

## 11. Weiterführende Experimente

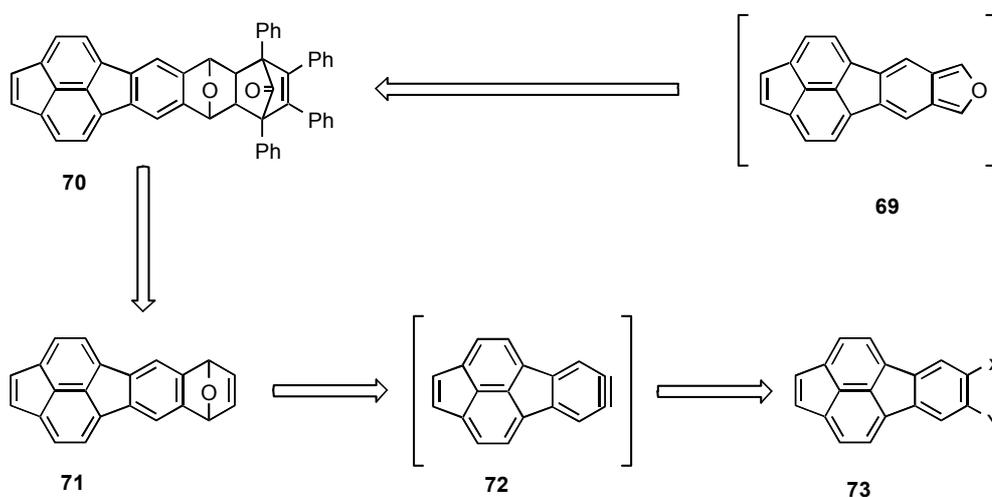
Im letzten Abschnitt sollen noch einige Synthesen aufgeführt werden, die nur teilweise zum gewünschten Erfolg und zum Teil zu nicht vollständig charakterisierten Verbindungen führten, aber für weiterführende Arbeiten zur Synthese von Circocenen und strukturverwandten oligomeren bzw. polymeren Fluoranthenen bedeutsam erscheinen.

### 11.1 In Richtung auf das [2,2,2]Circocen, C<sub>60</sub>-Gürtel

Die Synthese des Makrocyclus **57** zeigt, daß das Kohlenstoffgerüst der Äquatorregion eines Fullerenes gezielt aufgebaut und weitgehend aromatisiert werden kann.

Auch wenn die vollständige Aromatisierung von **57** aus den genannten Gründen bisher nicht gelang, so ist doch die Synthese makrocyclischer Vorstufen zwingende Voraussetzung für weitere Anstrengungen zur Darstellung vollständig ungesättigter, gürtelförmiger Aromaten. Da von einem rein intuitiven Standpunkt aus, aber auch durch die im vorigen Abschnitt angestellten theoretischen Betrachtungen, die Äquatorregion des C<sub>60</sub>, also das [2,2,2]Circocen, ein äußerst reizvolles Syntheseziel ist, stellt sich die Frage wie diese synthetisch zugänglich sein könnte.

Geht man von einer ähnlichen Strategie wie für die Synthese von **57** aus, bietet sich das Monomer **69** als Synthesebaustein an (Abb. 82).

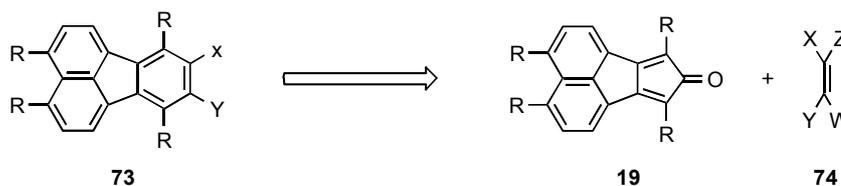


**Abb. 82:** Retrosynthetische Betrachtung der Synthese eines AB-Monomers zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts der Äquatorregion des C<sub>60</sub>

Dieses sollte über den Monomervorläufer **70**, das Epoxid **71** und das Arin **72** aus einem Arinvorläufer **73**, unter Anwendung der bekannten Reaktionsfolge, zugänglich sein. **69** ist eine steifes, planares AB-Monomer. Hieraus kann sich nach den Überlegungen aus Abschn. 3 die Cyclisierungseffizienz u. U. verringern, jedoch ist, durch die Notwendigkeit, die hochreaktive Isobenzofuranfunktion zu erhalten, die Realisierung eines nichtplanaren Monomers nicht ohne weiteres möglich.

Neben dieser eher strategischen Problematik und den zu erwartenden Ausbeuteverlusten, die mit den olefinischen Doppelbindungen von **71** zusammenhängen (vergl. Abschn. 6), ist das zentral Problem dieser Synthese der Zugang zu einem Arinvorläufer **73**.

Entsprechende 8,9-disubstituierte Fluoranthene waren bisher nicht bekannt. Dies ist dem Umstand zuzuschreiben, daß als Vorstufen für derart substituierte Fluoranthene (**73**) nur Acecycloane (**19**) zur Verfügung stehen, die durch Addition geeigneter Dienophile (**74**) in einen Arinvorläufer überführt werden müssen (Abb. 83).



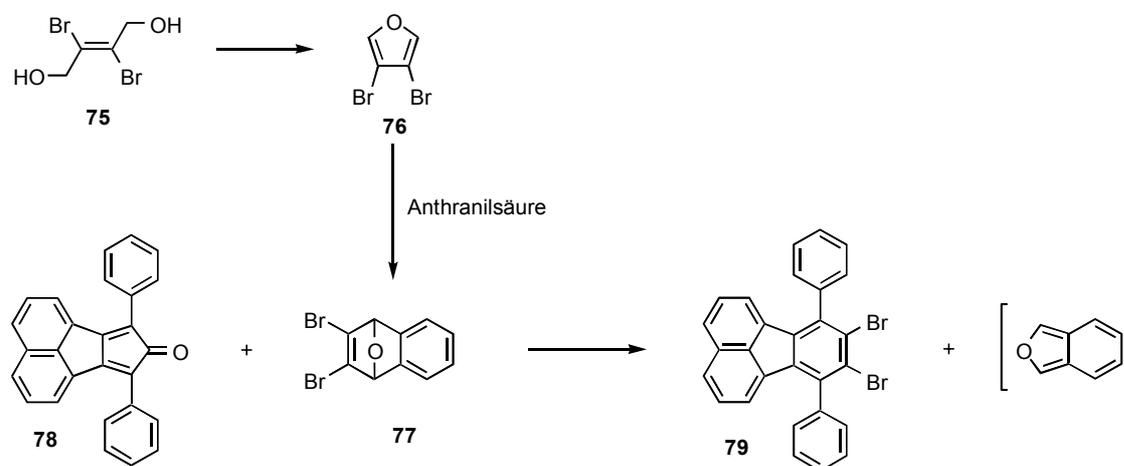
**Abb. 83:** Zugang zu einem 8,9-Fluoranthenarin-Vorläufer über die Addition geeigneter Dienophile an Acecycloane

Der naheliegendste Ansatz über die Addition von geeignet substituierten Acetylenen an Acecycloane direkt zum Arinvorläufer zu kommen, oder nach weiterer Umwandlung der eingeführten Funktionalitäten, erwies sich jedoch als erfolglos.<sup>13</sup>

Die Einführung von Bromsubstituenten über die Addition von Dibromacetylen kam auf Grund der Explosivität dieser Verbindung nicht in Betracht.

Die Überlegung, daß es sich bei der Reaktion zwischen einem Acecycloane und einem Dienophil mit anschließender Decarbonylierung unter Bildung eines Benzolrings prinzipiell um die selbe Reaktionsfolge handelt, wie die in dieser Arbeit mehrfach angewendete Reaktionsfolge zur Generierung eines Isobenzofurans, lieferte schließlich eine Lösung des Problems.

Als dienophile Komponente dient dabei das neue Dibromacetylenäquivalent **77** (Abb. 84). Dieses ist ausgehend von *trans*-2,3-Dibrom-1,4-dihydroxy-2-buten **75**, über die Addition von 3,4-Dibromfuran<sup>86</sup> **73** an das aus Anthranilsäure generierte Arin, mit 90 % Ausbeute zugänglich. Durch Addition von **75** an das Diphenylacecyclon **78**, Decarbonylierung und *retro*-DA-Reaktion unter Freisetzung von Isobenzofuran, können die Bromsubstituenten in 8,9-Position des Diphenylfluoranthenes **79** eingeführt werden. Anders als bei den bisherigen Synthesen ist das Isobenzofuran hier also das Nebenprodukt. Auf Grund der voluminösen Bromsubstituenten in **77** erbrachte die Reaktion unter den üblichen Bedingungen, in siedendem Ethanol, keinen Umsatz. Umsetzungen in siedendem Decalin lieferten schwankende Ausbeuten von 20-40 %. Die Ausbeuten konnten bis auf 60 % gesteigert werden, wenn in einer Schmelze von **77** gearbeitet wurde, dabei kam es jedoch bei einem größeren Ansatz (15 g **77**) zur explosionsartigen Zersetzung der Edukte. Auf Grund der hohen Temperaturen konnten carbonylverbrückte Primäraddukte (analog **33** und **52**) nicht isoliert werden. Die insgesamt moderaten Ausbeuten sind auf Nebenreaktionen des Acecyclons unter diesen Bedingungen zurückzuführen, die nicht weiter untersucht wurden.



**Abb. 84:** Synthese des 8,9-Dibromfluoranthens **79** über die Addition von Dibromepoxynaphthalin **77** an Diphenylacecyclon **78**.

Die Eignung von **79** als Arinvorläufer konnte durch die Synthese des Epoxybenzo[*k*]fluoranthenes **80** (Abb. 85) gezeigt werden. Dies konnte über die bekannte Sequenz schließlich zum Fluoranthenofluoranthen **83** umgesetzt werden. Dabei fielen die

Diastereomeren **82** in einem *endo-exo*-Verhältnis von rund 1:3 an, vermutlich eine Konsequenz des sterischen Anspruchs der Phenylgruppen. In Hinblick auf eine Makrocyclensynthese ist diese Verhältnis sehr ungünstig, da eine Makrocyclisierung nur über die *endo*-Konfiguration erfolgen kann und so selbst bei 100 %iger Cyclisierungseffizienz nur mit einer maximalen Ausbeute von 25 % gerechnet werden kann, die aber auf Grund der MSE geringer ausfallen sollte.

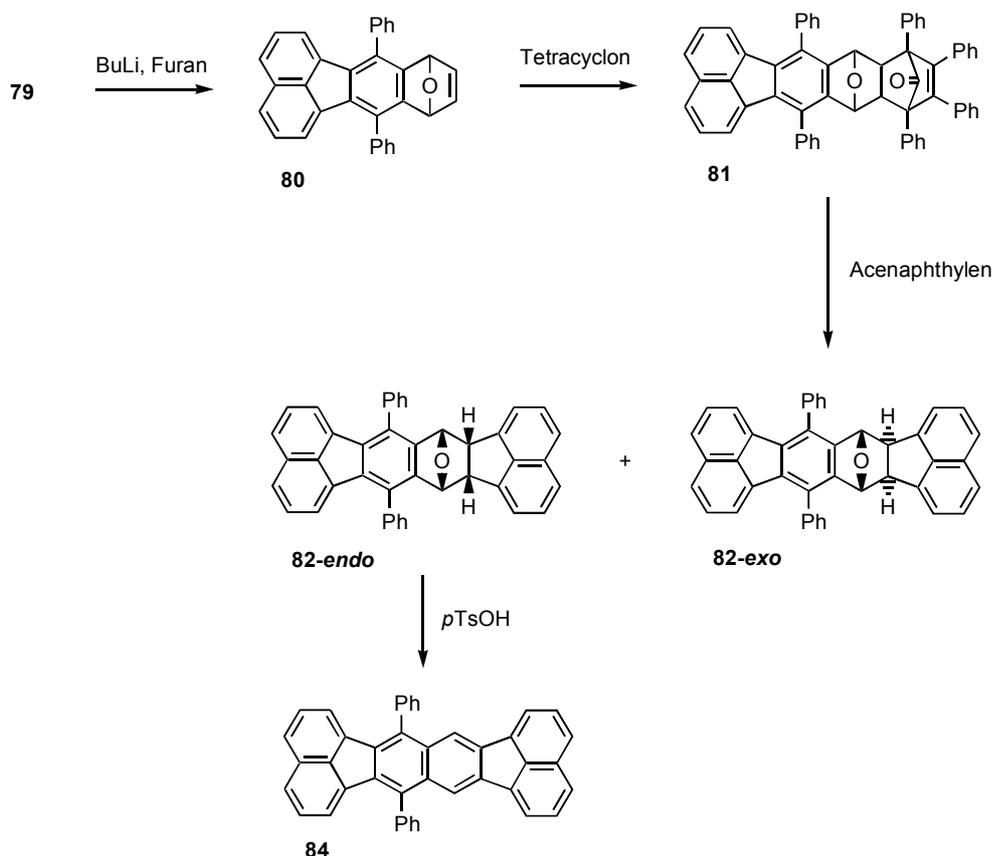


Abb. 85: Synthese des Fluoranthenoanthrens **84**

Mit der Synthese des [2,2:2,0]Fluoranthens **84** gelang es erstmals, nach den Arbeiten von Clar,<sup>30</sup> einen alternativen Zugang zu einem derartigen Aromaten zu entwickeln, dessen Grundkörper ein planarer Ausschnitt des C<sub>60</sub>-Fullerens ist. Kurz darauf konnte durch Schulte<sup>13,17</sup> ein weiterer Zugang zu einem 8,9-Didehydrofluoranthene-Vorläufer realisiert werden, die in der Synthese eines [2,2,2:2,0]Fluoranthens gipfelte.

Im Gegensatz zur Clar'schen Route zum [2,2:2,0]Fluoranthene, bei der der Schlüsselschritt in einer doppelten Knoevenagel-Reaktion besteht, erlauben diese Synthesen jetzt den Aufbau solcher Aromaten mit einer Chemie, die sich für die Darstellung von Polymeren und Makrocyclen bewährt hat.

Damit konnte eine wesentliche Voraussetzung zur Synthese von Polymeren und Makrocyclen mit dem Verknüpfungsmuster des C<sub>60</sub>-Fullerens geschaffen werden.

Dies schließt auch teilweise die Lücke zu den [2,1]Fluoranthenen und [2,3]Fluoranthenen, deren Synthese und Eigenschaften, im Gegensatz zu den [2,2]Fluoranthenen, gut untersucht<sup>13,76,87</sup> sind, und die, wie erwähnt, auch als Polymere (**1**, **2**) über DA-Reaktionen<sup>11</sup> und Elektropolymerisation<sup>88</sup> synthetisiert werden konnten.

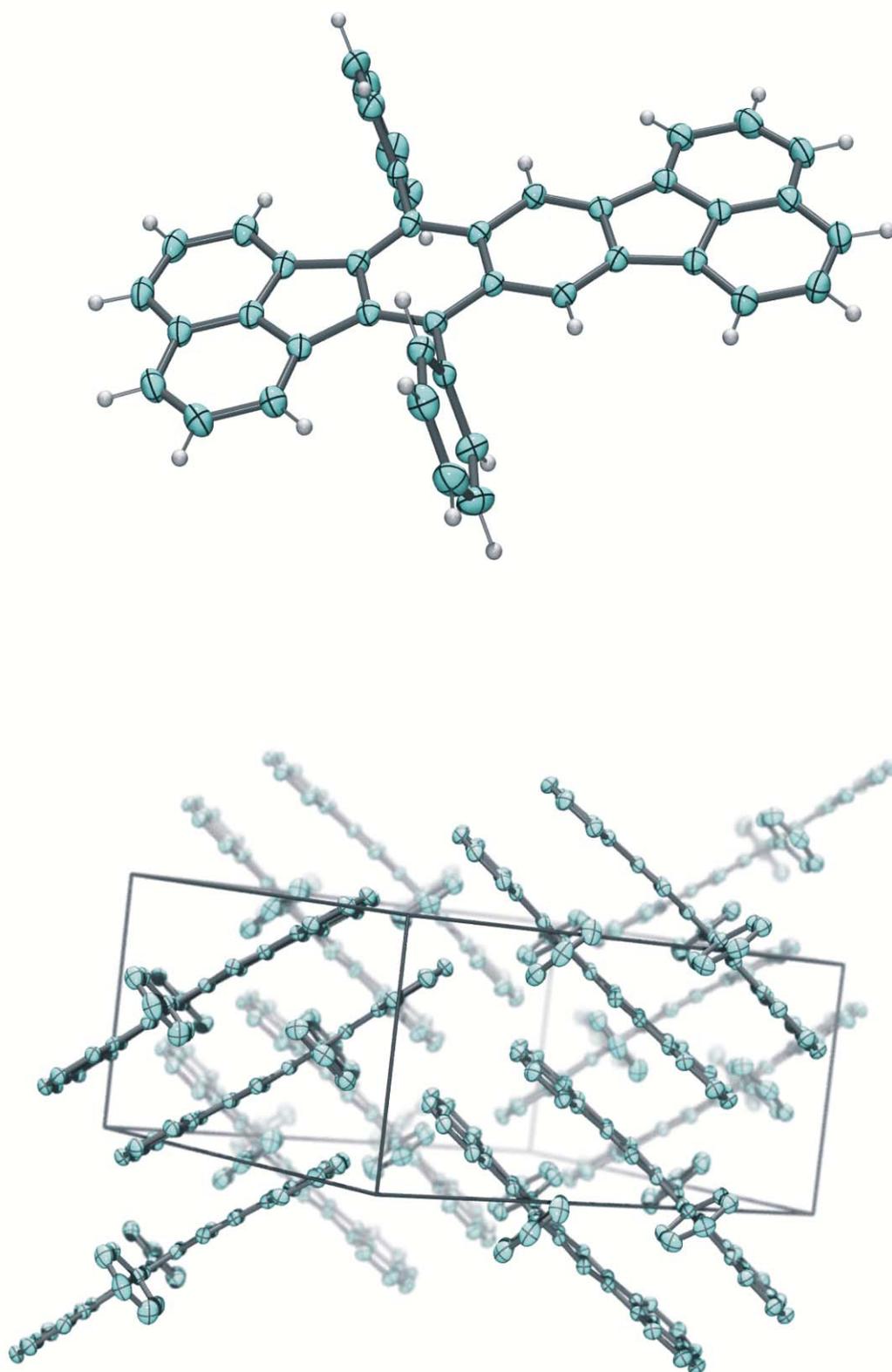
Ein weiterer Aspekt der vorgestellten Route ist die Möglichkeit in einfacher Weise Phenylsubstituenten am aromatischen Grundkörper einzuführen (über Phenylacecylone wie **78**). Solche Phenylsubstituenten an Fluoranthenen werden im Zusammenhang mit organischen Ferromagneten und Quanteneffektbausteinen diskutiert.<sup>89</sup> Dies ist dem Umstand zuzuschreiben, daß die Phenylsubstituenten nahezu senkrecht zum Grundkörper stehen und damit eine Entkopplung beider  $\pi$ -Systeme möglich ist.

Die Stellung der Phenylgruppen von **84** wird aus seiner Struktur im Kristall deutlich (Abb. 86). Sie nehmen Winkel von 80° bzw. 73° zum Grundkörper ein, was in etwa der Situation im kleineren homologen [2,1:2,0]Fluoranthen mit 77° entspricht.<sup>90</sup>

Die Elementarzelle von **84** zeigt die Moleküle paarweise im Fischgrätenmuster angeordnet, wie man es für mittelgroße PAHs erwartet.<sup>91</sup> Zudem ist eine leichte Abweichung von der Planarität des Grundkörpers zu erkennen. Eine solche Abweichung wurde vielfach auf Grund der Spannung der Fünfringe vermutet,<sup>90</sup> ist hier aber wohl eher auf den sterischen Anspruch der Phenylgruppen und Packungseffekte zurückzuführen.

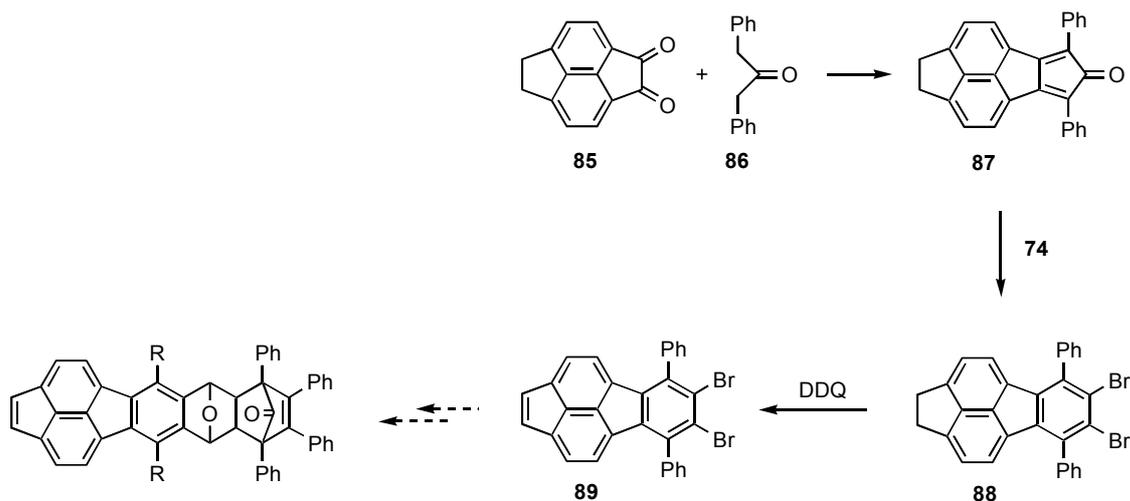
Nachdem mit der Synthese von **84**, über den Isobenzofuran-Vorläufer **81**, gezeigt werden konnte, wie sich der Dien-Teil eines AB-Monomers **69** (Abb. 81) aufbauen läßt, muß eine Möglichkeit zur Einführung des dieneophilen Teils gefunden werden. Hierzu bietet sich die Einführung des zusätzlichen Fünfrings von **69** über eine entsprechend substituiertes Acecylone an.

In den durchgeführten Experimenten wurden solche bekannten Acecylone **87**<sup>11</sup> in einfacher Weise durch doppelte Knoevenagel-Reaktion eines Ketons **86** (Abb. 87) mit dem Diketopyracen **85** erhalten. Auch gelang die Umsetzung von **87**, nach der vorgestellten Methode, zum Arinvorläufer **88** mit ähnlichen Ausbeuten wie für **79**. Die anschließende Einführung der Doppelbindung durch Dehydrierung mit DDQ erbrachte aber nur ein schwer trennbares 1:1 Gemisch von **89** und dem Edukt **88**, in einer Gesamtausbeute von 4 %. Die Geringen Ausbeuten und das Vorliegen eines Gemisches mit **88** erlaubten im Hinblick auf eine Polymer- oder Makrocyclensynthese keine weitere Umsetzung.



**Abb. 86:** Struktur von **84** im Kristall (oben: asymmetrische Einheit; unten: Elementarzelle)

Hier zeigen sich immer wieder beobachtete Schwierigkeiten der Dehydrierung mit DDQ bei der Einführung solcher Doppelbindungen.\* Zwar liegen die Ausbeuten im Einzelfall sehr hoch (z.B. **52**), jedoch fallen diese drastisch, wenn entweder wie im Falle des Dihydropyracylens weitere Dehydrierungsschritte möglich sind oder eine zusätzliche Konjugation der *peri*-annelierten Naphthalineinheit vorliegen.



**Abb. 87:** Synthese in Richtung auf einen „C<sub>60</sub>“-AB -Monomer-Vorläufer

Über die Ursachen dieser Schwierigkeiten läßt sich nur spekulieren, jedoch sind sie wahrscheinlich in der Natur des  $\pi$ -Systems von Cyclopentafluoranthenen (Grundkörper von **89**) zu suchen. So läßt sich aus dem Dehydrierungsexperiment an **88** schließen, daß das Produkt **89** unter den Reaktionsbedingungen ähnlich schnell abgebaut wie gebildet wird. Indirekte Hinweise ergeben sich auch aus der Literatur, wonach ein Cyclopentafluoranthen bisher nur aus Produktgemischen pyrolytischer Experimente isoliert werden konnte<sup>92</sup> – insofern konnte mit **89**, das nur über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte, die eine solche Verbindung erstmals naßchemisch erhalten werden.

Geeignete, alternative Dehydrierungsmethoden sind gegenwärtig nicht verfügbar. So kommt die für die Synthese des Dihydropyracylens **32** eingesetzte Deprotonierungs-Oxidations-Sequenz auf Grund der Bromsubstituenten in **88** nicht in Betracht und kann

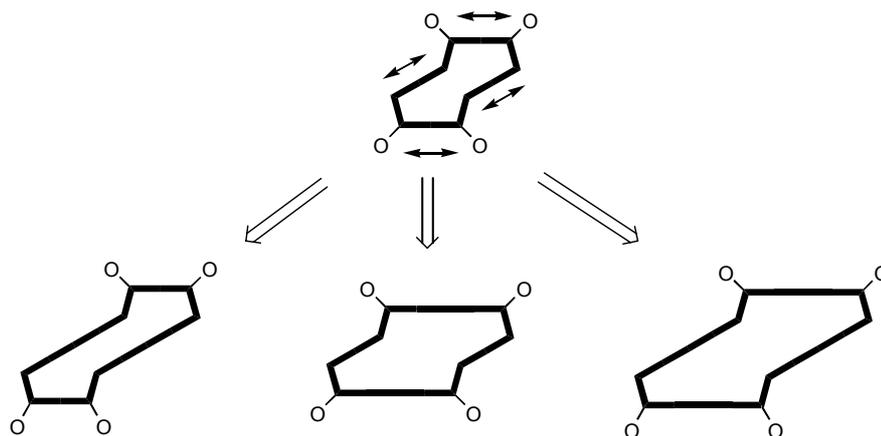
\* Aus Experimenten, die in diese Arbeit nicht aufgenommen wurden, da keine systematischen Untersuchungen zu dieser Problematik durchgeführt wurden.

auch auf die Methode von Schulte nicht angewendet werden, da diese eine Fluoranthranthranilsäure als Arinvorläufer einsetzt. Die dritte der gegenwärtig verfügbaren Methoden zur Einführung solcher Doppelbindungen verläuft über eine zweifache Wohl-Ziegler-Bromierung der Ace-Brücke mit anschließender Didehalogenierung.<sup>95</sup> Sie erfordert also einen zusätzlichen Syntheseschritt, zudem verläuft die zweifache Bromierung nur mit mäßigen Ausbeuten. Zwar sollte diese Methode auf ein phenylsubstituiertes **88** anwendbar sein, die ungünstige *endo*-Selektivität der Addition von **81** an Acenaphthylen spricht aber gegen die Verwendung von Phenylsubstituenten für die Synthese eines „cyclisierbaren“ AB-Monomers. Hierfür scheinen Alkylseitenketten erfolgversprechender, jedoch schließen diese die Anwendung der Wohl-Ziegler-Bromierung aus, da mit der Halogenierung der Seitenketten zu rechnen ist. Für die Synthese eines Polymers sind die löslichkeitsfördernden Eigenschaften der Phenylgruppen zu gering<sup>93</sup> und können auch erst durch Einführung zusätzlicher Alkylketten erhöht werden.<sup>12,13</sup> Damit läßt sich aber auch für die Synthese eines „polymerisierbaren“ Monomers die Wohl-Ziegler-Bromierung nicht mehr einsetzen.

Somit müssen für die Synthese eines „cyclisierbaren“ bzw. „polymerisierbaren“ AB-Monomer-Vorläufers entweder größere Quantitäten der Arinvorläufer wie **88** zugänglich gemacht werden, um auch mit den geringen Ausbeuten der Dehydrierungsreaktion mit DDQ zum Syntheseerfolg gelangen zu können oder es müssen weitere, effektivere und auf die Erfordernisse angepaßte Dehydrierungsmethoden gefunden werden. Beides konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr realisiert werden.

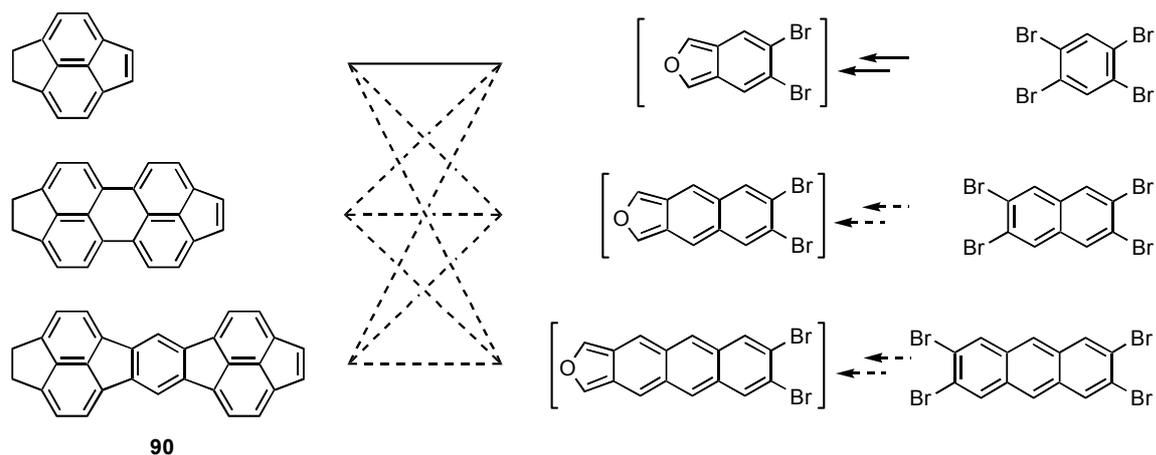
### 11.3 Zugang zu größeren Circocenen ?

Makrocyclus **57** ist der kleinste der über die in den Abschnitten 3-6 entwickelte Strategie zum Aufbau fluoranthentypischer, gürtelförmiger Makrocyclen, über nichtplanare, steife Monomere, zugänglich ist. Diese Strategie könnte sich aber auch auf die Synthese größerer Circocenderivate übertragen lassen. Aus Abbildung 88 geht hervor, daß dies durch Parallelverschiebung entlang der Acenntereinheiten möglich sein sollte. Damit bleibt die Grundstruktur erhalten, womit auch für größere Cyclen mit einer kleinen MSE zu rechnen ist, die zudem über größere Strukturelemente verteilt wird. Somit bleibt eine wichtige Bedingung für den Cyclisierungserfolg erhalten.



**Abb. 88:** Schematische Darstellung zur Vergrößerung der Grundstruktur von **57** durch Verlängerung der Acenuntereinheiten.

In konkreten chemischen Strukturen bedeutet dies eine Ausdehnung der *ortho*- bzw. *peri*-annelierten Areneinheiten, wie in Abbildung 89 dargestellt. Aus den aufgeführten Grundkörpern bzw. Vorstufen, lassen sich neun verschiedenen Kombinationen ableiten, die zu den entsprechenden Circocenderivaten führen würden. Andere Grundkörper mit weiteren Kombinationen lassen sich denken.



**Abb. 89:** Mögliche Übertragung der Synthesestrategie zum Cyclus **57** auf größere Circocene.  
Durchgezogene Linie: realisiert

Die Tetrabromide sind in hexylsubstituierter Form alle synthetisch zugänglich<sup>14c,94</sup> und sollten sich, ähnlich wie im Falle des Dihexyltetrabrombenzols **34**, in die entsprechenden Isobenzofurane überführen lassen. Die dienophilen Komponenten sind, wie im Falle des Dihydropyrycyllens **32**, prinzipiell ebenfalls zugänglich,<sup>43</sup> jedoch bereitet die selektive Einführung nur einer Doppelbindung Probleme.

Der Versuch, das Dienophil **91** (Abb. 90) über die Addition von **32** an **87** und anschließender Dehydrierung mit DDQ darzustellen, erwies sich auf Grund des von Nebenprodukten begleiteten schwer trennbaren Gemischs aus Edukt **92**, mono- und didehydratisierten Produkten **91** bzw. **93** als wenig effizient und wurde nicht weiter verfolgt.

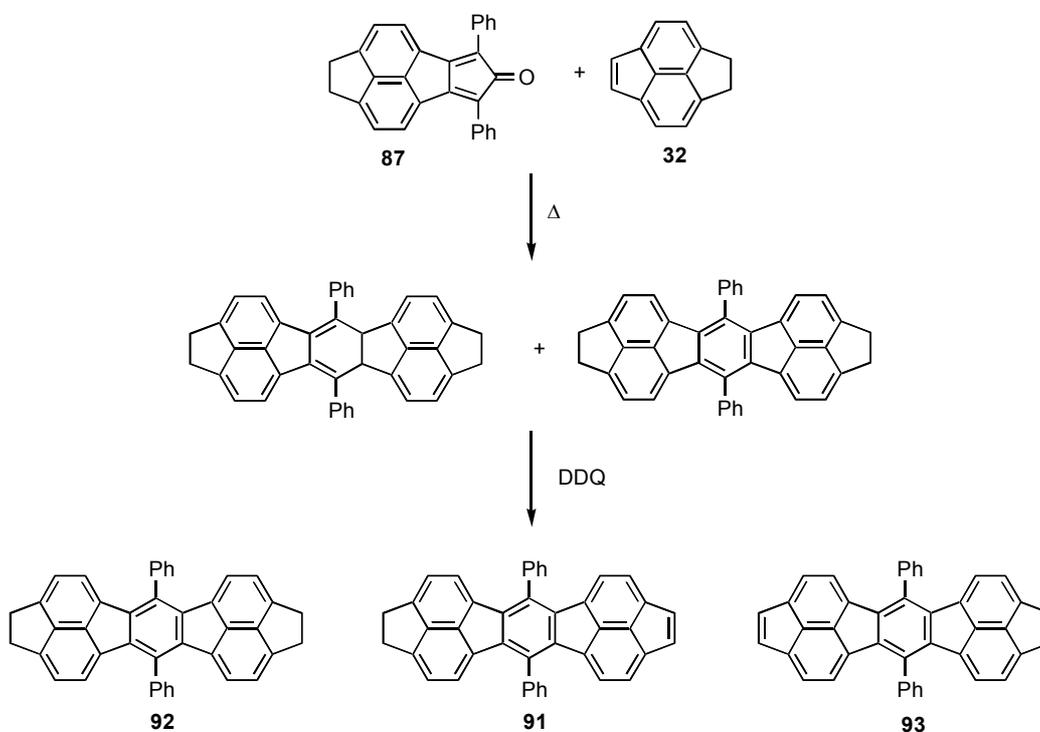
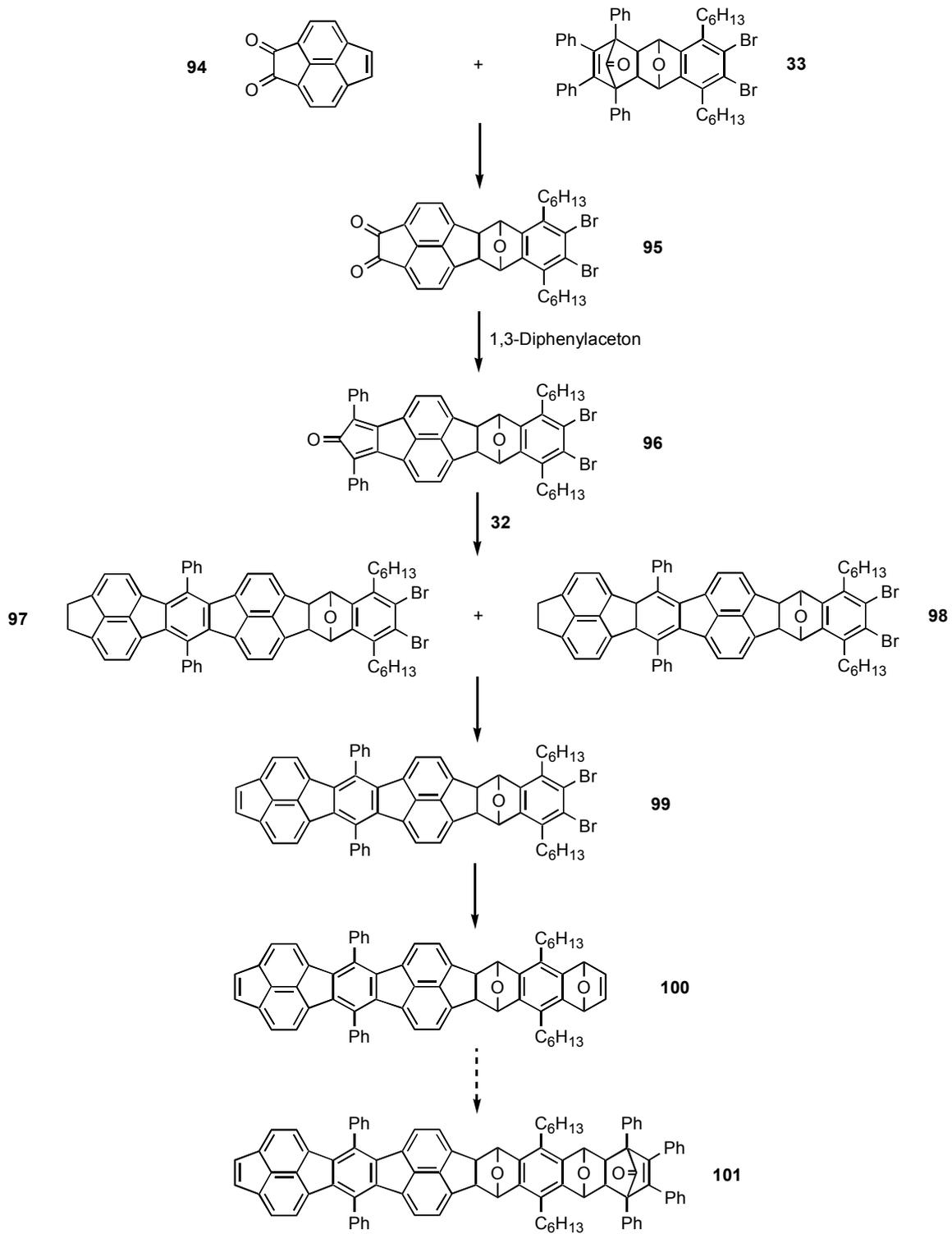


Abb. 90: Syntheseversuch zum Dienophil **91**

Um dennoch das Strukturelement eines [2,1:2,0]Fluoranthens in einen Monomervorläufer zu integrieren, wurde versucht, diese direkt am Monomervorläufer aufzubauen (Abb. 91). Die Route ist letztlich eine Kombination der Synthese eines Acecyclons wie **87** und der Monomervorläufer **54**. Im ersten Schritt erfolgt die Addition des aus **33** gebildeten



**Abb. 91:** Reaktionsfolge zur Synthese des ausgedehnten, steifen, nichtplanaren AB-Monomer-Vorläufers **101**

Isobenzofurans statt an **32** an das Pyracylenchinon **94**,<sup>95</sup> das in drei Stufen aus Acenaphthen zugänglich ist. Das *endo-exo*-Verhältnis wurde NMR-spektroskopisch zu 2.5:1 ermittelt.

Die folgenden Umsetzungen wurden nur mit **95-endo** durchgeführt, da, auch in Anbetracht der relativ geringen Mengen (1.2 g), zunächst die Frage nach der prinzipiellen Möglichkeit der Synthese des Monomervorläufers **101** im Vordergrund stand. Aus diesem Grund wurden im Folgeschritt auch hier wieder Phenylseitenketten durch doppelte Knoevenagel-Reaktion zwischen **95** und 1,3-Diphenylaceton eingeführt. Diese können sich durch ihren sterischen Anspruch zwar negativ auf eine etwaige Cyclisierung von **101** auswirken, jedoch verläuft die Knoevenagel-Reaktion im allgemeinen wesentlich glatter und führt zu höheren Ausbeuten als mit sterisch weniger anspruchsvollen Alkylketonen.<sup>96</sup>

Mit der Addition des Dihydropyracylens **32** an das Cyclopentadienon **96** wird der Aufbau der [2,1:2,0]Fluorantheneinheit abgeschlossen, wobei **97** als Gemisch mit **98** im Verhältnis 1:1.5 anfällt. Die anschließende Reaktionsfolge entspricht dann der zur Synthese von **54**. Die Dehydrierung mit DDQ verläuft weniger glatt als bei **51**, jedoch kann **99** in 42 %iger Ausbeute isoliert werden. Auch hier war die anschließende Furanaddition wieder der eigentliche limitierende Schritt. Zwar konnten **100-endo-syn** und **100-endo-anti** isoliert und getrennt werden, jedoch nur in Ausbeuten von 32 mg (17 %) bzw. 27 mg (14 %) in einer Reinheit von ca. 90 %.

Auf Grund der geringen Mengen, der relativ starken Verunreinigung und der damit verbundenen schwierigen Einstellung der Stöchiometrie, sowie der Möglichkeit der Bildung von Bisaddukten bzw. isomeren Monoadduten, konnte aus der abschließenden sehr unsauberen Umsetzung von **100** mit Tetracyclon der angestrebte Monomer-Vorläufer **101** leider nicht nachgewiesen werden, so daß entsprechende Cyclisierungsexperimente nicht durchgeführt werden konnten.

Dennoch zeigt diese Synthese, daß auch komplexere Monomer-Vorläufer über die vorgestellte Reaktionsfolge zugänglich sein sollten und damit der Weg zu größeren Circocenen gangbar erscheint. Im einfachsten Fall kann die Synthese zu **101** durch Einsatz größerer Mengen der Ausgangsverbindung **95** zum Erfolg geführt werden.