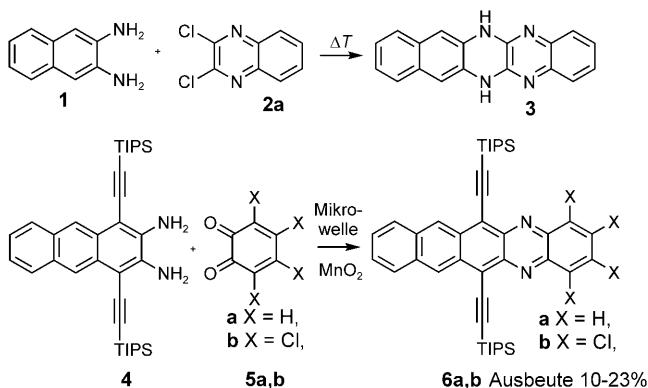


Eine effiziente Synthese substituierter Tetraazapentacene**

Olena Tverskoy, Frank Rominger, Anastasia Peters, Hans-Jörg Himmel und Uwe H. F. Bunz*

Professor Günter Helmchen und Professor Rolf Gleiter gewidmet

Azapentacene und ihre *N,N*-Dihydroderivate sind seit dem Ende des 19. Jahrhunderts bekannt. Sie wurden erstmals von Fischer^[1] bzw. Hinsberg^[2] hergestellt, und Hinsbergs Methoden werden noch heute zur Synthese dieser Stoffklasse verwendet. Die Kondensation eines aromatischen Diamins mit einem Catechol oder einem aktivierte 1,2-Dihalogenaren (2,3-Dichlorpyrazin oder 2,3-Dichlorchinoxalin) in der Schmelze bei Temperaturen zwischen 130 und 160°C ergibt die gewünschten Dihydrodiazacene wie z.B. **3** in guten Ausbeuten (Schema 1). Die Methode ist aber ungeeignet, um

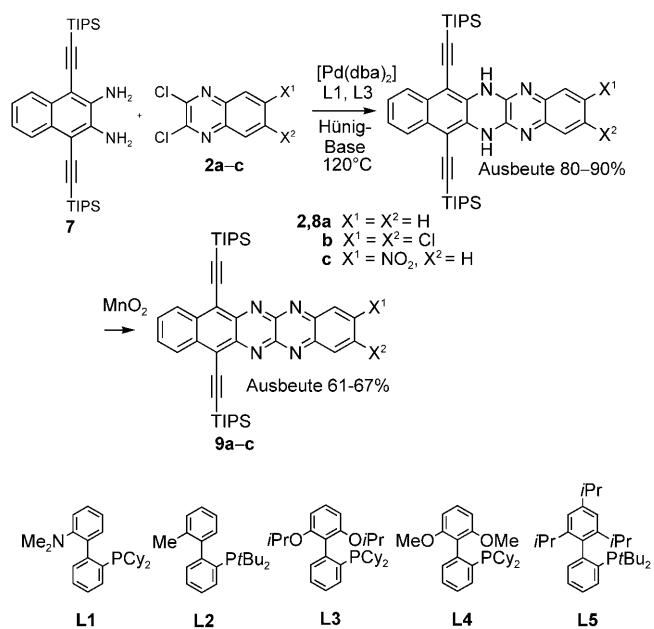


Schema 1. Synthese von Azaacenen nach Hinsberg und nach Appleton et al.^[1,3,4]

Kupplungspartner wie **7** (Schema 2), die Substituenten *ortho* zur Aminofunktion tragen, zur Kondensation mit **2** zu bringen. Die Umsetzung von **4** mit **5a,b** ergibt Dihydrodiazapentacene, wenngleich nur in Ausbeuten von 10–23%. Oxidation mit MnO_2 überführt diese quantitativ in die Diazaacene **6a,b** (Schema 1).^[3,4]

Bei Temperaturen über 250°C zersetzen sich Reaktionsansätze von **7** mit **2a** ohne die Bildung definierter Produkte. Diese Kondensation funktioniert auch nicht mit

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$. Wurde **7** mit **2a–c** dann allerdings in Gegenwart von entweder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ oder $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (dba = Dibenzylidenacetone) und einem der Liganden **L1–L5**^[5] in Hünig-Base bei 120°C für 16 h umgesetzt, wurden die erwünschten Kupplungsprodukte **8a–c** erhalten (Schema 2). Alle Ligand/



Schema 2. Palladium-katalysierte Synthese von **9a–c** und Struktur der Liganden **L1–L5**.^[5] TIPS = Triisopropylsilyl, dba = Dibenzylidenacetone.

Pd-Kombinationen liefern die Kupplungsprodukte **8a–c**, allerdings sind die Ausbeuten vom eingesetzten Liganden **L** und der Art der Pd-Quelle abhängig. Optimal ist $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ in Gegenwart von **L1**, um **8a** in 82% Ausbeute zu erhalten, während sich **8b** und **8c** am besten mit $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ in Gegenwart von **L3** in Ausbeuten von 80% bzw. 90% aus **7** und **2b** bzw. **2c** bilden. Damit ist das $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ dem $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ als Kupplungskatalysator deutlich überlegen. Es ist aber nicht klar, worauf die Differenzierung der Ausbeute bezüglich des Katalysators zurückgeht.

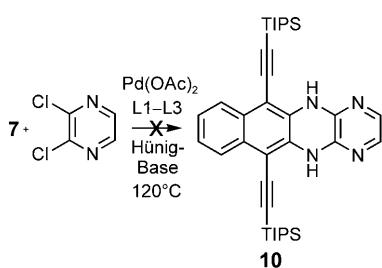
Die Verbindungen **8b,c** sind einfach zugängliche, funktionalisierte Derivate, die sich wie auch **8a** durch Umsetzung mit MnO_2 in Ausbeuten zwischen 61% und 67% zu **9a–c** oxidieren lassen. Die Oxidation der Nitroverbindung **8c** mit MnO_2 ist unvollständig und liefert 1:1-Mischungen von **8c** und **9c**, die aber chromatographisch getrennt werden können. Wird der palladiumkatalysierte Ringschluss von **7** mit 2,3-Dichlorpyrazin versucht (Schema 3), so kann weder das erwartete Produkt **10** noch sein zum Tetraazaacen oxidiertes

[*] O. Tverskoy, Dr. F. Rominger, Prof. U. H. F. Bunz
Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-548-401
E-Mail: uwe.bunz@oci.uni-heidelberg.de

A. Peters, Prof. H.-J. Himmel
Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

[**] Wir danken der National Science Foundation (NSF CHE-0848833) für Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201007654> zu finden.



Schema 3. Versuchte Synthese von **10**.

Derivat isoliert werden; **10** entsteht wohl in geringen Ausbeuten, ist aber nur im Massenspektrum anhand des Molekülions nachweisbar. Diese Beobachtung erscheint überraschend, ist doch die chemische Funktionalität von Dichlorpyrazin identisch zu der von **2**. Die Synthese von **10** scheitert, weil dieses über ein beträchtliches Hydrierungspotential verfügt, das zur reduktiven Vergiftung des Palladiumkatalysators führen könnte. Dihydrodiazatetracene ähnlicher Struktur oxidieren schon spontan an der Luft.^[6] Die im Katalyzyzyklus intermediär gebildete Pd^{2+} -Spezies wird daher wahrscheinlich zu nullwertigem Palladium reduziert und steht damit nicht mehr für weitere Katalyseschritte zur Verfügung. Verbindungen des Typs **8** dagegen wirken kaum mehr reduzierend und lassen sich auch an der Luft unbegrenzt unzerstört aufbewahren.

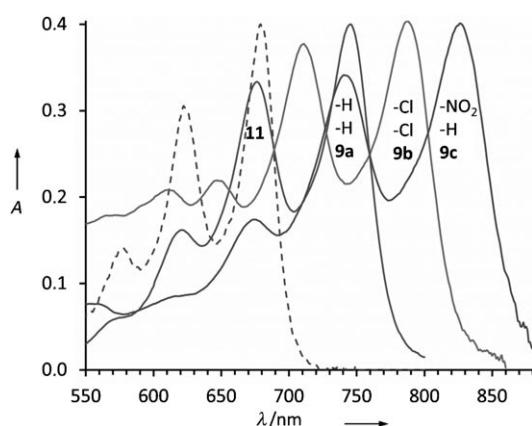
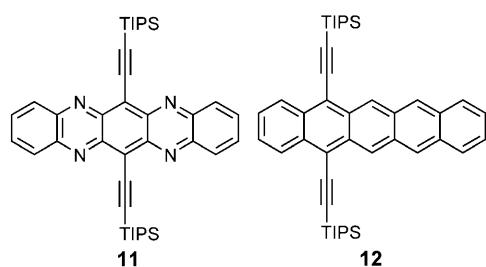


Abbildung 1. UV/Vis-Spektren von **9a–c** in Hexan und zum Vergleich das von **11** (gestrichelt).

Abbildung 1 zeigt die UV/Vis-Spektren von **9a–c** und zum Vergleich das Spektrum des bekannten Tetraazapentacens **11**.^[6] Besonders auffällend ist die beträchtliche Rotverschiebung des Absorptionsmaximums in der Serie **11**→**9a**→



9b→**9c**, die anscheinend durch die zunehmend höhere Stabilisierung des LUMO durch die elektronegativen Substituenten hervorgerufen wird. Ähnliche Effekte beobachteten wir kürzlich auch bei halogenierten Diazapentacenen.^[3] Um diesen Sachverhalt abzuklären, führten wir quantenchemische Rechnungen (B3LYP 6-31G**/6-31G**) an nichtsilylierten Modellverbindungen **9a'-9c'** und **11'**^[7] durch. Im Vergleich zu **11'** zeigen **9a'-9c'** sowohl stabilisierte LUMOs als auch stabilisierte HOMOs, allerdings ist das HOMO stets weniger stabilisiert als das LUMO. Besonders auffallend ist dies bei **9c'**: Hier ist das LUMO um 0.60 eV mehr stabilisiert als das von **11'**, während die HOMO-Energie nur um 0.37 eV erniedrigt ist. Der Grund für die geringere Stabilisierung des HOMO in **9c'** dürften die kleinen Orbitalkoeffizienten am Ring mit den elektronegativen Substituenten sein (Abbildung 2).

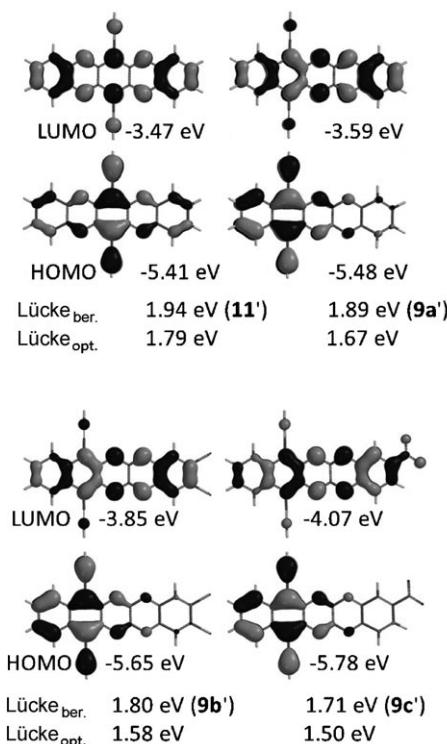


Abbildung 2. Darstellung der Molekülorbitale (HOMO und LUMO) von **11'** und **9a'-9c'**.

Das Heteroacen **9a** zeigt eine reversible erste cyclovoltammetrische Reduktion (in Acetonitril, Ferrocen als Standard) bei $E^{0/-} = -0.52$ V und eine zweite bei $E^{-2/-} = -1.0$ V, während die Nitroverbindung **9c** Reduktionswellen bei $E^{0/-} = -0.27$ V und $E^{-2/-} = -0.80$ V (vs. Ferrocen) zeigt. Die Verbindung **9b** ist leider so unlöslich in Acetonitril, dass keine Cyclovoltammetrie durchgeführt werden konnte. Interessant ist der Vergleich von **9a,c** mit **11** und **6a,b**, die bei $E^{0/-} = -0.79$ V, -1.05 V bzw. -0.79 V reduziert werden. Die beiden Heteropentacene **9a** und **9c** sind einfacher zu reduzieren als **11** und **6b**, und die Radikalanionen von **9a,c** sollten damit stabil gegenüber Sauerstoff (Reduktionspotential -1.3 V vs.

Cp_2Fe) sein. Dies ist ein wichtiger Punkt für mögliche Anwendungen von **9** als Elektronentransportmaterial.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt für die potenzielle Brauchbarkeit der Heteroacene **9** in der organischen Elektronik^[8,9] ist ihre Struktur im festen Zustand.^[10] Es gelang, Einkristalle von **9a** und **9b** zu erhalten (Abbildungen 3–5). Die Molekülstrukturen von **9a,b** sind unauffällig. Moleküle von **9a,b** weisen eine parallele Packung aus ziegelmauerartig versetzten Stapeln auf, ähnlich wie Moleküle von **11** (Abbildung 4). Demgegenüber packt das „isostere“ **12** in einem Fischgrätenmuster im Kristall.^[11] Verbindung **9b** bildet im Kristall ebenfalls versetzte Stapel (Abbildung 5). Wiederum

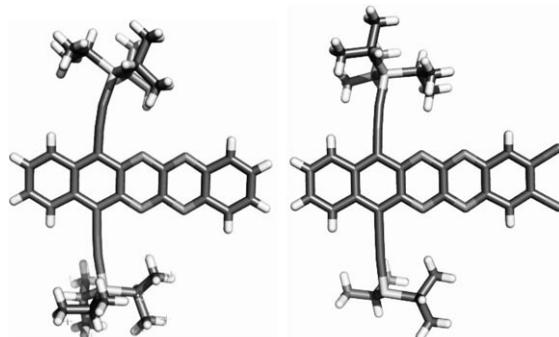


Abbildung 3. Einkristallstrukturen von **9a** (links) und **9b** (rechts). Die Darstellung wurde mit Pymol erzeugt.

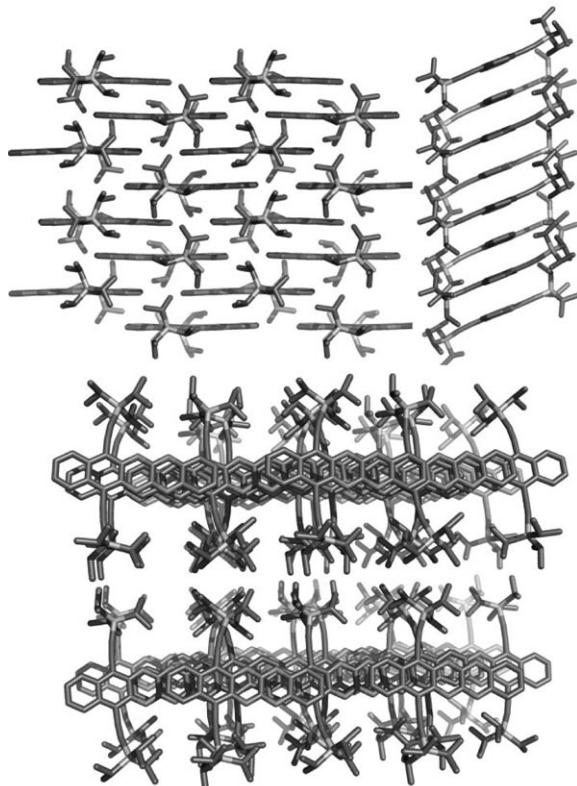


Abbildung 4. Packung von **9a** im Kristall. Die versetzte Stapelung führt zu einer Ziegelmauerstruktur parallel zur b,c -Ebene. Oben links, Sicht senkrecht zur b,c -Ebene; oben rechts, Sicht entlang der b -Achse; unten, Ansicht zweier paralleler Stapel von oben, entlang der c -Achse.

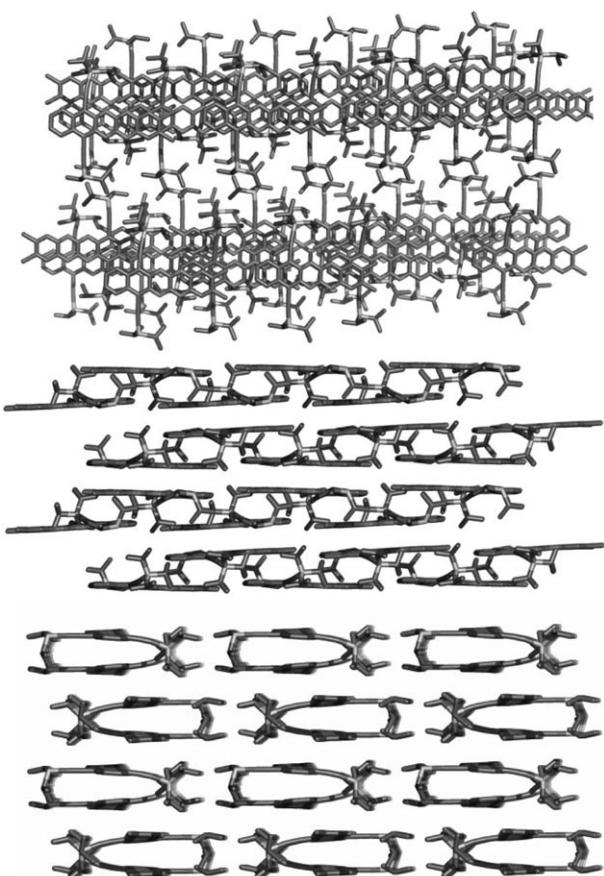
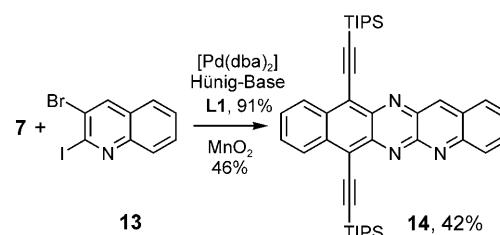


Abbildung 5. Packung von **9b** im Kristall: Ziegelmauerstruktur mit lateralen Versetzungen. Oben, Ansicht von oben, entlang der b -Achse; Mitte, Aufsicht auf die Mauerstruktur in der b,c -Ebene; unten, Seitenansicht der Stapel in c -Richtung, die die lateralen Versetzungen der Doppelreihen deutlich macht.

parallel zur b,c -Ebene bildet sich eine Ziegelmauerstruktur aus, wobei hier allerdings jeweils Doppelreihen abwechselnd auf die eine oder andere Seite auch lateral versetzt sind. Ob die vorgefundenen Packungen die Verbindungen **9a** oder **9b** zu geeigneten Elektronentransportmaterialien in Dünnschichttransistoren machen, ist noch nicht klar und wird gegenwärtig untersucht. Die leichte Reduzierbarkeit von Verbindungen des Typs **9** ist auf jeden Fall von Vorteil und sollte ihren Einsatz in der organischen Elektronik erleichtern.

Um eine mögliche Ausweitung des Konzept in der Synthese zu erproben, kuppelten wir das Diamin **7** mit 3-Brom-2-iodchinolin (**13**) unter Palladiumkatalyse (Schema 4). Das Intermediat wurde ohne weitere Aufreinigung mit MnO_2



Schema 4. Synthese von **14**.

umgesetzt, und das Triazapentacen **14** wurde in 42 % Ausbeute isoliert, ein guter Hinweis auf die generelle Anwendbarkeit dieser Reaktionssequenz. Wir erwarten, dass wir mit dieser Methode weitere Heteropentacene herstellen können.

Die palladiumkatalysierte Aminierung macht substituierte Dihydrotetraazapentacene einfach und in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zugänglich. Oxidation mit Mangandioxid liefert die entsprechenden neuartige Tetraazapentacene, von denen wir hoffen, dass sie als Ergänzungen zu Pentacene in der organischen Elektronik nützlich sein werden.

Eingegangen am 6. Dezember 2010
Online veröffentlicht am 17. März 2011

Stichwörter: Acene · Alkine · Heteroacene · Organische Elektronik · Palladium-Katalyse

- [1] a) O. Fischer, E. Hepp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 2789; b) U. H. F. Bunz, *Pure Appl. Chem.* **2010**, 82, 953; c) U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6780; d) Q. Miao, T. Q. Nguyen, T. Someya, G. B. Blanchet, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10284.

- [2] O. Hinsberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1901**, 319, 257.
[3] A. L. Appleton, S. M. Brombosz, S. Barlow, J. S. Sears, J.-L. Bredas, S. R. Marder, U. H. F. Bunz, *Nat. Commun.* **2010**, 1, Article 91.
[4] a) F. Kummer, H. Zimmermann, *Ber. Bunsen-Ges.* **1967**, 71, 1119; b) E. Leete, O. Ekechukwu, P. Delvigs, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3734.
[5] a) D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6438–6461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6338.
[6] S. Miao, S. M. Brombosz, P. von R. Schleyer, J. I. Wu, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7339.
[7] S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4990.
[8] a) M. Winkler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1805; b) S. Z. Weng, P. Shukla, M. Y. Kuo, Y. C. Chang, H. S. Sheu, I. Chao, Y. T. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 2071; c) Y.-Y. Liu, C.-L. Song, W.-J. Zeng, K.-G. Zhou, Z.-F. Shi, C.-B. Ma, F. Yang, H.-L. Zhang, X. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16349.
[9] a) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5028; b) J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452; c) P. T. Herwig, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 480.
[10] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, 4, 15.
[11] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9482.