

**Darstellung von Corannulenen mit stark
elektronenziehenden Substituenten und Untersuchung
ihrer strukturellen, dynamischen sowie elektrochemischen
Eigenschaften**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Axel Haupt

aus Neuruppin

2018

Die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Darstellung von Corannulenen mit stark elektronenziehenden Substituenten und Untersuchung ihrer strukturellen, dynamischen sowie elektrochemischen Eigenschaften“ wurde im Zeitraum von Juni 2015 bis Januar 2018 unter Leitung von Prof. Dr. Dieter Lentz am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt. Sie ist aus der Masterarbeit mit dem Titel „Corannulene mit stark elektronenziehenden Gruppen“, welche von Oktober 2014 bis April 2015 ebenfalls in der Arbeitsgruppe Lentz angefertigt wurde, hervorgegangen.

1. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Lentz
2. Gutachter: Prof. Dr. Biprajit Sarkar
- Disputation am: 26.03.2018

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden vor der Einreichung dieses Manuskripts auf Fachkonferenzen präsentiert.

Konferenzvorträge:

A. Haupt, B. Duda, B. M. Schmidt, D. Lentz, *Buckybowls meet Fluorine*, 21st International Symposium on Fluorine Chemistry, 23.- 28. August 2015, Como (Italien)

A. Haupt, D. Lentz, *Corannulenes with strong electron-withdrawing groups*, 18th European Symposium on Fluorine Chemistry, 7.- 12. August 2016, Kiew (Ukraine)

A. Haupt, D. Lentz, *Corannulene mit stark elektronenziehenden Gruppen*, 17. Deutscher Fluortag, 19.- 21. September 2016, Schmitten/Dorfweil

Posterbeiträge auf Konferenzen:

A. Haupt, D. Lentz, *Corannulenes with Strong Electron-Withdrawing Groups – Perfluoroalkylated Buckybowls*, 21st International Symposium on Fluorine Chemistry, 23.-28. August 2015, Como (Italien)

A. Haupt, D. Lentz, *Synthesis and Properties of bis-(Perfluoroalkyl) corannulenes*, Bremen Fluorine Days (5th International Symposium on Organofluorine Compounds in Biomedical, Organic Materials and Agriculture Sciences), 3.-7. Juli 2016, Bremen

A. Haupt, D. Lentz, *Corannulene mit stark elektronenziehenden Gruppen*, GDCh Wissenschaftsforum, 10.-14. September 2017, Berlin

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle einigen Personen danken, ohne die das Anfertigen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Der größte Dank gilt meinem Betreuer und Doktorvater Prof. Dr. Dieter Lentz für die stetige Unterstützung während des gesamten Studiums. Mit seinem weitreichenden Wissen hatte er bei Schwierigkeiten jeglicher Art immer eine gute und passende Idee parat. Mit seiner Hilfe und Erfahrung konnte so manches komplexe Problem verstanden und gelöst werden. Nicht zuletzt gilt ihm der Dank für die (teils gemeinsame) Aufnahme und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen sowie die damit verbundene Fähigkeit, auch aus dem aussichtslosesten Kristallisationsansatz gute Kristalle zu präparieren. Es sei ihm außerdem dafür gedankt, dass er immer bereit ist, sein Wissen zu teilen und nachdrücklich dazu ermutigt, sich selbst Wissen anzueignen.

Prof. Dr. Biprajit Sarkar möchte ich zunächst für die Anfertigung des Zweitgutachtens zu dieser Arbeit danken. Weiterhin gilt ihm mein Dank für seine generelle Ansprechbarkeit und Hilfsbereitschaft sowie für sehr viele gute Ideen, die aus Zeitgründen leider nicht alle im Rahmen dieser Arbeit verfolgt werden konnten.

Ich möchte zudem meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe Lentz für die tolle Arbeitsatmosphäre verbunden mit vielen hilfreichen Tipps danken. Namentlich danke ich hier meiner ehemaligen Kollegin Dr. Darina Heinrich für die freundliche Aufnahme in Labor U305. Ihr und Dr. Juliane Krüger gilt zudem der Dank, mich in die Gepflogenheiten des gelegentlichen Feierabendbiers in der AG Lentz eingeführt zu haben. Dr. Annika Meyer gilt mein Dank für die Weitergabe vieler Erfahrungen aus der Corannulen-Chemie sowie das Vererben diverser Startmaterialien und Spezialgeräte die mir das Laborleben teils erheblich vereinfacht haben. Alma Jaeger und Mohammad Zeyat, den beiden neben mir letzten Doktoranden der AG Lentz, danke ich insbesondere für die gegenseitige Unterstützung und Hilfsbereitschaft. Auch wenn wir zumeist nur zu dritt waren, konnte man sich immer aufeinander verlassen, sowohl im Erledigen allgemeiner Laboraufgaben als auch dann, wenn es darum ging, allgemeine und organisatorische Dinge zu klären. Nicht zuletzt waren die Gespräche in gemeinsamen Kaffeepausen oft sehr erheiternd und konnten von hin und wieder frustrierenden Laborresultaten ablenken.

Ein großer Dank gilt selbstverständlich auch den Studenten die mich im Rahmen ihrer Forschungsprojekte tatkräftig unterstützt haben. Namentlich danke ich hier vor allem Maximilian Kutter, den die Perfluoralkyl-Chemie im Rahmen seiner Bachelorarbeit offenbar nicht genug abschrecken konnte, um nicht noch einmal für ein Forschungspraktikum zu einem weiteren Corannulen-Thema in mein Labor zurückzukehren. Nicht weniger danke ich Lisa-Marie Keller, Ruben Walter und Marius Wenz, welche ebenfalls sehr engagiert an ihren jeweiligen Projekten gearbeitet haben, auch wenn diese teils recht frustrierend und aussichtslos erschienen.

Mein weiterer Dank gilt Dr. Stefan Ellrodt, Dr. Moritz Malischewski und Dr. Helmut Poleschner, den (ehemaligen) Mitarbeitern der AG Seppelt, für viele konstruktive Gespräche und Ideen sowie Prof. Dr. Konrad Seppelt für die Inspiration und Motivation, immer weiter an seinen Zielen zu arbeiten. Ich danke zudem Thomas Drews für die präparative Hilfe bei fluorchemischen Synthesen sowie seine allgemeine Hilfsbereitschaft. Den Mitarbeitern der AG Müller, insbesondere Dr. Gregor Pfeifer, sei für die Hilfe bei der Durchführung der Mikrowellenreaktionen gedankt. Weiterhin gilt mein Dank Dr. Simon Steinhauer für die Unterstützung bei der Messung spezieller NMR-Spektren sowie die generelle Bereitschaft zur Lösung etwaiger technischer Probleme an den NMR-Spektrometern. Ich danke ihm zudem für die Hilfe bei Problemen mit gNMR. Den Mitarbeitern der Massenspektrometrie-Serviceabteilung, insbesondere Xuan Pham und Thomas Kolrep, danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Ich danke außerdem meinen Kommilitonen Thomas Siemon, Karsten Sonnenberg und Kai Töpfer für die gegenseitige Hilfe und Unterstützung während des gesamten Studiums.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Familie für die fortwährende Unterstützung und Geduld, die mir während des gesamten Studiums entgegengebracht wurden.

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl-Gruppe (-CO-CH ₃)
AIBN	Azo- <i>bis</i> (isobutyronitril)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
Bn	Benzyl-Gruppe (-CH ₂ -C ₆ H ₅)
BTBPY	4,4'- <i>bis</i> (<i>tert</i> -Butyl)bipyridin
ⁱ Bu	<i>iso</i> -Butyl-Gruppe (-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂)
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	Correlation Spectroscopy (Korrelations-Spektroskopie)
Cp	Cyclopentadienyl-Rest (C ₅ H ₅ ⁻)
d	Dublett-Aufspaltung im Kernspinresonanzspektrum
DBA	Dibenzylidenaceton
DME	1,2-Dimethoxyethan, "Glyme"
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMG	<i>N,N</i> -Dimethylglycin
DMPU	<i>N,N'</i> -Dimethylpropylenharnstoff
DPPF	1,1'- <i>bis</i> (Diphenylphosphino)ferrocen
DPPP	1,3- <i>bis</i> (Diphenylphosphino)propan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl-Gruppe (-C ₂ H ₅)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry (hochaufgelöste Massenspektrometrie)
IR	Infrarotspektroskopie
Lit	Literaturwert
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	1) Multipllett-Aufspaltung im Kernspinresonanzspektrum 2) „medium“, mittelstarke Absorptionsbande im Infrarotspektrum
Smp	Schmelzpunkt

Me	Methyl-Gruppe (-CH ₃)
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHC	N-heterozyklisches Carben
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
Oct	Octyl-Gruppe (-C ₈ H ₁₇)
PEG	Polyethylenglykol
phen	1,10-Phenanthrolin
ppm	parts per million (Millionstel, „Teile pro Million“)
q	Quartett-Aufspaltung im Kernspinresonanzspektrum
R _F	Perfluoralkylrest der allgemeinen Formel C _n F _(2n+1)
s	1) Singulett im Kernspinresonanzspektrum 2) „strong“, starke Absorptionsbande im Infrarotspektrum
sept	Septett-Aufspaltung im Kernspinresonanzspektrum
t	Triplett-Aufspaltung im Kernspinresonanzspektrum
THF	Tetrahydrofuran
w	„weak“, schwache Absorptionsbande im Infrarotspektrum

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Summary	2
3. Einleitung	3
3.1. Corannulen – ein polyzyklischer, aromatischer Kohlenwasserstoff	3
3.2. Synthese und Eigenschaften fluorierter Corannulen-Derivate	6
3.3. Zielsetzung	13
4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens	15
4.1. Fluoride	15
4.2. Cyanide	18
4.3. Thiole	21
4.4. Thio- und Selenocyanate	25
5. Perfluoralkylierte Corannulene	28
5.1. Darstellung 1,2-disubstituierter Perfluoralkylcorannulene	28
5.2. Synthese vierfach perfluoralkylierter Corannulen-Derivate	31
5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen- Verbindungen	38
6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen	61
6.1. Sauerstoff	61
6.2. Schwefel	67
6.3. Selen	70
6.4. Tellur	73
7. Corannulene mit Carbonyl-Funktionen und deren Derivate	75
7.1. Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride des Corannulens	75
7.2. annellierte Maleimide mit elektronenziehenden Substituenten	77
8. Koordinationschemie funktionalisierter Corannulene	80
8.1. Tetracyanocorannulen als Ligand mit Nitril-Funktionen	80

8.2. Imin- und Amin-Derivate des Corannulens.....	82
8.3. Catechol- und Thiocatechol-ähnliche Liganden.....	86
8.4. N-heterozyklische Carbene basierend auf Corannulen	87
9. Festkörperstrukturen substituierter Corannulene.....	90
9.1. Perfluoralkylsubstituierte Fluoranthene und Corannulene	90
9.2. Corannulene mit Thioether-Funktionen	95
9.3. Corannulen-Derivate mit Maleimid- und Imin-Funktionen	97
10. Cyclovoltammetrische Untersuchungen	101
10.1. Perfluoralkylierte Corannulene	101
10.2. Corannulene mit Nitril-/Maleimid-Funktionen.....	103
10.3. Corannulene mit fluorierten Chalkogen-Substituenten	104
11. Experimenteller Teil.....	106
11.1. Allgemeines.....	106
11.1.1. Arbeitstechniken und Chemikalien	106
11.1.2. Analytik.....	107
11.1.3. Elektrochemische Messungen.....	108
11.2. Synthesen	109
11.2.1. Corannulen-1,2,5,6-tetracarbonitril 6	109
11.2.2. Corannulen-1,2,5,6-tetrayl- <i>tetrakis</i> (benzylsulfan) 8a	109
11.2.3. Corannulen-1,2,5,6-tetrayl- <i>tetrakis</i> (octylsulfan) 8b	110
11.2.4. 1,6,7,10-Tetramethyl-8,9- <i>bis</i> (pentafluorethyl)fluoranthen 10a (mit Nebenprodukt 1,6,7,10-Tetramethyl-8-(pentafluorethyl)fluoranthen 11a).....	111
11.2.5. 1,6,7,10-Tetramethyl-8,9- <i>bis</i> (nonafluorbutyl)fluoranthen 10b (mit Nebenprodukt 1,6,7,10-Tetramethyl-8-(nonafluorbutyl)fluoranthen 11b).....	112
11.2.6. 1,2- <i>bis</i> (Pentafluorethyl)corannulen 12a	113
11.2.7. 1,2- <i>bis</i> (Nonafluorbutyl)corannulen 12b	114

11.2.8. 1,2,5,6- <i>tetrakis</i> (Pentafluorethyl)corannulen 13 (mit Nebenprodukten 1,2,6- <i>tris</i> (Pentafluorethyl)corannulen 14a und 1,2,5- <i>tris</i> (Pentafluorethyl)-corannulen 14b)	115
11.2.10. 1,6- <i>bis</i> (Pentafluorethyl)-3,4- <i>bis</i> (trifluormethyl)corannulen 17a	117
11.2.11. 1,6- <i>bis</i> (Nonafluorbutyl)-3,4- <i>bis</i> (trifluormethyl)corannulen 17b	118
11.2.12. 1,2,5,6- <i>tetrakis</i> (Trifluormethyl)corannulen 18	118
11.2.13. 1,2,6-Tribrom-4-(trifluormethyl)corannulen 20	119
11.2.14. 1,2,4,6- <i>tetrakis</i> (Trifluormethyl)corannulen 21a	120
11.2.15. 1,2,6- <i>tris</i> (Pentafluorethyl)-4-(trifluormethyl)corannulen 21b	121
11.2.9. 1,2,5,6-Tetraethylcorannulen 22b	121
11.2.16. 1,2,5,6-Tetramethoxycorannulen 23	122
11.2.17. Corannulen-1,2,5,6-tetrayl- <i>tetrakis</i> ((pentafluorphenyl)sulfan) 24	123
11.2.18. Corannulen-1,2,5,6-tetrayl- <i>tetrakis</i> ((trifluormethyl)sulfan) 25	124
11.2.19. Corannulen-1,2,5,6-tetrayl- <i>tetrakis</i> ((pentafluorphenyl)selan) 26	124
11.2.20. Corannulen-1,2,5,6-tetracarbonsäure 27	125
11.2.21. Corannuleno-[1,2- <i>c</i> :5,6- <i>c'</i>]difuran-1,3,6,8-tetraon 28	126
11.2.22. <i>N,N'</i> - <i>bis</i> (Pentafluorphenyl)fluorantheno[1,10- <i>efg</i> :6,7- <i>e'f'g'</i>]diisoindol-1,3,6,8(2H,7H)-tetraon 29a	126
11.2.23. <i>N,N'</i> - <i>bis</i> (2,2,2-Trifluorethyl)fluorantheno[1,10- <i>efg</i> :6,7- <i>e'f'g'</i>]diisoindol-1,3,6,8(2H,7H)-tetraon 29b	127
11.2.24. <i>N,N',N'',N'''</i> -(Corannulen-1,2,5,6-tetrayl)- <i>tetrakis</i> (1,1-diphenylmethanimin) 30	128
11.2.25. Corannulen-1,2,5,6-tetraamin-hydrochlorid 31	129
11.2.26. 2,2,9,9-Tetraphenyl-2,9-dihydrocorannuleno-[1,2- <i>d</i> :5,6- <i>d'</i>]-diimidazol 32	129
11.3. Kristallographische Daten.....	131
11.3.1. 1,6,7,10-Tetramethyl-8,9- <i>bis</i> (pentafluorethyl)fluoranthen 10a	131
11.3.2. 1,6,7,10-Tetramethyl-8,9- <i>bis</i> (nonafluorbutyl)fluoranthen 10b	132
11.3.3. 1,2- <i>bis</i> (Pentafluorethyl)corannulen 12a	133

11.3.4. 1,2,5,6- <i>tetrakis</i> (Pentafluorethyl)corannulen 13	135
11.3.5. 1,2,6- <i>tris</i> (Pentafluorethyl)corannulen 14a	136
11.3.6. 1,6- <i>bis</i> (Pentafluorethyl)-3,4- <i>bis</i> (trifluormethyl)corannulen 18a	137
11.3.7. Corannulen-1,2,5,6-tetrayl- <i>tetrakis</i> ((pentafluorphenyl)sulfan) 24	138
11.3.8. Corannulen-1,2,5,6-tetrayl- <i>tetrakis</i> ((trifluormethyl)sulfan) 25	139
11.3.9. <i>N,N'</i> - <i>bis</i> (Pentafluorphenyl)fluorantheno[1,10-efg:6,7-e'f'g']diisoindol- 1,3,6,8(2H,7H)-tetraon 29a	140
11.3.10. <i>N,N',N'',N'''</i> -(Corannulen-1,2,5,6-tetrayl)- <i>tetrakis</i> (1,1- diphenylmethanimin) 30	141
12. Literaturverzeichnis	142

1. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es, elektronenziehende Substituenten ins Corannulen-Gerüst einzuführen. Dabei konnte die Klasse der bereits zuvor bekannten Perfluoralkylcorannulene um einige Vertreter erweitert werden. Es zeigte sich, dass sich durch die Wahl eines geeigneten Startmaterials und der damit verbundenen Synthesequenz selektiv verschiedenste Substitutionsmuster vierfach perfluoralkylierter Corannulene generieren lassen. Die Ausbeuten der jeweiligen Verbindungen waren allerdings eher mäßig. Höher substituierte Derivate konnten nicht erhalten werden. Die Größe des Perfluoralkyl-Rests beeinflusste maßgeblich die strukturellen Eigenschaften im Festkörper. Während man für dreifach substituierte Pentafluorethyl-Derivate noch kolumnare Stapelungen beobachtete, war dies mit der Einführung einer weiteren C_2F_5 -Einheit hinfällig. Die elektronischen Eigenschaften des Polyaromaten wurden hingegen vornehmlich durch das Substitutionsmuster beeinflusst. Ein dynamisches Verhalten ließ sich in den temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren *ortho*-disubstituierter Verbindungen beobachten. Mittels Linienformanalyse war es möglich, die Umwandlungsprozesse genauer zu untersuchen und energetisch grob abzuschätzen.

Zudem gelang es auch, erstmals ein vierfach substituiertes Cyano-Derivat des Corannulens darzustellen. Dieses besitzt ein um rund 1,4 V höheres Reduktionspotential als der unsubstituierte Polyaromat und ist das bisher am einfachsten zu reduzierende Corannulen-Derivat. Von dieser Verbindung abgeleitete Maleimide besitzen ebenfalls ins Anodische verschobene Reduktionspotentiale. Die strukturelle Untersuchung eines der Maleimid-Derivate konnte im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls durchgeführt werden.

Es konnten fluorierte Thio- und Selenoether-Derivate des Corannulens erhalten werden. Hierbei erweist sich der vierfach substituierte Trifluormethylthioether als interessante Verbindung. Strukturell beobachtet man eine kolumnare Stapelung der Corannulen-Schüsseln, während die elektronenziehenden Eigenschaften des Thioethers mit denen der Perfluoralkyl-Derivate vergleichbar sind.

Versuche zur Darstellung von Koordinationsverbindungen mit funktionalisierten Corannulenen als Liganden führten nicht zum Erfolg. Hier war insbesondere der synthetische Zugang problematisch.

2. Summary

In the context of this thesis, electron-withdrawing substituents could successfully be introduced into the corannulene moiety. Especially the known compound class of perfluoroalkyl corannulenes could be enlarged by several derivatives. It could be shown that the choice of appropriate starting materials and synthetic routes leads to a variety of fourfold perfluoroalkylated corannulenes with different substitution patterns. The yields of synthesized compounds were moderate, whereas higher substituted derivatives were not accessible. The size of the perfluoroalkyl residues strongly influenced the structural properties in the solid state. With up to three pentafluoroethyl-groups one could observe columnar stacking of the bowl-shaped corannulene-moieties, which is no longer the case when a fourth C₂F₅-group was added. In contrast, the electronic properties were mainly affected by the substitution pattern. Variable temperature ¹⁹F-NMR spectroscopy of *ortho*-disubstituted compounds revealed dynamic behavior. The transformation processes behind this phenomenon and their energetic barriers could be roughly investigated by using full lineshape analysis.

Further, it was possible to synthesize a fourfold substituted cyano-derivative of corannulene. In comparison to the unsubstituted polyaromatic compound its reduction potential was shifted by about 1.4 V to anodic potentials. Hence, tetracyanocorannulene was the best electron acceptor known so far in the corannulene series. It was also possible to synthesize derived maleimide compounds showing also shifted reduction potentials. One of these maleimide compounds could also be investigated concerning its structural properties.

It was possible to obtain fluorinated thio- and selenoether-derivatives of corannulene. Amongst them, the tetrasubstituted trifluoromethylthioether is the most potent compound concerning both, structural and electronic properties. In the solid state one could observe columnar stacking of the corannulene moieties. The reduction potential of the compound was as shifted as those of the respective perfluoroalkylated compounds with the same substitution pattern.

Attempts to synthesize coordination compounds based on functionalized corannulenes as ligands were not successful. The access to these compounds was limited due to the introduction of appropriate donor atoms.

3. Einleitung

Fluororganische Verbindungen spielen in vielen Bereichen des täglichen Lebens eine wichtige Rolle. Ob als Beschichtung von Küchenutensilien oder als Hochleistungsbauteil in technischen Anwendungen, fluorierte Polymere haben unseren Alltag nachhaltig verändert. Doch auch kleinere fluorierte, organische Moleküle besitzen oftmals interessante Eigenschaften und können als Materialien von Interesse sein. Nicht zu vernachlässigen ist die Bedeutung fluoriertes Moleküle in der Pharmaindustrie sowie der Agrochemie. Viele der heute entwickelten Präparate enthalten zumindest ein Fluor-Atom.^[1] In der vorliegenden Arbeit werden Synthesewege und Eigenschaften von fluorierten Derivaten des Corannulens untersucht. Diese Verbindungen versprechen teilweise sehr interessante strukturelle und elektrochemische Eigenschaften und könnten im Idealfall Anwendung als organische Halbleitermaterialien finden.^[2]

3.1. Corannulen – ein polyzyklischer, aromatischer Kohlenwasserstoff

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bestehen aus mehreren annellierten Carbozyklen. Der einfachste Vertreter dieser Stoffklasse ist mit zwei kondensierten, aromatischen Sechsringen Naphthalin, während auch größere Systeme, wie zum Beispiel Coronen ausgebildet werden können (Abb. 1). Ein spezieller Vertreter der polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe ist Corannulen $C_{20}H_{10}$, dessen Struktur analog zu seinem Schwestermolekül Sumanen $C_{21}H_{12}$ vom kugelförmigen Buckminsterfulleren C_{60} abgeleitet ist. Es handelt sich dabei um die beiden möglichen Fragmente, die aus einem zentralen Fünfring und fünf annellierten

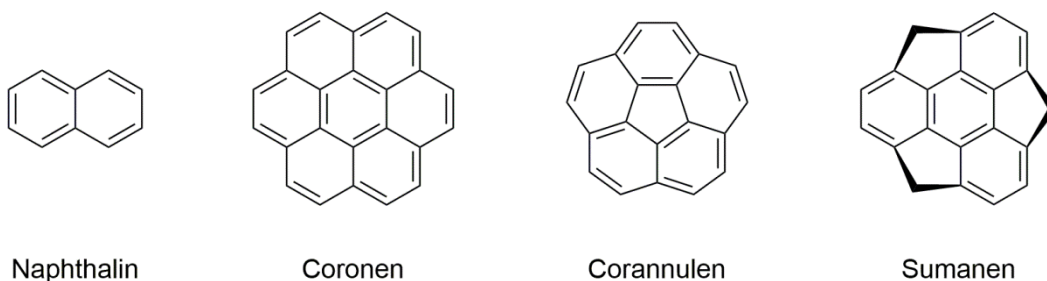


Abb.1: planare (Naphthalin, Coronen) und gewölbte (Corannulen, Sumanen) polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe.

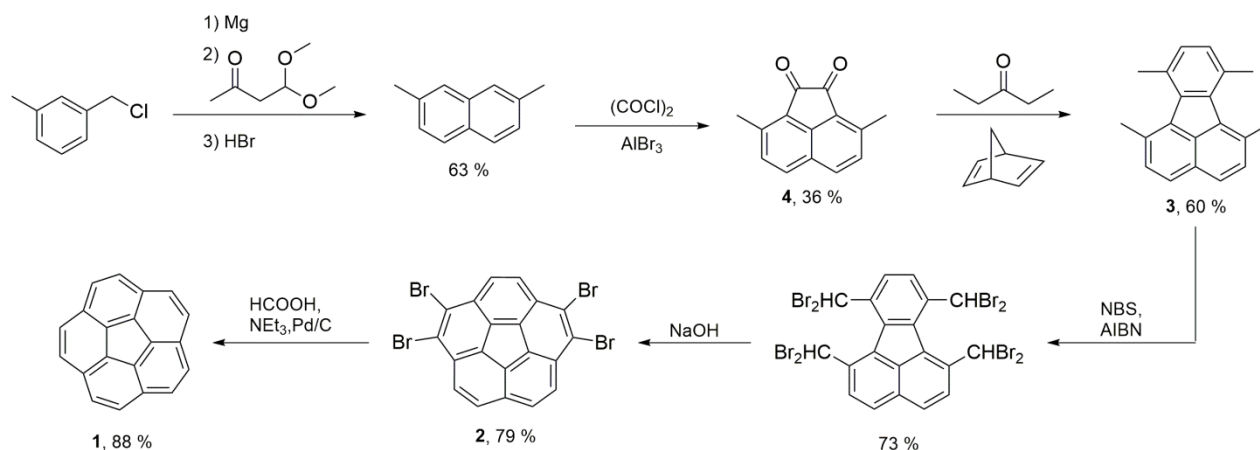
3. Einleitung

3.1. Corannulen – ein polyzyklischer, aromatischer Kohlenwasserstoff

aromatischen Sechsringen (Corannulen) beziehungsweise einem zentralen Benzolring und je drei alternierend kondensierten Fünf- und aromatischen Sechsringen bestehen (Sumanen) (Abb. 1, rechts). Beide Moleküle sind nicht planar, sondern besitzen als Kugelfragmente eine gewölbte Struktur, die ihnen in Anlehnung an das Buckminster-Fulleren C_{60} („Buckyball“) den Beinamen „Buckybowls“ eingebracht hat.

Corannulen wurde zum ersten Mal 1966 durch Barth und Lawton synthetisiert.^[3] Die Synthese führte ausgehend von Acenaphthen in 17 linearen Stufen zum Aufbau der weiteren Ringe und lieferte nach abschließender Aromatisierung Corannulen in etwa 1% Gesamtausbeute. Ein weiterer wichtiger Beitrag zur Synthese wurde von Scott geleistet. Er beschrieb 1991 eine Darstellung des Corannulens ausgehend von Acenaphthenchinon mittels Knoevenagel-Kondensation, Diels-Alder Reaktion und anschließender Vakuum-Pyrolyse.^[4] Eine wenige Jahre später ebenfalls von Scott veröffentlichte, leicht modifizierte Variante der Pyrolyse ermöglichte die Darstellung des Corannulen-Moleküls in Ausbeuten von rund 30%.^[5] Trotz der zufriedenstellenden Ausbeute und den vielfältigen Möglichkeiten, Corannulen und verwandte, polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe herzustellen, hatte die Vakuum-Pyrolyse entscheidende Nachteile. Die Ansatzgröße war auf maximal 300 mg Produkt limitiert, zudem erforderten die Reaktionstemperaturen von über 1000 °C spezielle Reaktionsgefäße und sehr robuste Startmaterialien. Nicht zuletzt entstand bei dieser Art der Darstellung auch immer Chlorcorannulen als Nebenprodukt, welches sich chromatographisch nur sehr schwer abtrennen lässt.

Die erste Synthese in Lösung und unter milden Reaktionsbedingungen wurde 1996



Schema 1: Synthese von Corannulen 1 im Kilogramm-Maßstab nach Siegel.^[6]

3. Einleitung

3.1. Corannulen – ein polyzyklischer, aromatischer Kohlenwasserstoff

durch Siegel beschrieben.^[7] Nach einigen überarbeiteten Varianten dieser Darstellung, veröffentlichte ebenfalls Siegel im Jahr 2012 die Corannulen-Synthese im Technikums-Maßstab.^[6] Auf diese Weise ist es möglich, ausgehend von günstigen, kommerziell erhältlichen Startmaterialien in acht linearen Stufen und etwa 4% Gesamtausbeute zum unsubstituierten Corannulen-Molekül **1** im Kilogramm-Maßstab zu gelangen (Schema 1). Die in dieser Syntheseroute ebenfalls auftretende Sequenz vom Acenaphthenchinon- (**4**) zum Fluoranthen-Derivat (**3**) ist dabei vergleichbar mit den entsprechenden Schritten in Scotts Darstellung mittels Vakuum-Pyrolyse.^[4-5] Eine ausführliche Zusammenfassung über die anfänglichen synthetischen Herangehensweisen sowie Möglichkeiten, ausgehend von Corannulen eine Vielfalt größerer, gewölbter Polyaromaten darzustellen wurde von Siegel 2006 veröffentlicht.^[8]

Das Corannulen-Molekül selbst besitzt einige interessante Eigenschaften. Eines dieser Merkmale ist die zuvor bereits erwähnte schüsselförmige Molekülstruktur, welche durch Hanson und Nordman durch röntgenkristallographische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte.^[9] Es wurde dabei eine Schalentiefe von 0,87 Å beobachtet. Mittels NMR-Experimenten konnte Scott feststellen, dass die schüsselförmige Struktur des Corannulens eine mit rund 10 kcal/mol recht geringe Inversionsbarriere aufweist, und der Aromat somit bei Raumtemperatur etwa 200.000 Mal pro Sekunde invertiert.^[10] Mit einer hohen Anzahl entsprechend sperriger Substituenten ist es jedoch möglich, die Wölbung des Polyaromaten zu verringern. Da das Umklappen des Corannulen-Gerüsts über einen planaren Übergangszustand verläuft, führt die Abnahme der Schalentiefe auch gleichzeitig zu einer geringeren Inversionsbarriere. Dies wurde durch die Gruppe um Siegel sowohl experimentell als auch durch quantenchemische Rechnungen gezeigt.^[11] Eine weitere wichtige Eigenschaft besteht darin, dass das polyaromatische System reduziert werden kann, und hierbei bis zu vier Elektronen aufnimmt.^[12] Die Reduktion kann dabei elektrochemisch erfolgen, lässt sich aber auch auf chemischem Wege durch die Umsetzung mit Alkalimetallen erreichen.^[13] In letzterem Fall sind bereits Mono- und Dianionen des Corannulens mit Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsium-Kationen strukturell charakterisiert worden.^[14] Da sich der Aromat nur im stark kathodischen Potentialbereich reduzieren lässt, ist die Elektronenaffinität des unsubstituierten Corannulens eher gering ausgeprägt. Durch die Substitution mit geeigneten elektronenziehenden Substituenten kann das zweifach entartete LUMO

3. Einleitung

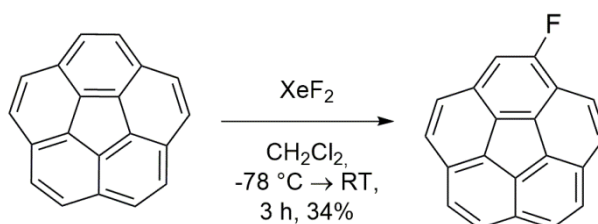
3.2. Synthese und Eigenschaften fluorierter Corannulen-Derivate

des Moleküls energetisch abgesenkt werden, sodass die entsprechenden Anionen einfacher generiert werden können.^[15] Im folgenden Abschnitt werden die bisher in der Literatur beschriebenen, substituierten Corannulen-Derivate hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften und Synthesemöglichkeiten zusammengefasst.

3.2. Synthese und Eigenschaften fluorierter Corannulen-Derivate

Die Chemie des Corannulens ähnelt oftmals der planarer, polyzyklischer Aromaten. Trotzdem sorgt die Wölbung des Moleküls in manchen Reaktionen für eine erhöhte Reaktivität. Perfluornaphthalin kann beispielsweise durch eine Gasphasenfluorierung von Naphthalin mit Silber(II)-fluorid dargestellt werden^[16]. Eine ähnliche Reaktion mit gesättigten Kohlenwasserstoffen und Cobalt(III)-fluorid in der Gasphase liefert die entsprechenden perfluorierten Verbindungen^[17]. Eine Fluorierung von Corannulen ist auf diese Weise nicht realisierbar. Vielmehr muss auf mildere Fluorierungsmethoden zurückgegriffen werden. Ein Beispiel hierfür ist die elektrophile aromatische Fluorierung mittels Xenon(II)-fluorid bei tiefen Temperaturen. Auf diese Weise konnte in der Arbeitsgruppe Lentz Monofluorcorannulen dargestellt werden (Schema 2)^[18]. Der Nachteil dieser Darstellungsmethode liegt in der relativ geringen Ausbeute sowie dem hohen Preis des Xenondifluorids.

Am Beispiel des Monofluorcorannulens kann eine interessante Eigenschaft substituiertes Corannulene beobachtet werden. Die Festkörperstruktur von unsubstituiertem Corannulen wird durch Wechselwirkungen von C-H- σ -Bindungen mit den π -Systemen der benachbarten Moleküle bestimmt^[9] (Abb.2, oben). In der entsprechenden Festkörperkristallstruktur des Fluorcorannulens ordnen sich die Moleküle in eindimensionalen Stapelachsen an^[18] (Abb. 2, unten). Innerhalb eines Stapels zeigen alle Corannulen-Moleküle in die gleiche Richtung, während benachbarte Stränge in die entgegengesetzte Richtung zeigen. Im Fall des Monofluorcorannulens sind die aromatischen Systeme nicht komplett deckungsgleich sondern leicht verschoben angeordnet. Zudem ist das Fluoratom im Festkörper fehl-



Schema 2: Synthese von Monofluorcorannulen.^[18]

3. Einleitung

3.2. Synthese und Eigenschaften fluorierter Corannulen-Derivate

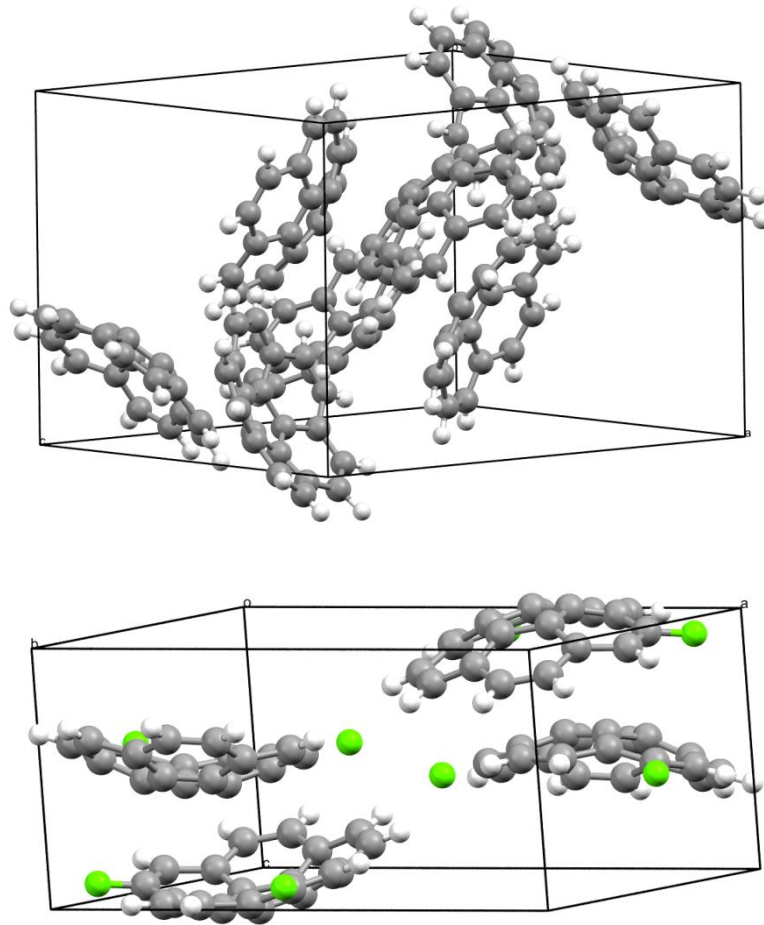


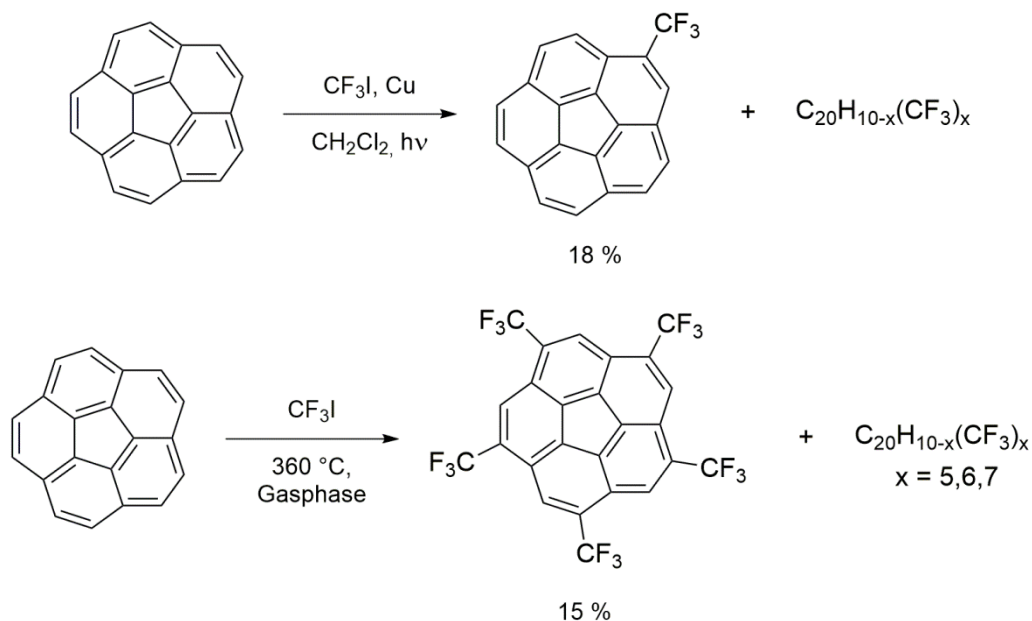
Abb.2: Elementarzellen der Festkörperkristallstrukturen von Corannulen^[9] (oben) und Monofluorcorannulen^[18] (mit Fehlordnung, unten).

geordnet. Insgesamt resultiert daraus das sogenannte „slipped stacking“, eine Stapelung, bei der die Einzelmoleküle leicht gegeneinander verschoben sind.

Eine weitere Möglichkeit der Derivatisierung des Corannulens besteht in der Einführung von Trifluormethylgruppen. Erste Versuche hierzu wurden ebenfalls in der Arbeitsgruppe Lentz durchgeführt. Dabei wurde Corannulen mit Trifluormethyliodid und Kupfer unter Bestrahlung mit einer UV-Lampe in Dichlormethan umgesetzt^[19] (Schema 3, oben). Unter ähnlichen Bedingungen gelang es der Gruppe um Boltalina kurze Zeit später, fünffach trifluormethyliertes Corannulen darzustellen (Schema 3, unten).^[20] 2015 wurde ebenfalls durch Boltalina *et al.* die Umsetzung mit Perfluorbenzyljodid zur analogen fünffach perfluorbenzylierten Verbindung beschrieben.^[21] Da auf diese Weise jedoch nur sehr geringe Mengen an Produkt ge-

3. Einleitung

3.2. Synthese und Eigenschaften fluorierter Corannulen-Derivate



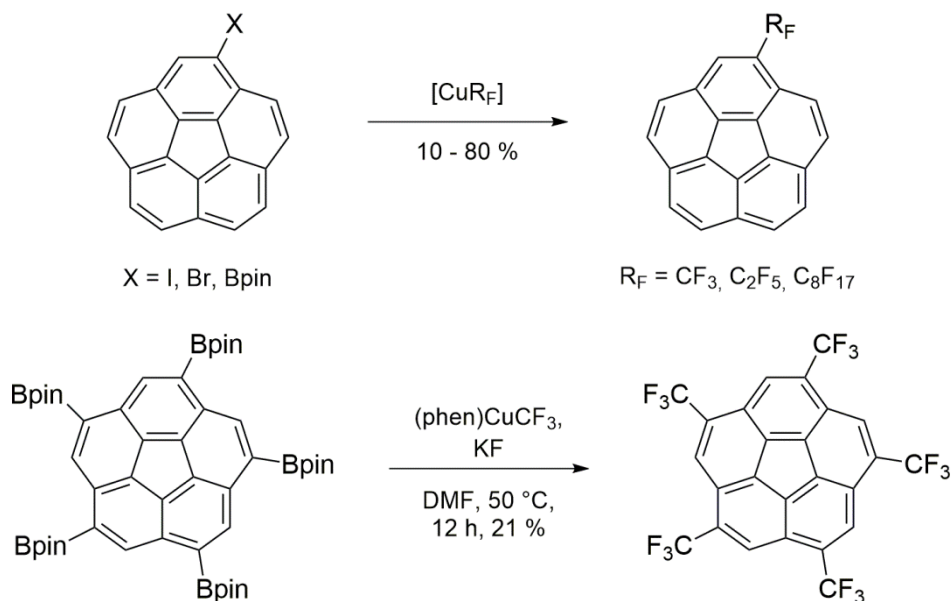
Schema 3: Trifluormethylierung von Corannulen mittels Photolyse^[19] (oben) sowie in der Gasphase^[20] (unten).

neriert werden konnten und die resultierenden Gemische zudem nur mittels präparativer HPLC trennbar waren, wurde nach Synthesemethoden gesucht, die eine selektive Darstellung trifluormethylierter Corannulen-Derivate, nach Möglichkeit im Multigramm-Maßstab, ermöglichen. Eine erste Variante bestand in der Umsetzung des unsubstituierten Aromaten mit Tognis elektrophilem Trifluormethylierungsreagenz und katalytischen Mengen Methyltrioxorhenium.^[2, 18] Allerdings war die Ausbeute sehr gering und die Reaktion auch aufgrund des Einsatzes der teuren Reagenzien wenig interessant für weitere Optimierungen. Kürzlich publizierte die Gruppe um Siegel die Synthese mono- und pentasubstituierter Perfluoralkylcorannulene über kupfervermittelte Kupplungsreaktionen ausgehend von Monobrom- und Monoiodcorannulen beziehungsweise vom einfachen und fünffachen, C_5 -symmetrischen Pinakolboronsäureester (Schema 4).^[22] Nachteilig ist, dass auch hier zunächst wieder von unsubstituiertem Corannulen ausgegangen werden muss, welches anschließend bromiert, iodiert oder boryliert wird.

Ein weitaus interessanterer Ansatz bestand darin, einzelne Schritte der Kilogramm-Synthese nach Siegel^[6] so zu optimieren, dass fluoriierte Substituenten eingeführt werden können. Dies gelang relativ einfach bei der Diels-Alder Reaktion der Cyclopentadienon-Vorstufe zum entsprechenden Fluoranthren-Derivat. Durch den

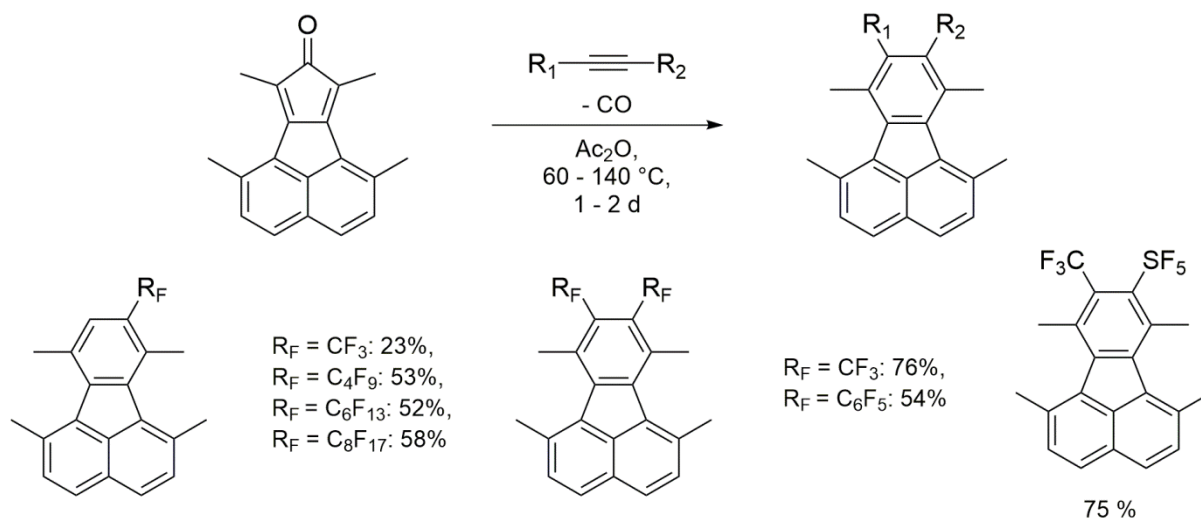
3. Einleitung

3.2. Synthese und Eigenschaften fluorierter Corannulen-Derivate



Schema 4: Darstellung von Corannulenderivaten mittels [CuR_F] durch Siegel *et al.*^[22]

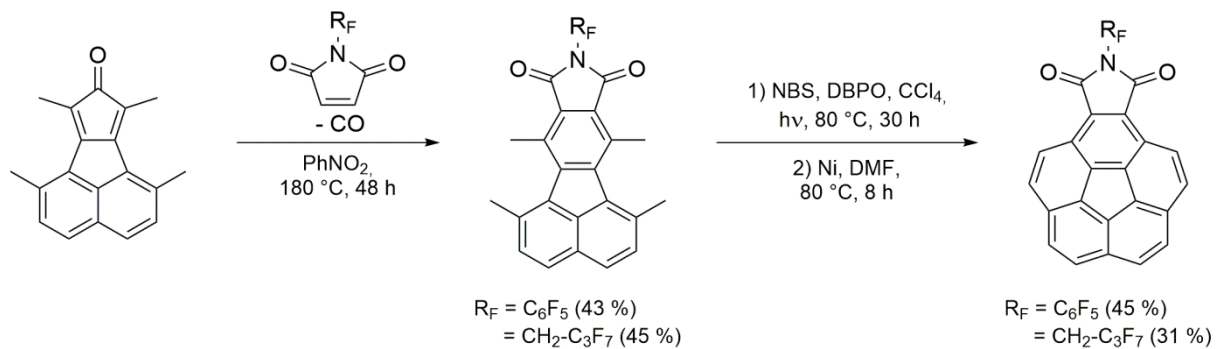
Einsatz fluorierter Acetylene als Dienophile konnten in der Arbeitsgruppe Lentz bereits einige verschiedene mono- und disubstituierte Fluoranthene erhalten werden (Schema 5)^[2, 18, 23]. Die Reste R₁ und R₂ am Alkin konnten dabei beide fluoriierte Substituenten tragen, aber auch monosubstituierte Acetylene führten zur Bildung fluorierter Fluoranthene in zufriedenstellenden Ausbeuten. Die sich anschließenden Syntheseschritte vom Fluoranthen- zum jeweiligen Corannulen-Derivat entsprachen im Wesentlichen den von Siegel beschriebenen Umsetzungen^[6] (siehe Schema 1). Eine Ausnahme bildete das SF₅-Derivat. Hier gelang es unter verschiedensten Bedingungen nicht, die Methylgruppen des Fluoranthens radikalisch zu bromieren,



Schema 5: Synthese von Fluoranthen-Derivaten mit fluorierten Substituenten.^[2, 18, 23]

3. Einleitung

3.2. Synthese und Eigenschaften fluorierter Corannulen-Derivate



Schema 6: Darstellung von annellierten Maleimiden auf Corannulenenbasis.^[24]

ohne eine Zersetzung der Pentafluorsulfanyl-Gruppe zu beobachten.

Weiterhin gelang es, Maleimide mit fluorierten Substituenten als Dienophile im Diels-Alder Schritt zu verwenden. Die erhaltenen, annellierten Imid-Verbindungen konnten unter leicht veränderten Reaktionsbedingungen ebenfalls zu ihren entsprechenden Corannulenen-Derivaten umgesetzt werden^[24] (Schema 6).

Sowohl die letztgenannten Imid-Verbindungen als auch einige der Trifluormethyl-Derivate des Corannulens zeigen in ihren Festkörperkristallstrukturen ein ähnliches Stapelverhalten. In diesem Fall liegen die aromatischen Systeme fast direkt übereinander, während die Moleküle jeweils um etwa 180° gegeneinander verdreht sind. Auch hier zeigen alle Moleküle innerhalb eines Stranges in die gleiche Richtung, während benachbarte Stränge wiederum in die entgegengesetzte Richtung zeigen (Abb. 3). Das Trifluormethyl-Derivat enthält weiterhin noch zwei Brom-Substituenten. Diese resultieren aus der radikalischen Bromierung des 1,6,7,10-Tetratramethyl-8,9-bis(trifluormethyl)fluoranthens und der anschließenden Zyklisierung zum Corannulenen-Derivat. Bei beiden in Abbildung 3 dargestellten Verbindungen erkennt man, dass eine gute intermolekulare Wechselwirkung zwischen den π -Systemen der einzelnen Moleküle möglich ist. Aus diesem Grund sind Verbindungen dieser Art weitergehend interessant bezüglich möglicher Anwendungen. In Kombination mit der Fähigkeit, Ladungsträger in Form von Elektronen aufnehmen zu können, legt der dann über die π - π -Wechselwirkungen stattfindende Ladungstransport eine Anwendung als organisches Halbleitermaterial nahe.

3. Einleitung

3.2. Synthese und Eigenschaften fluorierter Corannulen-Derivate

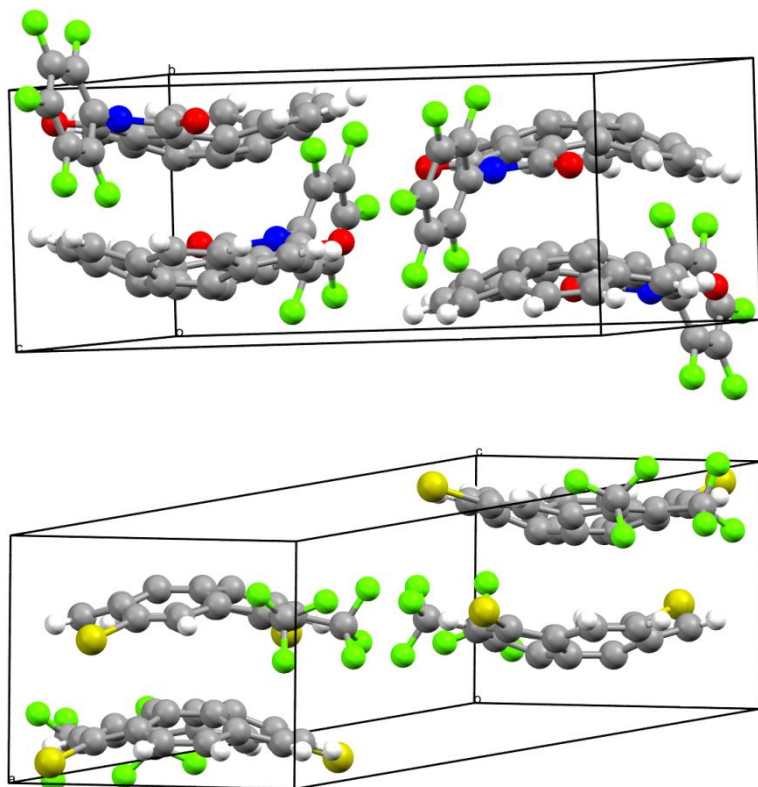


Abb.3: Elementarzellen der Festkörperkristallstrukturen des Pentafluorphenyl-substituierten Maleimids^[24] (oben) und 1,6-Dibrom-3,4-bis(trifluormethyl)corannulens^[18] (unten).

Um substituierte Corannulene für diese Anwendung interessant zu machen, muss das jeweilige Reduktionspotential des Aromaten optimiert, also in Richtung des anodischen Bereiches verschoben werden. Dies gelingt durch das Einführen geeigneter elektronenziehender Substituenten, wie zum Beispiel der zuvor erwähnten Trifluormethylgruppe. Eine Abschätzung des Effekts verschiedener elektronenziehender funktioneller Gruppen wurde mittels DFT-Rechnungen durch die Gruppe um Boltalina *et al.* ermöglicht.^[20] Dabei wurde festgestellt, dass die Verschiebung des Reduktionspotentials des aromatischen Systems in Richtung des anodischen Bereichs mit der Anzahl der eingeführten Substituenten korreliert. Zudem spielt auch das Substitutionsmuster eine Rolle. Eine einzelne Trifluormethylgruppe verschiebt das Reduktionspotential im Vergleich zu unsubstituiertem Corannulen demnach um etwa 0,27 V ins Anodische, während ein Fluorsubstituent mit rund 0,10 V nur geringe Veränderungen verursacht (Abb.4). Der interessanteste in diesem Zusammenhang berechnete Substituent ist die Cyano-Gruppe, welche für den ersten eingeführten Substituenten einen Unterschied von circa 0,51 V im Reduktionsspo-

3. Einleitung

3.2. Synthese und Eigenschaften fluoriertes Corannulen-Derivate

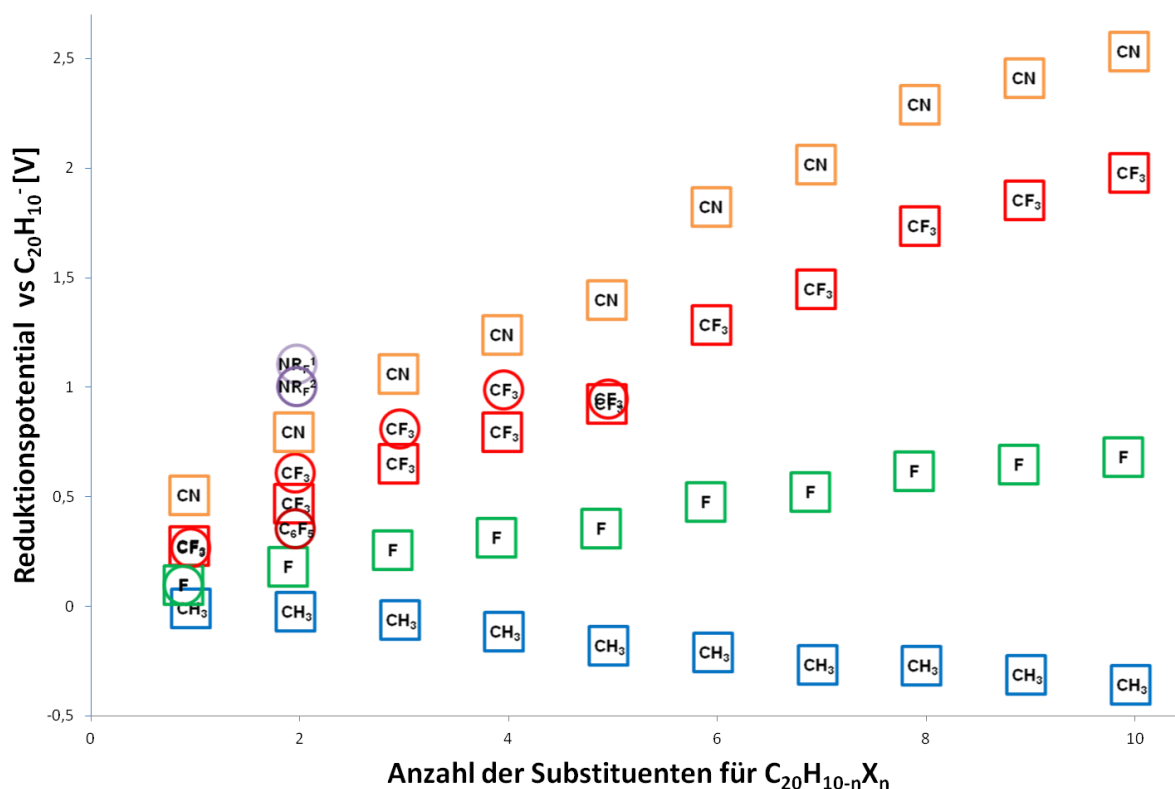


Abb.4: theoretisch mittels DFT berechnete (Quadrate)^[20] sowie experimentell bestimmte Reduktionspotentiale (Kreise)^[18, 20, 24] von Corannulen-Derivaten in Abhängigkeit der Art und Anzahl ihrer Substituenten. (NR_F¹ = *N*-Pentafluorphenylmaleimid; NR_F² = *N*-Heptafluorbutylmaleimid)

tential erwarten lässt. Die durch DFT-Rechnungen ermittelten Werte konnten für einige Vertreter experimentell bestätigt werden (Abb. 4).^[18, 20] Besonders interessant sind hier wiederum die Maleimid-Derivate, da diese mit nur einem Substituenten eine Verschiebung im Reduktionspotential von etwa 1,00 V bewirken.^[24] Längerkettige Perfluoralkylreste verursachen erwartungsgemäß keine wesentlichen Unterschiede in der Elektronenaffinität als ihre trifluormethylierten Verwandten.^[23a]

Insgesamt konnte durch die experimentellen Werte gezeigt werden, dass die DFT-Rechnungen eine sehr gute Abschätzung der entsprechenden Reduktionspotentiale und damit verbundenen Elektronenaffinitäten der jeweiligen substituierten Corannulen-Verbindungen liefern. Bisher konnten jedoch keine hochsubstituierten Derivate selektiv dargestellt und charakterisiert werden. Zudem ist auch die Vielfalt der verschiedenen, bisher eingeführten Substituenten gering, sodass auch ein Interesse darin besteht, weitere elektronenziehende Gruppen an Corannulen zu binden.

3.3. Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war in erster Linie die Synthese von Corannulen-Verbindungen mit (stark) elektronenziehenden Substituenten sowie weiterer bisher unbekannter Derivate des Polyaromaten. Auf letzterem Gebiet waren vor allem die Fluoride des Corannulens von Interesse, auch wenn diese hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften weniger spektakuläre Eigenschaften erwarten ließen. Hier waren jedoch möglicherweise interessante strukturelle Aspekte zu vermuten. Verbindungen des Corannulens mit den weiteren Halogenen waren hinreichend bekannt und auch synthetisch sehr wichtig für die weitere Derivatisierung des Polyaromaten. Pseudohalogenide wie Cyanide, Thio- oder auch Selenocyanate waren hingegen unbekannt. Hier waren für die Nitrilverbindungen interessante elektrochemische Eigenschaften vorhergesagt worden, die weiteren funktionellen Gruppen würden möglicherweise eine interessante Folgechemie zulassen. Daher bestand auch hier ein begründetes Interesse, derartige Verbindungen zu synthetisieren und im Erfolgsfall deren Eigenschaften zu untersuchen.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit sollte die Synthese perfluoralkylierter Corannulene sein. Auf diesem Gebiet sind bereits viele Verbindungen bekannt gewesen, hauptsächlich jedoch CF_3 -substituierte Derivate. Ziel war es hier, auch längerkettige fluorierte Substituenten einzuführen und dies zudem auf selektiveren Synthesewegen. Im Idealfall sollten hier hoch substituierte Perfluoralkylcorannulene erhalten werden. Weiterhin war auf diesem Gebiet von Interesse, wie sich höhere Substitutionsgrade und längere Perfluoralkylreste auf die strukturellen Eigenschaften der Verbindungen auswirken.

Ein weiterer Schwerpunkt sollte die Chemie von Corannulenen mit fluorierten Chalkogen-Substituenten sein. Hier bestand die Frage, auf welche Weise insbesondere die Selen- und Tellurverbindungen zugänglich sein würden. Am wichtigsten erschien hier jedoch die Redoxchemie entsprechender Schwefel-Derivate. Hier war anzunehmen, dass die zu Sulfonen oxidierten Gruppen ein sehr interessantes elektrochemisches Verhalten haben könnten und das Reduktionspotential des Polyaromaten möglicherweise sehr stark beeinflussen. Im erweiterten Sinne war auch die Synthese von Pentafluorsulfanyl-substituierten Corannulenen bzw. entsprechenden Derivaten zu diesem Schwerpunkt hinzuzuzählen. Auch diese Klasse von Verbindungen konnte zuvor nicht erfolgreich

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

3.3. Zielsetzung

synthetisiert werden, versprach jedoch, interessante elektrochemische und strukturelle Eigenschaften zu besitzen.

Von Interesse war weiterhin, Synthesewege zu entwickeln, mit denen sich Carbonyl-Funktionen an das Corannulen-Molekül substituieren lassen. Im Idealfall sollten so Derivate erhalten werden, die mehrere der stark elektronenziehenden Maleimid-Substituenten tragen. Aber auch die weitere Funktionalisierung der Carbonyl-Gruppen zu verschiedenen elektronenziehenden Estern oder Ketonen erschien grundsätzlich interessant. Zudem erlaubt die Carbonyl-Gruppe im Allgemeinen eine sehr weitreichende, weiterführende (organische) Chemie.

Ein weiteres, sehr vielversprechendes Themengebiet sollte die Synthese von Koordinationsverbindungen sein, in denen substituierte Corannulene als redoxaktive Liganden fungieren. Diese Verbindungen waren zum einen strukturell von Interesse, da die Frage bestand, ob durch die Koordination von Metallzentren noch kolumnare Stapelungen der schüsselförmigen, aromatischen Grundkörper möglich sein würden. Zum anderen war auch zu erwarten, dass die elektrochemischen Eigenschaften der Corannulen-Liganden selbst stark beeinflusst werden könnten.

Letztlich sollten alle dargestellten Corannulen-Derivate elektrochemisch mittels Cyclovoltammetrie untersucht werden. Aus den Messungen sollte geschlossen werden, welche Substituenten das elektrochemische Verhalten des Polyaromaten auf welche Art und Weise beeinflussen. Dies würde dann möglicherweise auch eine generelle Aussage über die elektronenziehenden Eigenschaften der eingeführten Gruppen erlauben.

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

Corannulen-Verbindungen des Chlors^[18, 25] und Broms^[26] sind in der Vergangenheit bereits ausführlich beschrieben worden, viele von ihnen sind synthetisch sehr wichtige Bausteine zur weiteren Funktionalisierung des Polyaromaten. Dies gilt teilweise auch für die Iodverbindungen,^[27] von denen vor allem 1,2,5,6-Tetraiodcorannulen **5** von Bedeutung ist.^[28] Überraschenderweise sind entsprechende fluorierte Derivate – mit Ausnahme des Monofluorcorannulens^[18] – bisher nicht bekannt. Völlig unbekannt sind zudem Pseudohalogenide, wobei für die Cyanid-Verbindungen interessante elektronische Eigenschaften mittels DFT-Rechnungen vorhergesagt wurden.^[20] Weiterhin sind auch Thiole und Thiocyanate potentiell interessante Verbindungen, um eine weitere Funktionalisierung des Corannulens zu erreichen.

4.1. Fluoride

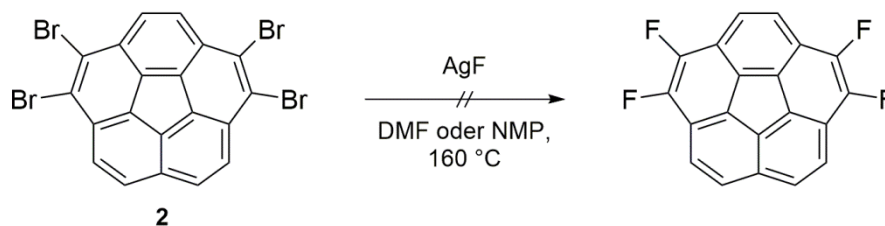
Die Tatsache, dass fluorierte Derivate in der Reihe der Halogen-Verbindungen des Corannulens am wenigsten bekannt sind mag mehrere Ursachen haben. Zum einen werden zur weiteren Funktionalisierung von Aromaten üblicherweise die reaktiveren Chlor-, Brom- oder Iodverbindungen als Substrate eingesetzt, sodass es synthetisch bisher womöglich wenig attraktiv erschien, derartige Verbindungen herzustellen. Zum anderen ist der experimentelle Zugang zu Arylfluoriden begrenzt, da eine selektive, elektrophile aromatische Substitution mit elementarem Fluor oder anderen sehr reaktiven Reagenzien nur in wenigen Fällen angewendet werden kann.^[29] Im vorliegenden Fall des Corannulens muss stattdessen über mildere und vor allem selektivere Synthesemethoden nachgedacht werden. Wie in der Einleitung beschrieben wurde, konnte in der Arbeitsgruppe Lentz zuvor bereits Corannulen durch elektrophile aromatische Fluorierung mit Xenondifluorid zu Monofluorcorannulen umgesetzt werden (siehe Schema 2).^[18] Allerdings ist diese Methode nicht geeignet, um selektiv höhersubstituierte Derivate darzustellen. Hierfür empfiehlt es sich eher, von anderen, definierten Halogenverbindungen auszugehen und diese in einer nukleophilen aromatischen Substitution zu den entsprechenden Fluoriden umzusetzen.^[30] Grushin konnte zeigen, dass Umsetzungen von Arylbromiden mit „nackten Fluoriden“ wie Tetramethylammoniumfluorid über einen

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

4.1. Fluoride

Arin-Mechanismus die entsprechenden Isomeren-Gemische fluorierter Aromaten liefern.^[31] Um diese Art der Isomerisierung zu vermeiden empfiehlt es sich, Aryl-Halogenide als Substrate zu verwenden, die in ortho-Position keine Protonen aufweisen. Es wurde daher versucht, das ausgehend von Siegels Kilogramm-Synthese (siehe Schema 1) relativ leicht zugängliche 1,2,5,6-Tetrabromcorannulen **2** mit verschiedenen Metallsalzen reagieren zu lassen. Erste Überlegungen führten zu Silber(I)-fluorid als Fluoridquelle, da hier als Nebenprodukt schwerlösliches Silber(I)-bromid zu erwarten war. In der Literatur waren zuvor bereits ähnliche Reaktionen beschrieben worden, wengleich zusätzlich aktivierende Palladium-Katalysatoren mit komplexen Liganden^[32] oder aber Kupfer(I)-Salze und dirigierende Pyridyl-Liganden^[33] nötig waren. Eine Umsetzung des Silbersalzes mit Tetrabromcorannulen **2** bei 160 °C lieferte nicht die Zielverbindung (Schema 7). Bei der Verwendung von NMP als Lösungsmittel wurde mehrheitlich das Startmaterial zurückgewonnen, es konnten lediglich Spuren undefinierter, fluorierter Verbindungen im ¹⁹F-NMR-Spektrum des Rohproduktes beobachtet werden. Wurde die Reaktion unter den gleichen Bedingungen in DMF durchgeführt, konnte Tetrafluorcorannulen ebenfalls nicht erhalten werden. In beiden Lösungsmitteln entsteht zudem elementares Silber. Dies deutet darauf hin, dass unter den gewählten Bedingungen lediglich das Silber(I)-fluorid reduziert wird, eine Übertragung der Fluorid-Ionen aber nicht stattfindet.

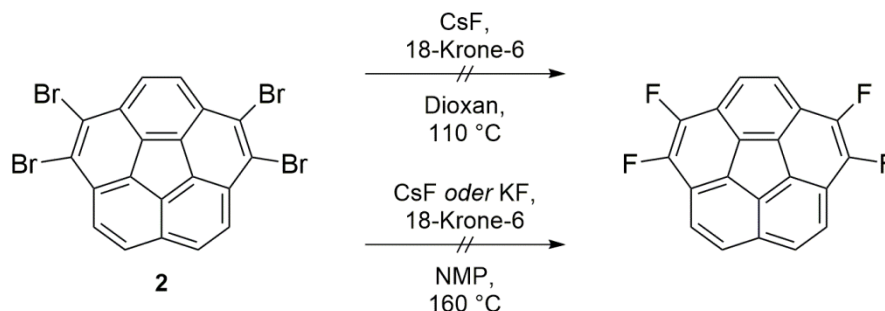
Im Folgenden wurde versucht, Tetrabromcorannulen in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von Müllen *et. al* für substituierte Naphthalindiimide zu fluorieren.^[34] Die Umsetzung von **2** in 1,4-Dioxan bei 110 °C mit Cäsiumfluorid und 18-Krone-6 lieferte jedoch ebenfalls kein fluoriertes Produkt (Schema 8). Dies mag daran liegen, dass sich das Startmaterial kaum in siedendem Dioxan löst und im Vergleich zu den in der Literatur umgesetzten Verbindungen weitaus weniger aktiviert ist. Daher wurde versucht, die Bromverbindung unter drastischeren Reaktionsbedingungen zu fluorie-



Schema 7: Versuch zum Halogenaustausch an Tetrabromcorannulen **2** mit Silber(I)-fluorid.

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

4.1. Fluoride



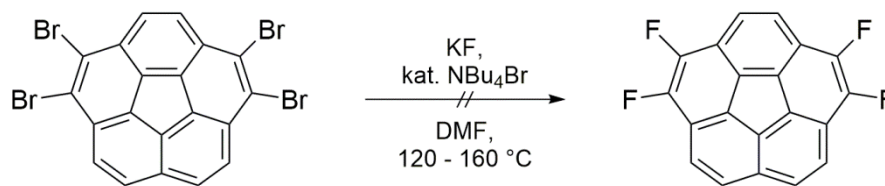
Schema 8: Versuch des Brom-Fluor-Austauschs an **2** mit Cäsium- bzw. Kaliumfluorid.

ren. Auch hier existieren Beispiele in der Literatur, die die zuvor beschriebene Naphthalindiimid-Struktur substituieren.^[35] Allerdings führte auch die Umsetzung von Tetrabromcorannulen mit Kalium- bzw. Cäsiumfluorid und 18-Krone-6 in NMP bei 160 °C nicht zur Zielverbindung (Schema 8).

Im Folgenden wurde versucht, den Halogenaustausch unter den noch strengeren Bedingungen eines Halex-Prozesses zu erreichen, wie er synthetisch zum Beispiel auch für die Umsetzung von Perchlor- zu Perfluornaphthalin durchgeführt wird.^[36] Hierfür wurde Tetrabromcorannulen mit Kaliumfluorid und trockenem Sulfolan in einer 8 mm-Ampulle abgeschmolzen und in einem Ofen für 24 h auf 210 °C erhitzt. Auch hier enthielt das Produktgemisch allerdings keine fluorierten, aromatischen Verbindungen. Dies liegt möglicherweise daran, dass sich sowohl das Startmaterial als auch Kaliumfluorid nur sehr schlecht in Sulfolan lösen und daher beide Stoffe überwiegend ungelöst am Boden der Ampulle liegen bleiben. Ein Rühren oder Schütteln des Reaktionsgefäßes im Ofen ist nicht möglich. Es erschien daher sinnvoll, auf löslichere Fluorid-Quellen wie zum Beispiel Tetraalkylammonium-Salze zurückzugreifen. Es ist bereits beschrieben worden, dass Tetrabutylammoniumfluorid in der Lage ist, Arylchloride zu entsprechenden Fluoriden zu substituieren.^[37] Es wurden hierbei jedoch große Mengen an kommerziell schwer zugänglichem, trockenem Tetrabutylammoniumfluorid verwendet, welches sich nachträglich nicht dehydratisieren lässt sondern wasserfrei hergestellt werden muss.^[38] Eine Variante besteht darin, ein beliebiges Tetrabutylammoniumhalogenid katalytisch mit stöchiometrischen Mengen Kaliumfluorid einzusetzen.^[39] Ein erster Versuch hierzu lieferte bei 160 °C in DMF tatsächlich fluorierte Verbindungen (Schema 9). Das ¹H-NMR des Rohproduktes deutete jedoch auf eine sehr komplexe Mischung von Verbindungen hin. Auch das ¹⁹F-NMR-Spektrum war wenig aussagekräftig, unterstrich jedoch die Vermutung, dass es sich aufgrund der Vielzahl der Signale

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

4.2. Cyanide



Schema 9: Versuch zur Fluorierung von Tetrabromcorannulen **2** mit Kaliumfluorid und katalytischen Mengen Tetrabutylammoniumbromid.

nicht um eine einheitliche Verbindung handeln konnte. Aufgrund der Multiplizität der Resonanzen konnte auch die Anwesenheit von Tetrafluorcorannulen ausgeschlossen werden. Es musste bei den gewählten Reaktionsbedingungen beachtet werden, dass sich entsprechende Tetraalkylammonium-Salze bei höheren Temperaturen zersetzen können, sodass die Reaktion in der Folge unter mildereren Konditionen bei 120 °C wiederholt wurde. In diesem Fall konnten im ¹⁹F-NMR des Rohprodukts ebenfalls mehrere fluorierte Produkte beobachtet werden. Mittels Flashchromatographie konnte das Rohprodukt in zwei Fraktionen aufgetrennt werden. Der erste Teil des Gemisches zeigte schwache Fluor-Resonanzen bei rund -106 ppm, das zugehörige Protonenspektrum war jedoch sehr unübersichtlich und deutete erneut auf eine Mischung von Verbindungen hin. Die zweite Fraktion wies schwache ¹⁹F-Resonanzen bei etwa -112 ppm auf und lieferte ein Protonenspektrum, das hauptsächlich das Startmaterial Tetrabromcorannulen und zusätzlich viele weitere, schwach ausgeprägte Signale im Aromatenbereich zeigte. Die massenspektrometrische Untersuchung der Fraktionen lieferte kein zufriedenstellendes Ergebnis. Komplette oder auch nur teilweise durch Fluor substituierte Moleküle waren nicht detektierbar. Es ist daher davon auszugehen, dass auch diese Variante der Fluorierung nicht zielführend ist. Auf weitere Versuche zur Synthese fluoriertem Corannulene wurde in der Folge verzichtet.

4.2. Cyanide

Wie bereits einleitend erwähnt wurde, konnte durch die Gruppe um Boltalina mittels DFT-Rechnungen ein interessantes elektrochemisches Verhalten für Cyanocorannulene vorhergesagt werden.^[20] Daher bestand Interesse daran, diese zuvor noch unbekanntem Verbindungen darzustellen. Weiterhin erlauben Nitrilverbindungen eine weiterführende Chemie, die Ausgangspunkt für viele weitere Corannulen-Derivate mit interessanten Eigenschaften sein könnte. Es besteht zudem

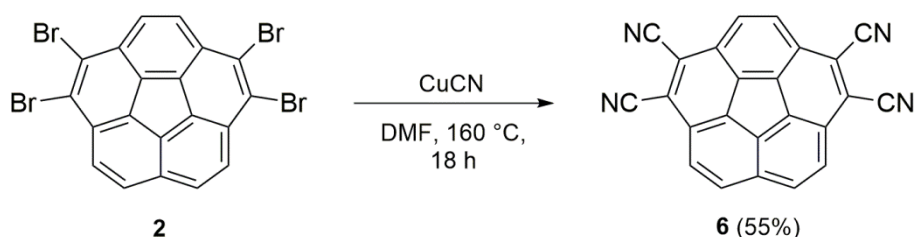
4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

4.2. Cyanide

die Möglichkeit, Metallkomplexe durch die Umsetzung mit Übergangsmetallverbindungen zu synthetisieren. Die beiden letztgenannten Themenblöcke werden gesondert in den Kapiteln 7 bzw. 8 behandelt.

Der synthetische Zugang zu Arylnitrilen führt im einfachsten Fall über die Umsetzung entsprechender Halogenverbindungen mit Cyanid-Salzen in einer nukleophilen aromatischen Substitution.^[30] Eine Variante hiervon ist die kupferkatalysierte Rosenmund- von Braun Reaktion.^[40] Mit dieser Methode wurde versucht, das leicht im Multigrammmaßstab verfügbare 1,2,5,6-Tetrabromcorannulen **2** zu substituieren. Dies gelang durch Umsetzung mit Kupfer(I)-cyanid in DMF bei 160 °C (Schema 10). Viele weitere getestete Reaktionsbedingungen führten nicht zu besseren Ergebnissen. So brachten weder der Einsatz eines Gemisches aus Kalium- und Kupfer(I)-cyanid noch die Umsetzung mit Kaliumcyanid und Kupfer(I)-iodid oder die Zugabe eines Palladium-Katalysators Vorteile. Als beste Variante bestätigte sich die direkte Umsetzung des Bromaromaten mit 10 Äquivalenten Kupfer(I)-cyanid bei 160 °C in trockenem DMF. Es stellte sich zudem heraus, dass größere Ansätze mehr Zeit benötigen, bis der vollständige Umsatz zum Produkt erfolgt ist. Das dabei nach Optimierung in guten Ausbeuten von bis zu 55% resultierende Tetracyanocorannulen **6** ist relativ schwer löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt besteht bereits zu einem großen Anteil aus der Tetranitril-Verbindung, sodass zur weiteren Aufreinigung eine Umkristallisation genügt. Tetracyanocorannulen **6** konnte durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie vollständig charakterisiert werden. Eine röntgenkristallographische Untersuchung der Verbindung war nicht möglich, da diese bei Kristallisationsversuchen stets in sehr feinen, nicht vermessbaren Nadeln auskristallisierte. Als mögliche Lösung dieses Problems wurde die Bildung von Koordinationsverbindungen mit schweren, elektronenreichen Metallzentren wie zum Beispiel Wolfram in Betracht gezogen (siehe Kapitel 8.1).

Es wurde weiterhin versucht, höher substituierte Cyanocorannulene darzustellen.

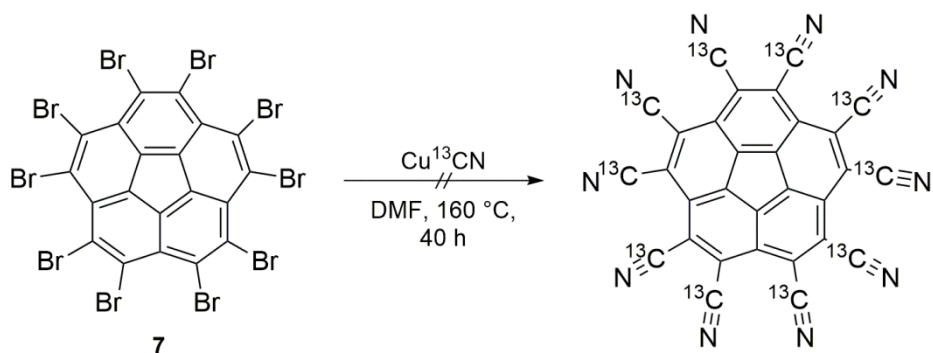


Schema 10: Darstellung von Tetracyanocorannulen **6**.

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

4.2. Cyanide

Hierfür wurde vom perbromierten Dekabromcorannulen **7** ausgegangen welches sich durch erschöpfende Bromierung aus Corannulen **1** oder auch Tetrabromcorannulen **2** darstellen lässt.^[26c, 26d] Problematisch ist hierbei, dass stets ein Produktgemisch aus zehnfach bromiertem Corannulen sowie minder substituierten Verbindungen erhalten wird. Aufgrund deren schlechter Löslichkeit ist eine Aufreinigung nur mittels exzessivem Waschen mit Dichlormethan oder ähnlichen Lösungsmitteln möglich. Da für entsprechend hoch substituierte Cyanocorannulene ebenfalls eine eher schlechte Löslichkeit zu erwarten war, musste über Methoden nachgedacht werden, etwaige Reaktionsprodukte charakterisieren zu können. Hierbei fiel die Wahl auf den Einsatz von kommerziell erhältlichem, ^{13}C -markiertem Kupfer(I)-cyanid, um somit eine einfache NMR-Analytik zu ermöglichen. Die Umsetzung von Dekabromcorannulen **7** mit 25 Äquivalenten isotonenmarkiertem Kupfer(I)-cyanid lieferte nicht das zehnfach substituierte Produkt (Schema 11). Die nach der Aufarbeitung und HPLC-Trennung erhaltenen, löslichen Hauptprodukte enthielten jeweils noch einige aromatische Protonen. Daher war auch im ^{13}C -NMR kein intensives Singulett für die Cyano-Gruppen zu beobachten, sondern jeweils ein Satz von Signalen. Aus dem nach der Reaktion abfiltrierten Feststoff-Gemisch ließ sich mittels Heißextraktion mit Dichlorethan ebenfalls kein Produkt isolieren. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt ist, dass sich mit fortschreitendem Austausch der Brom-Substituenten im Reaktionsgemisch ein Gleichgewicht zwischen Kupfercyanid und -bromid einstellt und die Einführung der Nitril-Funktionen erschwert. Die naheliegende Lösung hierfür wäre der Einsatz eines größeren Überschusses Kupfer(I)-cyanid. Dies war für den Fall des ^{13}C -markierten Salzes allerdings wesentlich zu kostenintensiv. Daher wurde Dekabromcorannulen **7** nochmals mit 50 Äquivalenten des Kupfersalzes mit natürlicher ^{13}C -Isotopenverteilung umgesetzt. In den löslichen Bestandteilen des



Schema 11: Versuch zur Darstellung von ^{13}C -markiertem Dekacyanocorannulen.

Produktgemisches konnte massenspektrometrisch allerdings auch hier nicht die Zielverbindung nachgewiesen werden. Außerdem ließen sich keine höher substituierten Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel $C_{20}(CN)_xBr_{10-x}$ identifizieren. In der Folge wurde auf weitere Versuche zur Synthese höher substituierter Cyano-Corannulene verzichtet. Mögliche Gründe für deren schwere Zugänglichkeit könnten in ihren chemischen Eigenschaften gefunden werden. Zum einen ist zu erwarten, dass Coranulen-Derivate mit einer Vielzahl an Nitril-Funktionen eine hohe Elektronenaffinität aufweisen und somit unter den doch recht drastischen Reaktionsbedingungen ungewollte Nebenreaktionen eingehen. Zum anderen könnte es auch sein, dass die sehr schlechte Löslichkeit von Dekabromcorannulen **7** eine Substitution mit Cyano-Gruppen stark einschränkt oder sogar verhindert.

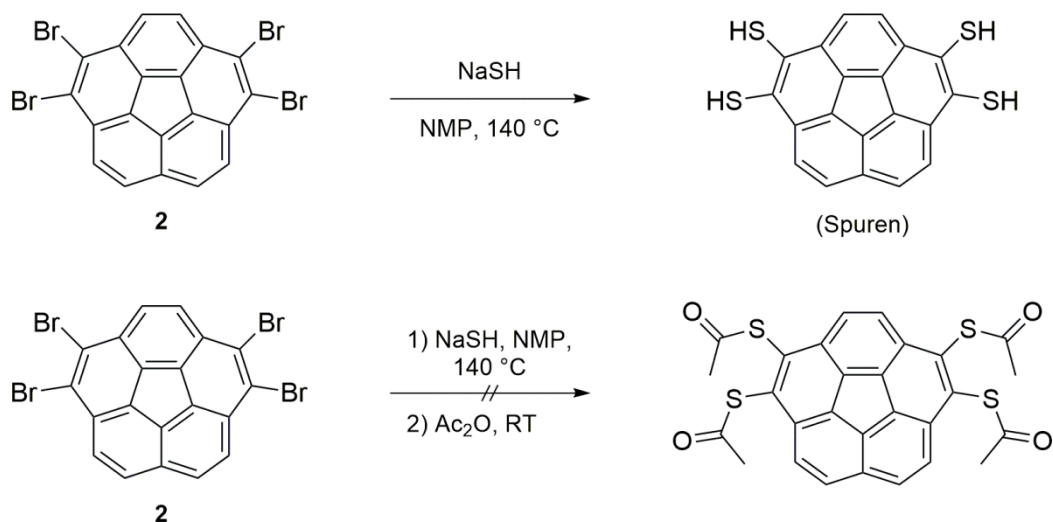
4.3. Thiole

Aromatische Thiole bilden eine wichtige Stoffgruppe in der organischen Chemie. Dies ist mit den vielfältigen Varianten weiterer Funktionalisierungen zu begründen, da sich aus Thiophenolen unter anderem leicht Thioether, Disulfide und Thioester darstellen lassen. Auch die Transformation zu Sulfoxiden, Sulfonen oder Sulfonsäuren ist von Relevanz.^[41] Nicht zuletzt spielen Moleküle mit Thiofunktionen eine wichtige Rolle als Liganden in der Koordinationschemie, insbesondere in Systemen, die von Thiocatechol abgeleitet sind (siehe Kapitel 8.3).^[42] Auch in der fluororganischen Chemie ermöglichen diese Alkohol-Analoga weitreichende, weiterführende Umsetzungen, zum Beispiel die Synthese der Pentafluorsulfanyl-Gruppe.^[43]

In der Literatur ist eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, Thiol-Gruppen in aromatische Systeme einzuführen. Der direkteste Weg führt auch hier über eine nukleophile aromatische Substitution mit Sulfid- oder Hydrogensulfid-Salzen.^[30, 44] Wichtig ist weiterhin auch die Umsetzung von Arylhalogeniden mit Natriumthiolaten und der anschließenden reduktiven Abspaltung des Alkyl-Restes mit elementarem Natrium oder unter sauren Bedingungen.^[45] Ein weiterer, verbreiteter Syntheseweg ist der Halogen-Metall-Austausch und die anschließende Umsetzung der Grignard- bzw. Organolithium-Verbindungen mit elementarem Schwefel.^[46] Weiterhin finden auch die Newman-Kwart-Umlagerung^[47] von Phenol-Derivaten und die palladiumkatalysierte Einführung von teilweise geschützten Thiol-Funktionen^[48] Anwendung in der synthetischen Chemie. Auch eine kupfervermittelte Substitution von Arylhalogeniden mit Ethandithiol ist bereits beschrieben worden.^[49]

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

4.3. Thiole



Schema 12: Umsetzung von Tetrabromcorannulen **2** mit Natriumhydrogensulfid (oben) sowie versuchte direkte Schützung des Thiols als Thioester (unten).

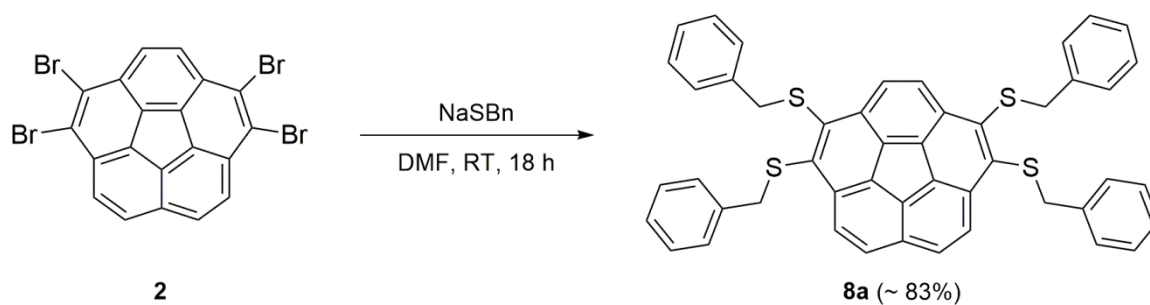
Für die Darstellung entsprechender Corannulen-Derivate war es von Interesse, eine selektive Synthese zu entwickeln, die das entsprechende Thiol in hohen Ausbeuten und ausgehend von leicht verfügbaren Startmaterialien liefert. Der naheliegendste Weg führt auch hier über eine nukleophile aromatische Substitution von Tetrabromcorannulen **2**, in diesem Fall mit wasserfreiem Natriumhydrogensulfid als Nukleophil. Die Umsetzung dieser beiden Substanzen in NMP bei 140 °C lieferte im Produktgemisch das Tetrathiol (Schema 12, oben). Allerdings konnte dieses lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Eine genauere Analytik ist aufgrund der Schwerlöslichkeit des als gelben Feststoffs erhaltenen Produkts nicht möglich. Demnach kann auch keine Aussage getroffen werden, ob das Tetrathiol in reiner Form vorliegt. In Betracht zu ziehen wäre eine Oxidation zu einem polymeren Disulfid durch Luftsauerstoff.^[50] Um diese mögliche Nebenreaktion zu unterbinden und das Thiol als Thioester zu schützen, wurde das Reaktionsgemisch vor der Aufarbeitung direkt mit Essigsäureanhydrid versetzt (Schema 12, unten). Auf diese Weise wurde ein Produktgemisch erhalten, das aufgrund verbesserter Löslichkeit NMR-spektroskopisch untersucht sowie chromatographisch mittels HPLC aufgetrennt werden konnte. Allerdings wurde dabei deutlich, dass nicht das vierfach acetylierte Tetrathiol entstanden ist, sondern eine Mischung aus nicht vollständig substituierten Produkten. Da Thioester allerdings relativ leicht hydrolysierbar sind,^[51] kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich das Produkt schon während der Aufarbeitung

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

4.3. Thiole

teilweise zersetzt hat. Auf weitere Versuche zur Synthese des Thiols bzw. dessen Thioester durch Umsetzung von Tetrabromcorannulen mit Natriumhydrogensulfid wurde verzichtet.

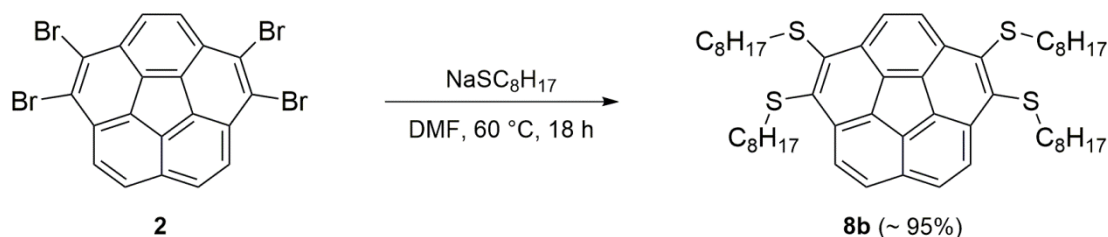
Ein weiterer, zuvor bereits erwähnter Syntheseweg zur Darstellung von Arylthiolen führt über die Umsetzung von Arylhalogeniden mit Alkylthiolaten, dies gilt insbesondere für die Umsetzung von *ortho*-disubstituierten Arylhalogeniden oder perhalogenierten Aromaten, unter anderem Corannulen oder Coronen.^[52] Die aliphatischen Reste lassen sich im Anschluss unter reduktiven Bedingungen entfernen.^[52e, 53] Dieser Ansatz erschien für die Synthese neuer Corannulen-Thioether als Thiol-Vorstufen vielversprechend, da man gut lösliche Verbindungen als Zwischenstufen erhalten würde, welche aufgereinigt und charakterisiert werden können. Zudem sind die benötigten Thiolate leicht zugänglich bzw. kommerziell verfügbar. Nachteilig ist hier die Toxizität der Thioalkohole sowie deren unangenehmer Geruch. Aufgrund seines relativ hohen Siedepunktes und seiner somit geringen Flüchtigkeit wurde Benzylthiol als Startmaterial gewählt, welches durch Umsetzung mit elementarem Natrium in das entsprechende Thiolat (NaSBn) überführt werden kann.^[54] Die Reaktion von Tetrabromcorannulen mit Natriumbenzylthiolat bei Raumtemperatur liefert das vierfachsubstituierte Corannulen-Derivat **8a** (Schema 13). Allerdings ist dieses nicht sonderlich stabil, sodass eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie oder Umkristallisation nicht möglich war. Wahrscheinlich liegt dies daran, dass sich die Benzyl-Gruppen schon unter sehr milden Bedingungen abspalten lassen. Somit erschien die Einführung von Benzylthioether-Funktionen für die beabsichtigte Darstellung eines Thiol-Vorläufers wenig praktikabel. Ein weiterer, negativer Nebeneffekt war die starke Geruchsbelastung durch bei der Aufarbeitung freigesetztes Benzylthiol. Alternativ



Schema 13: Darstellung des vierfachsubstituierten Corannulen-Benzylthioethers **8a**.

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

4.3. Thiole



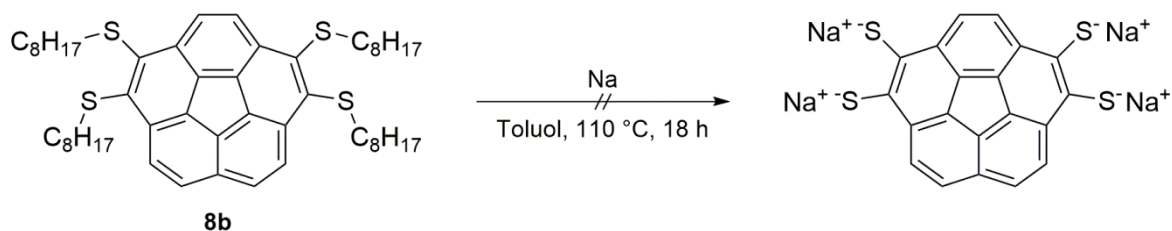
Schema 14: Darstellung des vierfachsubstituierten Corannulens-Octylthioethers **8b**.

wurde daher versucht, den Alkyl-Rest am Schwefel zu variieren. Als hochsiedendes und damit nicht allzu flüchtiges und geruchsintensives Thiol wurde Octanthiol gewählt. Dieses lässt sich analog zum Benzyl-Derivat mit elementarem Natrium quantitativ zu seinem Thiolat-Salz umsetzen. Die Umsetzung von Tetrabromcorannulens **2** mit Natriumoctylthiolat bei 60°C in DMF lieferte mehrheitlich die Zielverbindung **8b** (Schema 14). Allerdings war eine säulenchromatographische Aufreinigung auch hier nicht möglich, da wiederum nur geringe Mengen des vierfachen Octylthioethers eluiert werden konnten und dieser zudem ähnlich verunreinigt war wie bereits vor der Chromatographie. Somit sind derartige Thioether des Corannulens offensichtlich relativ leicht zu spalten. Es wurde daher versucht, das jeweilige Rohprodukt ohne weitere Aufreinigung weiter umzusetzen.

In der Literatur erfolgt die Abspaltung von Alkyl-Resten aromatischer Thioether meist durch den Einsatz von elementarem Natrium. Die Reaktionsbedingungen hierfür können sehr vielfältig sein, beispielsweise wurde die Abspaltung von *iso*-Propyl-Gruppen in siedendem Pyridin beschrieben.^[55] Dies hat den Vorteil, dass das in der Regel im leichten Überschuss eingesetzte Metall in der Folge mit dem Lösungsmittel unter Bildung von Bipyridin-Derivaten abreagiert. Ein Versuch, die Octyl-Gruppen auf diese Weise zu entfernen führte nicht zum Erfolg, da sich das Reaktionsprodukt nicht von den Bipyridin-Nebenprodukten abtrennen ließ. Möchte man die Bildung unerwünschter Verbindungen vermeiden, empfiehlt es sich, daher Lösungsmittel wie Toluol zu verwenden (Schema 15). Hier muss das überschüssige Natrium nach der Reaktion entfernt werden. Im vorliegenden Fall gelang es zudem, einen rotbraunen Feststoff durch Filtration von der Reaktionslösung abzutrennen. Dieser konnte jedoch trotz wiederholter Versuche mit verschiedenen Überschüssen an Natrium nie zweifelsfrei als Tetrathiolat charakterisiert werden. Stattdessen deuteten die gemessenen NMR-Spektren immer auf eine Mischung von Produkten hin, die teilweise

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

4.4. Thio- und Selenocyanate



Schema 15: Versuch zur Abspaltung der Octylgruppen von Thioether-Derivat **8b** in Toluol.

auch noch Octyl-Reste enthielten. Möglicherweise liegt dies aber auch an der Schwerlöslichkeit des vierfachen Natriumsalzes, sodass Verunreinigungen leichter detektierbar sind. Eine Aufreinigung des Gemisches war nicht möglich, sodass versucht wurde, das Produkt aufgrund seiner chemischen Eigenschaften zu charakterisieren. Hierfür wurde der Versuch unternommen, alle Thiolat-Gruppen durch Zugabe von Salzsäure zu freien Thiolen umzusetzen. Dabei fiel ein gelber, unlöslicher Niederschlag aus, dessen Identität mittels NMR-Spektroskopie nicht geklärt werden konnte. Dieser Feststoff war bei längerem Kontakt mit Luftsauerstoff nicht stabil und veränderte seine Farbe von gelb zu braun. Sowohl der Farbeindruck als auch das Verhalten an Luft und die Löslichkeitseigenschaft deuteten darauf hin, dass es sich um das Tetrathiol handeln könnte. Da es allerdings auch auf diesem Weg nicht gelingen konnte, das Produkt in reiner Form darzustellen oder zumindest eindeutig als Teil des Produktgemisches zu charakterisieren, wurden in der Folge keine weiteren Anstrengungen unternommen, Thiol-Derivate des Corannulens zu synthetisieren.

4.4. Thio- und Selenocyanate

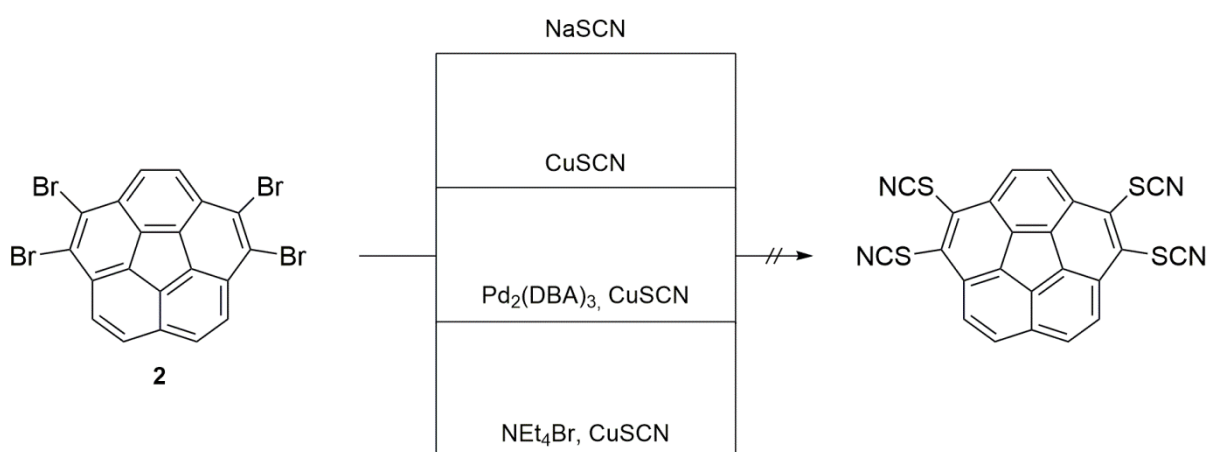
Thiocyanate, besonders aromatische Vertreter, sind interessante Bausteine in der organischen Synthesechemie.^[56] Sie erlauben zum Beispiel die weitere Funktionalisierung zu Thioethern, Disulfiden oder Thiocarbamaten, haben aber auch selbst oft interessante bioaktive Eigenschaften. Zudem erlauben sie den Zugang zu den medizinisch sehr relevanten Trifluormethylthioethern, wie in letzter Zeit insbesondere durch Gooßen *et. al* gezeigt wurde.^[57] Auch die analogen Selenocyanate sind von Interesse, wobei sich dieses hier eher auf die Synthese und allgemeinen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse beschränkt.^[58] Der Zugang zu

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

4.4. Thio- und Selenocyanate

Perfluoralkylselenoethern ist ausgehend von diesen Verbindungen ebenfalls möglich.^[59]

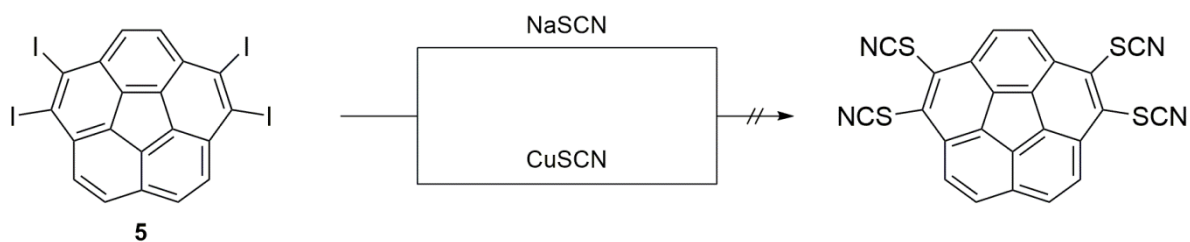
Im Fall des Corannulens sind Thio- und Selenocyanate ebenfalls als Bausteine zur weiteren Funktionalisierung interessant. Dies gilt insbesondere für den möglichen Zugang zu den in Kapitel 6 diskutierten Derivaten mit fluorhaltigen Chalcogen-Substituenten. Dies setzt allerdings voraus, dass die entsprechenden Verbindungen selektiv und in guten Ausbeuten aus leicht verfügbaren Startmaterialien zugänglich sind. Zu diesem Zweck wurde Tetrabromcorannulen **2** unter analogen Bedingungen mit Thiocyanat-Salzen umgesetzt, wie sie zur Synthese der in Kapitel 4.2. beschriebenen Cyano-Derivate angewandt wurden. Als Thiocyanat-Quelle wurde zunächst Natriumrhodanid verwendet. Eine Substitution der Brom-Substituenten war nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 160 °C allerdings nicht zu beobachten. Auch der Einsatz von Kupfer(I)-thiocyanat anstelle des Natrium-Salzes führte nicht zur Bildung des Produktes (Schema 16, obere Reaktionen). In beiden Fällen wurde im Wesentlichen das Startmaterial zurückgewonnen. Es wurde im Folgenden versucht, durch den Einsatz eines Palladium-Katalysators eine Aktivierung der Kohlenstoff-Brom-Bindung zu erreichen. Schließlich wurde noch untersucht, ob der Zusatz eines Tetraalkylammonium-Salzes zu besseren Ergebnissen führt, indem sich löslichere Cuprat-Komplex bilden. Die Umsetzung von Tetrabromcorannulen mit Kupfer(I)-thiocyanat und Tetraethylammoniumbromid führte letztlich aber auch nicht zur Bildung der Zielverbindung. In weiteren Versuchen wurde vom reaktiveren Tetra-



Schema 16: Versuche zur Darstellung von Thiocyanat-Derivaten ausgehend von Tetrabromcorannulen **2**.

4. Fluoride und Pseudohalogenide des Corannulens

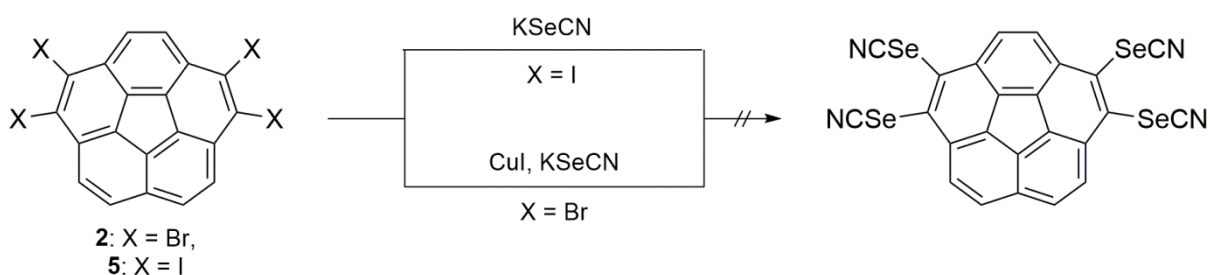
4.4. Thio- und Selenocyanate



Schema 17: Versuche zur Umsetzung von Thiocyanat-Salzen mit Tetraiodcorannulen **5**.

iodcorannulen **5** als Startmaterial ausgegangen (Schema 17). Auch hier führte die Umsetzung mit Natrium- und Kupfer(I)-thiocyanat allerdings nicht zum Produkt, es wurde jeweils wieder nur das Startmaterial zurückgewonnen. Offensichtlich benötigt man zur Darstellung von Arylthiocyanaten wesentlich reaktivere Substrate, wie zum Beispiel die von Gooßen verwendeten Diazonium-Salze.^[57b, 57d] Da der präparative Aufwand, Tetrabromcorannulen **2** in ein Derivat mit besseren Abgangsgruppen zu transformieren erheblich gewesen wäre, wurde auf weitere Versuche zur Substitution mit Thiocyanat-Resten verzichtet.

Der Zugang zu den schwereren Selen-Homologen erfolgt üblicherweise ebenfalls ausgehend von Aryldiazonium-Salzen.^[59b] Es wurde dennoch versucht, halogenierte Corannulen-Derivate zu substituieren. Hierzu wurde zunächst Tetrabromcorannulen **2** mit Kupfer(I)-iodid und Kaliumselenocyanat erwärmt. Da diese Reaktion nicht zur Zielverbindung führte, wurde anschließend das reaktivere Tetraiodcorannulen **5** mit Kaliumselenocyanat umgesetzt (Schema 18). Die Bildung selenhaltiger Produkte konnte ebenfalls nicht beobachtet werden, es wurde auch hier im Wesentlichen das Startmaterial zurückgewonnen. Daher wurde auf weitere Versuche zur Darstellung von Selenocyanat-Derivaten des Corannulens verzichtet.



Schema 18: Versuche zur Umsetzung von Kaliumselenocyanat mit den halogenierten Corannulenen **2** und **5**.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

Die bisher in der Literatur bekannten Perfluoralkylcorannulene tragen nahezu ausschließlich CF_3 -Substituenten. Wie bereits zu Beginn in der Einleitung erwähnt, ist die Darstellung dieser Verbindungen meist auf unselektive Reaktionen mit geringen Ausbeuten limitiert. Im folgenden Abschnitt werden Syntheserouten diskutiert, die die selektive Herstellung von perfluoralkylierten Corannulenen mit bisher teilweise unbekanntem Substitutionsmustern und länger-kettigen R_F -Gruppen ermöglichen.

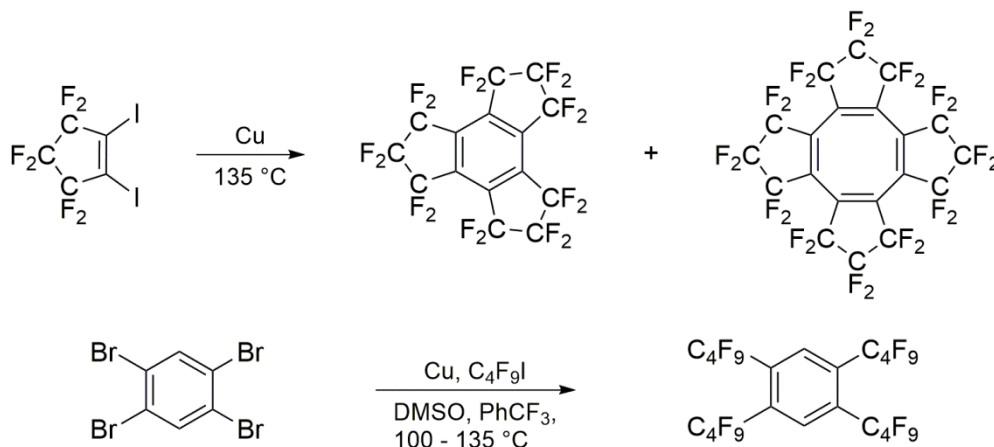
5.1. Darstellung 1,2-disubstituierter Perfluoralkylcorannulene

Der einfachste Weg zur selektiven Darstellung zweifach substituierter Corannulene führt wie in Schema 5 dargestellt über die Verwendung geeigneter Dienophile im Diels-Alder Schritt zur entsprechenden Fluoranthene-Vorstufe. Da die kommerzielle Verfügbarkeit perfluorierter Acetylene allerdings auf Hexafluor-2-butylin beschränkt ist, erscheint dieser Ansatz wenig attraktiv. Grundsätzlich können auch länger-kettige *bis*-(Perfluoralkyl)alkine synthetisiert werden. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt üblicherweise durch Addition eines Perfluoralkyliodids an die Dreifachbindung eines einfach perfluoralkylierten Acetylen und nachfolgende Eliminierung von Iodwasserstoff mit starken Basen.^[60] Hierfür benötigt man als Startmaterial aber die ebenfalls nicht allzu einfach zugänglichen monosubstituierten R_F -Alkine. Zudem besteht der Nachteil dieser Syntheseroute darin, dass die perfluorierten Dienophile immer nur zu einem Corannulen-Derivat führen können. Sinnvoller erscheint hier der Ansatz, ein Alkin zu nutzen, welches in späteren Schritten eine Funktionalisierung der Fluoranthene oder Corannulene ermöglicht. Zu diesem Zweck wurde Diiodacetylen als Dienophil gewählt und das bereits zuvor in der Arbeitsgruppe dargestellte Diiodfluoranthene **9** als Ausgangspunkt für weitere Umsetzungen verwendet.^[61]

Es ist bereits seit längerem bekannt, dass sich Arylhalogenide, insbesondere Iodide, unter verschiedensten Bedingungen durch Perfluoralkylreste substituieren lassen. Die erste beschriebene Umsetzung durch Thrower und McLoughlin gelang 1969 mit intermediären Perfluoralkylkupfer-Verbindungen.^[62] Heute sind unzählige Varianten

5. Perfluoralkylierte Corannulene

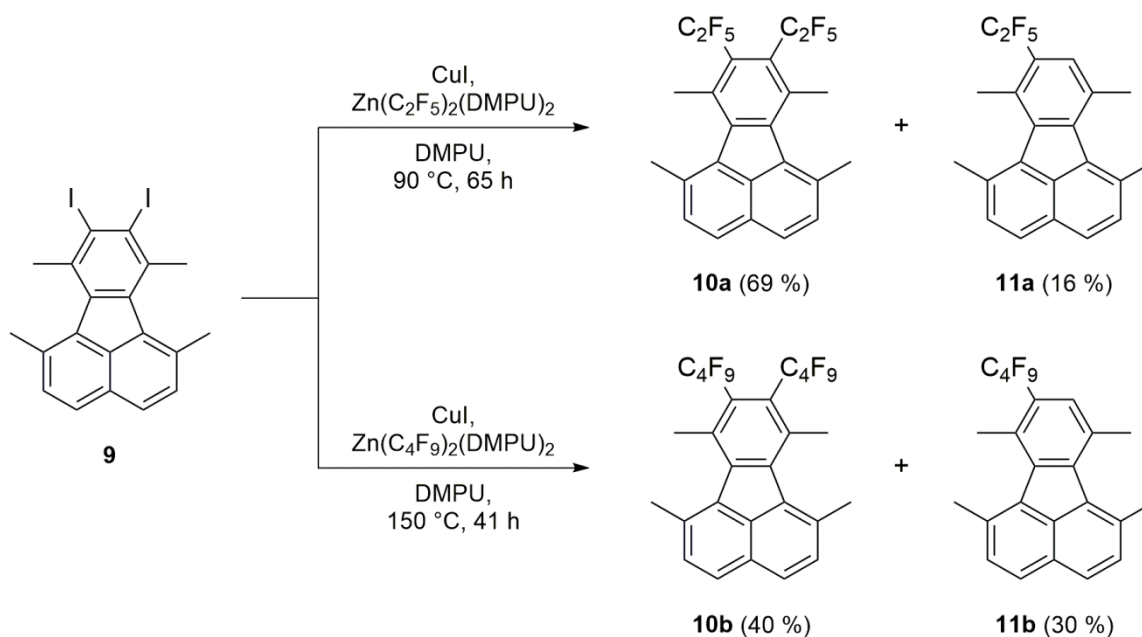
5.1. Darstellung 1,2-disubstituierter Perfluoralkylcorannulene



Schema 19: literaturbekannte Synthesen von mehrfach perfluoralkylierten Aromaten.^[63]

zur Trifluormethylierung beziehungsweise Perfluoralkylierung von Arenen bekannt.^[64]

Die Anzahl der in der Literatur beschriebenen Beispiele für die Substitution aromatischer Verbindungen durch mehrere längerkettige R_F-Reste, insbesondere in direkter Nachbarschaft zueinander, ist allerdings sehr überschaubar. Eine Möglichkeit hierzu führt über die kupfervermittelte Oligomerisierung von ringförmigen Fluorolefinen, woraus Benzol-Derivate sowie fluorierte Cyclooctatetraene resultieren.^[63a] Weiterhin können mehrfach perfluoralkylierte Aromaten durch Umsetzung von Arylbromiden mit elementarem Kupfer und entsprechenden Perfluoralkyliodiden erhalten werden (Schema 19).^[63b, 63c]

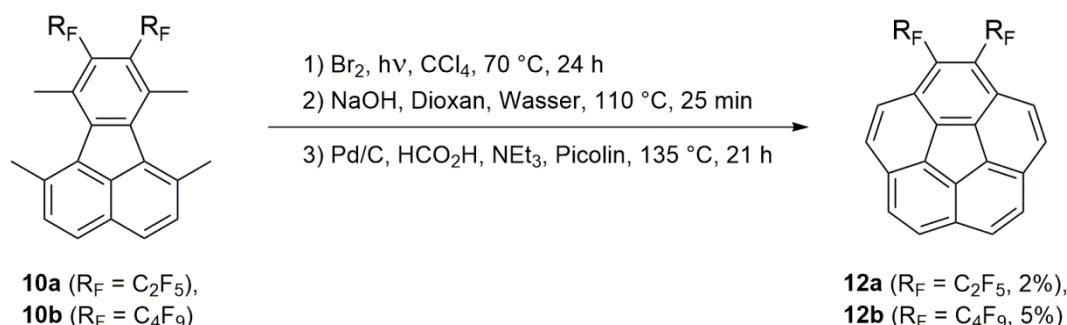


Schema 20: Perfluoralkylierung von Diiodfluoranthen 9.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.1. Darstellung 1,2-disubstituierter Perfluoralkylcorannulene

Eine sehr elegante Variante der Einfachsubstitution von Iodaromaten wurde 2015 durch Mikami *et al.* beschrieben, bei der stabilisierte Zink-Reagenzien des Typs $\text{Zn}(\text{DMPU})_2(\text{R}_\text{F})_2$ mit katalytischen Mengen Kupfer(I)-iodid eingesetzt werden.^[65] Die direkte Übertragung dieser Bedingungen auf Diiodfluoranthenen **9** führte jedoch nicht zum Erfolg. Eine zufriedenstellende Ausbeute vom jeweiligen *bis*(Perfluoralkyl)-fluoranthenen **10** konnte erst durch den Einsatz überstöchiometrischer Mengen Kupfer(I)-iodid erreicht werden (Schema 20). Unter optimierten Bedingungen war es damit möglich, das doppelt substituierte Pentafluorethyl-Derivat **10a** in 69 % Ausbeute zu erhalten. Zudem entsteht das einfach perfluorethylierte Nebenprodukt **11a**. Das längerkettige *bis*(Nonafluorbutyl)-Derivat **10b** lässt sich nur unter Einsatz eines sehr großen Überschusses an Kupfer(I)-Salz und Zink-Reagenz bei stark erhöhten Temperaturen von 150 °C in akzeptablen Mengen darstellen. Selbst unter diesen Bedingungen ist das Verhältnis der Ausbeuten zwischen di- und monosubstituiertem Produkt mit 40 % zu 30 % eher schlecht. Die erhaltenen disubstituierten Perfluoralkylfluoranthene **10a** und **10b** können zu den entsprechenden Corannulen-Derivaten **12a** und **12b** umgesetzt werden (Schema 21). Die Ausbeuten über alle drei Schritte angefangen von der radikalischen Bromierung mit anschließender Zyklisierung und der nachfolgenden Entfernung der verbleibenden Brom-Substituenten sind mit 2 % (**12a**) bzw. 5 % (**12b**) sehr gering und nicht zufriedenstellend. Zudem kann das resultierende Rohprodukt nur mittels präparativer HPLC aufgereinigt werden. Eine mögliche Ursache für die schlechten Ausbeuten ist, dass die Reaktionsbedingungen des Debromierungsschritts zu drastisch waren. Eine Optimierung der Reaktionssequenz wurde aufgrund geringer Mengen an Startmaterial nicht durchgeführt. Aufgrund der schlechten Ausbeuten



Schema 21: Umsetzung der Fluoranthen-Derivate **10a** und **10b** zu 1,2-*bis*(Perfluoralkyl)-corannulenen **12a** und **12b**.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.2. Synthese vierfach perfluoralkylierter Corannulen-Derivate

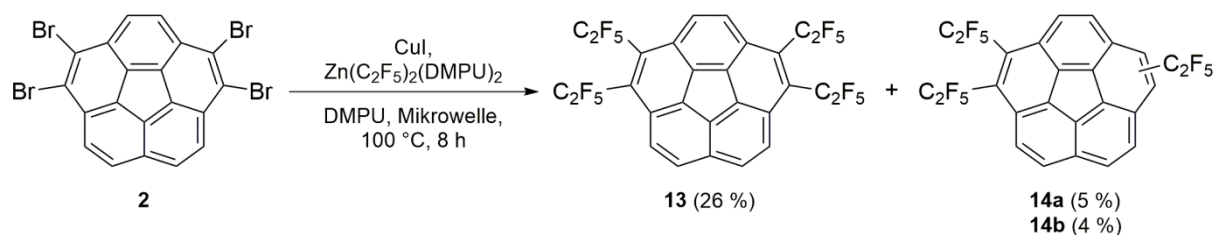
wurde zudem darauf verzichtet, die erhaltenen, zweifach substituierten Produkte durch anschließende Halogenierung weiter zu funktionalisieren. Denkbar wäre, dass sich die Aryl-Halogenide dann erneut substituieren lassen und man über diesen Weg prinzipiell zu höher substituierten Perfluoralkylcorannulenen gelangen kann.

5.2. Synthese vierfach perfluoralkylierter Corannulen-Derivate

Zur selektiven Darstellung vierfach substituiertes Perfluoralkylcorannulene wird zunächst wieder ein geeignetes Startmaterial benötigt. Idealerweise kann auch hier von 1,2,5,6-Tetrabromcorannulen **2** ausgegangen werden. Mit dem von der Gruppe um Hartwig 2011 beschriebenen, kommerziell erhältlichen Phenanthrolin-Addukt von Trifluormethylkupfer war es bereits möglich, Aryliodide und -bromide zu trifluormethylieren.^[66] Die bisher von Mikami *et al.* beschriebenen Reaktionen zur Perfluoralkylierung beinhalteten nahezu ausschließlich Umsetzungen von Aryliodiden oder -boronsäuren, wengleich auch Bromaromaten bereits Erwähnung fanden.^[65, 67] Grundsätzlich sollte es also auch möglich sein, mit Hilfe von Mikamis Zink-Komplexen entsprechende Bromide des Corannulens zu substituieren. Hierzu wurden mit Tetrabromcorannulen **2** zunächst die Bedingungen getestet, die zur Darstellung der unter 5.1. beschriebenen *bis*-(Perfluoralkyl)fluoranthene **10** (Schema 20) genutzt werden konnten. Erwartungsgemäß waren höhere Temperaturen nötig, um die Kohlenstoff-Brom-Bindung des Aromaten zu brechen. Problematisch ist unter diesen Bedingungen jedoch die Zersetzung der *in situ* generierten Perfluoralkylkupfer-Spezies. Der erste massenspektrometrische Nachweis eines Gemisches aus vierfach und dreifach perfluorethyliertem Corannulen gelang nach der Umsetzung von Tetrabromcorannulen **2** mit 20 Äquivalenten Kupfer(I)-iodid und 10 Äquivalenten Zink-Reagenz bei 160 °C für 65 h. Später konnte dieses Gemisch mittels präparativer HPLC aufgetrennt werden und lieferte 1,2,5,6-*tetrakis*(Pentafluorethyl)corannulen **13** in einer sehr schlechten isolierten Ausbeute von 1%. Im Folgenden wurde versucht, die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Zu diesem Zweck wurden die Rohproduktgemische NMR-spektroskopisch untersucht und die Ausbeuten teilweise durch Integration gegen Fluorbenzol als internen Standard bestimmt. Eine Verringerung der Reaktionstemperatur führte zunächst nicht zu besseren Ergebnissen, auch der Zusatz von stabilisierenden Liganden wie 1,10-Phenanthrolin zeigte keinen Erfolg. Eine erhebliche Verbesserung konnte erzielt werden, als die Reaktionen nicht mehr im Heizbad sondern stattdessen

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.2. Synthese vierfach perfluoralkylierter Corannulene-Derivate

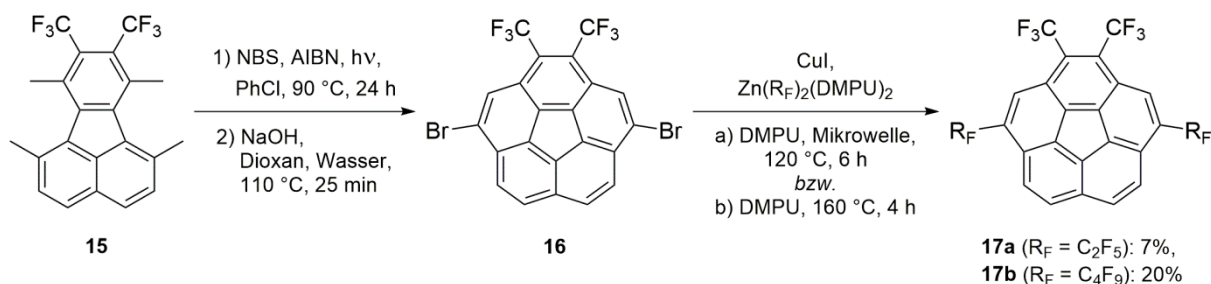


Schema 22: Perfluorethylierung von Tetrabromcorannulenen **2**.

in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt wurden, da auf diese Weise unter milderer Energiezufuhr eine erheblich größere Ausbeute perfluoralkylierter Verbindungen erhalten werden konnte. Im Wesentlichen wurden das vierfach pentafluorethylierte Produkt **13**, sowie die dreifach substituierten Derivate **14a** und **14b** erhalten. Das Produktverhältnis dieser Verbindungen konnte weiterhin durch Verringerung der Äquivalente an Kupfer(I)-iodid verbessert werden. Schließlich war es möglich, Tetrabromcorannulenen **2** bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ im Mikrowellenreaktor mit 10 Äquivalenten Kupfer(I)-iodid und 10 Äquivalenten Zink-Reagenz umzusetzen und 26% des *tetrakis*-(Pentafluorethyl)-corannulens **13** sowie je 5 bzw. 4% der dreifach substituierten Nebenprodukte **14a** und **14b** zu erhalten (Schema 22). Ungeklärt ist der Mechanismus dieser Reaktion und woher die dreifach substituierten Verbindungen stammen. Vermutlich wird in einer Konkurrenzreaktion Kupfer(I)-fluorid von der Perfluoralkylkupfer-Spezies eliminiert. Dieses ist nicht stabil und disproportioniert sofort zu Kupfer(II)-fluorid und elementarem Kupfer. Der Brom-Wasserstoff-Austausch kommt dann vermutlich dadurch zu Stande, dass elementares Kupfer in die Kohlenstoff-Brom-Bindung inseriert, mit fortschreitender Reaktionsdauer aber nicht mehr genug Perfluoralkylkupfer-Spezies zur Verfügung steht, um den Aromaten zu substituieren. Somit wird bei der Aufarbeitung dann ein Proton eingeführt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit in der Mikrowelle führte zu einer Abnahme der Ausbeute. Dies ist wahrscheinlich ebenfalls darauf zurückzuführen, dass der Anteil an elementarem Kupfer mit fortschreitender Dauer immer größer wird und dadurch Nebenreaktionen mit den Produkten stattfinden können. Der Zusatz von 1,10-Phenanthrolin als stabilisierendem Liganden führte auch hier nicht zu besseren Ausbeuten, stattdessen entstanden nur noch Spuren der Zielverbindung **13**.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.2. Synthese vierfach perfluoralkylierter Corannulen-Derivate



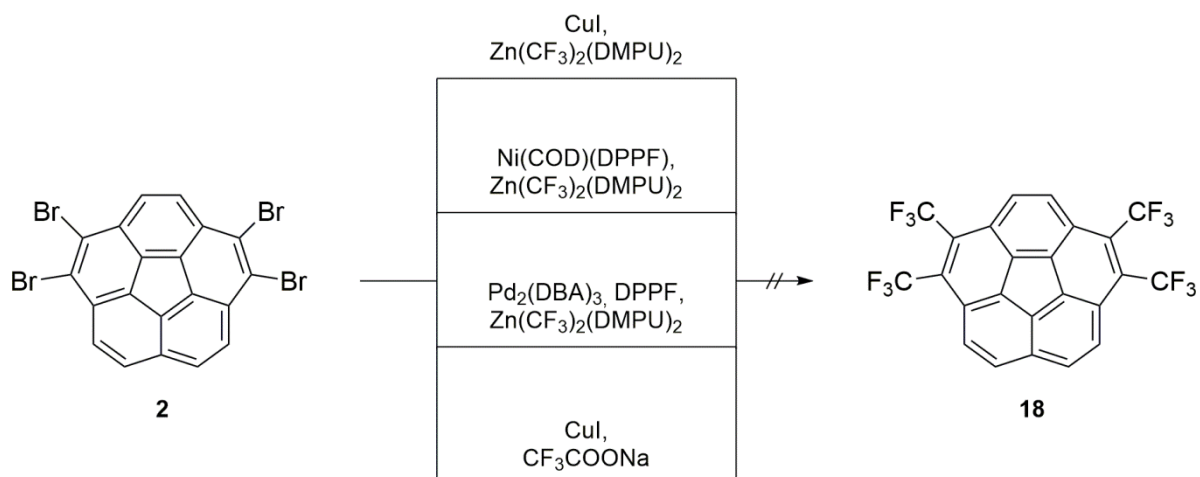
Schema 23: Perfluoralkylierung von 1,6-Dibrom-3,4-*bis*(trifluormethyl)corannulenen **16**.

Es bestand weiterhin ein Interesse daran, auch vierfachsubstituierte Corannulen-Derivate mit anderen Substitutionsmustern darzustellen. Hierfür wurde ein Syntheseweg gewählt, der ausgehend von *bis*-(Trifluormethyl)fluoranthenen **15** zuvor bereits zur Darstellung von 1,2-*bis*(Trifluormethyl)corannulenen beschrieben wurde, einzig der Debromierungsschritt wurde durch eine kupfervermittelte Perfluoralkylierung ersetzt (Schema 23).^[2, 18] Im Falle der Perfluorethylierung findet diese wie bereits zuvor die Umsetzung von Tetrabromcorannulenen **2** im Mikrowellenreaktor statt. Hierfür wurde das bromierte Zwischenprodukt **16** bei 120 °C für 6 h mit Kupfer(I)-iodid und dem Perfluorethyl-Zink-Komplex in DMPU umgesetzt. Allerdings liefert dieser Syntheseschritt ein komplexes Produktgemisch, welches nur mittels präparativer HPLC aufgetrennt werden kann. Die Ausbeute des Produktes ist mit 7 % zudem nicht zufriedenstellend. Das perfluorbutylierte Derivat **17b** lässt sich durch Reaktion im Heizbad darstellen, wengleich die Ausbeute auch hier mit 20% nicht hoch ist. Zumindest entsteht in diesem Fall aber kein komplexes Produktgemisch, sodass als Aufreinigung eine Filtration mit *n*-Pentan über Kieselgel ausreicht. Der Vorteil dieser Syntheseroute besteht darin, dass sowohl die Fluoranthene-Vorstufe **15** als auch das bromierte Corannulen **16** sehr leicht im Multigramm-Maßstab zugänglich sind.

Es bestand die Frage, ob sich auch ein analog zum Pentafluorethylderivat **13** vierfach trifluormethyliertes Corannulen-Derivat synthetisieren lässt. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zunächst versucht, Tetrabromcorannulenen **2** mit Hilfe des von Mikami beschriebenen Zink/Kupfer-Systems zu substituieren (Schema 24, oben).^[65b] Dies führte allerdings weder im Mikrowellenreaktor noch unter Heizbad-Bedingungen zur Zielverbindung. Der Grund hierfür liegt möglicherweise darin, dass die reaktive Kupfer-Spezies thermisch nicht sonderlich stabil ist, zumindest aber eine begrenzte Lebensdauer unter den für die Aktivierung der Kohlenstoff-Brom-Bindung

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.2. Synthese vierfach perfluoralkylierter Corannulen-Derivate



Schema 24: Versuche zur Trifluormethylierung von 1,2,5,6-Tetrabromcorannulen **2**.^[65b, 68]

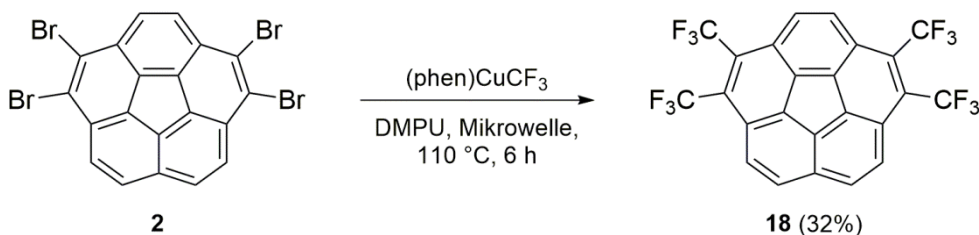
nötigen Reaktionsbedingungen aufweist. Auch das von Vicic beschriebene Zink/Nickel-System zur Einführung von Difluormethylgruppen ließ sich nicht erfolgreich auf die Trifluormethylierung von Tetrabromcorannulen **2** übertragen.^[68a] Dass dies möglicherweise mit der unterschiedlichen Reaktivität der Difluor- und Trifluormethyl-Zink-Reagenzien zusammenhängt kann ausgeschlossen werden, da Mikami später auch die Difluormethylierung mit seinem Kupfer-System veröffentlichte.^[69] Als nächstes wurde eine palladiumkatalysierte Variante der Trifluormethylierung getestet. Hierzu wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Shen das Trifluormethyl-Zink-Reagenz $\text{Zn}(\text{CF}_3)_2(\text{DMPU})_2$ mit 1,1'-bis(Diphenylphosphino)ferrocen (DPPF) und einer Quelle für Palladium⁰, in diesem Fall Pd_2DBA_3 umgesetzt.^[68b] Allerdings konnte auch hier keine Bildung von Aryl- CF_3 -Derivaten beobachtet werden. Wahrscheinlich ist hier entweder das Zink-Reagenz nicht reaktiv genug, um CF_3 -Gruppen an den Palladium-Katalysator abzugeben, oder aber letzterer vermag nicht, die Trifluormethylgruppe auf Tetrabromcorannulen zu übertragen. Da Shen in seiner Publikation allerdings weitaus reaktivere NHC-Silber-Reagenzien zur Übertragung der Perfluoralkylgruppe nutzt, ist eher davon auszugehen, dass die Reaktivität des Zink-Komplexes nicht ausreicht. In der Folge wurde auf Methoden zurückgegriffen, die etwas drastischere Reaktionsbedingungen erfordern. Ein relativ klassisches Beispiel stellt hier die von Chambers beschriebene thermische Decarboxylierung von Natriumtrifluoracetat in Anwesenheit von Kupfer(I)-iodid dar.^[68c] Allerdings führt die hohe Temperatur von 160 °C hauptsächlich zur Bildung von unerwünschten Zersetzungsprodukten, in denen lediglich die Brom-

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.2. Synthese vierfach perfluoralkylierter Corannulen-Derivate

Substituenten durch Insertion von Kupfer abgespalten und in Folge der Aufarbeitung durch Wasserstoff-Atome ersetzt wurden. Dies zeigt sich im Protonen-NMR-Spektrum des Rohproduktes, wobei viele partiell debromierte Polyaromaten sowie unsubstituiertes, und somit vollständig debromiertes Corannulen zu beobachten sind. Schließlich gelang es, mit Hilfe des von Hartwig beschriebenen, Phenanthrolin-stabilisierten CuCF_3 -Reagenzes, Tetrabromcorannulen **2** zu substituieren (Schema 25).^[66] Hier konnte das beste Resultat ebenfalls im Mikrowellenreaktor erreicht werden. Das Produkt lässt sich dabei in vergleichsweise guten Ausbeuten isolieren. Problematisch ist allerdings dessen relativ geringe Löslichkeit in gängigen polaren und unpolaren, organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Dichlormethan oder *n*-Pentan. Die Aufreinigung erfolgte hier ebenfalls mittels präparativer HPLC, in diesem Fall allerdings auf einer Normalphasen-Säule mit *n*-Hexan als Eluent. Das Produkt konnte vollständig charakterisiert werden, wobei im ^{19}F -NMR-Spektrum eine Besonderheit zu beobachten war. Statt der erwarteten Singulets für die beiden verschiedenen Arten von Trifluormethyl-Gruppen beobachtet man ein sehr komplexes Aufspaltungsmuster. Dies ist damit zu begründen, dass beide Resonanzen in ihrer chemischen Verschiebung und ihren Kopplungskonstanten sehr ähnlich zueinander sind. Zudem findet eine Kopplung zu den benachbarten Protonen statt, welche sich im Falle der in Position 3 und 4 befindlichen Kerne durch breite Singulets mit nicht aufgelösten Kopplungen zu den CF_3 -Gruppen zeigt, während man für die Wasserstoff-Atome in den Positionen 7 und 10 Quartett-Resonanzen mit einer Kopplungskonstanten von 2 Hz beobachtet. Eine Simulation des Systems mittels Linienformanalyse mit Hilfe der Software „gNMR“ erlaubt die Ermittlung der chemischen Verschiebungen der Fluor-Kerne und der zugehörigen Kopplungskonstanten (Abb.5).^[70]

Da die Einführung von CF_3 -Substituenten mit Hilfe des Hartwig-Reagenzes relativ gut gelang, wurde weiterhin versucht, Corannulen-Derivate mit anderen Substitutions-



Schema 25: Darstellung von 1,2,5,6-tetrakis(Trifluormethyl)corannulen **18**.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.2. Synthese vierfach perfluoralkylierter Corannulen-Derivate

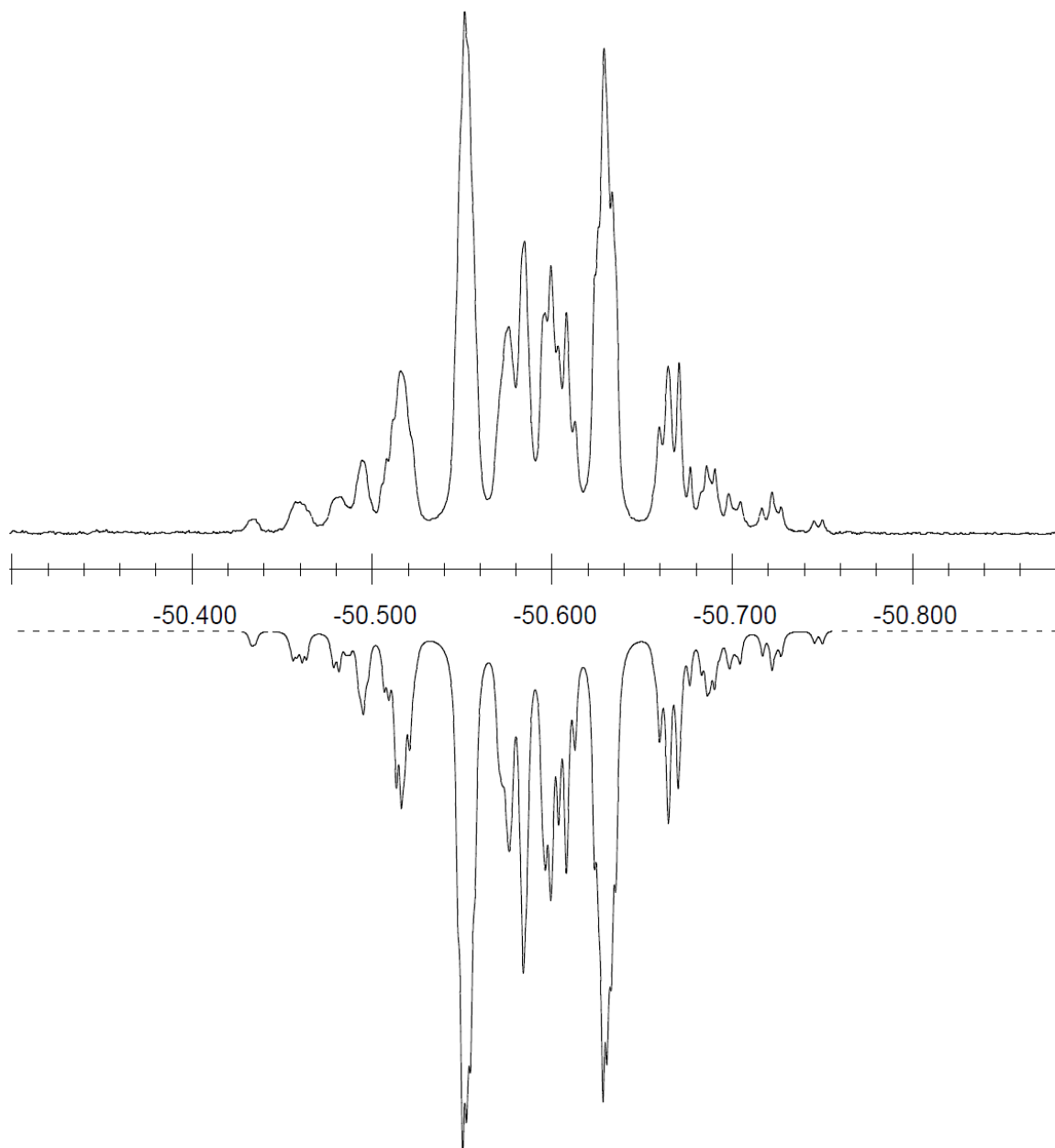
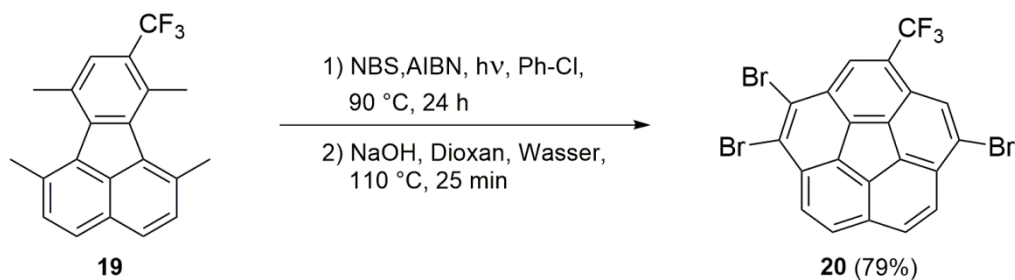


Abb.5: gemessene ^{19}F -Resonanzen von 1,2,5,6-*tetrakis*(Trifluormethyl)corannulen **18** (oben) sowie mittels gNMR simuliertes Spektrum (gespiegelt, unten) mit folgenden Parametern: $\delta(\text{F}^1) = -50.54$ ppm; $\delta(\text{F}^2) = -50.65$ ppm; $J(\text{F}^1-\text{F}^2) = 17$ Hz; $J(\text{F}^1-\text{H}^1) = 1$ Hz; $J(\text{F}^2-\text{H}^2) = 2$ Hz.^[70]

mustern zu generieren. Als Startmaterial wurde dazu das relativ leicht zugängliche und bereits zuvor in der Arbeitsgruppe Lentz beschriebene, einfach trifluormethylierte Fluoranthren-Derivat **19** gewählt.^[23c] Dieses lässt sich analog zur von Siegel beschriebenen Kilogramm-Synthese des Corannulens radikalisch bromieren und in guter Gesamtausbeute zum unsymmetrischen 1,2,6-Tribrom-4-trifluormethylcorannulen **20** umsetzen (Schema 26). Das erhaltene Arylbromid lässt sich wiederum

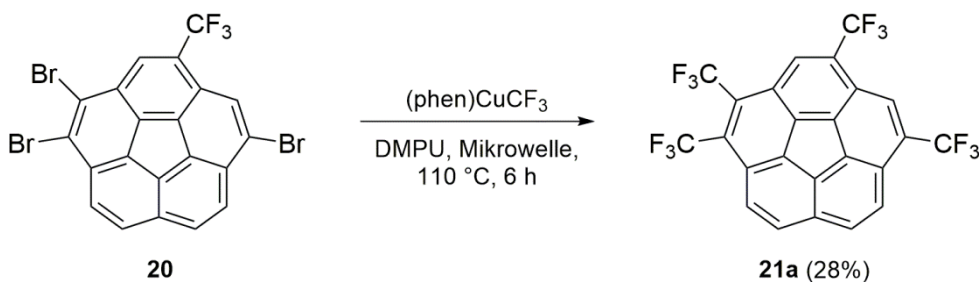
5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.2. Synthese vierfach perfluoralkylierter Corannulen-Derivate



Schema 26: Darstellung von 1,2,6-Tribrom-4-(trifluormethyl)corannulenen **20**.

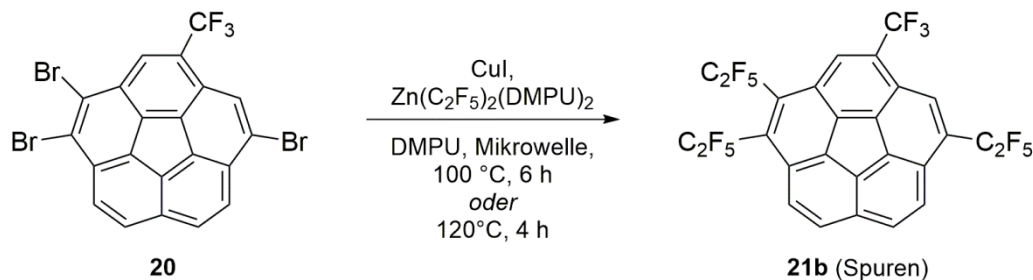
im Mikrowellenreaktor mit (phen)CuCF₃ substituieren. Die Ausbeute des vierfach substituierten Corannulens **21a** liegt dabei in der gleichen Größenordnung wie die des symmetrischen Derivats **18** (Schema 27). Auch in diesem Fall erfolgt die Aufreinigung des in gängigen organischen Lösungsmitteln schlecht löslichen Produkts **21a** mittels präparativer HPLC. Allerdings kann hier wieder auf die Trennung mittels Umkehrphasen-Säule und Acetonitril als Eluenten zurückgegriffen werden. Auch dieses Produkt konnte mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert werden. Der Versuch das Substrat **20** ebenfalls zu perfluorethylieren war hingegen weniger erfolgreich. Weder die für die Darstellung des vierfach pentafluorethylierten Produkts **13**, noch die etwas drastischeren, zur Synthese von **17a** angewandten Reaktionsbedingungen führten zur Bildung der Zielverbindung **21b** in akzeptablen Ausbeuten (Schema 28). In beiden Fällen konnten aus dem Rohprodukt mittels HPLC lediglich Spuren isoliert werden, welche jedoch zumindest durch ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie eindeutig der Zielverbindung zugeordnet werden konnten. Alle weiteren Bestandteile des Produktgemisches konnten nicht näher spezifiziert werden. Aufgrund der Vielzahl der Signale in den ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren des Rohproduktes muss jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich zum Einen um nicht vollständig perfluorethylierte Moleküle handelt, zum Anderen aber auch hier



Schema 27: Darstellung von 1,2,4,6-tetrakis(Trifluormethyl)corannulenen **21a**.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen



Schema 28: Pentafluorethylierung von 1,2,6-Tribrom-4-(trifluormethyl)corannulenen **20**.

wieder die Debromierung des Substrats eine Rolle spielt. Somit resultiert eine Mischung von unzähligen, teilweise isomeren Verbindungen, von denen keine in größerem Maße im Gemisch enthalten war. Auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Erhöhung der Ausbeute von Derivat **21b** wurde verzichtet.

Es konnte jedoch auch durch die Darstellung dieser Verbindung gezeigt werden, dass durch die Wahl entsprechender Substrate und deren Substitution eine sehr große Zahl von perfluoralkylierten Corannulenen-Derivaten zugänglich ist. Die Einführung fluorierter Substituenten in verschiedenen synthetischen Schritten erlaubt zudem die Kontrolle über das Substitutionsmuster. Interessanterweise sind die optimalen Reaktionsbedingungen für die Perfluoralkylierungen der beschriebenen Bromverbindungen des Corannulens stark unterschiedlich. Es war bisher nicht möglich, hieraus eine generelle Aussage abzuleiten, unter welchen Umständen die Substitution der jeweiligen Bromcorannulene gut gelingt. Offensichtlich ist nur, dass die Kettenlänge des einzuführenden Perfluoralkylrests eine Rolle spielt, da sich die Trifluormethyl-Derivate in besseren Ausbeuten darstellen ließen.

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

Wie bereits in der Einleitung kurz erwähnt wurde, handelt es sich bei Corannulenen um ein Molekül mit dynamischem Verhalten. Dieser Sachverhalt wurde erstmals durch Scott mittels temperaturabhängiger NMR-Experimente nachgewiesen.^[10] Grundlage dieser Untersuchungen war die Tatsache, dass einfach substituierte Corannulenen-Derivate grundsätzlich C₁-symmetrisch sind. Der Einbau von Atomgruppen mit diastereotopen, NMR-aktiven Kernen (z.B. -CH₂- oder -CF₂-) ermöglicht schließlich

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

$$\Delta G_c^\ddagger = 19,14 T_C \left(10,32 + \log \left(\frac{T_C}{k_c} \right) \right) \frac{J}{mol}$$

mit

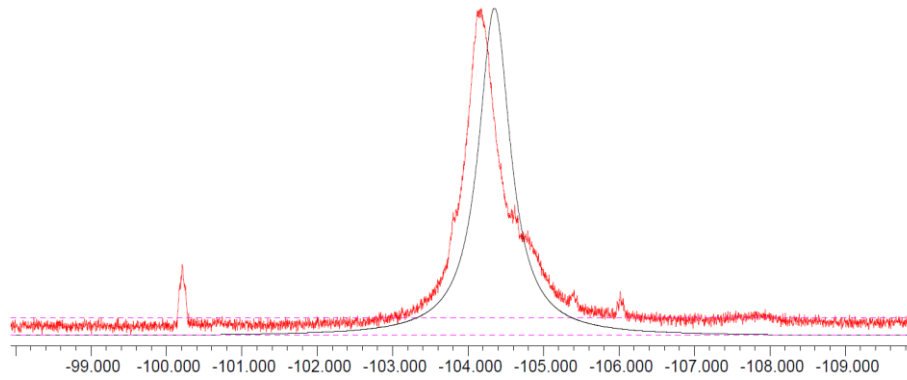
$$k_c = 2,22 \sqrt{\Delta \nu^2 + 6 J_{AB}^2}$$

Abb.6: Vereinfachte Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger von AB-Spinsystemen.^[71]

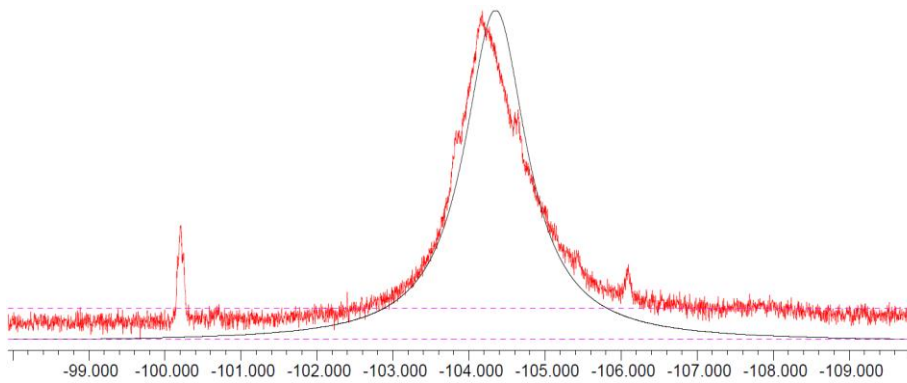
die Bestimmung der Inversionsbarriere des Corannulen-Gerüsts. Dies gelingt, weil das Verlangsamen der Schaleninversion die diastereotopen Atome der benachbarten Gruppe chemisch inäquivalent macht. Somit erhält man an Stelle eines Singulett ein AB-Spektrum. Über eine stark vereinfachte Gleichung lässt sich dann die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger aus der Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta \nu$ und der Kopplungskonstanten J für die Koaleszenztemperatur T_C berechnen (Abb.6).^[71] Da man jedoch nur in den seltensten Fällen den Austausch der Kerne komplett unterbinden kann, ist es nahezu unmöglich Tieftemperatur-Spektren zu erhalten, aus denen zuverlässig die chemischen Verschiebungen der Kerne und deren zugehörige Kopplungskonstanten entnommen werden können. Zielführender ist es, eine vollständige Linienformanalyse der NMR-Spektren bei verschiedensten Temperaturen durchzuführen. Daraus erhält man für jede untersuchte Temperatur T die zugehörige Geschwindigkeitskonstante k für den Austausch der Kerne A und B. Im Idealfall erfolgt diese Auswertung computergestützt mit einer entsprechenden Software, beispielsweise gNMR.^[70] Leider ist dieses Programm inzwischen veraltet und wird vom Hersteller nicht mehr aktualisiert, allerdings können kleinere Spinsysteme nach wie vor sehr gut simuliert werden. Im Falle der nachfolgend diskutierten Verbindungen wurde die Analyse einzig auf die relevanten CF_2 -Gruppen beschränkt. Zudem war es nicht möglich, eine automatische Linienformanalyse durchzuführen, stattdessen wurden die Geschwindigkeitskonstanten manuell iteriert und das Resultat optisch mit dem jeweiligen experimentellen Spektrum verglichen. Beispielhaft ist dies für das bereits in der Masterarbeit synthetisierte Perfluorbutylcorannulen in Abb. 7 dargestellt. Zur Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten wurde sich an den Halbwertsbreiten sowie an der Symmetrie des experimentellen und simulierten Spektrums orientiert. Leichte Verschiebungen der Signale sind dadurch zu erklären, dass die für die Simulation

5. Perfluoralkylierte Corannulene

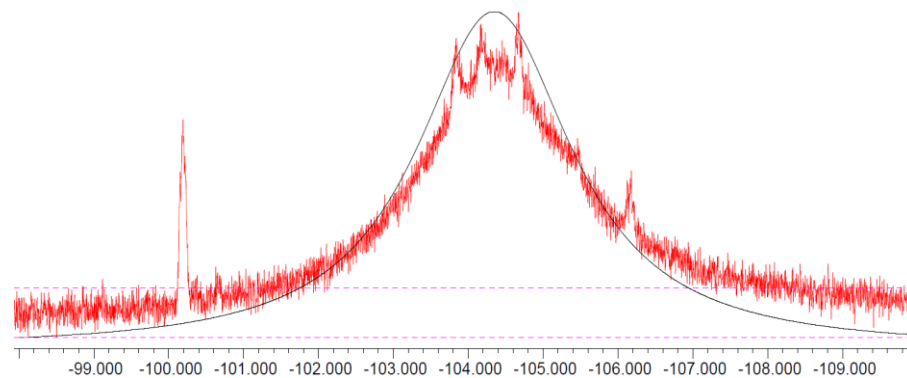
5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen



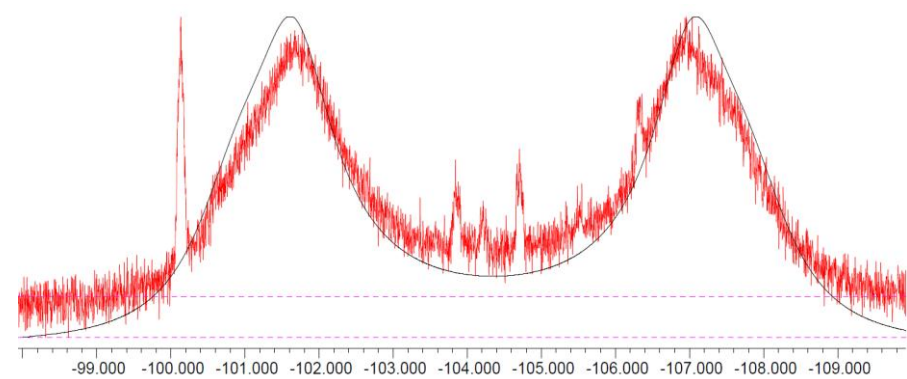
$T = -10\text{ °C}$; $k = 48.000\text{ s}^{-1}$



$T = -20\text{ °C}$; $k = 24.600\text{ s}^{-1}$



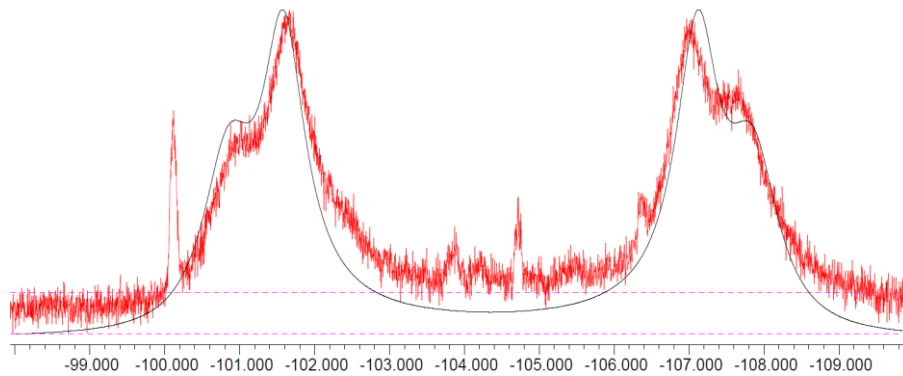
$T = -30\text{ °C}$; $k = 10.800\text{ s}^{-1}$



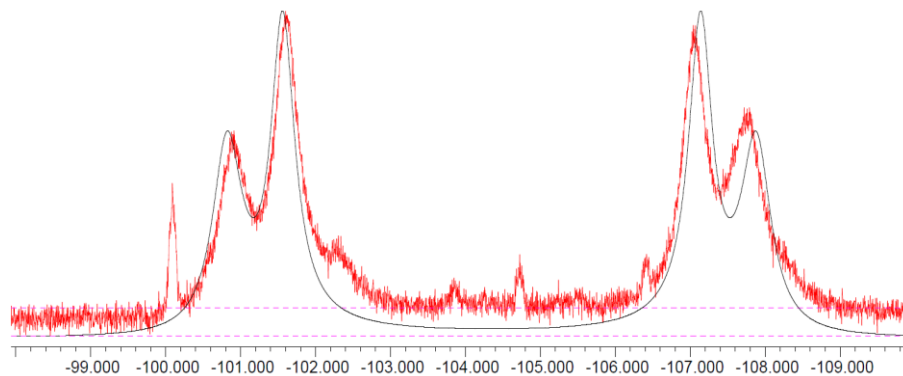
$T = -50\text{ °C}$; $k = 1.650\text{ s}^{-1}$

5. Perfluoralkylierte Corannulene

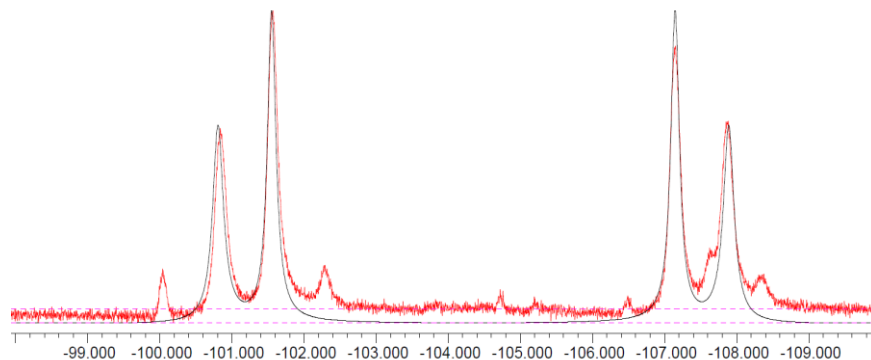
5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen



$T = -55\text{ °C}; k = 900\text{ s}^{-1}$



$T = -60\text{ °C}; k = 500\text{ s}^{-1}$



$T = -70\text{ °C}; k = 180\text{ s}^{-1}$

Abb.7: Mittels gNMR simulierte Spektren (schwarz) und experimentelle Spektren (rot, mit Verunreinigungen) von Perfluorbutylcorannulen mit den zugehörigen Temperaturen T und den angepassten Austauschgeschwindigkeitskonstanten k .

angenommenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten nicht exakt mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Zudem sind das Grundrauschen des gemessenen Spektrums sowie das Vorhandensein von Verunreinigungen zu beachten. Letztere können die Linienform maßgeblich beeinflussen und somit zur Ermittlung fehlerhafter Geschwindigkeitskonstanten führen.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Abb.8: Eyring-Gleichung (oben) und deren logarithmierte Form (unten) zur grafischen Ermittlung der Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger .

Aus den erhaltenen Wertepaaren aus Temperatur und Geschwindigkeitskonstante lassen sich mittels Eyring-Gleichung die Aktivierungsparameter der jeweiligen Austauschprozesse ermitteln. Dabei trägt man $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ auf (siehe Abb. 8, unten) und erhält die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger aus dem Anstieg der Ausgleichsgeraden, während die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger aus dem Achsenabschnitt ermittelt werden kann. Für alle untersuchten Verbindungen sind die grafischen Auswertungen in Abb. 9 dargestellt. Zu beachten ist hierbei, dass sich der Fehler in den erhaltenen Werten im Wesentlichen auf fehlerhaft ermittelte Geschwindigkeitskonstanten zurückführen lässt. Die Angaben der Temperatur können als hinreichend genau betrachtet werden. Somit kann es durch eine mögliche Verkippung der Ausgleichsgeraden zu teils sehr großen Fehlern kommen, die insbesondere die aus dem Achsenabschnitt erhaltenen Aktivierungsentropien

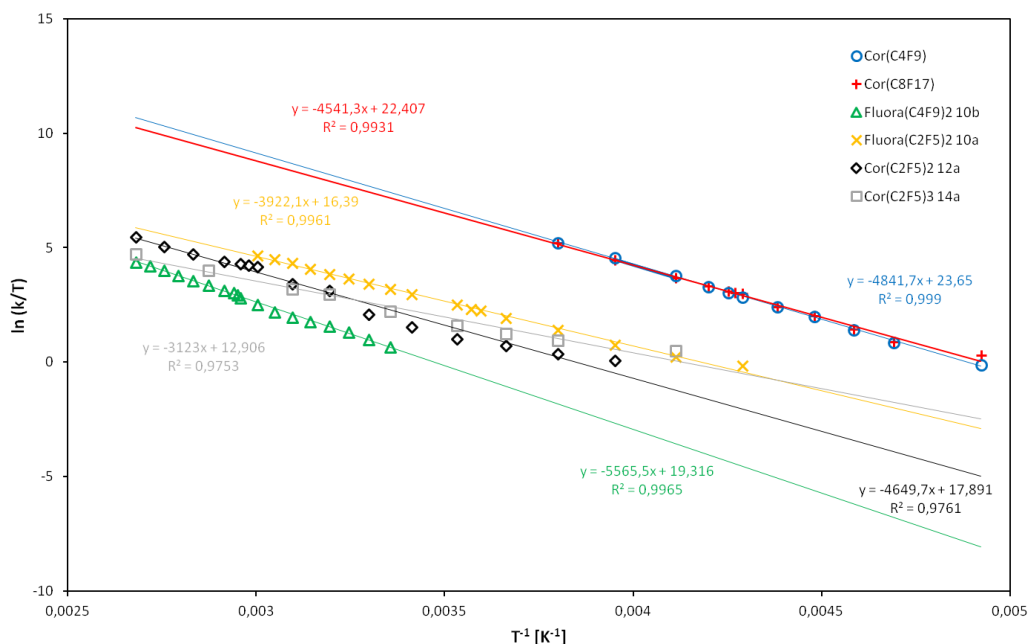


Abb.9: grafische Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ zur Ermittlung der Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger .

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

Tabelle 1: Zusammengefasste Anstiege und Achsenabschnitte der in Abb. 9 dargestellten Ausgleichsgeraden mit ihren Standardabweichungen und den aus diesen Werten bestimmten Aktivierungsparametern ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger der Verbindungen.

	Cor(C ₄ F ₉)	Cor(C ₈ F ₁₇)	Fluor(C ₂ F ₅) ₂	Fluor(C ₄ F ₉) ₂	Cor(C ₂ F ₅) ₂	Cor(C ₂ F ₅) ₃
Verbindung	-	-	10a	10b	12a	14a
Anstieg	-4841 ± 51	-4541 ± 120	-3922 ± 64	-5566 ± 83	-4650 ± 202	-3123 ± 188
Achsenabschnitt	23,6 ± 0,3	22,4 ± 0,6	16,4 ± 0,3	19,3 ± 0,3	17,9 ± 0,7	12,9 ± 0,7
Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	40,2 ± 0,5	37,8 ± 1,1	32,6 ± 0,6	46,3 ± 0,8	38,7 ± 1,8	26,0 ± 1,6
Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	-1,3 ± 2,5	-11,3 ± 5,0	-61,2 ± 2,6	-37,1 ± 2,6	-48,7 ± 5,9	-90,3 ± 5,9

betreffen. Die Koeffizienten der Ausgleichsgeraden mit ihren jeweiligen Standardabweichungen sowie die daraus berechneten Aktivierungsparameter mit ihren Fehlern sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die einzelnen Werte der Aktivierungsenthalpien und –entropien werden nachfolgend noch diskutiert. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse sind die aus den ermittelten Parametern nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung bestimmten freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger in Abhängigkeit der Temperatur in Abb. 10 dargestellt. Zur Vereinfachung wurden die Fehler in ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger nicht berücksichtigt. Dies würde die Aussagekraft der erhaltenen Ergebnisse lediglich überdecken. Nichtsdestotrotz muss man sich im Klaren sein, dass die auf diese Weise bestimmten Aktivierungsparameter fehlerbehaftet sind und lediglich als Orientierung dienen können. Um qualitativ hochwertigere Aussagen treffen zu können, müsste man wohl tatsächlich eine computergestützte Linienformanalyse durchführen, um den Fehler in den Geschwindigkeitskonstanten drastisch zu verringern. Ein weiterer Aspekt ist allerdings auch die Qualität der NMR-Spektren. Im Idealfall sollte man analysenreine Substanzen untersuchen und durch höhere Konzentrationen das Grundrauschen im jeweiligen Spektrum minimieren.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

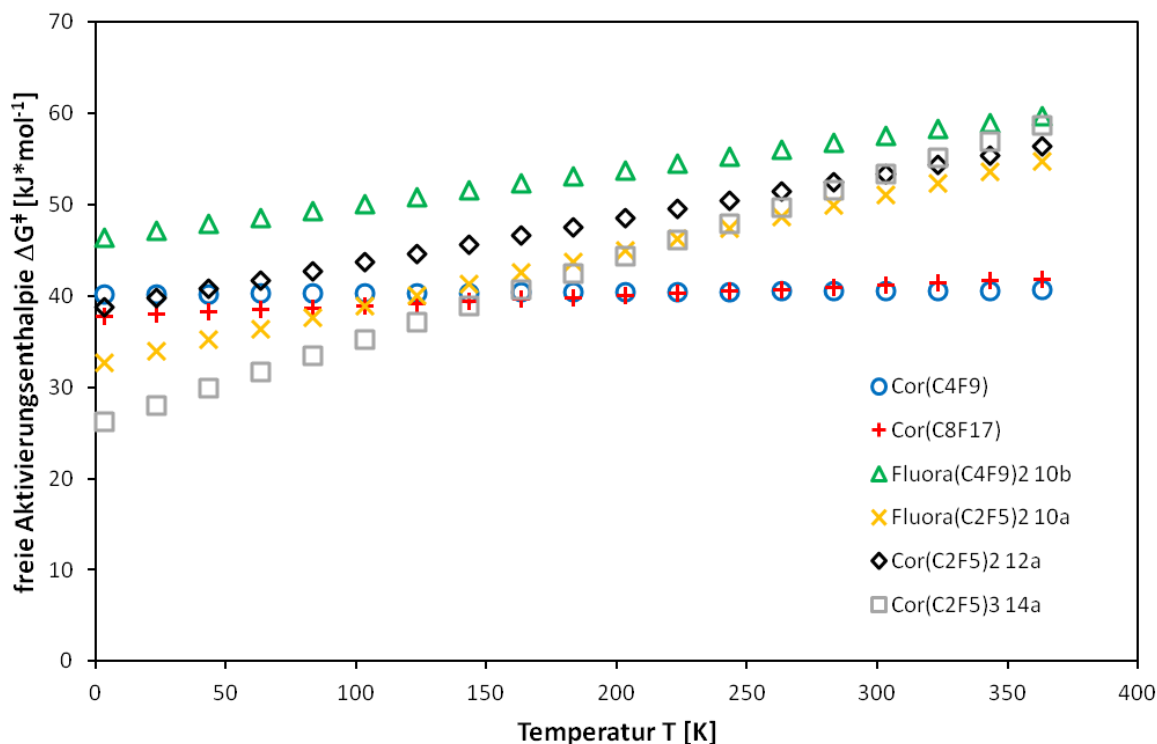


Abb.10: Aus den grafisch ermittelten Parametern berechnete freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger in Abhängigkeit der Temperatur T .

Die in der Masterarbeit synthetisierten Derivate Nonafluorbutyl- sowie Heptadecafluorooctyl-Corannulene wurden seiner Zeit bereits mittels Tieftemperatur- ^{19}F -NMR-Spektroskopie untersucht.^[23a] Auch die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger wurde anhand der in Abb. 6 dargestellten Gleichungen bereits ermittelt. Ziel war es nun, die Aussagekraft des Ergebnisses zu verbessern, indem man über einen größeren Temperaturbereich eine Linienformanalyse durchführt und die Aktivierungsparameter bestimmt. Zunächst fällt auf, dass sich die beiden monosubstituierten Verbindungen am einfachsten mittels gNMR simulieren lassen, da hier lediglich die Schüsselinversion des Corannulens beobachtet wird. Daher ist auch die Qualität der durch die Ausgleichsgeraden erhaltenen Parameter relativ gut (Tab. 1). Am Ende erhält man für die Aktivierungsenthalpie jeweils einen Wert von etwa 40 (C_4F_9) bzw. 38 (C_8F_{17}) kJ/mol. Die entsprechenden Entropiewerte sind mit etwa -1 (C_4F_9) bzw. -11 (C_8F_{17}) J/(mol·K) hingegen sehr klein. Das Resultat zeigt sich in Abb. 10 (blaue und rote Datenpunkte), da die freien Aktivierungsenthalpien hier über einen großen Temperaturbereich nur kleine Veränderungen zeigen. Dies ist auch logisch erklärbar, da die Inversion des Corannulengerüsts keinen

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthren- und Corannulene-Verbindungen

hochgeordneten Übergangszustand vermuten lässt. Somit wird die Inversionsbarriere nahezu komplett durch die Aktivierungsenthalpie bestimmt. Der erhaltene Wert stimmt dabei sehr gut mit dem von Scott erhaltenen Ergebnis überein.^[10]

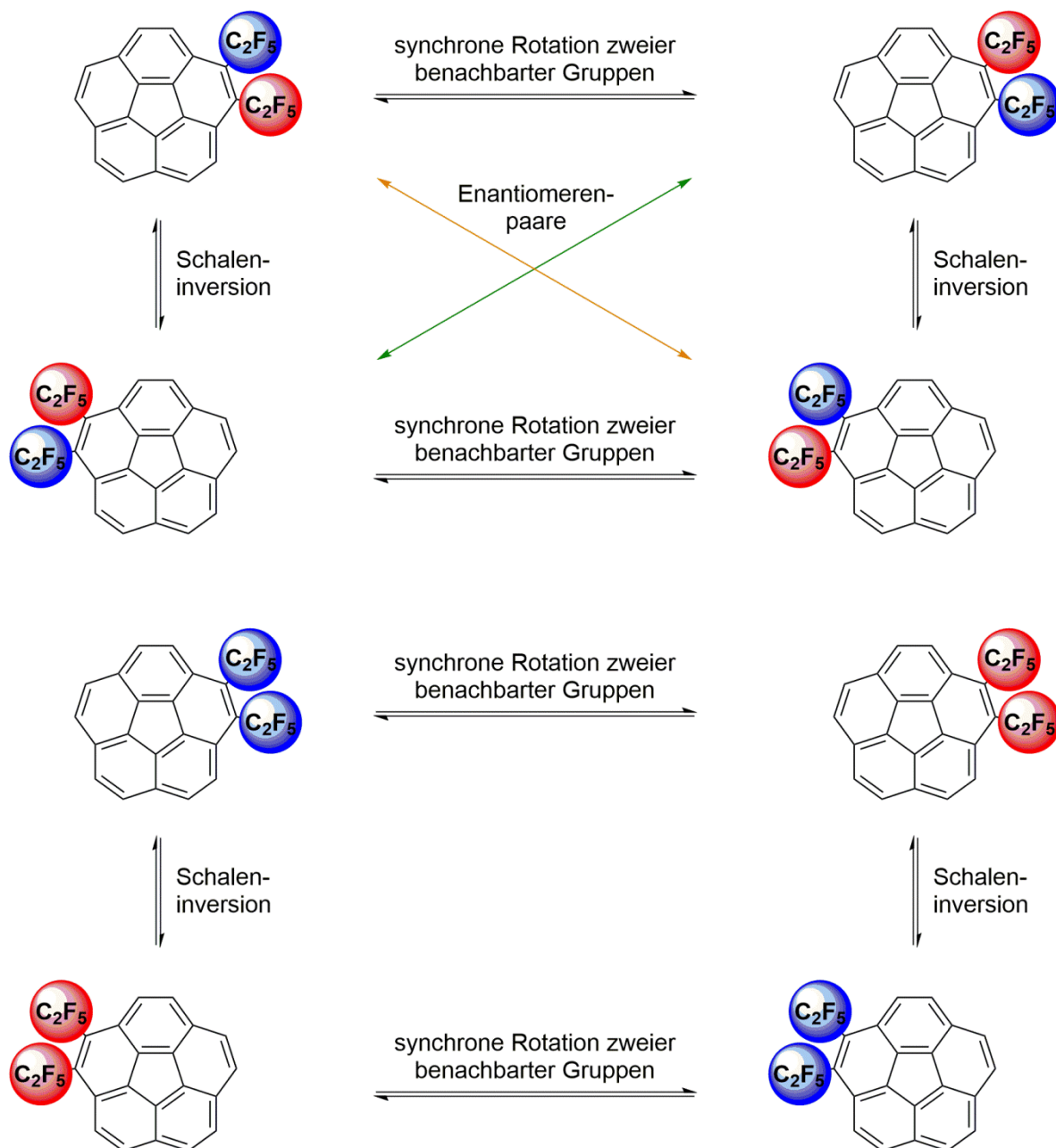


Abb.11: Mögliche Konformationsisomere von 1,2-*bis*-(Pentafluorethyl)corannulenen **12a** und deren Überführung ineinander. Alle Moleküle sind mit Blickrichtung in die Schüssel hinein (konkave Seite des Corannulens) dargestellt. Die farbigen Kreise sollen verdeutlichen, dass ein Substituent zur konvexen (rot) bzw. konkaven Seite der Schüssel (blau) zeigt.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulene-Verbindungen

Komplizierter wird die Situation, wenn man *ortho*-disubstituierte Perfluoralkylcorannulene mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei ist es zunächst hilfreich, die Zahl der möglichen Konformere zu kennen. Alle in diesem Fall theoretisch möglichen Moleküle sind am Beispiel von Verbindung **12a** in Abb. 11 dargestellt. Zudem ist gezeigt, mit welchen Prozessen die jeweiligen Strukturen ineinander umwandelbar sind. Es existieren in der Theorie also insgesamt maximal zwei Enantiomerenpaare (Abb. 11, oben) sowie zwei C_S -symmetrische Moleküle (Abb. 11, unten). Beim näheren Hinsehen fällt jedoch auf, dass einige dieser Konformere identisch sind. Dies gilt im oberen Teil der Abbildung jeweils für die mittels Schaleninversion ineinander überführbaren Isomere. Somit bleiben maximal vier mögliche, verschiedene Konformationen für diese Verbindung übrig. Diese durch theoretische Überlegungen gewonnenen Erkenntnisse sollen in der Folge bei der Analyse der aufgenommenen, temperaturabhängigen NMR-Spektren helfen.

Eine genauere Untersuchung der perfluoralkylierten Fluoranthen-Derivate **10** liefert bei tieferen Temperaturen für beide Moleküle starke Aufspaltungen der Signale für die CF_2 -Gruppe(n) (Abb.12). Diese Tatsache ist damit zu begründen, dass die benachbarten Perfluoralkylreste am Aromaten und die benachbarten Methylgruppen sterisch sehr anspruchsvoll sind und entgegen der Erwartungen keine C_S -Symmetrie

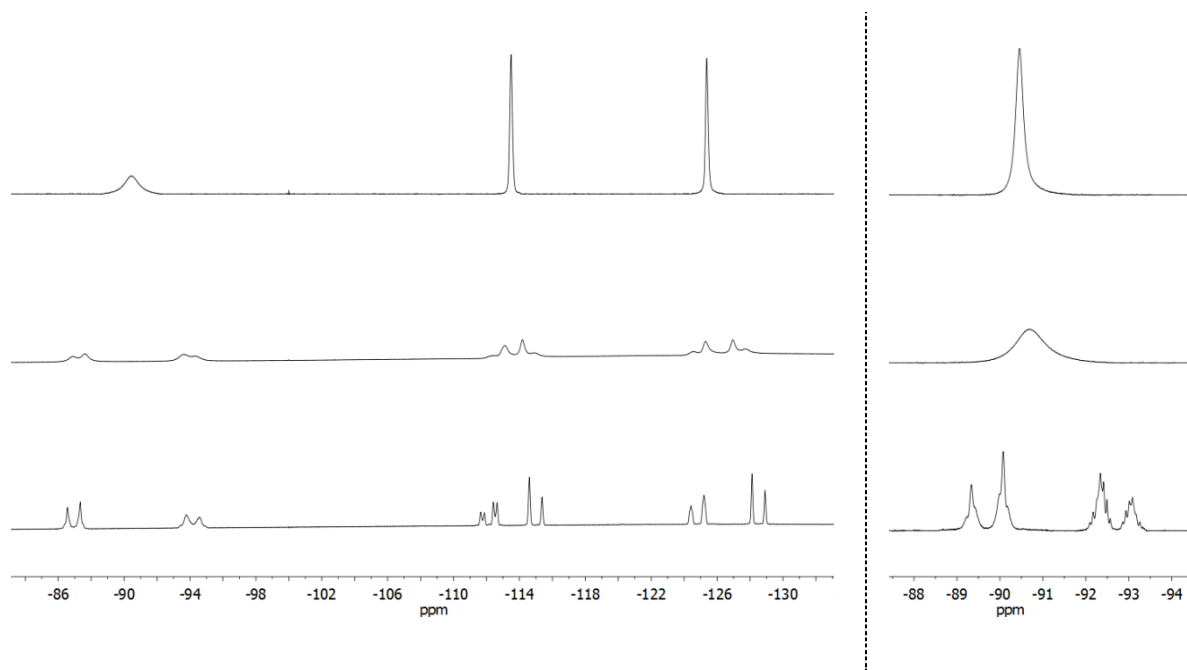


Abb.12: CF_2 -Resonanzen der Fluoranthen-Derivate **10b** (links) und **10a** (rechts) im ^{19}F -NMR bei 100 °C (oben links) bzw. 60 °C (oben rechts), 25 °C (Mitte) und -50 °C (unten) in Toluol- D_8 .

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

der Fluoranthenmoleküle **10** erlauben. Wie durch röntgenkristallographische Untersuchungen festgestellt werden konnte (siehe Kapitel 9.1.), zeigt stattdessen ein R_F-Substituent in Bezug auf den aromatischen Grundkörper nach oben und der andere nach unten, sodass im Molekül nur noch C₂- oder C₁-Symmetrie vorliegen können. Für alle weiteren Betrachtungen kann also zudem angenommen werden, dass die in Abb. 11 unten dargestellten Konformere aus sterischen und somit auch energetischen Gründen vernachlässigt werden können. Im Fall der Fluoranthen-Derivate **10** führt dieser Sachverhalt dazu, dass die CF₂-Fluoratome nicht mehr äquivalent sind und es zu den beobachteten Aufspaltungen in den ¹⁹F-NMR-Spektren kommt. Eine synchrone Umwandlung der verschiedenen CF₂-Fluoratome ineinander ist aufgrund der starken sterischen Hinderung bei tiefen Temperaturen stark verlangsamt, sodass man im NMR-Spektrum die verschiedenen Resonanzen beobachten kann. Im Falle des Perfluorbutyl-Derivats **10b** zeigen zwei der drei CF₂-Signale beim Erwärmen wieder scharfe Singulettts, während die CF₂-Gruppe direkt am Aromaten bei beiden Molekülen **10** selbst bei 100 °C nur ein sehr breites Singulett ergibt (Abb. 12). Unterstützt werden diese Aussagen durch die ermittelten Aktivierungsparameter (siehe Tab. 1). Für beide Fluoranthen-Derivate ist bereits die Aktivierungsenthalpie mit rund 33 (C₂F₅) bzw. 46 (C₄F₉) kJ/mol relativ groß, der entropische Beitrag ist allerdings ebenfalls recht beträchtlich. Dies ist nachvollziehbar, da die Umwandlung der diastereotopen Kerne ineinander durch synchrone Rotation beider Perfluoralkyl-Substituenten zwangsläufig einen relativ hochgeordneten Übergangszustand erfordert. Überraschend ist nur, dass die Aktivierungsentropie für das Perfluorbutyl-Derivat **10b** geringer sein soll als die der kürzerkettigen C₂F₅-Variante. Möglicherweise ist hier bereits der potentielle Fehler im Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden zum Tragen gekommen, sodass dieses Resultat mit Vorsicht betrachtet werden muss. Erwartungsgemäß ist die freie Aktivierungsenthalpie der synchronen Rotation benachbarter Gruppen temperaturabhängig (siehe Abb. 10, orange und grüne Datenpunkte).

Auch die zweifach substituierten Corannulen-Derivate **12** wurden mittels temperaturabhängiger ¹⁹F-NMR-Spektroskopie vermessen. Interessanterweise beobachtet man dabei ähnliche Effekte wie sie zuvor bereits für die entsprechenden Fluoranthen-Vorstufen gezeigt wurden (Abb. 13). Bei hohen Temperaturen findet man erneut sehr breite Signale für die Difluormethylen-Einheiten in Nachbarschaft zum Aromaten, bei tieferen Temperaturen findet eine Aufspaltung der CF₂-Resonan-

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulene-Verbindungen

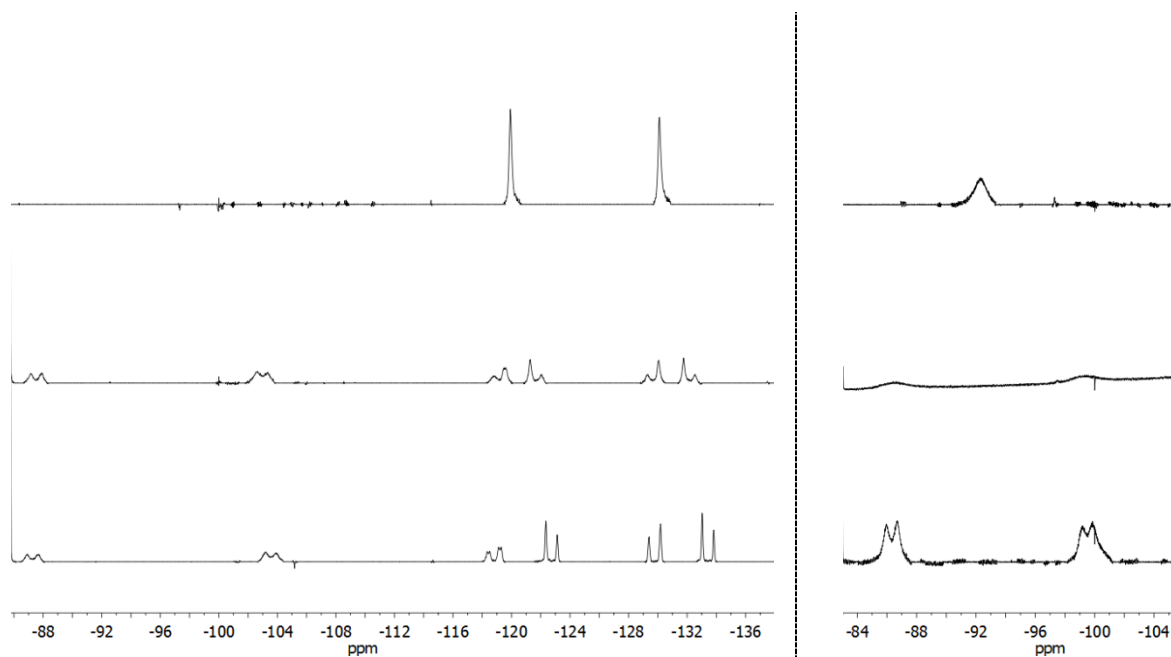


Abb.13: CF_2 -Resonanzen der Corannulene-Derivate **12b** (links) und **12a** (rechts) im ^{19}F -NMR bei 100 °C (oben), 20 °C (Mitte) und -50 °C (unten) in Toluol-D8.

zen statt. Kühlt man das System weiter ab ($T < -50$ °C), ist eine erneute Verbreiterung der Signale erkennbar. Bei der Auswertung dieser Spektren helfen nun die zuvor durchgeführten Überlegungen. Da es nur die zwei oben in Abb. 11 dargestellten Konformere geben kann, wird klar, dass die Verlangsamung der synchronen Rotation der Perfluoralkyl-Gruppen der Grund für die beobachteten Aufspaltungen der CF_2 -Gruppen sein sollte. Das Verlangsamen der Schaleninversion bei sehr tiefen Temperaturen führt schließlich zur weiteren Aufspaltung, da die Perfluoralkylgruppen nun nicht mehr identisch sind. Eine genauere Betrachtung dieses Prozesses war allerdings nicht möglich, da keine entsprechend gut aufgelösten Tieftemperatur-Spektren erhalten werden konnten. Die Analyse der temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren im Bereich von -50 – 100 °C erlaubt hier somit eine energetische Abschätzung des Umwandlungsprozesses benachbarter Perfluoralkylreste. Dies konnte für Verbindung **12a** durchgeführt werden, während die NMR-Spektren von Derivat **12b** keine zufriedenstellende Linienformanalyse erlaubten. Für das Pentafluorethyl-Derivat erhält man eine Aktivierungsenthalpie von rund 39 kJ/mol. Dies liegt ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die Schüsselinversion der monosubstituierten Corannulene und die synchrone Rotation bei den zuvor beschriebenen Fluoranthen-Derivaten. Allerdings spielt auch hier die

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulene-Verbindungen

Entropie eine recht große Rolle, sodass man für *bis*-Pentafluorethyl-Corannulene **12a** eine relativ temperaturabhängige freie Aktivierungsenthalpie erhält (Abb. 10, schwarze Datenpunkte).

Noch komplexer werden die temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren, wenn man

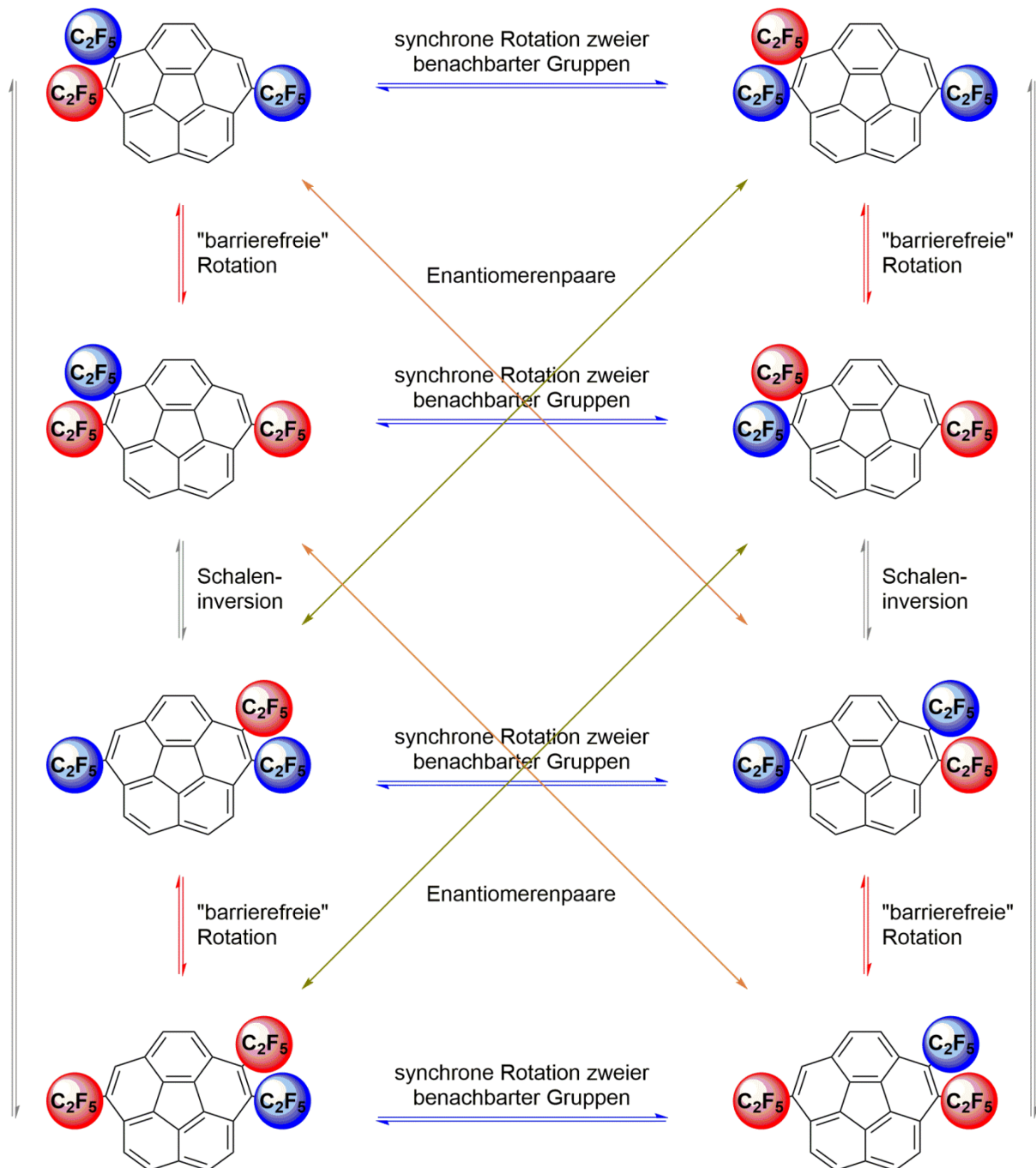


Abb.14: Mögliche Konformationsisomere von 1,2,6-*tris*-(Pentafluorethyl)corannulenen **14a** und deren Überführung ineinander. Alle Moleküle sind mit Blickrichtung in die Schüssel hinein (konkave Seite des Corannulens) dargestellt. Die farbigen Kreise sollen verdeutlichen, dass ein Substituent zur konvexen (rot) bzw. konkaven Seite der Schüssel (blau) zeigt.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

zu den dreifach substituierten Verbindungen **14a** und **14b** übergeht. Auch hier ist es hilfreich, zunächst wieder die Anzahl der zu erwartenden Konformeren zu kennen (Abb. 14). Beispielhaft sind die wahrscheinlichen Konformere von Verbindung **14a** dargestellt. Moleküle, deren benachbarte Gruppen in die gleiche Richtung der Schüssel zeigen sind basierend auf vorherigen Annahmen hier bereits vernachlässigt worden. Es bleiben dennoch vier Enantiomerenpaare übrig, deren Vorhandensein wahrscheinlich ist. Bei den Umwandlungsprozessen ist zwischen der praktisch barrierefreien Rotation der einzelnen C_2F_5 -Gruppe (rote Pfeile) und den energetisch aufwändigeren Transformationen der Schüsselinversion (graue Pfeile) und der synchronen Rotation benachbarter Substituenten (blaue Pfeile) zu unterscheiden. Für die Überführung der diastereotopen Kerne ineinander ist auch in diesem Fall die synchrone Rotation verantwortlich. Die Schaleninversion sorgt lediglich dafür, dass die benachbarten Pentafluorethyl-Gruppen paarweise gleich sind. Da man die Beweglichkeit des einzelnen R_F -Substituenten auch bei tiefen Temperaturen als beliebig schnell annehmen kann, reduziert sich die Zahl der praktisch zu beobachtenden Konformere auf vier. Grundlage für diese Annahme sind die in den Abbildungen 15 und 16 klar erkennbaren, temperaturunabhängigen Signale (~ -84 und -108 ppm) der isolierten Perfluorethyl-Reste. Für die Auswertung der NMR-Spektren spielen somit nur noch die mittleren vier in Abb. 14 dargestellten Moleküle eine Rolle. Da man für die CF_2 -Kerne benachbarter Gruppen von **14a** und **14b** in Abb. 15 und 16 eindeutig AB-Aufspaltungen beobachtet, ist klar, dass der Umwandlungsprozess der synchronen Rotation hier stattfinden muss. Dies wird dadurch unterstrichen, dass man im Raumtemperatur-Spektrum von **14a** (Abb. 15, oben) möglicherweise mehrere verschiedene CF_3 -Gruppen beobachten kann. Eine genaue Differenzierung ist nicht möglich, da die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Trifluormethylgruppen gering sind. Etwas klarer wird die Situation beim Abkühlen auf -20 °C (Abb. 15, Mitte). Eine exakte Auswertung der Trifluormethyl-Resonanzen ist zwar auch hier nicht möglich, doch es lässt sich bereits erkennen, dass es nun im Wesentlichen zwei verschiedene CF_3 -Gruppen gibt, die jeweils mit einem der benachbarten CF_2 -Atome zu einem Dublett koppeln. Der Unterschied ergibt sich höchstwahrscheinlich dadurch, dass eine der Gruppen zur konvexen Seite des Polyaromaten zeigt, die andere dementsprechend zur konkaven. Das vermeintliche Erkennen bevorzugter Konformere ist darauf zurückzuführen, dass die synchrone Rotation bei diesen Temperaturen bereits sehr

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

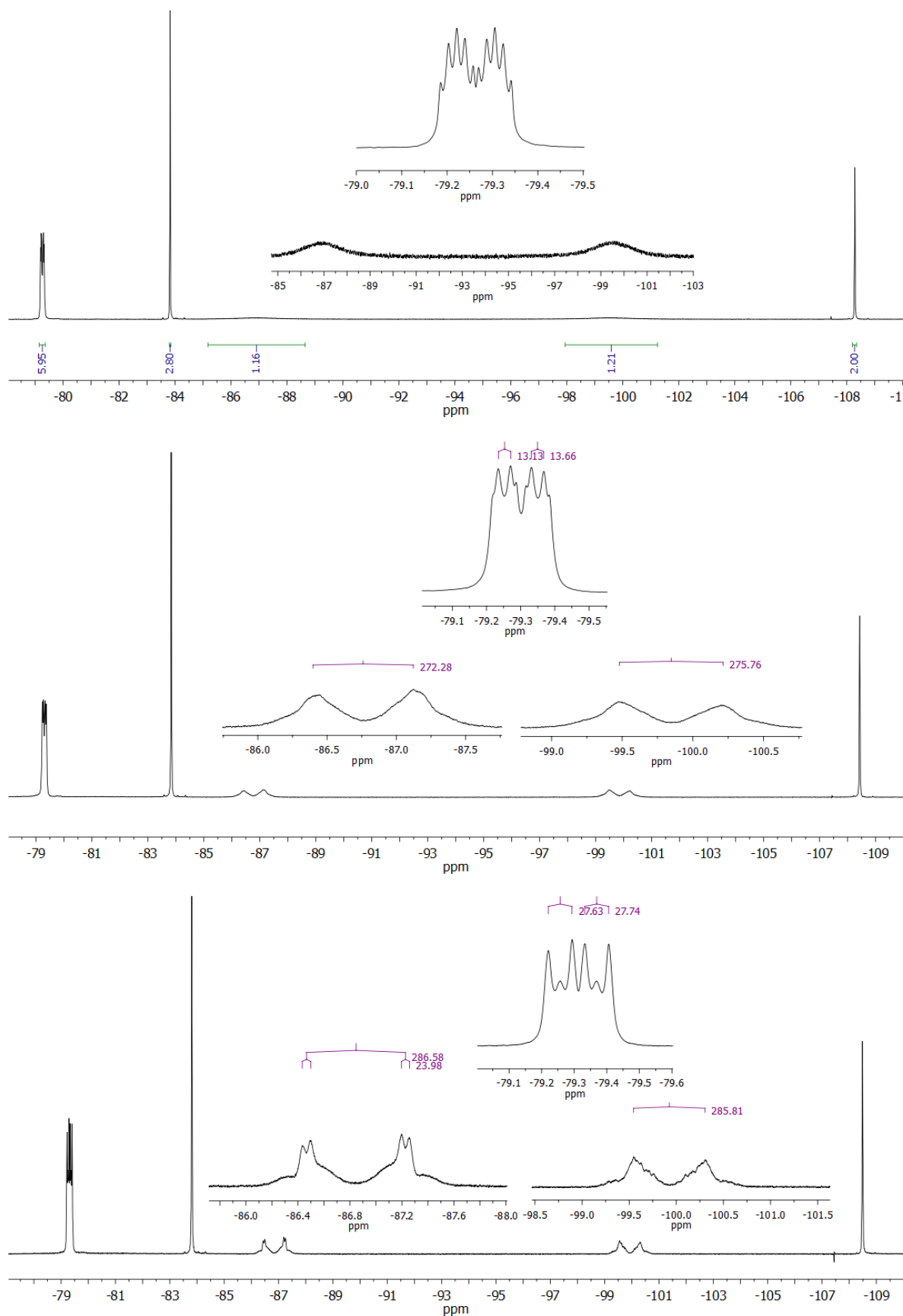


Abb.15: ^{19}F -NMR-Spektren von 1,2,6-tris(Pentafluorethyl)corannulene **14a** bei 25 °C (oben), -20 °C (Mitte) sowie -50 °C (unten) in Toluol- d_8 .

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

stark gehindert ist. Somit spielt hauptsächlich die Schaleninversion eine Bedeutung für die Umwandlung der Konformere. Wie bereits zuvor erwähnt, sorgt die Schaleninversion dafür, dass die benachbarten C_2F_5 -Reste identisch werden. Dies wird noch klarer, wenn auf -50 °C abgekühlt wird (Abb. 15, unten). Die Dubletts der CF_3 -Gruppen sind noch deutlicher zu beobachten, wobei aber auch eindeutig weitere Signale überlagert werden. Für die CF_2 -Kerne sind in diesem Temperaturbereich weitere Aufspaltungen erkennbar, können aber nicht konkret ausgewertet werden. Es wird also relativ schnell deutlich, dass sich im Fall des dreifach substituierten Perfluoralkylcorannulens **14a** die Umwandlungsprozesse der Schaleninversion und synchronen Rotation teilweise überlagern beziehungsweise parallel nebeneinander stattfinden. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch für die konstitutionsisomere Verbindung **14b** feststellen (Abb. 16). Bei allen untersuchten Temperaturen lässt sich wiederum eindeutig ein AB-System für die benachbarten CF_2 -Kerne feststellen. Im Raumtemperatur-Spektrum beobachtet man für die Trifluormethylgruppen triplettartige Signale, welche korrekterweise wohl eher als Paare von Dubletts beschrieben werden müssen (Abb. 16, oben). Erklärbar sind diese Aufspaltungen, wenn es auch hier zur Kopplung mit einem Fluor-Atom der benachbarten Difluormethylen-Einheit kommt und es aufgrund der synchronen Rotation zur Unterscheidung verschiedener CF_3 -Gruppen kommt. Beim Abkühlen auf -20 °C beobachtet man analog zu **14a** die Ausbildung von zwei Dubletts, welche die restlichen Trifluormethyl-Resonanzen überlagern (Abb. 16, Mitte). Auch hier kann man diesen Sachverhalt damit erklären, dass die synchrone Rotation bei dieser Temperatur bereits stark verlangsamt ist und die Schaleninversion die C_2F_5 -Einheiten identisch macht. Im Gegensatz zu **14a** zeigen die bei 25 °C sehr breiten Difluormethylen-Resonanzen beim Abkühlen auf -20 °C bereits deutlich mehr Profil. Eine exakte Auswertung ist dennoch nicht möglich. Ein wenig klarer wird die Situation beim Abkühlen auf -60 °C (Abb.16, unten). Im Trifluormethyl-Bereich dominieren nun die zuvor bereits erkennbaren Dubletts, wenngleich auch hier noch weitere, nicht charakterisierbare Signale vorliegen. Die Difluormethylen-Kerne untermauern hier, dass es sich um das Vorhandensein von zwei Hauptkonformeren handelt. Dies ist aus den zwei nahezu gleich ausgeprägten Dubletts bei rund -87 ppm abzuleiten. Der andere Teil der CF_2 -Resonanz lässt Kopplungen zu den Trifluormethyl-Gruppen der benachbarten C_2F_5 -Einheit erahnen, eine exakte Auswertung ist jedoch nicht möglich. Klar ist nur, dass die Umwandlungsprozesse bei

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

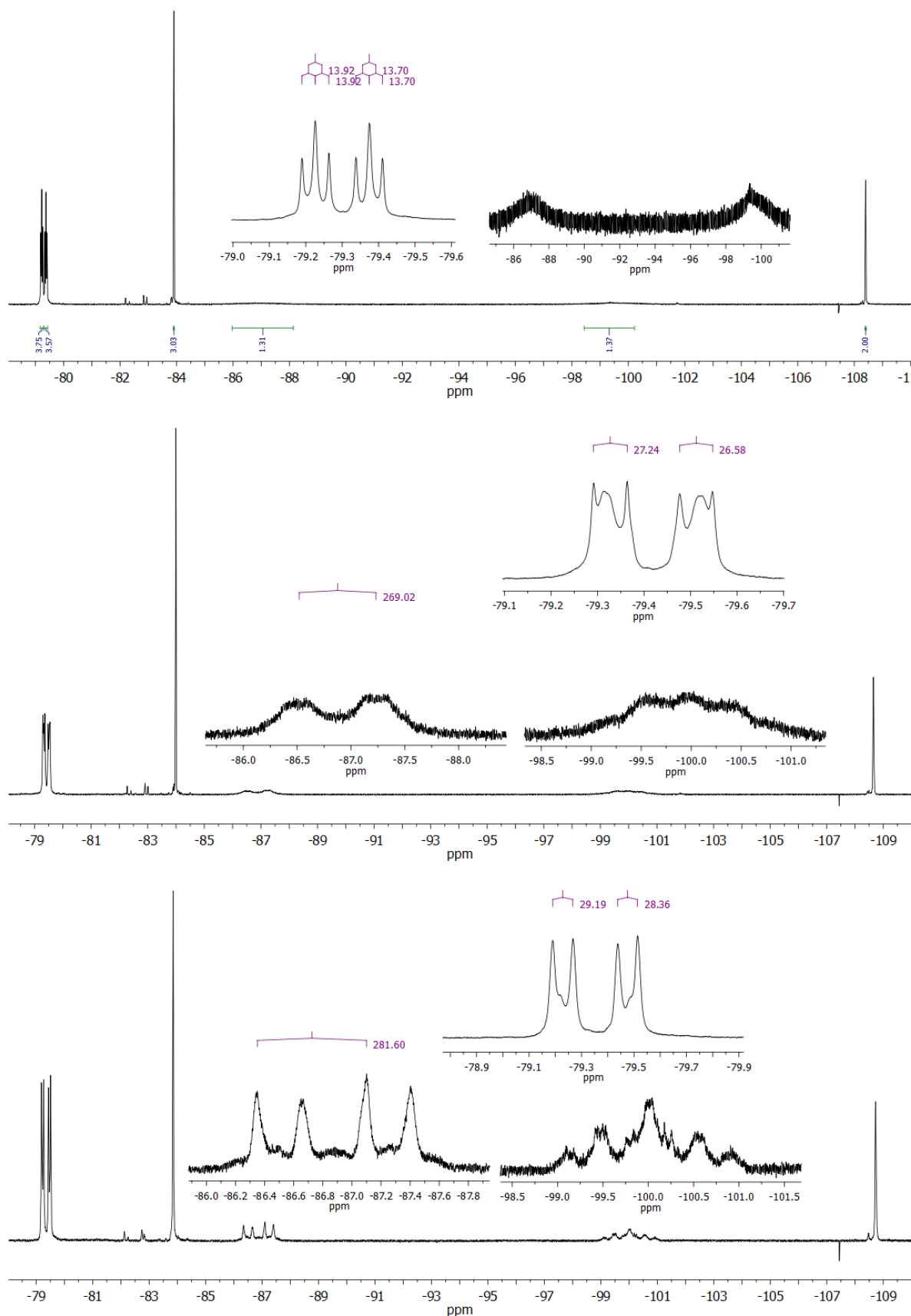


Abb.16: ^{19}F -NMR-Spektren von 1,2,5-*tris*(Pentafluorethyl)corannulene **14b** bei 25 °C (oben), -20 °C (Mitte) sowie -60 °C (unten) in Toluol-D₈.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

Verbindung **14b** eine höhere Aktivierungsbarriere besitzen müssen. Dies ist insofern erstaunlich, dass sich beide Derivate **14** nur dadurch unterscheiden, dass eine isolierte Pentafluorethyl-Gruppe leicht verschoben substituiert ist. Dass dies nachhaltige Auswirkungen auf die Eigenschaften der Moleküle hat ist eher überraschend. Es wurde versucht, die die Energiebarriere für die konformelle Umwandlung der dreifach substituierten Corannulene zu bestimmen. Die Linienformanalyse von **14a** mittels gNMR lieferte die Aktivierungsparameter der synchronen Rotation der benachbarten C_2F_5 -Gruppen. Hierfür war es erforderlich, die NMR-Spektren in einem Temperaturbereich zu simulieren, indem man noch relativ klar erkennen kann, dass lediglich die gewünschte Umwandlung verlangsamt ist. Bei Temperaturen von unter -30 °C war bereits eindeutig erkennbar, dass auch die Schüsselinversion verlangsamt ist, demnach konnten diese Spektren nicht für die Auswertung verwendet werden. Noch deutlicher war dies bei Verbindung **14b**. Hier waren die NMR-Spektren insgesamt nicht brauchbar, weil die beiden relevanten Umwandlungsprozesse sich gegenseitig relativ stark überlagert haben. Für **14a** erhält man eine Aktivierungsenthalpie von 26 kJ/mol , allerdings ist der Entropiebeitrag mit etwa $90\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ enorm groß. Ob diese Werte verlässlich sind darf bezweifelt werden, da wie zuvor gesehen, die Energiebarrieren sowohl für die Schüsselinversion als auch die synchrone Rotation in ähnlichen Größenordnungen liegen. Sollten diese Ergebnisse tatsächlich korrekt sein wird deutlich, dass die freie Aktivierungsenthalpie der synchronen Rotation im Fall von Verbindung **14a** sehr stark temperaturabhängig ist (Abb. 10, graue Datenpunkte). Grundlegende, auf starken Vereinfachungen basierende DFT-Rechnungen bestätigen zumindest, dass es sich bei der Größenordnung von rund $10\text{--}13\text{ kcal/mol}$ um realistische Werte für die Umwandlung der Konformere von **14a** und **14b** handelt.^[72]

Zuletzt wurde das vierfachsubstituierte Derivat **13** mittels Tieftemperatur ^{19}F -NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 17). Bei Raumtemperatur existieren vier Signale, je zwei scharfe Singulets für verschiedene CF_3 -Gruppen und zwei sehr breite Resonanzen für je eines der CF_2 -Fluoratome. Erwärmt man auf 100 °C , koaleszieren die Signale der Difluormethylen-Einheit und man erhält ein sehr breites Singulett. Wesentlich interessanter ist das Verhalten beim Abkühlen auf -70 °C (Abb. 17, unten sowie Abb. 19, oben). Hier findet eine weitere Aufspaltung aller Signale statt. Im Bereich der Trifluormethyl-Resonanzen befinden sich nun vier Dubletts mit Kopplungskonstanten von jeweils etwa 30 Hz . Der erste Bereich der CF_2 -

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

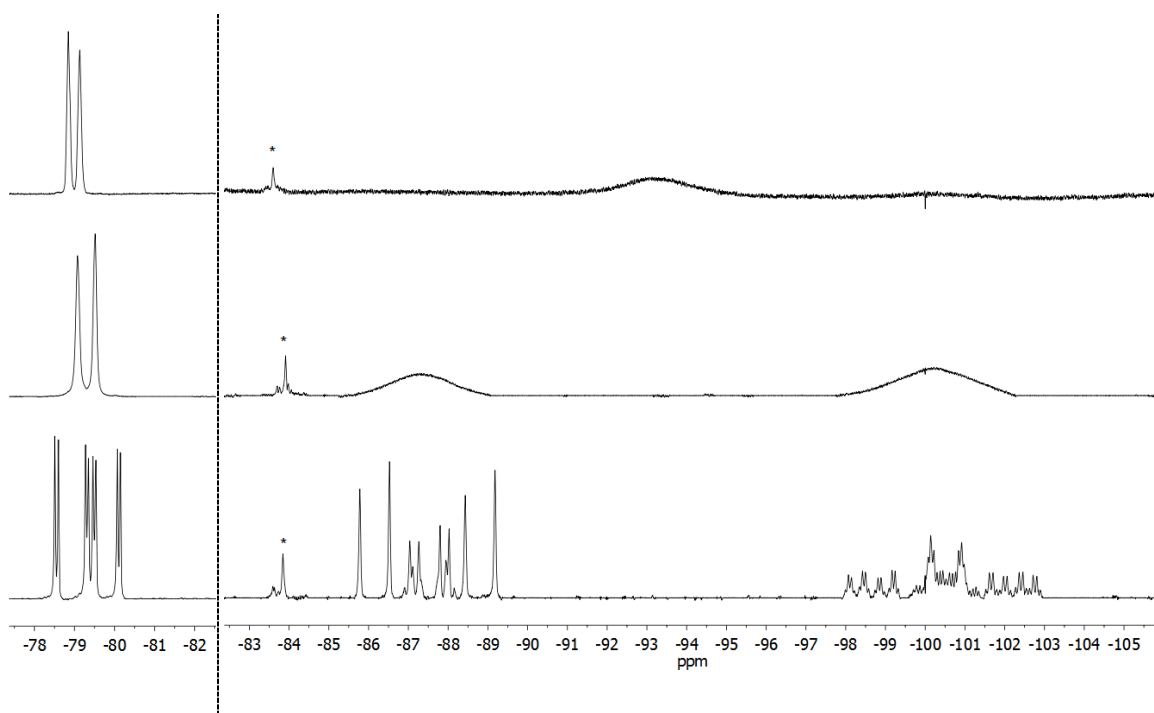


Abb.17: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR Spektren von **13** bei 100 °C (oben), 20 °C (Mitte) und -70 °C (unten) in Toluol-D₈. Der rechte Teil des Spektrums ist um den Faktor vier vergrößert, die mit dem Stern markierte Resonanz gehört zu einer unbekanntem Verunreinigung.

Resonanzen um etwa -87,5 ppm wird von zwei großen Dubletts mit jeweils rund 270 Hz Kopplungskonstante eingeschlossen. Der zwischen den Dubletts eingeschlossene Bereich lässt ebenfalls dublettartige Aufspaltungen erkennen, eine genauere Analyse des Signals ist jedoch nicht möglich. Vermutlich liegen hier mehrere Sätze von Signalen übereinander, sodass eine exakte Zuordnung nicht möglich ist. Die zweite CF_2 -Resonanz um -100,5 ppm zeigt analog zu den Resonanzen bei -87,5 ppm in den äußeren Bereichen Paare von Dubletts mit etwa 270 Hz Kopplungskonstante, die jedoch weiterhin in Quartetts mit einer Kopplung von 30 Hz aufgespalten sind. Auch hier ist der Rest des Signals in der Mitte nicht ausreichend aufgelöst, um eine Zuordnung treffen zu können. Eine Untersuchung der Substanz in anderen Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff oder Aceton-D₆ lieferte lediglich Spektren, deren Auflösung noch weniger Aussagekraft besaß. Auch eine erneute Vermessung der Substanz in Toluol-D₈ bei anderthalbfacher Messfrequenz (564 MHz) durch den NMR-Service der Universität Düsseldorf lieferte keinen entscheidenden Fortschritt. Das erhaltene Spektrum lässt sich grob erklären,

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulene-Verbindungen

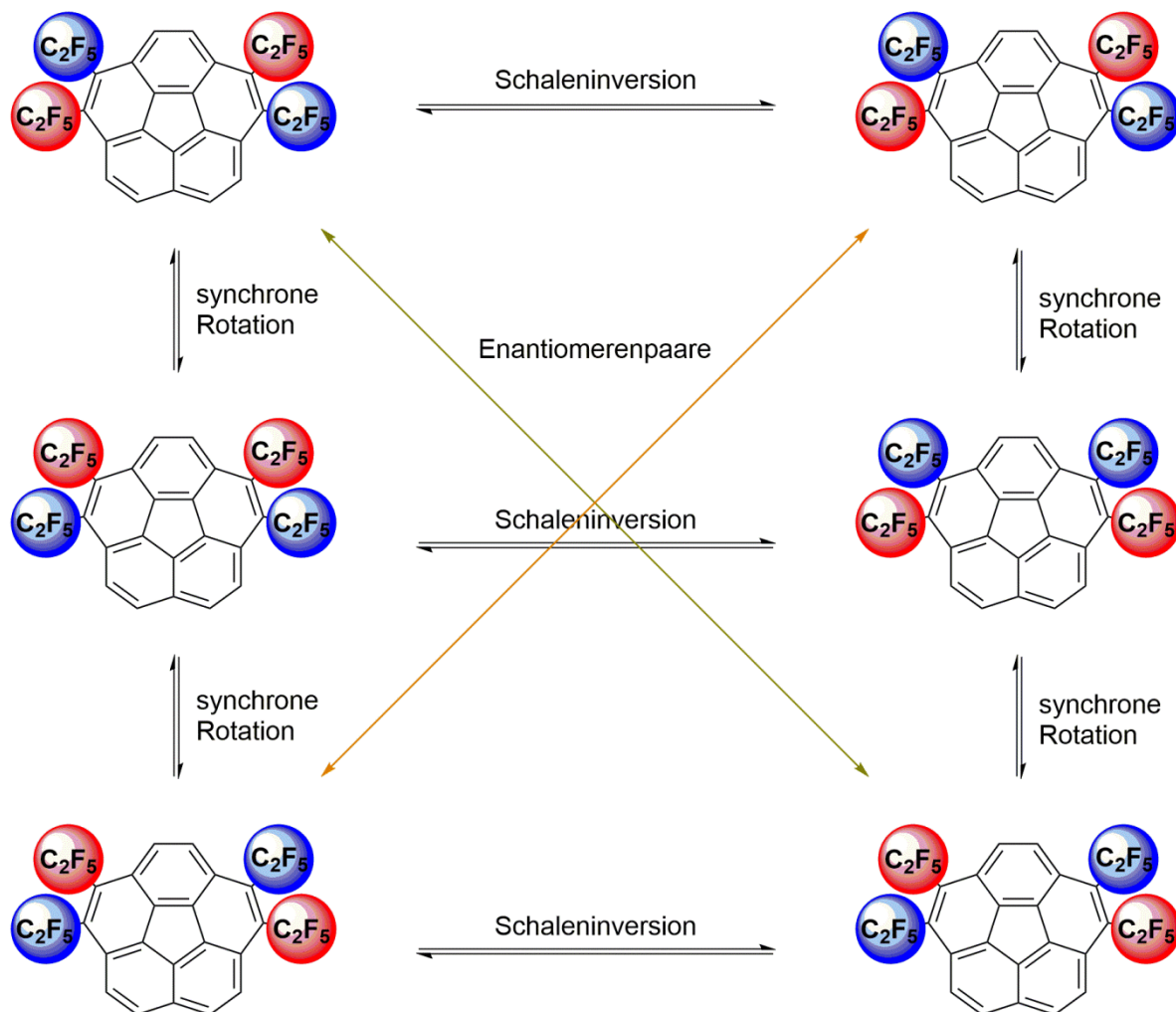


Abb.18: Verschiedene Konformere von 1,2,5,6-*tetrakis*(Pentafluorethyl)corannulenen **13** und deren mögliche Umwandlung ineinander. Alle Moleküle sind mit Blickrichtung in die Schüssel hinein (konkave Seite des Corannulens) dargestellt. Die farbigen Kreise sollen verdeutlichen, dass ein Substituent zur konvexen (rot) bzw. konkaven Seite der Schüssel (blau) zeigt.

wenn man auch hier wieder überlegt, welche Konformere der Verbindung **13** nebeneinander vorliegen können. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass wie bereits bei den zwei- und dreifach substituierten Derivaten benachbarte C_2F_5 -Gruppen bevorzugt in verschiedene Richtungen der Schüssel zeigen. Daraus resultieren insgesamt zwei C_S - und vier paarweise enantiomere, C_1 -symmetrische Moleküle (Abb.18). Da jeweils die beiden Darstellungen oben und auch unten paarweise identisch sind, reduziert sich die Zahl der möglichen Konformere auf vier. Durch die höhere Molekülsymmetrie dieses Derivats ist also die Anzahl der Konformere im Vergleich zu den zuvor betrachteten Verbindungen deutlich reduziert.

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulene-Verbindungen

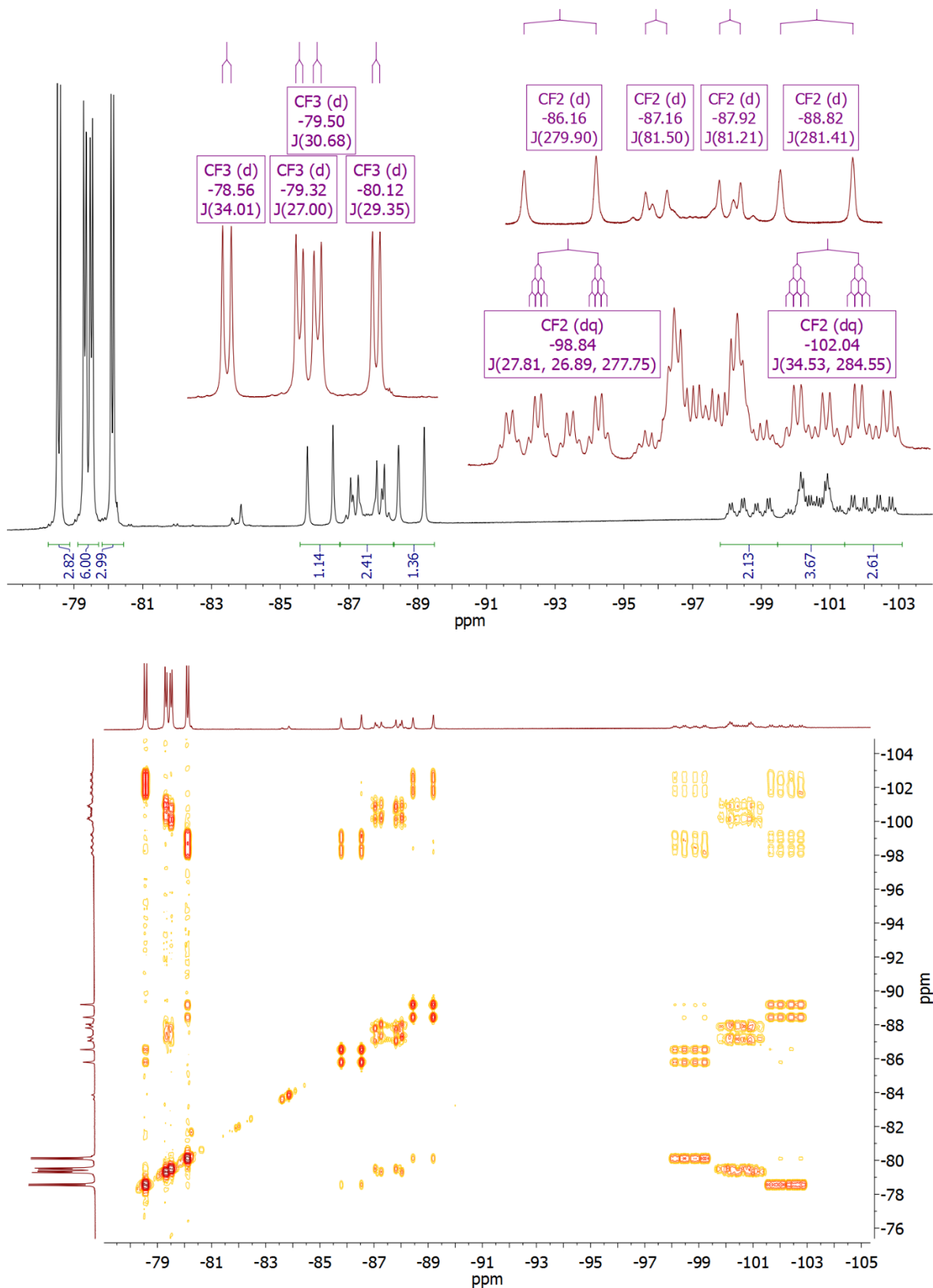


Abb.19: ^{19}F -NMR-Spektrum (oben) und ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR Spektrum (unten) von 1,2,5,6-tetrakis(Pentafluorethyl)corannulene **13** bei -70°C in Toluol- d_8 .

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

Auch hier können die einzelnen Isomere durch dynamische Prozesse umgewandelt werden. Durch Schaleninversion des Corannulens lassen sich Verbindungen mit gleicher Symmetrie ineinander überführen. Im Fall der C_1 -symmetrischen Moleküle ändert dies nichts, sondern ergibt die jeweilige Ausgangsposition (siehe Abb. 18, oben und unten). Eine Transformation der Konformere mit verschiedener Molekülsymmetrie ineinander ist durch synchrone Rotation zweier benachbarter Pentafluorethyl-Reste ebenfalls möglich. Es muss auch hier berücksichtigt werden, dass es sich bei den zuvor genannten Prozessen um gekoppelte, konformelle Umwandlungen handelt. Somit kann man zwar im Idealfall eine oder mehrere thermodynamisch bevorzugte Spezies in den Tieftemperatur-NMR-Spektren identifizieren, eine vollständige Auswertung aller Resonanzen wird jedoch beliebig kompliziert sein. Dies gilt auch für Verbindung **13**. Auffallend ist dennoch, dass im Vergleich zu den weniger substituierten Derivaten **12** und **14** aussagekräftigere Tieftemperatur-NMR-Spektren erhalten werden konnten. Hierfür können mehrere Ursachen in Betracht gezogen werden. Einerseits ist die Anzahl der zu erwartenden Konformere deutlich reduziert, sodass es weniger Signalsätze geben kann, die sich gegenseitig überlagern. Weiterhin erfordern die zur Umwandlung der Isomere relevanten Prozesse relativ viel Energie, sodass es leichter gelingt, die Austauschprozesse stark zu verlangsamen oder praktisch zu unterbinden. Dies erleichtert wesentlich die Auswertung des Tieftemperaturspektrums (Abb. 19, oben). Die am intensivsten ausgeprägten Signale können klar einem Hauptkonformer zugeordnet werden. Eine Hilfe bei der Zuordnung der Signale lieferte im vorliegenden Fall ein Tieftemperatur- ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum (Abb. 19, unten). Hierbei ist klar erkennbar, dass eines der CF_2 -Fluoratome mit einer CF_3 -Gruppe koppelt. Da das andere Fluoratom der Difluormethyleneinheit nicht mit den Trifluormethylgruppen wechselwirkt, kann davon ausgegangen werden, dass die Kopplung über den Raum stattfindet. Weil es insgesamt vier Quartett-von-Dublett-Resonanzen gibt, muss es sich um vier verschiedene CF_2 -Gruppen handeln. Diese Beobachtung ist nur erklärbar, wenn es sich um das C_1 -symmetrische Konformer von **13** handelt. Die Tatsache, dass nur eines der CF_2 -Fluoratome über den Raum mit der CF_3 -Gruppe der benachbarten Pentafluorethyleinheit koppelt, ist damit zu erklären, dass die andere Kohlenstoff-Fluor-Bindung parallel zum Schüsselrand liegt und hier somit nur die geminale $^2J_{\text{F-F}}$ -Kopplung möglich ist. Beispiele von derartigen Wechselwirkungen über den Raum sind in der Literatur hinreichend bekannt. Das

5. Perfluoralkylierte Corannulene

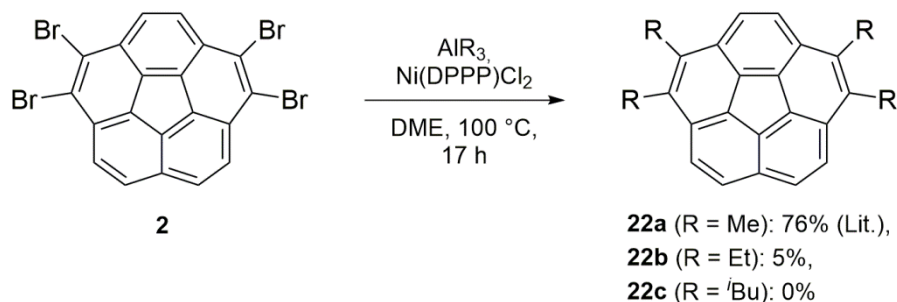
5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen

erste Beispiel wurde bereits 1978 in Form eines Proteins mit fluorierten Tryptophan-Einheiten beschrieben.^[73] Später konnte dieses Phänomen unter anderem auch in der Arbeitsgruppe Lentz anhand kleinerer Moleküle nachgewiesen werden.^[74] Es wurde zudem bereits von der Gruppe um Ernst festgestellt, dass die Größe der Kopplungskonstanten sehr stark von der Entfernung der Kopplungspartner abhängt.^[75] Verglichen mit den dort beschriebenen Maximal- und Minimal-Werten (~10 – 110 Hz) nehmen die für Verbindung **13** beobachteten Kopplungskonstanten eine mittlere Größe ein. Ernst *et al.* beschrieben zudem einen exponentiellen Zusammenhang zwischen dem Abstand der Fluor-Atome und deren Spin-Spin-Kopplung durch den Raum. So ist die Kopplungskonstante größer, je näher die Fluor-Atome räumlich zueinander stehen. Eine Wechselwirkung ($J = 7$ Hz) konnte seiner Zeit selbst für eine Verbindung nachgewiesen werden, in der die Fluor-Substituenten annähernd 3,2 Å voneinander entfernt waren.^[75b, 75c]

Um die temperaturabhängigen, ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der zuvor diskutierten Pentafluorethylcorannulene genauer einordnen zu können, wurde weiterhin versucht, Derivate mit nicht-fluorierten Substituenten zu synthetisieren. Von der Gruppe um Sygula wurde bereits beschrieben, wie ausgehend von Trimethylaluminium und Tetrabromcorannulen **2** unter Einsatz eines Nickel-Katalysators die vierfach methylierte Corannulen-Verbindung **22a** erhalten werden kann.^[26b] Durch den Einsatz von Alanen mit anderen Alkyl-Substituenten sollte es in der Theorie möglich sein, weitere alkylierte Corannulen-Derivate **22** darzustellen (Schema 29). Zunächst wurde Tetraethylcorannulen **22b** dargestellt. Hierfür wurden die gleichen Reaktionsbedingungen verwendet, die Sygula zur Synthese des Methyl-Derivats **22a** beschreibt. Allerdings führt dies nur zu sehr geringen Ausbeuten der Zielverbindung **22b**, welche zudem mittels HPLC aufgereinigt werden muss. Es wurde weiterhin versucht, auch die sterisch anspruchsvollere *iso*-Butyl-Verbindung **22c** für NMR-spektroskopische Untersuchungen darzustellen (Schema 29). Unter analogen Bedingungen, die zur Synthese der oben beschriebenen Methyl- und Ethyl-Derivate Anwendung fanden, konnten allerdings nur komplizierte Produktgemische erhalten werden, die sich chromatographisch nicht auftrennen ließen. Da außerdem die Ausbeute für Verbindung **22b** bereits sehr gering war, liegt nahe, dass sich länger-kettige Alkyl-Derivate dieses Typs nicht mehr unter analogen Reaktionsbedin-

5. Perfluoralkylierte Corannulene

5.3. Moleküldynamik perfluoralkylierter Fluoranthen- und Corannulen-Verbindungen



Schema 29: Darstellung von vierfach alkylierten Corannulenen **22**.^[26b]

ungen darstellen lassen. Als Erklärung ist denkbar, dass es im katalytischen Kreislauf des Nickel-Komplexes im Falle der längeren Alkylreste zur β -Hydrid-Eliminierung kommt. Somit wird das Alan unter den Reaktionsbedingungen vermutlich größtenteils zersetzt, sodass keine wirkliche Umsetzung des Tetrabromcorannulens **2** stattfinden kann. Aufgrund der eher geringen Relevanz dieser Art von Verbindungen wurde auf weitere Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet.

Nichtsdestotrotz konnte vom Ethyl-Derivat **22b** genug Substanz erzeugt werden, um diese charakterisieren und insbesondere NMR-spektroskopisch untersuchen zu können. Hier kann bei tiefen Temperaturen ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) mittels ^1H -NMR-Spektroskopie jedoch kein paralleles Vorhandensein verschiedener Konformere beobachtet werden. Dies kann damit begründet werden, dass der Van-der-Waals-Radius eines Wasserstoff-Atoms mit $1,20\text{ \AA}$ rund 20 % geringer ist als von Fluor ($1,47\text{ \AA}$). Daraus folgt, dass der sterische Anspruch einer C_2H_5 -Gruppe wesentlich geringer ist als der der fluorierten C_2F_5 -Variante. Somit liegt die Rotationsbarriere der benachbarten Substituenten energetisch wesentlich niedriger und eine Beobachtung dynamischen Verhaltens ist in gängigen deuterierten Lösungsmitteln nicht möglich, da entsprechend niedrige Temperaturen nicht erreicht werden können.

6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

Die Elemente der Gruppe 16 können verschiedenste organische Verbindungen ausbilden und erlauben weiterhin - mit Ausnahme des Sauerstoffs - eine vielfältige Redoxchemie am jeweiligen Chalkogen. Daher erschien es sehr interessant, funktionelle Gruppen dieser Elemente ans Corannulen zu knüpfen, und deren gemeinsame Chemie genauer zu untersuchen. Dies war in Teilen für Sauerstoff- und Schwefelverbindungen bereits bekannt, während Selen- und Tellurderivate des Corannulens bisher noch unbekannt waren.

6.1. Sauerstoff

In der Literatur sind bereits einige Alkyl- und Arylether des Corannulens bekannt. Dabei handelt es sich vornehmlich um fünffach substituierte, C₅-symmetrische Verbindungen, die mittels kupferkatalysierter Ullmann-Kondensation ausgehend von Pentachlorcorannulen und Phenol-Derivaten dargestellt werden können.^[76] Auch die Möglichkeit einer nukleophilen, aromatischen Substitution mit aliphatischen Alkoholen ist bekannt, erfordert allerdings sehr drastische Reaktionsbedingungen und liefert nur mäßige Ausbeuten.^[77] Ausgehend von den pentasubstituierten Molekülen können durch anschließende Halogenierung außerdem deka-heterosubstituierte Corannulene erhalten werden.^[78] Eine interessante Anwendung findet beispielsweise ein fünffach mit Polyethylenglykol-Resten (PEG) substituiertes Corannulen, mit dessen Hilfe die Löslichkeit von Kohlenstoff-Nanoröhren in organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran erhöht werden kann.^[79]

Ziel war es nun, elektronenziehende, sauerstoffhaltige Substituenten an das Corannulengerüst zu knüpfen. Beispielhaft sollte dies anhand der Pentafluorphenoxy-Gruppe erfolgen. Die in der Literatur beschriebenen Synthesen von aromatischen Pentafluorphenylethern gehen überwiegend von einem nukleophilen Angriff eines Phenolats an Hexafluorbenzol aus.^[80] Diese Syntheseroute ist für substituierte Corannulene wenig interessant, da entsprechende Alkohole bisher nicht bekannt waren. Eine Alternative stellt die Umsetzung von Arylboronsäuren mit Hexafluorbenzol dar.^[81] Es gibt aber auch Möglichkeiten, Arylhalogenide übergangsmetallvermittelt mit Pentafluorphenol zu substituieren.^[82] Dies würde möglicherweise eine Umsetzung der Startmaterialien Tetrabrom- **2** oder

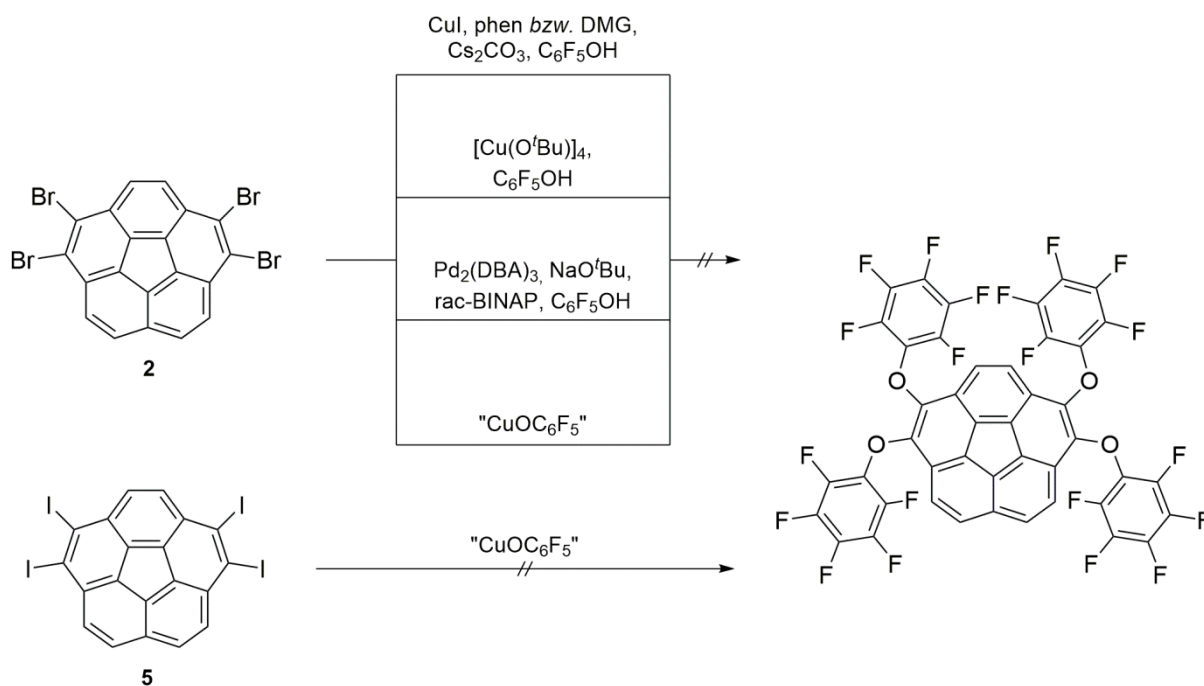
6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

6.1. Sauerstoff

Tetraiodcorannulen **5** erlauben. Zunächst wurde jedoch ein Ansatz in Anlehnung an die von Würthner beschriebene Substitution von Perylen-Derivaten verfolgt, wobei Pentafluorphenol in Anwesenheit von Kaliumcarbonat in NMP mit Arylbromiden umgesetzt wird.^[83] Ähnliche Reaktionsbedingungen mit DMPU als Lösungsmittel führten allerdings nicht zur Substitution von Tetrabromcorannulen **2** mit Pentafluorphenoxy-Gruppen. Stattdessen wurde hauptsächlich ein Produkt erhalten, das sich laut ¹H-NMR-Spektrum grob als ein Monohalogenid des Corannulens, vermutlich Bromcorannulen, identifizieren lässt. In der Folge wurde versucht, die Zielverbindung durch eine kupferkatalysierte Reaktion zu synthetisieren. Hier wurde nach einer Vorschrift verfahren, bei der *N,N*-Dimethylglycin (DMG) als Ligand eingesetzt wurde (Schema 30, oben).^[84] Es wurde zuerst getestet, ob eventuell auch 1,10-Phenanthrolin als Ligand bei dieser Reaktion eingesetzt werden kann. Dabei wurde allerdings festgestellt, dass es unter diesen Bedingungen nicht zur Substitution von Tetrabromcorannulen mit OC₆F₅-Resten kommt. Eine erste Umsetzung mit Dimethylglycin als Ligand in 1,4-Dioxan bei 100 °C erschien etwas vielversprechender, wenngleich das vierfach substituierte Produkt auch hier nicht erhalten werden konnte. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum war eindeutig eine substituierte OC₆F₅-Spezies erkennbar, allerdings war das Protonen-Spektrum sehr unübersichtlich und deutete auf eine Vielzahl von unvollständig substituierten Verbindungen hin. Höhere Reaktionstemperaturen von 130 °C und 160 °C sowie in letzterem Fall der Wechsel zu NMP als Lösungsmittel führten zu keinem besseren Ergebnis. Auch eine palladiumkatalysierte Variante einer in der Literatur als C-N-Kreuzkupplung mit Benzophenonimin beschriebenen Reaktion führte nicht zum Erfolg.^[85] In der Folge wurde versucht, das Substrat direkt mit dem Kupfersalz des Alkohols umzusetzen (Schema 30, unten). Hierfür wurde Kupfer(I)-*tert*-butoxid in NMP mit Pentafluorphenol versetzt und bei 160 °C mit Tetrabromcorannulen **2** gerührt. Allerdings erhält man auch hierbei nur unerwünschte Produkte, da das als Base im leichten Überschuss eingesetzte *tert*-Butoxid-Anion ein besseres Nukleophil als das Pentafluorphenolat darstellt und man somit *tert*-Butylether-Derivate erhält. Daher wurde als nächstes versucht, in einer separaten Reaktion Kupfer(I)-pentafluorphenolat nach zuvor genannter Methode aus dem fluorierten Alkohol und dem Kupfer(I)-alkoholat in absolutiertem THF zu generieren. Alle flüchtigen Bestandteile wurden nach der Reaktion im Hochvakuum entfernt, um möglichst reines „CuOC₆F₅“ zu erhalten. Dieses wurde bei 160 °C in NMP mit Tetrabromcor-

6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

6.1. Sauerstoff



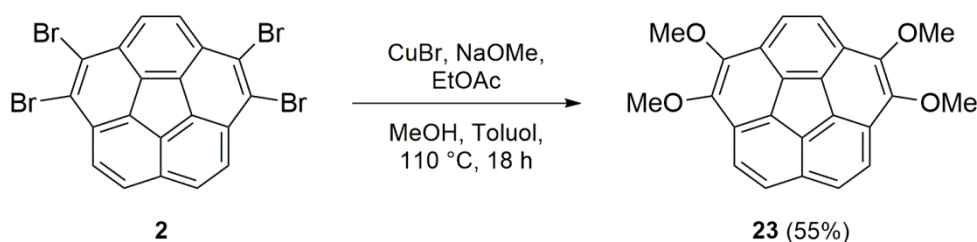
Schema 30: Versuche zur Substitution von Tetrabrom- **2** sowie Tetraiodcorannulenen **5** mit Pentafluorphenoxy-Gruppen.

annulene **2** umgesetzt, lieferte aber ebenfalls nicht die Zielverbindung. Eine Umsetzung des reaktiveren Iod-Derivats **5** bei geringeren Temperaturen lieferte zwar einen substituierten Fluoraromaten, allerdings handelte es sich dabei nicht um ein substituiertes Corannulene, da keine entsprechenden Signale im ¹H-NMR zu beobachten waren. Es wurde stattdessen im Wesentlichen das Startmaterial reisoliert. Auf weitere Versuche zur Substitution mit Pentafluorphenoxy-Gruppen wurde verzichtet, da keiner der getesteten Wege aussichtsreich erschien.

Es wurde im Folgenden der zuvor bereits erwähnte Ansatz verfolgt, zunächst Sauerstoff ans Corannulengerüst zu binden und diesen dann im Anschluss mit einem fluorierten Rest zu substituieren. Hierzu war naheliegend, Arylhalogenide wie Tetrabromcorannulene **2** durch Umsetzung mit aliphatischen Alkoholen in die entsprechenden Ether zu überführen. Diese Art der Umsetzung ist in der Literatur unzählige Male mit sehr guten Ausbeuten beschrieben worden.^[86] Eine sehr umfangreiche Studie zur kupferkatalysierten Umsetzung von Arylbromiden mit Natriummethanolat wurde von der Gruppe um Aalten durchgeführt.^[87] Der Methyl-Rest kann dann in der Folge unter sauren Bedingungen, z.B. mit Bortribromid oder Bromwasserstoff, abgespalten werden und man erhält die entsprechenden Aryl-

6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

6.1. Sauerstoff

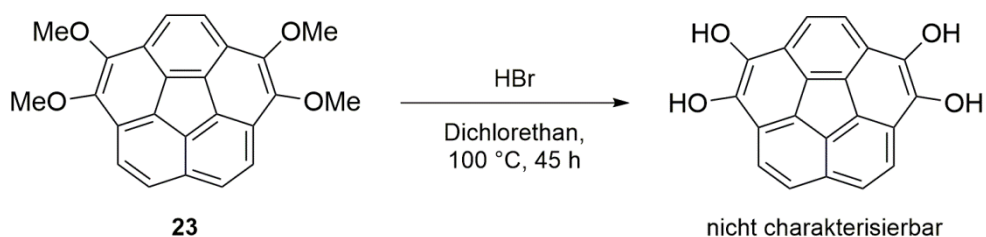


Schema 31: Darstellung von 1,2,5,6-Tetramethoxycorannulen **23**.

Alkohole.^[88] Analog zu einer Vorschrift für Hexabromtriptycen wurde Tetrabromcorannulen **2** mit Natriummethanolat und Kupfer(I)-bromid umgesetzt.^[89] Man kann unter diesen Bedingungen das Produkt **23** in zufriedenstellender Ausbeute erhalten (Schema 31). Problematisch ist bei dieser Reaktion jedoch die Reproduzierbarkeit unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen. Zudem kommt es offensichtlich entscheidend darauf an, in welcher Reihenfolge die beteiligten Komponenten zur Reaktionsmischung hinzugegeben werden. Dieser Sachverhalt wurde bereits zuvor von Aalten untersucht.^[87] Wenn man alle Startmaterialien auf einmal zusammengibt und anschließend auf Rückflusstemperatur erwärmt, erhält man interessanterweise nur in seltenen Fällen und bei kleinen Maßstäben bis zu 100 mg Substrat die Zielverbindung. Stattdessen kommt es meist zur Bildung undefinierbarer Produktgemische, die höchstwahrscheinlich aus der Reduktion des Bromaromaten zu den entsprechend dehalogenierten Verbindungen stammen. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass Kupfer(I)-bromid zu Kupfer(II)-bromid und elementarem Kupfer disproportioniert. Dieses inseriert dann in die Brom-Kohlenstoff-Bindung und ermöglicht die Substitution durch Protonen. Da die *in situ* gebildete Spezies Na[Cu(OMe)₂] der aktive Komplex bei der Substitution des Bromaromaten durch Methoxy-Gruppen ist, wurde in der Folge versucht, die Reagenzien vor der Zugabe des Substrats kurz bei 110 °C miteinander reagieren zu lassen.^[87] Dieser Versuch führte schließlich zu besseren Ergebnissen, wenngleich die Ausbeuten der Reaktionen eher mäßig waren. Es bestand zudem das Problem der Aufreinigung des Reaktionsgemisches. Die erhaltenen Gemische aus vierfach substituiertem Produkt und maßgeblich nicht vollständig umgesetzten Derivaten konnten weder säulenchromatographisch, noch mittels HPLC voneinander getrennt werden. Somit wurde der Ansatz verfolgt, die Aufreinigung in einem späteren Reaktionsschritt zu erreichen. Zunächst sollte die Abspaltung der Methylgruppen mit

6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

6.1. Sauerstoff

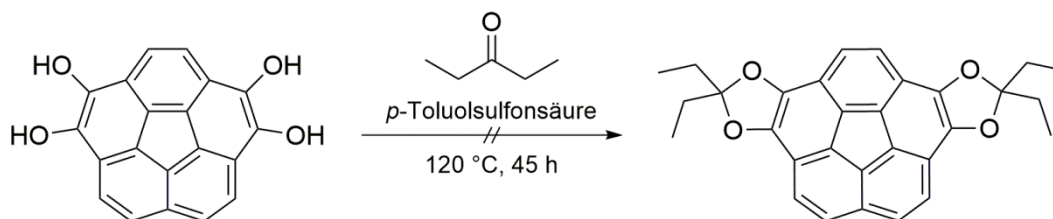


Schema 32: Reaktion von Tetramethoxycorannulen **23** mit gasförmigem Bromwasserstoff.

Bromwasserstoff erfolgen und das gebildete Produkt als Ketal geschützt werden. Erwartungsgemäß sollten sich dann die doppelt geschützten Verbindungen leicht durch Säulenchromatographie von den anderen, unvollständig umgesetzten Derivaten abtrennen lassen. Zunächst wurde versucht, die Methylgruppen durch Reaktion mit wässriger Bromwasserstoffsäure in Eisessig abzuspalten und das Gemisch ohne weitere Aufarbeitung direkt mit Aceton zum entsprechenden Ketal umzusetzen. Dieser Versuch führte allerdings nicht zum Erfolg, sodass die Reaktion nochmals mit gasförmigem Bromwasserstoff in Dichlorethan wiederholt wurde (Schema 32). Die anschließende Zugabe von Aceton führte allerdings auch hier nicht zur Bildung des Ketals. Stattdessen konnte aus dem Reaktionsgemisch ein brauner, unlöslicher Feststoff abfiltriert werden. Bei diesem könnte es sich um Tetrahydroxycorannulen handeln, charakterisiert werden konnte die Verbindung jedoch weder mittels Massenspektrometrie, noch mittels NMR-Spektroskopie. In letzterem Fall konnte in DMSO-D₆ nahezu kein Signal beobachtet werden, erst nach Zugabe einiger Natriumhydroxid-Kügelchen und intensivem Erwärmen des NMR-Röhrchens löste sich der Feststoff teilweise auf und bildete eine rötliche Suspension. Es waren in der Folge mehr Signale im NMR-Spektrum zu erkennen, eine wirklich aussagekräftige Analytik war aber immer noch nicht möglich. Die Schwerlöslichkeit entspricht jedoch zumindest den Erwartungen an die chemischen Eigenschaften derartiger Alkohol- beziehungsweise Alkoholat-Verbindungen. Aus diesem Grund wurden weitere Anstrengungen unternommen, das Produkt indirekt, beispielsweise als Ketal, zu charakterisieren. Hierfür wurde der erhaltene unlösliche, braune Feststoff mit Diethylketon und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und auf 120 °C erhitzt (Schema 33). Allerdings konnte auch hier das Produkt nicht erhalten werden. Stattdessen beinhaltete das Reaktionsgemisch auch nach mehrtägiger Reaktionszeit einen unlöslichen Feststoff. Da für den Ketal-geschützten

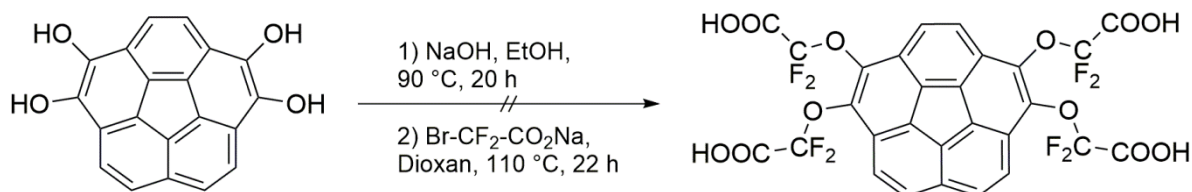
6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

6.1. Sauerstoff



Schema 33: Versuch zur Bildung eines Ketals aus Tetrahydroxycorannulen und 3-Pentanon.

Alkohol jedoch erheblich bessere Löslichkeitseigenschaften zu erwarten sind, ist davon auszugehen, dass auf diesem Wege keine Derivatisierung des Alkohols möglich ist. Als letzte Möglichkeit zur weiteren Umsetzung wurde versucht, das unlösliche Produkt zu deprotonieren und das erhaltene Alkoholat weiter umzusetzen. In der Literatur ist auf diese Weise die Einführung von Trifluormethoxy-Gruppen beschrieben worden.^[90] Hierbei erfolgt durch das Alkoholat ein nukleophiler Angriff an einem Bromdifluoacetat-Salz. Das dann erhaltene Difluoessigsäure-Derivat lässt sich unter silbervermittelter Decarboxylierung und Einsatz eines elektrophilen Fluorierungsreagenzes in eine Trifluormethylgruppe überführen. Im vorliegenden Fall wurde der nach der Reaktion mit Bromwasserstoff erhaltene, unlösliche Feststoff mit Natriumhydroxid in Ethanol refluxiert (Schema 34). Dabei war eine leichte Farbveränderung zu beobachten, wengleich sich die Löslichkeit der Verbindung nicht wesentlich veränderte. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit 1,4-Dioxan versetzt und Natriumbromdifluoacetat zugegeben. Beim Erhitzen war auch hier eine Verfärbung von orange zu gelb zu erkennen, das Produkt blieb aber auch nach diesem Schritt relativ schwerlöslich. Eine Untersuchung des Produktgemisches zeigte im ¹⁹F-NMR-Spektrum die Anwesenheit mehrerer verschiedener Signale, die neben den zu erwartenden Resonanzen auch einige unerwünschte Nebenverbindungen vermuten ließen. Sowohl das Protonen-



Schema 34: Versuch zur Substitution von Tetrahydroxycorannulen mit Difluoessigsäure-Substituenten.

6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

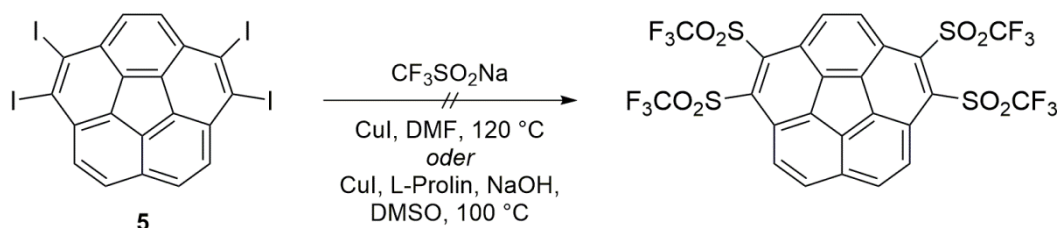
6.2. Schwefel

als auch das Fluor-NMR-Spektrum deuteten darauf hin, dass die vierfachsubstituierte Verbindung nicht im Produktgemisch enthalten war. Eine Aufreinigung des Gemisches mittels Umkristallisation scheiterte. Eine chromatographische Auftrennung des Rohprodukts war aufgrund dessen Schwerlöslichkeit ebenfalls nicht möglich. In der Folge wurde auf weitere Versuche zur Darstellung fluorierter Ether des Corannulens verzichtet.

6.2. Schwefel

Auch Schwefelverbindungen des Corannulens sind bereits beschrieben worden, allerdings nur in Form von Thioethern, also Verbindungen, in denen der Schwefel in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Die Synthese der bekannten Verbindungen erfolgt vergleichbar mit den zuvor genannten Sauerstoffverbindungen ebenfalls ausgehend von Pentachlorcorannulen. Im Gegensatz zum Sauerstoff kann die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung jedoch mittels nukleophiler, aromatischer Substitution geknüpft werden, dies gelingt sowohl mit aromatischen als auch mit aliphatischen Thiolaten^[77, 91]. Auch die Synthese zehnfach substituierter Corannulen-Thioether ist auf diese Weise möglich^[52d].

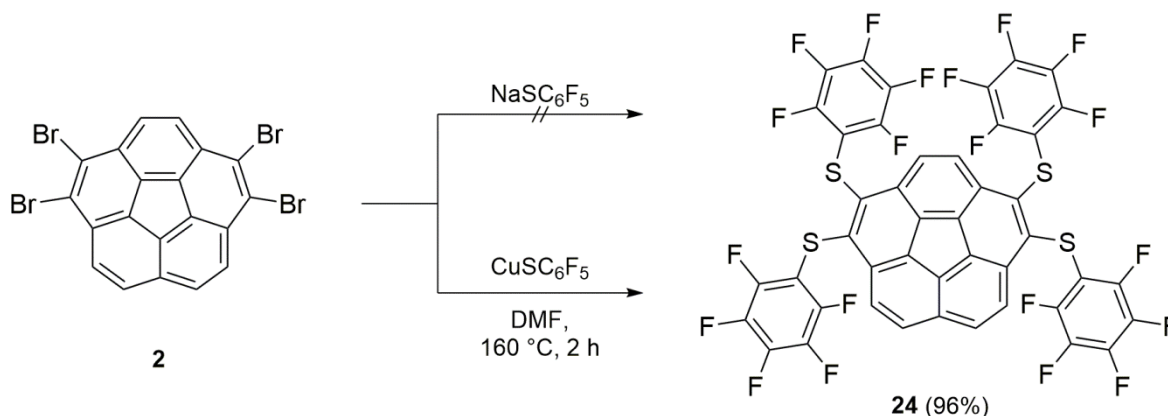
Da für die Synthese von Corannulen-Derivaten mit stark elektronenziehenden Gruppen insbesondere Sulfonyl-Verbindungen von Interesse waren, wurde zunächst versucht, diese Stoffklasse direkt zu synthetisieren. In der Literatur sind zu diesem Zweck bereits kupfervermittelte Umsetzungen von Aryliodiden mit Sulfinat-Salzen beschrieben worden.^[92] Diese beinhalten zwar nicht die Umsetzung mit dem auch als „Langlois Reagenz“ bekannten Natriumtriflinat, dennoch bietet sich hier der Einsatz dieser kommerziell erhältlichen Verbindung an.^[93] Allerdings führte deren Reaktion mit Tetraiodcorannulen **5** weder durch Zugabe von Kupfer(I)-iodid noch durch die zusätzliche Anwesenheit von L-Prolin und Natriumhydroxid zu einem zufriedenstellenden Ergebnis (Schema 35). Stattdessen wurde größtenteils das un-



Schema 35: Versuche zur direkten Synthese von Sulfonyl-substituiertem Corannulen.

6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

6.2. Schwefel



Schema 36: Synthese von Corannulen-1,2,5,6-tetrayl-tetrakis((pentafluorophenyl)sulfan) **24**.

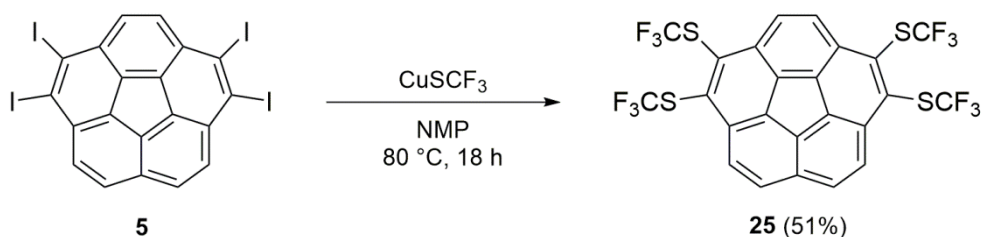
substituierte Startmaterial **5** zurückgewonnen. Aus diesem Ergebnis wurde geschlossen, dass der Zugang zu Sulfonyl-Verbindungen des Corannulens auf diese Weise nicht möglich zu sein scheint.

Ausgangspunkt weiterer Umsetzungen sollte daher die Synthese von Perfluoraryl- bzw. Perfluoralkylthioethern des Corannulens sein. Hierfür wurde zunächst wieder Tetrabromcorannulen **2** als Startmaterial verwendet. Die Umsetzung des Arylhalogenids mit dem *in situ* generierten Natriumsalz des Pentafluorthiophenols führte nicht zur Zielverbindung. Mit dem literaturbekannten Kupfer(I)-salz^[94] konnte hingegen das tetrasubstituierte Produkt **24** selektiv in hoher Ausbeute durch nukleophile aromatische Substitution erhalten werden (Schema 36).

Es bestand weiterhin Interesse daran, den Schwefel auch mit kleineren, fluorierten Gruppen zu substituieren, um anschließende Reaktionen wie oxidative Fluorierung oder Oxidation zum Sulfon durch geringere sterische Hinderung möglicherweise zu vereinfachen. Im einfachsten Fall erhält man dann Trifluormethylthioether, welche aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften auch in der medizinischen Chemie immer mehr an Bedeutung gewinnen.^[95] Synthetisch gibt es hier ebenfalls eine steigende Anzahl an Möglichkeiten, SCF₃-Gruppen in Moleküle einzuführen.^[96] Für die Substitution des Corannulens bietet sich erneut der Weg über eine nukleophile aromatische Substitution an. Hierfür kann als Reagenz das literaturbekannte Kupfer(I)-trifluormethylthiolat verwendet werden.^[97] Eine Umsetzung dieses Salzes mit Tetrabromcorannulen **2** unter ähnlichen Bedingungen wie im Fall des oben beschriebenen Thiophenolats führte nicht zum vierfach substituierten Trifluormethylthioether des Corannulens. Stattdessen musste hier auf das vierfach

6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

6.2. Schwefel



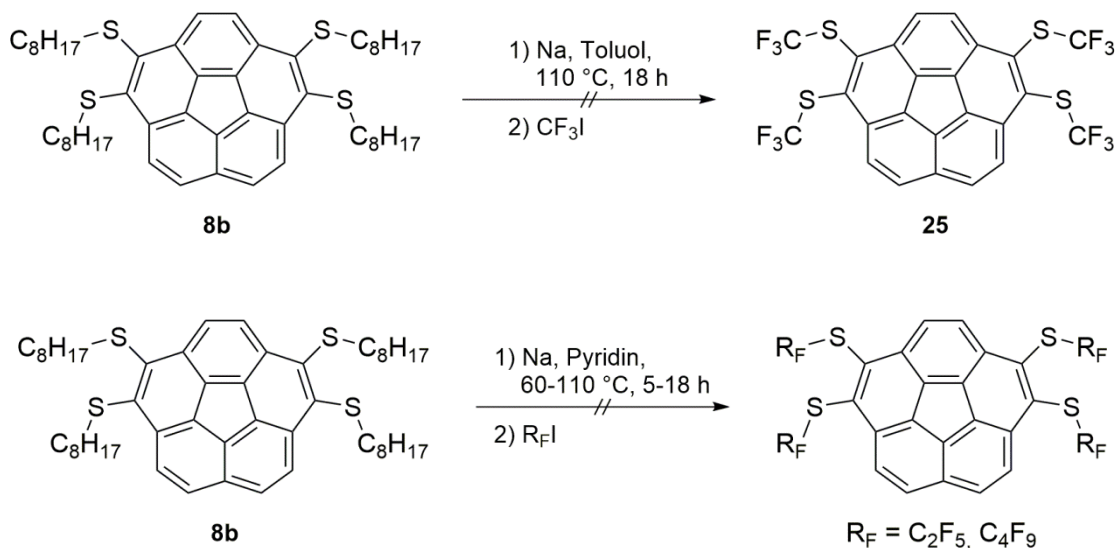
Schema 37: direkte Synthese von Corannulen-1,2,5,6-tetrakis((trifluormethyl)sulfan) **25** ausgehend von Tetraiodcorannulen **5**.

iodierte Derivat **5** zurückgegriffen werden, welches sich unter erheblich milderer Bedingungen zur Zielverbindung umsetzen lässt (Schema 37). Der Nachteil dieses Synthesewegs ist allerdings der Umweg über Tetraiodcorannulen **5**, welches in nur mäßigen Ausbeuten aus Tetrabromcorannulen **2** zugänglich ist.^[28a] Weiterhin lässt sich das Rohprodukt nur sehr schwer chromatographisch aufreinigen, da sich Verunreinigungen mittels Säulenchromatographie nicht ausreichend abtrennen lassen. Das Produkt ist außerdem in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril zu schlecht löslich ist um eine gute Aufreinigung mittels präparativer Umkehrphasen-HPLC zu ermöglichen. Es war daher naheliegend, andere synthetische Zugänge zum vierfach substituierten Trifluormethylthioether **25** zu entwickeln.

Hierfür wurde der Umweg über die in Kapitel 4.1. erwähnten, vierfach substituierten Alkyl-Thioether gewählt. In der Literatur ist bereits beschrieben worden, dass sich Arylthioate mit Perfluoralkyliodiden zu entsprechenden Aryl-Perfluoralkyl-Thioethern substituieren lassen.^[98] Zwar gelang die Abspaltung der Alkyl-Reste zum Tetrathiolat, wie zuvor beschrieben nicht selektiv, für erste Versuche zur Substitution des erhaltenen Produktgemisches wurde dieses jedoch trotzdem mit Trifluormethyljodid umgesetzt (Schema 38, oben). Man beobachtet hier jedoch nicht die Bildung des Trifluormethylthioethers **25**, sondern ein undefinierbares Produktgemisch. Gleiches gilt, wenn man die Alkyl-Abspaltung in Pyridin durchführt und die Reaktionsmischung direkt mit Perfluoralkyliodiden versetzt (Schema 38, unten). Man beobachtet zwar in allen Fällen eine farbliche Veränderung der Reaktionsgemische, eine ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der Rohprodukte lässt jedoch nicht auf die Anwesenheit der Zielverbindungen schließen. Auf weitere Versuche zur Umsetzung der Thiolat-Gemische mit Perfluoralkyliodiden wurde in der Folge verzichtet. Da das Tetrathiolat nicht in reiner Form zugänglich war, wurden auch keine weiteren Alternativen zur Synthese von SCF_3 -Gruppen getestet. Eine Möglichkeit wäre hier

6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

6.3. Selen



Schema 38: Versuche zur Synthese von Trifluormethylthioether **25** (oben) sowie Perfluoroalkylthioetherderivaten (unten) ausgehend von Octylthioether **8b**.

beispielsweise noch die bereits im vorigen Kapitel beschriebene Variante der Bromdifluoracetat-Route gewesen.^[90] Da hier jedoch im Decarboxylierungsschritt Silber-Salze sowie das relativ teure Selectfluor® als „F⁺“-Reagenz benötigt werden, verspricht diese Synthesesequenz selbst im Erfolgsfall kaum ökonomische Vorteile gegenüber der oben beschriebenen Umsetzung von Tetraiodcorannulen mit CuSCF₃ (Schema 37).

Aufgrund der begrenzten Zugänglichkeit des Trifluormethylthioethers **25** konnten keine Versuche zur Oxidation zur Trifluormethylsulfonyl-Verbindung durchgeführt werden. Derartige Umsetzungen sind in der Literatur bereits ausführlich beschrieben worden und gelingen vorzugsweise mit Hydroxylfluorid als Oxidationsmittel.^[99]

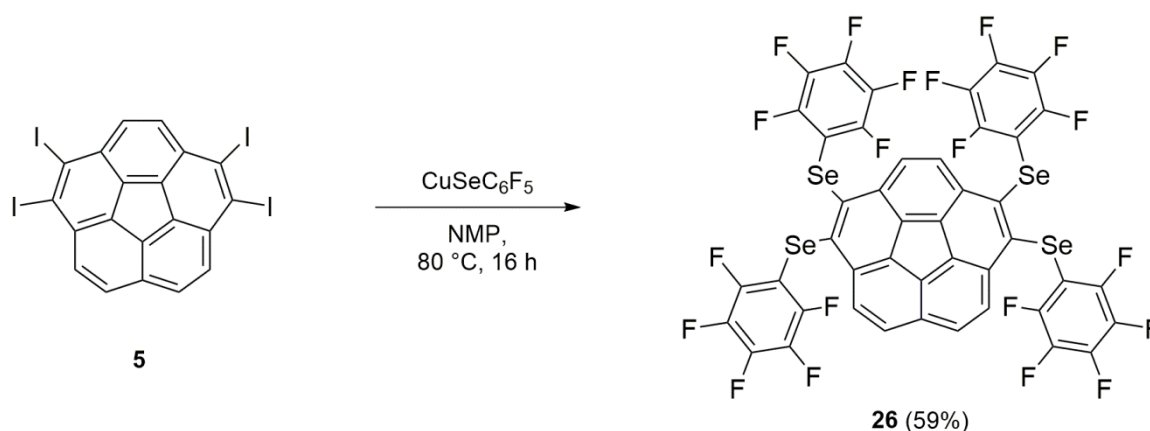
6.3. Selen

Selenverbindungen des Corannulens sind bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Es bestand daher zum einen Interesse daran herauszufinden, auf welche Weise diese Derivate synthetisch zugänglich sind. Zum anderen bestand die Frage, ob sie sich hinsichtlich ihrer strukturellen und (elektro-)chemischen Eigenschaften merklich von ihren leichteren Schwefel-Homologen unterscheiden. Hierzu wurde versucht, den vierfach Pentafluorphenyl-substituierten Selenoether analog Verbindung **24** mittels nukleophiler, aromatischer Substitution darzustellen. Aus der

6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

6.3. Selen

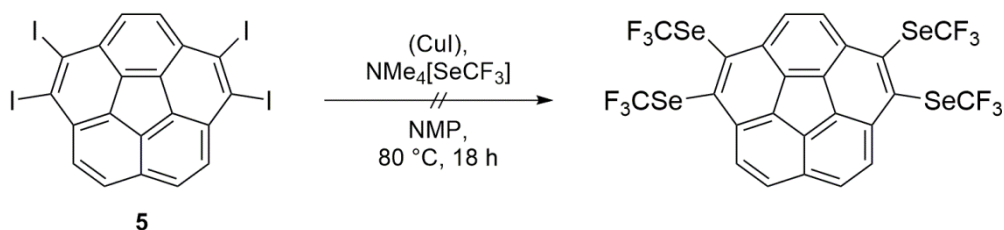
Literatur ist bekannt, dass sich Aryliodide mittels *in situ* aus Kupfer und *bis*-(Pentafluorphenyl)diselenid generiertem Kupfer(I)-pentafluorphenyl-selenolat zu den entsprechenden Pentafluorphenylseleniden umsetzen lassen^[97a]. So gelang es der Gruppe um Yagupolskii unter anderem, Hexaiodbenzol zum *hexakis*-Selenoether zu substituieren. In ersten Versuchen wurde als Startmaterial zunächst wieder Tetrabromcorannulen **2** gewählt. Der Versuch, dieses Arylbromid mittels Kupfer(I)-pentafluorphenylselenolat nukleophil zu substituieren lieferte unter mehreren verschiedenen Reaktionsbedingungen kein positives Ergebnis. Dies mag daran liegen, dass die für die Spaltung der Kohlenstoff-Brom-Bindung nötige Energie zu hohe Reaktionstemperaturen erfordert, die dann wiederum zu einer thermischen Zersetzung des Selenolat-Nukleophils führen. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass nach der Aufarbeitung eines Ansatzes, bei dem auf Temperaturen über 100 °C erwärmt wurde, erhebliche Mengen Decafluorbiphenyl isoliert wurden. Unter milderen Bedingungen konnte hingegen kein Umsatz des Tetrabromcorannulens **2** festgestellt werden. Daher wurde im Folgenden, analog zur Vorschrift von Yagupolskii, auf die entsprechende Iodverbindung, also Tetraiodcorannulen **5**, zurückgegriffen. Ausgehend von diesem Startmaterial konnte unter moderaten Bedingungen das vierfach substituierte Produkt **26** in guter Ausbeute erhalten werden (Schema 39). Bei Versuchen, die Verbindung auszukristallisieren wurde festgestellt, dass sich diese in Lösung mit der Zeit zersetzt. Dies legt nahe, dass eine gezielte Oxidation der Selenoether zu Selenoxiden oder Selenonen nur sehr schwer umzusetzen ist, ohne dabei das Molekül zu zerstören.



Schema 39: Synthese von Corannulen-1,2,5,6-tetrayl-*tetrakis*((pentafluorphenyl)selan) **26**.

6. Fluorhaltige Chalkogen-Substituenten am Corannulen

6.3. Selen



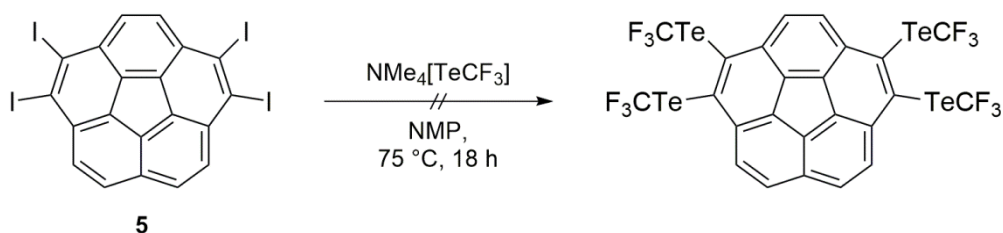
Schema 40: Versuche zur Einführung von Trifluormethylselenoethern.

Im Gegensatz zu ihren leichteren Schwefel-Analogen sind Trifluormethylselenoether synthetisch eher unbedeutend. Dies mag vor allem daran liegen, dass sich die zumeist sehr giftigen Organoselen-Verbindungen nicht für medizinische Anwendungen eignen. Unabhängig von ihrer Giftigkeit ist die SeCF_3 -Einheit aber im Allgemeinen auch weniger stabil gegenüber Oxidation und Hydrolyse. Es bestand trotzdem Interesse daran, Corannulen mit dieser Gruppe zu substituieren, um den Vergleich zur entsprechenden Schwefel-Verbindung hinsichtlich Struktur und elektrochemischen Eigenschaften vornehmen zu können. Der synthetische Zugang zu dieser Art von Verbindung kann analog zur Perfluoraryl-Verbindung über die Umsetzung von *bis*(Trifluormethyl)diselenid mit elementarem Kupfer und die somit *in situ* generierte Kupfer(I)-trifluormethylselenolat-Spezies führen. Diese kann dann wieder in einer nukleophilen aromatischen Substitution mit Aryliodiden umgesetzt werden.^[97a] Der Nachteil dieser Variante ist, dass man mit einer hochgiftigen und zudem flüchtigen Verbindung arbeiten muss. Eleganter erscheint es, nach einer Vorschrift von Naumann *et al.* von elementarem, roten Selen auszugehen und das entsprechende Tetramethylammoniumsalz $[\text{NMe}_4]\text{SeCF}_3$ als Nukleophil zu verwenden.^[100] Allerdings ist die Synthese dieses Reagenzes wenig zuverlässig und liefert nur sehr geringe Ausbeuten, sodass nur wenige Versuche zur Substitution von Corannulen durchgeführt werden konnten. Es wurde analog zum Trifluormethylthioether **25** und zu Selenoether **26** direkt von Tetraiodcorannulen **5** als Startmaterial ausgegangen (Schema 40). Allerdings führte weder die Umsetzung mit dem reinen Tetramethylammoniumsalz noch der Zusatz von Kupfer(I)-iodid zur *in situ* Bildung des Kupfer(I)-selenolats zur Substitution des Iodaromaten. Dieser wurde nach der Reaktion nahezu vollständig reisoliert. Die Analyse des Rohproduktes mittels ^{19}F -NMR zeigte zwar schwache Resonanzen im zu erwartenden Bereich von etwa -35 ppm, allerdings konnten massenspektrometrisch weder die vierfach substituierte Verbindung noch sonstige unvollständig umgesetzte Derivate

beobachtet werden. Da dieser Syntheseweg insgesamt wenig erfolgversprechend erschien, wurde auf weitere Versuche zur Darstellung von Trifluormethylselenoethern des Corannulens verzichtet.

6.4. Tellur

Für Tellurverbindungen des Corannulens gilt das Gleiche, was bereits einleitend im vorigen Teilkapitel zu Selen geäußert wurde - sie sind bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Daher besteht Interesse daran, den synthetischen Zugang zu solchen Derivaten zu untersuchen und auch hier wieder deren Eigenschaften zu untersuchen und mit den Verbindungen der anderen Chalkogene zu vergleichen. Noch problematischer als bei den leichteren Selen-Analoga ist hier allerdings der Zugang zu geeigneten Startmaterialien. Für die Substitution mit Pentafluorphenyltelluroethern wäre *Bis*(pentafluorphenyl)ditellurid ein denkbar günstiges Ausgangsmaterial. Ungünstigerweise ist diese Verbindung nicht kommerziell erhältlich und nur in sehr schlechten Ausbeuten aus elementarem Tellur und *in situ* generiertem Pentafluorphenyllithium darstellbar.^[101] Ein Versuch, das Ditellan auf diese Weise zu synthetisieren führte zudem nicht zum Erfolg. Es wurde daher versucht, einen anderen Syntheseweg zu dieser Verbindung zu finden. Ein Ansatz hierzu war die nukleophile aromatische Substitution von Hexafluorbenzol, wie sie zum Beispiel auch zur Synthese von Pentafluoranilin und Pentafluorphenol durchgeführt wird.^[102] Eine Umsetzung des Fluoraromaten mit Natriumditellurid in NMP führte allerdings nicht zur Bildung der Zielverbindung. Möglicherweise finden sich zwar in den ¹⁹F-NMR-Spektren der Reaktionslösung die für das Produkt zu erwartenden Resonanzen, allerdings entstehen auch viele weitere Nebenprodukte. Der größte Anteil des Hexafluorbenzols bleibt zudem unverändert im Reaktionsgemisch zurück. Daher wurde auch dieser Synthese-Ansatz verworfen. Für



Schema 41: Versuche zur Einführung von Trifluormethyltelluroethern.

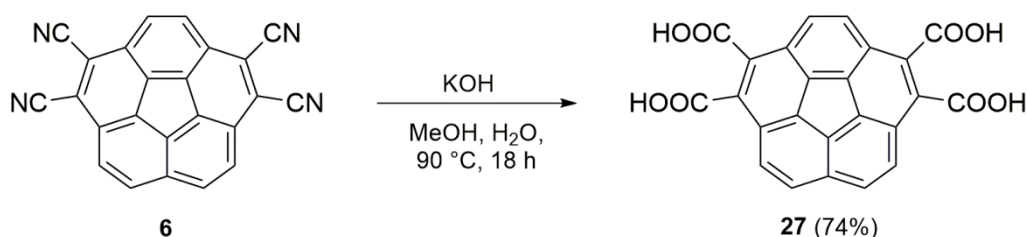
die Synthese von Trifluormethyltelluroethern kann generell auf ein analog zum Selen-Derivat von der Gruppe um Naumann beschriebenes Tetramethylammoniumsalz $[\text{NMe}_4]\text{TeCF}_3$ zurückgegriffen werden (Schema 41).^[103] Eine Umsetzung dieses Salzes mit Tetraiodcorannulen in NMP bei 75 °C lieferte nach der Aufarbeitung ein relativ vielversprechendes Ergebnis. Im ^{19}F -NMR-Spektrum war im Bereich von -25 ppm ein intensives Signal zu erkennen, welches hinsichtlich seiner chemischen Verschiebung einem Trifluormethyltelluroether zugeordnet werden kann.^[104] Das Protonen-Spektrum war hingegen wenig aussagekräftig, da hier viele Resonanzen im Aromatenbereich zu finden waren. Dies deutete darauf hin, dass die Umsetzung unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht vollständig stattfindet. Es wurde versucht, das Gemisch aufzureinigen, allerdings stellte sich heraus, dass das isolierte Rohprodukt an der Luft nicht stabil ist und relativ rasch einen Tellurspiegel abscheidet. Bei der Wiederholung der Umsetzung konnte unter inerten Bedingungen kein Feststoff kristallisiert werden. Eine chromatische Auftrennung des Produkts war aufgrund seiner Luftempfindlichkeit nicht möglich, sodass auf weitere Versuche zur Darstellung von Telluroethern verzichtet wurde. Ohnehin war zu erwarten, dass solche Verbindungen noch empfindlicher als ihre oben beschriebenen Selenanaloge sind und daher in ihrer Darstellung, Aufreinigung sowie Charakterisierung problematisch sein könnten.

7. Corannulene mit Carbonyl-Funktionen und deren Derivate

Molekülgruppen mit Carbonyl-Funktionen zählen grundsätzlich zu den elektronenziehenden Substituenten. Dies ist mit der Polarisierung der C-O-Doppelbindung zu begründen, die durch eine mesomere Grenzstruktur mit formal negativ geladenem Sauerstoff ausgedrückt werden kann. Je nachdem, welche weiteren funktionellen Gruppen sich in Nachbarschaft befinden, ist der elektronenziehende Charakter der Carbonyl-Einheit unterschiedlich stark ausgeprägt. Es konnte bereits zuvor gezeigt werden, dass ans Corannulen annellierte Maleimide einen relativ starken Einfluss auf die Elektronenaffinität des Polyaromaten ausüben.^[24] Von Interesse war nun, höher substituierte Derivate dieser Art zu synthetisieren. Einen günstigen Ausgangspunkt stellen die zuvor in Kapitel 4.2. beschriebenen Nitril-Verbindungen dar.

7.1. Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride des Corannulens

Die Hydrolyse von Cyano-Gruppen stellt eine grundlegende Möglichkeit zur Darstellung von Carbonsäuren dar. Dabei läuft diese Reaktion über intermediäre Amid-Verbindungen ab und kann entweder sauer oder basisch katalysiert durchgeführt werden. Im vorliegenden Fall wurde Tetracyanocorannulen **6** in Anlehnung an eine Vorschrift von Eastmond und Paprotny in einem Gemisch aus Methanol und 50%-iger, wässriger Kaliumhydroxidlösung umgesetzt (Schema 42).^[105] Die dann nach saurer Aufarbeitung erhaltene Tetracarbonsäure **27** hat in wässrig-methanolischer Lösung eine kolloidale Konsistenz und ist in nahezu allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Dies erschwert die Aufreinigung und Charakterisierung dieser Verbindung erheblich. Es gelang schließlich, die Tetracarbonsäure ¹H-NMR-spektroskopisch in Methanol-D₄ zu charakterisieren und auch massenspektrometrisch zu untersuchen. Allerdings findet man in letzterem Fall nicht die Molekülmasse der Tetracarbonsäure **27**, sondern lediglich jene des *bis*-



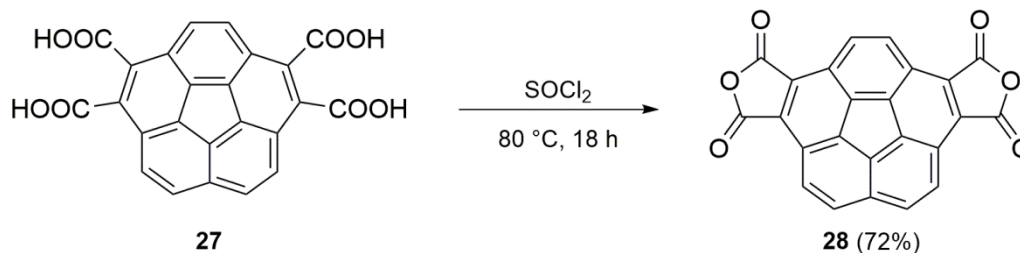
Schema 42: Synthese von Corannulen-1,2,5,6-tetracarbonsäure **27**.

7. Corannulene mit Carbonyl-Funktionen und deren Derivate

7.1. Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride des Corannulens

Anhydrids **28**, da die Abspaltung von zwei Wassermolekülen im Hochvakuum offensichtlich sehr leicht stattfindet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit war die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht möglich. Es erschien daher zweckmäßig, die Säure in entsprechende Carboxylate zu überführen um eine Charakterisierung zu vereinfachen und das Produkt möglicherweise als Salz röntgenkristallographisch untersuchen zu können. Die Verbindung ließ sich allerdings weder als Alkali- (Na, Rb, Cs) noch als Erdalkalimetall-Salz (Sr, Ba) kristallisieren. Es wurden stets amorphe Feststoffe erhalten. Zudem waren diese nicht wesentlich besser löslich als die freie Carbonsäure **27**, sodass auch hier keine aussagekräftigen ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden konnten.

Um die Reaktivität von Carbonsäuren zu steigern, werden diese in der synthetischen organischen Chemie oftmals in ihre analogen Säurechloride oder -anhydride überführt. Im Falle der vorliegenden ortho-disubstituierten Carbonsäure des Corannulens bietet sich die Umsetzung zum zyklischen Anhydrid an. Aufgrund der Ausbildung eines Fünfrings ist diese Spezies gegenüber dem offenen Säurechlorid thermodynamisch bevorzugt. Zur Umsetzung von Carbonsäuren zu ihren Anhydriden gibt es unzählige Möglichkeiten, klassischerweise werden als Reagenzien niedermolekulare Carbonsäureanhydride wie Acetanhydrid eingesetzt. Oftmals gelingt die Darstellung aber auch mit Chlorierungsmitteln wie Oxalylchlorid oder Thionylchlorid. Für die Synthese des doppelt substituierten Corannulencarbonsäureanhydrids **28** wurde zunächst die Tetracarbonsäure **27** bei 80 °C in Essigsäureanhydrid gerührt. Hierbei wurde das Produkt erhalten, allerdings ist das anschließende, vollständige Entfernen des überschüssigen Acetanhydrids sowie der als Nebenprodukt anfallenden Essigsäure sehr zeitaufwändig. Zudem war das erhaltene Rohprodukt relativ unsauber. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob eine Umsetzung mit Thionylchlorid möglicherweise bessere Ergebnisse liefert. Der Vorteil hierbei ist, dass die als Neben- beziehungsweise Zersetzungsprodukt entstehenden Verbindungen Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid gasförmig aus der Reaktion entweichen können und das Reaktions-Gleichgewicht demnach stark auf die Seite der Produkte verschoben ist. Zudem lässt sich das überschüssige Thionylchlorid nach der Reaktion leichter entfernen. Die Umsetzung von Tetracarbonsäure **27** mit Thionylchlorid bei 80 °C lieferte das Anhydrid **28** in zufriedenstellender Reinheit und Ausbeute (Schema 43). Das Produkt konnte ebenfalls mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert



Schema 43: Dehydratisierung von Corannulen-1,2,5,6-tetracarbonsäure **27** mit Thionylchlorid zum *bis*-Anhydrid **28**.

werden. Dabei sind die Protonenresonanzen im Vergleich zu anderen substituierten Corannulenen relativ stark ins Tieffeld verschoben. Da auch diese Verbindung relativ schwer löslich ist, konnte kein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden.

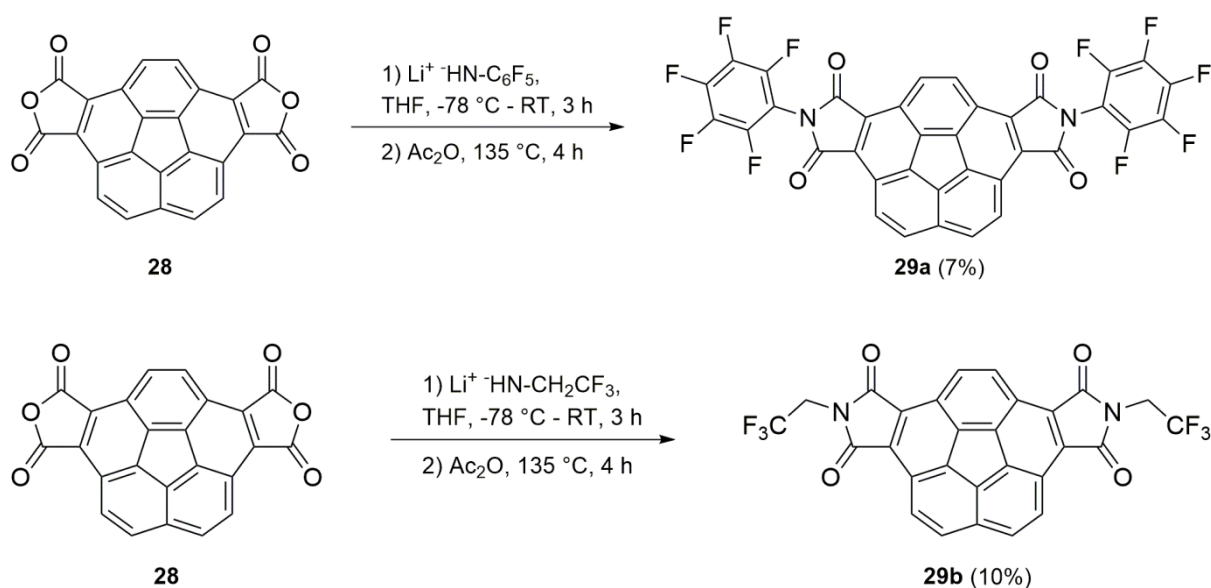
7.2. annellierte Maleimide mit elektronenziehenden Substituenten

Die Verbindungsklasse annellierter Maleimide spielt eine bedeutende Rolle auf dem Gebiet der Optoelektronik, organischer Halbleitermaterialien sowie organischer Dünnschicht-Transistoren. Dies trifft insbesondere für Derivate mit fluorierten Substituenten zu.^[106] Auch strukturell sind diese Moleküle von Interesse, da zum Beispiel die selektive Einführung von Fluor-Atomen Auswirkungen auf die Festkörperstrukturen substituierteter Malei- und Phthalimide hat.^[107] Dies gilt auch für entsprechende Derivate des Corannulens, für welche teilweise sehr interessante optoelektronische Eigenschaften mittels quantenchemischer Rechnungen vorhergesagt wurden.^[108] Kürzlich gelang es der Gruppe um Würthner, Carboximide darzustellen, deren Grundgerüst auf Corannulen basiert.^[109] Zusätzlich befindet sich in den von Würthner beschriebenen Molekülen als Spacer allerdings noch eine Naphthalin-Einheit zwischen schüsselförmigem Polyaromaten und Imid-Funktionalität. Auch wurden am Stickstoff elektronenreiche, aromatische Substituenten eingeführt, sodass die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften erwartungsgemäß anders sind, als für direkt annellierte Corannulen-Derivate, welche am Stickstoff elektronenziehende Gruppen tragen. Dass entsprechende Monoimid-Verbindungen tatsächlich interessante und vielversprechende elektrochemische und auch strukturelle Eigenschaften besitzen, konnte in der Arbeitsgruppe Lentz bereits zuvor gezeigt werden.^[24] Ziel war es daher, höhersubstituierte Derivate dieser Art darzustellen. Hierfür wurde von *bis*-Anhydrid

7. Corannulene mit Carbonyl-Funktionen und deren Derivate

7.2. annellierte Maleimide mit elektronenziehenden Substituenten

28 ausgegangen und versucht, dieses mit fluorierten Aminen, beispielsweise Pentafluoranilin, umzusetzen. In der Literatur wird eine ähnliche Reaktion mit Phthalanhydrid beschrieben, wobei die Startmaterialien lediglich für kurze Zeit bei Raumtemperatur in Diethylether gerührt werden müssen, um die entsprechende Maleamidsäure zu erhalten. Im anschließenden Schritt erfolgt die Abspaltung von Wasser durch Erwärmen des Zwischenprodukts in Acetanhydrid.^[107] Diese Reaktionsbedingungen waren im Fall der Corannulen-Imide **29** zunächst nicht reproduzierbar, sodass Testreaktionen mit dem literaturbekannten Phthalanhydrid-System durchgeführt wurden. Hierbei stellte sich heraus, dass die oben beschriebenen Reaktionsbedingungen keinesfalls zur Bildung der intermediären Maleamidsäure führen. Auch ein Wechsel des Lösungsmittels zu Tetrahydrofuran oder *N,N*-Dimethylformamid sowie ein Erwärmen des Reaktionsgemisches führten nicht zum Erfolg. Erst die Deprotonierung des Pentafluoranilins mit *n*-Butyllithium und die anschließende Umsetzung mit Phthalanhydrid führte nahezu quantitativ zum Zwischenprodukt. Der nachfolgende Dehydratisierungs-Schritt zum annellierten Maleimid konnte entsprechend der Literatur mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat durchgeführt werden. Zur Synthese des doppelt substituierten Corannulenimids **29a** wurde Pentafluoranilin ebenfalls mit *n*-Butyllithium deprotoniert und das erzeugte Lithium-Salz *in situ* mit Anhydrid **28** umgesetzt (Schema 44, oben). Auf diese Weise konnte ein Gemisch der verschiedenen isomeren Maleamidsäuren erhalten werden, welches in der Folge durch Erhitzen in Essigsäureanhydrid zum



Schema 44: Synthese der Corannulen-basierten, fluorierten Maleimide **29a** und **29b**.

doppelt substituierten Pentafluorphenylmaleimid **29a** zyklisiert werden konnte. Eine analoge Reaktion wurde mit 2,2,2-Trifluorethylamin durchgeführt. Auch hier wurde zunächst mit *n*-Butyllithium deprotoniert, mit Anhydrid **28** umgesetzt und schließlich in Acetanhydrid zum Imid-Derivat **29b** transformiert (Schema 44, unten). Sowohl das aliphatische Trifluorethylderivat **29b** als auch das Pentafluorphenylimid **29a** konnten allerdings nur in geringen Ausbeuten von rund 10% erhalten werden. Hierfür können mehrere Gründe angeführt werden. Die wohl ausschlaggebendste Ursache ist, dass die Zwischenstufen der Carbonsäure **27** sowie des Anhydrids **28** nicht in reiner Form vorliegen. Dies lässt sich aufgrund deren schlechter Löslichkeiten beziehungsweise der zusätzlichen Hydrolyseempfindlichkeit des Anhydrids allerdings auch kaum ändern. Dies führt dazu, dass eine bestimmte Menge an Nebenprodukten durch die gesamte Reaktionssequenz hindurch mitgeführt wird und somit Ein- und Auswaagen sowie Ausbeuten beeinträchtigt. Ein weiterer Aspekt ist die geringe Stabilität von lithiierten, fluorganischen Verbindungen. Möglicherweise findet hier zu einem gewissen Anteil ein Zerfall der Lithiumamid-Salze in das thermodynamisch stark begünstigte Lithiumfluorid und entsprechende organische Zersetzungsprodukte statt.

8. Koordinationschemie funktionalisierter Corannulene

Die Darstellung von Koordinationsverbindungen mit Liganden, die auf substituiertem Corannulen basieren, war in mehrerlei Hinsicht von Interesse. In erster Linie waren die strukturellen Eigenschaften insofern interessant, ob der Einbau von Metallzentren noch eine kolumnare Stapelung der aromatischen Systeme ermöglichen würde. Zum anderen waren auch die elektrochemischen Eigenschaften entsprechender Komplexverbindungen von Interesse, da zu erwarten war, dass die Koordination von Übergangsmetallen die Redoxpotentiale des polyaromatischen Systems beeinflusst. Bei der Wahl entsprechender Donor-Funktionen sollte es zudem möglich sein, so genannte „nicht unschuldige Liganden“ zu erzeugen.

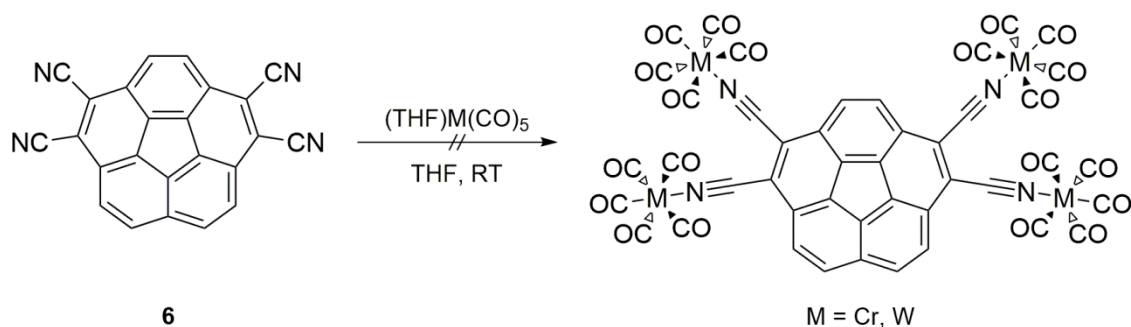
8.1. Tetracyanocorannulen als Ligand mit Nitril-Funktionen

Die Koordination von Metallzentren an Nitril-Gruppen ist in der Literatur unzählige Male beschrieben worden. Dies gilt insbesondere für die synthetisch sehr wichtigen Acetonitril-Solvate von Übergangsmetall-Kationen. Diese dienen beispielsweise als wasserfreie Vorstufen zur Synthese von Komplexverbindungen.^[110] Die Reaktionen übergangsmetallkoordinierter Nitril-Verbindungen sind ebenfalls sehr vielfältig und erlauben teilweise eine sehr weit reichende (metall-)organische Chemie.^[111] In jedem Fall muss beachtet werden, dass Cyano-Gruppen eher schwache Liganden sind, aufgrund ihrer schlechten σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften also relativ leicht substituiert werden können.

Im vorliegenden Fall sollten Koordinationsverbindungen von Tetracyanocorannulen **6** synthetisiert und untersucht werden. Hierfür wurde versucht, Metall-Carbonyl-Fragmente der Art $[M(CO)_5]$ mit den Metallen der Gruppe 6 an die terminalen Stickstoffatome zu koordinieren (Schema 45). Diese Fragmente lassen sich leicht durch UV-Bestrahlung der entsprechenden Hexacarbonyl-Verbindungen generieren.^[112] Dabei erhält man je nach Konzentration der Tetrahydrofuran-Lösung gelbe bis orange Lösungen. Versetzt man diese mit Tetracyanocorannulen beobachtet man augenblicklich eine intensive rote bis violette Färbung. Entfernt man das Lösungsmittel im Hochvakuum bleibt ein tiefblauer bis nahezu schwarzer Feststoff übrig. Ähnliches lässt sich beobachten, wenn die Reaktionsmischung mit unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan überschichtet wird. In letzterem Fall fällt der

8. Koordinationschemie funktionalisierter Corannulene

8.1. Tetracyanocorannulene als Ligand mit Nitril-Funktionen



Schema 45: Versuche zur Koordination von $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Fragmenten an Nitril **6**.

tiefblaue Feststoff aus der Lösung aus. Das Reaktionsprodukt ist in gelöster Form extrem luftempfindlich, zeigt als trockener Feststoff jedoch auch nach Tagen keine Veränderungen in seiner Farbe oder Zusammensetzung.

Eine Analyse der jeweiligen Reaktionsprodukte kann mittels IR-Spektroskopie aber auch ^{13}C -NMR erfolgen. Im Schwingungsspektrum erwartet man fünf verschiedene Banden für die C-O-Streckschwingung, da die Carbonyl-Liganden im C_{4v} -symmetrischen Fragment $[\text{M}(\text{CO})_5]$ nicht mehr äquivalent sind. Im IR-Spektrum lassen sich im Wesentlichen zwei Bereiche für C-O-Schwingungen beobachten, allerdings sind diese recht breit und überlagern große Teile des restlichen Spektrums. Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte offenbart in der Theorie zwei verschiedene Arten von Carbonyl-Kohlenstoff-Atomen. Dieser Sachverhalt wurde bereits zuvor für analoge $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Kordinationsverbindungen mit Acetonitril-Liganden beschrieben.^[113] Hier wurde festgestellt, dass die ^{13}C -Resonanz des *trans* zum Nitril stehenden Carbonyl-Liganden in tieferem Feld erscheint. Misst man von den Reaktionsprodukten NMR-Spektren in trockenem Tetrahydrofuran, beobachtet man im Protonenspektrum zwar Signale im aromatischen Bereich, allerdings sind diese wenig aussagekräftig, um die Produkte zweifelsfrei charakterisieren zu können. Auch im ^{13}C -NMR lassen sich die zu erwartenden Resonanzen nur erahnen, sodass eine Identifizierung der Reaktionsprodukte auf diese Weise ebenfalls nicht möglich war. Zudem beobachtet man auch eine langsame Zersetzung des Produkts im Young-NMR-Rohr. Eine abschließende massenspektrometrische Untersuchung des erhaltenen Feststoffs lieferte ebenfalls keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Es konnten weder Hinweise auf die Existenz des vierfachen $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Addukts, noch die Molekülmasse des Startmaterials Tetracyanocorannulene gefunden werden. Aufgrund der Empfindlichkeit

8. Koordinationschemie funktionalisierter Corannulene

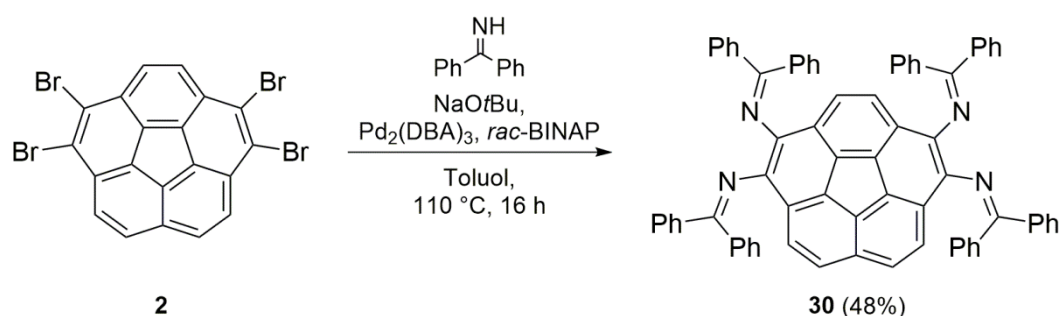
8.2. Imin- und Amin-Derivate des Corannulens

der Produkte sowie deren unklarer Identität wurde auf eine Wiederholung der jeweiligen Versuche verzichtet. Da Komplexverbindungen mit Nitril-Funktionen generell eher labil sind, wurden keine alternativen Wege zur Koordination von Tetracyanocorannulen **6** getestet.

8.2. Imin- und Amin-Derivate des Corannulens

Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Nitril-Funktionen sind Amine sowie Imine, ihre oxidierten Analoga, wesentlich bessere Liganden. Besonders interessant sind hier Derivate, die vom *o*-Phenylendiamin beziehungsweise *o*-Benzochinondiimin abgeleitet sind.^[114] Diese lassen sich relativ leicht ineinander überführen, sodass die Redoxchemie entsprechender Koordinationsverbindungen nicht mehr ausschließlich am Metallzentrum zu erwarten ist. Man spricht in diesem Fall von „nicht unschuldigen Liganden“, da eine klassische Zuordnung von Ladungen und Oxidationsstufen ohne spektroskopische Untersuchungen meist nicht mehr zweifelsfrei möglich ist. Im Fall von Corannulen-Derivaten war ebenfalls ein interessantes Verhalten entsprechender Komplexverbindungen zu erwarten, da Corannulen selbst bereits ein redoxaktives System darstellt.

Der synthetische Zugang zu aromatischen Aminen und Iminen ist durch eine Vielzahl übergangsmetallkatalysierter Reaktionen möglich. Eine sehr häufig genutzte Variante zur Darstellung sekundärer und tertiärer Arylamine ist die palladiumkatalysierte Buchwald-Hartwig-Aminierung. Die Synthese primärer Derivate erfordert hingegen Reagenzien, die äquivalent zu Ammoniak sind. Hier wird beispielsweise Benzophenonimin eingesetzt, wobei sich der Benzophenon-Rest nach der Synthese unter sauren Bedingungen abspalten lässt und man somit Anilin-Derivate erhält. Eine solche Reaktion wurde zuvor bereits ebenfalls für Hexabromtriphenylen beschrieben



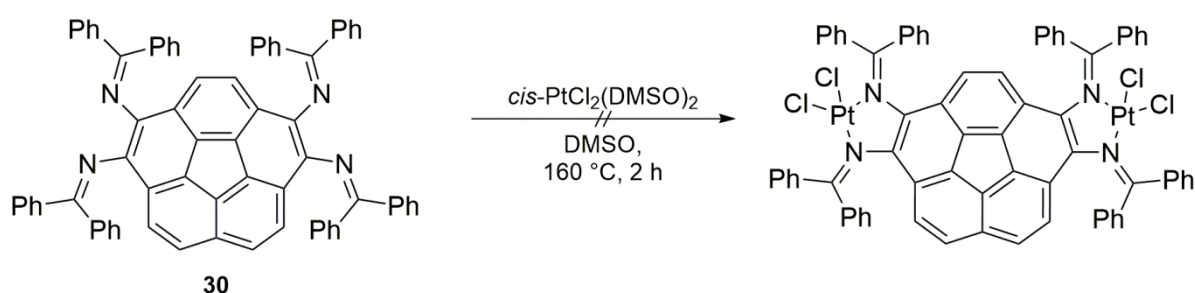
Schema 46: Synthese von vierfach Benzophenonimin-substituiertem Corannulen **30**.

8. Koordinationschemie funktionalisierter Corannulene

8.2. Imin- und Amin-Derivate des Corannulens

ben.^[85] Die dort genannten Reaktionsbedingungen lassen sich auch auf Tetrabromcorannulen **2** übertragen, sodass sich das entsprechende Tetraimin **30** in zufriedenstellender Ausbeute darstellen lässt (Schema 46). Das relativ schwerlösliche und sich in halogenierten Lösungsmitteln rasch zersetzende Produkt konnte durch ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Eine Analyse mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie gelang hingegen nicht.

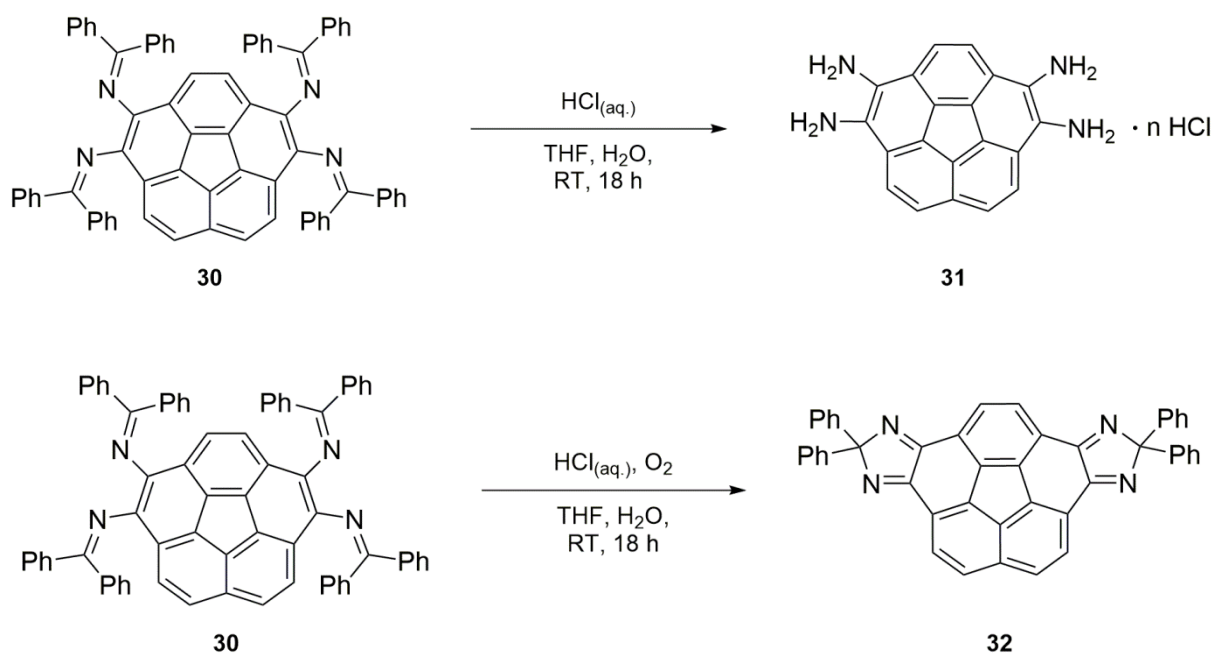
Es wurde versucht, aus der Tetraimin-Verbindung **30** einen Metallkomplex darzustellen (Schema 47). Hierfür wurde sich an einer Vorschrift orientiert, die *o*-bis-(Guanidin)benzol-Derivate mit dem Platin-Salz *cis*-PtCl₂(DMSO)₂ umsetzt.^[115] Die Autoren beschreiben hier bei Raumtemperatur zunächst die Bildung einer gelben, salzartigen Verbindung des Typs [R-(NR')₂PtCl(DMSO)]Cl welche sich durch Erhitzen im Vakuum schließlich zum roten, neutralen R-(NR')₂PtCl₂ transformieren lässt. Führt man die gleiche Reaktion mit Imin **30** und *cis*-PtCl₂(DMSO)₂ durch, so beobachtet man bei Raumtemperatur keine Veränderungen. Erhitzt man jedoch für zwei Stunden in Dimethylsulfoxid auf 160 °C, erhält man ebenfalls eine rote Lösung, aus der beim Abkühlen relativ zügig ein rötlicher Feststoff ausfällt. Dieser löst sich sehr schlecht in nahezu allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Aus diesem Grund wurde die Reaktion nochmals im NMR-Maßstab in deuteriertem Dimethylsulfoxid durchgeführt. Auch hier erhält man beim Erhitzen auf 160 °C eine dunkelrote Lösung, aus der beim Abkühlen ein amorpher Feststoff ausfällt. Im Protonenspektrum lassen sich allerdings keine Signale finden, die dem Corannulen-Gerüst zugeordnet werden könnten. Es finden sich lediglich Multipletts, die den Benzophenon-Resten zuzuordnen sind. Aufgrund seiner sehr schlechten Löslichkeit gelang es zudem nicht, das Reaktionsprodukt genauer zu charakterisieren oder aber Kristalle aus der Reaktionslösung zu erhalten. Es wurde schließlich nicht weiter



Schema 47: Versuch zur Synthese eines Platin-Komplexes von Imin-Derivat **30**.

8. Koordinationschemie funktionalisierter Corannulene

8.2. Imin- und Amin-Derivate des Corannulens



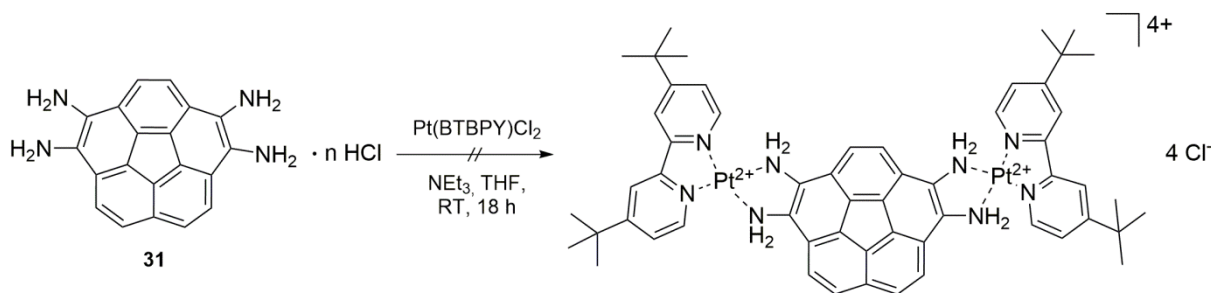
Schema 48: Hydrolyse von Imin-Derivat **30** mit Salzsäure unter inerten Bedingungen (oben) sowie in Gegenwart von Luftsauerstoff (unten).

versucht, Koordinationsverbindungen der Imin-Verbindung zu erhalten. Die Abspaltung der Benzophenon-Reste von Verbindung **30** konnte nach Literaturvorschrift mit Salzsäure in Tetrahydrofuran erreicht werden.^[85] Dabei erhält man entsprechende Hydrochlorid-Verbindungen **31**, deren genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist (Schema 48, oben). Diese Reaktion muss allerdings unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, da sich sonst das sehr stabile Imidazol-Derivat **32** ausbildet (Schema 48, unten). Dieses lässt sich nicht mehr zum Amin reduzieren. Zudem zersetzt sich auch das Hydrochlorid **31** nach einiger Zeit an Luft, sodass diese Verbindung unter Schutzgas gelagert werden muss.

Es wurde ebenfalls versucht das Amin-Derivat **31** in einen Platin-Komplex zu überführen (Schema 49). Hierfür wurde sich im Wesentlichen an einer Vorschrift orientiert, die die Chemie von 4,4'-Di(*tert*-butyl)bipyridyl-Platin-Komplexen beschreibt.^[116] Die Umsetzung des Corannulen-Derivats **31** mit dem PtCl₂-Bipyridyl-Komplex führte zunächst zu keiner Reaktion, erst nach Deprotonierung der Amin-Funktionen durch Zugabe von Triethylamin war eine Verfärbung der Lösung von gelb zu orange und schließlich grün-braun zu beobachten. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktgemisches lieferte keine Hinweise, ob die Koordinationsverbindung erhalten werden konnte. Es wurde daher versucht, das

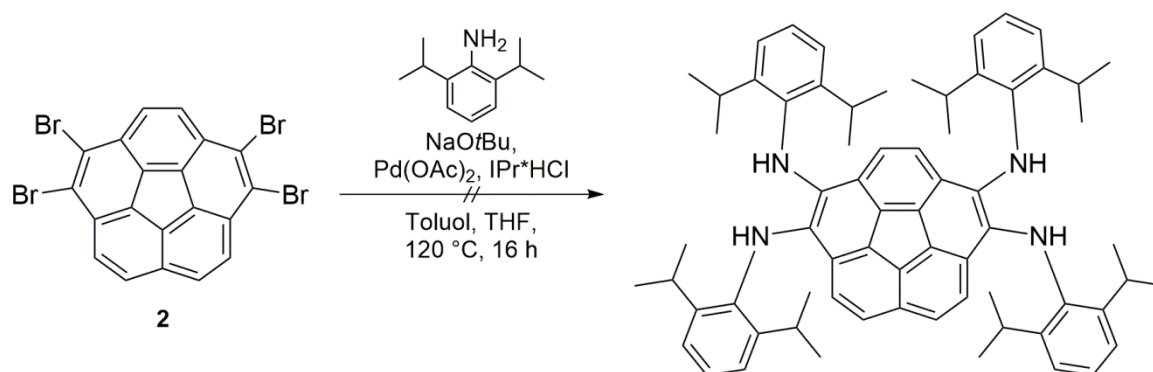
8. Koordinationschemie funktionalisierter Corannulene

8.2. Imin- und Amin-Derivate des Corannulens



Schema 49: Versuch zur Synthese eines Platin-Komplexes ausgehend von Amin-Derivat **31**.

Reaktionsgemisch chromatographisch aufzutrennen. Dabei konnten mehrere verschiedene Fraktionen eluiert werden, allerdings enthielt keine davon das Produkt. Offensichtlich ist der Corannulen-Ligand hier nicht gut zur Komplexierung des Platin-Fragments geeignet. Dies könnte beispielsweise daran liegen, dass sich das Produkt aus sterischen Gründen nur erschwert bilden kann. Ein anderer Erklärungsversuch wäre die Oxidationsempfindlichkeit des Amin-Liganden. Dies könnte ebenfalls eine Ursache dafür sein, dass sich der Komplex entweder nicht bilden kann, oder leicht wieder zerfällt. Um zu überprüfen, ob die Oxidationsempfindlichkeit des freien, primärenamins die zuvor beschriebene Komplexbildung beeinträchtigt, wurde versucht, ein stabileres, sekundäres Amin des Corannulens darzustellen. Hierfür wurde eine Vorschrift für die Umsetzung von Tetrabromcorannulenen mit *tert*-Butylamin adaptiert.^[117] An Stelle des Alkylamins wurde 2,6-Diisopropylanilin als sterisch anspruchsvolles Amin verwendet, das eine Hydrolyse des Komplexes möglichst verhindern soll. Die Umsetzung des Anilins mit Tetrabromcorannulenen **2** führte allerdings nicht zur Bildung des Produkts (Schema 50). Die für die Synthese des *tert*-Butyl-Derivats beschriebenen Reaktionsbedingungen lieferten kein substituiertes



Schema 50: Versuch zur Synthese eines sekundären Corannulen-Amins.

Corannulen. Es wurden lediglich das Startmaterial **2** sowie geringe Mengen an partiell debromiertem Corannulen reisoliert. Dies kann damit begründet werden, dass die sterische Hinderung durch die Isopropyl-Gruppen wahrscheinlich zu groß ist, um eine Knüpfung des Anilins ans Corannulen-Gerüst zu ermöglichen. Es wurde in der Folge auf weitere Versuche zur Synthese von Koordinationsverbindungen mit Corannulen-basierten Stickstoff-Donor-Funktionen verzichtet.

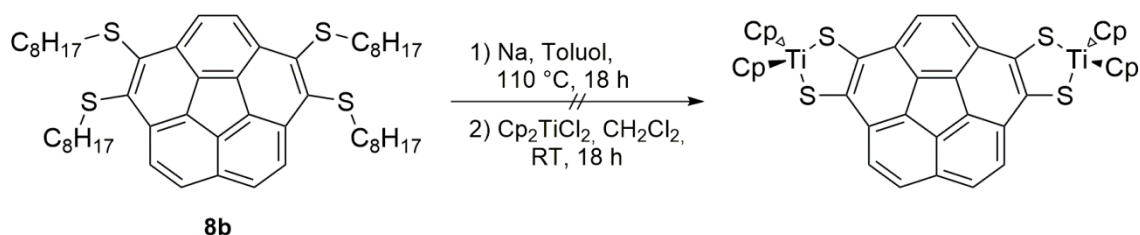
8.3. Catechol- und Thiocatechol-ähnliche Liganden

Übergangsmetallkomplexe des *o*-Dihydroxybenzols und seiner Derivate sind teils wichtige Verbindungen zur Aufklärung des Mechanismus enzymatischer Reaktionen. Catechol-Oxidase beispielsweise ist ein zweikerniges Kupfer-Enzym, das in Pflanzen eine wichtige Rolle bei Oxidationsprozessen spielt.^[118] Um die Aktivität derartiger Enzyme zu verstehen, bedient man sich oft einfacher Modellsysteme, welche im Wesentlichen aus koordinierten Polyhydroxyaromaten und entsprechenden Metallzentren bestehen.^[119] Catecholbasierte Liganden spielen aber nicht nur in der bioanorganischen Chemie eine sehr wichtige Rolle, sie sind auch in der Koordinationschemie von Bedeutung. Dies liegt insbesondere daran, dass auch diese funktionelle Gruppe ein interessantes (elektro-)chemisches Verhalten aufweist, weil sie schrittweise zu einem Semichinon- und schließlich zu einem *o*-Benzochinon-Derivat oxidiert werden kann.^[120] Aufgrund der zuvor genannten elektronischen Eigenschaften gehört auch dieses System zu den „nicht unschuldigen Liganden“. Ähnliches gilt für entsprechende Schwefelanaloga.^[42]

Der Versuch, catecholähnliche Liganden auf Basis des Corannulen-Gerüsts darzustellen erfolgte wie in Kapitel 6.1. beschrieben über den Umweg des Methoxy-Derivats **23**. Da die Abspaltung der Methyl-Gruppen unter sauren Bedingungen einen unlöslichen Feststoff lieferte, der möglicherweise dem freien Tetraalkohol entsprach, wurde versucht, diesen zum Alkoholat zu deprotonieren. Tatsächlich konnte man bei der Umsetzung des Feststoffs mit Natriumhydroxid in Ethanol eine Farbänderung der Suspension erkennen, eine Charakterisierung des Produkts gelang jedoch nicht. Auch hier wurde ein nahezu unlöslicher Feststoff erhalten, der in keinem deuterierten Lösungsmittel NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. Aufgrund der schlechten Löslichkeitseigenschaften sowie der Unklarheit über die Zusammensetzung des Feststoffs wurde auf dessen Umsetzung zur Darstellung von Koordinationsverbindungen verzichtet.

8. Koordinationschemie funktionalisierter Corannulene

8.4. N-heterozyklische Carbene basierend auf Corannulenen



Schema 51: Versuch zur Darstellung eines Titanocen-Komplexes mit einem Corannulene-Thiolat-Liganden.

Eine ähnliche Problematik ergab sich beim Versuch, entsprechende Dithiocatechol-Analoga darzustellen. Auch hier konnte, wie in Kapitel 4.3. beschrieben, keine saubere Thiol- oder Thiolat-Spezies erhalten werden. Der einzige Vorteil gegenüber dem Sauerstoff-Derivat besteht hier in der vermeintlich etwas besseren Löslichkeit der Produktgemische nach Abspaltung der Octyl-Reste vom Schwefel. Es wurde daher versucht, das Gemisch direkt mit Titanocendichlorid umzusetzen (Schema 51). In der Theorie sollte es dabei zur Ausbildung einer Chelat-Verbindung kommen. Diese konnte jedoch trotz mehrfacher Versuche nicht im Rohprodukt der Reaktion beobachtet werden. Stattdessen wurden stets undefinierbare Produktgemische erhalten, deren NMR-Spektren kaum aromatische Resonanzen aufwiesen. Dies könnte allerdings auch darauf hindeuten, dass das eingesetzte Edukt nicht das vermutete Tetrathiolat enthielt. Da die Synthese eines sauberen, klar definierten Thiolats als Startmaterial nicht möglich war (siehe Kapitel 4.3.), wurde auf weitere Versuche zur Darstellung von Koordinationsverbindungen mit Dithiocatechol-ähnlichen Corannulene-Liganden verzichtet.

8.4. N-heterozyklische Carbene basierend auf Corannulenen

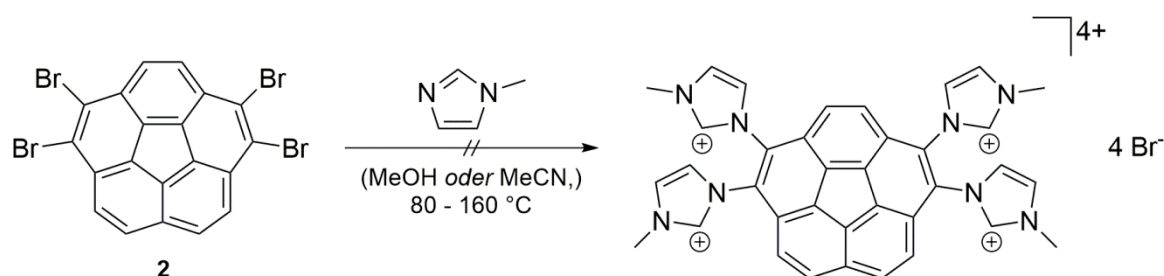
In nahezu jedem Gebiet der synthetischen (metall-)organischen Chemie, insbesondere der Katalyse, wächst die Bedeutung N-heterozyklischer Carbene (NHC) stetig.^[121] Dies liegt darin begründet, dass diese Verbindungen durch geeignete Substitution hinsichtlich ihrer Donor-Eigenschaften sehr leicht modifiziert werden können. Doch auch in der Koordinationschemie spielen solche Liganden eine immer größere Rolle, weil hiermit teilweise außergewöhnlich reaktive Verbindungen stabilisiert und teilweise sogar kristallisiert werden können.^[122] Im Fall des Corannulens stellte sich wiederum die Frage, in welchem Zusammenhang die

8. Koordinationschemie funktionalisierter Corannulene

8.4. N-heterozyklische Carbene basierend auf Corannulenen

elektronischen Eigenschaften des Polyaromaten mit denen von NHC-Substituenten stehen würden. Kürzlich wurden das erste *bis*-NHC-Derivat des Corannulens sowie dessen Gold-Komplex beschrieben und letztere Verbindung hinsichtlich ihrer supramolekularen Wechselwirkungen mit C₆₀ untersucht.^[117] Der synthetische Zugang erfolgte dabei über das unter 8.2. bereits erwähnte, vierfach substituierte Amin-Derivat mit *tert*-Butyl-Substituenten. Nach anschließender Anellierung und Deprotonierung wurde das freie Carben erhalten. Dieses besitzt allerdings nur wenig Flexibilität, sodass die Struktur entsprechender Koordinationsverbindungen im Wesentlichen vorgegeben ist. Ziel war es, Corannulen-NHC-Verbindungen herzustellen, die mehr Beweglichkeit aufweisen und hinsichtlich ihrer Koordinationsgeometrie verschiedene Strukturen ermöglichen.

Klassischerweise lassen sich NHC-Derivate generieren, indem man substituierte Imidazole beispielsweise mit Arylbromiden umsetzt.^[123] Die dabei erhaltenen Imidazolium-Salze können dann in der Folge deprotoniert und beispielsweise an Metallzentren koordiniert werden. Dieser Ansatz wurde auch zur Darstellung entsprechender Corannulen-Derivate verfolgt. Hierfür wurde Tetrabromcorannulen mit 1-Methylimidazol umgesetzt (Schema 52). Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Arylbromids wurde die Reaktion zunächst bei hohen Temperaturen von 160 °C in einem Überschuss des Imidazols durchgeführt. Hierbei war nach relativ kurzer Zeit eine Braunfärbung des Reaktionsgemisches zu beobachten. Zudem blieb das Gemisch entgegen aller Erwartungen während des gesamten Erhitzens trüb, woraus zu schließen war, dass das Produkt dieser Umsetzung in jedem Fall schlecht löslich sein würde. Nach dem Entfernen des überschüssigen Imidazols im Hochvakuum wurde ein brauner Feststoff erhalten, welcher aufgrund seiner extrem schlechten Löslichkeit nicht durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Es gelang jedoch, diesen Feststoff mittels ESI-Massenspektrometrie zu untersuchen. Hierbei



Schema 52: Versuche zur Darstellung eines Imidazolium-Salzes als NHC-Vorstufe.

8. Koordinationschemie funktionalisierter Corannulene

8.4. N-heterozyklische Carbene basierend auf Corannulen

konnte ein Massenpeak gefunden werden, der dem bereits dreifach deprotonierten Imidazolium-Salz zugeordnet werden kann. Diese Spezies kommt dann zu Stande, wenn vom Produkt drei Äquivalente Bromwasserstoff abgespalten werden. Unklar ist nun allerdings, ob dies erst im Massenspektrometer oder bereits vorher stattgefunden hat. Da die Ionisierung in ersterem Fall unter vergleichsweise milden Bedingungen erfolgt, ist eher davon auszugehen, dass die Abspaltung bereits zuvor unter den drastischen Reaktionsbedingungen erfolgt ist. Aus diesem Grund wurden in der Folge mildere Reaktionsbedingungen getestet. Auch bei 120 °C ist eine rasche Braunfärbung des Gemisches zu beobachten. Da bei den zuvor beschriebenen Reaktionen zudem das vollständige Entfernen des überschüssigen Imidazols problematisch war, wurde dieses schließlich nur noch in stöchiometrischen Mengen in der Kombination mit Methanol beziehungsweise Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt. Diese Reaktionen wurden bei 80 °C durchgeführt, wobei keine Braunfärbung mehr zu beobachten war. Der erhaltene hellgelbe Feststoff konnte abfiltriert und gewaschen werden, eine NMR-spektroskopische Charakterisierung war hier allerdings ebenfalls nicht möglich, da sich das Produkt weder in deuteriertem DMSO noch in DMF-D7 hinreichend gelöst hat. Auch der Versuch eines Anionenaustausches von Bromid zu Hexafluorphosphat lieferte keine Verbesserung der Löslichkeit. Dieser Schritt wird üblicherweise durchgeführt, um die Löslichkeitseigenschaften von Imidazolium-Salzen zu verbessern.^[123b] Da die erhaltenen Produkte in keinem Fall präzise charakterisiert werden konnten und aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit ohnehin nur schwer aufzureinigen gewesen wären, wurde auf weitere Versuche zur Darstellung dieser Verbindungsklasse verzichtet. Zudem wäre es selbst im Erfolgsfall schwierig, die nahezu unlöslichen NHC-Vorstufen zu deprotonieren und zu Koordinationsverbindungen umzusetzen, da auch für diese Derivate eine schlechte Löslichkeit zu erwarten ist. Dies könnte sogar noch stärker ausgeprägt sein, falls sich die dann polydentaten Corannulen-NHC-Liganden mit den Metallzentren zu Koordinationspolymeren zusammenlagern. Als Lösung für dieses Problem kann darüber nachgedacht werden, ob länger-kettige Substituenten wie zum Beispiel *n*-Butyl- oder Isopropyl-Gruppen am Imidazol eventuell zu besser löslichen Verbindungen führen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieser Ansatz jedoch nicht weiter verfolgt.

9. Festkörperstrukturen substituierter Corannulene

Wie bereits einleitend in Kapitel 3.2. erwähnt wurde, lässt sich die Festkörperstruktur von Corannulen-Derivaten durch die Einführung geeigneter Substituenten beeinflussen. Dies betrifft zum Einen die Molekülstruktur der einzelnen Verbindungen, wobei insbesondere Veränderungen in der Schalentiefe des Polyaromaten zu beobachten sind.^[11] Weiterhin wird das Packungsmuster der Corannulen-Schalen im Festkörper beeinflusst. Es war hierfür von Interesse, Derivate zu synthetisieren, die möglichst entlang linearer Achsen stapeln. Im folgenden Abschnitt werden einige der dargestellten Corannulen-Verbindungen hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften diskutiert.

9.1. Perfluoralkylsubstituierte Fluoranthene und Corannulene

Aus der Verbindungsklasse der perfluoralkylierten Corannulene waren zuvor einige Derivate röntgenkristallographisch untersucht worden. Erwähnenswert sind hier die zweifach sowie fünffach trifluormethylierten Vertreter, welche in der Festkörperpackung jeweils eine eindimensionale, kolumnare Stapelung aufweisen.^[2, 18, 20] Beim Versuch, zweifach substituierte Corannulene mit längererkettigen Perfluoralkylsubstituenten darzustellen, gelang es, die Fluoranthen-Zwischenstufen **10** zu kristallisieren und durch Röntgenbeugung strukturell zu untersuchen (Abb. 20). In den Molekülstrukturen beider Verbindungen **10a** und **10b** beobachtet man, dass

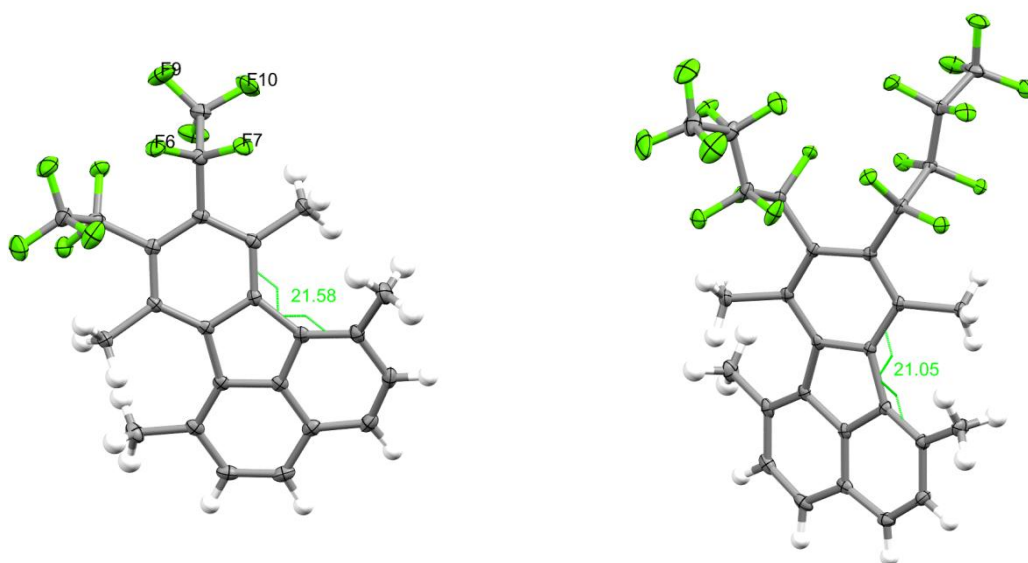


Abb.20: Festkörperstrukturen der Fluoranthen-Derivate **10a** (links) und **10b** (rechts).

9. Festkörperstrukturen substituierter Corannulene

9.1. Perfluoralkylsubstituierte Fluoranthene und Corannulene

die Perfluoralkylsubstituenten, wie bereits in Kapitel 5.3. angedeutet, zu unterschiedlichen Seiten des Polyaromaten zeigen. Weiterhin weisen beide Moleküle eine erhebliche Torsion des substituierten, aromatischen Sechsrings gegenüber der Naphthalin-Einheit von rund 20° auf. Eine letzte, sehr interessante Beobachtung kann bei der doppelt perfluorethylierten Verbindung **10a** gemacht werden. Hier stehen die Fluor-Atome der CF_2 -Einheiten annähernd ekliptisch zur benachbarten Trifluormethylgruppe (z.B. F6-F9, F7-F10). Diese eher ungewöhnliche Anordnung unterstreicht, wie stark die sterischen Wechselwirkungen der benachbarten Pentafluorethylgruppen ausgeprägt sind.

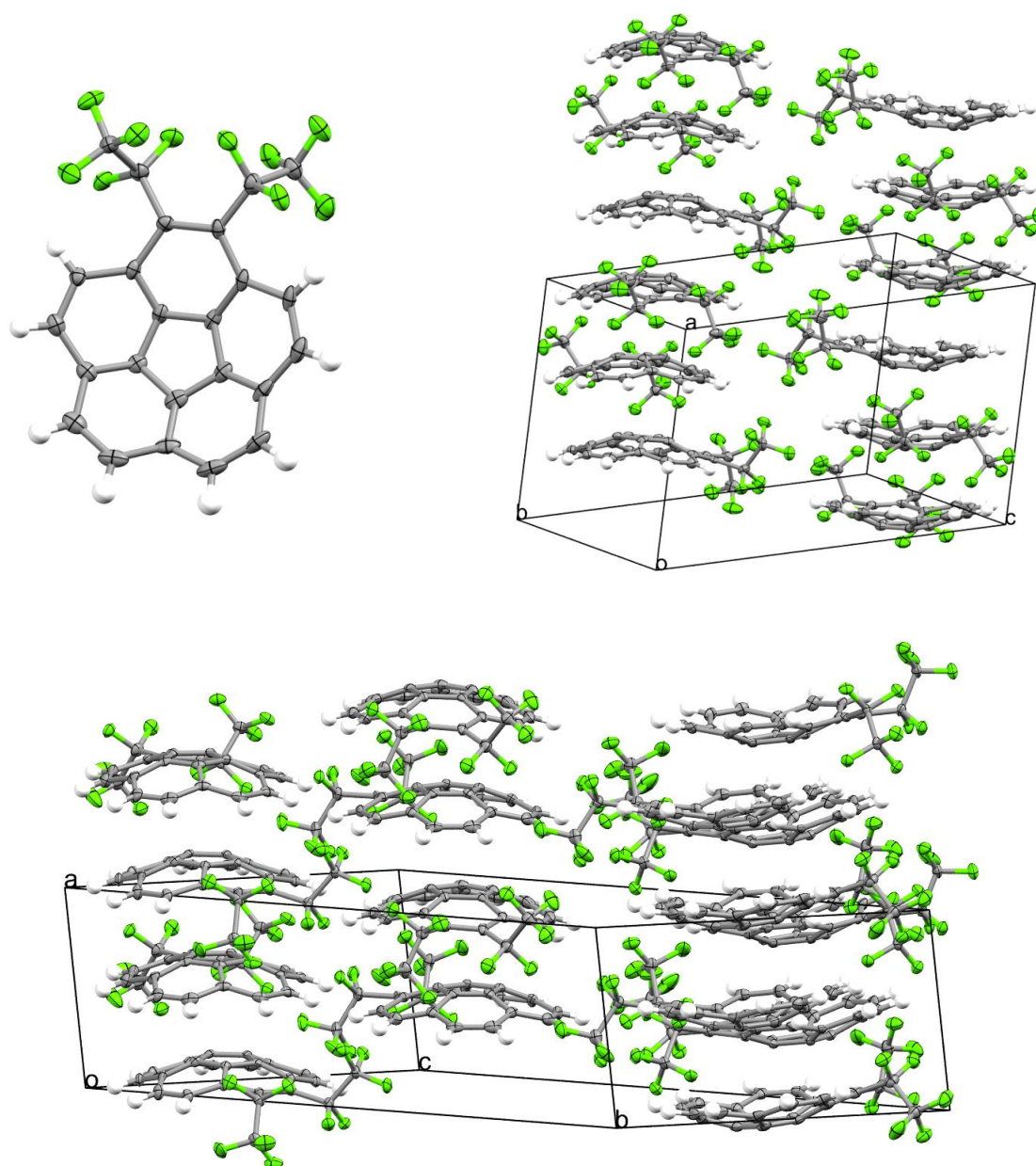


Abb.21: Molekülstruktur von 1,2-bis(Pentafluorethyl)corannulen **12a** (oben links) sowie Packung des triklinen (oben rechts) und monoklinen Polymorphs (unten) im Festkörper.

9. Festkörperstrukturen substituierter Corannulene

9.1. Perfluoralkylsubstituierte Fluoranthene und Corannulene

In der Folge gelang es, das doppelt perfluorethylierte Corannulen **12a** zu kristallisieren und röntgenkristallographisch zu vermessen (Abb. 21). Hierbei konnten zwei verschiedene Polymorphe beobachtet werden. In beiden Fällen zeigen die benachbarten Pentafluorethyl-Reste in der Molekülstruktur in verschiedene Richtungen des Polyaromaten. Weiterhin wird die Anordnung im Festkörper in beiden Phasen durch intermolekulare π - π -Wechselwirkungen des Corannulens dominiert, woraus eindimensionale Stapel entlang der kristallographischen *a*-Achse resultieren. Der wesentliche Unterschied besteht in der Anordnung benachbarter Moleküle im Stapel. Während die beiden Corannulen-Moleküle der asymmetrischen Einheit in der monoklinen Struktur um etwa 180° verdreht sind, woraus eine ABAB-Stapelung resultiert. In der triklinen Phase befinden sich drei Corannulene in der asymmetrischen Einheit, woraus eine ABCABC-Stapelung folgt. Zwischen A und B, sowie B und C findet jeweils eine Rotation um 90° statt, während beim Übergang von C zu A wieder um 180° rotiert wird. Als weitere Gemeinsamkeit in beiden Polymorphen beträgt der Abstand zwischen benachbarten Molekülen 3,8 Å, die Schalentiefe ist im Vergleich zu unsubstituiertem Corannulen mit 0,8 Å leicht verringert.

Bei der Darstellung der vierfach pentafluorethylierten Verbindung **13** konnten von dieser sowie vom dreifach substituierten Nebenprodukt **14a** ebenfalls Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. Hierbei kann ein sehr interessantes Verhalten in der Stapelung beobachtet werden (Abb. 22). Die Packung im Festkörper ist im Fall des dreifachsubstituierten Derivats **14a** nach wie vor durch π - π -Wechselwirkungen dominiert. Man beobachtet annähernd linear entlang der kristallographischen *a*-Achse gestapelte Moleküle, die einem ABAB-Stapelungsmuster folgen. Die aromatischen Systeme sind dabei um je 90° zwischen A und B bzw. 270° zwischen B und A verdreht. Verglichen mit dem zweifach substituierten Corannulen **12a** ist der Abstand zwischen zwei benachbarten Schalen leicht erhöht und beträgt nun annähernd 4,0 Å (gegenüber 3,8 Å). Hingegen ist die Schalentiefe mit nur noch etwa 0,7 Å weiter verringert. In der Festkörperstruktur sind weiterhin fehlgeordnete Dichlormethan-Moleküle eingelagert. Diese beeinflussen die Stapelung des Polyaromaten nicht, die Aufklärung der Struktur erforderte dennoch eine Verfeinerung dieser Lösungsmittelmoleküle. Eine Vernachlässigung der durch die Methylenchlorid-Moleküle eingebrachten Elektronendichte hätte eine finale Struktur mit sehr fehlerhaften Parametern zur Folge gehabt.

9. Festkörperstrukturen substituierter Corannulene

9.1. Perfluoralkylsubstituierte Fluoranthene und Corannulene

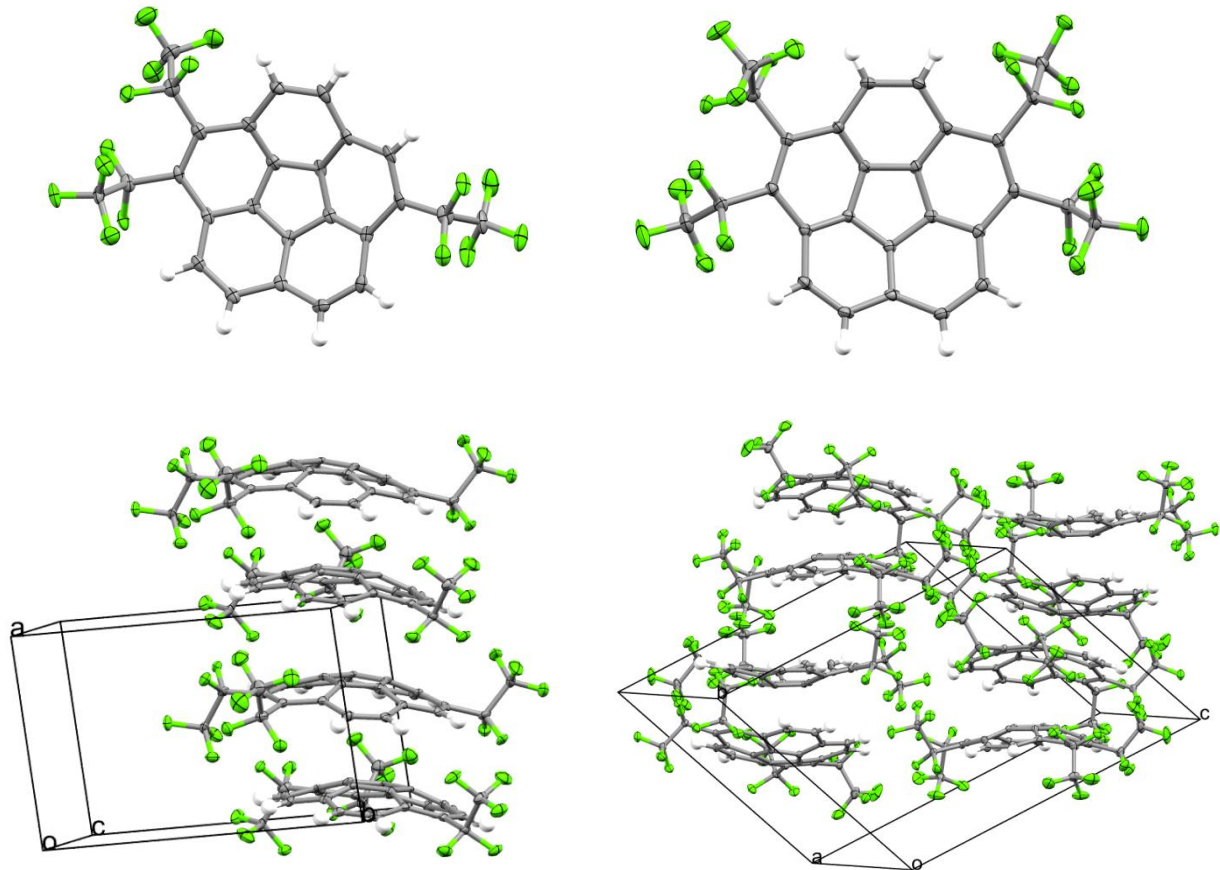


Abb.22: Molekülstruktur von 1,2,6-*tris*(Pentafluorethyl)corannulen **14a** (oben links), dessen Packung im Festkörper (unten links) und Molekülstruktur von 1,2,5,6-*tetrakis*(Pentafluorethyl)corannulen **13** (oben rechts) sowie dessen Packung im Festkörper (unten rechts).

Während das dreifach substituierte Derivat **14a** im Festkörper also analog der doppelt perfluorethylierten Verbindung **12a** annähernd perfekt entlang einer eindimensionalen Stapelachse angeordnet ist, lässt sich für das tetrasubstituierte Molekül **13** keine solche Anordnung mehr beobachten. Hier befindet sich ein gestapeltes Paar von C_1 -symmetrischen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Diese Paare sind über die konvexen und konkaven Seiten mit anderen Untereinheiten in Kontakt. Der Abstand beträgt hier etwa 3,5 Å, während die kürzeste Distanz zweier konvexer Seiten mit 3,1 Å etwas kürzer ist. Eine plausible Erklärung für diese Anordnung im Festkörper liegt in der sterischen Hinderung der Pentafluorethylgruppen. Mit bis zu drei Substituenten dieser Art ist augenscheinlich noch eine kolumnare Stapelung möglich, jeder weitere Substituent macht dies nahezu unmöglich. Desweiteren beobachtet man, dass die Schalentiefe weiter

9. Festkörperstrukturen substituierter Corannulene

9.1. Perfluoralkylsubstituierte Fluoranthene und Corannulene

abnimmt und für Verbindung **13** nur noch einen Wert von etwa 0,6 Å aufweist. Wie zuvor beim zweifachsubstituierten Corannulen **12a** zeigen benachbarte Perfluorethylgruppen auch hier in unterschiedliche Richtungen der Schüssel, woraus eine C_1 -Symmetrie im Festkörper resultiert. Ein ähnliches Stapelungsverhalten beobachtet man für das ebenfalls vierfach substituierte 1,6-*bis*(Pentafluorethyl)-3,4-*bis*(trifluormethyl)corannulene **18a** (Abb. 23). Dabei ist ein ähnliches Stapelungsverhalten wie zuvor für das tetrasubstituierte Derivat **13** zu beobachten (vgl. Abb. 22, unten). Es bilden sich wieder gestapelte Paare aus, die über die konvexen und konkaven Seiten mit weiteren Molekülpaares in Kontakt stehen, welcher ebenfalls etwa 3,5 Å beträgt. Der wesentliche Unterschied besteht nun darin, dass die Schalentiefe mit 0,7 Å leicht größer ist. Dies ist vermutlich damit zu begründen, dass der sterische Anspruch von zwei CF_3 - und zwei C_2F_5 -Gruppen geringer ist, als der von vier Pentafluorethyl-Resten. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, resultiert die Einführung sperriger Substituenten tendenziell in einer Abnahme der Schalentiefe.^[11] Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Perfluorethyl-Reste im Fall von Verbindung **18a** auf die gleiche Seite des Aromaten zeigen. In Tabelle 2 sind die wesentlichen Strukturmerkmale der zuvor beschriebenen Perfluoralkylcorannulene zusammengefasst. Als Fazit lässt sich formulieren, dass Derivate mit bis zu drei Pentafluorethyl-Gruppen eine kolumnare Stapelung aufweisen, während höher substituierte Verbindungen mit dem gleichen Substituen-

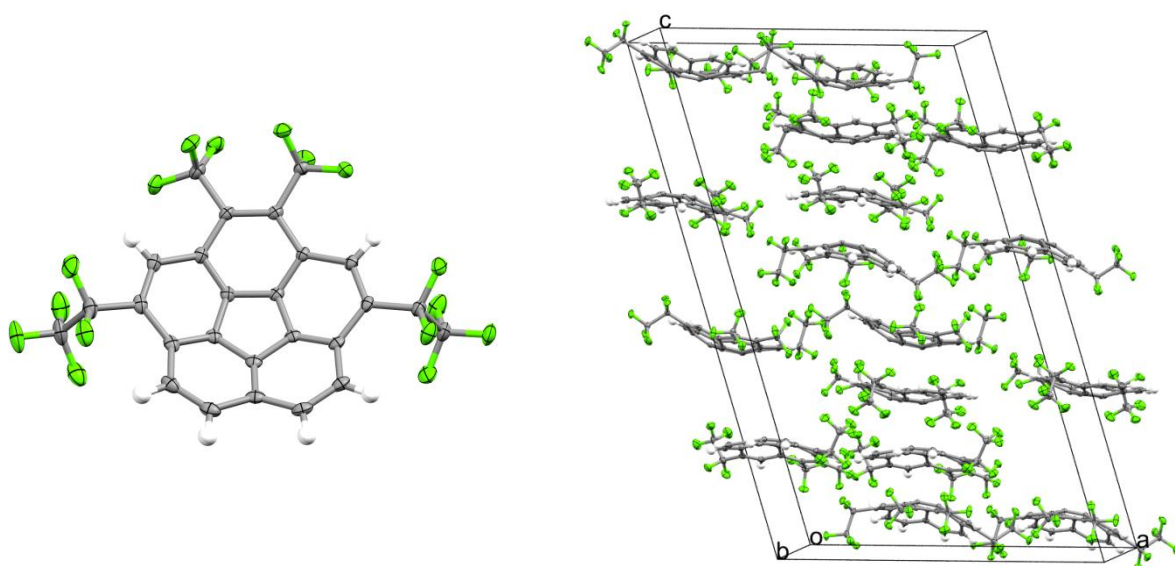
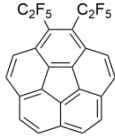
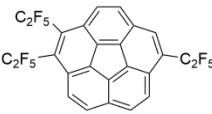
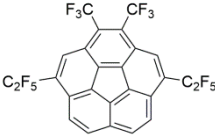
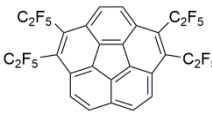


Abb.23: Molekülstruktur von 1,6-*bis*(Pentafluorethyl)-3,4-*bis*(trifluormethyl)corannulene **18a** (links) sowie Packung im Festkörper (rechts).

9. Festkörperstrukturen substituierter Corannulene

9.2. Corannulene mit Thioether-Funktionen

Tabelle 2: Zusammengefasste strukturelle Eigenschaften der röntgenkristallographisch untersuchten, perfluoralkylierten Corannulene-Derivate.

				
Verbindung	12a	14a	17a	13
Schalentiefe [Å]	~0,8	~0,7	~0,7	~0,6
kolumnare Stapelung	ja	ja	nein	nein

ten keine solche Packung beobachten lassen. Mit zunehmender Anzahl an Perfluoralkyl-Gruppen nimmt zudem die Schalentiefe des Polyaromaten ab.

9.2. Corannulene mit Thioether-Funktionen

Corannulene mit Thioether-Funktionen waren strukturell schon zuvor beschrieben worden.^[52d] Bei diesen Verbindungen handelte es sich allerdings um Derivate mit elektronenreichen Substituenten am Schwefel. Diese sollten in erster Linie supramolekulare Komplexe mit Fullerenen ausbilden. Ein Packungsmuster im Festkörper war für diesen Verbindungstyp nicht beschrieben worden. Die dargestellten, perfluoralkylierten Thioether **24** und **25** konnten röntgenkristallographisch bezüglich dieser Eigenschaft untersucht werden. Dabei ist auffällig, dass in der Molekülstruktur des Pentafluorphenyl-Derivats **24** alle vier Perfluorphenylreste in die gleiche Richtung des Aromaten zeigen (Abb. 24). Daraus resultiert für die Packung im Festkörper eine nusschalenähnliche, paarweise Anordnung der Corannulene-Reste, während sich die Perfluorphenylsubstituenten mittels π - π -Wechselwirkungen in gewellten Schichten anordnen. Der kürzeste Kontakt zwischen den Molekülen eines Corannulene-Paares, welche um 180° gegeneinander verdreht sind, besteht zwischen gegenüberliegenden Schwefel-Atomen (3,53 Å). Der Abstand der Schüsseln zueinander ist hingegen mit etwa 3,9 Å relativ groß. Die Schalentiefe beträgt 0,86 Å und ist damit in etwa so groß wie die des unsubstituierten Polyaromaten.^[9] Die Entfernung der Paare ist mit einem Abstand von etwa 8,0 Å zwischen den konvexen Seiten der Schüsseln sehr groß. Dies führt dazu, dass die Struktur sehr viele Hohlräume aufweist. Diese können vermutlich mit

9. Festkörperstrukturen substituierter Corannulene

9.2. Corannulene mit Thioether-Funktionen

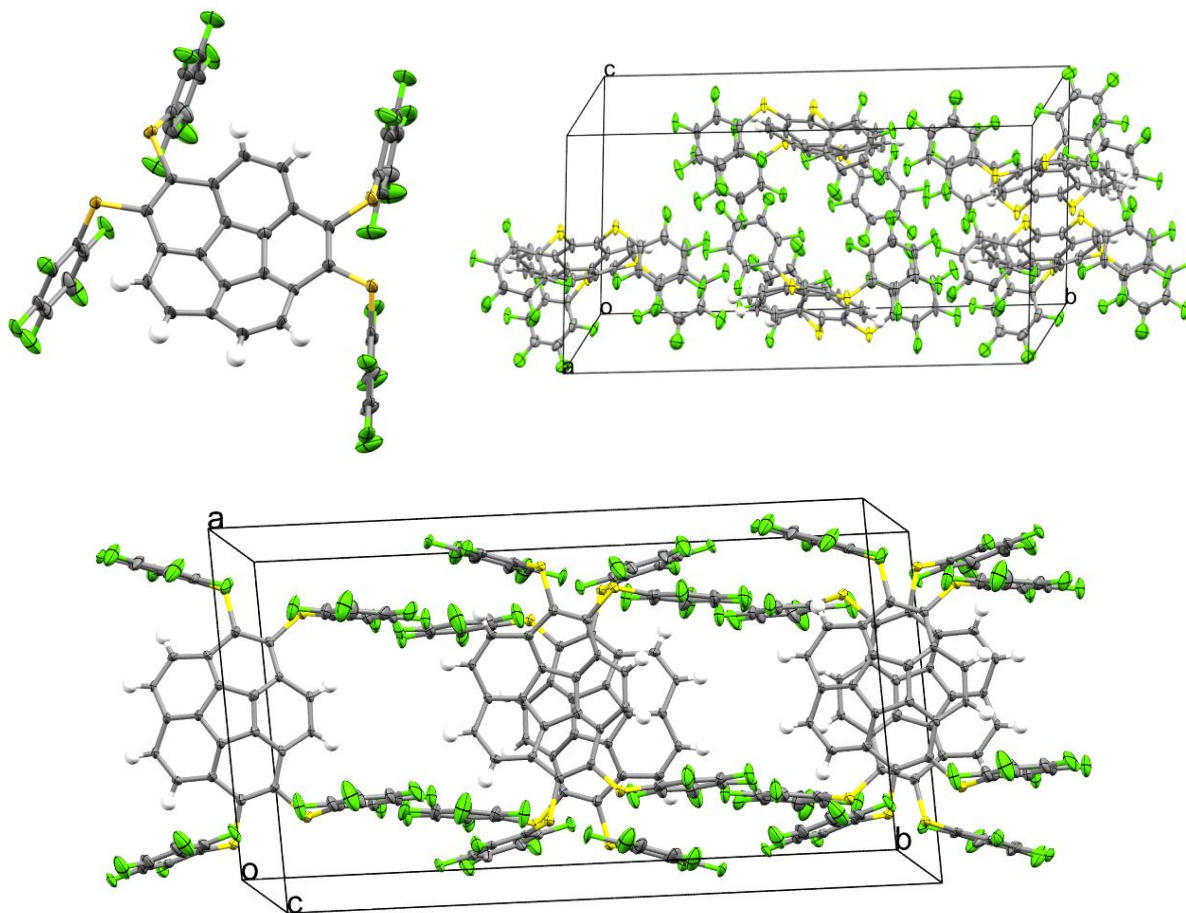


Abb.24: Molekülstruktur von 1,2,5,6-*tetrakis*(Pentafluorphenylthio)corannulenen **24** (oben links), sowie dessen Packung im Festkörper: seitliche Ansicht schräg entlang der a-Achse (oben rechts) sowie Ansicht entlang der c-Achse (unten).

entsprechenden Lösungsmitteln oder anderen kleinen Molekülen besetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies jedoch nicht weiter untersucht. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt allerdings, dass der Pentafluorphenyl-Substituent eindeutig zu groß ist, um eine eindimensionale Stapelung der Corannulen-Schüsseln zu erreichen.

Für die trifluormethylsubstituierte Verbindung **25** zeigt sich, dass die Moleküle im Gegensatz zu **24** eine lineare Stapelung im Festkörper besitzen (Abb. 25). In der Molekülstruktur finden sich dagegen kaum Unterschiede, auch hier zeigen die fluorierten Substituenten alle in die gleiche Richtung des Aromaten. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Schüsseln, die einem ABAB-Stapelungsmuster folgen, beträgt 3,9 Å. Dabei ist der Torsionswinkel zwischen A und B 90°, während von B zu A eine Rotation um 270° stattfindet. Die Schalentiefe ist hier mit 0,9 Å sogar leicht größer als im Fall unsubstituierter Corannulens.^[9]

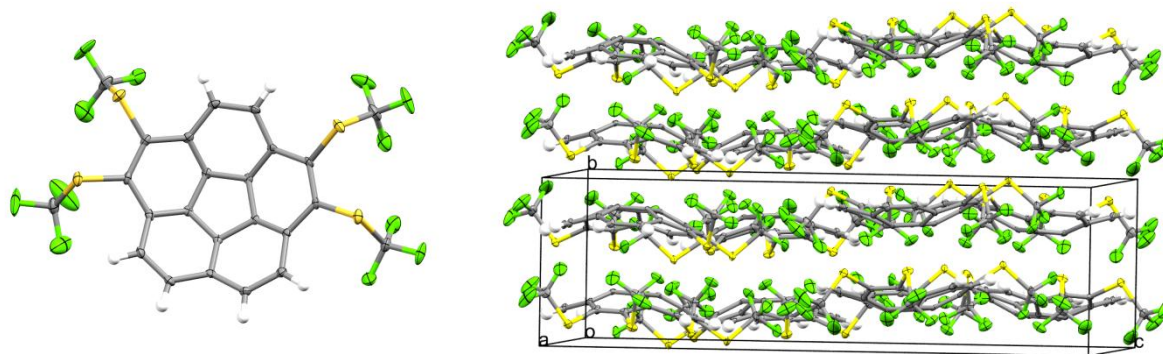


Abb.25: Molekülstruktur von 1,2,5,6-tetrakis(trifluormethylthio)corannulen **25** (links) sowie dessen Packung im Festkörper (rechts).

In jedem Fall lässt die kolumnare Stapelung der Trifluormethyl-Verbindung **25** vermuten, dass auch die Folgechemie am Schwefel kaum Auswirkungen auf die Festkörperpackung haben sollte. Es wäre für zukünftige Untersuchungen also interessant, ein entsprechend vierfach substituiertes Sulfonyl-Derivat der Art $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ röntgenkristallographisch zu vermessen.

9.3. Corannulen-Derivate mit Maleimid- und Imin-Funktionen

Die Festkörperstruktur einer pentafluorphenyl-substituierten Maleimid-Verbindung des Corannulens wurde bereits zuvor durch die Arbeitsgruppe Lentz beschrieben.^[24] Dabei konnte eine kolumnare Stapelung der Corannulen-Moleküle beobachtet werden. Es bestand die Frage, ob dieser Sachverhalt auch für ein entsprechend zweifach substituiertes Derivat gilt. Hierfür wurde Pentafluorphenyl-Derivat **29a** röntgenkristallographisch untersucht (Abb. 26). Der erhaltene Datensatz war aufgrund eingeschlossener und stark fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle zwar qualitativ nicht hochwertig, genügte aber, um die strukturellen Eigenschaften der Verbindung grob untersuchen und beschreiben zu können. Dabei lässt sich in der Molekülstruktur beobachten, dass die Pentafluorphenyl-Substituenten annähernd senkrecht zur Maleimid-Ebene stehen, der Torsionswinkel beträgt hier rund 106 beziehungsweise 112° (Abb. 26, oben). Die Schalentiefe des polyaromatischen Systems beträgt rund 0,84 Å und ist damit nur geringfügig kleiner als die des unsubstituierten Corannulens.^[9] Das Packungsmuster wird im Festkörper durch die Pentafluorphenylsubstituenten bestimmt. Diese ordnen sich in Schichten entlang der kristallographischen a-Achse an. Die Schichten sind dabei untereinander leicht

9. Festkörperstrukturen substituierter Corannulene

9.3. Corannulene-Derivate mit Maleimid- und Imin-Funktionen

verschoben. Aus der Anordnung der fluorierten Substituenten resultiert für die Corannulene-Schalen eine nichtlineare Anordnung (Abb. 26, unten links). Stattdessen beobachtet man hier ein Stapelverhalten nach dem Muster ABAB, wobei die Untereinheiten A und B jeweils in Bezug auf das nächste Molekül der gleichen Sorte A oder B eine leicht verschobene kolumnare Stapelung ausbilden. Der Abstand zwischen zwei Molekülen A (beziehungsweise B) beträgt etwa 6,6 Å, das dazwischenliegende Corannulene-Gerüst ist um etwa 26° verdreht. Somit findet sich hier eine Stapelung wieder, welche als „slipped stacking“ bezeichnet wird. Die Moleküle sind also nicht perfekt entlang einer Stapelachse angeordnet sondern aus dieser herausgedreht. Unabhängig von seinem relativ schwierigen synthetischen Zugang ist dieses Corannulene-Derivat aufgrund seiner strukturellen Eigenschaften eher uninteressant für potentielle weitere Untersuchungen. Eine röntgenkristallographische Untersuchung der strukturell möglicherweise interessan-

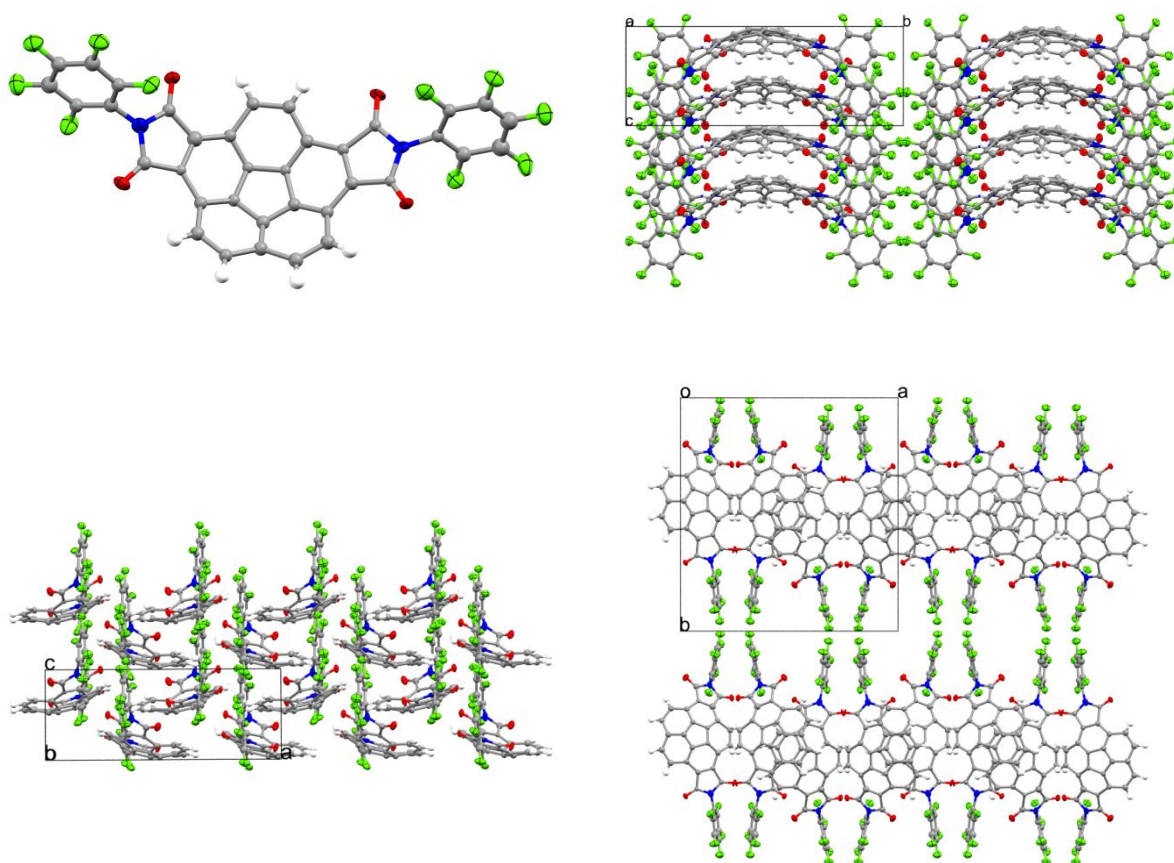


Abb.26: Molekülstruktur von Corannulene-*bis*-Pentafluorophenylimid **29a** (oben links) sowie dessen Packung im Festkörper mit Ansicht entlang der a-Achse (oben rechts), b-Achse (unten links) sowie c-Achse (unten rechts).

teren Trifluorethyl-Verbindung **29b** war nicht möglich, da diese in Form sehr langer aber extrem dünner Nadeln kristallisierte, die zudem stark miteinander verwachsen vorlagen.

Auch das vierfachsubstituierte Imin-Derivat **30** konnte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse eines Benzol-D₆ Solvats charakterisiert werden (Abb. 27). Der erhaltene Kristall lieferte zwar nur einen Datensatz von schlechter Qualität, er genügte jedoch, um die Konnektivität der Verbindung verifizieren zu können und zudem einen Einblick in deren strukturelle Eigenschaften zu erhalten. In der Molekülstruktur beobachtet man, dass alle Imin-Substituenten um etwa 45-60° aus der Schüsselebene herausgedreht sind und sich zur konvexen Seite des Polyaromaten orientieren. Dies ist aufgrund des sterischen Anspruches der Diphenylmethylen-Reste auch zu erwarten gewesen. Der CNC-Bindungswinkel beträgt für die Substituenten in 1- und 6-Position 121°, während der Winkel am Stickstoff in den Positionen 2 und 5 mit 126° leicht aufgeweitet ist. Die Bindungslängen sind für alle Imin-Substituenten annähernd gleich groß und betragen rund 1,4 Å zwischen Corannulen-Kohlenstoff- und Imin-Stickstoff-Atom, sind also gegenüber einer üblichen C-N-Einfachbindung ($d = 1,47 \text{ \AA}$) leicht verringert. Der Abstand zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoff und Stickstoff ist hingegen leicht aufgeweitet, wenn man diesen mit einer typischen C-N-Doppelbindung ($d = 1,22 \text{ \AA}$) vergleicht. Die Imin-Doppelbindung ist also im vorliegenden Molekül leicht delokalisiert. Die Schalentiefe des Corannulen-Gerüsts beträgt hier 0,92 Å, ist also wie für andere Derivate mit elektronenschiebenden Gruppen erhöht im Vergleich zum unsubstituierten Polyaromaten.^[9] In der Festkörper-Packung beobachtet man wenig überraschend keine Stapelung der Corannulen-Grundkörper (Abb. 27, unten). Hier wird die Anordnung durch die Benzophenon-Substituenten dominiert. Zudem befinden sich im Festkörper zwei Arten von C₆D₆-Solvat-Molekülen die zur besseren Veranschaulichung grün beziehungsweise rot eingefärbt wurden. Diese sind stark fehlgeordnet und liefern daher sehr große Ellipsoide am Kohlenstoff. Das grün markierte Molekül orientiert sich im Abstand von rund 3 Å senkrecht zu je 4 C-H-Bindungen der Phenyl-Gruppen. Das rote Deuterobenzol ist hingegen im Abstand von etwa 3,5 Å zur konkaven Seite der Corannulen-Reste orientiert. Dabei befindet sich das Lösungsmittel-Molekül annähernd parallel zu einem der Sechsringe des Polyaromaten. Um eine genauere Aussage über die strukturellen Eigenschaften dieser Verbindung treffen zu können, müsste von dieser ein qualitativ hochwertiger

9. Festkörperstrukturen substituierter Corannulene
9.3. Corannulene-Derivate mit Maleimid- und Imin-Funktionen

Kristall vermessen werden. Interessanter wäre ohnehin die Untersuchung eines von Verbindung **30** abgeleiteten Metall-Komplexes.

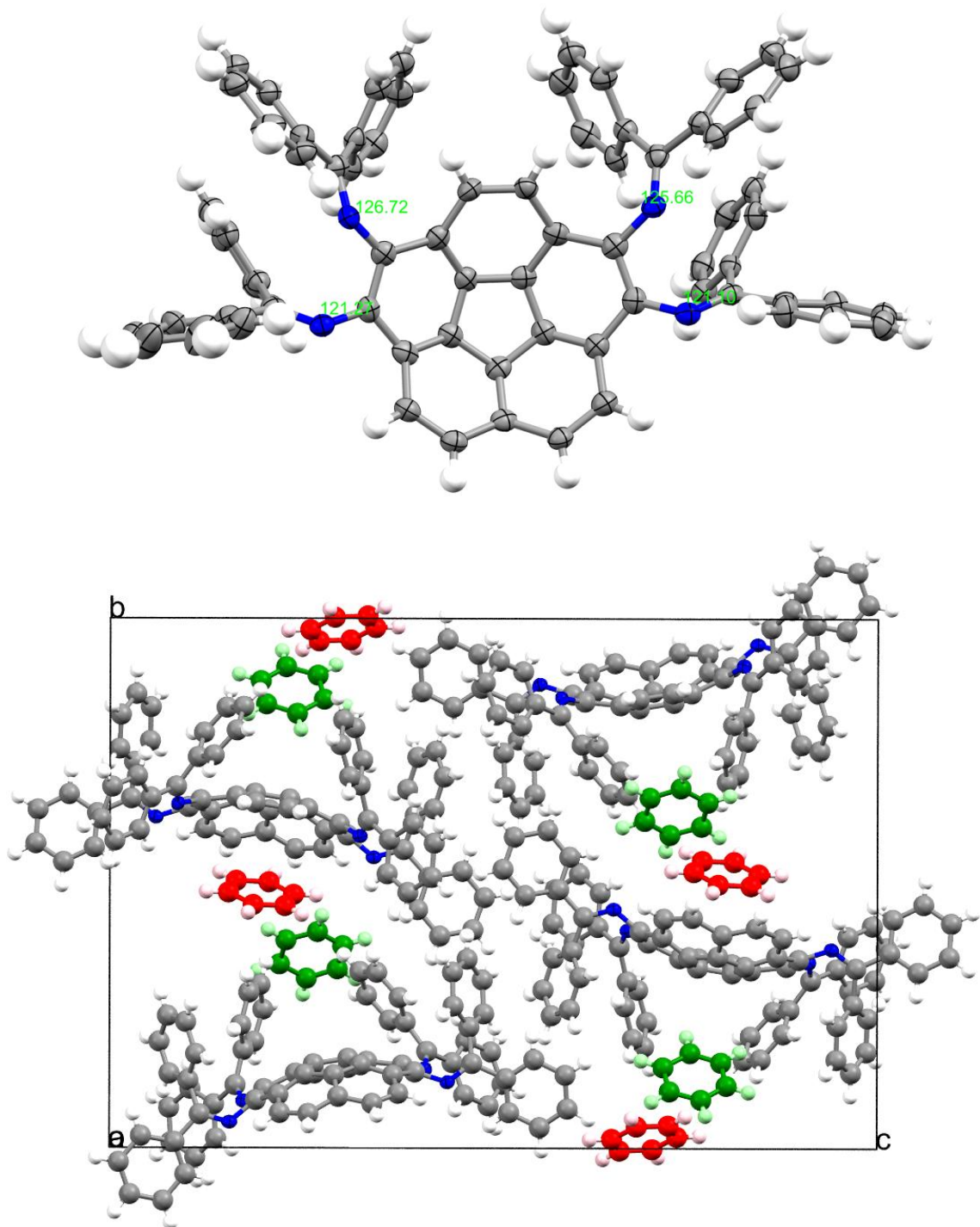


Abb.27: Molekülstruktur eines C_6D_6 -Solvats von Tetraimin **30** (oben) sowie dessen Packung im Festkörper mit Ansicht entlang der a-Achse (unten). Zur besseren Visualisierung sind die C_6D_6 -Solvat-Moleküle grün bzw. rot eingefärbt.

10. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Es war bereits bekannt, dass elektronenziehende Substituenten das Reduktionspotential von Corannulen mehr oder weniger stark in Richtung anodischer Potentiale verschieben können. Um den Effekt der jeweiligen Substituenten untersuchen und miteinander vergleichen zu können, wurden die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen elektrochemisch untersucht. Hierfür wurde die Methode der Cyclovoltammetrie verwendet, welche von einer Probenlösung mit einem Leitsalz in einem definierten Potentialbereich die Stromstärke in Abhängigkeit des angelegten Potentials misst.^[124]

10.1. Perfluoralkylierte Corannulene

Es war bereits zuvor bekannt, dass Trifluormethylsubstituenten einen relativ großen Effekt auf die Elektronenaffinität des Corannulens ausüben. Im Falle einer einzelnen CF₃-Gruppe wurde das erste Reduktionspotential um 0,25 V zu positiveren Potentialen hin verschoben.^[18] Es war weiterhin bekannt, dass mehrere Substituenten der gleichen Art zwar zu größeren Verschiebungen der Reduktionspotentiale führen, dass aber auch deren Substitutionsmuster eine wesentliche Rolle hierbei spielt. So ist generell zu erwarten, dass der elektronenziehende Effekt sich stärker auswirkt, wenn die entsprechenden Perfluoralkylreste nahe beieinanderliegen und das polyaromatische System somit möglichst stark polarisiert wird. Dies zeigt sich insbesondere, wenn man das vierfach in den Positionen 1,2,6 und 7 trifluormethylierte Derivat mit dem C₅-symmetrischen *pentakis*(Trifluormethyl)corannulen vergleicht.^[18, 20, 22] Hier unterscheiden sich die Reduktionspotentiale nur um etwa 0,1 V, obwohl die Anzahl der Substituenten verschieden ist.

Die zuvor beschriebenen generellen Trends und Erwartungen werden sehr gut durch die dargestellten Perfluoralkylcorannulene erfüllt (Tab. 3). Das ortho-disubstituierte Pentafluorethyl-Derivat **12a** zeigt eine Verschiebung seines Reduktionspotentials von annähernd 0,6 V, was in sehr guter Näherung zum entsprechenden Wert für das bekannte Trifluormethyl-Derivat liegt.^[18] Erhöht man die Anzahl der Substituenten um eine weitere C₂F₅-Gruppe, so beträgt die Verschiebung rund 0,8 V, wie die cyclovoltammetrische Untersuchung der Verbindungen **14a** und **14b** ergab. Der Unter-

10. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

10.1. Perfluoralkylierte Corannulene

Tabelle 3: Gemessene erste Reduktionspotentiale perfluoralkylierter Corannulene-Derivate bezogen auf Ferrocen (Fc/Fc^+) sowie unsubstituiertes Corannulen ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}/\text{C}_{20}\text{H}_{10}^-$).

Verbindung	12a	14b	14a	17a
$E_{1/2}$ vs. Fc/Fc^+ [V]	-1,90	-1,66	-1,63	-1,56
$E_{1/2}$ vs. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}/\text{C}_{20}\text{H}_{10}^-$ [V]	0,57	0,81	0,84	0,91
Verbindung	17b	21a	18	13
$E_{1/2}$ vs. Fc/Fc^+ [V]	-1,52	-1,50	-1,45	-1,42
$E_{1/2}$ vs. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}/\text{C}_{20}\text{H}_{10}^-$ [V]	0,95	0,97	1,02	1,05

schied zwischen den beiden Isomeren ist erwartungsgemäß gering, da sich diese hinsichtlich ihrer Polarisierung durch die Perfluoralkylreste nur gering voneinander unterscheiden. Die gemessenen Werte liegen in Übereinstimmung mit dem des bereits zuvor in der Arbeitsgruppe beschriebenen 1,2,6-*tris*(Trifluormethyl)-corannulens.^[18] Betrachtet man die dargestellten, vierfach substituierten Derivate, so kann man diese in drei Gruppen einteilen. Den geringsten Einfluss auf die Elektronenaffinität des Aromaten erreicht man, wenn man die Substituenten in den Positionen 1,3,4 und 6 platziert, sie also relativ gleichmäßig über das Corannulengerüst verteilt. Das Reduktionspotential ist hier für **17a** und **17b** um rund 0,9 V verschoben, während die Kettenlänge der Reste in 1- und 6-Position keinen großen Effekt ausübt. Den größten Einfluss beobachtet man für die in den Positionen 1,2,5 und 6 perfluoralkylierten Derivate **13** und **18**. Hier erreicht man Verschiebungen im Reduktionspotential von etwa 1,05 V, womit etwa das Potential des erstmals von der

Gruppe um Boltalina beschriebenen, fünffach trifluormethylierten Derivats erreicht wird.^[20, 22] Das Reduktionspotential des unsymmetrisch trifluormethylierten Derivats **21a** befindet sich mit knapp 1,0 V zwischen denen der zuvor genannten Isomere. Um signifikant größere Verschiebungen im Reduktionspotential zu erreichen, müssten Derivate dargestellt werden, die entweder bis zu zehn Perfluoralkylreste tragen, oder aber bei entsprechend geringerer Substitution eine lokal sehr gehäufte Anordnung am Corannulen-Gerüst aufweisen. Vielversprechender ist jedoch die Substitution mit anderen, stärker elektronenziehenden Gruppen.

10.2. Corannulene mit Nitril-/Maleimid-Funktionen

Die Darstellung von Tetracyanocorannulen **6** erfolgte nicht ausschließlich mit der Absicht, ein elektronenarmes Corannulen-Derivat zu synthetisieren. Vielmehr sollte es sich dabei um ein Ausgangsmaterial für weitere Verbindungen handeln. Überraschenderweise zeigte sich bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung eine relativ starke Verschiebung des Reduktionspotentials von über 1,4 V in Richtung des anodischen Bereiches. Die Cyano-Gruppen sind also, wie bereits durch DFT-Rechnungen vorhergesagt, deutlich stärkere Elektronenakzeptoren als entsprechende Perfluoralkyl-Substituenten.^[20] Verglichen mit den nach gleichem Substitutionsmuster perfluoralkylierten Corannulenen **13** und **18** beträgt der Unterschied in der Verschiebung des Reduktionspotentials etwa 0,4 V. Somit ist der elektronenziehende Effekt der vier Cyano-Substituenten um rund ein Drittel stärker als jener der gleichen Anzahl Trifluormethyl- beziehungsweise Pentafluorethyl-Gruppen.

Hohe Erwartungen wurden in die Maleimid-Derivate **29a** und **29b** gesetzt. Die zuvor bereits bekannten, einfach substituierten Verbindungen zeigten bereits eine Verschiebung ihrer Reduktionspotentiale von etwa 1 V gegenüber unsubstituiertem Corannulen.^[24] Es war daher zu erwarten, dass entsprechend doppelt funktionalisierte Verbindungen hinsichtlich ihres Reduktionspotentials sehr weit in Richtung des anodischen Potentialbereichs verschoben sein könnten. Die cyclovoltammetrische Untersuchung der Corannulen-Derivate **29a** und **29b** lieferte allerdings ebenfalls ein überraschendes Resultat. Man beobachtet hier die jeweils erste Reduktion bei rund +1,3 V (**29b**) beziehungsweise +1,4 V (**29a**) verglichen mit unsubstituiertem Corannulen. Somit erzielt man mit den Maleimiden keine besseren

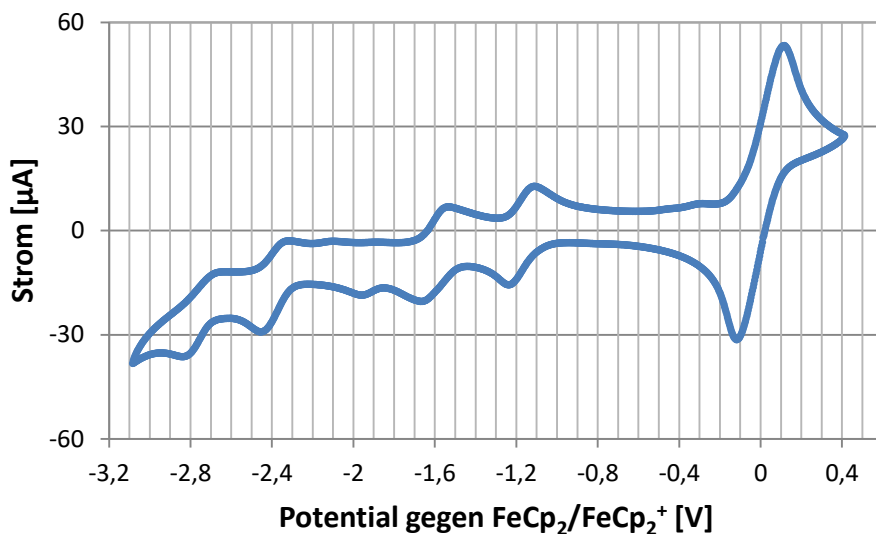


Abb.28: Cyclovoltammogramm vom Pentafluorethyl-substituierten Maleimid-Derivat **29b** bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s mit Ferrocen als internem Standard.

Ergebnisse als mit der Cyano-Verbindung **6**. Diese Beobachtung ist ein wenig überraschend, da zu erwarten war, dass auf jeder Seite der kooperative, elektronenziehende Effekt zweier Carbonyl-Gruppen und eines elektronenarmen Stickstoffatoms größere Auswirkungen auf die elektronische Situation des Aromaten hat, als zwei einzelne Cyano-Gruppen. Der Unterschied zwischen den am Stickstoff verschiedenen substituierten Derivaten von rund 0,1 V ist hingegen damit erklärbar, dass die Methylen-Gruppe in Verbindung **29b** keinen elektronenziehenden Effekt hat sondern im Gegenteil die Elektronendichte eher leicht erhöht. Möglicherweise ist auch der Pentafluorphenyl-Substituent zu schwach elektronenziehend, um mit dem Maleimid-System optimale Ergebnisse hinsichtlich des Elektronenzugs zu erreichen. Ein weiterer, für die Verbindungen **29a** und **29b** im Cyclovoltammogramm interessant zu beobachtender Effekt ist die Verschiebung aller vier Reduktionen zu höheren Potentialen (Abb. 28). Dabei sind alle Umwandlungen reversibel. Somit kann man theoretisch durch die Wahl entsprechender Reduktionsmittel selektiv zu den verschiedenen Anionen gelangen und diese charakterisieren sowie durch die Wahl entsprechender Kationen womöglich auch kristallisieren.

10.3. Corannulene mit fluorierten Chalkogen-Substituenten

Die mit fluorierten Resten substituierten Thioether-Derivate **24** und **25** wurden ebenfalls cyclovoltammetrisch untersucht. Zu erwarten waren hier eher schwach

ausgeprägte elektronenziehende Effekte, da die Schwefel-Atome jeweils über zwei freie Elektronenpaare verfügen und zudem eine vergleichsweise geringe Elektronegativität aufweisen. Überraschenderweise war die Verschiebung des ersten Reduktionspotentials mit etwa 0,7 (**24**) beziehungsweise 1,0 V (**25**) relativ groß. Dabei wird deutlich, dass die Trifluormethyl-Gruppe nicht nur aus sterischen Gründen, sondern auch in elektronischer Hinsicht der bessere Substituent am Schwefel ist. Durch die Delokalisierung des aromatischen Systems und dem vergleichsweise schwach elektronenziehenden Effekt aromatischer Fluor-Substituenten unterscheidet sich der Einfluss der einzelnen Thioether-Funktionen auf das Reduktionspotential des Polyaromaten erheblich (0,17 V (**24**, C₆F₅) vs. 0,25 V (**25**, CF₃)). Somit übt die Substitution mit vier SCF₃-Gruppen einen genauso starken Effekt auf die Elektronenaffinität des Corannulens aus, wie dies in Kapitel 10.1. für die nach gleichem Muster substituierten Perfluoralkylcorannulene **13** und **18** diskutiert wurde. Dies lässt vermuten, dass entsprechende Sulfonyl-Substituenten zu einer erheblichen Verschiebung des Reduktionspotentials führen könnten.

11. Experimenteller Teil

11.1. Allgemeines

11.1.1. Arbeitstechniken und Chemikalien

Alle Arbeitsschritte unter inerten Bedingungen wurden unter Argonatmosphäre (*Linde*, Ar 4.8) mittels Standard-Schlenktechnik in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt. Die Handhabung empfindlicher Substanzen erfolgte in einer Glovebox LAB Master SP der Firma *MBraun*. Mikrowellenreaktionen wurden in einem *Anton Paar* Monowave 300-Mikrowellenreaktor durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden hierfür unter inerten Bedingungen in der Glovebox gefüllt und danach verschlossen. Trockene Lösungsmittel wurden frisch destilliert (Tetrahydrofuran, Diethylether und 1,2-Dimethoxyethan über Kalium, Methanol über Magnesium), beziehungsweise trocken aus einem MB SPS-Lösungsmittelsystem der Firma *MBraun* entnommen (Toluol, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Acetonitril, Dichlormethan). Hochsiedende und stark hygroskopische Lösungsmittel wurden trocken von *Sigma-Aldrich* gekauft (*N,N*-Dimethylformamid (DMF), *N*-Methylpyrrolidon (NMP), *N,N'*-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU)) und in der Glovebox gelagert.

Natriummethanolat, 1-Octanthiol und Silber(I)-fluorid wurden von *Alfa-Aesar* erworben; Benzophenonimin, Pentafluorethylidiodid, Pentafluorthiophenol, Trifluormethyltrimethylsilan und Triethylaluminium von *abcr*. Benzylthiol, Diethylzink-Lösung (1M in Hexan) und Schwefelkohlenstoff stammten von *Sigma-Aldrich*; Kupfer-Pulver von *Acros Organics* und 1,10-Phenanthrolin von *Merck*. Alle weiteren Chemikalien wurden aus den Beständen der Arbeitsgruppe beziehungsweise des Instituts verwendet.

Die Startmaterialien 1,2,5,6-Tetrabromcorannulen **2**^[6], 1,2,5,6-Tetraiodcorannulen **5**^[28], Dekabromcorannulen **7**^[26d], 8,9-Diod-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen **9**^[61], 1,6-Dibrom-3,4-*bis*-(trifluormethyl)-corannulen **16**^[18] und 1,6,7,10-Tetramethyl-8-trifluormethylfluoranthen **19**^[23c] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. Gleiches gilt für die verwendeten Reagenzien NaSBn^[54], Zn(C₂F₅)₂(DMPU)₂^[65b], (phen)CuCF₃^[66a], CuSC₆F₅^[94a] und CuSCF₃^[97b]. Für die Darstellung von NaSC₈H₁₇ und Zn(C₄F₉)₂(DMPU)₂ wurde sich an den zuvor genannten Literaturvorschriften orientiert.

11.1.2. Analytik

Analytische HPLC-Messungen wurden an einem *Knauer* HPLC-System mit Papierschreiber durchgeführt. Es wurden Umkehrphasen-Säulen der Firma *Phenomenex* verwendet, deren stationäre Kieselgel-Phase mit langkettigen Alkylresten (Gemini®, 5 µm NX-C18, 100 Å, 250 x 4,6 mm) oder Pentafluorphenyl-Substituenten (Kinetex®, 5 µm PFP, 100 Å, 250 x 4,6 mm) modifiziert waren. Zur Analyse der perfluoralkylierten Corannulene wurde teilweise auch eine Säule mit fluorierten Gruppen der Firma *Fluorous Technologies* (FluoroFlash®, 5µ 100A, 250 x 4.60 mm) verwendet. Die präparativen Trennungen erfolgten an einer Anlage der Firma *Shimadzu*. Diese bestand aus zwei LC-20AP Pumpen, einer automatischen SIL-10AP Aufgabeeinheit, einem SPD-M20A Dioden-Array-Detektor, einem Fraktionssammler FRC-10A sowie einem Kommunikationsmodul CBM-20A. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte digital mit der Software LabSolutions der Firma *Shimadzu*. Zur Trennung wurden die entsprechenden präparativen Analoga der analytischen HPLC-Säulen verwendet (Gemini®, 5 µm NX-C18, 100 Å, 250 x 21,2 mm; Kinetex®, 5 µm PFP, 100 Å, 250 x 21,2 mm bzw. FluoroFlash®, 5µ 100A, 250 x 21.20 mm). NMR-Spektren wurden an einem *Bruker* Avance III 700, einem *Jeol* ECZ 400R oder einem *Jeol* ECS 400 Spektrometer gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (¹H, ¹³C), Trichlorfluormethan (¹⁹F) sowie Dimethylselenid (⁷⁷Se) als externe Standards. Die Messfrequenz der jeweiligen Kerne ist bei den analytischen Daten der dargestellten Verbindungen angegeben. Massenspektrometrische Untersuchungen erfolgten mittels Elektronenstoßionisation (EI) an einem *Waters* Autospec Premier Spektrometer durch die Massenspektrometrie-Serviceabteilung der Freien Universität Berlin. Die Untersuchung ionischer Verbindungen wurde mittels Elektronensprayionisation (ESI) an einem Ionspec QFT-7 Spektrometer von *Varian* durchgeführt. Diese war mit einem 7 T supraleitenden Magneten und einer Micromass Z-Spray ESI-Quelle von *Waters* ausgestattet. Röntgenkristallographische Untersuchungen wurden an einem *Bruker* D8 Venture Diffraktometer-System durchgeführt. Weitere Messparameter sind bei den Daten der gemessenen Strukturen im kristallographischen Anhang (10.3.) aufgeführt. Die Lösung und Auswertung der Datensätze erfolgte mit der zugehörigen Software Apex von *Bruker* sowie mit dem Programm Mercury des Cambridge Crystallographic Data Centre. Die

11. Experimenteller Teil

11.1. Allgemeines

Ellipsoide der Strukturen sind jeweils mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Infrarot-Schwingungsspektren wurden an einem *Nicolet Avatar 320 FT-IR* Spektrometer mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) aufgenommen. Schmelzpunkte wurden mit einem *Gallenkamp* Schmelzpunktmessgerät ermittelt.

11.1.3. Elektrochemische Messungen

Alle cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Potentiostats *VersaStat 3* der Firma *Princeton Applied Research* durchgeführt. Die Messzelle bestand aus einem Glasgefäß mit Young-Hahn und Schott-Deckel, durch den drei Platindrähte als Elektroden in die Zelle eingebracht wurden. Als Lösungsmittel diente Tetrahydrofuran, welches vor dem Gebrauch frisch über Kalium destilliert wurde. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat wurde in 0,1-molarer Konzentration als Leitsalz eingesetzt. Alle Proben wurden mit Ferrocen als internem Standard versehen und die Cyclovoltammogramme bei der Auswertung auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium referenziert. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der zum Potentiostaten zugehörigen Software *VersaStudio*. Die ersten Reduktionspotentiale aller gemessenen Verbindungen sind nachfolgend in Tab. 4 zusammengefasst.

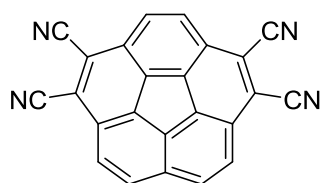
Tabelle 4: Gemessene erste Reduktionspotentiale dargestellter Corannulen-Derivate **x** bezogen auf Ferrocen (Fc/Fc^+) sowie unsubstituiertes Corannulen ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}/\text{C}_{20}\text{H}_{10}^-$).

Verbindung	6	12a	13	14a	14b	17a	17b
$E_{1/2}$ vs. Fc/Fc^+ [V]	-1,05	-1,90	-1,42	-1,63	-1,66	-1,56	-1,52
$E_{1/2}$ vs. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}/\text{C}_{20}\text{H}_{10}^-$ [V]	1,42	0,57	1,05	0,84	0,81	0,91	0,95
Verbindung	18	21a	24	25	29a	29b	
$E_{1/2}$ vs. Fc/Fc^+ [V]	-1,45	-1,50	-1,76	-1,48	-1,05	-1,18	
$E_{1/2}$ vs. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}/\text{C}_{20}\text{H}_{10}^-$ [V]	1,02	0,97	0,71	0,99	1,42	1,29	

11.2. Synthesen

11.2.1. Corannulen-1,2,5,6-tetracarbonitril **6**

In einem ausgeheizten 10 ml Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre Tetrabromcorannulen **2** (50 mg; 88 μmol) und Kupfer(I)-cyanid (80 mg; 0,88 mmol) in 2 ml trockenem DMF vorgelegt und für 18 h auf 160 °C erhitzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Der Feststoff wurde über eine Glasfilterfritte abfiltriert und das Filtrat mit Wasser (2x 15 ml) und Brine (3x 15 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockne eingeeengt. Das gelbe Rohprodukt (17 mg; 55 %) wurde entweder durch Umkristallisation aus Dichlormethan oder zur Gewinnung besonders reinen Produkts durch Filtration über Kieselgel (Dichlormethan) von letzten Verunreinigungen befreit.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.23 (s, 2H), 8.15 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm; (400 MHz, DMF-D7): δ = 8.37 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.35 (s, 2H), 8.22 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMF-D7): δ = 136.28 (s), 135.36 (s), 135.20 (s), 134.48 (s), 131.79 (s), 130.37 (s), 129.18 (s), 128.16 (s), 127.34 (s), 118.26 (s), 116.77 (s), 114.70 (s), 114.67 (s) ppm; IR (ATR): 3066 (m), 2931 (w), 2572 (w), 2229 (s), 1939 (w), 1622 (w), 1610 (m), 1517 (w), 1464 (m), 1423 (s), 1416 (m), 1407 (m), 1356 (m), 1328 (s), 1309 (s), 1258 (w), 1240 (m), 1228 (m), 1201 (w), 1162 (w), 1147 (w), 1125 (w), 1073 (w), 1014 (m), 986 (w), 886 (m), 843 (s), 830 (s), 812 (s), 800 (s), 731 (m), 682 (m), 651 (w), 602 cm^{-1} (m); HRMS (EI): m/z : 350.0589 (M^+ , berechnet: 350.0592); Smp: >310 °C.

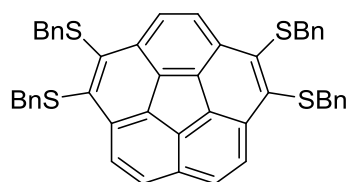
11.2.2. Corannulen-1,2,5,6-tetra-yl-tetrakis(benzylsulfan) **8a**

In einem ausgeheizten 25 ml-Schlenkrohr wurde unter Argonatmosphäre Natriumbenzylthiolat (206 mg; 1,41 mmol) vorgelegt und mit 8 ml trockenem DMF versetzt. Es wurde Tetrabromcorannulen **2** (200 mg; 0,35 mmol) hinzugegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 75 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung wurde mit *n*-Pentan (1x 75 ml, 4x 75 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet (MgSO_4) und eingeeengt. Das gelbe, ölige Rohprodukt enthielt noch Reste von Benzylthiol, welche sich durch Ausschütteln der

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

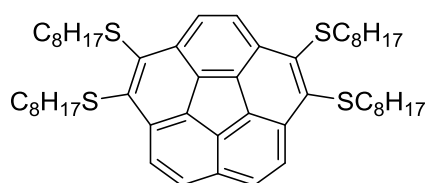
n-Pentan-Phase mit einem 2:1-Gemisch aus Ethanol und Wasser entfernen ließen. Das ölige Produkt (~ 215 mg; ~ 83%) konnte nicht mittels Chromatographie gesäubert werden und musste daher ohne weitere Aufreinigung umgesetzt werden.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.03 (s, 2H), 8.01 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.24 (m, 20H), 4.21 (s, 4H), 4.20 (s, 4H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 139.50 (s), 139.02 (s), 138.13 (s), 138.12 (s), 135.95 (s), 135.51 (s), 135.42 (s), 133.47 (s), 133.41 (s), 131.07 (s), 128.99 (s), 128.98 (s), 128.42 (s), 128.37 (s), 128.35 (s), 128.07 (s), 127.97 (s), 127.12 (s), 127.10 (s), 42.94 (s), 42.81 (s) ppm; IR (ATR): 3060 (w), 3026 (m), 2954 (s), 2921 (s), 2854 (s), 1952 (w), 1699 (m), 1600 (m), 1581 (w), 1493 (s), 1452 (s), 1416 (w), 1365 (w), 1274 (w), 1233 (m), 1201 (m), 1170 (w), 1106 (w), 1069 (w), 1028 (m), 999 (w), 913 (w), 829 (m), 815 (m), 799 (m), 764 (m), 694 cm^{-1} (s); HRMS (EI): m/z : 738.1526 (M^+ , berechnet: 738.1543).

11.2.3. Corannulene-1,2,5,6-teträyl-tetrakis(octylsulfan) **8b**

In einem ausgeheizten 100 ml-Schlenkcolben wurde unter Argonatmosphäre Natriumoctylthiolat (3,0 g; 17,8 mmol) vorgelegt und mit 80 ml trockenem DMF versetzt. Es wurde Tetrabromcorannulene **2** (2,0 g; 3,5 mmol) hinzugegeben und 16 h bei 60 °C gerührt. Nach der Zugabe von 400 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung wurde mit *n*-Pentan (1x 400 ml, 3x 200 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen (4x 200 ml), getrocknet (MgSO_4) und eingeeengt. Das gelbe, ölige Rohprodukt (~ 2,8 g; ~ 95%) konnte nicht mittels Chromatographie gesäubert werden und musste daher ohne weitere Aufreinigung umgesetzt werden.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.10 (s, 2H), 8.06 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.74 (d, J = 9 Hz, 2H), 3.27 (t, J = 7 Hz, 4H), 3.24 (t, J = 7 Hz, 4H), 1.76 (t, J = 7 Hz, 4H), 1.74 (t, J = 7 Hz, 4H), 1.27 (m, 40H), 0.87 (t, J = 7 Hz, 6H), 0.86 (t, J = 7 Hz, 6H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 139.42 (s), 139.23 (s), 135.83 (s), 135.59 (s), 135.54 (s), 133.51 (s), 133.39 (s), 130.60 (s), 128.51 (s), 128.10 (s), 127.74 (s), 38.90 (s), 38.76 (s), 31.88 (s), 31.87 (s), 30.40 (s),

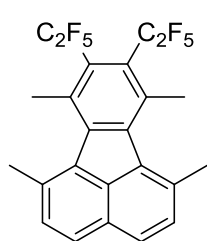
11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

30.38 (s), 29.30 (s), 29.29 (s), 29.28 (s), 29.25 (s), 29.04 (s), 29.03 (s), 22.70 (s), 22.69 (s), 14.13 (s), 14.12 (s) ppm; IR (ATR): 2951 (m), 2923 (s), 2853 (s), 1464 (m), 1453 (m), 1419 (w), 1378 (w), 1320 (w), 1299 (w), 1269 (w), 1238 (w), 1200 (w), 1167 (w), 1106 (w), 1071 (w), 1027 (w), 916 (w), 830 (m), 816 (m), 799 (m), 694 cm⁻¹ (s); HRMS (EI): *m/z*: 826.4634 (M⁺, berechnet: 826.4673).

11.2.4. 1,6,7,10-Tetramethyl-8,9-bis(pentafluorethyl)fluoranthen **10a** (mit Nebenprodukt 1,6,7,10-Tetramethyl-8-(pentafluorethyl)fluoranthen **11a**)

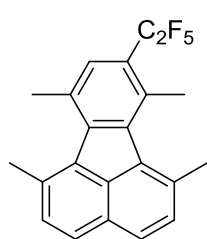
In einem 25 ml Kolben mit Young-Ventil wurden Kupfer(I)-iodid (380 mg; 2 mmol) und Zn(C₂F₅)₂dmpu₂ (560 mg; 1 mmol) in 2,5 ml trockenem DMPU unter Argonatmosphäre vorgelegt. Diiodfluoranthen **9** (127,5 mg; 0.25 mmol) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch für 65 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mehrmals mit *n*-Pentan extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan) aufgetrennt und es wurden 85 mg (69 %) des doppelt substituierten Produkts **10a** sowie 15 mg (16 %) des einfach perfluorethylierten Nebenprodukts **11a** erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 2.68-2.66 (m, 6H), 2.65 (s, 6H) ppm; ¹³C{¹H, ¹⁹F}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 144.44 (s), 134.36 (s), 134.20 (s), 133.04 (s), 132.07 (s), 131.98 (s), 131.52 (s), 128.88 (s), 127.99 (s), 127.94 (s), 126.57 (s), 120.04 (s), 115.56 (s), 25.00 (s), 22.55 (s) ppm; ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -73.92 - -74.12 (m, 6F), -91.24 (br s, 4F) ppm; IR (ATR): 2926 (w), 1611 (w), 1505 (w), 1468 (m), 1445 (m), 1412 (w), 1387 (w), 1376 (m), 1355 (w), 1281 (s), 1200 (s), 1166 (s), 1146 (s), 1125 (s), 1073 (s), 1049 (m), 1040 (m), 997 (m), 976 (w), 948 (m), 853 (w), 841 (m), 824 (m), 796 (w), 785 (w), 748 (m), 732 (m), 700 (w), 678 (w), 654 cm⁻¹ (w); MS (EI): *m/z*: 494.1 (M⁺, berechnet: 494.1); Smp: 141-142 °C.

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen



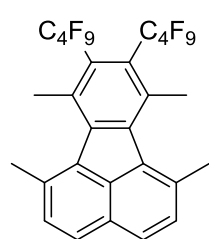
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.74 (d, J = 5 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 5 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 4 Hz, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.38 (d, J = 4 Hz, 1H), 2.87 (s, 3H), 2.79 (s, 3H), 2.75 - 2.72 (m, 6H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 142.76 (m), 142.33 (s), 134.22 (s), 133.84 (s), 133.38 (s), 133.23 (s), 133.01 (s), 131.93 (s), 131.78 (s), 130.43 (t, J = 8 Hz), 129.26 (s), 129.22 (s), 127.28 (s), 126.72 (s), 126.54 (s), 125.83 (t, J = 21 Hz), 119.71 (qt, J = 286, 39 Hz), 115.53 (tq, J = 255, 39 Hz), 24.97 (s), 24.88 (s), 24.26 (s), 20.56 (dq, J = 5, 2 Hz) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -83.67 - -83.70 (m, 3F), -107.82 - -107.88 (m, 2F) ppm; IR (ATR): 3056 (w), 2966 (m), 2930 (w), 2864 (w), 2363 (w), 1901 (w), 1725 (w), 1610 (w), 1585 (w), 1505 (w), 1471 (m), 1439 (m), 1413 (m), 1398 (w), 1380 (m), 1359 (w), 1346 (w), 1326 (m), 1299 (m), 1274 (m), 1249 (w), 1184 (s), 1175 (s), 1160 (s), 1151 (m), 1120 (s), 1062 (s), 1042 (m), 1011 (m), 953 (m), 875 (m), 850 (m), 832 (m), 794 (m), 735 (m), 688 (w), 674 (w), 647 (w), 632 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z : 376.1 (M^+ , berechnet: 376.1); Smp: 86-88 °C.

11.2.5. 1,6,7,10-Tetramethyl-8,9-bis(nonafluorbutyl)fluoranthen **10b** (mit Nebenprodukt_1,6,7,10-Tetramethyl-8-(nonafluorbutyl)fluoranthen **11b**)

In einem 25 ml Kolben mit Young-Ventil wurden Kupfer(I)-iodid (950 mg; 5 mmol) und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{dmpu}_2$ (1900 mg; 2,5 mmol) in 6 ml trockenem DMPU unter Argonatmosphäre vorgelegt. Diodfluoranthen **9** (127,5 mg; 0.25 mmol) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch für 41 Stunden bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mehrmals mit *n*-Pentan extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser und Brine gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan) aufgetrennt und es wurden 69 mg (40 %) des doppelt substituierten Produkts **10b** sowie 36 mg (30 %) des einfach perfluorbutylierten Nebenprodukts **11b** erhalten, welches anhand von Literaturdaten charakterisiert wurde^[23a].

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen



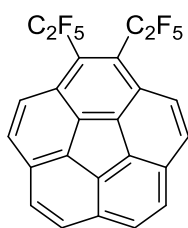
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.81 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.44 (d, J = 8 Hz, 2H), 2.82 (s, 6H), 2.74 (s, 6H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 145.39 (s), 134.90 (s), 134.13 (s), 133.08 (s), 132.61 (s), 132.58 (s), 131.92 (s), 128.05 (s), 126.52 (s), 119.25 (s), 117.81 (s), 111.88 (s), 109.25 (s), 24.79 (s), 22.83 (s) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -80.66 (t, J = 11 Hz, 6F), -86.51 - -96.01 (m, 4F), -112.05 - -115.97 (m, 4F), -124.20 - -128.91 (m, 4F) ppm; IR (ATR): 2958 (w), 2929 (w), 1721 (m), 1611 (w), 1504 (w), 1469 (w), 1445 (w), 1413 (w), 1381 (w), 1348 (m), 1225 (s), 1194 (s), 1175 (s), 1154 (m), 1128 (s), 1077 (m), 1052 (m), 1014 (m), 983 (m), 900 (m), 871 (m), 843 (w), 824 (m), 815 (m), 785 (w), 776 (m), 748 (m), 741 (m), 725 (s), 672 (m), 650 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z : 694.1 (M^+ , berechnet: 694.1); Smp: 63-65 °C.

11.2.6. 1,2-bis(Pentafluorethyl)corannulen **12a**

1,6,7,10-Tetramethyl-8,9-bis(pentafluorethyl)fluoranthen **10a** (441 mg; 0,89 mmol) wurde in 27 ml Tetrachlormethan gelöst. Brom (870 mg; 5,35 mmol) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung unter Rückfluss für 23 Stunden mit einer 350 W Sonnenlichtlampe bestrahlt. Nach dem Abkühlen wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der gelbe Rückstand in 27 ml 1,4-Dioxan gelöst. Es wurde auf 100 °C erwärmt und bei dieser Temperatur eine Lösung von Natriumhydroxid (356 mg; 8,9 mmol) in 27 ml Wasser zugegeben. Die Mischung wurde für 25 Minuten auf 110 °C erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe von 45 ml Wasser wurde mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Das Zwischenprodukt wurde mit Dichlormethan extrahiert (1x 100ml, 2x 50 ml), die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockne eingengt. Der resultierende Feststoff wurde in 7 ml 3-Picolin aufgenommen, Triethylamin (1,24 ml; 8,9 mmol), Palladium (10% auf Aktivkohle; 15 mg; 3,5 mol-%) und Ameisensäure (0,34 ml; 8,9 mmol) zugegeben und die Mischung für 21 Stunden auf 135 °C erhitzt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan) und das resultierende Produktgemisch mittels präparativer HPLC (Acetonitril, Umkehrphase) getrennt. Es wurden 9,5 mg (2 %) des blassgelben Feststoffs **12a** erhalten.

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen



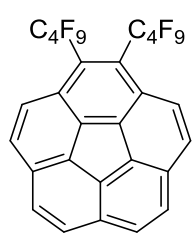
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.11 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.90 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.90 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 136.44 (s), 135.34 (s), 133.96 (s), 131.21 (s), 131.17 (s), 129.07 (s), 128.59 (s), 127.61 (m), 127.53 (m), 127.03 (s), 126.28 (s), 119.36 (m), 115.38 (m) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -78.93 - -79.17 (m, 6F), -86.89 (br s, 2F), -99.24 (br s, 2F) ppm; IR (ATR): 2951 (w), 2923 (m), 2853 (w), 1454 (w), 1432 (w), 1410 (w), 1301 (m), 1203 (s), 1186 (s), 1143 (m), 1121 (s), 1089 (s), 1048 (m), 1017 (m), 1005 (s), 956 (w), 937 (m), 870 (m), 833 (s), 819 (w), 814 (w), 789 (m), 744 (m), 727 (m), 686 (m), 666 (m), 659 (m), 649 (w), 641 (w), 608 cm^{-1} (w); MS (EI): m/z : 486.0 (M^+ , berechnet: 486.0); Smp : 149-152 $^\circ\text{C}$.

11.2.7. 1,2-bis(Nonafluorbutyl)corannulene **12b**

1,6,7,10-Tetramethyl-8,9-bis(nonafluorbutyl)fluoranthren **10b** (116 mg; 167 μmol) wurde in 5 ml Tetrachlormethan gelöst. Brom (165 mg; 1 mmol) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung unter Rückfluss für 18 Stunden mit einer 350 W Sonnenlichtlampe bestrahlt. Nach dem Abkühlen wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der gelbe Rückstand in 5 ml 1,4-Dioxan gelöst. Es wurde auf 100 $^\circ\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur eine Lösung von Natriumhydroxid (67 mg; 1,67 mmol) in 5 ml Wasser zugegeben. Die Mischung wurde für 25 Minuten auf 110 $^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe von 8 ml Wasser wurde mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Das Zwischenprodukt wurde mit Dichlormethan extrahiert (3x 20 ml), die organische Phase mit Brine gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockne eingengt. Der resultierende Feststoff wurde in 1,3 ml 3-Picolin aufgenommen, Triethylamin (0,24 ml; 1,67 mmol), Palladium (10% auf Aktivkohle; 2,8 mg; 3,5 mol-%) und Ameisensäure (0,07 ml; 1,67 mmol) zugegeben und die Mischung für 21 Stunden auf 135 $^\circ\text{C}$ erhitzt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan) und das resultierende Produktgemisch mittels präparativer HPLC (Acetonitril, Umkehrphase) getrennt. Es wurden 6 mg (5 %) des blassgelben Feststoffs **10b** erhalten.

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen



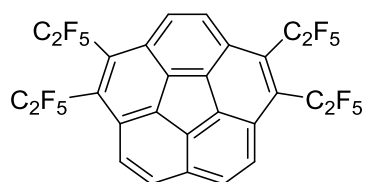
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.14 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.85 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 136.56 (s), 135.49 (s), 133.97 (s), 131.32 (s), 130.16 (s), 129.62 (s), 129.23 (s), 128.74 (s), 128.05 (s), 127.12 (s), 126.41 (s), 121.79 (s), 118.48 (s), 117.68 (s), 110.99 (s) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -80.70 (t, J = 10 Hz, 6F), -83.08 (d, J = 260 Hz, 2F), -98.42 (d, J = 278 Hz, 2F), -113.68 - -117.79 (m, 4F), -124.05 - -128.25 (m, 4F) ppm; IR (ATR): 2955 (w), 2924 (m), 2851 (m), 1718 (w), 1647 (w), 1458 (w), 1432 (w), 1303 (w), 1223 (s), 1196 (s), 1178 (m), 1124 (s), 1092 (m), 1052 (w), 1019 (m), 958 (w), 909 (m), 893 (m), 853 (w), 838 (s), 831 (s), 820 (m), 808 (m), 794 (m), 772 (w), 741 (m), 730 (m), 723 (m), 719 (m), 684 (w), 672 (m), 655 (m), 629 cm^{-1} (m); MS (EI): m/z : 686.0 (M^+ , berechnet: 686.0); Smp: 154-158 °C.

11.2.8. 1,2,5,6-tetrakis(Pentafluorethyl)corannulen **13** (mit Nebenprodukten 1,2,6-tris(Pentafluorethyl)corannulen **14a** und 1,2,5-tris(Pentafluorethyl)corannulen **14b**)

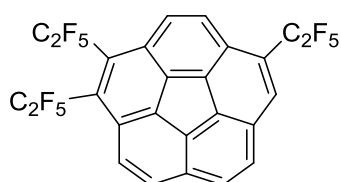
Ein 10 ml-Mikrowellenreaktionsgefäß wurde in der Glovebox mit Kupfer(I)-iodid (168 mg; 0,88 mmol), $\text{Zn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{dmpu}_2$ (493 mg; 0,88 mmol) und 2 ml DMPU gefüllt. 1,2,5,6-Tetrabromcorannulen **2** (50 mg; 88 μmol) wurde zugegeben und das Gefäß verschlossen. Das Gemisch wurde im Mikrowellenreaktor für 8 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 ml *n*-Pentan zugegeben und die Mischung mit verdünnter Salzsäure (3x 25 ml) und Brine (2x 25 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan) und die Ausbeute der drei Hauptverbindungen mittels Integration der ^{19}F -Resonanzen gegenüber Fluorbenzol als internen Standard bestimmt. Das Produktgemisch wurde zur vollständigen Charakterisierung mittels präparativer HPLC (Acetonitril, Umkehrphase mit fluorierten Gruppen) getrennt. Es wurden 17 mg (26%) der vierfach substituierten Verbindung **13**, 3 mg (5%) des dreifach substituierten Isomers **14a** und 2 mg (4%) des Isomers **14b** erhalten. Alle Produkte liegen in Form blassgelber Feststoffe vor.

11. Experimenteller Teil

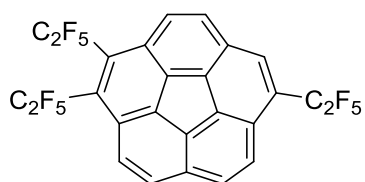
11.2. Synthesen



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.24 (s, 2H), 8.01 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 136.09 (s), 134.19 (s), 132.40 (s), 131.78 (s), 131.67 (m), 129.90 (s), 129.77 (m), 129.39 (s), 128.71 (s), 127.38 (s), 126.99 (s), 119.19 (qt, J = 289, 36 Hz), 115.05 (tq, J = 262, 36 Hz) ppm; ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -79.06 (t, J = 13 Hz, 6F), -79.35 (t, J = 13 Hz, 6F), -87.76 (br s, 4F), -100.45 (br s, 4F) ppm; IR (ATR): 2951 (w), 2924 (m), 2854 (w), 1465 (w), 1437 (w), 1396 (w), 1312 (m), 1210 (s), 1190 (s), 1153 (m), 1129 (s), 1095 (s), 1029 (s), 1013 (s), 943 (m), 900 (m), 883 (m), 832 (m), 819 (w), 804 (w), 797 (w), 789 (w), 779 (w), 747 (m), 736 (m), 731 (m), 725 (m), 721 (m), 699 (w), 690 (w), 661 (w), 648 (w), 627 cm⁻¹ (w); HRMS (EI): m/z : 722.0124 (M⁺, berechnet: 722.0150); Smp: 153-156 °C.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.28 (s, 1H), 8.16 (br m, 2H), 8.10 (br d, J = 9 Hz, 1H), 7.97 (d, J = 9 Hz, 1H), 7.94 (d, J = 9 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 9 Hz, 1H) ppm; ¹³C{¹H, ¹⁹F}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 137.58 (s), 135.74 (s), 134.95 (s), 133.89 (s), 133.31 (s), 132.36 (s), 130.40 (s), 130.37 (s), 129.68 (s), 129.00 (s), 128.90 (s), 128.83 (s), 128.74 (s), 128.69 (s), 128.03 (s), 127.57 (s), 127.33 (s), 126.64 (s), 126.48 (s), 126.43 (s), 119.25 (s), 114.52 (s), 114.49 (s) ppm; ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -79.07 (t, J = 13 Hz, 3F), -79.16 (t, J = 13 Hz, 3F), -83.89 (s, 3F), -87.20 (br s, 2F), -99.48 (br s, 2F), -108.51 (s, 2F) ppm; IR (ATR): 2925 (w), 2849 (w), 1630 (w), 1448 (w), 1435 (w), 1332 (m), 1318 (m), 1201 (s), 1185 (s), 1159 (s), 1126 (s), 1096 (s), 1085 (s), 1065 (m), 1029 (s), 1015 (s), 1008 (s), 942 (m), 903 (m), 888 (s), 876 (m), 828 (m), 817 (m), 811 (m), 801 (m), 794 (m), 743 (m), 730 (s), 705 (m), 695 (m), 685 (m), 675 (m), 667 (m), 640 (w), 614 cm⁻¹ (w); HRMS (EI): m/z : 604.0283 (M⁺, berechnet: 604.0308); Smp: 160-162 °C.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.22 (s, 1H), 8.16 (br m, 2H), 8.10 (dq, J = 9,1 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 9 Hz, 1H), 7.94 (d, J = 9 Hz, 1H), 7.92 (d, J = 9 Hz, 1H) ppm; ¹³C{¹H, ¹⁹F}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 136.13 (s), 135.71 (s), 135.24 (s), 134.77 (s), 133.40 (s), 131.10 (s), 130.75 (s), 129.81 (s), 128.88 (s), 128.67 (s), 128.48 (s), 128.43 (s), 128.27 (s), 128.10 (s), 128.08 (s), 127.52 (s), 127.06 (s), 126.65 (s), 119.27 (s), 119.24 (s), 114.50 (s) ppm; ¹⁹F-NMR

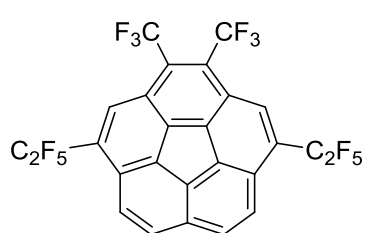
11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

(376 MHz, CDCl_3): $\delta = -79.07$ (m, 6F), -83.83 (s, 3F), -87.08 (br s, 2F), -99.47 (br s, 2F), -108.55 (s, 2F) ppm; IR (ATR): 3117 (w), 2918 (w), 1913 (w), 1633 (w), 1483 (w), 1437 (w), 1413 (w), 1309 (m), 1260 (m), 1188 (s), 1146 (m), 1126 (s), 1096 (s), 1065 (m), 1034 (s), 1019 (s), 1002 (m), 942 (m), 899 (m), 887 (m), 876 (m), 832 (m), 818 (w), 800 (m), 774 (w), 746 (m), 741 (m), 730 (m), 706 (m), 689 (m), 677 (m), 663 (m), 646 (m), 619 cm^{-1} (w); HRMS (EI): m/z : 604.0325 (M^+ , berechnet: 604.0308); Smp: 112-115 °C.

11.2.10. 1,6-bis(Pentafluorethyl)-3,4-bis(trifluormethyl)corannulen **17a**

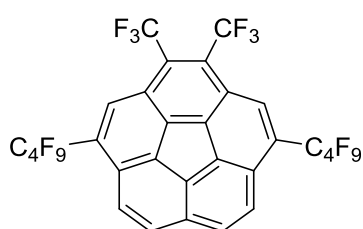
Ein 10 ml-Mikrowellenreaktionsgefäß wurde in der Glovebox mit Kupfer(I)-iodid (175 mg; 0,92 mmol), $\text{Zn}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{dmpu}_2$ (276 mg; 0,46 mmol) und 2 ml DMPU gefüllt. 1,6-Dibrom-3,4-bis(trifluormethyl)corannulen **16** (50 mg; 92 μmol) wurde zugegeben und das Gefäß verschlossen. Das Gemisch wurde im Mikrowellenreaktor für 6 Stunden bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 ml *n*-Pentan zugegeben und die Mischung mit verdünnter Salzsäure (3x 25 ml) und Brine (2x 25 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan) und das resultierende Produktgemisch mittels präparativer HPLC (Acetonitril, Umkehrphase) getrennt. Es wurden 4 mg (7%) des blassgelben, festen Produkts **17a** erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.55$ (s, 2H), 8.09 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J = 9$ Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.31$ (s), 135.34 (s), 134.66 (s), 131.08 (s), 130.14 (s), 129.57 (s), 128.73 (s), 127.86 (s), 127.24 (s), 124.71 (s), 123.50 (s), 123.31 (s), 119.20 (s), 114.32 (s) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -50.40$ (s, 6F), -83.77 (t, $J = 2$ Hz, 6F), $-108.84 - -108.86$ (m, 4F) ppm; IR (ATR): 2951 (w), 2921 (m), 2851 (w), 1451 (w), 1395 (w), 1358 (w), 1326 (m), 1271 (m), 1203 (s), 1144 (s), 1126 (m), 1093 (m), 1087 (m), 1074 (m), 1059 (s), 1009 (m), 965 (s), 909 (w), 893 (m), 883 (m), 852 (w), 830 (m), 809 (w), 771 (w), 761 (w), 753 (m), 744 (m), 737 (m), 701 (w), 683 (w), 667 (m), 662 (m), 630 (w), 617 cm^{-1} (w); HRMS (EI): m/z : 622.0185 (M^+ , berechnet: 622.0214); Smp: 146-148 °C.

11.2.11. 1,6-bis(Nonafluorbutyl)-3,4-bis(trifluormethyl)corannulen **17b**

In einem ausgeheizten 10 ml-Schlenkrohr wurden 1,6-Dibrom-3,4-bis(trifluormethyl)corannulen **16** (96 mg; 176 μmol), Kupfer(I)-iodid (168 mg; 0,88 mmol) und $\text{Zn}(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{dmpu}_2$ (670 mg; 0,88 mmol) vorgelegt und mit 2 ml DMPU versetzt. Das Gemisch wurde im vorgeheizten Ölbad für 4 Stunden bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 ml *n*-Pentan zugegeben und die Mischung mit verdünnter Salzsäure (3x 25 ml) und Brine (2x 25 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan) und das Produkt **17b** als gelber Feststoff (29 mg, 20%) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.50 (s, 2H), 8.04 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.97 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 136.06 (s), 134.99 (s), 134.34 (s), 130.79 (s), 129.95 (s), 129.58 (s), 129.02 (s), 127.93 (s), 127.23 (s), 124.43 (s), 117.44 (s), 116.81 (s), 110.51 (s), 109.09 (s) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -50.48 (s, 6F), -80.92 (tt, J = 10,2 Hz, 6F), -105.08 (t, J = 14 Hz, 4F), -121.35 (q, J = 9 Hz, 4F), -125.43 (tm, J = 14 Hz, 4F) ppm; IR (ATR): 2926 (w), 2845 (w), 1643 (w), 1452 (w), 1392 (w), 1352 (m), 1323 (w), 1260 (m), 1228 (s), 1210 (s), 1159 (s), 1129 (s), 1075 (m), 1067 (m), 1025 (w), 993 (w), 969 (w), 922 (w), 894 (m), 887 (m), 871 (m), 834 (m), 814 (m), 799 (m), 769 (w), 755 (m), 739 (m), 729 (m), 691 (w), 675 (w), 635 (m), 613 cm^{-1} (w); HRMS (EI): m/z : 822.0088 (M^+ , berechnet: 822.0086); Smp : 107-109 °C.

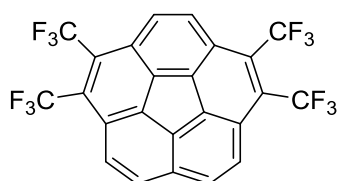
11.2.12. 1,2,5,6-tetrakis(Trifluormethyl)corannulen **18**

Ein 10 ml Mikrowellenreaktionsgefäß wurde in der Glovebox mit 1,2,5,6-Tetrabromcorannulen **2** (50 mg; 88 μmol), (phen)CuCF₃ (165 mg; 0,53 mmol) und 2 ml DMPU gefüllt. Das Gemisch wurde im Mikrowellenreaktor für 6 Stunden bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 3x 10 ml *n*-Pentan extrahiert und das Extrakt mit verdünnter Salzsäure (1x 10 ml) und Brine (1x 10 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan) und das resultierende Produktgemisch mittels präparativer HPLC (*n*-Hexan,

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

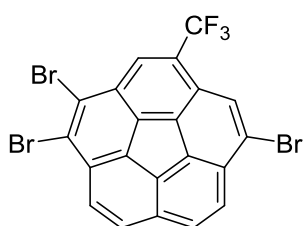
Normalphase) getrennt. Es wurden 14 mg (32%) eines blassgelben Feststoffes erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.23 (br s, 2H), 8.21 (dq, J = 9,2 Hz, 2H), 7.91 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 136.20 (s), 134.21 (s), 132.60 (s), 132.02 (s), 128.94 (s), 128.77 (s), 128.69 (s), 126.44 (s), 126.02 (s) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -50.59 (m, 12F) ppm, Simulation mit gNMR ergibt folgende chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten: δ = -50.54 (qd, J = 17,1 Hz, 6F), -50.65 (qd, J = 17,2 Hz, 6F) ppm; IR (ATR): 1437 (w), 1364 (w), 1266 (s), 1224 (m), 1103 (s), 1079 (m), 971 (w), 921 (m), 829 (m), 804 (m), 727 (m), 711 (m), 695 (w), 666 (w), 621 (w), 585 (w), 535 cm^{-1} (m); HRMS (EI): m/z : 522.0270 (M^+ , berechnet: 522.0278); Smp : 220 °C.

11.2.13. 1,2,6-Tribrom-4-(trifluormethyl)corannulen 20

1,6,7,10-Tetramethyl-8-(trifluormethyl)fluoranthene **19** (1,95 g; 6,0 mmol) und N-bromsuccinimid (12,82 g; 72,0 mmol) wurden in 30 ml Chlorbenzol gelöst. AIBN (40 mg; 0,2 mmol) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Bestrahlung mit einer 350 W Sonnenlichtlampe für 24 h bei 90 °C gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 370 ml Dichlormethan versetzt und mit Wasser gewaschen (3x 220 ml). Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und im Hochvakuum zur Trockne eingengt. Der gelbe Rückstand wurde in 175 ml 1,4-Dioxan aufgenommen und auf 100 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde eine Lösung aus Natriumhydroxid (2,40 g; 60,0 mmol) in 175 ml Wasser zugegeben und das Gemisch für 25 Minuten bei 115 °C refluxiert. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 300 ml Wasser verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 2,63 g (79%) eines hellbraunen Produkts erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt werden konnte.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.26 (q, J = 1 Hz, 1H), 8.18 (q, J = 1 Hz, 1H), 7.94 (dd, J = 9,1 Hz, 2H), 7.88 (dd, J = 9,1 Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 134.07 (s), 133.94 (s), 133.71 (s), 133.21 (s), 132.68 (s), 132.20 (s),

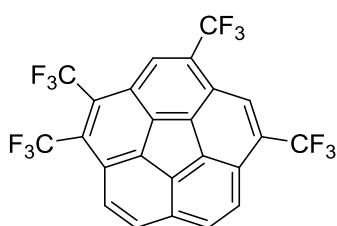
11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

131.67 (s), 130.22 (s), 129.66 (s), 128.89 (s), 128.17 (s), 127.11 (s), 126.60 (s), 126.55 (s), 125.93 (s), 124.77 (s), 124.20 (s), 123.08 (s), 122.97 (s), 122.89 (s), 122.82 (s) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -57.84$ (t, $J = 1$ Hz, 3F) ppm; IR (ATR): 3053 (w), 1699 (w), 1615 (w), 1472 (w), 1408 (w), 1395 (m), 1344 (m), 1309 (m), 1277 (s), 1263 (s), 1219 (m), 1200 (m), 1154 (s), 1111 (s), 1078 (m), 1062 (m), 983 (s), 906 (m), 892 (m), 846 (w), 823 (s), 799 (m), 791 (m), 746 (w), 710 (w), 674 cm^{-1} (w); HRMS (EI): m/z : 551.7989 (M^+ , berechnet: 551.7972); Smp : $>250\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

11.2.14. 1,2,4,6-tetrakis(Trifluormethyl)corannulen **21a**

Unter Argonatmosphäre wurde ein 10 ml Mikrowellengefäß mit (phen)CuCF₃ (124 mg; 0,4 mmol) und 2 ml DMPU befüllt. 1,2,6-Tribrom-4-(trifluormethyl)corannulen **20** (49 mg; 88 μmol) wurde zugegeben und das Gefäß verschlossen. Es wurde für 6 h im Mikrowellenreaktor bei 110 $^\circ\text{C}$ gerührt und das Gemisch nach dem Abkühlen mit *n*-Pentan (50 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit verdünnter Salzsäure (3x 25 ml) und Brine (2x 25 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan) und das resultierende Produktgemisch mittels präparativer HPLC (Acetonitril, Umkehrphase mit fluorierten Gruppen) getrennt. Es wurden 13 mg (28%) eines blaugelben Feststoffes erhalten.

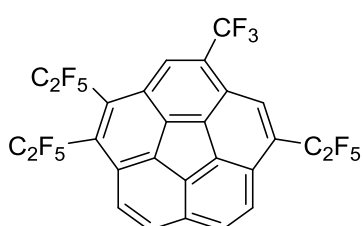


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.61$ (sept, $J = 1$ Hz, 1H), 8.39 (sept, $J = 1$ Hz, 1H), 8.23 (dq, $J = 9,2$ Hz, 1H), 8.13 (dq, $J = 9,2$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 9$ Hz, 1H), ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.32$ (s), 136.31 (s), 136.12 (s), 135.78 (s), 135.53 (s), 134.20 (s), 131.82 (s), 130.74 (s), 130.09 (s), 129.78 (s), 129.13 (s), 127.97 (s), 127.38 (s), 126.98 (s), 126.89 (s), 126.76 (s), 124.83 (s), 124.63 (s), 124.39 (s), 123.80 (s) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -50.47$ (m, 6F), -58.13 (t, $J = 1$ Hz, 3F), -58.36 (t, $J = 1$ Hz, 3F) ppm; IR (ATR): 2927 (w), 2159 (w), 2138 (w), 1482 (w), 1428 (w), 1370 (w), 1325 (m), 1302 (w), 1266 (s), 1245 (m), 1205 (m), 1161 (s), 1128 (s), 1107 (s), 1082 (m), 999 (m), 933 (m), 903 (m), 879 (w), 834 (m), 825 (w), 766 (w), 740 (m), 729 (m), 723 (w), 714 (m), 694 (m), 666 (w), 648 (m), 634 (w), 616 (w),

609 cm⁻¹ (w); HRMS (EI): *m/z*: 522.0289 (M⁺, berechnet: 522.0278); Smp: 213-215 °C.

11.2.15. 1,2,6-tris(Pentafluorethyl)-4-(trifluormethyl)corannulen 21b

Unter Argonatmosphäre wurde ein 10 ml Mikrowellengefäß mit Kupfer(I)-iodid (168 mg; 0,88 mmol), Zn(C₂F₅)₂dmpu₂ (493 mg; 0,88 mmol) und 2 ml DMPU befüllt. 1,2,6-Tribrom-4-(trifluormethyl)corannulen **20** (49 mg; 88 µmol) wurde zugegeben und das Gefäß verschlossen. Es wurde für 6 h im Mikrowellenreaktor bei 100 °C gerührt und das Gemisch nach dem Abkühlen mit *n*-Pentan (50 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit verdünnter Salzsäure (3x 25 ml) und Brine (2x 25 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (*n*-Pentan) und das resultierende Produktgemisch mittels präparativer HPLC (Acetonitril, Umkehrphase mit fluorierten Gruppen) getrennt. Es wurde 1 mg (1%) eines blaugelben Feststoffes erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.55 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.18 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 8.15 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 8.01 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 7.99 (d, *J* = 9 Hz, 1H) ppm; ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -58.36 (s, 3F), -78.95 (m, 3F), -79.40 (m, 3F), -83.79 (s, 3F), -87.59 (br s, 2F), -100.09 (br s, 2F), -108.82 (s, 2F) ppm; HRMS (EI): *m/z*: 672.0205 (M⁺, berechnet: 672.0182).

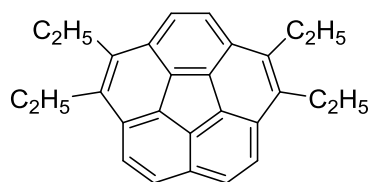
11.2.9. 1,2,5,6-Tetraethylcorannulen 22b

In einem ausgeheizten 100 ml Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre Tetrabromcorannulen **2** (200 mg; 0,35 mmol) und *bis*-((1,3-Diphenylphosphino)propan)nickel(II)-chlorid (30 mg; 56 µmol; 16 mol-%) in 50 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan (DME) vorgelegt. Anschließend wurden 4 ml einer Lösung von Triethylaluminium (~1,5 M in DME; 6 mmol) zugegeben und das Gemisch in einem vorgeheizten Ölbad für 17 h bei 100 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Methanol (15 ml) und verdünnter Salzsäure (15 ml) versetzt. Es wurde mit *n*-Pentan (1x 75 ml, 2x 50 ml) extrahiert, die organischen Phasen mit verdünnter Salzsäure (2x 25 ml) und Wasser (1x 50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingeeengt. Das

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

Rohprodukt wurde mit *n*-Pentan über Kieselgel filtriert und anschließend mittels präparativer HPLC (Acetonitril) aufgetrennt. Das Produkt wurde in Form eines blaugelben Öls (7 mg; 5 %) erhalten, das nach einiger Zeit erstarrte.



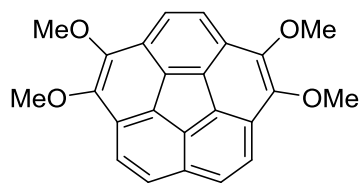
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.89 (s, 2H), 7.86 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.76 (d, J = 9 Hz, 2H), 3.20 (q, J = 7.6 Hz, 4H), 3.19 (q, J = 8 Hz, 4H), 1.42 (t, J = 7.6 Hz, 6H), 1.41 (t, J = 8 Hz, 6H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 138.21 (s), 137.97 (s), 134.57 (s), 134.18 (s), 133.82 (s), 130.74 (s), 129.87 (s), 129.14 (s), 126.75 (s), 124.96 (s), 124.72 (s), 22.00 (s), 21.97 (s), 17.05 (s), 16.99 (s) ppm; IR (ATR): 3042 (w), 2962 (s), 2927 (s), 2869 (s), 1695 (m), 1634 (w), 1450 (s), 1411 (m), 1375 (m), 1302 (m), 1251 (w), 1215 (w), 1160 (m), 1142 (m), 1052 (s), 948 (w), 921 (m), 863 (w), 822 (m), 811 (s), 797 (s), 723 (m), 690 cm^{-1} (m); HRMS (EI): m/z : 362.2029 (M^+ , berechnet: 362.2035); Smp: 75-77 °C.

11.2.16. 1,2,5,6-Tetramethoxycorannulen 23

In einem 10 ml-Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre Natriummethanolat (568 mg; 10,56 mmol) und Kupfer(I)-bromid (48 mg; 0,34 mmol) vorgelegt. Es wurden 2 ml trockenes Methanol, 4 ml trockenes Toluol sowie 0,2 ml Ethylacetat hinzugegeben. Die Mischung wurde für 5 Minuten bei 110 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und Tetrabromcorannulen **2** (200 mg; 0,35 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei 110 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 12 ml Wasser versetzt. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch eine Flashchromatographie (Kieselgel, Pentan/Ethylacetat: 10/1) grob gesäubert und konnte in der Regel ohne weitere Aufreinigung für nachfolgende Umsetzungen verwendet werden. Annähernd reines Produkt konnte durch Säulenchromatographie über eine längere Kieselgelsäule erhalten werden. Es wurden 71 mg (~ 55%) eines gelben Öls erhalten, das nach einiger Zeit erstarrte.

11. Experimenteller Teil

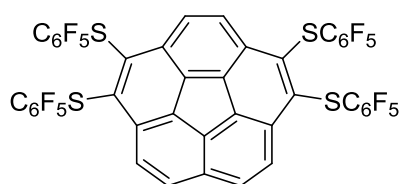
11.2. Synthesen



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.91 (s, 2H), 7.89 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.77 (d, J = 9 Hz, 2H), 4.20 (s, 6H), 4.19 (s, 6H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 148.55 (s), 148.28 (s), 135.10 (s), 132.84 (s), 132.06 (s), 129.47 (s), 128.36 (s), 127.52 (s), 127.07 (s), 123.69 (s), 123.32 (s), 62.67 (s), 62.65 (s) ppm; IR (ATR): 3052 (w), 2988 (w), 2936 (s), 2851 (m), 1729 (w), 1616 (m), 1452 (m), 1420 (w), 1394 (s), 1354 (s), 1337 (s), 1324 (s), 1242 (s), 1213 (w), 1200 (m), 1156 (m), 1135 (w), 1121 (m), 1073 (s), 1046 (s), 980 (m), 961 (s), 895 (w), 871 (w), 852 (w), 830 (m), 808 (s), 799 (s), 737 (m), 690 (m), 661 (m), 632 (m), 608 cm^{-1} (w); HRMS (EI): m/z : 370.1218 (M^+ , berechnet: 370.1205); Smp: 113-116 °C.

11.2.17. Corannulen-1,2,5,6-tetra-*tert*-butyl-tetrakis((pentafluorphenyl)sulfan) **24**

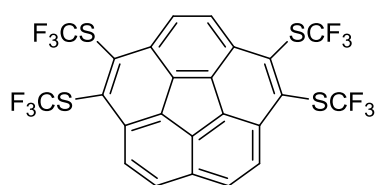
In einem 50 ml Normag-Kolben wurde 1,2,5,6-Tetrabromcorannulene **2** (500 mg; 0,88 mmol) in 20 ml trockenem DMF vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Es wurde Kupfer(I)-pentafluorthiophenolat (1,39 g; 5,30 mmol) zugegeben und für 2 Stunden auf 160 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf eine Mischung aus Eis und konz. Salzsäure gegeben und mit Diethylether extrahiert (2 x 50 ml, 2 x 40 ml). Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Brine gewaschen (2 x 50 ml), über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule aufgereinigt (*n*-Pentan/Toluol: 3/1). Es wurden 877 mg (96%) eines gelben Feststoffs erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 (s, 2H), 7.80 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 146.58 (s), 146.52 (s), 141.65 (s), 141.58 (s), 136.57 (s), 135.87 (s), 135.84 (s), 135.24 (s), 134.05 (s), 132.54 (s), 132.41 (s), 131.77 (s), 128.96 (s), 127.85 (s), 127.25 (s), 110.62 (s), 110.57 (s) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -132.79 (m, 8F, *o*-ArF), -151.47 (tt, J = 21,2 Hz, 2F, *p*-ArF), -151.53 (tt, J = 21,2 Hz, 2F, *p*-ArF), -159.72 (m, 8F, *m*-ArF) ppm; IR (ATR): 2361 (w), 1638 (m), 1510 (s), 1483 (s), 1404 (m), 1290 (m), 1147 (w), 1090 (s), 978 (s), 856 (s), 831 (m), 815 (m), 799 (m), 722 (w), 692 cm^{-1} (w); HRMS (EI): m/z : 1041.9220 (M^+ , berechnet: 1041.9033); Smp: 223-227 °C.

11.2.18. Corannulen-1,2,5,6-tetrayl-tetrakis((trifluormethyl)sulfan) **25**

In einem ausgeheizten 10 ml Schlenkrohr wurde unter Argonatmosphäre Tetraiodcorannulen **5** (66 mg; 88 μ mol) in 2 ml *N*-Methylpyrrolidon (NMP) vorgelegt. Kupfer(I)-trifluormethylthiolat (145 mg; 0,88 mmol) wurde zugegeben und die Mischung für 18 h bei 80 °C gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionsmischung in 25 ml Diethylether aufgenommen und über eine Glasfilterfritte filtriert. Das Filtrat wurde mit Brine gewaschen (3x 20 ml) und die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule (*n*-Pentan) grob aufgereinigt. Die Abtrennung letzter Verunreinigungen erfolgte mittels präparativer HPLC (Acetonitril). Es wurden 29 mg (51 %) eines gelben Feststoffs erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.33 (s, 2H), 8.29 (dq, J = 9, 1 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm; **¹³C{¹H, ¹⁹F}-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 136.92 (s), 135.83 (s), 134.53 (s), 134.51 (s), 134.41 (s), 133.97 (s), 133.01 (s), 132.77 (s), 130.61 (s), 130.10 (s), 129.42 (s), 129.19 (s) ppm; **¹⁹F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -40.25 (qd, J = 2, 1 Hz, 6F), -40.44 (q, J = 2 Hz, 6F) ppm; **IR** (ATR): 2954 (w), 2922 (m), 2853 (m), 2232 (w), 1735 (w), 1601 (w), 1452 (w), 1418 (w), 1297 (w), 1169 (m), 1153 (m), 1095 (s), 1071 (s), 968 (m), 929 (m), 916 (m), 834 (s), 813 (s), 802 (s), 756 (s), 701 (m), 694 (s), 665 (w), 642 (w), 605 cm⁻¹ (w); **HRMS** (EI): m/z : 649.9166 (M⁺, berechnet: 649.9161); **Smp**: 149-152 °C.

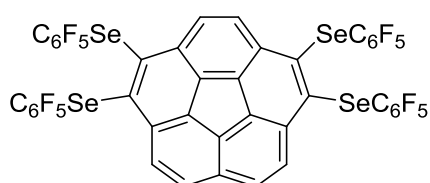
11.2.19. Corannulen-1,2,5,6-tetrayl-tetrakis((pentafluorphenyl)selan) **26**

In einem ausgeheizten 25 ml Kolben mit Young-Ventil wurde unter Argonatmosphäre Kupferpulver (117 mg; 1,84 mmol) in 4 ml trockenem *N*-Methylpyrrolidon (NMP) vorgelegt. Bis(pentafluorphenyl)diselenid (453 mg; 0,92 mmol) wurde zugegeben und die Mischung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Tetraiodcorannulen **5** (132 mg; 0,18 mmol) hinzugegeben und das Gemisch unter Rühren für 16 h auf 80 °C erwärmt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 50 ml Diethylether versetzt und die entstandene Suspension über eine Glasfilterfritte filtriert. Das Filtrat wurde mit Brine gewaschen (3x 50 ml), die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde über eine

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

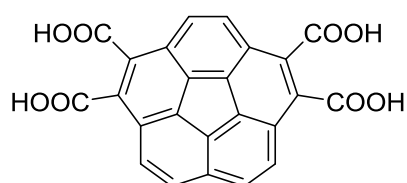
Kieselgelsäule (*n*-Pentan/Toluol: 10/1) aufgereinigt. Es wurden 130 mg (59 %) eines gelben Feststoffs erhalten, der in Lösung leicht luftempfindlich ist.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.77 (s, 2H), 7.70 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.65 (d, *J* = 9 Hz, 2H) ppm;
¹³C{¹H, ¹⁹F}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 146.53 (s), 146.50 (s), 143.34 – 140.37 (m), 139.44 – 136.18 (m), 136.34 (s), 135.52 (s), 134.85 (s), 133.75 (s), 132.86 (s), 131.26 (s), 129.73 (s), 128.93 (s), 128.84 (s), 105.19 (s), 104.89 (s) ppm; **¹⁹F-NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -127.04 (m, 8F, *o*-ArF), -151.05 (tt, *J* = 21,2 Hz, 2F, *p*-ArF), -151.14 (tt, *J* = 21,2 Hz, 2F, *p*-ArF), -159.28 (m, 8F, *m*-ArF) ppm; **⁷⁷Se-NMR** (76 MHz, CDCl₃): δ = 258.51 (m, 2Se), 249.65 (m, 2Se) ppm; **IR** (ATR): 3022 (w), 2919 (w), 2848 (w), 2650 (w), 2586 (w), 2567 (w), 2482 (w), 2418 (w), 2363 (w), 2252 (w), 2217 (w), 2071 (w), 2000 (w), 1958 (w), 1863 (w), 1729 (w), 1635 (m), 1604 (w), 1508 (s), 1482 (s), 1422 (w), 1395 (m), 1370 (w), 1319 (w), 1283 (m), 1196 (w), 1169 (w), 1144 (w), 1082 (s), 1005 (m), 972 (s), 906 (m), 816 (s), 799 (m), 773 (w), 731 (m), 695 (w), 686 (w), 662 (w), 650 (w), 619 cm⁻¹ (w); **MS** (EI): *m/z*: 1233.98 (M⁺, berechnet: 1233.68); **Smp**: 95-98 °C.

11.2.20. Corannulen-1,2,5,6-tetracarbonsäure 27

In einem Einhalskolben wurde zunächst Kaliumhydroxid (5,0 g; 89,1 mmol) in 5 ml dest. Wasser vorgelegt und die erhaltene Lösung abgekühlt. Es wurden Methanol (22 ml) und Tetracyanocorannulen **6** (100 mg; 286 μmol) hinzugegeben und die Mischung über Nacht bei 90 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit 45 ml dest. Wasser verdünnt und vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, bis ein oranges Kolloid erkennbar war. Dieses wurde über eine Glasfilterfritte abgetrennt und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen (MgSO₄) wurde das Produkt als orange-brauner Feststoff (90 mg; 74%) erhalten, der in nahezu allen gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich ist und ohne Aufreinigung weiter umgesetzt wurde.



¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 8.06 (s, 2H), 8.03 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.97 (d, *J* = 9 Hz, 2H) ppm; **IR** (ATR): 3041 (w), 2916 (w), 2562 (w), 2221 (w), 2214 (w), 1838 (s), 1760 (s), 1695 (s), 1615 (m), 1413 (m), 1382

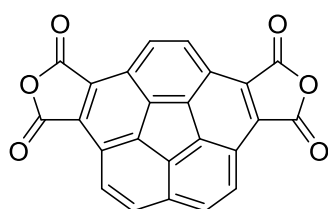
11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

(m), 1348 (w), 1318 (m), 1263 (m), 1201 (m), 1159 (m), 1047 (w), 1007 (w), 903 (m), 839 (m), 821 (m), 806 (m), 741 (m), 700 (w), 675 (w), 646 cm^{-1} (w); HRMS (EI): m/z : 389.8346 ($\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$, berechnet: 390.0164); Smp: $>250\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

11.2.21. Corannuleno-[1,2-c:5,6-c']difuran-1,3,6,8-tetraon **28**

In einem 25 ml-Kolben wurde Corannulentetracarbonsäure **27** (80 mg; 188 μmol) in 7 ml Thionylchlorid suspendiert und über Nacht bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der orange Rückstand unter Schutzgas gelagert. Es wurden 58 mg (79%) des gelb-orangen *bis*-Anhydrids **28** in Form eines Feststoffs erhalten, welcher schwerlöslich in nahezu allen gängigen organischen Lösungsmitteln ist und ohne Aufreinigung weiter umgesetzt wurde.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- D_8): δ = 8.58 (s, 2H), 8.47 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.20 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm; IR (ATR): 3233 (w), 3073 (w), 1840 (s), 1764 (s), 1717 (s), 1615 (w), 1463 (w), 1431 (m), 1405 (w), 1390 (w), 1336 (m), 1319 (m), 1294 (w), 1277 (m), 1263 (m), 1207 (m), 1186 (m), 1160 (m), 1133 (w), 1086 (w), 1064 (w), 1054 (m), 1030 (w), 1013 (m), 970 (w), 903 (s), 870 (w), 827 (m), 808 (m), 775 (w), 739 (m), 701 (m), 681 (w), 651 cm^{-1} (m); HRMS (EI): m/z : 390.0156 (M^+ , berechnet: 390.0164); Smp: $>250\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

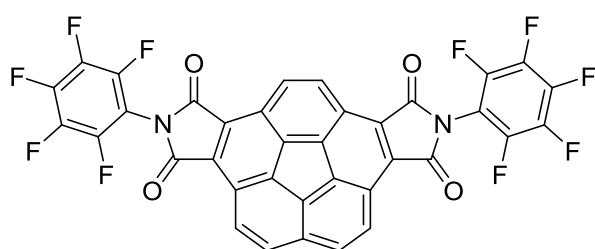
11.2.22. *N,N'*-bis(Pentafluorphenyl)fluorantheno[1,10-efg:6,7-e'f'g']diisindol-1,3,6,8(2H,7H)-tetraon **29a**

In einem 10 ml-Schlenkrohr wurde unter Argonatmosphäre Pentafluoranilin (73 mg; 0,4 mmol) in 2 ml absolutiertem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es wurde *n*-Butyllithium (2,5 M in *n*-Hexan; 0,16 ml; 0,4 mmol) zugetropft und für 45 Minuten gerührt, bevor Corannulen-*bis*-anhydrid **28** (78 mg; 0,2 mmol) zugegeben wurde. Nachdem eine weitere Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch aufgetaut und abschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit 15 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gequench und nach Zugabe von 15 ml Brine mit Tetrahydrofuran (4x 15 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wurde in 10 ml Acetanhydrid aufgenommen, mit wasserfreiem

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

Natriumacetat (16 mg; 0,2 mmol) versetzt und für 2 h bei 130 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der orange Rückstand in 25 ml Dichlormethan aufgenommen. Es wurde mit 25 ml Wasser und 20 ml Brine versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO₄) und eingeeengt. Das erhaltene Produktgemisch wurde über eine Kieselgelsäule (Dichlormethan) aufgetrennt. Es wurden 10 mg (7%) des Maleimids **29a** in Form eines gelben, fluoreszenten Feststoffs erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.60 (s, 2H), 8.51 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 9 Hz, 2H) ppm; ¹³C{¹H,¹⁹F}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 165.17 (s), 165.07 (s), 144.29 (s), 144.25 (s), 139.35 (s), 139.30 (s), 138.27 (s), 136.89 (s), 134.37 (s), 133.81 (s), 133.03 (s), 131.65 (s), 130.41 (s), 128.18 (s), 127.62 (s), 126.41 (s), 125.20 (s) ppm; ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -142.35 (m, 4F, *o*-ArF), -150.59 (tt, *J* = 21,2 Hz, 2F, *p*-ArF), -160.48 (m, 4F, *m*-ArF) ppm; IR (ATR): 2929 (w), 2854 (w), 1781 (m), 1729 (s), 1654 (w), 1514 (s), 1486 (w), 1431 (m), 1358 (s), 1314 (m), 1291 (s), 1132 (m), 1101 (s), 1052 (m), 985 (s), 920 (w), 846 (w), 831 (m), 814 (w), 803 (w), 741 (w), 721 (w), 708 (m), 685 (w), 671 cm⁻¹ (s); HRMS (EI): *m/z*: 720.0157 (M⁺, berechnet: 720.0168); Smp: 170-175 °C.

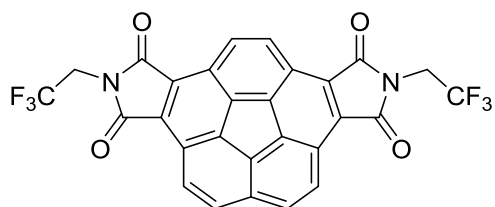
11.2.23. *N,N'*-bis(2,2,2-Trifluorethyl)fluorantheno[1,10-efg:6,7-e'f'g']diisoindol-1,3,6,8(2H,7H)-tetraon **29b**

In einem 25 ml-Schlenkkolben wurde bei -78 °C unter Argonatmosphäre 2,2,2-Trifluorethylamin (32 µg; 0,4 mmol) in 10 ml absolutiertem Tetrahydrofuran vorgelegt. Es wurde *n*-Butyllithium (2,5 M in *n*-Hexan; 0,16 ml; 0,4 mmol) zugetropft und für 30 Minuten gerührt, bevor Corannulen-*bis*-anhydrid **28** (78 mg; 0,2 mmol) zugegeben wurde. Nachdem eine weitere Stunde bei -78 °C gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch langsam über 2 Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut. Es wurde mit 15 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gequench und nach Zugabe von 15 ml Brine mit Tetrahydrofuran (5x 20 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

wurde in 10 ml Acetanhydrid aufgenommen, mit wasserfreiem Natriumacetat (16 mg; 0,2 mmol) versetzt und für 2 h bei 130 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der orange Rückstand in 25 ml Dichlormethan aufgenommen. Es wurde mit 25 ml Wasser und 20 ml Brine versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Brine (1x 25 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingengt. Das erhaltene Produktgemisch wurde über eine Kieselgelsäule (Dichlormethan) aufgetrennt. Es wurden 11 mg (10%) des Maleimids **29b** in Form eines gelben, stark fluoreszenten Feststoffs erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.53 (s, 2H), 8.46 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.96 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 4.39 (q, *J* = 9 Hz, 4H) ppm; ¹H-NMR (400 MHz, THF-D8): δ = 8.46 (s, 2H), 8.39 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 4.49 (q, *J* = 9 Hz, 4H) ppm; ¹³C{¹H, ¹⁹F}-NMR (101 MHz, THF-D8): δ = 166.81 (s), 166.73 (s), 138.36 (s), 138.05 (s), 137.40 (s), 135.69 (s), 132.78 (s), 130.06 (s), 127.44 (s), 126.84 (s), 125.72 (s), 125.33 (s), 124.83 (s), 123.76 (s), 38.33 (s) ppm; ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -70.57 (t, *J* = 9 Hz, 6F) ppm; ¹⁹F-NMR (376 MHz, THF-D8): δ = -71.59 (t, *J* = 9 Hz, 6F) ppm; IR (ATR): 2961 (m), 2923 (w), 2868 (w), 1776 (m), 1712 (s), 1431 (w), 1389 (s), 1333 (s), 1259 (s), 1206 (m), 1163 (s), 1131 (m), 1091 (w), 1059 (s), 977 (w), 950 (w), 882 (w), 843 (m), 832 (m), 812 (m), 766 (w), 750 (m), 707 (m), 688 (w), 667 (m), 657 (w), 617 cm⁻¹ (m); HRMS (EI): *m/z*: 552.0562 (M⁺, berechnet: 552.0545); Smp: >280 °C (Zersetzung).

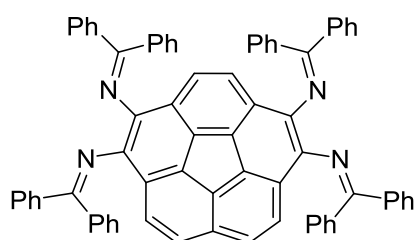
11.2.24. *N,N',N'',N'''*-(Corannulen-1,2,5,6-tetrayl)-*tetrakis*(1,1-diphenylmethanimin) **30**

In einem ausgeheizten 25 ml Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre *Tris*(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (51 mg; 56 μmol) und *rac*-(±)-2,2'-*Bis*(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (*rac*-BINAP; 69 mg; 112 μmol) in 8 ml trockenem Toluol vorgelegt und für 30 Minuten auf 110 °C erwärmt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und Tetrabromcorannulen **2** (200 mg; 0,35 mmol), Natrium-*tert*-butanolat (176 mg; 1,84 mmol) sowie Benzophenonimin (0,3 ml; 1,84 mmol) zugegeben und für 16 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde auf

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

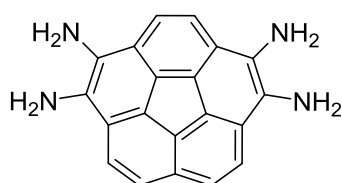
Raumtemperatur abgekühlt, mit Dichlormethan versetzt und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockne eingeeengt und das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule (*n*-Pentan/Ethylacetat: 10/1) aufgereinigt. Es wurden 165 mg (48 %) eines gelb-orangen Feststoffs erhalten, der sich in halogenierten, organischen Lösungsmitteln rasch an der Luft zersetzt.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton-D₆): δ = 7.71 (t, J = 7 Hz, 8H), 7.53 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.42 (m, 20H), 7.16 (m, 16H) ppm; IR (ATR): 3050 (m), 3033 (m), 1974 (w), 1951 (w), 1894 (w), 1806 (w), 1617 (s), 1596 (m), 1587 (m), 1563 (m), 1489 (m), 1443 (s), 1378 (w), 1350 (w), 1314 (s), 1289 (s), 1271 (s), 1239 (w), 1227 (w), 1177 (m), 1158 (m), 1126 (m), 1073 (m), 1046 (m), 1030 (w), 999 (m), 970 (s), 956 (m), 918 (m), 888 (w), 864 (m), 842 (w), 828 (m), 808 (m), 799 (m), 780 (s), 770 (s), 762 (m), 737 (m), 715 (w), 690 (s), 678 (m), 657 (m), 648 (w), 637 (m), 608 cm^{-1} (m); MS (EI): m/z : 966.36 (M^+ , berechnet: 966.37); Smp : >280 °C.

11.2.25. Corannulen-1,2,5,6-tetraamin-hydrochlorid **31**

Unter Argonatmosphäre wurde Tetraimin **30** (200 mg; 0,2 mmol) in 4 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und mit verdünnter Salzsäure (~2 M; 1,0 ml; 2,0 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter inerten Bedingungen filtriert. Der gelbe Filtrerrückstand wurde mit Tetrahydrofuran gewaschen, im Vakuum getrocknet und unter inerten Bedingungen gelagert. Es wurden 57 mg (60 %) eines schwerlöslichen, gelben Feststoffs erhalten.



· *n* HCl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-D₆): δ = 8.04 (s, 2H), 7.95 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.85 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm; HRMS (ESI+): m/z : 311.1290 ($\text{M}+\text{H}^+$, berechnet: 311.1291).

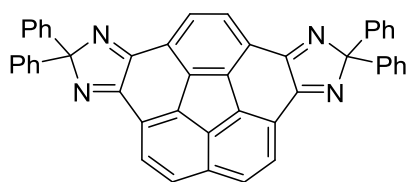
11.2.26. 2,2,9,9-Tetraphenyl-2,9-dihydrocorannuleno-[1,2-*d*:5,6-*d'*]-diimidazol **32**

Tetraimin **30** (80 mg; 83 μmol) wurde in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit verdünnter Salzsäure (~2 M; 0,4 ml; 0,8 mmol) versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur

11. Experimenteller Teil

11.2. Synthesen

gerührt. Die Mischung wurde zur Trockne eingeeignet und über eine Kieselgelsäule (Dichlormethan) aufgereinigt. Es wurden 30 mg (57 %) eines blassgelben Feststoffs erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.14 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.03 (s, 2H), 7.91 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.72 (m, 8H), 7.28 (m, 12H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 161.13 (s), 160.93 (s), 142.06 (s), 141.29 (s), 140.22 (s), 135.34 (s), 129.08 (s), 128.25 (s), 128.24 (s), 127.98 (s), 127.88 (s), 127.86 (s), 127.21 (s), 126.92 (s), 124.98 (s), 113.68 (s) ppm; IR (ATR): 3055 (m), 3032 (w), 2956 (w), 2921 (m), 2848 (w), 1599 (m), 1567 (s), 1488 (s), 1447 (s), 1402 (w), 1350 (w), 1311 (w), 1284 (w), 1254 (w), 1213 (w), 1179 (m), 1083 (w), 1065 (w), 1031 (w), 1013 (s), 962 (w), 936 (m), 919 (m), 843 (m), 832 (s), 810 (m), 766 (s), 746 (m), 699 (s), 650 (s), 629 (m), 617 cm⁻¹ (m); HRMS (EI): m/z : 634.2126 (M⁺, berechnet: 634.2157); Smp: 258-264 °C.

11.3. Kristallographische Daten

11.3.1. 1,6,7,10-Tetramethyl-8,9-bis(pentafluorethyl)fluoranthen **10a**

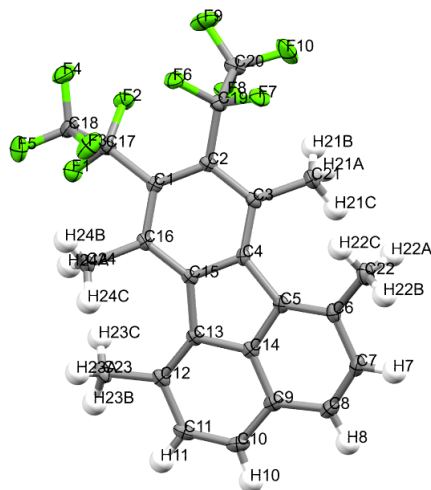


Abb.29: Festkörperstruktur des Fluoranthen-Derivats **10a**.

Verfeinerte Formel	$C_{24}H_{16}F_{10}$	Strahlung	MoK α
Formelgewicht M_r	494.37 g/mol	Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallform und -dimensionen	farblose Plättchen, 0.200 x 0.130 x 0.070 mm	Temperatur	133(2) K
Kristallsystem	orthorhombisch	$2\theta_{max}$	55.016°
Raumgruppe	P bca	Gemessene Reflexe	33967
Gitterkonstanten	$a = 19.2349(10)$ Å, $b = 9.2986(4)$ Å, $c = 22.0911(9)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Unabhängige Reflexe	4521
Zellvolumen	$3951.2(3)$ Å ³	R_{int}	0.0411
Z	8	R_1 (Reflexe)	0.0431 (3210)
Dichte ρ_{calcd}	1.662 g/cm ³	wR_2 (Reflexe)	0.0988 (4521)
Linearer Absorptionskoeffizient μ	0.162 mm ⁻¹	CCDC-Nummer	1503381

11.3.2. 1,6,7,10-Tetramethyl-8,9-bis(nonafluorbutyl)fluoranthren 10b

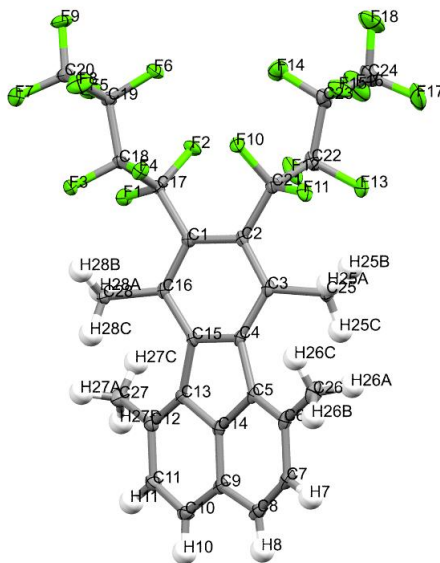


Abb.30: Festkörperstruktur des Fluoranthren-Derivats **10b**.

Verfeinerte Formel	$C_{28.25}H_{16.50}Cl_{0.50}F_{18}$	Strahlung	MoK α
Formelgewicht M_r	715.64 g/mol	Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallform und -dimensionen	farblose Prismen, 0.750 x 0.300 x 0.200 mm	Temperatur	100(2) K
Kristallsystem	triklin	$2\theta_{max}$	55.124°
Raumgruppe	P -1	Gemessene Reflexe	181641
Gitterkonstanten	$a = 15.3958(8)$ Å, $b = 17.4715(10)$ Å, $c = 20.4909(12)$ Å, $\alpha = 82.539(2)^\circ$, $\beta = 79.276(2)^\circ$, $\gamma = 80.593(2)^\circ$	Unabhängige Reflexe	24513
Zellvolumen	$5314.5(5)$ Å ³	R_{int}	0.0213
Z	8	R_1 (Reflexe)	0.0467 (20362)
Dichte ρ_{calcd}	1.789 g/cm ³	wR_2 (Reflexe)	0.1215 (24513)
Linearer Absorptionskoeffizient μ	0.241 mm ⁻¹	CCDC-Nummer	1503382

11.3.3. 1,2-*bis*(Pentafluorethyl)corannulen **12a**

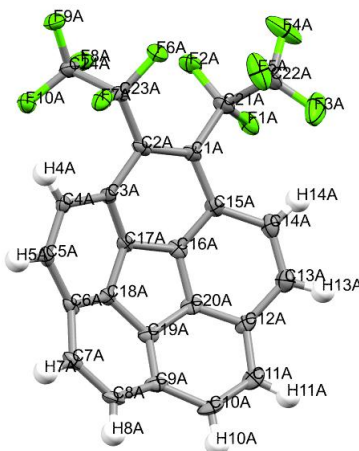


Abb.31: Molekülstruktur von 1,2-*bis*(Pentafluorethyl)corannulen **12a**.

a) monoklines Polymorph:

Verfeinerte Formel	$C_{24}H_8F_{10}$	Strahlung	CuK_{α}
Formelgewicht M_r	486.30 g/mol	Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallform und -dimensionen	farblose Nadeln, 0.450 x 0.040 x 0.030 mm	Temperatur	100(2) K
Kristallsystem	monoklin	$2\theta_{max}$	136.664°
Raumgruppe	$P 2_1$	Gemessene Reflexe	34985
Gitterkonstanten	$a = 7.5809(3)$ Å, $b = 25.3714(12)$ Å, $c = 19.3165(10)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 101.189(2)^\circ$	Unabhängige Reflexe	11953
Zellvolumen	$3644.7(3)$ Å ³	R_{int}	0.0645
Z	8	R_1 (Reflexe)	0.0464 (10109)
Dichte ρ_{calcd}	1.773 g/cm ³	wR_2 (Reflexe)	0.1096 (11953)
Linearer Absorptions- koeffizient μ	1.568 mm ⁻¹	CCDC-Nummer	1503383

11. Experimenteller Teil
 11.3. Kristallographische Daten

b) *triklines Polymorph:*

Verfeinerte Formel	$C_{24}H_8F_{10}$	Strahlung	CuK_{α}
Formelgewicht M_r	486.30 g/mol	Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallform und -dimensionen	farblose Nadeln, 0.320 x 0.040 x 0.020 mm	Temperatur	100(2) K
Kristallsystem	triklin	$2\theta_{max}$	149.56°
Raumgruppe	P -1	Gemessene Reflexe	15485
Gitterkonstanten	$a = 11.2440(5)$ Å, $b = 12.1551(5)$ Å, $c = 20.9298(9)$ Å, $\alpha = 81.987(3)^\circ$, $\beta = 76.060(3)^\circ$, $\gamma = 79.077(3)^\circ$	Unabhängige Reflexe	15485
Zellvolumen	$2712.7(2)$ Å ³	R_{int}	0.0985
Z	6	R_1 (Reflexe)	0.0954 (9673)
Dichte ρ_{calcd}	1.786 g/cm ³	wR_2 (Reflexe)	0.2649 (15485)
Linearer Absorptionskoeffizient μ	1.580 mm ⁻¹	CCDC-Nummer	1503384

11.3.4. 1,2,5,6-tetrakis(Pentafluorethyl)corannulen **13**

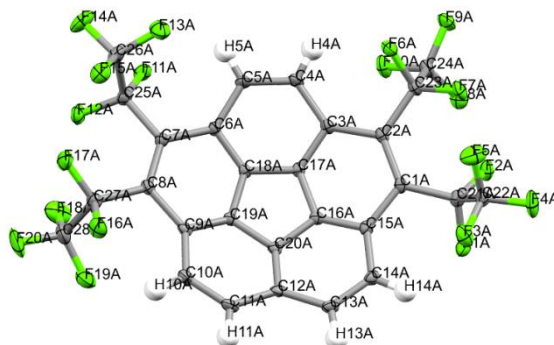


Abb.32: Molekülstruktur von 1,2,5,6-tetrakis(Pentafluorethyl)corannulen **13**.

Verfeinerte Formel	$C_{28}H_6F_{20}$	Strahlung	MoK $_{\alpha}$
Formelgewicht M_r	722.33 g/mol	Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallform und -dimensionen	farblose Plättchen, 0.670 x 0.180 x 0.060 mm	Temperatur	100(2) K
Kristallsystem	triklin	$2\theta_{max}$	55.024°
Raumgruppe	P -1	Gemessene Reflexe	88864
Gitterkonstanten	$a = 13.109(13)$ Å, $b = 13.347(11)$ Å, $c = 15.876(13)$ Å, $\alpha = 114.225(14)^\circ$, $\beta = 95.40(2)^\circ$, $\gamma = 95.23(3)^\circ$	Unabhängige Reflexe	11391
Zellvolumen	2496(4) Å ³	R_{int}	0.0162
Z	4	R_1 (Reflexe)	0.0380 (9983)
Dichte ρ_{calcd}	1.922 g/cm ³	wR_2 (Reflexe)	0.1037 (11391)
Linearer Absorptionskoeffizient μ	0.217 mm ⁻¹	CCDC-Nummer	1503385

11.3.5. 1,2,6-tris(Pentafluorethyl)corannulen 14a

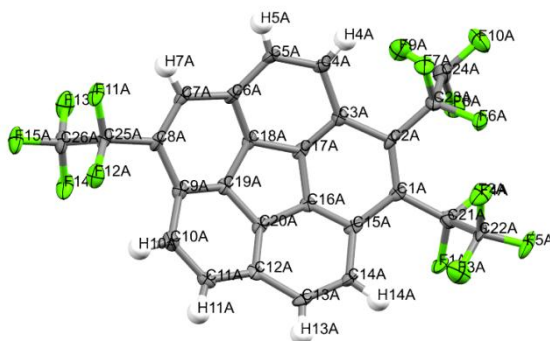


Abb.33: Molekülstruktur von 1,2,6-tris(Pentafluorethyl)corannulen **14a**.

Verfeinerte Formel	$C_{52}H_{14}F_{30}Cl_8$	Strahlung	MoK_{α}
Formelgewicht M_r	689.24 g/mol	Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallform und -dimensionen	blassgelbe Nadeln, 0.290 x 0.110 x 0.090 mm	Temperatur	100(2) K
Kristallsystem	triklin	$2\theta_{max}$	53.062°
Raumgruppe	P 1	Gemessene Reflexe	98219
Gitterkonstanten	$a = 7.8359(12)$ Å, $b = 12.362(2)$ Å, $c = 12.835(2)$ Å, $\alpha = 102.318(6)^\circ$, $\beta = 90.012(6)^\circ$, $\gamma = 92.688(6)^\circ$	Unabhängige Reflexe	9994
Zellvolumen	1213.3(3) Å ³	R_{int}	0.0371
Z	2	R_1 (Reflexe)	0.0601 (8722)
Dichte ρ_{calcd}	1.887 g/cm ³	wR_2 (Reflexe)	0.1634 (9994)
Linearer Absorptionskoeffizient μ	0.403 mm ⁻¹	CCDC-Nummer	---

11.3.6. 1,6-*bis*(Pentafluorethyl)-3,4-*bis*(trifluormethyl)corannulen **18a**

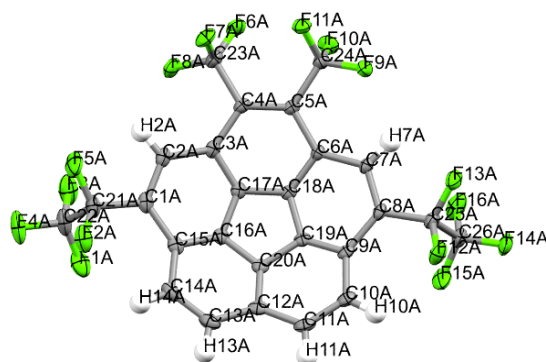


Abb.34: Molekülstruktur von 1,6-*bis*(Pentafluorethyl)-3,4-*bis*(trifluormethyl)corannulen **18a**.

Verfeinerte Formel	C ₂₆ H ₆ F ₁₆	Strahlung	MoK _α
Formelgewicht <i>M_r</i>	622.31 g/mol	Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallform und -dimensionen	blaugelbe Plättchen, 0.260 x 0.160 x 0.060 mm	Temperatur	100(2) K
Kristallsystem	monoklin	2 θ_{max}	61.456°
Raumgruppe	C 2/c	Gemessene Reflexe	135370
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 21.4685(14) Å, <i>b</i> = 12.2492(8) Å, <i>c</i> = 34.725(2) Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 106.270(2)^\circ$	Unabhängige Reflexe	13606
Zellvolumen	8766.0(10) Å ³	<i>R</i> _{int}	0.0243
<i>Z</i>	16	<i>R</i> ₁ (Reflexe)	0.0513 (10779)
Dichte ρ_{calcd}	1.886 g/cm ³	<i>wR</i> ₂ (Reflexe)	0.1273 (13606)
Linearer Absorptionskoeffizient μ	0.206 mm ⁻¹	CCDC-Nummer	1503386

11.3.7. Corannulen-1,2,5,6-tetracyl-tetrakis((pentafluorphenyl)sulfan) **24**

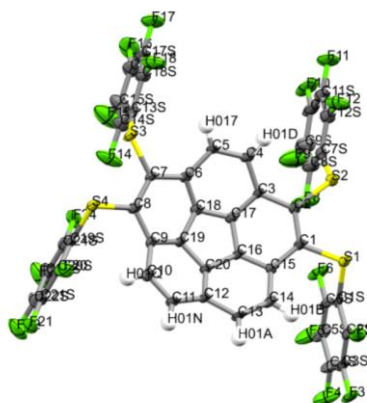


Abb.35: Molekülstruktur von 1,2,5,6-tetrakis(Pentafluorphenylthio)corannulen **24**.

Verfeinerte Formel	$C_{44}H_6F_{20}S_4$	Strahlung	MoK α
Formelgewicht M_r	1042.73 g/mol	Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallform und dimensionen	- gelbe Plättchen, 0.200 x 0.120 x 0.060 mm	Temperatur	100(2) K
Kristallsystem	monoklin	$2\theta_{max}$	50.826°
Raumgruppe	P 2 $_1$ /c	Gemessene Reflexe	48852
Gitterkonstanten	$a = 14.7356(13)$ Å, $b = 25.793(2)$ Å, $c = 13.4826(13)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 117.152(3)^\circ$	Unabhängige Reflexe	8373
Zellvolumen	4559.6(7) Å 3	R_{int}	0.1441
Z	4	R_1 (Reflexe)	0.1230 (4373)
Dichte ρ_{calcd}	1.519 g/cm 3	wR_2 (Reflexe)	0.3567 (8373)
Linearer Absorptionskoeffizient μ	0.322 mm $^{-1}$	CCDC-Nummer	---

11.3.8. Corannulen-1,2,5,6-tetracyl-tetrakis((trifluormethyl)sulfan) 25

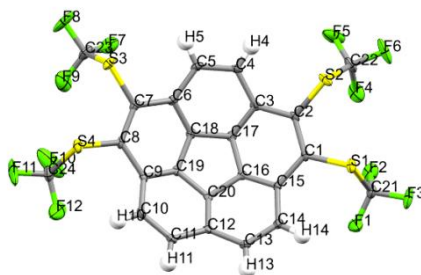


Abb.36: Molekülstruktur von 1,2,5,6-tetrakis(Trifluormethylthio)corannulen **25**.

Verfeinerte Formel	$C_{24}H_6F_{12}S_4$	Strahlung	MoK α
Formelgewicht M_r	650.53 g/mol	Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallform und -dimensionen	gelbe Nadeln, 0.260 x 0.090 x 0.050 mm	Temperatur	102(2) K
Kristallsystem	orthorhombisch	$2\theta_{max}$	61.552°
Raumgruppe	P bca	Gemessene Reflexe	50705
Gitterkonstanten	$a = 23.0088(11)$ Å, $b = 7.8217(3)$ Å, $c = 25.6321(11)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Unabhängige Reflexe	7149
Zellvolumen	4613.0(3) Å ³	R_{int}	0.0500
Z	8	R_1 (Reflexe)	0.0573 (5243)
Dichte ρ_{calcd}	1.873 g/cm ³	wR_2 (Reflexe)	0.1303 (7149)
Linearer Absorptionskoeffizient μ	0.525 mm ⁻¹	CCDC-Nummer	---

11.3.9. *N,N'*-bis(Pentafluorphenyl)fluorantheno[1,10-efg:6,7-e'f'g']diisoindol-1,3,6,8(2H,7H)-tetraon **29a**

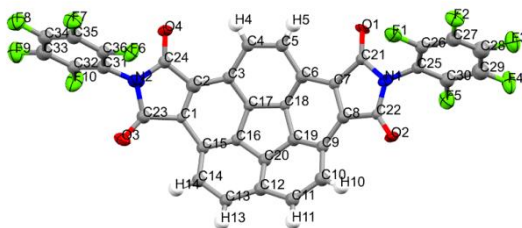


Abb.37: Molekülstruktur von Corannulen-*bis*-Pentafluorphenylimid **29a**.

Verfeinerte Formel	$C_{36}H_6Cl_2F_{10}N_2O_4$	Strahlung	CuK_{α}
Formelgewicht M_r	791.33 g/mol	Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallform und -dimensionen	gelbe Nadeln, 0.800 x 0.062 x 0.008 mm	Temperatur	104(2) K
Kristallsystem	orthorhombisch	$2\theta_{max}$	113.548°
Raumgruppe	$Pca2_1$	Gemessene Reflexe	2124
Gitterkonstanten	$a = 19.2633(15)$ Å, $b = 20.6953(15)$ Å, $c = 7.3811(6)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Unabhängige Reflexe	2124
Zellvolumen	$2942.5(4)$ Å ³	R_{int}	0.0573
Z	4	R_1 (Reflexe)	0.1082 (1944)
Dichte ρ_{calcd}	1.786 g/cm ³	wR_2 (Reflexe)	0.2443 (2124)
Linearer Absorptionskoeffizient μ	3.026 mm ⁻¹	CCDC-Nummer	---

11.3.10. *N,N',N'',N'''*-(Corannulen-1,2,5,6-tetrayl)-tetrakis(1,1-diphenylmethanimin) 30

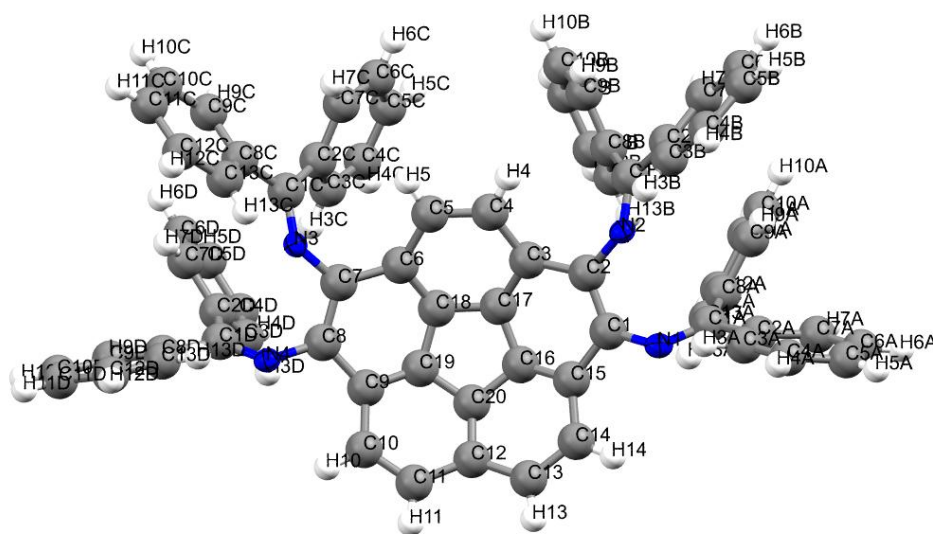


Abb.38: Molekülstruktur eines C_6D_6 -Solvats von Tetraimin **30**.

Verfeinerte Formel	$C_{84}H_{58}N_4$	Strahlung	CuK_{α}
Formelgewicht M_r	1123.34 g/mol	Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallform und -dimensionen	gelbe Nadeln, 0.310 x 0.050 x 0.010 mm	Temperatur	102(2) K
Kristallsystem	monoklin	$2\theta_{max}$	136.488°
Raumgruppe	$P2_1/n$	Gemessene Reflexe	129883
Gitterkonstanten	$a = 9.3259(11)$ Å, $b = 21.354(2)$ Å, $c = 31.137(4)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96.360(6)^\circ$	Unabhängige Reflexe	11280
Zellvolumen	6162.8(13) Å ³	R_{int}	0.0986
Z	4	R_1 (Reflexe)	0.1146 (7295)
Dichte ρ_{calcd}	1.211 g/cm ³	wR_2 (Reflexe)	0.1936 (11280)
Linearer Absorptionskoeffizient μ	0.538 mm ⁻¹	CCDC-Nummer	---

12. Literaturverzeichnis

- [1] (a) D. O'Hagan, *Journal of Fluorine Chemistry* **2010**, *131*, 1071-1081; (b) Y. Zhou, J. Wang, Z. Gu, S. Wang, W. Zhu, J. L. Aceña, V. A. Soloshonok, K. Izawa, H. Liu, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 422-518.
- [2] (a) B. M. Schmidt, S. Seki, B. Topolinski, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, D. Lentz, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 11548-11551; (b) B. M. Schmidt, S. Seki, B. Topolinski, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, D. Lentz, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 11385-11388.
- [3] W. E. Barth, R. G. Lawton, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 380-381.
- [4] L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7082-7084.
- [5] L. T. Scott, P.-C. Cheng, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, D. T. Meyer, H. B. Warren, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 10963-10968.
- [6] A. M. Butterfield, B. Gilomen, J. S. Siegel, *Organic Process Research & Development* **2012**, *16*, 664-676.
- [7] T. J. Seiders, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 2754-2755.
- [8] Y.-T. Wu, J. S. Siegel, *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 4843-4867.
- [9] J. C. Hanson, C. E. Nordman, *Acta Crystallographica Section B* **1976**, *32*, 1147-1153.
- [10] L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 1920-1921.
- [11] T. J. Seiders, K. K. Baldrige, G. H. Grube, J. S. Siegel, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 517-525.
- [12] (a) A. Ayalon, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *Angewandte Chemie* **1992**, *104*, 1691-1692; (b) A. Ayalon, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31*, 1636-1637.
- [13] J. Janata, J. Gendell, C.-Y. Ling, W. E. Barth, L. Backes, H. B. Mark, R. G. Lawton, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 3056-3058.
- [14] A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, V. M. Grigoryants, M. A. Petrukhina, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 6476-6484.
- [15] C. Bruno, R. Benassi, A. Passalacqua, F. Paolucci, C. Fontanesi, M. Marcaccio, E. A. Jackson, L. T. Scott, *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 1954-1962.
- [16] E. McBee, L. Bechtol, *Industrial & Engineering Chemistry* **1947**, *39*, 380-384.
- [17] R. Fowler, W. Buford Iii, J. J. Hamilton, R. Sweet, C. Weber, J. Kasper, I. Litant, *Industrial & Engineering Chemistry* **1947**, *39*, 292-298.
- [18] B. M. Schmidt, B. Topolinski, M. Yamada, S. Higashibayashi, M. Shionoya, H. Sakurai, D. Lentz, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 13872-13880.
- [19] D. Lentz, 242nd ACS National Meeting Denver, **2011**.
- [20] (a) I. V. Kuvychko, S. N. Spisak, Y.-S. Chen, A. A. Popov, M. A. Petrukhina, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 5023-5026; (b) I. V. Kuvychko, S. N. Spisak, Y.-S. Chen, A. A. Popov, M. A. Petrukhina, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 4939-4942.

- [21] L. K. San, T. T. Clikeman, C. Dubceac, A. A. Popov, Y.-S. Chen, M. A. Petrukhina, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 9488-9492.
- [22] Y. Xia, T. Guo, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *European Journal of Organic Chemistry* **2017**, *2017*, 875-879.
- [23] (a) A. Haupt, Masterarbeit, Freie Universität Berlin (Berlin), **2015**; (b) B. Duda, D. Lentz, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2015**, *13*, 5625-5628; (c) B. M. Schmidt, A. K. Meyer, D. Lentz, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 1328-1333.
- [24] B. M. Schmidt, B. Topolinski, P. Roesch, D. Lentz, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 6520-6522.
- [25] L. T. Scott, *Pure and Applied Chemistry* **1996**, *68*, pp. 291-300.
- [26] (a) T. J. Seiders, E. L. Elliott, G. H. Grube, J. S. Siegel, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 7804-7813; (b) A. Sygula, P. W. Rabideau, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 6323-6324; (c) H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L. T. Scott, M. Belmont, D. Olevano, B. v. Issendorff, *Nature* **2000**, *407*, 60-63; (d) H. Prinzbach, F. Wahl, A. Weiler, P. Landenberger, J. Wörth, L. T. Scott, M. Belmont, D. Olevano, F. Sommer, B. von Issendorff, *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 6268-6280; (e) B. D. Steinberg, E. A. Jackson, A. S. Filatov, A. Wakamiya, M. A. Petrukhina, L. T. Scott, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 10537-10545.
- [27] B. Topolinski, B. M. Schmidt, M. Kathan, S. I. Troyanov, D. Lentz, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 6298-6300.
- [28] (a) G. Xu, A. Sygula, Z. Marcinow, P. W. Rabideau, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 9931-9934; (b) A. Sygula, G. Xu, Z. Marcinow, P. W. Rabideau, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3637-3644.
- [29] (a) P. Kirsch, in *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**, pp. 25-106; (b) L. Conte, G. P. Gambaretto, M. Napoli, C. Fraccaro, E. Legnaro, *Journal of Fluorine Chemistry* **1995**, *70*, 175-179; (c) R. D. Chambers, C. J. Skinner, J. Thomson, J. Hutchinson, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 17-17; (d) J. S. Moilliet, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *109*, 13-17; (e) O. Lerman, Y. Tor, S. Rozen, *The Journal of Organic Chemistry* **1981**, *46*, 4629-4631; (f) D. H. R. Barton, A. K. Ganguly, R. H. Hesse, S. N. Loo, M. M. Pechet, *Chemical Communications (London)* **1968**, 806-808.
- [30] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chemical Reviews* **1951**, *49*, 273-412.
- [31] V. V. Grushin, W. J. Marshall, *Organometallics* **2008**, *27*, 4825-4828.
- [32] (a) D. A. Watson, M. Su, G. Teverovskiy, Y. Zhang, J. Garcia-Fortanet, T. Kinzel, S. L. Buchwald, *Science* **2009**, *325*, 1661; (b) H. G. Lee, P. J. Milner, S. L. Buchwald, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 3792-3795; (c) A. C. Sather, H. G. Lee, J. R. Colombe, A. Zhang, S. L. Buchwald, *Nature* **2015**, *524*, 208-211; (d) A. C. Sather, H. G. Lee, V. Y. De La Rosa, Y. Yang, P. Müller, S. L. Buchwald, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 13433-13438.
- [33] X. Mu, H. Zhang, P. Chen, G. Liu, *Chemical Science* **2014**, *5*, 275-280.
- [34] Z. Yuan, Y. Ma, T. Geßner, M. Li, L. Chen, M. Eustachi, R. T. Weitz, C. Li, K. Müllen, *Organic Letters* **2016**, *18*, 456-459.
- [35] (a) F. Würthner, P. Osswald, R. Schmidt, T. E. Kaiser, H. Mansikkamäki, M. Könemann, *Organic Letters* **2006**, *8*, 3765-3768; (b) R. Schmidt, P. Osswald, M. Könemann, F. Würthner, in *Zeitschrift für Naturforschung B, Vol. 64*, **2009**,

- p. 735; (c) G. S. Vadehra, R. P. Maloney, M. A. Garcia-Garibay, B. Dunn, *Chemistry of Materials* **2014**, 26, 7151-7157.
- [36] G. Fuller, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1965**, 6264-6267.
- [37] Y. F. Hu, J. Luo, C. X. Lü, *Chinese Chemical Letters* **2010**, 21, 151-154.
- [38] H. Sun, S. G. DiMugno, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 2050-2051.
- [39] W. R. Dolbier, P. Xie, L. Zhang, W. Xu, Y. Chang, K. A. Abboud, *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, 73, 2469-2472.
- [40] (a) K. W. Rosenmund, E. Struck, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1919**, 52, 1749-1756; (b) J. v. Braun, G. Manz, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1931**, 488, 111-126; (c) H. A. Staab, R. Reimann-Haas, P. Ulrich, C. Krieger, *Chemische Berichte* **1983**, 116, 2808-2826.
- [41] M. B. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2013**.
- [42] D. Coucouvanis, A. R. Paital, Q. Zhang, N. Lehnert, R. Ahlrichs, K. Fink, D. Fenske, A. K. Powell, Y. Lan, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 8830-8844.
- [43] T. Umemoto, L. M. Garrick, N. Saito, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2012**, 8, 461-471.
- [44] (a) E. D. Amstutz, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 3420-3423; (b) J. Green, D. McHale, P. Mamalis, S. Marcinkiewicz, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1959**, 3374-3376; (c) S. Tsukada, M. Kondo, H. Sato, T. Gunji, *Polyhedron* **2016**, 117, 265-272.
- [45] (a) L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Synthesis* **1983**, 1983, 751-755; (b) M. V. Ovchinnikov, B. J. Holliday, C. A. Mirkin, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, 99, 4927-4931; (c) A. Mietrach, T. W. T. Muesmann, J. Christoffers, M. S. Wickleder, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2009, 5328-5334; (d) L. Monnereau, M. Nieger, T. Muller, S. Bräse, *Advanced Functional Materials* **2014**, 24, 1054-1058.
- [46] (a) J. Wang, N. Soundarajan, N. Liu, K. Zimmermann, B. N. Naidu, *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 907-910; (b) Q. Niu, X. Xu, H. Sun, X. Li, *Chinese Journal of Chemistry* **2012**, 30, 2495-2500; (c) Y. Qiu, J. C. Worch, D. N. Chirdon, A. Kaur, A. B. Maurer, S. Amsterdam, C. R. Collins, T. Pintauer, D. Yaron, S. Bernhard, K. J. T. Noonan, *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20, 7746-7751.
- [47] A. M. Masillamani, N. Crivillers, E. Orgiu, J. Rotzler, D. Bossert, R. Thippeswamy, M. Zharnikov, M. Mayor, P. Samorì, *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, 10335-10347.
- [48] (a) M. Kreis, S. Bräse, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2005**, 347, 313-319; (b) J. Yi, Y. Fu, B. Xiao, W.-C. Cui, Q.-X. Guo, *Tetrahedron Letters* **2011**, 52, 205-208.
- [49] Y. Liu, J. Kim, H. Seo, S. Park, J. Chae, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2015**, 357, 2205-2212.
- [50] (a) G. Liso, G. Trapani, A. Reho, A. Latrofa, F. Loidice, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1983**, 567-572; (b) G. Liso, G. Trapani, A. Reho, A. Latrofa, *Synthesis* **1985**, 1985, 288-290; (c) C. Wentrup, H. Bender, G. Gross, *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, 3838-3847.
- [51] (a) W. A. Gregory, D. R. Brittelli, C. L. J. Wang, H. S. Kezar, R. K. Carlson, C. H. Park, P. F. Corless, S. J. Miller, P. Rajagopalan, *Journal of Medicinal Chemistry* **1990**, 33, 2569-2578; (b) M. Nielsen, N. B. Larsen, K. V. Gothelf,

- Langmuir* **2002**, *18*, 2795-2799; (c) T.-a. Okamura, M. Tatsumi, Y. Omi, H. Yamamoto, K. Onitsuka, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 11688-11697.
- [52] (a) P. Cogolli, L. Testaferri, M. Tingoli, M. Tiecco, *The Journal of Organic Chemistry* **1979**, *44*, 2636-2642; (b) S. D. Pastor, E. T. Hessell, *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, *50*, 4812-4815; (c) N. Tatsuya, I. Satoru, F. Naomichi, M. Kenji, K. Osamu, *Chemistry Letters* **1988**, *17*, 1325-1328; (d) M. Bancu, A. K. Rai, P. Cheng, R. D. Gilardi, L. T. Scott, *Synlett* **2004**, *2004*, 173-176; (e) R. Dong, M. Pfeffermann, D. Skidin, F. Wang, Y. Fu, A. Narita, M. Tommasini, F. Moresco, G. Cuniberti, R. Berger, K. Müllen, X. Feng, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 2168-2171.
- [53] (a) C. W. Dirk, S. D. Cox, D. E. Wellman, F. Wudl, *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, *50*, 2395-2397; (b) A. M. Richter, V. Engels, N. Beye, E. Fanghänel, *Zeitschrift für Chemie* **1989**, *29*, 444-445.
- [54] M. N. Bulanov, S. E. Sosonyuk, N. V. Zyk, N. S. Zefirov, *Russian Journal of Organic Chemistry* **2003**, *39*, 415-421.
- [55] J. Larsen, K. Bechgaard, *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 3285-3288.
- [56] (a) A. W. Erian, S. M. Sherif, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 7957-8024; (b) T. Castanheiro, J. Suffert, M. Donnard, M. Gulea, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 494-505.
- [57] (a) S. Potash, S. Rozen, *Journal of Fluorine Chemistry* **2014**, *168*, 173-176; (b) B. Exner, B. Bayarmagnai, F. Jia, L. J. Goossen, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 17220-17223; (c) K. Jouvin, C. Matheis, L. J. Goossen, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 14324-14327; (d) B. Exner, B. Bayarmagnai, C. Matheis, L. J. Goossen, *Journal of Fluorine Chemistry*.
- [58] G. Jean-Claude, *Current Organic Chemistry* **2011**, *15*, 1670-1687.
- [59] (a) T. Billard, S. Large, B. R. Langlois, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 65-68; (b) S. Potash, S. Rozen, *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79*, 11205-11208.
- [60] (a) J. Lim, T. M. Swager, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 7648-7650; (b) J. Lim, T. M. Swager, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7486-7488.
- [61] B. M. Schmidt, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (Berlin), **2013**.
- [62] V. C. R. McLoughlin, J. Thrower, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5921-5940.
- [63] (a) R. L. Soulen, S. K. Choi, J. D. Park, *Journal of Fluorine Chemistry* **1973**, *3*, 141-150; (b) H. Sun, U. K. Tottempudi, J. D. Mottishaw, P. N. Basa, A. Putta, A. G. Sykes, *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 5655-5662; (c) A. Putta, J. D. Mottishaw, Z. Wang, H. Sun, *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 350-356.
- [64] (a) O. A. Tomashenko, V. V. Grushin, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 4475-4521; (b) S. Barata-Vallejo, S. M. Bonesi, A. Postigo, *RSC Advances* **2015**, *5*, 62498-62518; (c) B. Lantaño, M. R. Torviso, S. M. Bonesi, S. Barata-Vallejo, A. Postigo, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *285*, 76-108; (d) C. Ni, M. Hu, J. Hu, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 765-825; (e) K.-J. Jiao, C.-Q. Zhao, P. Fang, T.-S. Mei, *Tetrahedron Letters* **2017**, *58*, 797-802.
- [65] (a) Y. Nakamura, M. Fujiu, T. Murase, Y. Itoh, H. Serizawa, K. Aikawa, K. Mikami, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2013**, *9*, 2404-2409; (b) K. Aikawa, Y. Nakamura, Y. Yokota, W. Toya, K. Mikami, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 96-100.
- [66] (a) H. Morimoto, T. Tsubogo, N. D. Litvinas, J. F. Hartwig, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3793-3798; (b) H. Morimoto, T.

- Tsubogo, N. D. Litvinas, J. F. Hartwig, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 3877-3882.
- [67] H. Serizawa, K. Aikawa, K. Mikami, *Organic Letters* **2014**, *16*, 3456-3459.
- [68] (a) L. Xu, D. A. Vicic, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 2536-2539; (b) Y. Gu, X. Leng, Q. Shen, **2014**, *5*, 5405; (c) G. E. Carr, R. D. Chambers, T. F. Holmes, D. G. Parker, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1988**, 921-926.
- [69] H. Serizawa, K. Ishii, K. Aikawa, K. Mikami, *Organic Letters* **2016**, *18*, 3686-3689.
- [70] *gNMR, NMR Simulation Program*, P. H. M. Budzelaar, Version 5.0.6.0, IvorySoft **2006**.
- [71] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung*, 1. Auflage ed., Wiley-VCH, **1988**.
- [72] D. Lentz, C. Müller, Personal Communication **2017**
- [73] B. J. Kimber, J. Feeney, G. C. K. Roberts, B. Birdsall, D. V. Griffiths, A. S. V. Burgen, B. D. Sykes, *Nature* **1978**, *271*, 184-185.
- [74] (a) D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1987**, *26*, 921-923; (b) D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angewandte Chemie* **1987**, *99*, 951-953.
- [75] (a) L. Ernst, K. Ibrom, K. Marat, R. H. Mitchell, G. J. Bodwell, G. W. Bushnell, *Chemische Berichte* **1994**, *127*, 1119-1124; (b) L. Ernst, K. Ibrom, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1881-1882; (c) L. Ernst, K. Ibrom, *Angewandte Chemie* **1995**, *107*, 2010-2012.
- [76] R. Gershoni-Poranne, D. Pappo, E. Solel, E. Keinan, *Organic Letters* **2009**, *11*, 5146-5149.
- [77] G. H. Grube, E. L. Elliott, R. J. Steffens, C. S. Jones, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Organic Letters* **2003**, *5*, 713-716.
- [78] A. Pogoreltsev, E. Solel, D. Pappo, E. Keinan, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 5425-5427.
- [79] B. Yilmaz, J. Bjorgaard, C. L. Colbert, J. S. Siegel, M. E. Köse, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 3500-3503.
- [80] (a) E. F. Kolchina, T. N. Gerasimova, *Journal of Fluorine Chemistry* **1988**, *41*, 345-356; (b) R. Rossi, A. Carpita, P. Pazzi, L. Mannina, D. Valensin, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 11343-11364; (c) J. P. C. Tomé, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, A. F. Mendonça, I. N. Pegado, R. Duarte, M. L. Valdeira, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2005**, *13*, 3878-3888.
- [81] J. Zhang, J. Wu, Y. Xiong, S. Cao, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 8553-8555.
- [82] (a) R. Das, M. Mandal, D. Chakraborty, *Asian Journal of Organic Chemistry* **2013**, *2*, 579-585; (b) A. Majumder, R. Gupta, M. Mandal, M. Babu, D. Chakraborty, *Journal of Organometallic Chemistry* **2015**, *781*, 23-34.
- [83] Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske, F. Würthner, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 450-465.
- [84] D. Ma, Q. Cai, *Organic Letters* **2003**, *5*, 3799-3802.
- [85] L. Chen, J. Kim, T. Ishizuka, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, H. Ihee, D. Jiang, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7287-7292.
- [86] (a) R. G. R. Bacon, S. C. Rennison, *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1969**, 312-315; (b) M. Kawase, Y. Kikugawa, *CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN* **1981**, *29*, 1615-1623.
- [87] H. L. Aalten, G. van Koten, D. M. Grove, T. Kuilman, O. G. Piekstra, L. A. Hulshof, R. A. Sheldon, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5565-5578.

- [88] (a) F. Vögtle, A. Siebert, *Chemische Berichte* **1985**, *118*, 1556-1563; (b) X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, K. N. Raymond, E. H. Wong, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 2752-2763.
- [89] B. S. Ghanem, M. Hashem, K. D. M. Harris, K. J. Msayib, M. Xu, P. M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N. B. McKeown, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5287-5294.
- [90] M. Zhou, C. Ni, Z. He, J. Hu, *Organic Letters* **2016**, *18*, 3754-3757.
- [91] S. Mizyed, P. E. Georghiou, M. Bancu, B. Cuadra, A. K. Rai, P. Cheng, L. T. Scott, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 12770-12774.
- [92] (a) H. Suzuki, H. Abe, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 6239-6242; (b) W. Zhu, D. Ma, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 2696-2700; (c) A. Shavnya, S. B. Coffey, A. C. Smith, V. Mascitti, *Organic Letters* **2013**, *15*, 6226-6229.
- [93] B. R. Langlois, E. Laurent, N. Roidot, *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 7525-7528.
- [94] (a) M. E. Peach, *Canadian Journal of Chemistry* **1968**, *46*, 2699-2706; (b) L. J. Johnson, M. E. Peach, *Journal of Fluorine Chemistry* **1979**, *13*, 41-47.
- [95] C. Hansch, A. Leo, S. H. Unger, K. H. Kim, D. Nikaitani, E. J. Lien, *Journal of Medicinal Chemistry* **1973**, *16*, 1207-1216.
- [96] (a) V. N. Boiko, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2010**, *6*, 880-921; (b) S. Barata-Vallejo, S. Bonesi, A. Postigo, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2016**, *14*, 7150-7182.
- [97] (a) N. V. Kondratenko, A. A. Kolomeytsev, V. I. Popov, L. M. Yagupolskii, *Synthesis* **1985**, *1985*, 667-669; (b) P. Nikolaienko, R. Pluta, M. Rueping, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 9867-9870.
- [98] A. E. Feiring, *Journal of Fluorine Chemistry* **1984**, *24*, 191-203.
- [99] S. Rozen, *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 2378-2389.
- [100] W. Tyrra, D. Naumann, Y. L. Yagupolskii, *Journal of Fluorine Chemistry* **2003**, *123*, 183-187.
- [101] (a) R. Kasemann, D. Naumann, *Journal of Fluorine Chemistry* **1990**, *48*, 207-217; (b) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, O. P. Ruscitti, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *112*, 207-212; (c) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, D. Naumann, I. Schwab, *Journal of Fluorine Chemistry* **2004**, *125*, 997-1005.
- [102] (a) J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1959**, 13-17; (b) I. L. Knunyants, G. G. Yakobson, *Syntheses of Fluoroorganic Compounds*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg, **1985**.
- [103] W. Tyrra, N. V. Kirij, D. Naumann, Y. L. Yagupolskii, *Journal of Fluorine Chemistry* **2004**, *125*, 1437-1440.
- [104] D. Naumann, J. Kischkewitz, *Journal of Fluorine Chemistry* **1990**, *47*, 283-299.
- [105] G. C. Eastmond, J. Paprotny, *Polymer* **1994**, *35*, 5148-5150.
- [106] (a) M.-L. Yeh, S.-Y. Wang, J. F. Martinez Hardigree, V. Podzorov, H. E. Katz, *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 3029-3037; (b) L. Ding, H.-Z. Ying, Y. Zhou, T. Lei, J. Pei, *Organic Letters* **2010**, *12*, 5522-5525; (c) H. Usta, C. Kim, Z. Wang, S. Lu, H. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 4459-4472.
- [107] A. Schwarzer, E. Weber, *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 2862-2874.
- [108] S. Sanyal, A. K. Manna, S. K. Pati, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 885-893.
- [109] K. Shoyama, D. Schmidt, M. Mahl, F. Würthner, *Organic Letters* **2017**.
- [110] K. R. Dunbar, *Comments on Inorganic Chemistry* **1992**, *13*, 313-357.

- [111] R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *147*, 299-338.
- [112] R. Battaglia, H. Matthäus, H. Kisch, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *193*, 57-67.
- [113] S. Özkar, Z. Özer, in *Zeitschrift für Naturforschung B*, Vol. **48**, **1993**, p. 1431.
- [114] (a) A. Mederos, S. Domínguez, R. Hernández-Molina, J. n. Sanchiz, F. Brito, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *193–195*, 857-911; (b) A. Mederos, S. Domínguez, R. Hernández-Molina, J. n. Sanchiz, F. Brito, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *193–195*, 913-939.
- [115] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 7813-7821.
- [116] J. R. Webb, C. Munro-Leighton, A. W. Pierpont, J. T. Gurkin, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, M. Sabat, J. L. Petersen, P. D. Boyle, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 4195-4211.
- [117] C. Mejuto, L. Escobar, G. Guisado-Barrios, P. Ballester, D. Gusev, E. Peris, *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23*, 10644-10651.
- [118] (a) C. Eicken, B. Krebs, J. C. Sacchettini, *Current Opinion in Structural Biology* **1999**, *9*, 677-683; (b) P. E. M. Siegbahn, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2004**, *9*, 577-590.
- [119] I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmecezi, J. Reedijk, *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 814-840.
- [120] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coordination Chemistry Reviews* **1981**, *38*, 45-87.
- [121] R. D. J. Froese, C. Lombardi, M. Pompeo, R. P. Rucker, M. G. Organ, *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 2244-2253.
- [122] N. Sinha, F. E. Hahn, *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 2167-2184.
- [123] (a) T. Sato, Y. Hirose, D. Yoshioka, S. Oi, *Organometallics* **2012**, *31*, 6995-7003; (b) A. Rit, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Organometallics* **2011**, *30*, 334-347.
- [124] (a) J. Heinze, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 831-847; (b) J. Heinze, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 823-840.