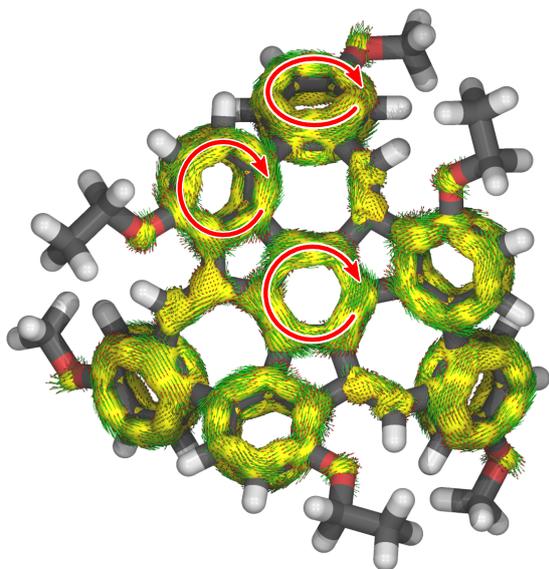


Abbildung M.4: ACID-Diagramm des **OMe-CH-MS**. Isowert: 0.035. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff.

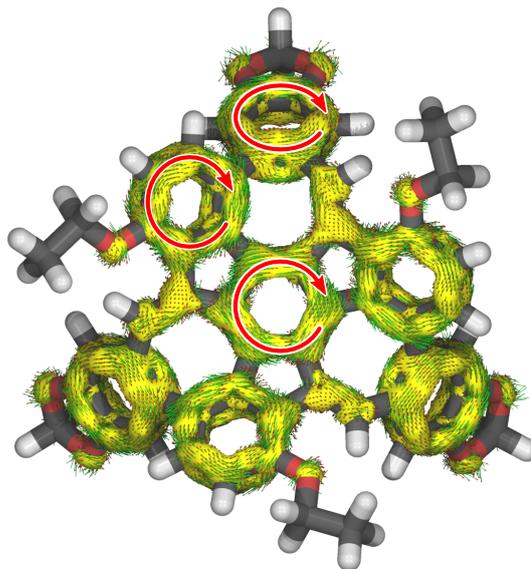


Abbildung M.6: ACID-Diagramm des **Dioxol-CH-MS**. Isowert: 0.035. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff.

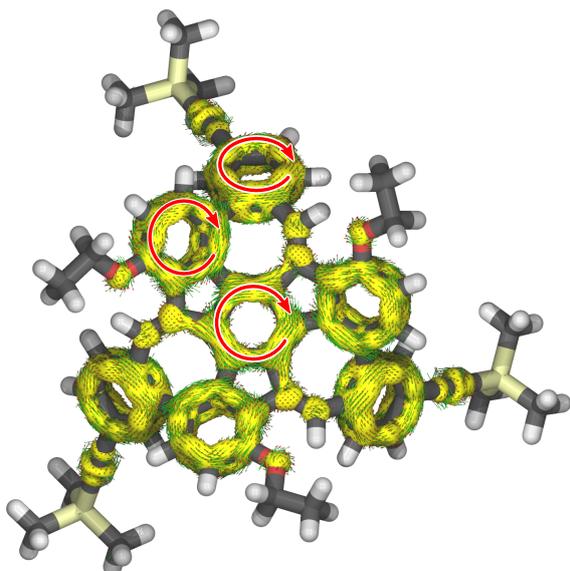


Abbildung M.5: ACID-Diagramm des **TIPS-CH-MS**. Isowert: 0.033. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff, Beige = Silizium.

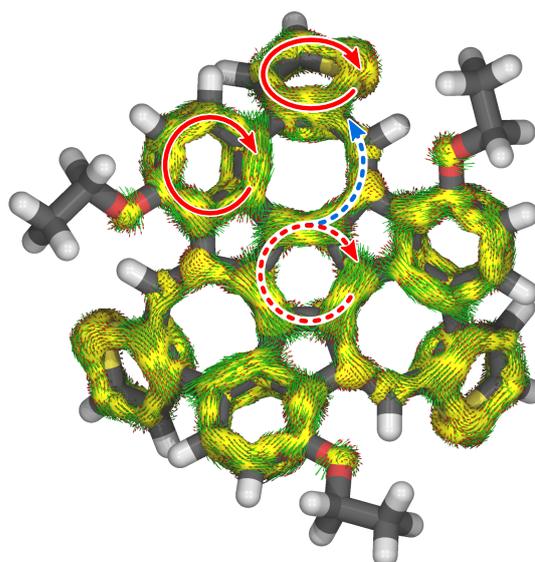


Abbildung M.7: ACID-Diagramm des **Thiophen-MS**. Isowert: 0.035. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff, Gelb = Schwefel.

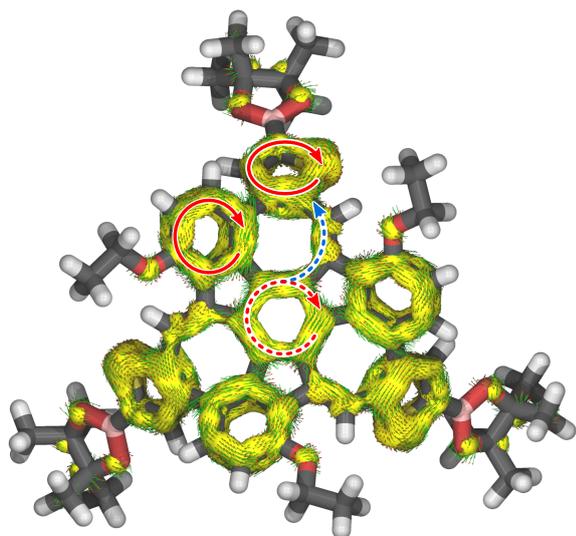


Abbildung M.8: ACID-Diagramm des **BPin-Thio-MS**.
Isowert: 0.031. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff,
Rot = Sauerstoff, Gelb = Schwefel, Rosa = Bor.

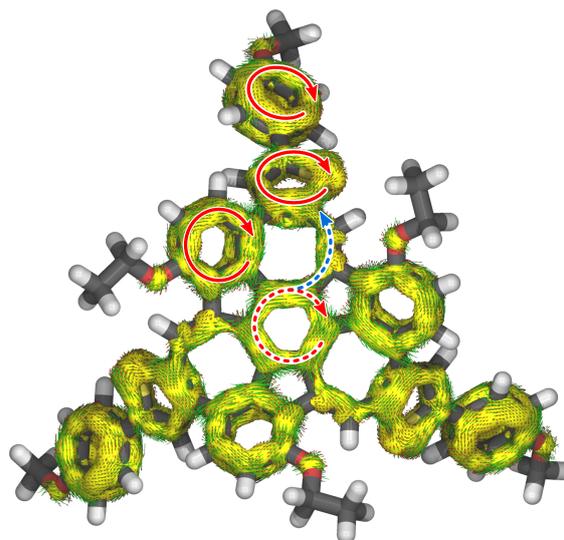


Abbildung M.10: ACID-Diagramm des **OMe-Thio-MS**.
Isowert: 0.031. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff,
Rot = Sauerstoff, Gelb = Schwefel.

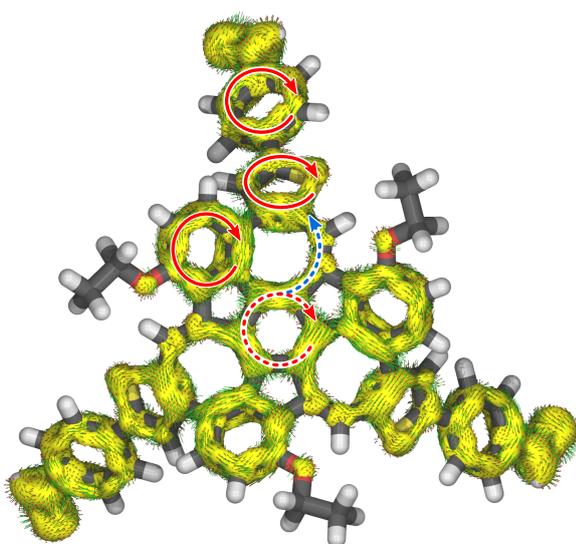


Abbildung M.9: ACID-Diagramm des **CHO-Thio-MS**.
Isowert: 0.031. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff,
Rot = Sauerstoff, Gelb = Schwefel.

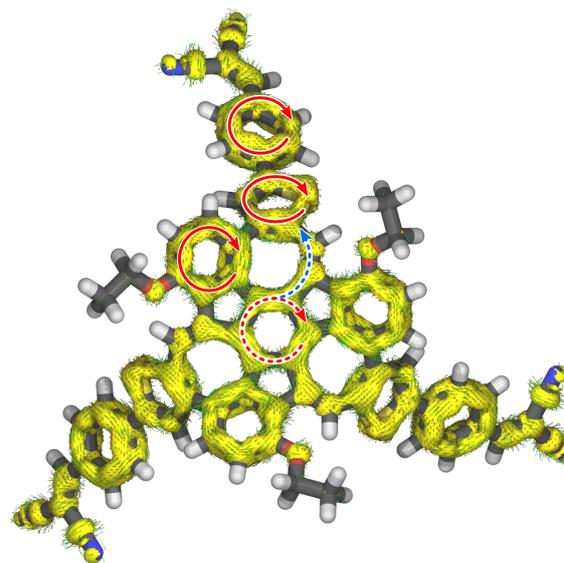


Abbildung M.11: ACID-Diagramm des **DCV-Thio-MS**.
Isowert: 0.033. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff,
Blau = Stickstoff, Rot = Sauerstoff, Gelb = Schwefel.

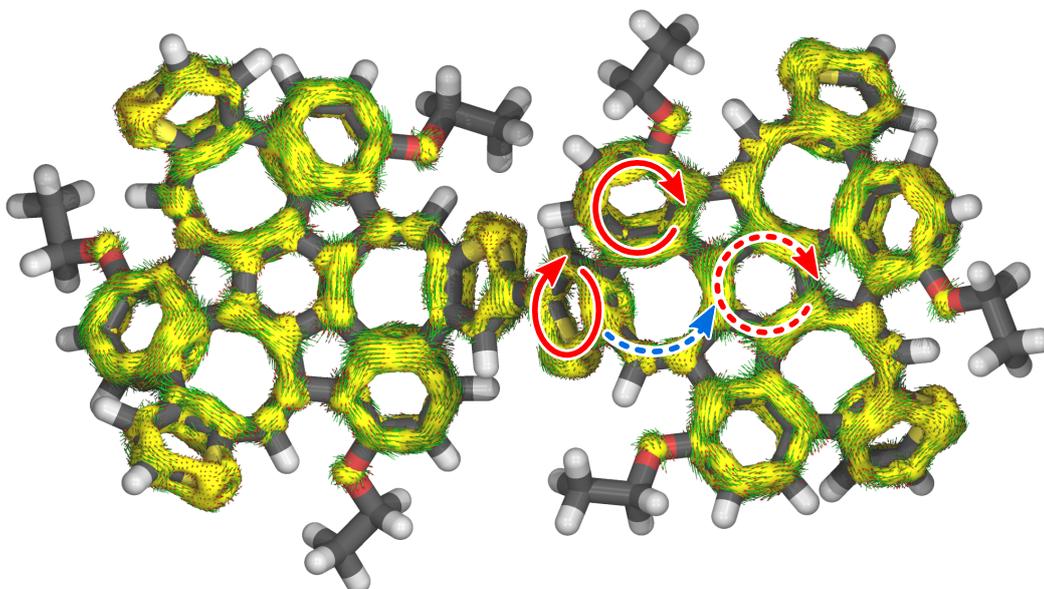


Abbildung M.12: ACID-Diagramm des **Bis(Thio-MS)**. Isowert: 0.035. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff, Gelb = Schwefel.

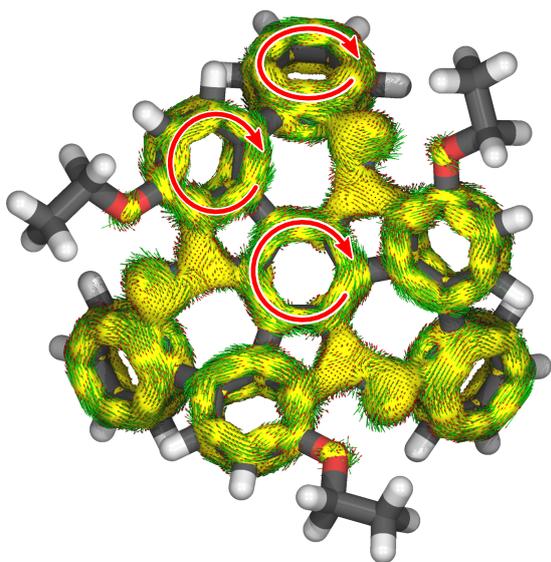


Abbildung M.13: ACID-Diagramm des **Aza-MS**. Isowert: 0.035. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff, Blau = Stickstoff.

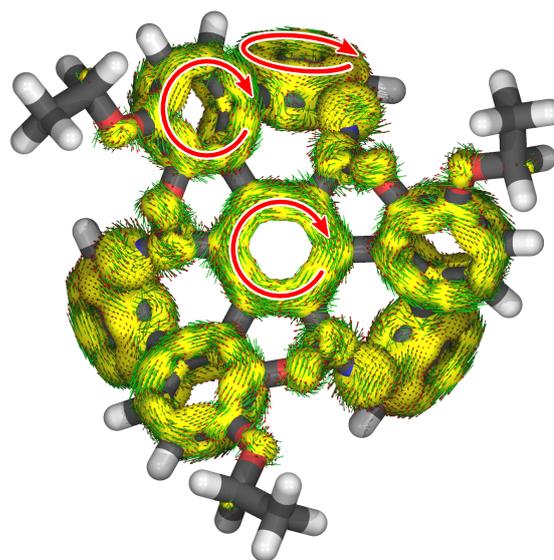


Abbildung M.14: ACID-Diagramm des **Chromen-MS**. Isowert: 0.035. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff, Blau = Stickstoff.

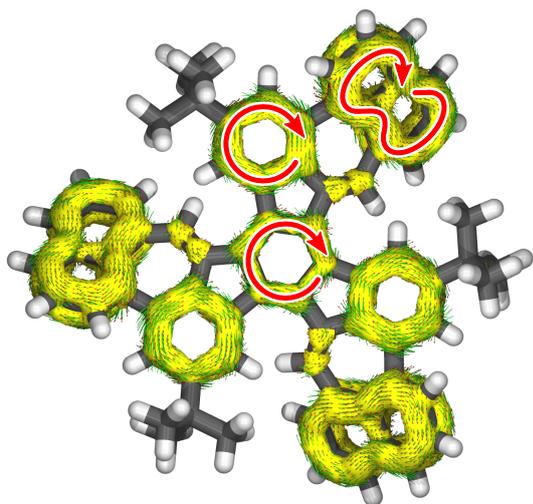


Abbildung M.15: ACID-Diagramm des PAK 125. Iso-wert: 0.028. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff.

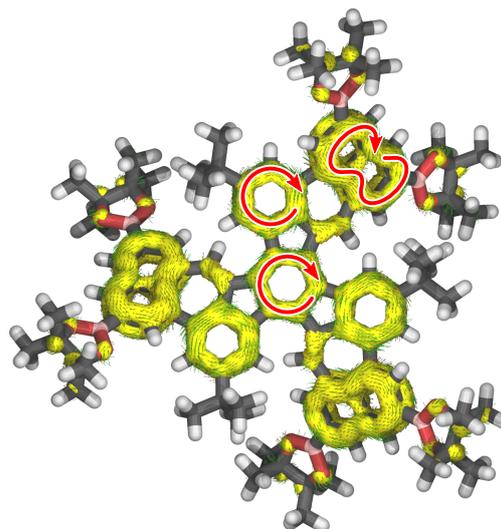


Abbildung M.16: ACID-Diagramm des PAK 129. Iso-wert: 0.030. Grau = Kohlenstoff, Weiß = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff, Rosa = Bor.

M.4 TD-DFT Berechnungen

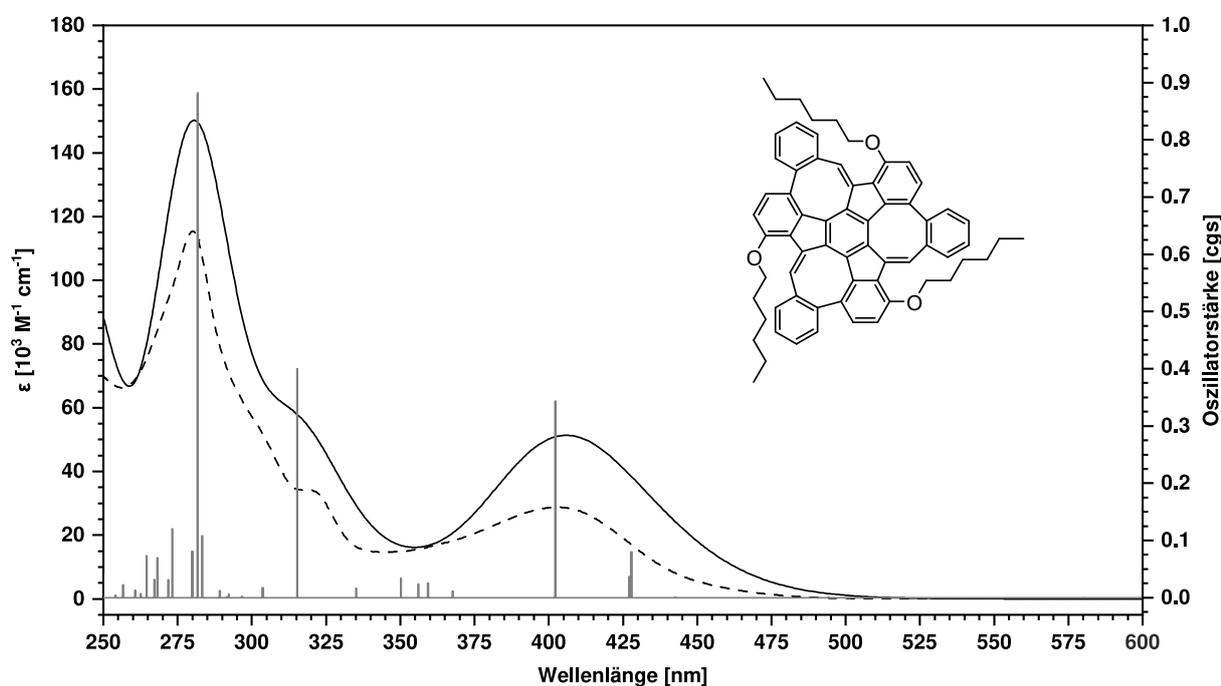


Abbildung M.17: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **CH-MS** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. Keine UV-Korrektur angewandt, Halbwertsbreite: 3500 cm^{-1} .

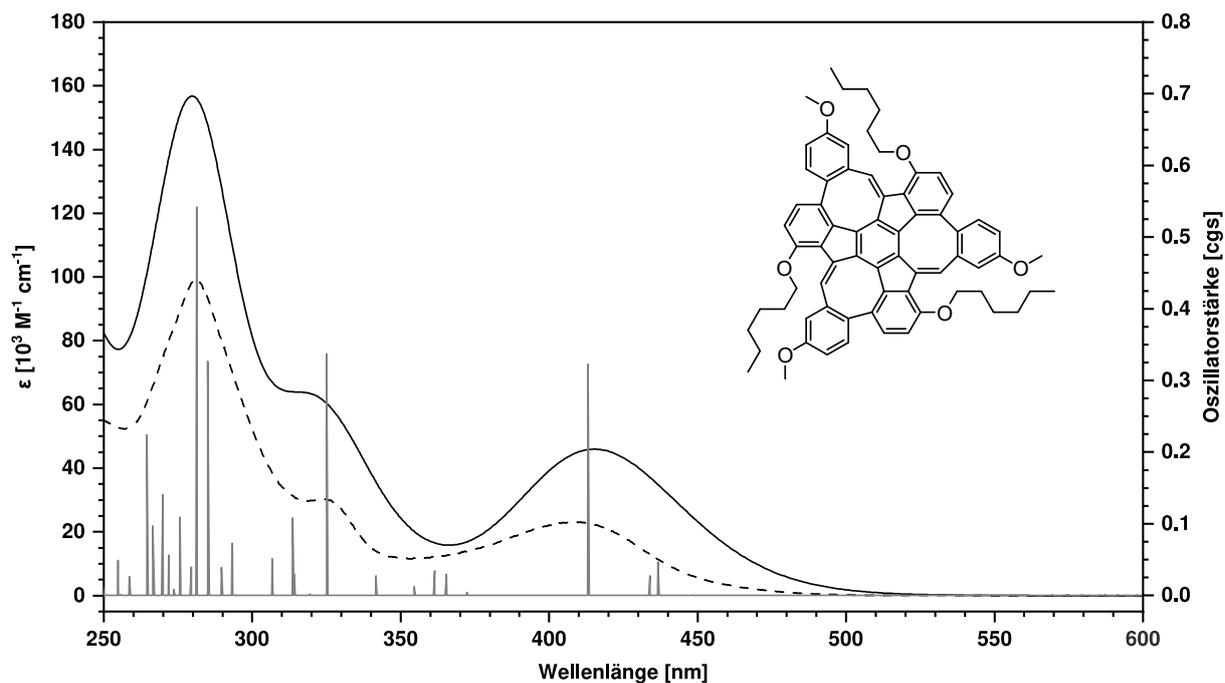


Abbildung M.18: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **OMe-CH-MS** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. Keine UV-Korrektur angewandt, Halbwertsbreite: 3500 cm^{-1} .

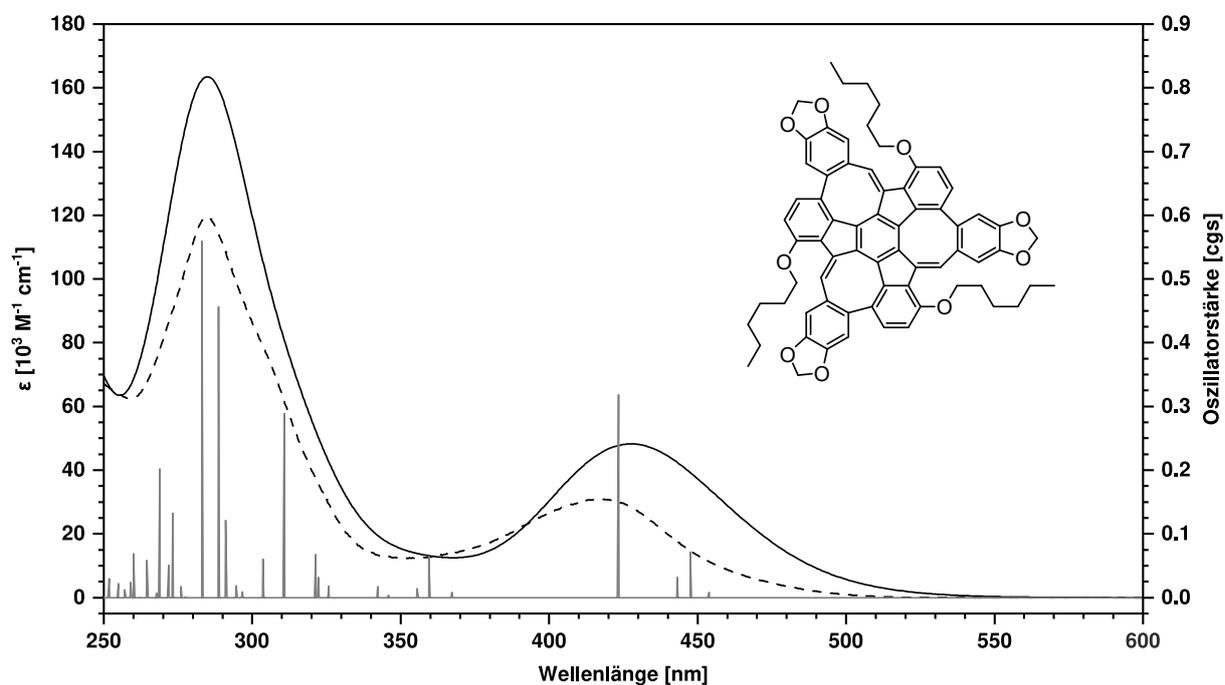


Abbildung M.19: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **Dioxol-CH-MS** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. UV-Korrektur: 5.1 nm , Halbwertsbreite: 3500 cm^{-1} .

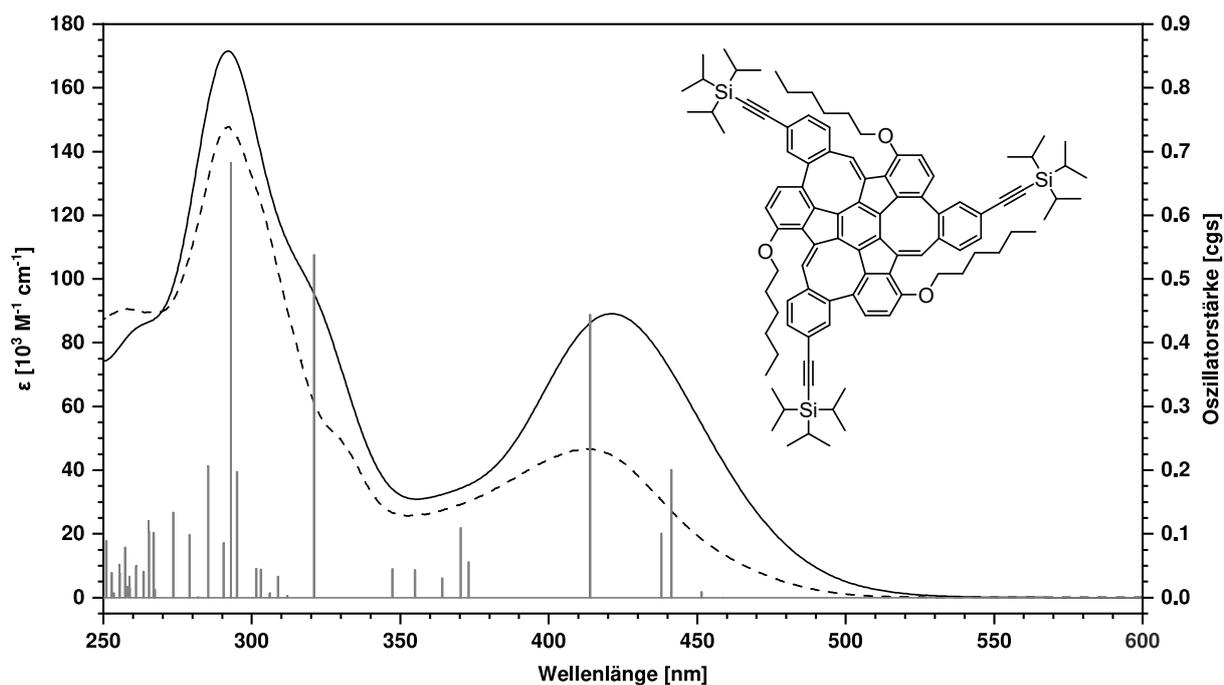


Abbildung M.20: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **TIPS-CH-MS** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. UV-Korrektur: 6.8 nm, Halbwertsbreite: 3000 cm^{-1} .

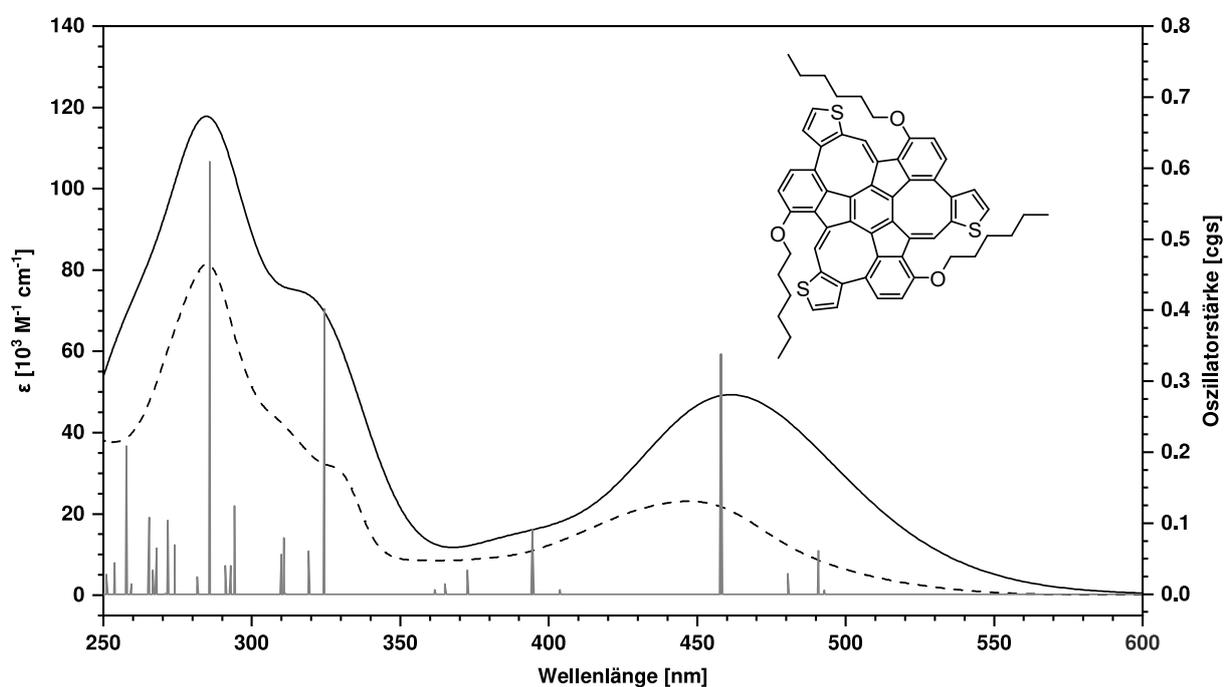


Abbildung M.21: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **Thiophen-MS** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. Keine UV-Korrektur, Halbwertsbreite: 3500 cm^{-1} .

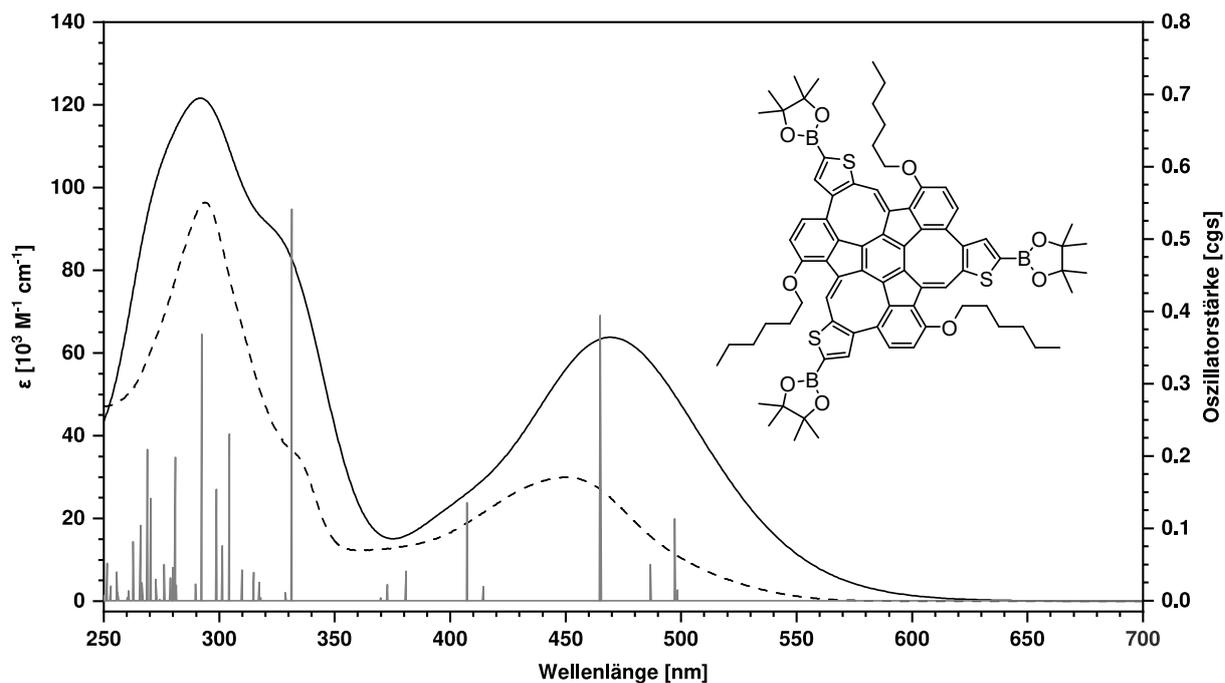


Abbildung M.22: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **BPin-Thio-MS** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. Keine UV-Korrektur angewandt, Halbwertsbreite: 3500 cm^{-1} .

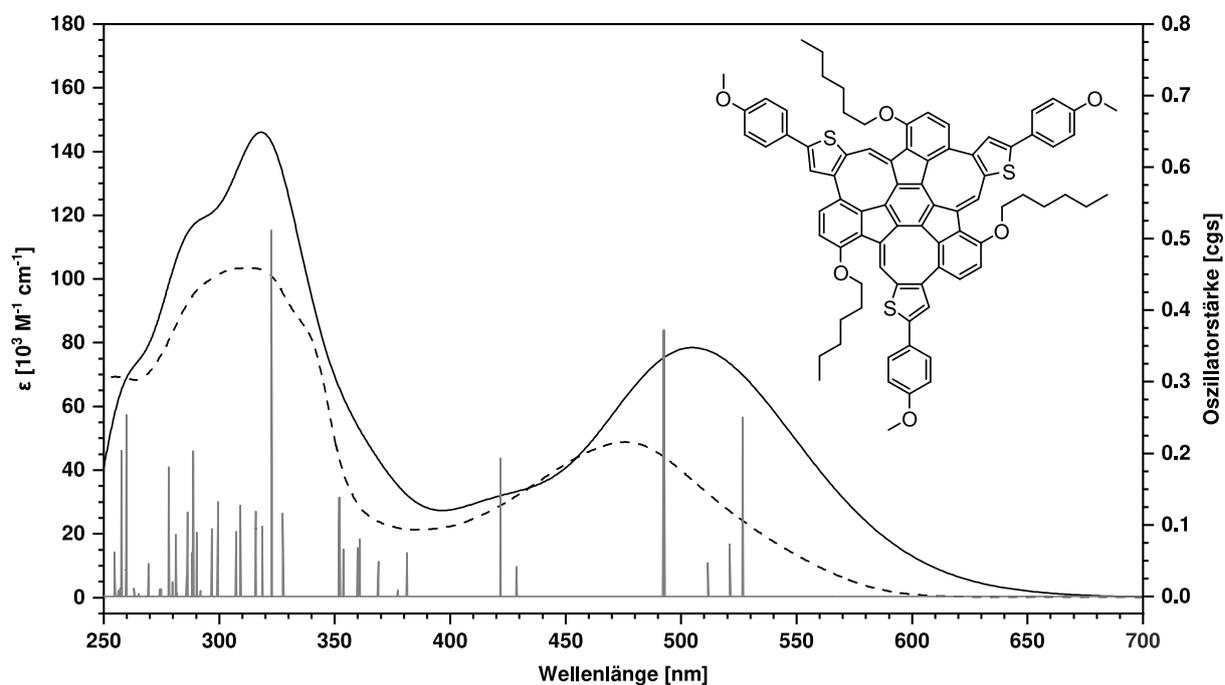


Abbildung M.23: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **OMe-Thio-MS** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. Keine UV-Korrektur angewandt, Halbwertsbreite: 3500 cm^{-1} .

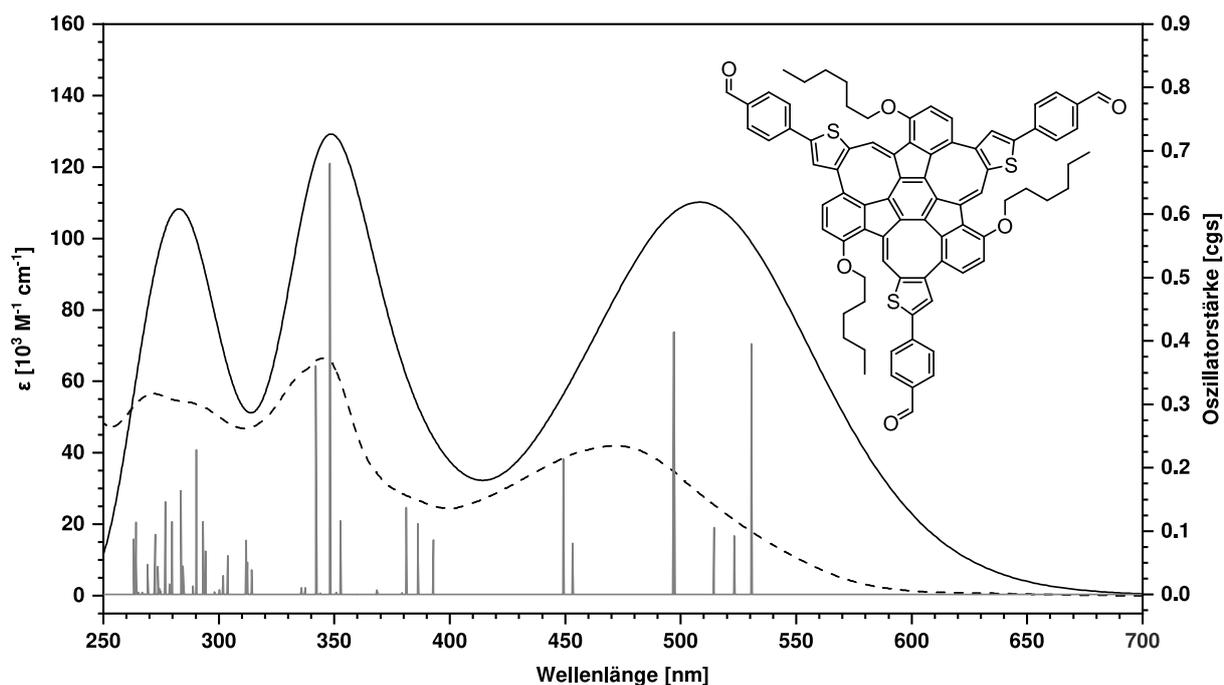


Abbildung M.24: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **CHO-Thio-MS** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. Keine UV-Korrektur angewandt, Halbwertsbreite: 3500 cm^{-1} .

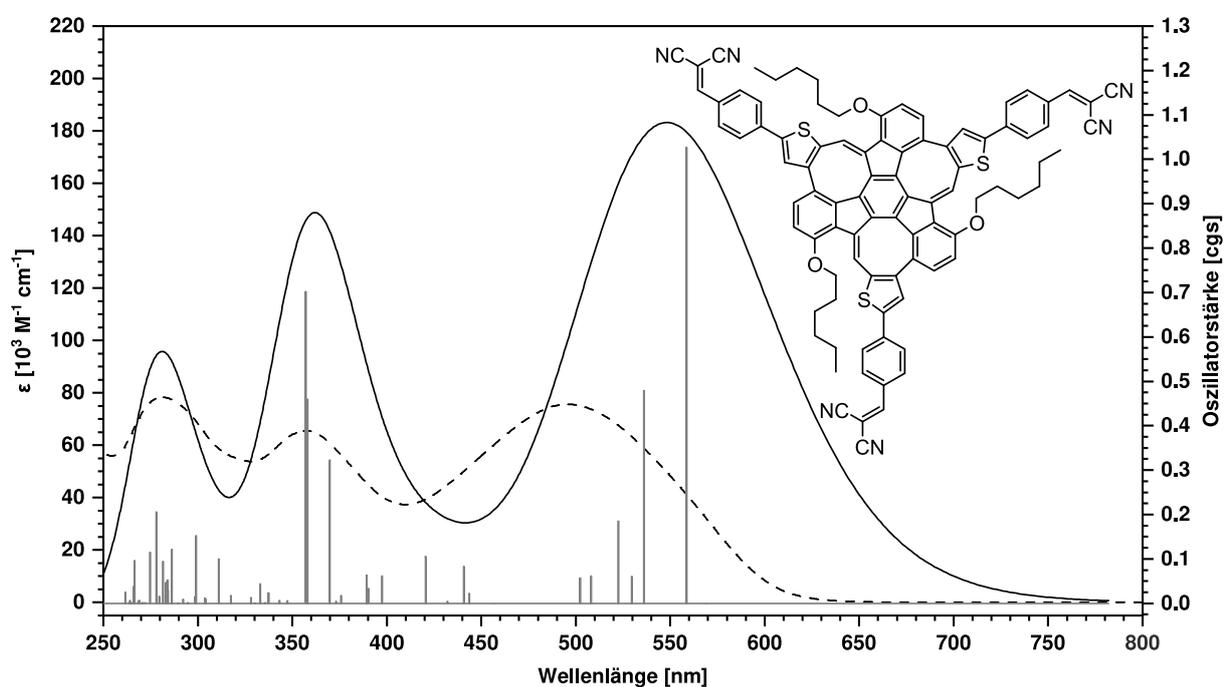


Abbildung M.25: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **DCV-Thio-MS** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. UV-Korrektur: -18 nm , Halbwertsbreite: 3500 cm^{-1} .

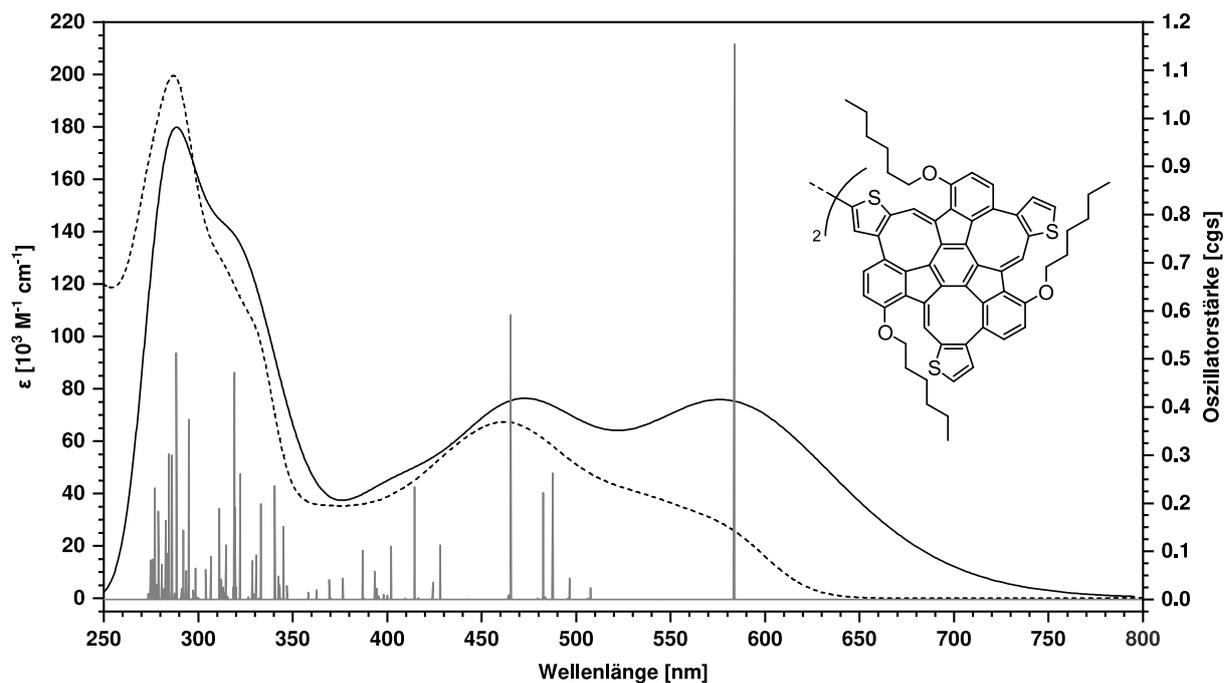


Abbildung M.26: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **Bis(Thio-MS)** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. UV-Korrektur: -5 nm , Halbwertsbreite: 3500 cm^{-1} .

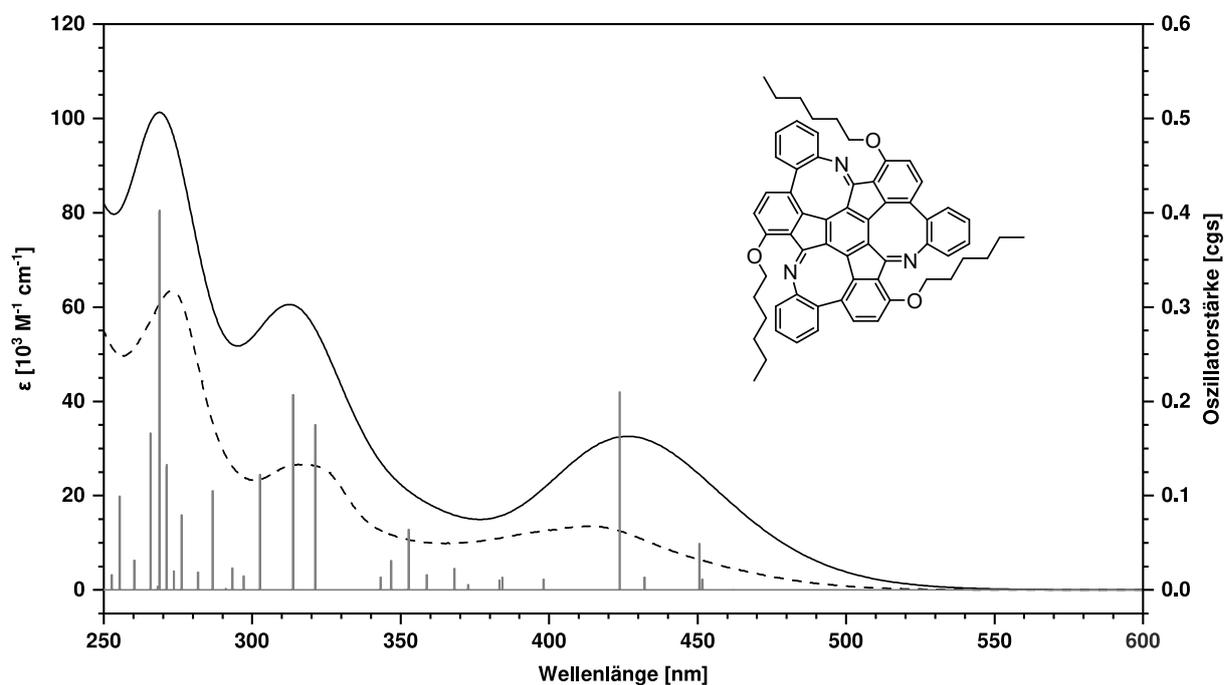


Abbildung M.27: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **Aza-MS** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. Keine UV-Korrektur angewandt, Halbwertsbreite: 3500 cm^{-1} .

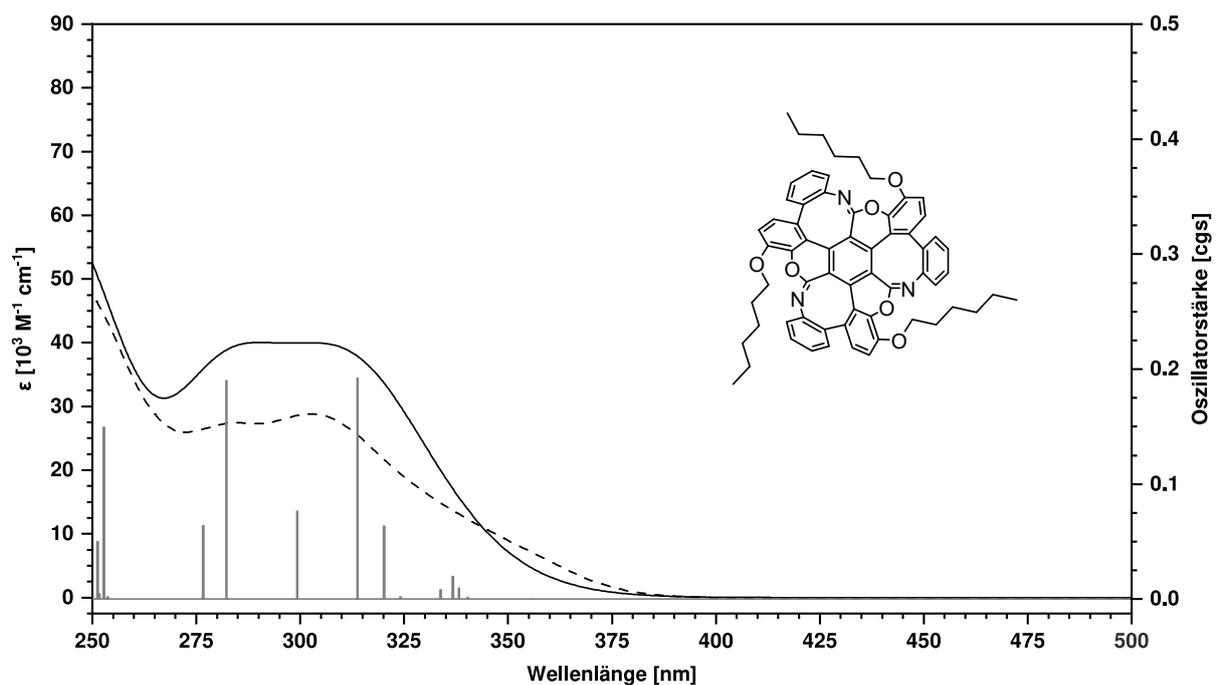


Abbildung M.28: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des **Chromen-MS** mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. UV-Korrektur: 16 nm, Halbwertsbreite: 3500 cm^{-1} .

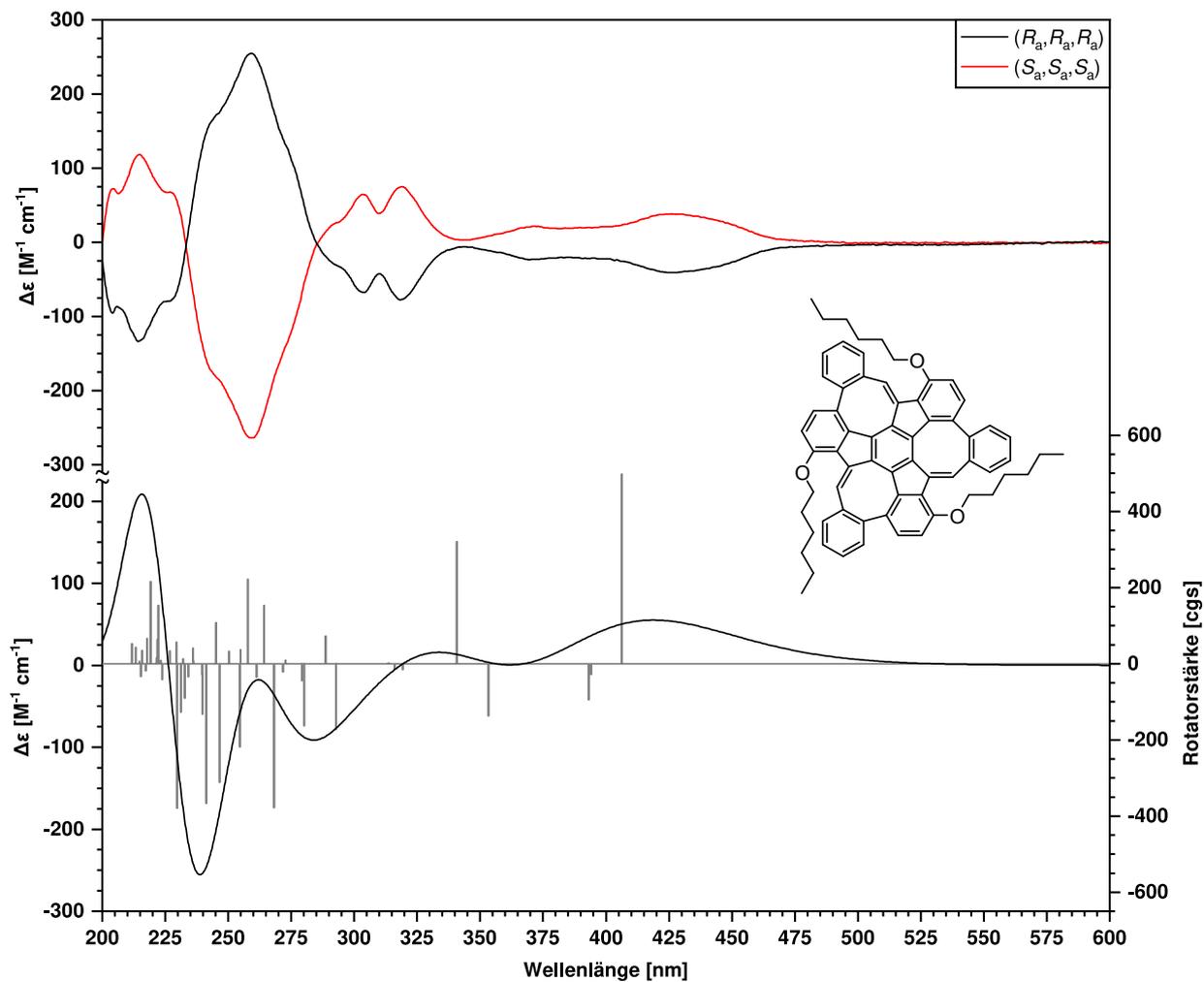


Abbildung M.29: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (cam-B3LYP/6-311G(d,p)) berechneten CD-Spektrums des (S_a, S_a, S_a) -Enantiomers (unten, schwarz) des **CH-MS** mit den experimentellen Spektren (oben, schwarz (R_a, R_a, R_a) und rot $((S_a, S_a, S_a))$). Beide Spektren wurden in *n*-Heptan berechnet bzw. gemessen. UV-Korrektur: 20 nm, $\sigma = 0.8$ eV.

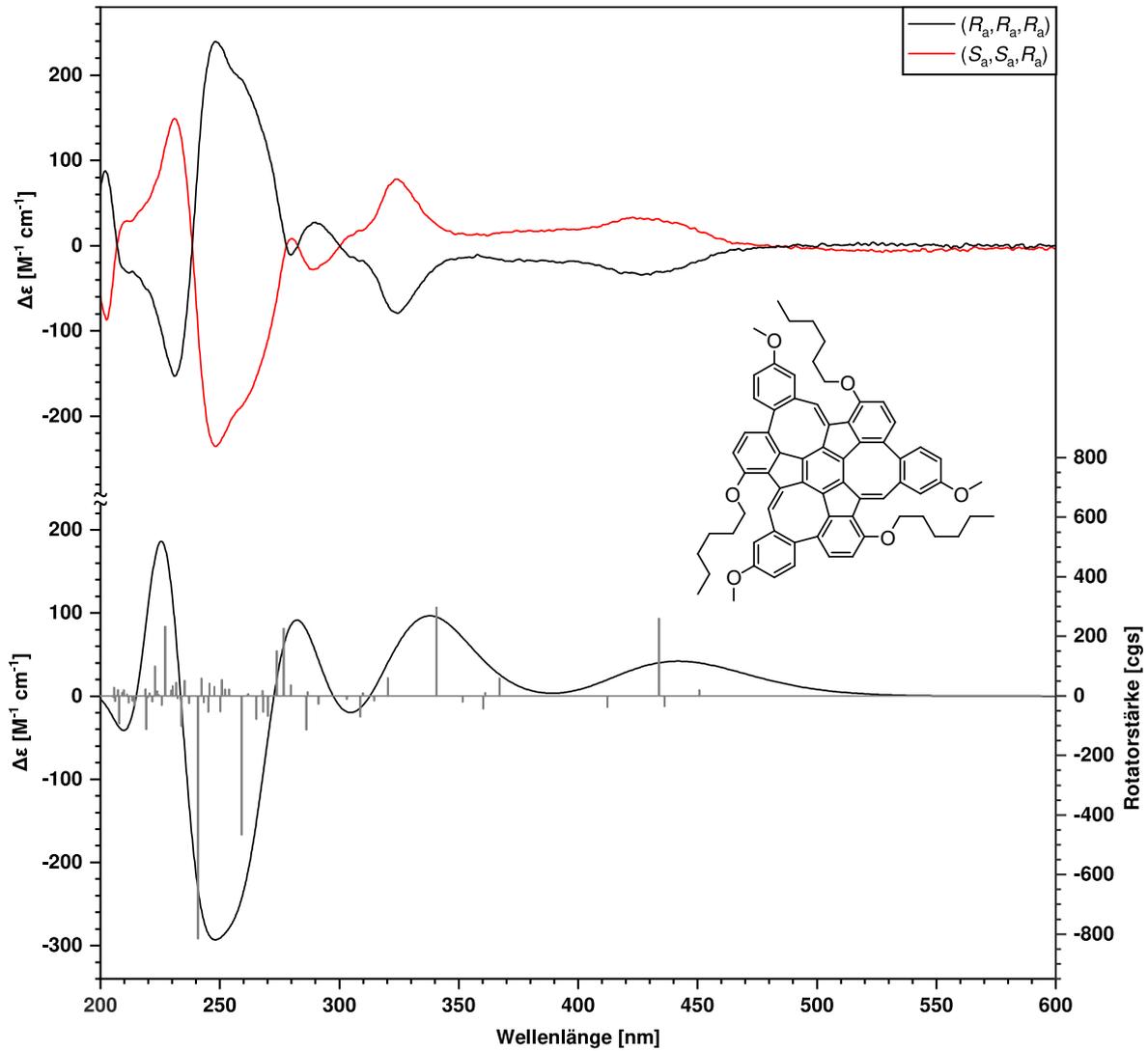


Abbildung M.30: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (B3LYP/6-311G(d,p)) berechneten CD-Spektrums des (S_a, S_a, S_a) -Enantiomers (unten, schwarz) des **OMe-CH-MS** mit den experimentellen Spektren (oben, schwarz (R_a, R_a, R_a) und rot $((S_a, S_a, S_a))$). Beide Spektren wurden in *n*-Heptan berechnet bzw. gemessen. UV-Korrektur: 16 nm, $\sigma = 0.5 \text{ eV}$.

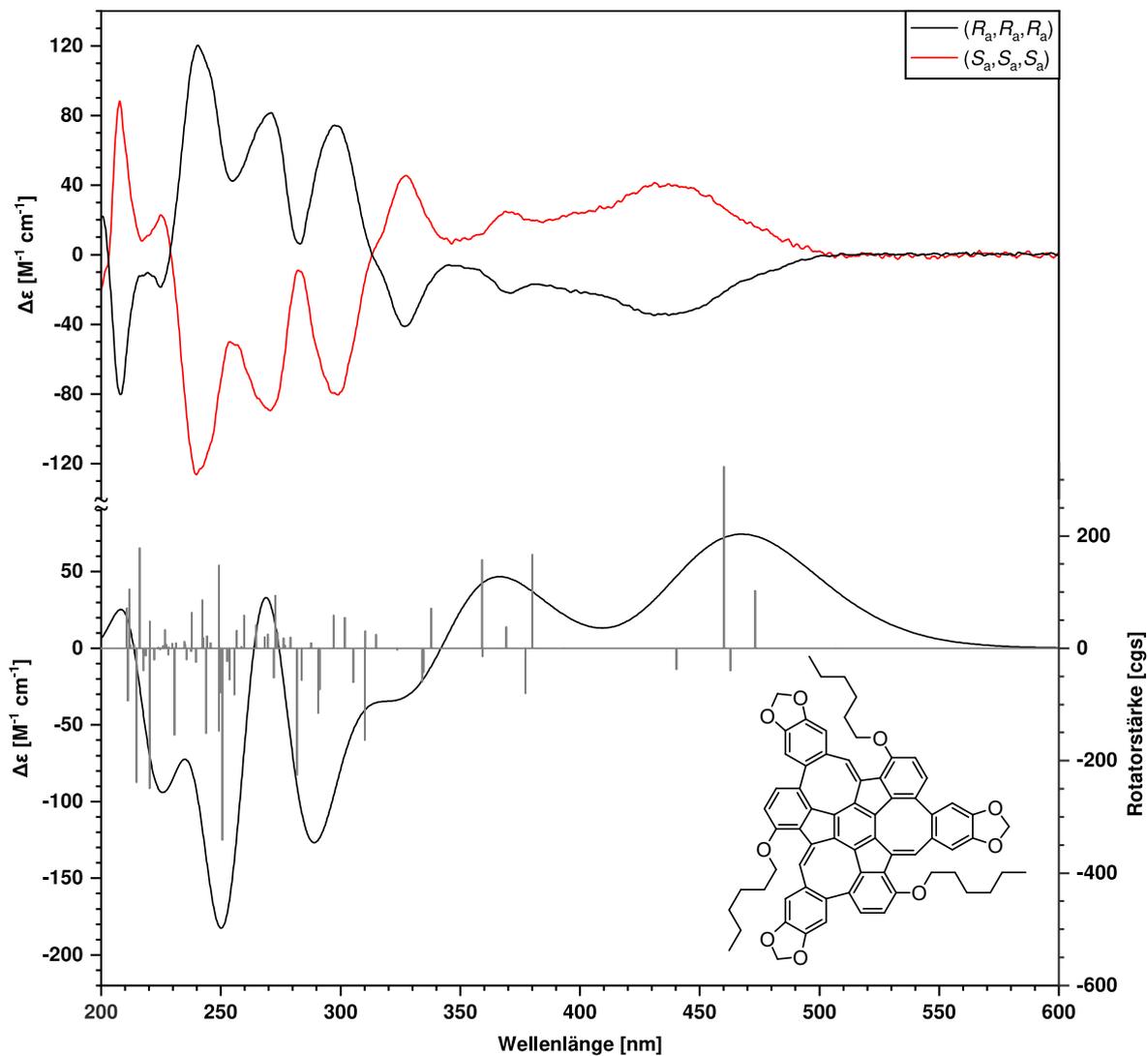


Abbildung M.31: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (B3LYP/6-311G(d,p)) berechneten CD-Spektrums des (S_a, S_a, S_a) -Enantiomers (unten, schwarz) des **Dioxol-CH-MS** mit den experimentellen Spektren (oben, schwarz (R_a, R_a, R_a) und rot (S_a, S_a, S_a)). Beide Spektren wurden in *n*-Heptan berechnet bzw. gemessen. UV-Korrektur: 3 nm, $\sigma = 0.5$ eV.

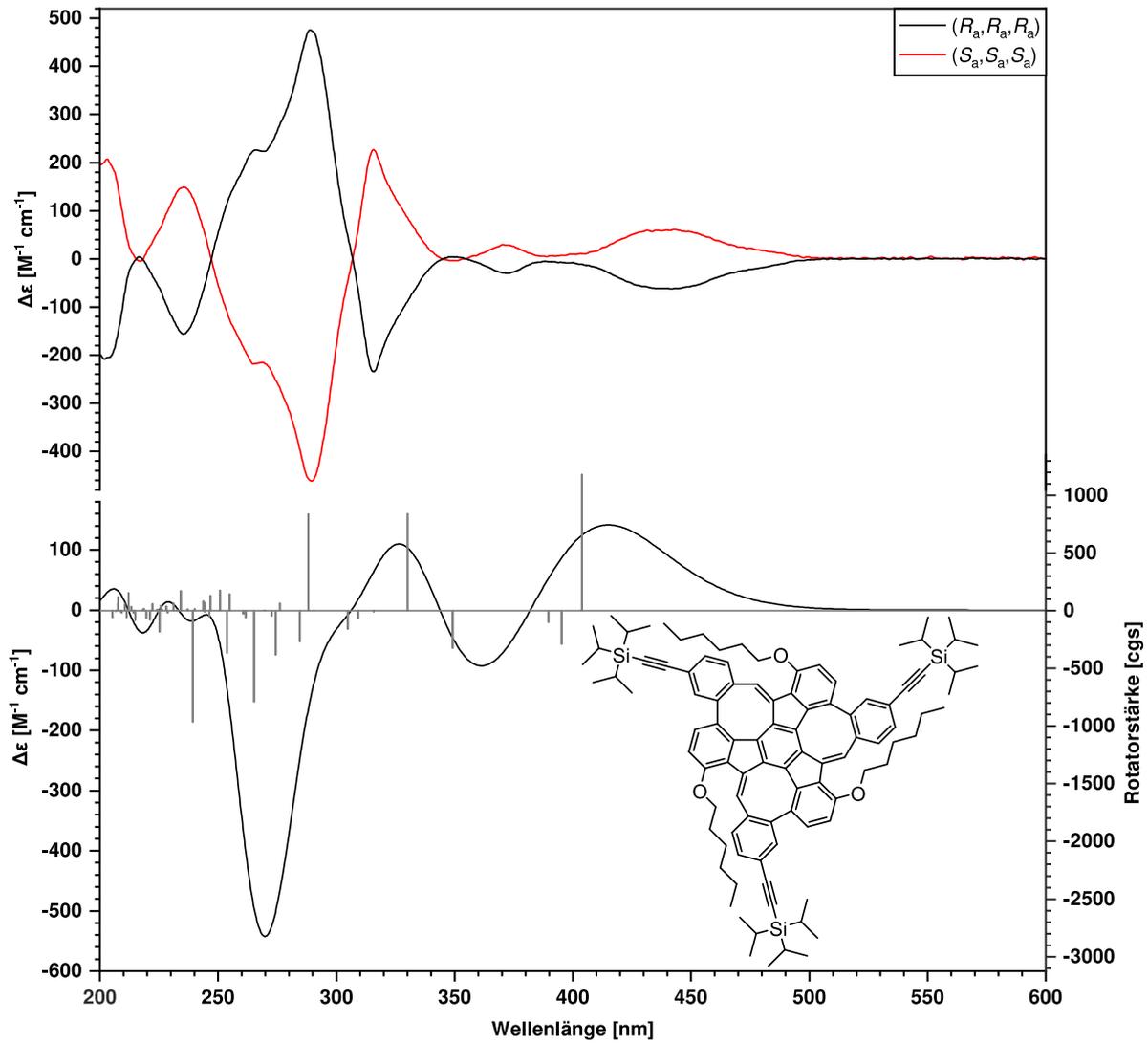


Abbildung M.32: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (BHandHLYP/6-311G(d,p)) berechneten CD-Spektrums des (S_a, S_a, S_a)-Enantiomers (unten, schwarz) des **TIPS-CH-MS** mit den experimentellen Spektren (oben, schwarz (R_a, R_a, R_a) und rot (S_a, S_a, S_a))). Beide Spektren wurden in *n*-Heptan berechnet bzw. gemessen. UV-Korrektur: 7 nm, $\sigma = 0.5$ eV.

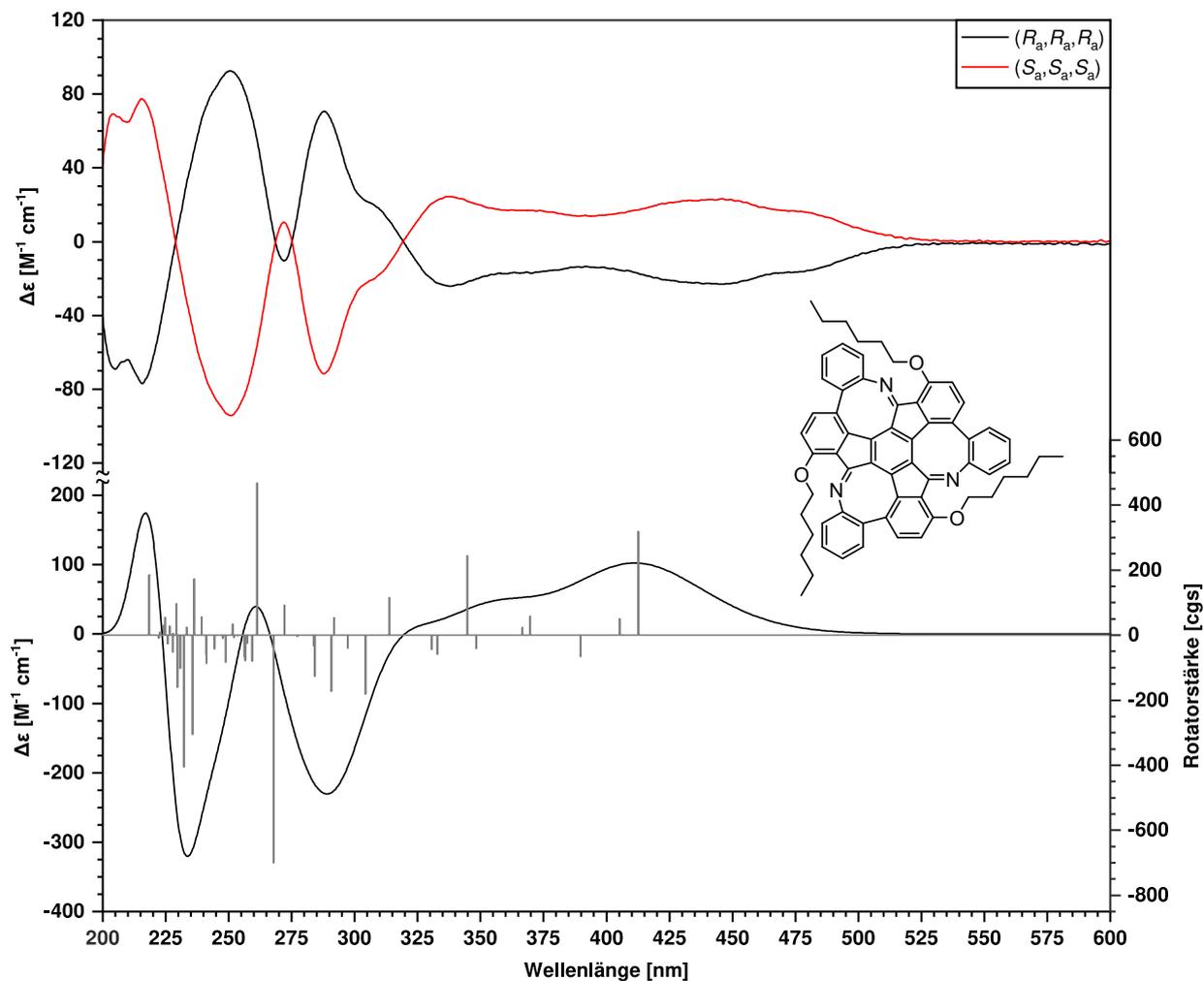


Abbildung M.33: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (BHandHLYP/6-311G(d,p)) berechneten CD-Spektrums des (S_a, S_a, S_a) -Enantiomers (unten, schwarz) des **Aza-MS** mit den experimentellen Spektren (oben, schwarz (R_a, R_a, R_a) und rot (S_a, S_a, S_a)). Beide Spektren wurden in *n*-Heptan berechnet bzw. gemessen. UV-Korrektur: 27 nm, $\sigma = 0.6$ eV.

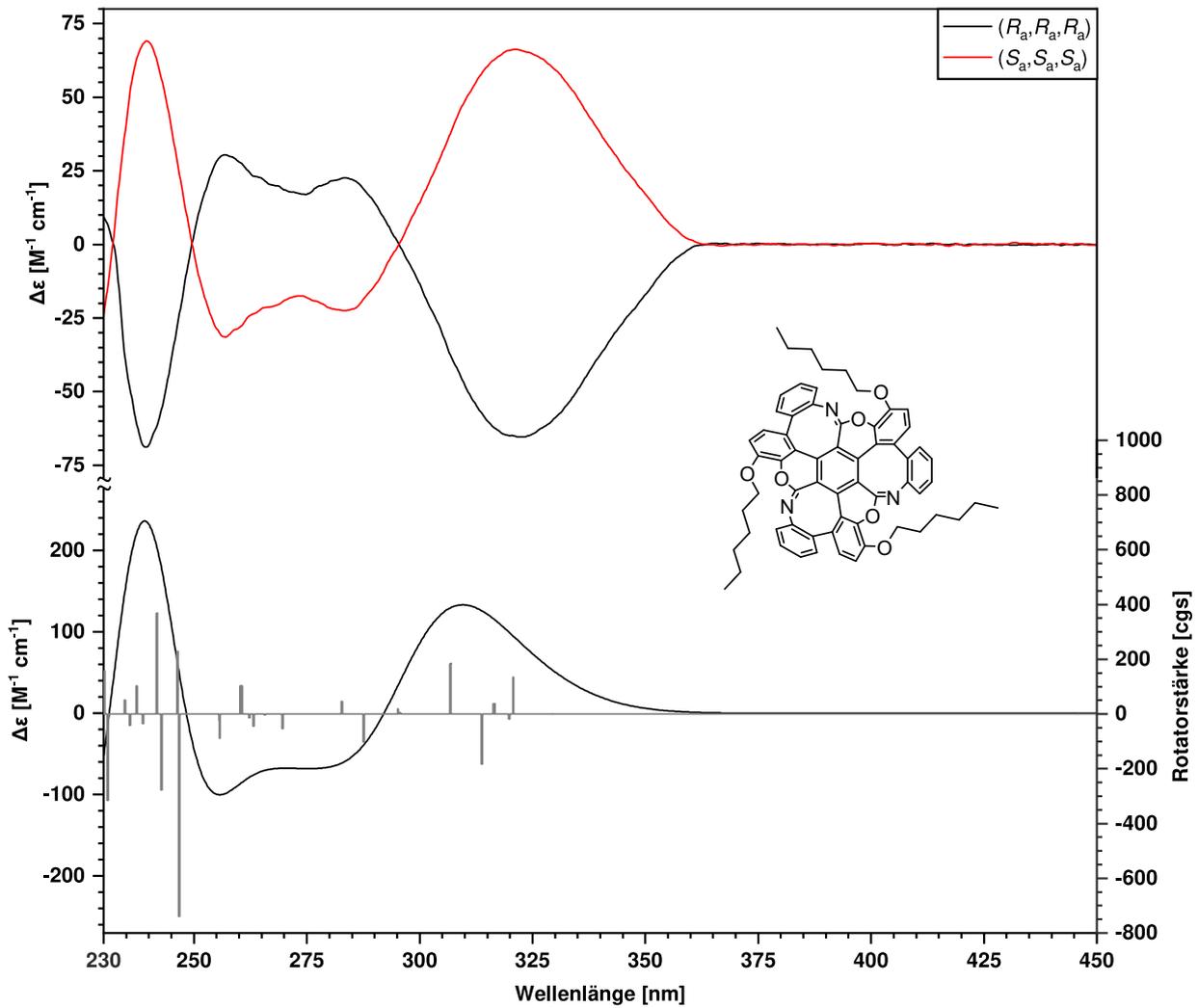


Abbildung M.34: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (cam-B3LYP/6-311G(d,p)) berechneten CD-Spektrums des (S_a, S_a, S_a)-Enantiomers (unten, schwarz) des **Chromen-MS** mit den experimentellen Spektren (oben, schwarz (R_a, R_a, R_a) und rot (S_a, S_a, S_a)). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. UV-Korrektur: 18 nm, $\sigma = 0.5$ eV.

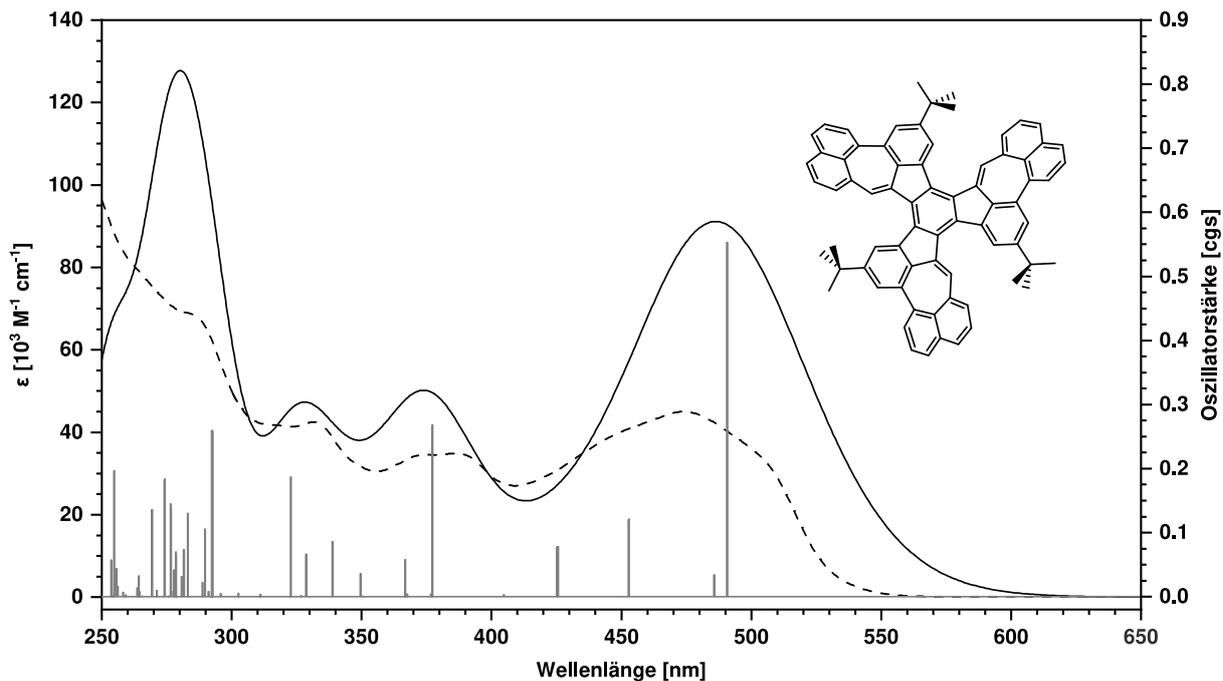


Abbildung M.35: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des PAK 125 mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. Keine UV-Korrektur angewandt, Halbwertsbreite: 3000 cm^{-1} .

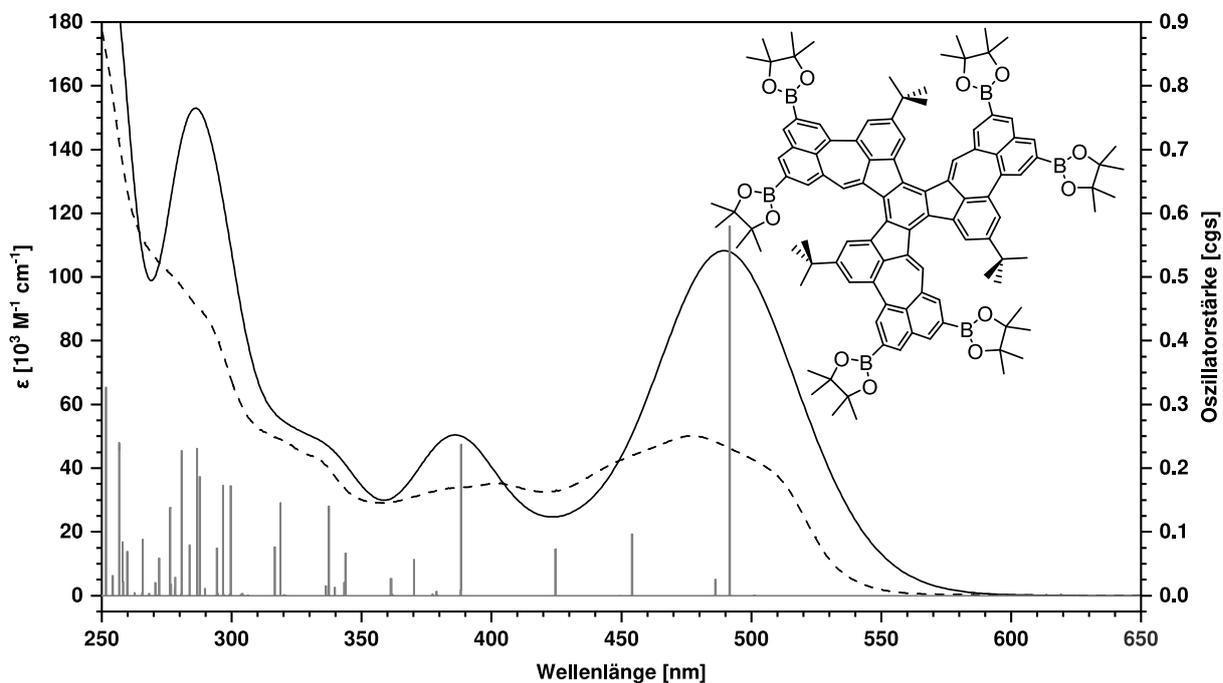


Abbildung M.36: Vergleich des mittels TD-DFT-Methoden (PBE0/6-311G(d,p)) berechneten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) des PAK 129 mit dem experimentellen Spektrum (gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden in DCM berechnet bzw. gemessen. Keine UV-Korrektur angewandt, Halbwertsbreite: 2500 cm^{-1} .

M.5 Racemisierung der Affensattel-PAKs

Tabelle M.2: Berechnete DFT-Energien der verschiedenen Diastereomere und Übergangszustände für die Racemisierung der Affensattel-PAK-Derivate (B3LYP/6–311G(d,p)).

Verbindung	rel. E [kJ mol ⁻¹]						
	(R_a, R_a, R_a)	ÜGZ	(R_a, R_a, S_a)	ÜGZ	(S_a, S_a, R_a)	ÜGZ	(S_a, S_a, S_a)
CH-MS	0	101	54	101	54	101	0
OMe-CH-MS	0	116	55	102	55	116	0
Dioxol-CH-MS	0	104	57	105	57	104	0
TIPS-CH-MS	0	114	53	99	53	114	0
Thiophen-MS	0	62	28	48	28	62	0
BPin-Thio-MS	0	61	28	48	28	61	0
OMe-Thio-MS	0	60	27	47	27	60	0
CHO-Thio-MS	0	63	28	48	28	63	0
DCV-Thio-MS	0	64	27	48	27	64	0
MeC-MS	0	145	91	148	91	145	0
Aza-MS	0	93	69	112	69	93	0
Chromen-MS	0	259	117	184	117	259	0

Tabelle M.3: Berechnete freie Enthalpien der verschiedenen Diastereomere und Übergangszustände für die Racemisierung der Affensattel-PAK-Derivate (B3LYP/6–311G(d,p)). Auf alle Werte wurden die Grimme- und Head-Gordon-Korrekturen angewandt.^[226,227]

Verbindung	rel. ΔG [kJ mol ⁻¹]						
	(R_a, R_a, R_a)	ÜGZ	(R_a, R_a, S_a)	ÜGZ	(S_a, S_a, R_a)	ÜGZ	(S_a, S_a, S_a)
CH-MS	0	104	56	104	56	104	0
OMe-CH-MS	0	118	56	104	56	118	0
Dioxol-CH-MS	0	108	57	107	57	108	0
TIPS-CH-MS	0	115	56	100	56	115	0
Thiophen-MS	0	64	29	51	29	64	0
BPin-Thio-MS	0	65	29	52	29	65	0
OMe-Thio-MS	0	63	27	50	27	63	0
CHO-Thio-MS	0	65	28	52	28	65	0
DCV-Thio-MS	0	69	28	52	28	69	0
MeC-MS	0	150	91	153	91	150	0
Aza-MS	0	95	68	113	68	95	0
Chromen-MS	0	255	113	180	113	255	0

N Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

a	Jahr (engl.: <i>year</i>)
A/A₀	relative Konzentration
Ac	Acetyl(gruppe)
ACID	Anisotropie der Stromdichte (engl.: <i>anisotropy of the current-induced density</i>)
Ar	Aryl(gruppe)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl.: <i>attenuated total reflection</i>)
CAN	Cerammoniumnitrat ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$)
CCDC	engl.: <i>The Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CD	Circulardichroismus
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
cod/COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	engl.: <i>correlation spectroscopy</i>
CSGT	engl.: <i>continuous set of gauge transformations</i>
Cy	Cyclohexyl(gruppe)
D	Diffusionskoeffizient
d	Tag (engl.: <i>day</i>)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DART	Direktanalyse in Echtzeit (engl.: <i>direct analysis in real time</i>)
dba	(<i>E,E</i>)-Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DCV	Dicyanovinyliden(gruppe) ($-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$)
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
$\Delta\epsilon$	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient des Circulardichroismus
ΔG	freie Enthalpie
ΔG^\ddagger	freie Enthalpie des Übergangszustandes
$\Delta\tilde{\nu}_s$	Stokesverschiebung
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl.: <i>density functional theory</i>)
DMAc	Dimethylacetamid

DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNMR	Dynamische Kernspinresonanz (engl.: <i>dynamic nuclear magnetic resonance</i>)
DOSY	engl.: <i>diffusion ordered spectroscopy</i>
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
dtbpy	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridin
<i>E</i>	Energie
$E_{1/2}$	elektrochemisches Halbwellenpotenzial
E_{onset}	elektrochemisches Anfangspotenzial
E_A	Aktivierungsenergie
EA	Essigsäureethylester (engl.: <i>ethyl acetate</i>)
EA	Elektronenaffinität
ECD	Elektronischer Circular dichroismus
EI	Elektronenstoßionisation (engl.: <i>electron ionization</i>)
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient der Absorption
equiv.	Äquivalente (engl.: <i>equivalents</i>)
Et	Ethyl(gruppe)
η	Viskosität
Fc/Fc⁺	Ferrocen/Ferrocenium
FT	Fourier-Transformation
FVP	Blitz-Vakuum-Pyrolyse (engl.: <i>flash vacuum pyrolysis</i>)
g_{abs}	Asymmetriewert
GIAO	engl.: <i>gauge-independent atomic orbital</i>
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	engl.: <i>hour</i>
h	Planck-Konstante ($6.626\,070\,15 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$) ^[256]
Hex	<i>n</i> -Hexylkette
HF	Hartree-Fock
HMBC	engl.: <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMTA	Hexamethylentetramin
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: <i>high performance liquid chromatography</i>)

HR	Hochauflösend (engl.: <i>high resolution</i>)
HSQC	engl.: <i>heteronuclear single quantum correlation</i>
IP	Ionisationspotenzial
<i>i</i>Pr	<i>iso</i> -Propyl(gruppe)
IR	Infrarot-Bereich (4000–600 cm ⁻¹)
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
<i>k_B</i>	Boltzmann-Konstante (1.380 649 · 10 ⁻²³ J K ⁻¹) ^[257]
kat.	katalytisch
λ	Wellenlänge
λ_{abs}	Absorptionswellenlänge
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge (engl.: <i>excitation wavelength</i>)
λ_{max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
Laser	engl.: <i>light amplification by stimulated emission of radiation</i>
LDA	Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid
LSA	Linienformanalyse (engl.: <i>line shape analysis</i>)
M	Molar (mol L ⁻¹)
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (engl.: <i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i>)
<i>m</i>-CBA	<i>meta</i> -Chlorbenzoesäure (engl.: <i>meta-chlorobenzoic acid</i>)
<i>m</i>-CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure (engl.: <i>meta-chloroperbenzoic acid</i>)
Me	Methyl(gruppe)
Mes	Mesityl(gruppe)
min	Minute (engl.: <i>minute</i>)
MS	Affensattel (engl.: <i>monkey saddle</i>)
MS	Massenspektrometrie
Ms	Methansulfonyl(gruppe) (CH ₃ SO ₂ -)
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
μW	Mikrowellenstrahlung
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NICS	Kernunabhängige chemische Verschiebung (engl.: <i>nuclear independent chemical shift</i>)
NMR	Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)

NOE	Kern-Overhauser-Effekt (engl.: <i>nuclear overhauser effect</i>)
NOESY	engl.: <i>nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy</i>
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
<i>o</i>-DCB	<i>ortho</i> -Dichlorbenzol
ORTEP	engl.: <i>Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program</i>
PAH	engl.: <i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i> → PAK
PAK	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff → PAH
PE	Petrolether
Ph	Phenyl(gruppe)
Pin	Pinakol(gruppe)
PPA	Polyphosphorsäure (engl.: <i>polyphosphoric acid</i>)
<i>R</i>	Allgemeine Gaskonstante ($8.314\ 462\ 618\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$) ^[258]
<i>R_f</i>	Retentionsfaktor
<i>r_{solv}</i>	Solvodynamischer Radius
<i>R_t</i>	Retentionszeit
REM	Rasterelektronenmikroskopie → SEM
RT/<i>r.t.</i>	Raumtemperatur (engl.: <i>room temperature</i>)
SEM	engl.: <i>scanning electron microscopy</i> → REM
sh	Schulter signal (engl.: <i>shoulder peak</i>)
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
SPS	engl.: <i>solvent purification system</i>
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	Zeit
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBTQ	Tribenzotriquinacen
^tBu	<i>tert</i> -Butyl(gruppe)
TCE	1,1,2,2-Tetrachlorethan
TD-DFT	Zeitabhängige DFT (engl.: <i>time-dependent DFT</i>)
TEAF	Triethylammoniumformiat
Tf	Trifluormethylsulfonyl(gruppe) (CF ₃ SO ₂ -)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl(gruppe)

TMS	Trimethylsilyl(gruppe)
Triton B	Benzyltrimethylammoniumhydroxid
Ts	Toluolsulfonyl(gruppe) ((4-MePh)SO ₂ -)
ÜGZ	Übergangszustand
UV	Ultraviolett (200–380 nm)
Vis	sichtbares Lichtspektrum (380–780 nm)
XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-tri- <i>iso</i> -propylbiphenyl

Elektronische Originaldaten

Alle unbearbeiteten Originaldaten sowie die xyz-Koordinaten der quantenchemischen Rechnungen sind frei im Internet auf heiDATA verfügbar unter: <https://doi.org/10.11588/data/SHVINO>



Danksagung

Ich möchte mich vor allem bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz für die interessante und fordernde Themenstellung, die gute Zusammenarbeit und für sein Vertrauen bedanken, sowie die Möglichkeit mich auch abseits der organischen Chemie zu betätigen und weiterzuentwickeln.

Bei Herrn Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Koreferats bedanken.

Dem Sonderforschungsbereich SFB 1249 „N-Heteropolyzyklen als Funktionsmaterialien“, stellvertretend für die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), möchte für die Finanzierung meiner Arbeit danken. Für die Unterstützung durch Bereitstellung des JUSTUS (Fördernr. INST 40/467-1 FUGG) und JUSTUS 2 Clusters (Fördernr. INST 40/575-1 FUGG) möchte ich dem Land Baden-Württemberg durch die bwHPC-Initiative und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danken.

Einen besonderen Dank verdienen die Mitarbeiter des Organisch-Chemischen Instituts: Doris Lang und Dr. Jürgen Gross von der massenspektrometrischen Abteilung sowie Dr. Jürgen Graf, Tanja Coelho, Christian Henke und Julia Weber von der NMR-Abteilung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Dr. Frank Rominger und Margit Brückner danke ich für ihren unermüdliche Einsatz auch aus dem kleinsten und schlechtesten Kristall eine gute Festkörperstruktur zu erhalten. Ebenso danke ich den Mitarbeiterinnen der Mikroanalyse, allen voran Ute Gärtner. Ohne sie würde in unserem Arbeitskreis vieles nicht funktionieren. Ebenso gilt mein Dank Petra Krämer und Dr. Thomas Oeser. Ein herzlicher Dank gilt auch Dr. Wen-Shan Zhang für das Messen der REM-Aufnahmen. Dem Arbeitskreis Bunz danke ich für die Benutzung des Mikrowellenreaktors. Dr. Bahiru Punja Benke danke ich für die tolle Zusammenarbeit bei der Synthese des Iminkäfigs.

In guter Erinnerung bleiben mir auch die vielen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiter des Arbeitskreises Mastalerz. Ich denke immer gerne an die langen Abende im Kaffeezimmer mit Fabian Uhrmacher, Avinash Bhat, Tobias Schick, Richard Mudd und Alexandra Rowse zurück. Ein Dank geht auch an Dennis Reinhard, nicht nur für die vielen fachlichen Ratschläge, sondern auch für die tolle Arbeitsatmosphäre in unserer Laborecke. Besonders hervorzuheben sind Alexander Galow und Jochen Lauer, die mir nicht nur mit Rat und Tat zur Seite standen und meine emotionalen Phasen ertrugen, sondern auch die besten Kollegen sind, die man sich wünschen kann. Ebenso in guter Erinnerung bleiben werden mir die vielen interessanten Unterhaltungen mit Janine Tornow-Gaisbauer. Ihr möchte ich auch für die administrative Unterstützung danken, ebenso wie Eva-Maria Waldherr und Nicole

Rast. Bei Dr. Sven Elbert bedanke ich mich für seine nicht nur fachliche Unterstützung, obwohl er mir so manches Mal einiges an zusätzlicher Arbeit aufgebürdet hat. Möge die Macht stets mit dir sein!

Bei Tobias Wesp und dem gesamten Arbeitskreis Gade möchte ich mich für die Benutzung der Feinwaage und die Tolerierung meiner häufigen Besuche dort sowie der teilweisen Mitbenutzung des Kaffeezimmers bedanken. Dazu zählen natürlich auch PD Dr. Joachim Ballmann und Dr. Dragoş-Adrian Roşca, dem ich außerdem für die Benutzung seines 3D-Druckers danken möchte.

Bei meinen Bachelorstudierenden, Forschungspraktikanten und -praktikantinnen Erik Misselwitz, Jonas Hehn, Johannes Krieger, Lisa Wallner und besonders Joshua Esteves möchte ich mich für ihre großartige Leistung und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Für das Korrekturlesen möchte ich mich bei Dennis Popp, Simone Ebel, Tina Weber, Tobias Wesp, Sven Elbert, Mahmud Abu-Odeh, Vanessa Vethacke, Alexander und Giada Galow, Nicolas Regenauer und ganz besonders Hannah Wagner bedanken.

Am wichtigsten sind, neben Alex und Jochen, meine Chemiker-Freunde außerhalb des Arbeitskreises, die mir in den viereinhalb Jahren aus so manchem Tief herausgeholfen haben, mich an die Welt abseits der Chemie erinnerten und noch immer zu einem besseren Menschen machen. Nico, Hannah, Moody, Anna, Vanessa, Sara und Patrick: Vor mittlerweile zehn Jahren haben wir uns hier kennengelernt und ohne euch wäre diese Reise sicher anders verlaufen. Ebenso wichtig in dieser Zeit waren Alex, Jojo und Marius. Nicht nur aber besonders in den letzten zwei Jahren. Die vielen Wanderungen im Odenwald haben so machen Stress der Doktorarbeit verfliegen lassen.

Zu guter Letzt Danke ich meiner Familie, die mich nicht nur im Studium immer unterstützt und mir vieles ermöglicht hat. Danke für alles.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die
Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Chirale polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Affensattel-Topologie*“ 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 bisher nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung 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.

Heidelberg, 19.09.2022

Ort, Datum



Unterschrift