

Ein Pyren-fusioniertes N-Heteroacen mit elf linear anellierten aromatischen Ringen**

Bernd Kohl, Frank Rominger und Michael Mastalerz*

Abstract: Ein sehr gut lösliches Pyren-fusioniertes Undecacen wurde durch Anbringung endständiger Triptycenylen-Einheiten an das lineare aromatische π -System realisiert. Neben der guten Löslichkeit zeigt die Verbindung eine hohe Kristallisationsneigung. Zwei Polymorphe aus Dichlorbenzol und Chloroform werden beschrieben. In dem Polymorph aus Chloroform zeigt die Hälfte der Moleküle eine ausgeprägte Krümmung aus der π -Ebene von 26.4°.

Ausgedehnte polycyclische π -Systeme sind interessante Verbindungen für die organische Elektronik sowie zum Erlangen eines tieferen Verständnisses des Aromatizitätsbegriffs und der damit zusammenhängenden Stabilität von π -Systemen.^[1,2]

So unterliegen z. B. die höheren unsubstituierten Homologen der linear anellierten $[n]$ Acene mit $n \geq 6$ (wie Heptacene, Octacene und Nonacene) der Photooxidation oder Photodimerisierung und waren deshalb bisher nur mittels Matrix-isolationstechniken zu untersuchen.^[3] Gemäß dem Clar'schen Konzept^[4] kann für diese Verbindungen nur ein Sextett in die Molekülstruktur eingezeichnet werden, was ihre photophysikalischen und chemischen Eigenschaften besser als Polyene statt als Polybenzoide beschreibt. Eine Möglichkeit, die Zersetzung zu unterbinden, ist die Einführung sterisch anspruchsvoller oder elektronenziehender Gruppen am Acen-Grundgerüst.^[5–7] Mit dieser Strategie lassen sich höhere Homologen der Acene sowie auch der N-Acene, wie Azahexacene und Azaheptacene, realisieren.^[8]

Im Vergleich zu linear anellierten Acenen sind Pyren-einheiten enthaltende Strukturen aufgrund ihres kreuzkonjugierten Charakters deutlich stabiler.^[9–12] Zum Beispiel wurden Polymere aus Pyren-fusionierten Pyrazaacen-Einheiten (PFPs) hergestellt, wenn auch nicht strukturell charakterisiert. Über diese PFPs wurde berichtet, dass sie selbst beim Erhitzen über 500°C an der Luft keine Zersetzung zeigen.^[13] Durch Dampfdruckkosmose wurde ein Molekulargewicht von ca. 7000 g mol⁻¹ bestimmt, was etwa 85 linear anellierten aromatischen Sechsringen entspricht.

Strukturell definierte und monodisperse längere PFPs wurden erstmals von Wang und Mitarbeitern hergestellt, die

in der Lage waren, PFPs mit bis zu 16 linear anellierten aromatischen Sechsringen zu synthetisieren.^[14] Um die Löslichkeit zu verbessern, wurden *tert*-Butylgruppen an den Pyren-einheiten und *para*-Alkoxyphenyl-Substituenten mit langen Alkylketten ($C_{10}H_{21}$) an den longitudinalen peripheren Enden der PFPs angebracht (Abbildung 1). Trotz der ver-

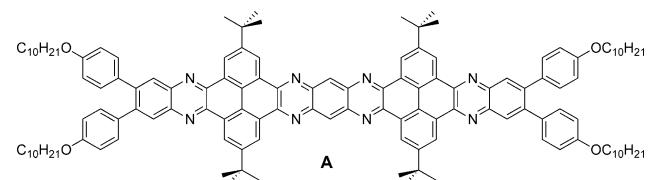


Abbildung 1. Ein lösliches Pyren-fusioniertes Pyrazaacen (PFP) mit elf linear anellierten sechsgliedrigen aromatischen Ringen.^[14]

besserten Löslichkeit gegenüber unsubstituiertem PFP, zeigt PFP **A** im ¹H-NMR-Spektrum bereits sehr breite Signale, was auf eine starke π - π -Stapelung in Lösung hinweist (siehe unten). Unglücklicherweise wurde nur für das kleinste Homologe der Serie eine Einkristallstrukturanalyse erhalten, um das Packungsverhalten im Festkörper zu studieren.^[14,15]

Während unserer Arbeiten zu Triptycen-basierten ausgedehnten D_{3h} -symmetrischen π -Systemen durch Kondensation von Pyrentetraketonen und Triptycenhexasalzen^[16] stellten wir fest, dass Derivate, die mit Triptycenylen-Einheiten an den Enden versehen sind, deutlich besser löslich sind als Derivate mit Phenyl-Einheiten an deren Peripherien. Swager et al. haben bereits ein ähnliches Konzept verwendet, indem sie Iptycen als Teil konjugierter Polymere einführen, um Löslichkeit und optische Effekte zu erhöhen.^[17] Aus diesen Gründen wollten wir wissen, ob dieses Substitutionsmuster ausreichend ist, um die Löslichkeit langerer PFPs wie **4** mit elf linear annellierte Ringen zu verbessern.

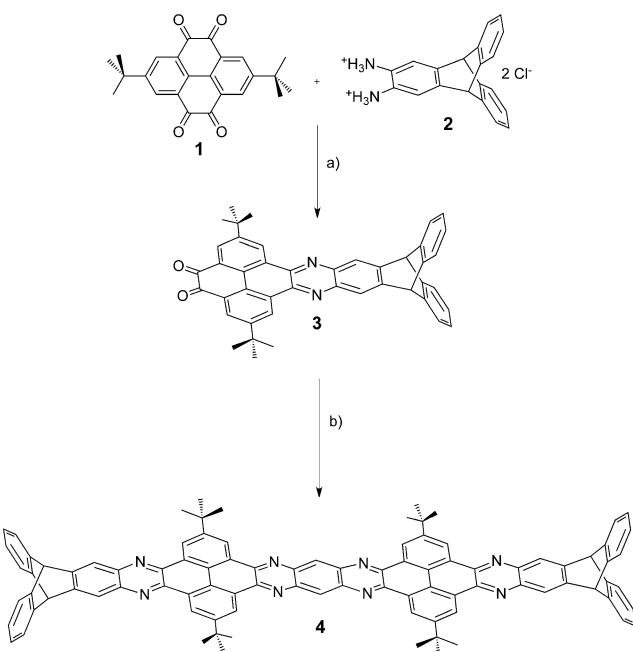
Die Synthese ist in Schema 1 wiedergegeben: Pyrentetraketon **1** wurde mit Triptycendiammoniumsalz **2** kondensiert, wobei das Tetraketon im Überschuss eingesetzt wurde, um Diketoverbindung **3** selektiv in 76 % Ausbeute zu erhalten. Der Überschuss an Tetraketon kann durch Extraktion mit heißem Methanol einfach zurückgewonnen und wieder verwendet werden. Das Diketon **3** wurde mit dem kommerziell erhältlichen 1,2,4,5-Tetraammoniumbenzoltrachlorid umgesetzt und ergab PFP **4** in 22 % Ausbeute.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **4** in Deuteriochloroform als Lösungsmittel bei Raumtemperatur (298 K) zeigt im Gegensatz zum ausgedehnten PFP **A** sogar bei höheren Konzentrationen (6 mg mL⁻¹) gut aufgelöste Signale, was ein Hinweis auf das Vorliegen molekular gelöster Verbindungen

[*] Dipl.-Chem. B. Kohl, Dr. F. Rominger, Prof. Dr. M. Mastalerz
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 273, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: michael.mastalerz@oci.uni-heidelberg.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411972> zu finden.



Schema 1. Synthese des Undecacens 4. a) CHCl_3 , AcOH , KOAc , 70°C , 16 h, 76% Ausbeute; b) 1,2,4,5-Tetraammoniumbenzoltetrachlorid, CHCl_3 , AcOH , KOAc , 70°C , 24 h, 22% Ausbeute.

ist (siehe Hintergrundinformationen). Zum Vergleich zeigt das ^1H NMR-Spektrum von PFP A in *ortho*-[D₄]Dichlorbenzol sehr breite Signale, sogar bei 373 K.^[14] Das bedeutet, dass die Substitution von Oligoacenen an den Enden durch Triptycenylen-Einheiten ein effizienterer Weg zur Löslichkeitserhöhung ist als das Anbringen langer Alkoxyketten. Des Weiteren ändert sich der Extinktionskoeffizient unterschiedlich konzentrierter Lösungen von 4 im UV/Vis-Spektrum nicht, was wieder ein Hinweis auf molekular gelöste Teilchen ist. Das UV/Vis-Spektrum von PFP 4 ist vergleichbar mit dem von PFP A und zeigt Absorptionsmaxima bei $\lambda = 522$, 489 , 461 nm, die den 0-0-, 0-1- und 0-2-Übergängen zugeordnet werden können (Abbildung 2). Unabhängig davon, ob bei 351 nm oder 479 nm angeregt wird, zeigt die Verbindung dieselbe Emission bei 540 und 576 nm und eine Schulter bei ca. 610 nm. Die Stokes-Verschiebung von 18 nm ist ein Hinweis auf eine kleine Reorganisationsenergie für den Übergang des Grundzustands zum ersten angeregten Zustand. In dünnen Filmen, die aus Toluol durch Rotationsbeschichtung erhalten wurden, verschieben sich die Absorptionsbanden bathochrom um 10–12 nm. So verschiebt sich z. B. die Bande bei 522 nm nach 534 nm. Die Banden sind im Vergleich zu denen aus der Lösung nicht sonderlich verbreitert. Die Emissionsbanden des Films hingegen sind deutlich bathochrom verschoben und zeigen eine breite Bande bei 607 nm, unabhängig davon, ob bei 420 oder 356 nm angeregt wurde. Dies ist wahrscheinlich auf die Entstehung von Excimeren zurückzuführen.

Durch Cyclovoltammetrie konnten drei ausgeprägte reversible Reduktionswellen bei $E_{1/2} = -1.4$ V, -1.8 V und -2.3 V gemessen werden (siehe Hintergrundinformationen). Das Niveau des LUMO ist anhand dieser Daten $E_{\text{LUMO}} = -3.8$ eV.

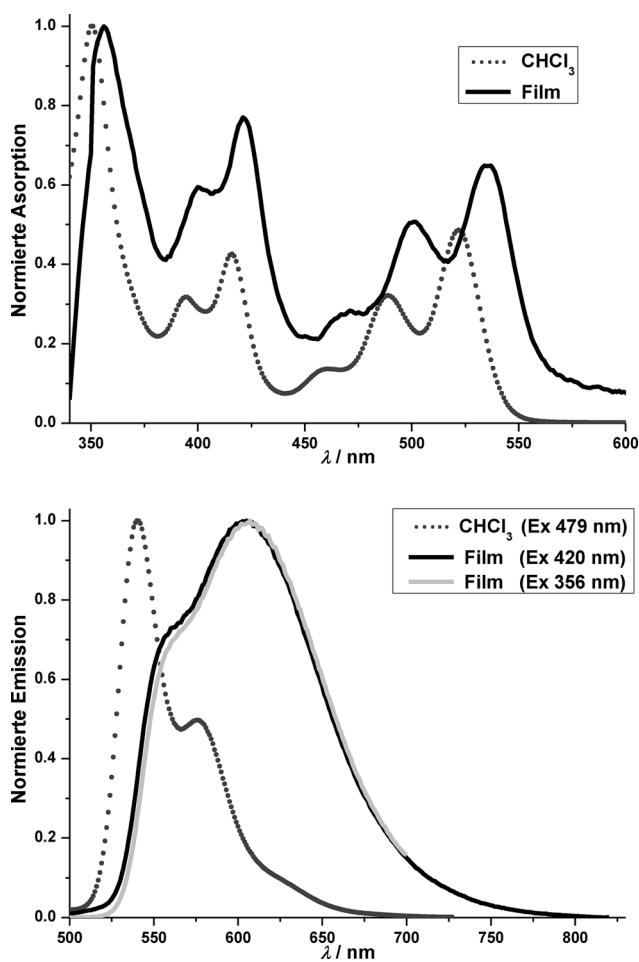


Abbildung 2. a) Normalisierte UV/Vis-Absorptionsspektren von 4 in Lösung (Chloroform, 6×10^{-6} M) und als dünner Film, gemessen bei Raumtemperatur. b) Normalisierte Fluoreszenzspektren von 4 in Lösung (Chloroform, 1×10^{-6} M) und als dünner Film, gemessen bei Raumtemperatur.

Einkristalle des Undecacens 4 für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus *ortho*-Dichlorbenzol (oDCB) oder Chloroform erhalten. Die Kristalle aus oDCB und Chloroform zeigen unterschiedliche Arten der Anordnung der Undecacenmoleküle 4. Die aus oDCB erhaltenen Kristalle waren von hoher Qualität, sodass Bindungslängen und -winkel von 4 ausreichend beschrieben werden können (Abbildung 3). Interessant ist, dass mit Ausnahme der beiden peri-annellierten Phenylringe der Pyren-Einheiten die Bindungen der sechsgliedrigen Ringe eine klare Bindungsalternanz aufweisen. Die Phenylringe der Triptycenylen-Einheiten als Teil des Undecacens zeigen beispielsweise eine ausgeprägte Alternanz der Bindungslängen mit relativ kurzen Bindungen zwischen C21 und C22 ($d = 1.35$ Å) oder C23 und C24 ($d = 1.36$ Å) statt eines delokalisierten Charakters. Das π -System des Undecacens ist nahezu perfekt planar und zeigt nur leichte Verbiegungen bzw. Verdrehungen. Der Abstand zwischen zwei Brückenkopf-Kohlenstoffatomen der endständigen Triptycenylen-Einheiten beträgt 29.1 Å. Die Moleküle 4 bilden Schichten mit einer leicht verschobenen Aggregation, wobei die vier *tert*-Butylgruppen zweier benachbarter Moleküle in den „Buchten“ zwischen den Pyren-Ein-

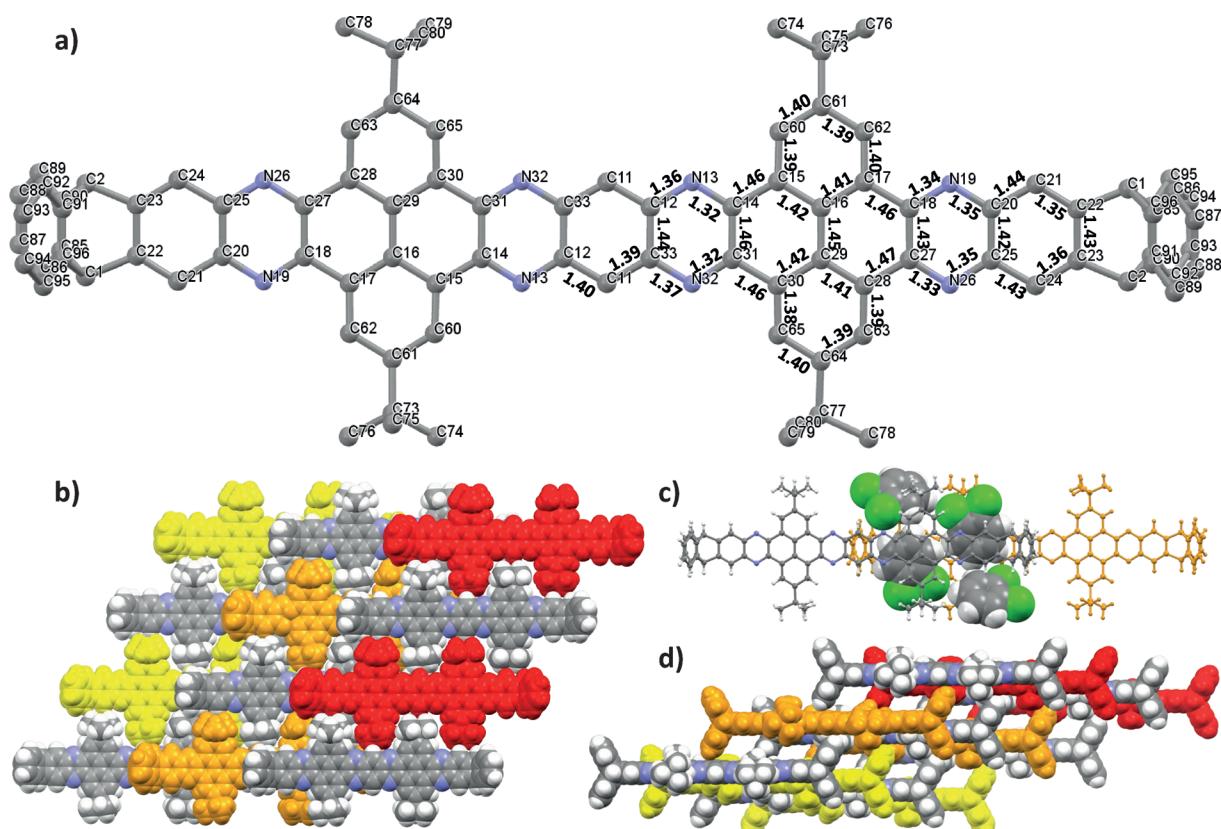


Abbildung 3. Einkristallröntgenstruktur der aus oDCB erhaltenen Kristalle. a) Molekülstruktur mit Bindungslängen in Å. b) Packung entlang der kristallographischen b-Achse. Zur Hervorhebung des Packungsmusters wurde jedes zweite Molekül einfarbig abgebildet. c) Inclathrierte oDCB-Moleküle (abgebildet als Kalottenmodell) in den Kristallhohlräumen zwischen zwei benachbarten Undecacenen 4 (Kugel-Stab-Modell). d) Packung entlang der kristallographischen a-Achse.

heiten als Ergebnis multipler Dispersionswechselwirkungen zu finden sind. Die einzelnen Lagen liegen aufeinander und bilden Hohlräume zwischen den π -Flächen mit einem Abstand $d(\pi \cdots \pi)$ zwischen 6.8 und 6.9 Å. In den Hohlräumen finden sich coplanar angeordnet zwei oDCB-Moleküle fast exakt auf halber Distanz, sodass das Kristallgitter durch π - π -Stapelung zwischen Undecacenen 4 und oDCB stabilisiert wird. Im Unterschied zu den Kristallen aus oDCB zeigen die aus CHCl₃ erhaltenen Kristalle zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 4). Ein Molekül (**4^A**) ist nahezu planar und zeigt eine leichte S-förmige Krümmung der π -Fläche. Interessanterweise bildet **4^A** ähnliche Schichten wie es in dem Polymorph aus oDCB gefunden wurde. Anstelle der lokalisierten Solvatmoleküle befinden sich hier zwei Moleküle **4^B**, ihrerseits über starke π - π -Wechselwirkungen interagierend, in den Lücken zwischen den Schichten von **4^A**. Die Moleküle **4^B** sind um ca. 26.4° verdreht und um **4^A** so gewunden, dass sich die endständigen Triptycenylen-Einheiten von **4^B** zwischen zwei *tert*-Butylgruppen eines benachbarten Moleküls **4^A** befinden. Der kürzeste Abstand der π -Ebenen zwischen zwei Molekülen **4^B** ist mit $d = 3.31$ Å sehr kurz. Die Abweichung aus der Ebene von **4^B** wird zusätzlich durch π - π - und CH- π -Stapelung der aromatischen Phenyl-Einheiten der Triptycenylenreste mit der π -Fläche des Undecacenkerns eines benachbarten Moleküls **4^B** stabilisiert (kürzester Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen ist $d =$

3.19 Å). Die inclathrierten Chloroformmoleküle sind ungeordnet in den ausgedehnten Zigzag-förmigen Kanälen lokalisiert und konnten nicht verfeinert werden.

Die signifikante Krümmung der π -Ebene von **4^B** erfolgt nur, wenn Lösungsmittel (wie z.B. oDCB) nicht in das Kristallgitter eingebaut sind, die den Kristallverband durch π - π -Stapelung stabilisieren. Es wurden bereits einige ausgedehnte π -Systeme durch Einkristalldiffraktometrie beschrieben, bei denen die molekulare Ebene verdreht oder gekrümmmt ist. Allerdings geschieht dies in allen Fällen aufgrund des sterischen Anspruchs peripherer Atome, die das System zwingen, sich aus der Ebene herauszudrehen.^[18] Bisher kennen wir kein anellierte ausgedehntes π -System, für das eine solche Verdrillung im Festkörper beschrieben wurde, ohne dass molekulare sterische Beanspruchung vorliegt.^[19,20]

Eine mögliche Erklärung für die molekulare Verbiegung ist die dadurch gewonnene Gitterenergie durch zusätzliche Dispersionswechselwirkungen. Wenn auch ohne Präzedenz, so haben Grimme und Bettinger theoretisch vorhergesagt, dass eine Krümmung der beiden intramolekularen π -Ebenen in einem [4+4]-Cycloaddukt eines dimeren Nonacens durch attraktive Dispersionswechselwirkungen zueinander stattfinden sollte^[21] – dies ist ähnlich zu dem von uns beobachteten Phänomen.

Im Festkörper ist Verbindung **4** für mehrere Wochen stabil und zeigt keine Zersetzung: Aufbewahrt als Pulver

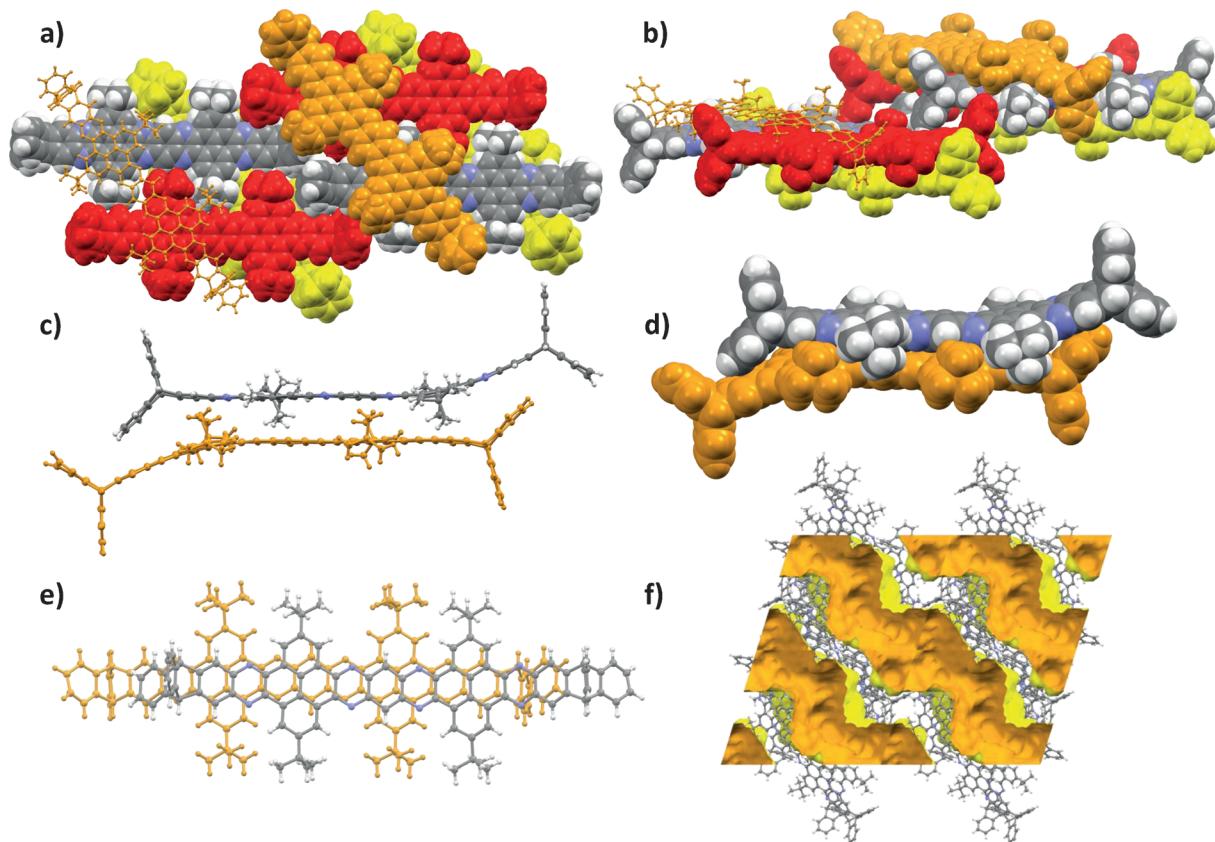
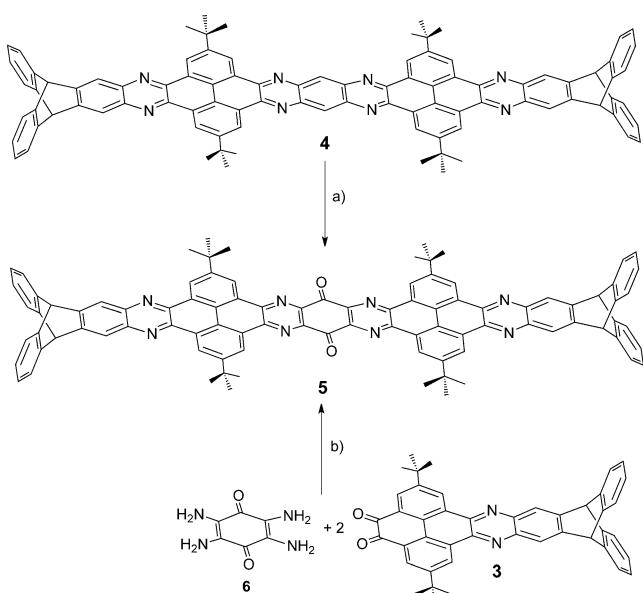


Abbildung 4. Einkristallröntgenstruktur der aus CHCl_3 erhaltenen Kristalle. a,b) Packung entlang einer nichtdefinierten Achse. Rot und in Elementfarben gezeichnete Moleküle 4^{A} zeigen die Schichtstrukturen, ähnlich zu denen im Polymorph aus oDCB. Moleküle 4^{B} sind gelb oder orange gezeichnet. Ein Molekül 4^{B} ist als Kugel-Stab-Modell dargestellt, um die gekrümmte Umrwicklung hervorzuheben. c–e) $\pi\text{-}\pi$ -Stapelung zweier benachbarter Moleküle 4^{B} . f) Porenstruktur. In den Poren (orangefarbene Fläche) befinden sich ungeordnete CHCl_3 -Moleküle. Man beachte: Zur klareren Darstellung sind in (a) und (b) nur die Wechselwirkungen zwischen einem Molekül 4^{B} mit benachbarten Molekülen 4^{A} gezeigt und keine Dimere $4^{\text{B}}\cdot 4^{\text{B}}$.

ohne weitere Vorkehrungen (wie z.B. Licht- oder Luftauschluss) beobachteten wir sogar nach vier Monaten keine signifikanten Änderungen in aufgenommenen NMR-Spektren. In Lösung sind ^1H -NMR-Spektren für mehrere Tage nahezu unverändert, solange die Probe unter striktem Lichtauschluss aufbewahrt wird. Im Unterschied zu vorher gemachten Beobachtungen bei PFPs^[13,14] konnten wir nach 35 Tagen eine langsame Zersetzung von **4** zum Chinon **5** beobachten, wenn das NMR-Röhrchen so aufbewahrt wurde, dass Licht an die Probe gelangen konnte (siehe Hintergrundinformationen). Die Struktur des Chinons konnte durch NMR-, IR-, UV/Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden, sowie auch durch Vergleiche der analytischen Daten mit denen des aus Tetraaminochinon **6** und Diketon **3** synthetisierten Chinons **5**, welche in völliger Übereinstimmung zu den Daten des Zersetzungspproduktes sind (Schema 2, siehe auch Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend haben wir ein aromatisches System mit elf linear anellierte sechsgliedrigen Ringen synthetisiert, das sehr gut löslich ist und leicht Einkristalle bildet. Nach unserem Kenntnisstand ist es das längste linear anellierte aromatische System, das mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse beschrieben wurde.^[22] Interessanterweise sind endständige Triptycenylen-Einheiten an den Enden des Undecacens aus-



Schema 2. a) Oxidation von **4** in CDCl_3 -Lösung unter Laboratoriumsbeleuchtung. b) Kondensation in CHCl_3 , AcOH , 70°C , 24 h.

reichend, um die Löslichkeit der Verbindung deutlich zu verbessern; diese Reste scheinen in dieser Hinsicht langen Alkoxyketten überlegen zu sein. Zurzeit untersuchen wir die generelle Möglichkeit, löslichkeitsvermittelnde Alkylketten durch endständige Triptycenylen-Einheiten zu ersetzen,^[23] z.B. um noch längere PFPs und andere π -Systeme mit üblicherweise schlechten Löslichkeitseigenschaften, aber interessanten optoelektronischen Eigenschaften besser zugänglich zu machen.

Experimentelles

Für die Beschreibung der Synthesen und vollständigen Charakterisierungen der Verbindungen **3**, **4** und **5** siehe Hintergrundinformationen. Einkristalle von ausreichender Qualität für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels einer verdünnten Chloroformlösung (0.5 mg mL^{-1}) von **4** oder durch langsames Abdampfen einer gesättigten *ortho*-Dichlorbenzol-lösung von **4** erhalten. Die Daten wurden bei 200 K auf einem Bruker APEX-II Quazar mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt. Datenverarbeitung und Absorptionskorrektur (SADABS)^[24] wurden mittels Standardmethoden durchgeführt. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) mit SHELXL verfeinert.^[25] Alle Nichtwasserstoffatome wurden durch die Verwendung anisotroper thermischer Parameter verfeinert.

Einkristallstrukturdaten für **4**, kristallisiert aus CHCl₃: $T = 200(2) \text{ K}$, C₉₄H₇₀N₈, $M = 1311.58$, trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 4$, $a = 19.147(6)$, $b = 20.818(7)$, $c = 26.276(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.155(8)$, $\beta = 106.234(8)$, $\gamma = 92.153(9)^\circ$, $V = 9687(6) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.90 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.05 \text{ mm}^{-1}$, $0.8^\circ < \theta < 13.6^\circ$, gemessene/unabhängige Reflexe 16066/5594 [$R(\text{int}) = 0.1118$], Zahl der Daten/Parameter 5594/3406/817, GOF 1.47, resultierender $R[I > 2\sigma(I)] R1 = 0.152$, $wR2$ (alle Daten) = 0.391, Restelektronendichte 0.49 und -0.39 e \AA^{-3} . Einkristallstrukturdaten von **4**, kristallisiert aus oDCB: $T = 200(2) \text{ K}$, C₁₃₀H₉₄Cl₁₂N₈, $M = 2193.53$, trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 12.6319(10)$, $b = 13.7783(11)$, $c = 16.8980(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 99.765(1)$, $\beta = 109.587(1)$, $\gamma = 93.707(1)^\circ$, $V = 2707.2(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.36 \text{ mm}^{-1}$, $1.3^\circ < \theta < 24.1^\circ$, gemessene/unabhängige Reflexe 38702/8591 [$R(\text{int}) = 0.0670$], Zahl der Daten/Parameter 8591/2382/790, GOF 1.07, final $R[I > 2\sigma(I)] R1 = 0.104$, $wR2$ (alle Daten) = 0.292, Restelektronendichte 1.01 und -0.81 e \AA^{-3} .

CCDC 1038238 (**4** aus CHCl₃) und 1038239 (oDCB) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Stichwörter: Dispersionswechselwirkungen · Einkristallstrukturanalyse · N-Acene · Polymorphie · Pyrene

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 6051–6056
Angew. Chem. **2015**, *127*, 6149–6154

- [1] a) A. C. Grimsdale, K. Müllen, Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, *44*, 5592–5629; Angew. Chem. **2005**, *117*, 5732–5772; b) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, Chem. Rev. **2001**, *101*, 1267–1300.
- [2] a) K. J. Thorley, J. E. Anthony, Isr. J. Chem. **2014**, *54*, 642–649; b) M. Watanabe, K. Y. Chen, Y. J. Chang, T. J. Chow, Acc. Chem. Res. **2013**, *46*, 1606–1615; c) Q. Ye, C. Chi, Chem. Mater. **2014**, *26*, 4046–4056; d) H. F. Bettinger, C. Tönshoff, Chem. Rec. **2015**, *15*, 364–369; e) J. E. Anthony, Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, *47*, 452–483; Angew. Chem. **2008**, *120*, 460–492; f) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Peripichka, Chem. Rev. **2004**, *104*, 4891–4946;

- g) S. S. Zade, M. Bendikov, Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 4012–4015; Angew. Chem. **2010**, *122*, 4104–4107.
- [3] a) R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, J. Am. Chem. Soc. **2006**, *128*, 9612–9613; b) H. F. Bettinger, R. Mondal, D. C. Neckers, Chem. Commun. **2007**, 5209–5211; c) R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 14281–14289; d) C. Tönshoff, H. F. Bettinger, Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 4125–4128; Angew. Chem. **2010**, *122*, 4219–4222; e) R. Einholz, H. F. Bettinger, Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, *52*, 9818–9820; Angew. Chem. **2013**, *125*, 10000–10003.
- [4] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, New York, **1972**.
- [5] a) B. Purushothaman, S. R. Parkin, J. E. Anthony, Org. Lett. **2010**, *12*, 2060–2063; b) B. Purushothaman, S. R. Parkin, M. J. Kendrick, D. David, J. M. Ward, L. Yu, N. Stingelin, O. D. Jurchescu, O. Ostroverkhova, J. E. Anthony, Chem. Commun. **2012**, *48*, 8261–8263; c) J. Lee, M. J. Bruzek, N. J. Thompson, M. Y. Sfeir, J. E. Anthony, M. A. Baldo, Adv. Mater. **2013**, *25*, 1445–1448; d) M. J. Bruzek, J. E. Anthony, Org. Lett. **2014**, *16*, 3608–3610; e) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, J. Am. Chem. Soc. **2005**, *127*, 8028; f) B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller, J. E. Anthony, Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 7013–7017; Angew. Chem. **2011**, *123*, 7151–7155.
- [6] D. Chun, Y. Cheng, F. Wudl, Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, *47*, 8380–8385; Angew. Chem. **2008**, *120*, 8508–8513.
- [7] a) I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, J. Am. Chem. Soc. **2008**, *130*, 16274–16286; b) I. Kaur, N. N. Stein, R. P. Kopreski, G. P. Miller, J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 3424–3425; c) I. Kaur, N. N. Stein, P. Prusevich, G. P. Miller, J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 1261–1263.
- [8] Übersichtsartikel: a) U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, *52*, 3810–3821; Angew. Chem. **2013**, *125*, 3898–3910; b) U. H. F. Bunz, Pure Appl. Chem. **2010**, *82*, 953–968; c) U. H. F. Bunz, Chem. Eur. J. **2009**, *15*, 6780–6789; d) G. J. Richards, J. P. Hill, T. Mori, K. Ariga, Org. Biomol. Chem. **2011**, *9*, 5005–5017; Originalpublikationen über Azahexacene und -heptacene: e) B. D. Lindner, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, A. Peters, H. J. Himmel, U. H. F. Bunz, Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 8588–8591; Angew. Chem. **2011**, *123*, 8747–8750; f) J. Engelhart, O. Tverskoy, U. H. F. Bunz, J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 15166–15169.
- [9] T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, Chem. Rev. **2011**, *111*, 7260–7314.
- [10] a) J. Xiao, C. D. Malliakas, Y. Liu, F. Zhou, G. Li, H. Su, M. G. Kanatzidis, F. Wudl, Q. Zhang, Chem. Asian J. **2012**, *7*, 672–675; b) J. Xiao, S. Liu, Y. Liu, L. Ji, X. Liu, H. Zhang, X. Sun, Q. Zhang, Chem. Asian J. **2012**, *7*, 561–564; c) H. M. Duong, M. Bendikov, D. Steiger, Q. Zhang, G. Sonmez, J. Yamada, F. Wudl, Org. Lett. **2003**, *5*, 4433–4436; d) J. Xiao, Y. Divayana, Q. Zhang, H. M. Doung, H. Zhang, F. Boey, X. W. Sun, F. Wudl, J. Mater. Chem. **2010**, *20*, 8167–8170.
- [11] J. Xiao, H. M. Duong, Y. Liu, W. Shi, L. Ji, G. Li, S. Li, X.-W. Liu, J. Ma, F. Wudl, Q. Zhang, Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 6094–6098; Angew. Chem. **2012**, *124*, 6198–6202.
- [12] a) A. Mateo-Alonso, Chem. Soc. Rev. **2014**, *43*, 6311–6324. Andere peri-kondensierte Systeme: b) Y. Fogel, M. Kastler, Z. Wang, D. Andrienko, G. J. Bodwell, K. Müllen, J. Am. Chem. Soc. **2007**, *129*, 11743–11749; c) L. Zhang, A. Fonari, Y. Liu, A.-L. M. Hoyt, H. Lee, D. Granger, S. Parkin, T. P. Russell, J. E. Anthony, J.-L. Bredas, V. Coropceanu, A. L. Briseno, J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 9248–9251.
- [13] a) J. K. Stille, E. L. Mainen, J. Polym. Sci. Part B **1966**, *4*, 665–667; b) J. K. Stille, E. L. Mainen, Macromolecules **1968**, *1*, 36–42.

- [14] B. Gao, M. Wang, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8297–8306.
- [15] Interessanterweise gibt es für PFP-Derivate überhaupt erst wenige Einkristallröntgenstrukturen: a) S. More, S. Choudhary, A. Higelin, I. Krossing, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1976–1978; b) X. Feng, F. Iwanaga, J.-Y. Hu, H. Tomiyasu, M. Nakano, C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, T. Yamato, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3594–3597, und Lit. [14]. Nur zwei PFP-Strukturen^[14,15b] zeigen eine Packung der Moleküle durch π-π-Stapelung.
- [16] B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 704–707.
- [17] a) J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321–5322; b) J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864–11873; c) E. E. Nesterov, Z. Zhu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10083–10088; d) D. Zhao, T. M. Swager, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9377–9384; e) T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1181–1189.
- [18] a) Y.-Z. Tan, B. Yang, K. Parvez, A. Narita, S. Osella, D. Beljonne, X. Feng, K. Müllen, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2646; b) Q. Zhang, H. Peng, G. Zhang, Q. Lu, J. Chang, Y. Dong, X. Shi, J. Wie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5057–5064.
- [19] R. Goddard, M. W. Haenel, W. C. Herndon, C. Krüger, M. Zander, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 30–41.
- [20] Oligoine sind ebenfalls π-konjugierte Systeme, die aufgrund ihrer linearen Molekülgestalt oftmals von der exakt linearen Form der sp-Kohlenstoffkette im Festkörper abweichen. Siehe z.B.: a) A. Lucotti, M. Tommasini, D. Fazzi, M. Del Zoppo, W. A. Chalifoux, M. J. Ferguson, G. Zerbi, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4239–4244; b) S. Eisler, A. D. Slepkov, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2666–2676.
- [21] S. Ehrlich, H. F. Bettinger, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10892–10895; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11092–11096.
- [22] Für ein großes nichtlinear verknüpftes Oligoien (Starphen), welches durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurde, siehe: E. C. Rüdiger, M. Porz, M. Schaffroth, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12725–12728.
- [23] D. Wasserfallen, M. Kastlere, W. Pisula, W. A. Hofer, Y. Fogel, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1334–1339.
- [24] Programm SADABS 2012/1 zur Absorptionskorrektur: G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray-Division, Madison, Wisconsin **2012**.
- [25] Programm SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014): G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.

Eingegangen am 12. Dezember 2014,
veränderte Fassung am 4. März 2015
Online veröffentlicht am 27. März 2015