

Arbeiten zu Synthese und Eigenschaften
gürtelförmiger Fluoranthene

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolf Dietrich Neudorff
Berlin, 2002

II

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Oktober 1997 bis September 2001 am Institut für Organische Chemie (Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie) der Freien Universität Berlin unter Betreuung von Prof. Dr. A. D. Schlüter durchgeführt.

1. Gutachter Prof. Dr. A. D. Schlüter
2. Gutachter Prof. Dr. U.-H. Reißig

Tag der Disputation: 09.04.2002

Meinem Vater

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen herzlichen Dank aussprechen, ohne deren Beitrag und Unterstützung die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Prof. Schlüter gilt mein Dank für die Möglichkeit diese interessante und herausfordernde Thema zu bearbeiten, für die Bereitstellung eines sehr gut ausgerüsteten Arbeitsplatzes und den großen Spielraum bei der Ausführung der Arbeit. Besonders möchte ich mich für die gute persönliche Atmosphäre bedanken ohne die die Beendigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dr. D. Lentz möchte für sein Engagement und seine Diskussionsbereitschaft danken. Im Rahmen dieser Arbeit konnte er mehrere Kristallstrukturen lösen.

Frau Zimmermann gilt mein Danke für die zahlreichen GPC-Untersuchungen.

Dr. W. Münch gilt mein Dank für die NOE-Messungen.

Den Mitarbeitern der MS-Abteilung Frau Franzius, Frau Ostwald und Dr. Holzmann gilt mein Dank für die Aufnahme der Massenspektren und Unterstützung bei deren Interpretation.

Frau Vasak danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Frau Merten, Frau Peuker, Frau Kahn und Herrn Dr. Schäfer danke ich für die aufgenommen NMR-Spektren.

Dr. M. Ooppel und Prof. Szeimies gilt mein Dank für ihre Anmerkungen zum theoretischen Teil dieser Arbeit.

Weiter sei allen gedankt, die durch ihre Tätigkeit zur Infrastruktur des Instituts beitragen.

Nicht zuletzt möchte ich allen Arbeitsgruppenmitgliedern für die gute Atmosphäre und Zusammenarbeit, sowie ihre gelegentlich notwendige Toleranz bedanken. Meine besonderer Dank gilt hier meinen Laborkollegen Oliver Henze, Niels Schulte und Matthias Beinhoff.

Schließlich gilt auch all denen mein Dank, die hier nicht namentlich genannt sind oder nicht genannt sein wollten, aber dennoch ihren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Abstract

Die Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung des doppelsträngigen Kohlenstoffgerüsts der Äquatorregion des Fullerenes C_{84} . Die beschriebene Methode basiert auf der cyclischen Dimerisierung diastereomerer AB-Monomere mit Isobenzofuran- und Acenaphthylengruppen als reaktive Termini über nicht diastereospezifische Diels-Alder-Reaktionen. Zur Darstellung von vier diastereomeren Monomervorläufern wurde Dihydropyrycylen zum ersten mal in einer mehrstufigen Synthese eingesetzt. Die Synthese des Dihydropyrycylen, das wesentliche strukturelle Merkmale der Fullerene zeigt, wurde hierzu optimiert und macht diese Verbindung jetzt im 10g Maßstab zugänglich. Die Dimerisierung der Monomere zeigte, unter bestimmten Bedingungen, eine bemerkenswerte Konzentrationsunabhängigkeit, so daß selbst in Substanz gute Ausbeuten des cyclischen Dimers erhalten werden. Der isolierte gürtelförmige Makrocyclus konnte durch säurekatalysierte Dehydratisierungsreaktionen partiell aromatisiert werden. Dieser partiell aromatisierte Makrocyclus unterscheidet sich von der vollständig ungesättigten Stammverbindung formal nur durch zwei „Wassermoleküle“. Semiempirische AM1-Berechnungen der elektronischen und thermodynamischen Eigenschaften cyclischer Fluoranthene, linearer Fluoranthene und Cyclacene zeigen, daß der wesentliche Grund für die unvollständige Aromatisierung in der Spannungsenergie zu suchen ist. Die Strukturen der beiden Makrocyclen, eines der Monomervorläufer sowie zweier diastereomerer Epoxybenzo[k]fluoranthene im Kristall wurden mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen ermittelt. Weiterhin wird eine Route zu 8,9-Didehydrofluoranthenen vorgestellt und zur Synthese eines Diphenylfluoranthenefluoranthenes eingesetzt, dessen Struktur im Kristall gezeigt wird. Diese Route ist ein wichtiger Schritt in Richtung auf die Synthese der Äquatorregion des C_{60} -Fullerenes und Struktur verwandter offenkettiger Polymere mit dem Strukturmuster *peri*- und *ortho*-annelierter Naphthalinseinheiten.

The synthesis and structural characterization of the double-stranded carbon skeleton of a C_{84} fullerene's belt region has been achieved. The synthetic methodology described is based on cyclic dimerization of diastereomeric AB-type monomers by non diastereospecific Diels-Alder reaction with isobenzofuran and acenaphthylene groups as reactive termini. Four diastereomeric monomer precursors have been prepared, using dihydropyrycene for the first time in a multi-step synthesis. The synthesis of dihydropyrycene itself has been optimized. This hydrocarbon, which shows essential structural features of the fullerenes was made available on the 10 g scale. The dimerization of the monomers showed a remarkable concentration independence under certain conditions, to give good yields of the cyclic dimer even in bulk. The belt-shaped macrocycle obtained from dimerization of the monomers has been partly aromatized by acid catalyzed dehydration reaction. This partly aromatized macrocycle differs from the fully unsaturated belt by two "water" molecules. Semiempirical AM1 calculations on electronic and thermodynamic properties of cyclic fluoranthenes, linear fluoranthenes, and cyclacenes revealed strain energy as the essential reason for the incomplete aromatization. X-ray crystallographic structures in the crystals of the macrocycles, one of the monomers, and two diastereomeric epoxybenzo[k]fluoranthenes are also given. In addition, the first route to 8,9-didehydrofluoranthenes was developed and applied in the synthesis of a diphenylfluoranthenefluoranthene. The X-ray crystallographic structures in the crystals of the latter is given. This route is an important step toward the synthesis of the C_{60} -fullerene's equator region and structurally related open chain polymers with the pattern of *peri*- and *ortho*-fused naphthalenic units.

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	3
3.	Syntheseplanung	6
4.	Zielstruktur	17
5.	Auswahl und Synthese der Grundbausteine	21
5.1	Synthese eines funktionalisierten Isobenzofuran-Vorläufers	23
5.2	Synthese des 1,2-Dihydropyrycydens	24
6.	Synthese der Monomere	31
7.	Cyclisierungsreaktionen	42
7.1	Struktur des Makrocyclus	43
7.2	Konzentrationsabhängigkeit der Cyclisierungsreaktion	49
8.	Aromatisierungsversuche	55
9.	Zur Struktur des partiell aromatisierten Makrocyclus	64
10.	AM1-Berechnung cyclischer Fluoranthene, Cyclacene und linearer Acene	66
10.1	Nomenklaturvorschlag für fluoranthenartige PAHs	68
10.2	Vergleich von linearen Acenen, Cyclacenen und Circocenen	72
10.2.1	Orbitalenergien von linearen Acenen, Cyclacenen und Circocenen	73
10.2.2	Bildungsenthalpien und Protonenaffinitäten	76
10.2.3	Spannungsenergien des [2,2,3]Circocens und seiner Vorstufen	82
10.3	Strukturelle und elektronische Eigenschaften der Circocene	92
10.3.1	Struktur der Circocene	92
10.3.2	Elektronische Struktur der Circocene	97
10.4	Gültigkeit der AM1-Methode für lineare Acene, Cyclacene und Circocene	106
11.	Weiterführende Experimente	112
12.	Zusammenfassung / Summery	124
13.	Experimenteller Teil	128
14.	Literatur	160

