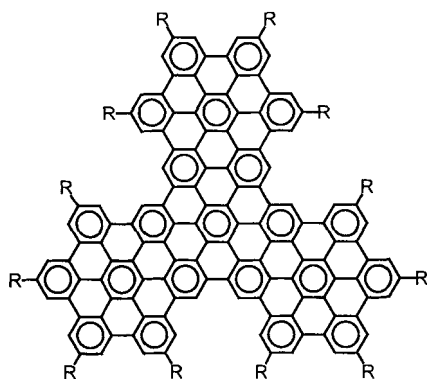
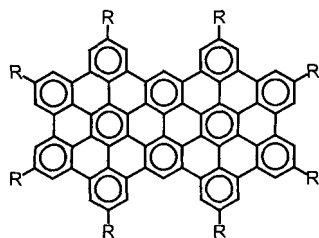
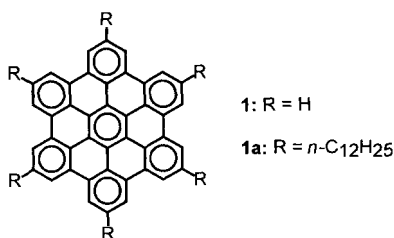


Von Hexa-*peri*-hexabenzocoronen zu „Superacenen“**

Vivekanantan S. Iyer, Mike Wehmeier,
J. Diedrich Brand, Menno A. Keegstra und
Klaus Müllen*

Vor kurzem haben wir lösliche Derivate des Hexa-*peri*-hexabenzocoronens **1** durch Cyclodehydrierung hergestellt.^[1] Verbindungen wie **1** sind Bausteine für supramolekulare Strukturen. So bildet **1a** stabile discotische Mesophasen mit hexagonaler Überstruktur^[2] sowie monomolekulare Adsorbatschichten auf passenden Substraten.^[1]



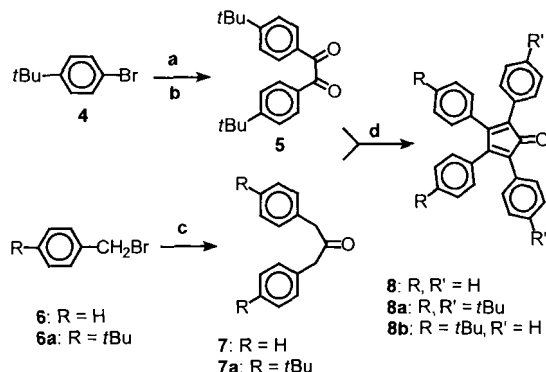
Wie verändern sich nun die zwei- und dreidimensionalen Überstrukturen bei weiterer Vergrößerung der scheibchenartigen Moleküle sowie bei Veränderung ihrer Form? Letztere ist besonders im Hinblick auf dicht gepackte Adsorbatschichten

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. V. S. Iyer, Dipl.-Chem. M. Wehmeier, Dipl.-Chem. J. D. Brand, Dr. M. A. Keegstra
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Telefax: Int. +61 31/3793 50
E-mail: muellen@mpip-mainz-mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert. V.S.I. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Stipendium.

wichtig.^[3] Wir stellen nun ein generelles Syntheseverfahren vor, das die Herstellung extrem großer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAHs), abgeleitet von **1**, ermöglicht. Wenn man **1** wegen der hexagonalen Struktur rein formal als „Superbenzol“ bezeichnet, könnte die „Kondensation“ von **1** zu Homologen wie „Supernaphthalin“ **2**, „Supertriphenylen“ **3** oder dem „Phenalenylgerüst“ **17** führen.^[4]

Unsere Synthesen der PAHs beruhen auf den folgenden beiden Schritten: 1) Aufbau einer löslichen Polyphenylenvorstufe wohldefinierter Struktur mit der gleichen Anordnung der Phenylringe wie das Zielmolekül; 2) Planarisierung dieser Vorstufe zum PAH durch Cyclodehydrierung. Während die Cyclotrimerisierung substituierter Diphenylacetylene lediglich die Synthese von PAH-Vorstufen mit hexagonaler Symmetrie ermöglicht,^[6] ist die Diels-Alder-Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienonen mit Diarylacetylenen eine etablierte Methode zum Aufbau von Polyarylverbindungen.^[7] Hierbei addiert man formal in jedem Diels-Alder-Schritt fünf Phenylringe an ein Monoarylacetylen. Das Aufbauprinzip erfordert somit die Auswahl eines geeigneten Alkins, und es ist offensichtlich, daß die bekannte Verbindung **10**^[10] eine derartige Vorstufe für das „Supernaphthalin“ **2** darstellt. Die Alkylsubstitution ist essentiell für die Synthese löslicher PAHs. Die Synthese von 1,2-Diketonen nach Mueller-Westerhoff et al.^[8] und unsere verbesserte Synthese von 1,3-Diarylacetonderivaten^[9] ermöglichen die Herstellung alkylsubstituierter Tetraphenylcyclopentadienone (Schema 1, Tabelle 1).



Schema 1. a) *n*BuLi/THF/−78 °C; b) 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion, 60% (zwei Stufen); c) 0.5 Äquiv. [Fe(CO)₅]/NaOH/CH₂Cl₂/H₂O/ 5 Mol-% Dodecyltrimethylammoniumbromid, 65%; d) KOH/Ethanol/Siedehitze/ 3 h, 90–95%.

Die Diels-Alder-Reaktionen von Alkin **9** mit zwei Äquivalenten **8** und **8a** führten nahezu quantitativ zu den entsprechenden Polyphenylenverbindungen **10** bzw. **10a**. Analog wurden die Verbindungen **12** und **12a** aus den Triin **11** und drei Äquivalenten **8** bzw. **8b** erhalten (Schema 2, Tabelle 1).

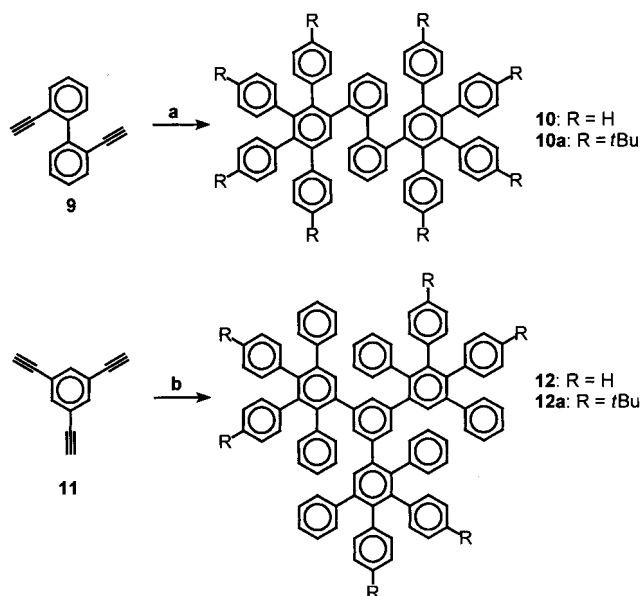
Das Triin **15** wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem Bromacetophenon **13** über eine Trimerisierung mit Tetrachlorsilan in Ethanol,^[11] gefolgt von einer palladiumkatalysierten Kupplung des resultierenden Tribromids **14** mit Phenylacetylen, hergestellt. Die Diels-Alder-Reaktionen dieses Triins mit drei Äquivalenten **8** und **8a** führten in über 90% Ausbeute zu den Vorstufen **16** bzw. **16a** (Schema 3, Tabelle 1).

Wie bei der Cyclodehydrierung von Hexaarylbenzolderivaten zu **1**^[1, 12] führte die Cyclodehydrierung der Vorstufen **12** und **16** mit Kupfer(II)-triflat und Aluminium(III)-chlorid glatt zu den gewünschten planaren PAHs **17** bzw. **3** (Schema 4). Diese Verbindungen wurden anhand ihrer Molekülpeaks (**17**, *M*⁺ = 1183 g mol^{−1}; **3**, *M*⁺ = 1633 g mol^{−1}) mit Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrometrie (LD-TOF-MS) identifiziert. Die

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten [a] der Verbindungen **2**, **2a**, **3**, **3a**, **10a**, **12**, **12a**, **16**, **16a**, **17**, **17a** und **20** [15].

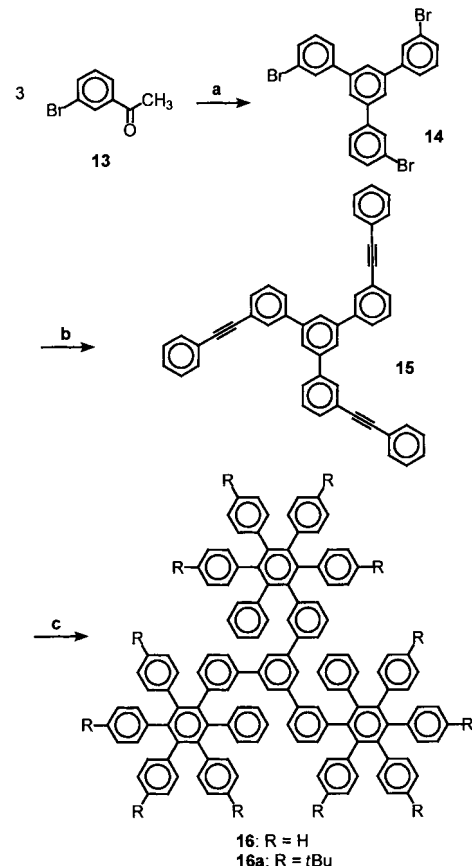
2 : MS (LD-TOF): m/z (%) = 891 (100) [M^+] (ber. für $C_{72}H_{26}$ = 891).
2a : MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 1340 (100) [M^+] (ber. für $C_{104}H_{90}$ = 1339.86); UV/Vis (1,1,2,2-Tetrachlorethan): λ_{\max} = 362, 415, 478, 505 nm.
3 : MS (LD-TOF): m/z (%) = 1633.6 (100) [M^+] (ber. für $C_{132}H_{48}$ = 1633.48).
3a : MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 2303.4 (100) [M^+] (ber. für $C_{180}H_{138}$ = 2301.08); UV/Vis (1,1,2,2-Tetrachlorethan): λ_{\max} = 363, 397, 424, 487, 522 nm.
10a : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 1364.1 (100) [M^+] (ber. für $C_{104}H_{114}$ = 1364.05); ^{13}C -NMR (125 MHz, $[\text{D}_2]$ 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 140 °C): δ = 31.22, 31.27, 31.29, 31.33, 33.91, 33.95, 34.06, 34.16, 118.96, 125.05, 125.27, 130.67, 132.50, 133.29, 133.78, 133.91, 136.93, 137.29, 137.99, 138.14, 138.42, 138.95, 139.57, 140.63, 141.68, 142.66, 147.25, 147.48, 147.76, 147.88, 148.26, 148.30, 157.13.
12 : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 1219.6 (100) (ber. für $C_{96}H_{66}$ = 1219.58); ^{13}C -NMR (125 MHz, $[\text{D}_2]$ 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 140 °C): δ = 125.2, 125.5, 125.7, 126.2, 126.5, 126.8, 127.0, 127.4, 130.2, 130.4, 131.2, 121.8, 132.0, 139.4, 140.5, 140.7, 140.8, 141.7, 142.3.
12a : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 1556.4 (100) [M^+] (ber. für $C_{120}H_{114}$ = 1556.23); ^{13}C -NMR (125 MHz, $[\text{D}_2]$ 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 140 °C): δ = 31.02, 31.38, 31.76, 34.12, 123.24, 123.54, 123.74, 126.99, 127.41, 127.53, 130.60, 131.20, 131.56, 131.76, 132.23, 137.64, 137.91, 139.26, 139.74, 140.49, 140.63, 140.73, 140.91, 142.19, 148.13, 148.44.
16 : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 1676.2 (100) [M^+] (ber. für $C_{132}H_{90}$ = 1676.17); ^{13}C -NMR (125 MHz, $[\text{D}_2]$ 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 140 °C): δ = 123.4, 124.37, 124.44, 125.2, 125.4, 126.6, 126.8, 126.9, 129.9, 131.0, 139.5, 140.3, 140.6, 140.77, 140.84, 140.97, 141.00, 141.1, 141.3, 141.9.
16a : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 2343.8 (100) [M^+] (ber. für $C_{180}H_{180}$ = 2343.41); ^{13}C -NMR (125 MHz, $[\text{D}_2]$ 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 140 °C): δ = 31.4, 34.1, 124.2, 124.3, 125.2, 131.1, 131.2, 131.9, 132.0, 138.3, 139.6, 140.0, 140.1, 140.6, 140.7, 141.1, 141.2, 141.5, 141.6, 142.0, 147.5, 148.0, 148.1.
17 : MS (LD-TOF): m/z (%) = 1182.6 (100) [M^+] (ber. für $C_{96}H_{30}$ = 1183.29).
17a : MS (LD-TOF): m/z (%) = 1520.3 (100) [M^+] (ber. für $C_{120}H_{78}$ = 1519).
20 : MS (FD, 8 kV): m/z (%) = 2815.4 (100) [M^+] (ber. für $C_{222}H_{150}$ = 2815.2); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 30 °C): δ = 141.78, 141.67, 140.63, 140.54, 140.45, 140.08, 140.01, 139.92, 139.12, 139.00, 138.44, 138.13, 131.65, 131.56, 131.53, 131.17, 129.96, 128.33, 127.51, 126.85, 126.74, 126.53, 126.18, 125.51, 125.26.

[a] Alle LD-TOF- und MALDI-TOF-Massenspektren wurden auf C_{60} und C_{70} kalibriert. Als Matrix für die MALDI-TOF-Massenspektren diente 9-Nitroanthracen. MALDI = matrixassitierte Laserdesorption/ionisation.



Schema 2. a) 2 Äquiv. **8** oder **8a**/250 °C/Diphenylether/6–8 h, ca. 100%; b) 3 Äquiv. **8** oder **8b**/250 °C/Diphenylether/4–6 h, ca. 100%.

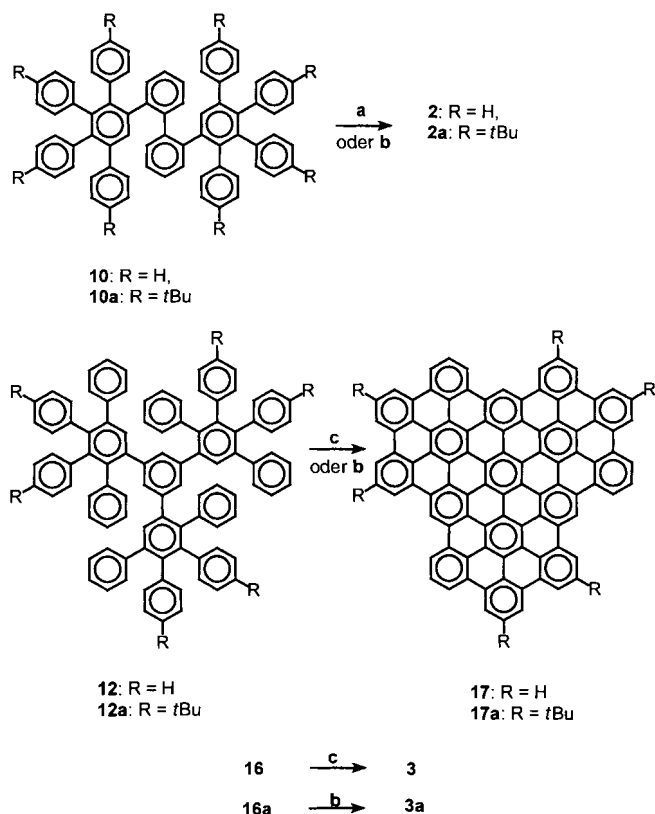
Cyclodehydrierung von **10** mit Kupfer(II)-chlorid und Aluminium(III)-chlorid führte zu einer Mischung von chlorierten Derivaten von **2** (bis zu 26 Cl laut LD-TOF-MS). Durch Behandlung dieses Rohprodukts mit *tert*-Butyllithium im Überschuß



Schema 3. a) SiCl_4 /Ethanol/25 °C, 5 d, 55%; b) 3.1 Äquiv. Phenylacetylen/Piperidin/Toluol/[Pd(PPh₃)₄]/CuI/80 °C, 2 d, 65%; c) 3 Äquiv. **8** oder **8a**/250 °C/Diphenylether, 90–95%.

konnte der Feststoff enthalogeniert werden; nach wäßriger Aufarbeitung wurde **2** durch LD-TOF-MS (M^+ = 891 g mol^{-1}) identifiziert. Viele Versuche, die cyclisierte planare Verbindung in hochsiedenden Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten^[13] zu lösen oder sie im Ultrahochvakuum (UHV)^[14] zu sublimieren waren nicht erfolgreich. Um lösliche Analoga von **2**, **3** und **17** zu erhalten, wurden die *tert*-Butyl-substituierten Vorstufen **10a**, **16a** bzw. **12a** hergestellt. **12a** wurde aus dem Cyclopentadienen **8b** erhalten, **10a** und **16a** aus **8a**. Die Cyclisierungen dieser Verbindungen wurden mit Eisen(III)-chlorid als Oxidationsmittel durchgeführt. Aufgrund der HCl-Bildung während der Reaktion wurden die Zielverbindungen zusammen mit chlorierten Produkten erhalten. Es war jedoch möglich, die nichtchlorierten, völlig geschlossenen Produkte aus diesen Mischungen zu isolieren. **2a** wurde nach reduktiver Aufarbeitung (sukzessive Behandlung mit einem Methanol-Wasser-Gemisch und mit fünfprozentiger wäßriger Na_2SO_3 -Lösung) und mehrfacher Umkristallisation aus Dichlormethan (Ausbeute ca. 30%) isoliert. Ebenso wurde **3a** in ca. 50% Ausbeute isoliert.

Während **2a** und **3a** in vielen Lösungsmitteln zumindest ein wenig löslich ist, ist **17a** praktisch unlöslich. Vermutlich reichen die sechs *tert*-Butylgruppen nicht aus, um diesem großen planaren PAH ausreichende Löslichkeit zu verleihen. Die UV/Vis-Spektren von **2a** und **3a**, aufgenommen in Tetrachlorethan, zeigen sehr breite Absorptionen von 320–500 nm mit Ausläufern bis 530 nm (Abb. 1). Versuche, ^1H -NMR-Spektren von **2a** und **3a** zu erhalten, scheiterten aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in einer Vielzahl deuterierter Lösungsmittel. Zum Beispiel hat **2a** bei 150 °C in $[\text{D}_4]o$ -Dichlorbenzol eine Löslichkeit von weniger als 0.1 mg pro 10 mL.



Schema 4. a) Kupfer(II)-chlorid/Aluminium(III)-chlorid/25 °C/CS₂, 1 d; großer Überschuß *t*BuLi, H₂O, > 90 %; b) Eisen(III)-chlorid/CH₂Cl₂/2–3 h; 30 % (**2a**), 50 % (**3a**) bzw. > 80 % (**17a**); c) Kupfer(II)-triflat/Aluminium(III)-chlorid/25 °C/CS₂/14 d, > 90 %.

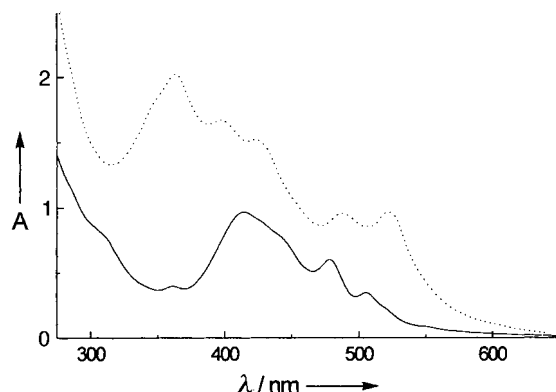
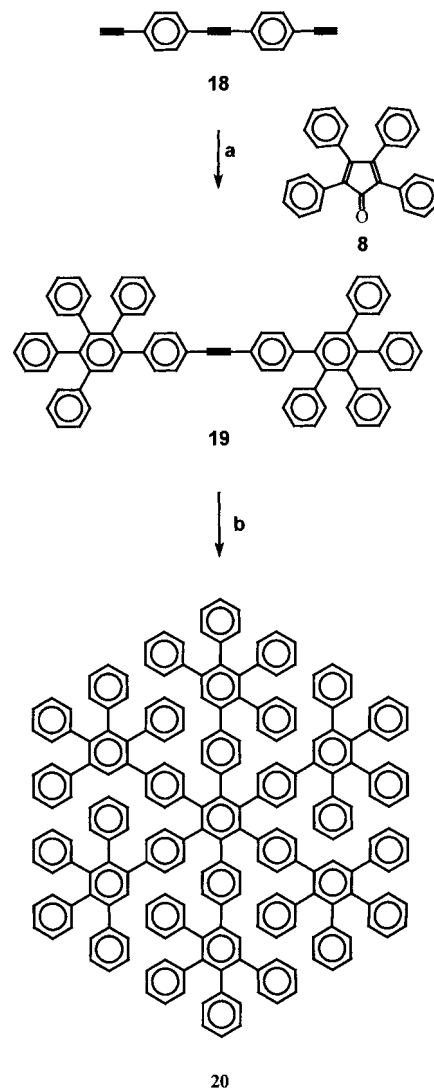


Abb. 1. Absorptionsspektren der Verbindungen **2a** (durchgezogene Linie) und **3a** (gestrichelte Linie), aufgenommen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan.

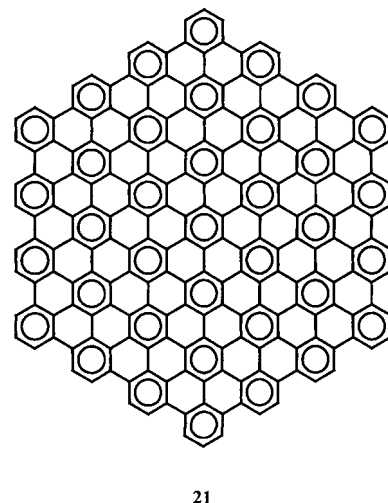
Das in der Einleitung geschilderte Konzept ist auf die Gewinnung von noch größeren PAHs wie dem hexagonalen C₂₂₂-Kohlenwasserstoff **21** übertragbar. Allerdings stoßen wir dabei an die Grenzen der Methoden zum Strukturbeweis. Verbindung **18** reagiert nach Schema 5 in einer Diels-Alder-Reaktion mit Tetraphenylcyclopentadienon (zwei Äquivalente) in Diphenylether bei 190 °C ausschließlich an den äußeren, sterisch weniger gehinderten Acetyleneinheiten unter Bildung von **19** (Ausbeute 66 %). Trotz der sperrigen Pentaphenylphenylsubstituenten an der Dreifachbindung von **19** verläuft dessen Cyclotrimerisierung in Dioxan glatt zu **20** (Ausbeute 71 %).

Der lösliche, vollständig charakterisierte Kohlenwasserstoff **20** (Tabelle 1), der 37 Benzolringe enthält, dient als Vorläufer für den hexagonalen C₂₂₂-Graphitausschnitt **21**. Behandlung von **20** mit Aluminium(III)-chlorid und Kupfer(II)-triflat in



Schema 5. a) 2 Äquiv. Cyclopentadienon/Diphenylether/11 h, 190 °C, 66 %; b) [Co₂(CO)₈]/Dioxan/5 d, 100 °C, 71 %.

Schwefelkohlenstoff liefert einen schwarzen Feststoff, der in allen üblichen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist. Verfolgt man die Cyclodehydrierung mit LD-TOF-MS, beobachtet man einen deutlichen Verlust an Wasserstoffatomen bis zum Auftreten eines breiten Signals in dem für **21** erwarteten Massenbereich.



Die Signalverbreiterung schließt gegenwärtig eine exakte Molekülmassenbestimmung und den Beweis für die quantitative Entfernung von 108 Wasserstoffatomen aus. Arbeiten zur Synthese, Handhabung und Charakterisierung extrem großer PAHs ($\geq C_{222}$) sind im Gange.

Eingegangen am 11. Dezember 1996 [Z 9867]

Stichworte: Arene · Cycloadditionen · Cyclodehydrierungen · Diels-Alder-Reaktionen · Superacene

- [1] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768–1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609–1611.
 [2] P. Herwig, C. Kayser, H. W. Spiess, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 510–513.
 [3] G. Desiraju, A. Gavezzotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 621–622.
 [4] Der Name „Superbenzol“ ist mit **1** [5a] und „Kekulen“ [5b] in bezug auf mögliche erhöhte Aromatizität assoziiert worden. Wir verwenden diesen Begriff lediglich um den Aufbau der großen PAHs zu verdeutlichen.
 [5] a) E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, **1972**; b) H. A. Staab, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 383–385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 372–374; H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487–3503; siehe auch: J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 865–868.
 [6] N. Schore in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 1129–1162.
 [7] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 261–367.
 [8] 1,2-Diaryl-1,2-diketone sind aus den entsprechenden Aryllithium-Verbindungen und 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion leicht zugänglich: U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4988–4992.
 [9] Unsere verbesserte Synthese von 1,3-Diarylacetonderivaten basiert auf den folgenden zwei Berichten: Y. Kimura, Y. Tomito, S. Nakanishi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1979**, 321–322; H. des Abbayes, J. Clement, P. Laurent, G. Tanguy, N. Thilmont, *Organometallics* **1988**, *7*, 2293–2299.
 [10] Verbindungen **10** und **12** sind beschrieben: W. Ried, D. Freitag, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 932–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 835–844.
 [11] S. S. Elmsory, A. Pelter, K. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4175–4176.
 [12] M. Müller, H. Mauermann-Düll, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1751–1754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1583–1586.
 [13] Wir danken Dipl.-Chem. M. Müller für die Experimente und Prof. K. Seddon für seine Gastfreundschaft und die Bereitstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrachloroaluminat, der ionischen Flüssigkeit, die bei den Experimenten verwendet wurde.
 [14] Experimente durchgeführt von Prof. N. Karl, Universität Stuttgart.
 [15] Alle Polyphenylenvorstufen zeigen temperaturabhängige Änderungen der Linienform in den NMR-Spektren, was auf das Vorhandensein mehrerer Rotationsisomere hindeutet. Die ^{13}C -NMR-Spektren von Tabelle 1 wurden oberhalb der Koaleszenztemperatur dieser Verbindungen erhalten.
 [16] Viele weitere hochsiedende Lösungsmittel wurden verwendet, aber die höchste Löslichkeit (welche jedoch nicht hoch genug war, um ein ^1H -NMR-Spektrum aufzunehmen) wurde im Fall von $[\text{D}_4]\text{o}$ -Dichlorbenzol beobachtet.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe durch Cyclodehydrierung und Gerüstumlagerung von Oligophenylenen**

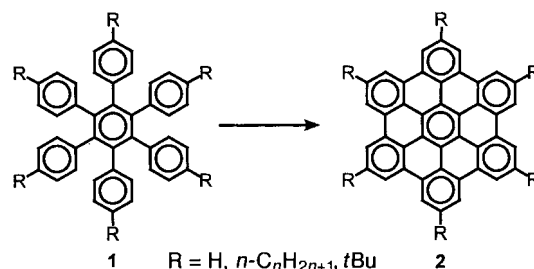
Markus Müller, Vivekanantan S. Iyer, Christian Kübel, Volker Enkelmann und Klaus Müllen*

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) gewinnen auf den Gebieten der Molekular- und Optoelektronik an

* Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. M. Müller, Dr. V. S. Iyer, Dipl.-Chem. C. Kübel, Priv.-Doz. Dr. V. Enkelmann
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung
 Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
 Telefax: Int. +6131/379350
 E-mail: muellen@mpip-mainz-mpg.de

** Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert. Wir danken Dr. J. Räder und Dipl.-Chem. K. Martin, Mainz, für die LD-TOF-Massenspektren sowie Prof. F.-G. Klärner und Dipl.-Chem. M. Kamieth, Bochum, für Unterstützung bei den MM3*- und AM1-Rechnungen. V.S.I. dankt der Max-Planck-Gesellschaft und C.K. dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

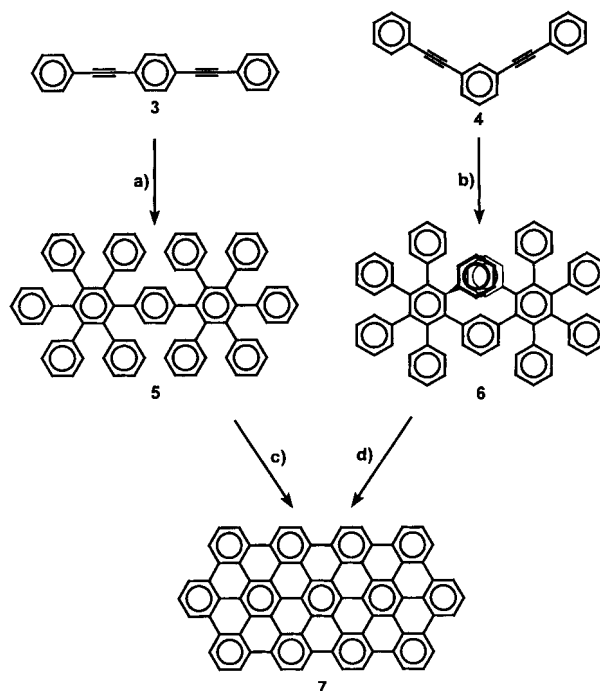
Bedeutung und sind aufgrund ihres Modellcharakters für Graphit auch von theoretischem Interesse.^[1, 2] Wir konnten zeigen, daß die oxidative Cyclodehydrierung von Oligophenylenvorläufern, wie beispielsweise die Cyclisierung von Hexaphenylbenzol (HPhB) **1** zu Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC) **2** (Schema 1), als milde Methode zur Synthese von PAHs in hohen Ausbeuten dient.^[3, 4] Die Oligophenylenen müssen hierbei unter Wasserstoffabspaltung und C-C-Bindungsknüpfung eine Planarisierung zu PAHs ermöglichen.



Schema 1. Oxidative Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzol (HPhB) **1** zu Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC) **2**.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Oligophenylenen, in denen diese Einebnung durch räumliche Überlagerung von Phenylenheiten oder durch gespannte, andere als sechsgliedrige Ringe verhindert wird. Es wird für die intramolekulare Cyclodehydrierung gezeigt, wie überraschend glatt verlaufende Gerüstumlagerungen unter Abbau sterischer Spannung planare PAHs aus „nicht-planarisierbaren“ Oligophenylenen liefern.

Ausgehend vom 1,3-Di(phenylethynyl)benzol **4** wurde durch zweifache Diels-Alder-Addition von 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dienon (Tetracyclon) unter Kohlenmonoxidextrusion das Oligophenylenderivat **6** erhalten, das ein Stellungsisomer des Oligophenylen **5**^[5] ist (Schema 2). Die Struktur von **6** im



Schema 2. a) und b) 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dienon/220 °C/Diphenylether/2d; a) 97%, b) 95%; c) und d) Kupfer(II)-triflat bzw. Kupfer(II)-chlorid-Aluminium(III)-chlorid/Raumtemperatur/Schwefelkohlenstoff/2 d/quantitative Ausbeute.