

12. Zusammenfassung

Ausgehend von strukturellen Überlegungen konnte eine neue Strategie zur Synthese doppelsträngiger, gürtelförmiger Makrocyclen über Diels-Alder-Reaktionen entwickelt werden. Solche Makrocyclen sind Vorstufen zu vollständig ungesättigten, polycyclisch annelierten, gürtelförmigen Aromaten, einer bisher nicht zugänglichen Substanzklasse, deren prominenteste Vertreter die Cyclacene sind.

Die entwickelte Strategie basiert wesentlich auf dem bisher wenig diskutierten Einfluß der Spannungsenergie des Zielmoleküls, genauer der makrocyclischen Spannungsenergie die beim Übergang von einer offenkettigen Vorstufe zum Makrocyclus aufgebracht werden muß. Nach ihr sollte die maximale Cyclisierungseffizienz bei minimaler makrocyclischer Spannungsenergie des Zielmoleküls erreicht werden.

Zur Umsetzung dieser Strategie war die erstmalige Verwendung des 1,2-Dihydropyrylens (**32**) in einer mehrstufigen Synthese notwendig. Hierzu konnte dessen Synthese entscheidend verkürzt und optimiert werden, so daß das Dihydropyrylen, das einen charakteristischen Ausschnitt der Struktur der Fullerene darstellt, jetzt im 10 g Maßstab zugänglich ist. Damit sollte es in zukünftigen Arbeiten möglich sein, dessen bisher weitgehend unbekannte Chemie zu untersuchen und weitere vielstufige Synthesen auf diesem Molekül aufzubauen.

Mit dem Dihydropyrylen als Ausgangsverbindung konnten vier diastereomere AB-Monomere (**54**) dargestellt werden, durch deren cyclische Dimerisierung erstmals das Kohlenstoffgerüst der Äquatorregion eines Fulleren (C_{84}) gezielt aufgebaut werden konnte (**57**). Die Cyclisierungsausbeuten lagen dabei nahe der Grenze, die durch die *endo-exo*-Selektivität der verwendeten Diels-Alder-Reaktion vorgegeben wird. Die Cyclisierungseffizienz ist also sehr hoch. Letzere Aussagen ließen sich aus einer erstmals durchgeführten systematischen Untersuchung zur Konzentrationsabhängigkeit der Makrocyclisierung doppelsträngiger Monomere ableiten. Die Ergebnisse zeigten, daß bei geeigneter Konfiguration der Monomere die Makrocyclisierung weitgehend unabhängig von der Konzentration wird. Dies gilt selbst für Cyclisierungsreaktionen bei maximaler Konzentration - also in Substanz - die für eines der Monomere die selben Makrocyclenausbeuten (rund 40 %) erbrachten, wie Reaktionen in Lösung. Diese „Substanzcyclisierungen“, die im Hochvakuum durchgeführt wurden, sind nach Kenntnisstand die einzigen Beispiele für Makrocyclisierungen unter solchen Bedingungen,

die sowohl für Makrocyclisierungen als auch Diels-Alder-Reaktionen untypisch sind. Die beobachtete ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit der Makrocyclisierung eines der drei diastereomeren Monomere konnte mit Hilfe der Struktur dieses Monomers im Kristall auf strukturelle Besonderheiten des Monomers zurückgeführt werden. Diese wirken sich zwar auf die Bildung einer offenkettigen, cyclisierbaren Vorstufe aus, aber nicht auf die Cyclisierungseffizienz dieser Vorstufe.

Die Forderung nach einer möglichst kleinen makrocyclischen Spannungsenergie konnte experimentell weiter durch den Vergleich der Strukturparameter aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen des Makrocyclus (**57**), eines der diastereomeren Monomere (**54**) und zweier diastereomerer Modellverbindungen (**58**) bestätigt werden. Zur Quantifizierung der makrocyclischen Spannungsenergie des Makrocyclus (**57**) wurden Berechnungen auf semiempirischen AM1 Niveau durchgeführt. Das Ergebnis ließ sich gut mit den experimentellen Beobachtungen korrelieren.

Versuche zur Aromatisierung des Makrocyclus (**57**) über säurekatalysierte Dehydratisierungsreaktionen führten zu einem partiell aromatisierten Makrocyclus (**59**) - als einzigem charakterisierbaren Reaktionsprodukt. Dessen Struktur konnte über eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden.

Die experimentellen Beobachtungen und weitere semiempirische Berechnungen zur makrocyclischen Spannungsenergie dieses Makrocyclus (**59**), sowie eines daraus abgeleiteten vollständig aromatisierten gürtelförmigen Makrocyclus und entsprechender Zwischenstufen, legten den notwendigen Aufbau der makrocyclischen Spannungsenergie als wesentliche Ursache für die nicht vollständige Aromatisierung von **57** nahe. Auch hier ließen sich die berechneten Werte widerspruchlos mit den experimentellen Ergebnissen korrelieren.

Durch die Berechnung (AM1) thermodynamischer und elektronischer Eigenschaften einer homologen Reihe von cyclischen Fluoranthenen, konnte eine potentiell hohe Reaktivität als Hauptursache für das Scheitern der vollständigen Aromatisierung von **57** als weniger ausschlaggebend eingestuft werden.

Diese Schlußfolgerung wurde aus dem Vergleich zu den entsprechenden Daten der linearen Acene und der Cyclacene abgeleitet. Die Eigenschaften der Cyclacene beruhen dabei auf Neuberechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, da die Literaturdaten z. T. widersprüchlich und in Einzelfällen falsch sind.

Die Berechnungen erlaubten weiter die Interpretation des ungewöhnlichen Verlaufs der HOMO-LUMO-Lücken innerhalb der homologen Reihe. Über einen ähnliche Verlauf

wurde schon in der Literatur in theoretischen und experimentellen Arbeiten an polymeren Fluoranthenen berichtet, dort jedoch nicht interpretiert.

Im Zuge der Berechnungen konnte ein einfaches aber eindeutiges Nomenklatorsystem abgeleitet werden, das sich auf eine Vielzahl strukturell z. T. sehr unterschiedlicher gürtelförmiger, polycyclisch annellierter Kohlenwasserstoffe anwenden läßt aber auch auf offenkettiger Oligomere und Polymere. Das Nomenklatorsystem ist, mit wenigen Konventionen, eindeutig und läßt sich deutlich einfacher als die offizielle IUPAC-Nomenklatur anwenden. Damit kann es auch als nützliches Hilfsmittel zur Diskussion weiterer experimenteller und theoretischer Arbeiten dienen.

Schließlich konnte eine erste wesentliche Voraussetzung zur Synthese der Äquatorregion des Fulleren C_{60} bzw. eines offenkettigen Polymers analoger Struktur, in Form der Synthese eines 8,9-Didehydrofluoranthen-Vorläufers, gelegt werden. Dessen diesbezügliche Eignung konnte durch die Synthese eines Fluoranthenofluoranth ([2,2:2,0]Fluoranthen) gezeigt werden. Damit konnte erstmals nach den Arbeiten von E. Clar ein alternativer Zugang zu solchen Fluoranthenen entwickelt werden. Die Struktur des Fluoranthenofluoranthes wurde über eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Zusammengenommen zeigen die experimentellen und theoretischen Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ein bisher nicht diskutiertes Dilemma auf, das auch für andere Syntheseveruche zu gürtelförmigen Aromaten von Bedeutung sein sollte. Einerseits wird eine effektive Cyclisierung doppelsträngiger Monomere über Diels-Alder-Reaktionen durch eine möglichst geringe makrocyclische Spannungsenergie des Cyclisierungsprodukts begünstigt bzw. im Extremfall überhaupt erst ermöglicht, andererseits kann der dann zur vollständigen Aromatisierung notwendige Spannungsaufbau die vollständige Aromatisierung verhindern.

Damit sollte der Aspekt des Aufbaus der makrocyclischen Spannungsenergie für zukünftige Syntheseveruche zu gürtelförmigen Aromaten mit berücksichtigt werden – neben der potentiell hohen Reaktivität gürtelförmiger Aromaten, die bisher wesentlich für das Scheitern einer vollständigen Aromatisierung verantwortlich gemacht wurde.

Die Auflösung des angesprochenen Dilemmas muß zukünftigen Arbeiten vorbehalten bleiben. Damit ist die Hoffnung verbunden, daß die hier vorgestellten experimentellen und theoretischen Grundlagen dazu beitragen, weitere Anstrengungen zur Synthese und den Eigenschaften dieser faszinierenden Moleküle zu unternehmen und in naher Zukunft zum Erfolg zu führen.

Summary

Starting from structural considerations, a new strategy for the synthesis of double stranded, belt shaped macrocycles by Diels-Alder-reaction was developed. The strategy focuses on a low macrocyclic strain energy. This led to the first directed synthesis of the carbon frame of a fullerene's equator region (C_{84}). This afforded the synthesis of four diastereomeric non planar Diels-Alder-AB-type-monomers. Each of this monomers underwent cyclic dimerization to give the same partly saturated macrocycle (**57**). Investigations on the concentration dependency of the macrocyclization of this double stranded building blocks were performed for the first time. This showed that macrocyclization becomes independent of the concentration if the monomer has the appropriate configuration, which holds true even in bulk.

The structure of the macrocycle **57** was confirmed by single crystal X-ray crystallographic analysis. The structural features showed only minor deviations from the structures in the crystal of two corresponding model compounds and one of the monomers, supporting the demand for minor strain of the macrocycle. This was quantified by semiempirical AM1 calculations. Attempts to aromatize **57** yielded a partly aromatized macrocycle **59**. The structure was confirmed by X-ray crystallographic analysis. Further AM1 calculations on this macrocycles along with that on $[n]$ acenes and $[n]$ cyclacenes gave evidence that the strain energy, which has to be build up during aromatization by acid catalyzed dehydration reactions, is responsible to the major part for the lack of complete aromatization of **57**. The usually suggested high reactivity of a completely aromatic, belt shaped hydrocarbons was found to be less responsible.

Further, first insight was gained into the electronic features of belt shaped aromatic hydrocarbons of the fluoranthene type by this calculations and the unusual development of their band gaps could be interpreted.

Along with the calculations, a nomenclature system for a variety of PAHs was suggested which is easy to use but nevertheless unambiguous. The name *Circocene* was suggested for belt shaped aromatic hydrocarbons which can be named by this nomenclature system.

To achieve the synthesis of **54**, 1,2-dihdropyracylene – a characteristic substructure of the fullerenes - was applied for the first time in a multistep synthesis. Its synthesis could be shortened and improved decisively which makes it now available on the 10 g scale.

Finally, a new route to fluoranthenofluoranthens was developed. This is the first step towards the fulleren's C_{60} belt region and structurally related open chain polymers.