
Synthese, Strukturaufklärung und elektronische Eigenschaften von 5,6:11,12-Di-o-phenylentetracen sowie dessen Koordinationsverhalten gegenüber Alkalimetallen

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

Dissertation

von Tobias Robert Wombacher

Erstgutachter : Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Zweitgutachter : Prof. Dr. Wolf-Dieter Fessner

Darmstadt 2018

Tag der Einreichung:

19. April 2018

Tag der mündlichen Prüfung:

25. Juni 2018

Wombacher, Tobias Robert: Synthese, Strukturaufklärung und elektronische Eigenschaften von 5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen sowie dessen Koordinationsverhalten gegenüber Alkalimetallen
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-75679
Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.2018

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 2012 bis zum Dezember 2016 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Jörg J. Schneider am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie und Physikalische Chemie der TU Darmstadt angefertigt.

Herrn Prof Dr. Jörg J. Schneider, danke ich für die Bereitstellung des interessanten Themengebiets sowie dafür mich diesem in nahezu unbeschränkter Freiheit widmen zu können. Darüber hinaus danke ich für die gegebenen fachlichen Ratschläge, insbesondere auf dem Gebiet der präparativen metallorganischen Synthese sowie um die stete Bereitschaft zur Diskussion und Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Christian W. Lehmann, Max-Planck Institut (MPI) für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, gebührt mein Dank für die Bereitstellung und Messung der von mir synthetisierten hochempfindlichen Verbindungen, der Institutsführung sowie für den geistigen Austausch im Rahmen des Kristallographie Seminars der Universität Paderborn. Insbesondere seinen Mitarbeitern Herrn Dr. Richard Goddard sowie Frau Angelika Dreier gebührt größter Dank für die unermüdliche Bereitschaft zur Präparation der hochsensiblen Proben und ihrer Strukturbestimmung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Heinz von Seggern, Institut für Materialwissenschaften der TU Darmstadt, danke ich für die Bereitschaft zur Kooperation im Rahmen der Transistorstudien an 5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen sowie zu Bereitstellung seiner Versuchs- und Messanlagen.

Herrn apl. Prof. Dr. Reinhard Meusinger, Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der TU Darmstadt, NMR-Labor, danke ich für seine große Hilfsbereitschaft bei komplexen NMR-spektroskopischen Fragestellungen sowie seiner steten Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Dr.-Ing. Alexander Schießer, Frau Christiane Rudolph sowie Frau Gül Sahinalp, Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie, MS-Abteilung, danke ich für die tolle Zusammenarbeit und die vielen wertvollen Hilfestellungen bezüglich meiner Verbindungen, insbesondere zu Beginn der Promotion.

Frau Dr. Andrea Gassmann, Institut für Materialwissenschaften der TU Darmstadt, danke ich für die Messung und Auswertung der Transistorbaugruppe von DOPT, für die vielen begleitenden Gespräche und für die Geduld das interessante Projekt bis zum Abschluss zu begleiten.

Frau Sabine Foro, Institut für Materialwissenschaften der TU Darmstadt, Fachgebiet Strukturforschung, danke ich vielmals für die langjährige und äußerst gute Zusammenarbeit, für ihren unermüdlichen und oftmals sehr arbeitsintensiven Einsatz zur Kristallstrukturbestimmung meiner komplexen Verbindungen. Ohne ihre große Hilfe und stetige Bereitschaft, wäre die Fülle an Röntgenstrukturbestimmungen in dieser Art nicht realisierbar gewesen.

Frau Annette Przewosnik und Herrn Fred Toran, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie und Physikalische Chemie, Zentrale Chemikalienausgabe, danke ich für die netten Gespräche und die ständige Hilfsbereitschaft. Herrn Gerald Wittmann und Herrn Detlef König, Technischer Bereich TU Darmstadt, Glasbläserei, danke ich für die schöne Zusammenarbeit.

Frau Dipl.-Ing. Sara Hadjiali für ihre unentwegte seelische Unterstützung und Freundschaft sowie den organisierten Ausflügen zu Lappings. Allen Kollegen des Arbeitskreises, meiner ehemaligen Bachelor-Studentin Frau Isabelle Marie Büschges und allen ehemaligen Studenten danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsumfeld und die schönen gemeinsamen Jahre.

Besonderer Dank gilt meiner Frau Regine die mich in all der Zeit mit voller Kraft unterstützt und mir stets den Rücken frei gehalten hat. Ohne dich wäre die Arbeit in dieser Form nicht realisierbar gewesen. Dafür danke ich dir von ganzem Herzen!

Der überwiegende Teil der vorliegenden Dissertation liegt bereits in publizierter Form vor:

- [1] T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *High-Yielding Synthesis and Full Spectroscopic Characterization of 5,6:11,12-Di-o-Phenylene-tetracene and Its Synthesis Intermediates*, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 569-578.
- [2] T. Wombacher, A. Gassmann, S. Foro, H. von Seggern, J. J. Schneider, *Structural Polymorphism and Thin Film Transistor Behavior in the Fullerene Framework Molecule 5,6:11,12-di-o-Phenylene-tetracene*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (20), 6041-6046; *Angew. Chem.* **2016**, 128 (20), 6145-6150.
- [3] T. M. Swager, S. Lin; T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *Adopting a Reductive Coupling Route to DOPT*, *Synfacts* **2016**, 12, 0253.
- [4] T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *Synthesis and Molecular Structure of Cationic Silver Complexes of the Polycondensed Aromatics Fluorene, Pseudorubrene and Truxene*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 32, 5152-5160.
- [5] T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann, J. J. Schneider, *Organometallic Rubidium and Cesium Compounds of the 5,6;11,12-Di-o-Phenylene-tetracene Dianion*, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7030-7033.
- [6] T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann, J. J. Schneider, *Bowl Shaped Deformation in a Planar Aromatic Polycycle Upon Reduction. Li and Na Separated Dianions of the Aromatic Polycycle 5,6:11,12-Di-o-Phenylene-tetracene*, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 14122-14129.
- [7] P. Krauß, T. Wombacher, J. J. Schneider, *Synthesis of Carbon Nanofibers by Thermal Conversion of the Molecular Precursor 5,6;11,12-Di-o-Phenylene-tetracene and Application in a Chemiresistive Gas Sensor*, *RSC Adv.* **2017**, 7, 45185-45194.
- [8] T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann, J. J. Schneider, *Complete Charge Separation Employing Full Cation Encapsulation in the Polycondensed Aromatic Hydrocarbon Radical Monoanion and Dianion of 5,6:11,12-di-o-phenylene-tetracene*, *Dalton Trans.* **2018**, in Begutachtung.

"Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört."

Justus von Liebig (1803-1873)

I Inhaltsverzeichnis

I Inhaltsverzeichnis	iv
II Abkürzungsverzeichnis	vi
III Erklärung von Begrifflichkeiten	ix
1 Einleitung	1
1.1 Überblick der Arbeit	1
1.2 Ziele dieser Arbeit	3
2 Klassifizierung von DOPT innerhalb der Klasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe	4
3 [π-π]-Wechselwirkungen	6
3.1 Synthese von 5,6:11,12-Di- <i>o</i> -Phenylentetracen (DOPT)	8
3.2 Strukturanalyse von DOPT und Verwendung als Halbleiter in einem organischen Feldeffekttransistor	23
4 [Kation-π]-Wechselwirkungen an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen	32
4.1 [Kation- π]-Wechselwirkung an den ungeladenen Aromaten Fluoren, Truxen und Pseudorubren.....	34
4.2 [Kation- π]-Wechselwirkung am negativ geladenen Aromaten DOPT.....	45
5 'Nackte' Aromaten-Anionen und elektrostatische Interaktion	51
5.1 Darstellung ' <i>nackter</i> ' Dianionen von DOPT nach Reduktion mit Lithium und Natrium in DME und Diglyme	53
5.2 ' <i>Nackte</i> ' Radikal-Mono- und Dianionen von DOPT mit maskiertem Kalium in B15C5-Hülle.....	64
6 Zusammenfassung und Ausblick	74
7 Anhang	76
7.1 Zusammenfassung aller untersuchten Syntheserouten zu DOPT	76
7.2 Direkte Synthesen von DOPT	78
7.2.1 Direkte Synthese nach DUFRAISSE aus 1,3-Diphenyl-1,3-propandion.....	79
7.2.2 Direkte Synthese nach BADOCHÉ aus 1,1,3-Triphenyl-2-propin-1-ol	81
7.2.3 Direkte Synthesen nach LANG (1956) und WITTIG (1960).....	85
7.2.3.1 Direkte Synthese nach LANG	85
7.2.3.2 Direkte Synthese nach WITTIG via [4+2]-DIELS-ALDER-Cycloaddition	87
7.3 Indirekte Syntheserouten zu DOPT über Pseudorubren.....	91
7.3.1 Synthese von Pseudorubren nach DUFRAISSE <i>und</i> VELLUZ	93
7.3.2 Synthese von Pseudorubren in Anlehnung an HANDA und LANG über YAGODKIN.....	96
7.3.3 Optimierte Synthese von Pseudorubren über 28 nach BADGER-PEARCE und PARASKAR.....	97
7.3.3.1 Synthese von 28 nach BADGER <i>und</i> PEARCE	97
7.3.3.2 Synthese von 28 nach PARASKAR et al.	101
7.3.4 Darstellung von DOPT aus Pseudorubren über doppelt reduktive Dephenylierung.....	105

7.3.5 Mechanismus der Transformation von Pseudorubren zu DOPT	107
7.4 Zusätzliche Charakterisierung der Leitverbindung DOPT.....	112
7.5 Experimenteller Teil	115
7.5.1 Allgemeines	115
7.5.2 Synthesevorschriften zu Kapitel 7	116
7.6 Genehmigungen für die Verwendung von eigenen Publikationen anderer Verlage.....	124
7.7 Formelverzeichnis	125
7.8 Angabe der CCDC-Nummern aller diskutierten Kristallstrukturen	127
IV Abbildungsverzeichnis.....	128
V Schemaverzeichnis	132
VI Tabellenverzeichnis.....	137
VII Literaturverzeichnis	138

II Abkürzungsverzeichnis

18C6	18-Krone-6-ether
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
Äq.	Äquivalente
Abb.	Abbildung
AgClO ₄	Silber ¹ -perchlorat
AgTfI	Silber ¹ -trifluormethansulfonat (Silber ¹ -triflat)
<i>Angew. Chem.</i>	<i>Angewandte Chemie</i> oder <i>Angewandte Chemie International Edition</i> (+ <i>Int. Ed.</i> ; Zeitschrift)
ATR	engl. <i>Attenuated Total Reflectance</i>
B15C5	Benzo-15-Krone-5-ether
ber.	berechnet
BGBC	untenliegendes Gate mit Topkontaktierung (engl. <i>Bottom-Gate/Bottom-Contact</i>)
Bzl	Benzol
bzw.	beziehungsweise
C _π -C _π	Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung im Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoff
C _q	quartäres Kohlenstoffatom
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
<i>Chem. Commun.</i>	<i>Chemical Communications</i> ; <i>Chem. Commun.</i> (Zeitschrift)
<i>Chem. Mater.</i>	<i>Chemical Materials</i> (Zeitschrift)
CIF	engl. <i>Crystallographic Information File</i>
COSY	engl. <i>CORrelated Spectroscopy</i>
CP-PAH	engl. <i>CycloPenta-fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i>
Δ	starke Erwärmung im Rahmen der Reaktion
ΔH _{f 298}	Standard Bildungsenthalpie bei 298 K (engl. <i>standard enthalpy of formation</i>)
ΔK ⁺ Nap ⁻	Kaliumnaphthalid-Schmelze
CI	Chemische Ionisation (engl. <i>Chemical Ionization</i>)
Cs ^{0.5} @K ⁶	Cäsium-Ionen in halbseitiger κ ⁶ O-Umhüllung, z.B. in Verbindung E mit 2 Tetraglyme
d	engl. <i>day</i>
\bar{d}_{DOPT}	aufgebrachte mittlere Filmdicke (an DOPT)
d(π-π)	Abstand benachbarter π-Perimeter im Kristall
d(d)	Dublett(-Dublett)-Aufspaltung in NMR-Spektren
d.Th.	der Theorie
d.h.	das heißt
D1	NMR-Parameter: Relaxationsdelay vor jedem Experiment
D-A	[4+2]-DIELS-ALDER-Cycloaddition
<i>Dalton Trans.</i>	<i>Dalton Transactions</i> (Zeitschrift)
DCM	Dichlormethan
DE	Diethylether
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Diglyme	Bis(2-methoxyethyl)ether
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran

EA	Elementaranalyse (für C, H, N)
EJIC	<i>European Journal of Inorganic Chemistry; Eur. J. Inorg. Chem.</i> (Zeitschrift)
EJOC	<i>European Journal of Organic Chemistry; Eur. J. Org. Chem.</i> (Zeitschrift)
EN	1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin
ESI	Elektronenspray-Ionisation
et al.	und andere (lat. <i>et alia</i>)
EtOH	Ethanol
FT-IR	Fourier-Transformations IR-Spektrometer (siehe IR)
η^n	Eta η -Notation (Haptizität); Bindung eines Metalls an n Kohlenstoffe eines Liganden
h	engl. <i>hour</i>
HAc	glaciale (konzentrierte) Essigsäure (Eisessig)
HB	engl. <i>HerringBone</i>
HMBC	engl. <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	engl. <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HSQC	engl. <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
HV	Hochvakuum
I_D	Drain-Strom
IR	Infrarot(-Spektroskopie)
IUPAC	Festlegung Nomenklatur-Standards (engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
<i>i</i> PrOH	Isopropanol
<i>J</i>	Kopplungskonstante im 2D-NMR-Experiment
$\kappa^n O$	Kappa κ -Notation (Geometrie); Quantifizierung gleichartig koordinierender Gruppen, z.B. hier: koordinierender Sauerstoff bei Polyether-Koordination an Alkalimetallkationen
$K@K^{10}$	Kalium-Ionen in $\kappa^{10}O$ -Umhüllung, z.B. in $[(B15C5-\kappa^5O)_2K^+]$
KI	Kaliumiodid
L_{BTri}	Benzo[<i>b</i>]triphenylen
L_{Coro}	Coronen
L_{Dec}	Decacyclen
L_{DOPT}	5,6:11,12-Di- <i>o</i> -phenylentetracen (DOPT)
L_{Fluo}	Fluoren
L_{Psrub}	5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di- <i>o</i> -phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren)
L_{Tri}	Triphenylen
L_{Trux}	10,15-Dihydro-5H-diindeno[1,2- <i>a</i> ;1',2'- <i>c</i>]fluoren (Truxen)
$Li@K^6$	Lithium-Ionen in κ^6O -Umhüllung, z.B. in $[(DME-\kappa^2O)_3Li^+]$
LUMO	engl. <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
mind.	mindestens
Me_4EtCp	Tetramethylethylcyclopentadienyl
Me_5Cp	Pentamethylcyclopentadienyl
MO	Molekülorbital (engl. <i>Molecular Orbital</i>)
MPI	Max-Planck-Institut
MS	Massenspektrometrie
Ne	Raumgruppennummer
$Na@K^6$	Natrium-Ionen in κ^6O -Umhüllung, z.B. in $[(DME-\kappa^2O)_3Na^+]$ oder $[(Diglyme-\kappa^3O)_2Na^+]$
Nap	Naphthalin
NMR	Kernresonanz(-Spektroskopie) (engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance (spectroscopy)</i>)
NQ	1,4-Naphthochinon (engl. <i>NaphthoQuinone</i>)

ns	engl. <i>number of scans</i>
μ_{Loch}	Ladungsträgermobilitäten
o-	<i>ortho</i> -Substitutionsmuster
o.ä.	oder ähnliche
ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot
OFET	Organischer Feldeffekt-Transistor (engl. <i>Organic Field Effect Transistor</i>)
p-	<i>para</i> -Substitutionsmuster
PAH	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK; engl. <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>)
P _{Ph}	phenylische (Ph) Bezugsebene bei Kristallstrukturdiskussion
P _{Pn}	phenylenische (Pn) Bezugsebene bei Kristallstrukturdiskussion
P _{Np}	naphthalinische (Np) Bezugsebene bei Kristallstrukturdiskussion
PhMgBr	Phenylmagnesiumbromid
PhMgCl	Phenylmagnesiumchlorid
puriss.	reinst (lat. <i>purissimum</i>)
Rb ^{0.5} @K ⁶	Rubidium-Ionen in halbseitiger $\kappa^6\text{O}$ -Umhüllung, z.B. in Verbindung D mit 18C6
resp.	respektive
RSC Adv.	<i>RSC Advances</i> (Zeitschrift)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett-Aufspaltung in NMR-Spektren
SA	kürzeste Achse der Einheitszelle (engl. <i>Shortest cell Axis</i>)
SET	Einelektronentransfer (engl. <i>Single Electron Transfer</i>)
SHB	engl. <i>Sandwich-HerringBone</i>
SOI	engl. <i>Secondary Orbital Interactions</i>
t	Triplett-Aufspaltung in NMR-Spektren
T _c	kritische Temperatur der Supraleitung
techn.	technisch
Tetraglyme	Bis(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)ether
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan (NMR-Standard)
tol	Toluol
US	Ultraschallbehandlung
v:v	Volumenverhältnis
V _D	Drain-Spannung
V _G	Gate-Spannung
wt.-%	Gewichtsprozent (engl. <i>weight-percent</i>)
z.A.	zur Analyse
z.B.	zum Beispiel
z.S.	zur Synthese
z.T.	zum Teil

III Erklärung von Begrifflichkeiten

'[n]-Circulene'	Beschreibt eine spezielle Stoffgruppe der PAH. Hierin sind kondensierte Ringe cyclisch miteinander verknüpft, so dass die verknüpften Aromaten wiederum selbst eine cyclische Verbindung bilden. '[n]-Circulene' gliedern sich in einen inneren sowie äußeren Perimeter wobei n eine natürliche Laufzahl ist. Beispiele sind Corannulen ([5]-Circulen) oder Coronen ([6]-Circulen).
'Alternanz-Prinzip'	Die Kohlenstoffatome konjugierter Carbocyclen werden abwechselnd einem markierten und nicht markierten Satz zugeordnet. In Verbindungen mit 'Alternanz' liegen markierte Kohlenstoffatome stets neben nicht markierten vor. Herrscht keine 'Alternanz' im Carbocyclus, so kommt es zur direkten Benachbarung von Kohlenstoffatomen desselben Satzes. Der Carbocyclus gehorcht dem 'Alternanz-Prinzip' nicht.
'Fluoranthene'	Stoffgruppe der PAH mit Fluoranthenstruktur(en) im kondensierten Ringsystem.
'geodätisch'	Bezeichnet gekrümmte Aromatenstrukturen aus kondensierten fünf- und sechsgliedrigen Ringen (z.B. Corannulen).
'nackt'	Beschreibung separierter bzw. isolierter (Aromaten-)Anionen im Kristallgefüge ohne direkte Verbindung zu ihren nächsten Gegenionen.
'Pseudorubren'	Leitet sich ab von Rubren und findet sich oft als Beiprodukt der Rubrensynthese (siehe z.B.: R. Zeis, et al., <i>Chem. Mater.</i> 2006 , <i>18</i> , 244-248). Pseudorubren kann in Rubren überführt werden und umgekehrt.
'Rubene'	Stoffgruppe um 2,2'-Bisoiden (Rubren) und dessen Derivate.
'[n](2,7)Pyrenophan'	Stoffgruppe der 'Phane' mit Pyren als aliphatisch-verbrücktem Grundkörper. Dabei bezeichnet n eine natürliche Laufzahl und kodiert für die Anzahl der verknüpften C-Atome der verbrückenden Aliphaten-Kette.

1 Einleitung

Ausgedehnte kohlenstoffbasierte Strukturen^[1] wie sie aus geschlossenen Fullerenen^[2], 1D Kohlenstoffnanoröhren^[3], 2D Graphen^[4], 3D Graphit^[5] und Kohlenstoffnanofasern^[6] bekannt sind, sind aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften intensiv untersuchte Materialien aktueller Forschung. Die Stoffgruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK; engl. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*, PAH), umfasst eine Vielzahl an zumeist löslichen Fragment- und Vorläuferverbindungen der genannten Kohlenstoff-Allotrope, mit vergleichbaren physiko-chemischen Eigenschaften.^[7-10] Dementsprechend eignen sich PAH als Modellverbindungen, um die elektronische Struktur, chemische Reaktivität sowie den Ladungsträgertransport auf molekularer und makromolekularer Ebene besser zu verstehen. Insbesondere die Vertreter der Klasse der cyclopentakondensierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (engl. *CycloPenta-fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*, CP-PAH) stellen aufgrund ihrer ausgesprochen hohen Elektronenaffinitäten relevante organische Funktionsmaterialien dar und finden vielfach Verwendung als aktive Komponenten in Halbleiterelementen wie z.B. Transistoren.^[11-16] Hierbei eignen sich die niedermolekularen polycyclischen Verbindungen, dank ihrer ausgewiesenen Löslichkeit in organischen Medien sowie ihrer hohen Sublimationsneigung in hohem Maße für eine gezielte Prozessierung im Rahmen einer technischen Anwendung. Die strukturelle Variationsbreite an zugänglichen nieder- und höhermolekularen (CP-)PAH-Spezies ist jedoch relativ begrenzt, wie auch der Anteil an bereits untersuchten Funktionsmaterialien auf Grundlage solcher (CP-)PAH-Spezies. Dies hängt hauptsächlich mit den limitierten Synthesemöglichkeiten analysenreiner Polycyclen zusammen. Diese fallen zumeist als Produktgemische an und eine quantitative Separation der Reinverbindungen ist oftmals aufwändig oder sogar unmöglich.^[17-22] Somit besteht an der Entwicklung neuer und rationaler Synthesesequenzen zu bislang unzugänglichen PAH-Spezies ein hohes Forschungsinteresse

1.1 Überblick der Arbeit

Die vorliegende und in weiten Teilen kumulative Arbeit behandelt die quantitative Darstellung und vollständige Charakterisierung der bereits seit den 1930er Jahren literaturbekannten CP-PAH Spezies 5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen (DOPT, L_{DOPT}, **1**) (Abbildung 1, Kapitel 3.1) in analysenreiner Form sowie deren erfolgreiche Implementierung in einen organischen Feldeffekttransistor (OFET) (Kapitel 3.2).

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde zunächst eine rationale Syntheseroute für den Kohlenwasserstoff **1** entwickelt. Hierzu wurden z.T. historische Synthesesequenzen zu DOPT **1** auf aktuellstem Stand der Technik reevaluiert (detaillierte Diskussion im Anhang - Kapitel 7.1). Dabei konnte eine Vielzahl an Nebenprodukten und Intermediaten via Röntgenkristallstrukturanalyse erstmalig aufgeklärt und so vertiefende Einblicke in den Reaktionsverlauf der historischen Routen gegeben werden (Schema 8 und Tabelle 6). Der Schlüsselschritt der auf Grundlage dieser Routen etablierten Synthesestrategie zu DOPT **1** erfolgt über eine bislang nicht beschriebene doppelt reduktive Eliminierung der strategischen Vorläufersubstanz 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren, L_{PsRub}, **2**) mittels elementarem Alkalimetall. Hierbei eröffnet die neue Synthesesequenz neben der Darstellung von reinem DOPT **1** im Gramm-Maßstab, zugleich einen fast quantitativen Zugang zu Pseudorubren **2**. Auf Basis dieser neuentwickelten Route konnten die elektrischen Eigenschaften von **1** als Halbleiter innerhalb einer organischen Feldeffekttransistorgeometrie erstmals untersucht werden. Die Aufklärung der Kristallstruktur von DOPT **1** in zwei polymorphen Typen liefert fundamentale Einblicke in den Vorgang des beobachteten Ladungsträgertransports innerhalb des aktiven halbleitenden Materials.

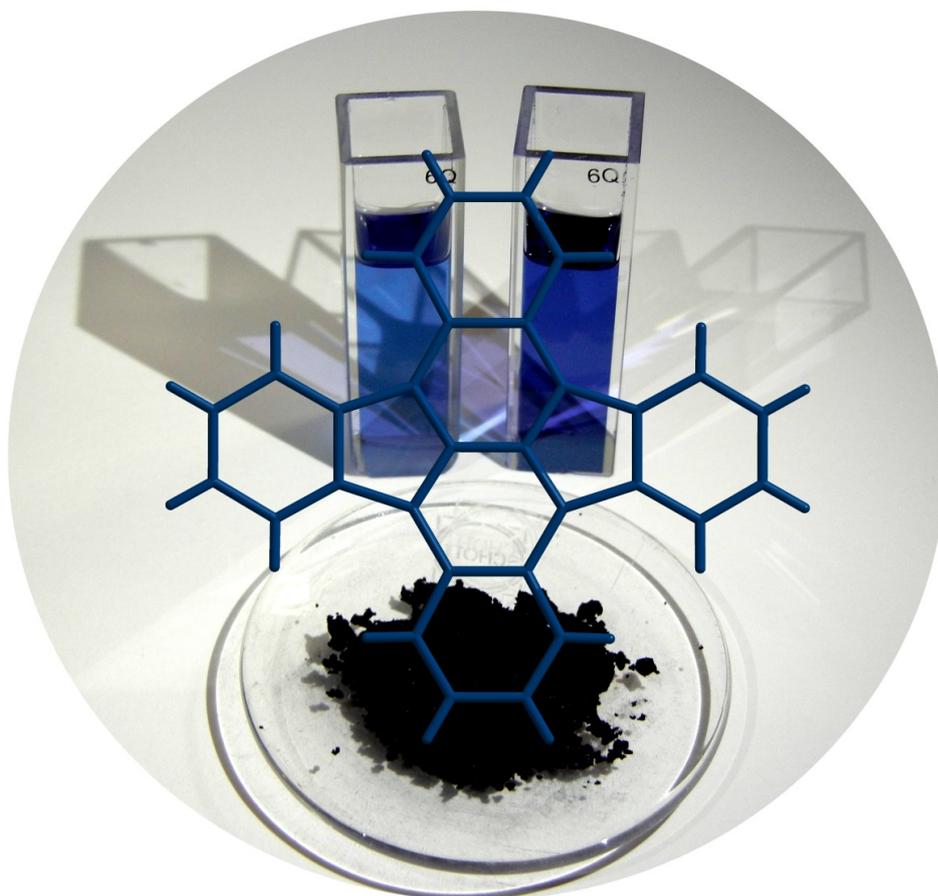


Abbildung 1: Schematische Molekülstruktur der planar-kreuzkonjugierten CP-PAH-Spezies 5,6:11,12-Di-*o*-phenyltetracen (DOPT, **1**). In halb-konzentrierter und gesättigter Lösung (hier: Chloroform bei Raumtemperatur) zeigt sich eine intensive Blau-Färbung. Im Feststoff liegt **1** als blau-schwarzes feinkristallines Pulver vor.

Neben einem direkten Anwendungsbezug der Titelverbindung **1**, war auch das bislang unerforschte chemische Verhalten von DOPT **1** und dessen Vorstufe Pseudorubren **2** von besonderer Bedeutung. Hierbei konnten die ersten metallorganischen Komplexverbindungen der beiden ausgedehnten π -Liganden Pseudorubren **2** und DOPT **1** realisiert und vollständig röntgenographisch analysiert werden. Zum einen konnte die DOPT-Vorläufersubstanz Pseudorubren **2** zusammen mit den kleineren CP-PAHs Fluoren (L_{Fluo} , **3**) und Truxen (10,15-Dihydro-5H-diindeno[1,2-*a*;1',2'-*c*]fluoren, L_{Trux} , **4**) in Form von Silber^I-Addukten (**A** - **C**) isoliert und vollständig charakterisiert werden (Kapitel 4.1). Zum anderen wurden erste metallorganische Komplexverbindungen der Leitsubstanz DOPT **1** in Form von bislang unbekannten Rubidium Tripeldecker-Einheiten (**D**) sowie in einer eindimensionalen Cäsium-Koordinationsverbindung (**E**) realisiert. Zusätzlich konnte in beiden Strukturen **D** + **E** die Ausbildung eines seltenen innerkristallinen Polymorphismus beobachtet und gedeutet werden (Kapitel 4.2).

Darüber hinaus bot das bis dato unerforschte π -System DOPT **1** als voll-planares CP-PAH eine optimale Grundlage für erste systematische Studien hinsichtlich des strukturellen Verhaltens eines ausgedehnten Aromaten unter Elektronenbeladung. Dabei bietet die Klasse der PAHs aufgrund der oftmals hohen Elektronenaffinität ihrer Vertreter bestmögliche Voraussetzungen für die Darstellung und Isolierung stabiler, anionischer Molekülzustände.^[23] Nach Reduktion eines elektronenaffinen PAH-Systems und Besetzung leerer Molekülorbitale (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) nimmt die Ladungsdichte des PAH zu. In Relation zum Neutralzustand des Moleküls kommt es in der Folge zu Änderungen der Bindungslängen innerhalb des reduzierten Systems, d.h. zur Kontraktion der C_{π} - C_{π} -Bindungen in Bereichen erhöhter Elektronendichte sowie zur Expansion entsprechender Bindungen in Bereichen verringerter Elektronendichte.

Hierbei gibt die räumliche Gestalt des nach Dichtefunktionaltheorie (DFT) kalkulierten LUMO im Neutralzustand des PAH die zu erwartenden Positionen erhöhter Ladungsdichte vor. Die Berechnung ist jedoch nur für das entstörte Molekül im leeren Raum gültig, d.h. ohne elektrostatische Einflüsse von z.B. koordinierenden Gegenionen auf die Elektronenverteilung im π -System oder die Lage benachbarter Anionen im Kristallgefüge. Ein Abgleich experimenteller Röntgenstrukturdaten des reduzierten PAH-Zustands mit den theoretischen Berechnungen der Molekülorbitale (engl. *Molecular Orbital*, MO) erlaubt daher eine direkte Aussage über den Grad elektrostatischer Wechselwirkungen des reduzierten π -Systems mit seiner direkten Umgebung.

Hierzu wurden nach Alkalimetallreduktion^[24] des voll-planaren PAH DOPT **1** die freien Metallionen mit geeigneten Ligandenhüllen gekapselt und zusammen mit den nunmehr isolierten Aromatenkörpern als sogenannte Lösungsmittel-separierte PAH-Anionen kristallisiert sowie röntgenographisch analysiert. Die hierdurch gewonnenen Erkenntnisse erlauben zum einen die unmittelbare Kontrolle über das Ausmaß struktureller Deformation der generierten DOPT-Anionen (Kapitel 5.1), zum anderen gelang durch vollständige elektronische Kapselung der Kationen die Kristallisation der ersten nachweislich freien PAH-Anionen im Kristallgefüge ohne erkennbare elektrostatische Perturbation des negativ geladenen Aromatenkörpers durch die ihn im Kristallgitter umgebenden Gegenionen (Kapitel 5.2).

Die erhaltenen Resultate geben wichtige neue Impulse in der chemischen Umsetzung und Reaktivität von DOPT **1** und sind möglicherweise methodisch auf vergleichbare π -Systeme übertragbar. Hier erscheint insbesondere eine direkte Kontrolle der strukturellen Verbiegung der PAH-Anionen über geeignete Paarung von Lösungs- und Reduktionsmittel möglich. Ein solcher gezielter Eingriff in die ausgewiesene Geometrie der PAH-Anionen eröffnet darüber hinaus neue Möglichkeiten der Reaktionsführung im Rahmen der kontrollierten chemischen Umsetzungen von PAHs. Letztlich lassen sich durch die gezielte Darstellung elektronisch unbeeinflusster PAH-Anionen in Festkörperstrukturen auch elektronische Transport- und Strukturprozesse in organischen Bauteilen besser verstehen.

1.2 Ziele dieser Arbeit

Somit ergeben sich nachstehende Aufgabenstellungen für die vorliegende Arbeit:

- Es sollte eine neue Syntheseroute zum bereits literaturbekannten Carbocyclus DOPT **1** etabliert werden, welche erstmals dessen Darstellung in analysenreiner Form und hohen Ausbeuten erlaubt. Hierbei sollten zunächst alle bekannten Synthesesequenzen des Zeitraums von 1930 bis 1960 reevaluiert und, soweit möglich, optimiert werden. Dabei sollte die Identität bislang nicht genauer aufgeklärter Intermediate und Nebenprodukte zweifelsfrei, wenn möglich auch strukturell, verifiziert werden.
- Analysenreines DOPT **1** sollte in eine prototypische Baueinheit eines organischen Feldeffekttransistors (OFET) eingebracht und hinsichtlich der Güte des strukturell zu erwartenden Ladungsträgertransports entlang der planar-kreuzkonjugierten π -Ebenen im Festkörper untersucht werden.
- Sowohl mit dem neu zugänglichen CP-PAH DOPT **1** als auch mit dessen bislang unerforschter Vorläuferverbindung Pseudorubren **2** sollten exemplarische Koordinationsverbindungen kristallisiert und röntgenographisch charakterisiert werden, um erste Erkenntnisse über deren noch unbekannte Reaktivität zu gewinnen.
- Zudem bietet die Titelverbindung DOPT **1** aufgrund seines strukturstabilen und ausgedehnten konjugierten π -Systems die Möglichkeit der reversiblen Elektronenbeladung und der Untersuchung seiner freien anionischen Strukturen im Festkörper. Hierzu sollten die ersten '*nackten*' Anionen von DOPT **1** nasschemisch synthetisiert, mit geeigneten Methoden kristallisiert, röntgenkristallographisch analysiert und strukturelle Unterschiede bestimmt und kritisch diskutiert werden.

2 Klassifizierung von DOPT innerhalb der Klasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe

Der Carbocyclus 5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen (DOPT, **1**) weist eine ungerade Anzahl von 15 Elektronenpaaren (30 π -Elektronen) im durchgehend konjugierten System auf und genügt so der $(4n+2)$ -HÜCKEL-Regel für Aromaten ($n = 7$). DOPT gehört damit zur umfangreichen Klasse der annellierten (kondensierten) Aromatensysteme, d.h. benachbarte Ringsysteme teilen sich eine gemeinsame $C_{\pi}-C_{\pi}$ -Bindung. Derartige polycyclische Systeme untergliedern sich grundsätzlich in die beiden Hauptklassen, der (I) rein benzenoiden Ringsysteme von bevorzugt hoher intrinsischer Planarität (engl. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAH) sowie der (II) Polyarene mit verknüpften fünf- und sechsgliedrigen Ringsystemen von teils gebogener ('geodätischer'^[25]) Struktur (engl. *Cyclopenta-fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, CP-PAH).^[7,26]

DOPT gehört somit zur Klasse der CP-PAH sowie zur Untergruppe der Fluoranthene-Derivate ('Fluoranthene'). Diese sind aufgebaut aus verknüpften fünf- und sechsgliedrigen Ringsystemen. Seltene Ausnahmen bedingen eine abnorme Verkrümmung des π -Systems, wie es z.B. beim kleinsten '[*n*]-Circulen' Corannulen ($n = 5$) zu beobachten ist. Dort resultiert der cyclische Zusammenschluss von fünf Benzolringen in einer hohen Ringspannung um den zentral gebildeten Fünfring und somit in einer gekrümmten 3D Halbschalenstruktur. Im Gegensatz zu vollbenzenoiden Ringsystemen (I) genügt die Klasse der 'Fluoranthene' jedoch nicht den Anforderungen des sogenannten 'Alternanz-Prinzips' (Abbildung 2).^[7,27]

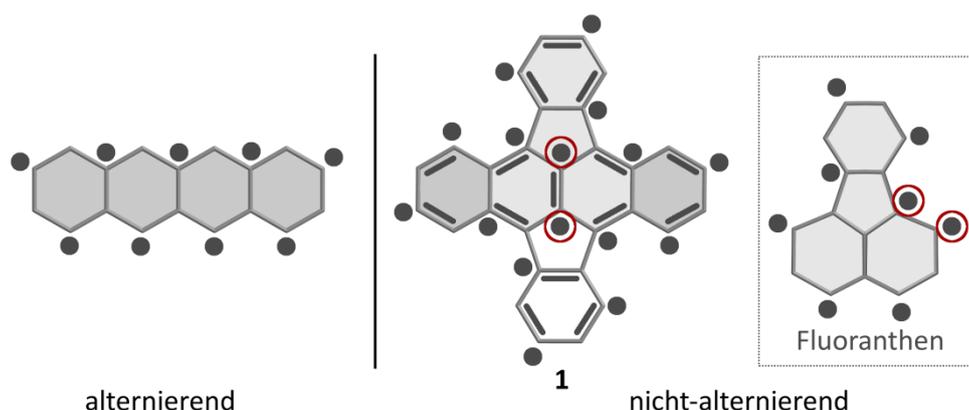


Abbildung 2: Illustration des 'Alternanz-Prinzips'^[7,27] am Beispiel von (links) Tetracen, (mitte) DOPT **1** sowie (rechts) Fluoranthen. Tetracen gehört beispielsweise zur Gruppe der alternierenden PAH, DOPT als Fluoranthene-Derivat zur Gruppe der nicht-alternierenden PAH. Die C-Atome des π -Systems werden alternierend markiert (•), sodass markierte C-Atome nur mit nicht-markierten C-Atomen verknüpft sind. (○) Ist dies nicht möglich, so wird die Verbindung als nicht-alternierender PAH bezeichnet. Hierdurch kommt es zur Ausbildung eines breiten Spektrums an elektronischen Eigenschaften.

Ist zumindest ein fünfgliedriger Ring Teil des konjugierten π -Systems, so liegen mindestens zwei C-Atome identischer Parität in direkter Nachbarschaft vor. An dieser $C_{\pi}-C_{\pi}$ -Bindung kommt es in der Folge zur elektronischen Wechselwirkung zwischen Atomorbitalen des gleichen Satzes. Daher ist auch das sogenannte 'Paarungstheorem' nicht weiter gültig.^[7,27] D.h., bindende und antibindende Orbitale sind asymmetrisch gegenüber dem energetischen Bezugspunkt verteilt, wodurch es zu unterschiedlichen Beträgen der jeweiligen Atomorbital-Koeffizienten von bindenden und antibindenden Molekülorbitalen kommt. Somit weisen nicht-alternierende PAHs ein permanentes Dipolmoment auf. Diese Unterschiede sind ursächlich für die im Vergleich zu rein benzenoiden PAH-Systemen abweichende elektronische Struktur der CP-PAHs und eröffnen gleichzeitig ein breiteres Spektrum elektronischer Eigenschaften, als sie in klassischen PAHs typischerweise beobachtet werden.^[22]

Die erweiterte Klassifizierung erfolgt zudem in die Unterkategorien der (1) alternierenden Kohlenwasserstoffe sowie der (2) nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe. Wobei nicht-alternierende CP-PAHs gemäß der Anzahl ihrer mit dem π -System geteilten C_{π} - C_{π} -Bindungen des konjugierten Fünfrings in vier weitere Subklassen A (zwei C_{π} - C_{π} -Bindungen des Fünfrings verknüpfen zwei annelierte Sechsringe, z.B. Acenaphthylen), B (drei geteilte Bindungen, z.B. Fluoranthen), C (4 geteilte Bindungen, z.B. Benzo[ghi]fluoranthen) sowie D (5 geteilte Bindungen, z.B. Corannulen) unterteilt werden. Zusätzlich wird anhand der im Molekül auftretenden Typen an quartären C-Atomen (C_q) differenziert. Liegen ausschließlich außenliegende C_q vor, spricht man von (a) kata-kondensierten PAHs. Liegen zusätzlich innere C_q vor, so spricht man von (b) peri-kondensierten PAHs. Gemäß dieser Klassifizierungen ist DOPT ein Vertreter der II. Hauptklasse, der (2) nicht-alternierenden, (b) peri-kondensierten PAHs vom B-Typ.

Die Nummerierungsabfolge der C-Atome für DOPT sowie für alle weiteren diskutierten PAH, wie auch die Namensgebung der Moleküle, folgt im Rahmen der vorliegenden Dissertation und der darin enthaltenen Zeitschriftenartikel den allgemein gültigen Vorschriften des IUPAC-Regelwerk.^[28,29] Reinverbindungen sind in Reihenfolge ihrer Behandlung im Text aufsteigend nummeriert (**1, 2, 3,...**). Zur deutlichen Abgrenzung sind Koordinationsverbindungen von der fortlaufenden Nummerierung ausgenommen. Die Kennzeichnung erfolgt in alphabetischer Reihenfolge entsprechend ihrer Nennung (**A, B, C,...**). Abkürzungen (DOPT, NQ, DP, etc.) und Trivialnamen (Pseudorubren, Truxen, etc.) sollen eine weitere Diskussion im Text vereinfachen.

3 $[\pi-\pi]$ -Wechselwirkungen

In reinen PAH-Spezies wie DOPT **1**^[30] dominieren relativ starke elektrostatische Kräfte zwischen benachbarten π -Systemen. Diese $[\pi-\pi]$ -Wechselwirkungen sind mit einer Bindungsstärke von bis zu $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ maßgeblich für die beobachtete Stabilität der Verbindungen im Kristallgefüge und diktiert insbesondere deren elektronische Eigenschaften im Festkörper.^[31,32] $[\pi-\pi]$ -Wechselwirkungen ergeben sich aufgrund der geometrischen Struktur konjugierter π -Systeme und ihrem daraus resultierenden Quadrupolmoment (siehe Kapitel 4.1). Das etablierte Modell nach HUNTER und SANDERS beschreibt für den klassischen Fall des elektronenreichen Aromaten ein Modellsystem für die Interaktion der PAH mit ihren direkten Nachbarn im Kristall (Abbildung 3).^[31]

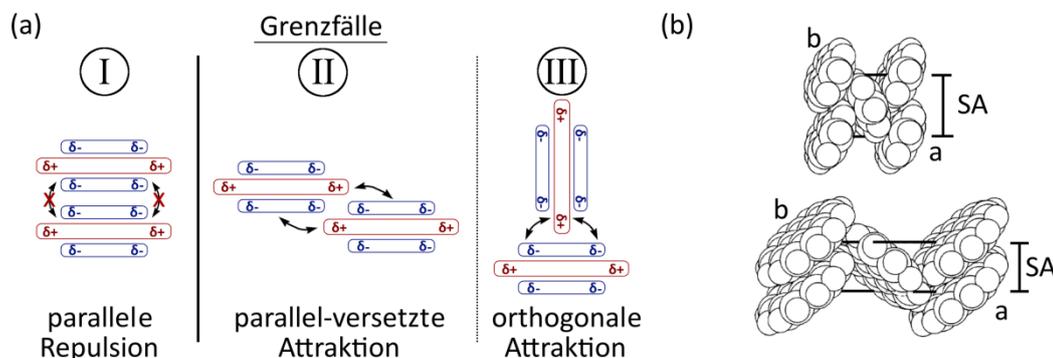


Abbildung 3: (a) Illustration nach MARTINEZ und IVERSON^[32] in Anlehnung an das dreischichtige HUNTER-SANDERS-Modell^[31] zur Beschreibung der $[\pi-\pi]$ -Wechselwirkungen zwischen elektronenreichen PAH-Molekül im Festkörper. Drei Grenzfälle werden diskutiert: (I) parallele Fläche-Fläche (engl. *parallel face-centred*)^[32] Ausrichtung der gestapelten Moleküle bei starker Repulsion der negativen Potentialflächen (δ^-), (II) parallel-versetzte (engl. *parallel-displaced* oder *parallel offset*)^[32] Ausrichtung der benachbarten Moleküle mit guter Interaktion entgegengesetzt polarisierter Bereiche der π -Systeme, (III) orthogonale (engl. *T-shaped* oder *Y-shaped edge-to-face interaction*)^[32] Ausrichtung der Moleküle mit ausgeprägten attraktiven Wechselwirkungen zwischen der positiv polarisierten σ -Ebene (δ^+) und der negativ polarisierten π -Elektronenwolke. (b) Darstellung typischer Orientierungen im Festkörper nach GAVEZZOTTI.^[33] Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (oben) Naphthalin im Fischgräten-Typ (SA $> 5.4 \text{ \AA}$; engl. *HerringBone*, HB) und (unten) Coronen im γ -Typ ($4.6 \text{ \AA} < SA < 4.0 \text{ \AA}$), kategorisiert anhand der kürzesten Zellachse (engl. *Shortest cell Axis*, SA).

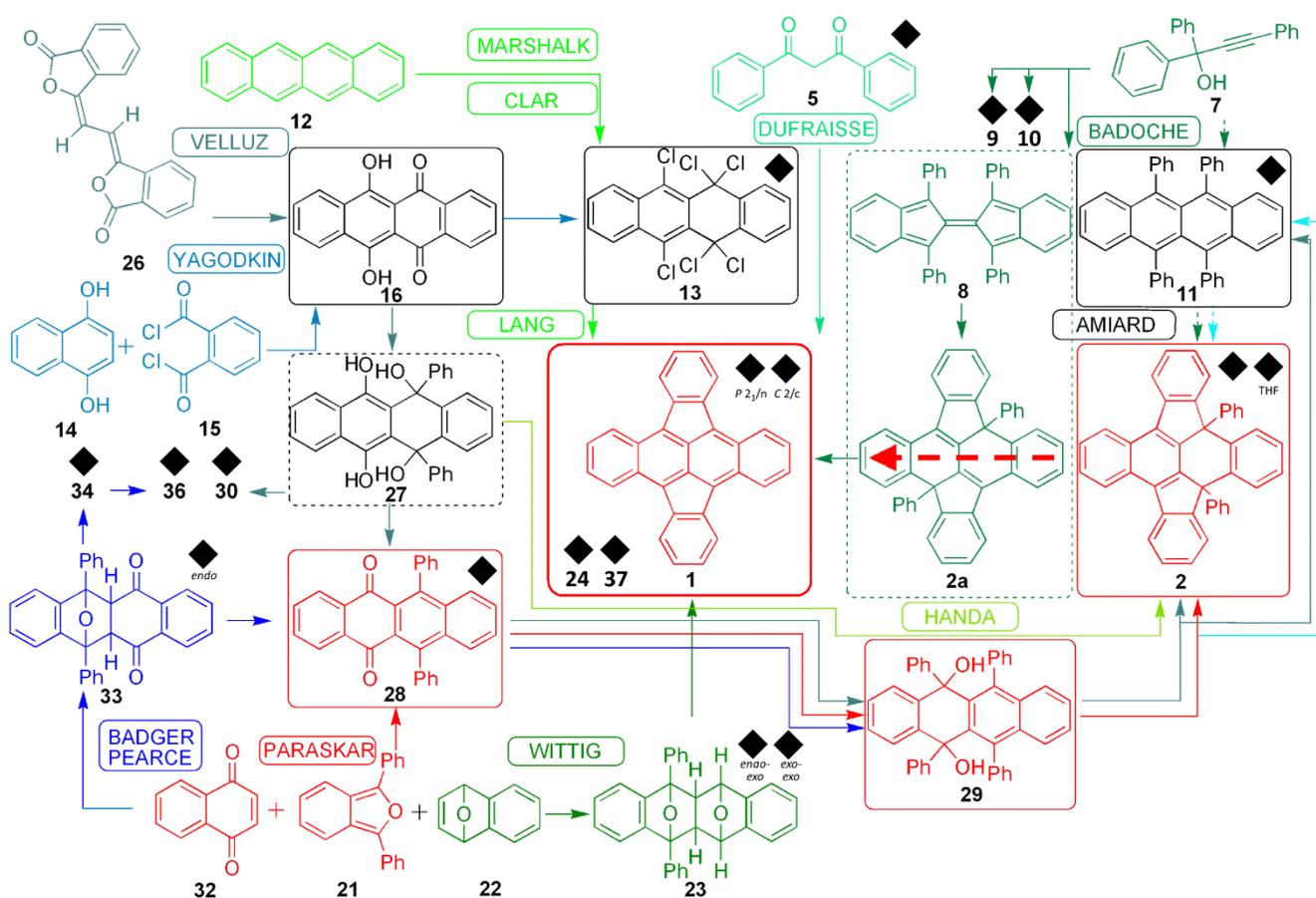
Ein positiv polarisiertes Netzwerk aus C-C- σ -Bindungen entlang des sp^2 -hybridisierten, konjugierten π -Systems wird von zwei negativ polarisierten Ebenen der π -Elektronen-Wolken der Kohlenstoff- p_z -Orbitale umschlossen. Es kommt zur Konzentration von negativer Ladungsdichte entlang der Flächen der konjugierten Cyclen sowie zur Anreicherung von positiver Ladung entlang des Umfangs der Molekülebene (siehe auch Abbildung 5). Die π -Systeme ordnen sich im Kristallgefüge somit bevorzugt orthogonal (engl. *T-shaped* oder *Y-shaped edge-to-face interaction*, III) oder parallel-versetzt (engl. *parallel-displaced* oder *parallel offset*, II) zueinander an, da diese Ausrichtung eine bestmögliche elektronische Interaktion der entgegengesetzt polarisierten Bereiche ermöglicht.^[32] Eine direkte $\pi-\pi$ -Stapelung ohne Versatz (engl. *parallel face-centred*, I) ist aufgrund der starken Repulsion gleichgeladener Potentialflächen in Reinstoffen nicht zu beobachten. Eine Ausnahme stellt jedoch die Kokristallisation von zwei Stoffen mit komplementären Quadrupolmomenten dar. Dort ist auch eine versatzlose Fläche-Fläche Stapelung der alternierenden Bindungspartner gemäß Typ I möglich (z.B. Benzol/Hexafluorbenzol). In Abhängigkeit der beobachteten elektrostatischen Wechselwirkung sowie der äußeren Geometrie des PAH (z.B. linear, verzweigt, flächig-ausgedehnt oder 'geodätisch') ergibt sich eine Reihe an Packungstypen für PAH. Bereits Ende der 1980er Jahre konnte von DESIRAJU und GAVEZZOTTI gezeigt werden, dass geometrisch ähnliche Verbindungen oft im selben Packungsmotiv kristallisieren.^[33,34] Hierbei wird am häufigsten der Fischgräten- (engl. *HerringBone*, HB; z.B. Naphthalin, Anthracen), γ - (z.B. Coronen, Hexabenzocoronen), β - (z.B. 1,2:3,4:9,10-Tribenzopyren) sowie Sandwich-Fischgräten-Typ (engl. *Sandwich-HerringBone*, SHB; z.B. Pyren, Perylen, Quaterrylen) beobachtet.^[33,34] Kompakte PAHs mit vergleichsweise geringen molekularen Oberflächen kristallisieren bevorzugt in den beiden Fischgräten-Motiven HB und SHB.

Großflächige oder asymmetrische PAHs nehmen vermehrt, aber nicht zwingend, einen γ - oder β -Typ ein.^[33] Die unterschiedlichen Typen leiten sich dabei von der Länge der kürzesten Zellachse (engl. *Shortest cell Axis*, SA) ab. Hierbei gilt für HB: $SA > 5.4 \text{ \AA}$, für γ : $4.6 < SA < 4.0 \text{ \AA}$ sowie für β : $SA < 4.0 \text{ \AA}$.^[33] Je kürzer SA, desto weniger sind die PAHs innerhalb einer Stapelrichtung gegeneinander parallel verschoben. Die Orientierung der Moleküle unterschiedlicher Stapelrichtungen geht mehr und mehr über in eine orthogonale Ausrichtung (Typ II \rightarrow Typ III). Zudem sind die unterschiedlichen Ebenen mit abnehmender SA stärker gegeneinander verkippt. Der SHB-Typ hingegen ist charakterisiert durch das Vorliegen molekularer Paare, die wiederum als solches im Fischgrätenmuster angeordnet sind. Das jeweilige Packungsmotiv einer polycyclischen Verbindung bestimmt letztlich deren elektronische Eigenschaften, da der Ladungsträgertransport in besonderem Maße von Art und Umfang der $[\pi-\pi]$ -Überlappung benachbarter Moleküle im Festkörper bestimmt wird. Somit ist die Kristallstrukturbestimmung dieser Materialien für eine Diskussion und Interpretation ihrer Funktionalität im organischen Bauteil von hoher Bedeutung (Kapitel 3.2).

3.1 Synthese von 5,6:11,12-Di-*o*-Phenylentetracen (DOPT)

Tobias Wombacher, Sabine Foro und Jörg J. Schneider, *High-Yielding Synthesis and Full Spectroscopic Characterization of 5,6:11,12-Di-*o*-Phenylentetracene and Its Synthesis Intermediates*, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 569-578.

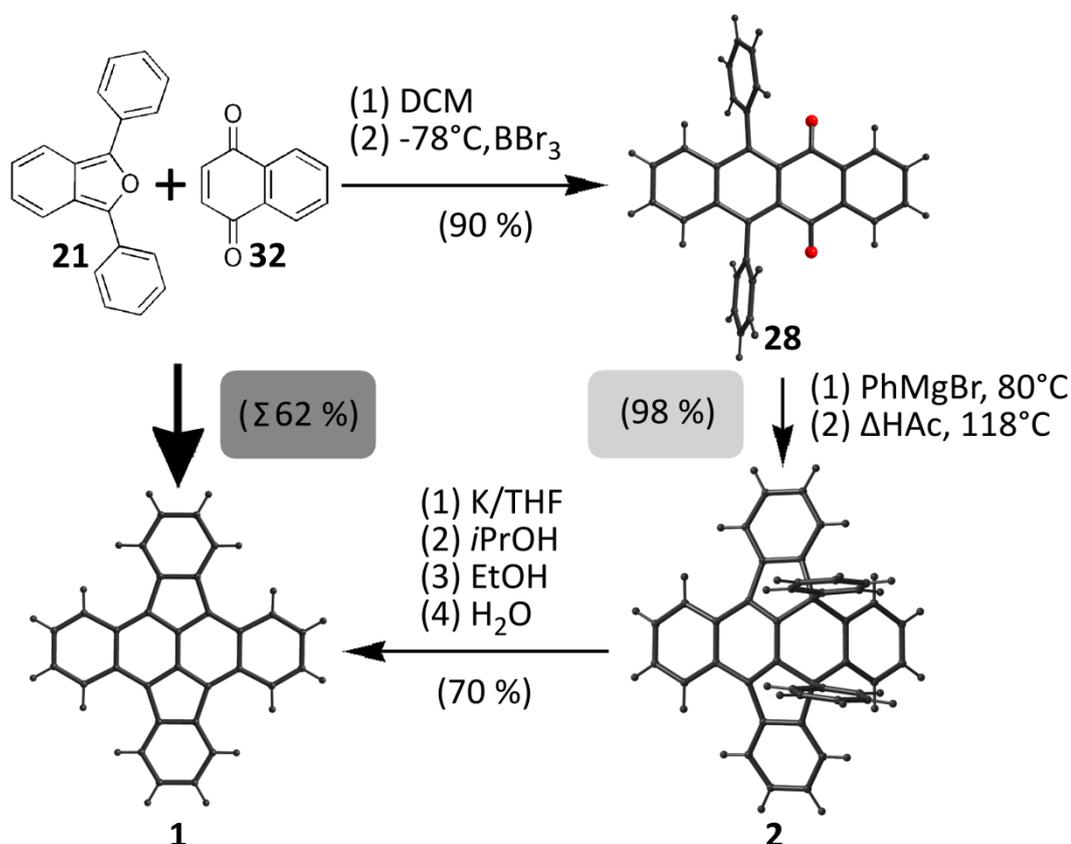
Ausgangspunkt der Dissertationsschrift war die Entwicklung einer rationalen Synthesestrategie zur Darstellung der cyclopenta-kondensierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff-Verbindung (CP-PAH) 5,6:11,12-Di-*o*-Phenylentetracen (DOPT, **1**). Derartige CP-PAH sind unter anderem für elektronische Anwendungsbereiche von gesteigertem Interesse, aufgrund limitierter Synthesestrategien und konkurrierender Nebenreaktionen jedoch oftmals nur in geringen Mengen zugänglich.^[22] Im Zuge der Entwicklung wurden zunächst alle historischen DOPT-Syntheserouten auf dem neuesten Stand der Technik reevaluiert (Schema 1). Dabei konnte zudem eine Vielzahl an Intermediaten erstmalig vollständig charakterisiert werden.



Schema 1: Darstellung aller im Rahmen der Dissertation verfolgten Synthesesequenzen zu DOPT **1**. Eine detaillierte Diskussion der einzelnen Routen inklusive Charakterisierung der isolierten Zwischenstufen und Nebenprodukte ist im Anhang aufgeführt (Kapitel 7.1) und soll an dieser Stelle nicht erfolgen; (◆) Verbindungen die erstmals via Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten sind gesondert hervorgehoben. (→ / ->) Die neuartige Synthesesequenz über doppelte Eliminierung zweier Phenylgruppen ist rot markiert.

Die Darstellung der cyclopenta-kondensierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff Verbindung DOPT **1** gelingt letztlich über Einführung eines neuartigen Syntheseschritts (siehe -> in Schema 1) und bereite damit den Weg für weitere Forschungen an diesem Aromatensystem.

Die im *European Journal of Organic Chemistry* 2016^[35] veröffentlichte Reaktionssequenz basiert auf erneuter Evaluation und Zusammenführung historischer Syntheseschritte von DUFRAISSE et al.^[36,37] mit jüngeren Veröffentlichungen nach PARASKAR et al.^[38] und liefert 5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen (DOPT, **1**) erstmals in Gesamtausbeuten von ca. 62 % d.Th. (Schema 2). Gleichzeitig ergibt sich hierdurch ein bis dato unbeschriebener quantitativer Zugang zur strategischen Vorläuferverbindung 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydotetracen (Pseudorubren, **2**) in hohen Ausbeuten von 98 % d.Th.



Schema 2: Zusammenfassung der entwickelten Syntheseroute zu DOPT **1**. DIELS-ALDER-Reaktion (D-A) zwischen 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (DP) **21** und Naphthalin-1,4-dion (1,4-Naphthochinon, NQ) **32** führt zur Bildung des Diketons 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion **28**. Die Umsetzung im Rahmen einer GRIGNARD-Reaktion und *in situ* Dehydratisierung in siedendem Eisessig (ΔHAc) erlaubt die fast quantitative Darstellung von Pseudorubren **2** in Ausbeuten von 98 % d.Th. Eine anschließende doppelt-reduktive Eliminierung der peripheren Phenylgruppen liefert DOPT **1** in Ausbeuten von ca. 70 % d.Th., bei Gesamtausbeuten von ca. 62 % d.Th.

Mit Ausnahme von frühen UV-Vis Messungen aus den 1930er und 1950er Jahren sowie ersten Elementaranalysen lagen zu Beginn der Untersuchungen keine weiteren Erkenntnisse zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften des CP-PAH DOPT **1** vor. Eine eingehende Evaluation war jedoch aufgrund der ausgeprägten 2D Struktur und der ausgewiesenen Zentrosymmetrie des kompakten Aromatenkörpers von hohem Interesse. Letztlich konnte DOPT **1** nach umfassender Aufbereitung historischer Synthesesequenzen (Anhang, Kapitel 7.1) erstmalig analysenrein hergestellt werden. Daneben konnte eine Vielzahl von Zwischenverbindungen (siehe Anhang, Schema 8 und Kapitel 7: **2** (mit und ohne THF), **5a** (Keto-Enol-Form), **9**, **10**, **11**, **13**, **16**, **23a** (*endo-exo*-Form) + **23b**• CHCl_3 (*exo-exo*-Form), **24**, **27**, **28**, **30**, **33a** (*endo*-Form), **34**, **36**, **37**) röntgenographisch charakterisiert werden.

Darüberhinaus liefert der neuartige nasschemische Zugang die Zielverbindung DOPT **1** erstmals im Gramm-Maßstab. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die finale Konversion zum Endprodukt **1** in hohen Umsätzen mit ca. 70 % der theoretisch zugänglichen Ausbeute (d.Th.). Die Freisetzung von **1** erfolgt in einem bis dato unbekanntem doppelt reduktiven Eliminierungsprozess aus der Vorläufersubstanz 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren, **2**). Es kommt zur zweistufigen Abspaltung der peripheren Phenylgruppen und zur Rekonjugation der vormals isolierten Ringsysteme, unter Bildung des vollständig sp²-hybridisierten Kohlenstoffgerüsts von DOPT **1**. Thermodynamische Überlegungen geben darüber hinaus einen ersten Einblick in den möglichen mechanistischen Ablauf der doppelten Eliminierung. Dieser erklärt zugleich die beobachtete Bildung der ebenfalls vollständig spektroskopisch charakterisierten Nebenprodukte Biphenyl **38**, 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracene **24** (Dihydro-DOPT) und 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen **10**. Detaillierte Beschreibungen aller im Laufe der Dissertation verfolgten Routen zu DOPT (Schema 1 und Schema 8) sind als ergänzende Information im Anhang zu finden und dienen der Vollständigkeit der Betrachtung.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen des Artikels können als CIF-File beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-1423232 (5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*^[39], **33**), CCDC-1423234 (5,12-Diphenyltetracene-6,11-dion, **28**), CCDC-1423233 (*o*-Dibenzoylbenzol, **34**), CCDC-1423235 (Pseudorubren, **2**), CCDC-1423237 (Pseudorubren, **2**•THF) und CCDC-1423236 (Dihydro-DOPT, **24**) angefordert werden. Die Kristallparameter der Nebenkomponente 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (**10**•DMSO) finden sich zudem in Kapitel 7.2.2 sowie im Begleitmaterial der Veröffentlichung und sind einsehbar unter DOI: 10.1002/ejoc.201501228 (siehe zusätzlich Tabelle 6). Die Präsentation nachfolgender Kopien des Originalartikels der Zeitschrift *European Journal of Organic Chemistry (EJOC/Eur. J. Org. Chem.)* erfolgt mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons gemäß erworbener Lizenznummer 3963060668804.

Fused Aromatic Ring Systems

High-Yielding Synthesis and Full Spectroscopic Characterization of 5,6:11,12-Di-*o*-phenylenetetracene and Its Synthesis IntermediatesTobias Wombacher,^[a] Sabine Foro,^[b] and Jörg J. Schneider^{*,[a]}

Abstract: Herein we present a synthetic gram-scale route to 5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (DOPT, **8**), which is a member of the class of cyclopenta-fused polycyclic aromatic hydrocarbons (CP-PAHs). Full analytical characterization of the title compound was carried out by IR, Raman, UV/Vis, and high-field ¹H NMR spectroscopy, as well as by mass spectrometry. A unique double-elimination of phenylidene moieties, as the key reaction step, gave DOPT for the first time in high purity and

in an isolated yield of >70 %. Re-aromatization of the annulated π -ring system occurred following the reductive elimination of the two phenyl groups from the DOPT precursor. Two alternative reaction pathways for this process are discussed. The synthetic method described herein may allow development of the chemistry of the title compound further, for example, to investigate the organometallic chemistry of DOPT as well as its semiconducting behavior in organic electronics.

Introduction

According to their inter-ring connectivity, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)^[1–3] can be categorized into PAHs with 1) exclusively alternating benzenoidic rings of preferentially high planarity and 2) geodesic polyarenes that exhibit five-membered rings with curved surfaces as a characteristic structural feature.^[4] Both of them display different chemical reactivity and properties that have been intensively studied.^[5,6] In this context, a rational gram-scale synthesis of 5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (DOPT, **8**; Figure 1) is of interest due to the expected planarity of its highly conjugated π -electron system. This structural property might offer new applications for the CP-PAH DOPT as a multifunctional π -perimeter ligand, for example, in arene–metal chemistry, as well as a unique material in organic electronic applications.

Our previous studies in the field of organometallic chemistry of polycondensed aromatics focused on the reactions of PAH anion (PAH^{2–/3–/4–}) solutions and their reactions with [(Cp^B)M] half-sandwich complexes of iron, namely [(η^5 -Me₄EtC₅)-Fe^{II}Cl(N,N,N',N'-tmeda)],^[7] as well as cobalt and nickel, for example, [(η^5 -Me₄RC₅)M(η^2 -O-acac)] (M = Co, Ni; R = Me or Et).^[8,9] Our attention was drawn to the coordination behavior and electron-transfer characteristics of the resulting multidecker metal complexes.^[7–11] The extended conjugation of the title molecule

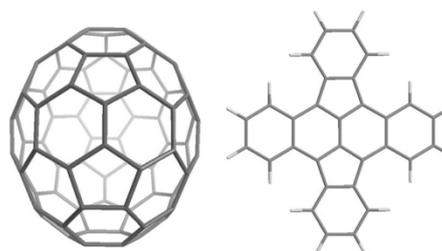


Figure 1. Left: D_{2d} isomer of the geodesic C_{84} fullerene showing the constituent half-bowl fragment of DOPT **8**. Right: Schematic representation of the all-planar cruciform skeleton of DOPT (**8**).

DOPT might enable comparable multiple electronic reduction behavior giving access to potentially stable anionic derivatives of **8**. As a consequence, **8** might serve as a bridging π -perimeter ligand in organometallic chemistry. The two-fold nonalternating fluoranthene moiety may enable the coordination of transition metals at the periphery or in the center ring of **8**. Such studies could help to elucidate general trends in the site preference of the metal coordination of polyarenes. For instance, we have already identified a systematic coordination scheme for the PAH decacyclene, depending on the coordinating metal–ligand fragments introduced.^[7–9] We found that metal coordination occurs at those positions that result in the highest aromaticity for the remaining conjugated PAH fragment of the parent hydrocarbon. According to these results, a preferred coordination to the peripheral phenylene groups is expected for DOPT and will be a focus of future studies. In addition, the inner tetracenic, highly conjugated arene core of **8** might be of interest for organic electronic device applications. Most linearly condensed polyacenes, for example, anthracene,^[12] rubicene,^[13] tetracene,

[a] Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Strasse 12, 64287 Darmstadt, Germany
E-mail: joerg.schneider@ac.chemie.tu-darmstadt.de
http://www.chemie.tu-darmstadt.de/schneider

[b] Institut für Materialwissenschaften, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Strasse 2, 64287 Darmstadt, Germany

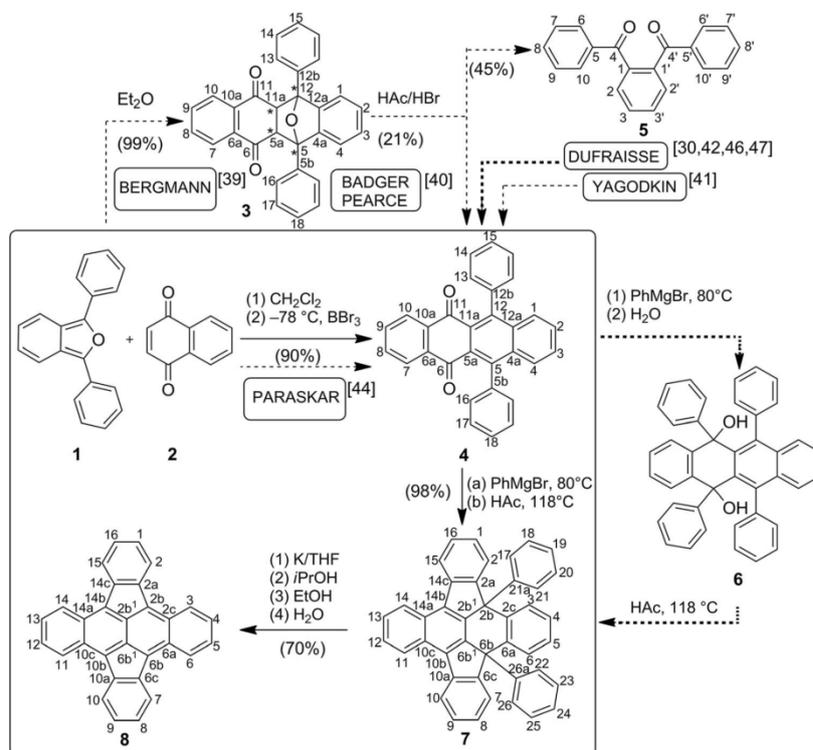
Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201501228>.

rubrene,^[14] and pentacene,^[15] exhibit semiconducting properties and are used as organic p-type semiconductors in organic light-emitting diodes,^[16] organic field-effect transistors (OFETs),^[17] as well as for biosensor applications.^[16] Interestingly the overall carbon connectivity in **8** is found as a basic structural feature in the three fullerenes C₇₈, C₈₂, and C₈₄. Moreover, most of the highly symmetrical fullerene isomers bearing isolated pentagonal rings show multiple fragments of the DOPT molecule (Figure 1).^[18–21]

Because DOPT is embedded in the closed geodesic fullerene molecule (e.g., C₈₄), its structure deviates significantly from the overall planarity expected for the free DOPT molecule. The synthetic approaches to large polyacenes such as **8** (typically >6 fused rings) mostly involve harsh reaction conditions or high-temperature methods typically in the gas phase with a large number of synthesis steps and possibly with the formation of multiple isomers.^[4,22,23] However, the synthesis of such large PAHs is possible in solution, for example, by utilizing enamine chemistry,^[24] Diels–Alder,^[3,25,26] aryne,^[27] and aldol cyclization reactions,^[28] allowing the construction of the main carbon skeleton followed by various re-aromatization steps to finally yield the desired PAH. Indeed, such routes have led to a broader

scope of available polycyclic hydrocarbons with five- and six-membered rings and their derivatives.^[11] The title PAH molecule DOPT was first claimed to be obtained in very low yields by Dufraisse and co-workers about 80 years ago.^[29–31] Simultaneously, Badoche presented a route starting from 1,1-diphenyl-2-propyn-1-ol.^[32,33] Several additional attempts to obtain DOPT were made by Lang and Theiling starting from 5,6,6,11,11,12-hexachloro-5,12-dihydrotetracene and by Wittig et al. employing a Diels–Alder [4+2] cycloaddition of 1,3-diphenylisobenzofuran (DPhIBF, **1**), and 1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalene about 30 years later.^[34,35] However, all the above-mentioned routes give very low yields and various impurities that impede complete purification and subsequent characterization and scale-up, and as such suffer minor shortcomings with respect to exploring the chemistry of DOPT further. Very recently, Murata et al.^[36] published a Pd-catalyzed route to DOPT and its derivatives starting from 5,11-dibromotetracene.^[37] This route utilized an intramolecular Scholl coupling reaction with a high excess of FeCl₃ as oxidant.^[36,38]

Herein, we present a straightforward synthetic approach to DOPT that combines and simplifies all of the various reported reaction sequences and give a complete spectroscopic and



Scheme 1. Complete schematic overview of the most important reaction sequences towards **8** from intermediate **4**. The initial routes of Dufraisse^[30] and Bergmann^[39] were confirmed by characterizing the intermediate reaction products completely and were further developed by the protocols of Badger and Pearce,^[40] Yagodkin,^[41] and Paraskar^[44] and their co-workers. Our successful final route to DOPT is shown in the box. It yields 5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (DOPT, **8**) in an overall yield of >70 % with high purity.

structural characterization of the product as well as earlier proposed reaction intermediates that have now been analytically verified for the first time. Our route relies on the reported Diels–Alder-type chemistry, but introduces a new and, to the best of our knowledge, so far unprecedented elimination step based on an electron-transfer reduction sequence. The combination of both gives the title compound in high yield, without utilizing any transition-metal catalyst. Additionally, we have been able to confirm some long-standing assumptions^[30,39–41] concerning the intermediates obtained en route to the title molecule, putting those earlier speculations on solid experimental ground.

Results and Discussion

Our synthetic route to DOPT relies on a three-step sequence that includes an optimized Diels–Alder reaction between **1** and **2** to give 5,12-diphenyltetracene-6,11-dione (**4**), a subsequent Grignard reaction to yield **7**, followed by a unique re-aromatization reaction to produce **8** (see reaction sequence in the box of Scheme 1). The analytical data for **8** are reported for the first time.

Synthesis of 5,12-Diphenyltetracene-6,11-dione **4** (**1** + **2** → **4**)

A number of routes towards the intermediate **4** have been reported.^[41,42] Dufraisse presented a three-step approach to **4** involving the cyclization of 3,3'-(1,2-ethanediyldiene)bis-isobenzofuranone to yield 6,11-dihydroxytetracene-5,12-dione.^[42] Even with an optimized synthesis of the dihydroxy intermediate, which was reported by Yagodkin et al. in 2009, **4** could only be obtained in low yield or low purity.^[41] Our first attempts towards the synthesis of DOPT (**8**) thus concentrated on the protocols of Bergmann^[39] and Badger and Pearce and co-workers^[40] starting from 1,3-diphenylisobenzofuran (**1**) and 1,4-naphthoquinone (**2**), and included the full characterization of this reported reaction sequence for the first time.^[39,40] Isolation of the accessible Diels–Alder compound 5,12-diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracene-6,11-dione ("Bergmann's compound", **3**)^[38] in a hitherto unreported quantitative yield was achieved by using diethyl ether as solvent. Crystallization from CHCl₃ yielded colorless prisms of **3**. Figure 2 shows the molecular structure of the crystallized *endo* isomer of **3**.

From the ¹H NMR spectroscopic data a ratio of *endo*-**3**/*exo*-**3** of 10:1 can be estimated. Due to an inevitable retro-Diels–Alder reaction, solutions of **3** are unstable and partially decompose back to **1** and **2**. We expect a preferential decomposition of the thermodynamically unstable *exo* isomer into its precursors accompanied by a slow oxidation of **1** in air. This fact together with the significantly lower amount of the *exo* isomer formed could explain the exclusive crystallization of the *endo* isomer of **3**. Its molecular structure is in full agreement with the principle of maximum accumulation of π electrons of unsaturated centers in the activated complex.^[43]

Subsequent acidic de-epoxidation of **3** following the protocol of Badger and Pearce^[40] afforded the product **4** only in low

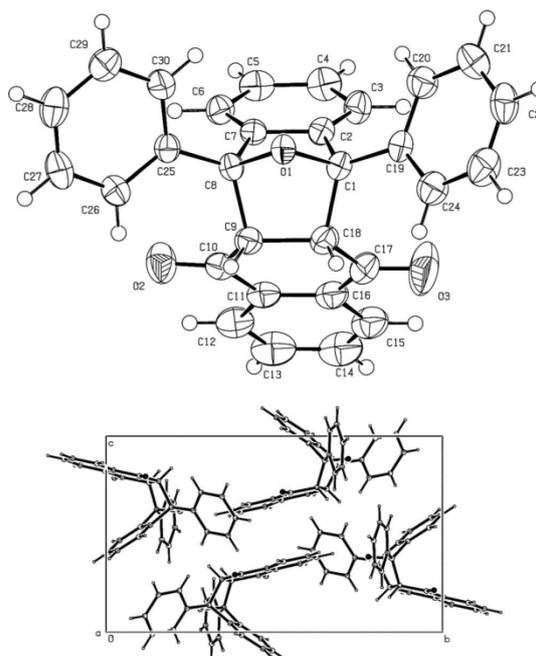


Figure 2. Top: ORTEP plot of the molecular structure of the *endo* isomer of 5,12-diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracene-6,11-dione ("Bergmann's compound", **3**). Bottom: View along the *a* axis of the unit cell of **3** showing two independent molecules. Deviation from the ideal tetrahedral geometry of the sp³ carbon atoms C1 and C8 is observed. This is in line with the maximum variation in bond angle from 99.23(12) (O1–C1–C18) to 108.04(13)° (O1–C8–C25). The boat conformation of the cyclohexene ring with two equatorial protons results in a strong kinking at C9 and C18.

yield, most probably due to the competitive and thermodynamically favored retro-Diels–Alder reaction. A mixture of *o*-dibenzoylbenzene (**5**) as the major product and the desired product **4**, but only as a minor product, was obtained. The formation of **5** in the course of this synthesis could be proven for the first time and its crystal structure was successfully determined (Figure 3). A facile separation of both compounds was achieved by fractional crystallization from hot *n*-butyl acetate. In addition to the original routes of Dufraisse,^[30] Yagodkin,^[41] and Badger and Pearce,^[40] Paraskar et al.^[44] in 2008 presented a promising alternative approach to **4** to which our attention was drawn.

According to Paraskar et al.,^[44] the Diels–Alder reaction of DPHBF (**1**) and 1,4-naphthoquinone (**2**), followed by in situ de-epoxidation using BBr₃ as a Lewis acid catalyst gives **4**. This strong Lewis acid induces a double E1 elimination, which decreases the charge density at the oxygen in the naphthoquinone-like unit.^[45] However, in contrast to the report by Paraskar et al., we were able to achieve a simple purification of **4** to give the product in high yield and purity, which also allowed a structural elucidation by single-crystal structure analysis (Figure 4).

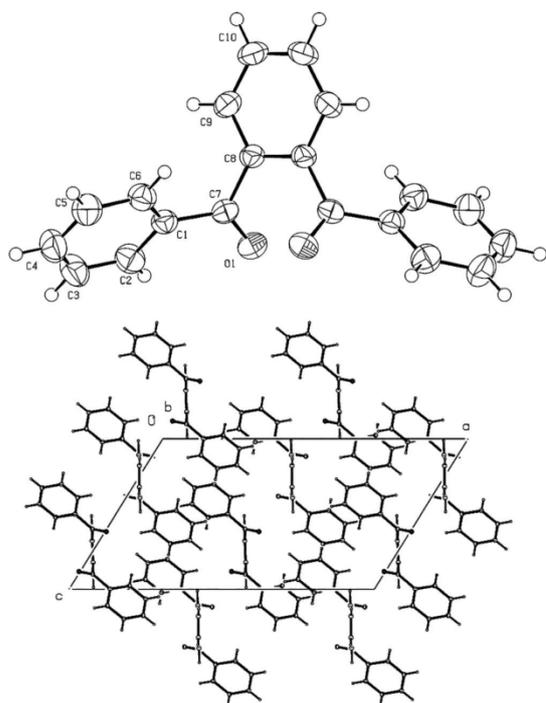


Figure 3. Top: ORTEP plot of the molecular structure of *o*-dibenzoylbenzene (5). Bottom: View along the *b* axis of the unit cell of 5. C7 has no ideal trigonal environment, angles between the adjacent π systems are $117.50(12)$ ($C1-C7-C8$), $120.53(12)$ ($O1-C7-C8$), and $121.97(13)^\circ$ ($C1-C7-O1$). The bond length of $121.70(16)$ pm ($C7-O1$) accounts for a typical $C=O$ double bond. The phenyl plane $P_{Ph}(C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7)$ and phenylene plane $P_{Ph}(C7-C8-C9-C10-C10'-C9'-C8')$ are inclined by an angle of $73.31(5)^\circ$ [$\langle P_{Ph}-P_{Ph} \rangle$] with respect to C7.

Synthesis of 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylene-5,12-dihydro-tetracene (Pseudorubrene, 7; 4 \rightarrow 7)

The subsequent conversion of diketone 4 with an excess of 20 equiv. of phenylmagnesium chloride, followed by acidic hydrolysis and in situ elimination of water in boiling glacial acetic acid resulted in the precipitation and isolation of pure 5,12-diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylene-5,12-dihydro-tetracene (pseudorubrene, 7; Figure 5). Thus, 7 was obtained in a modification of the Dufraisse route (see Scheme 1); however, no analytical characterization has previously been reported.^[46,47] To elucidate its structure, full characterization by NMR, IR, and Raman spectroscopy, MS, and X-ray structure analysis was carried out.

In contrast to the literature,^[43,44] we found that there is no need to isolate the purified dihydroxy Grignard product 6. All the side-products, for example, phenol remained in acetic solution and could be separated directly. Furthermore, the course of the dehydration in glacial acetic acid, which can be easily monitored by EI-MS, is strongly influenced by the concentration of acid. Insufficient acidity and reaction time resulted in an incomplete conversion of 4 accompanied by the presence of hy-

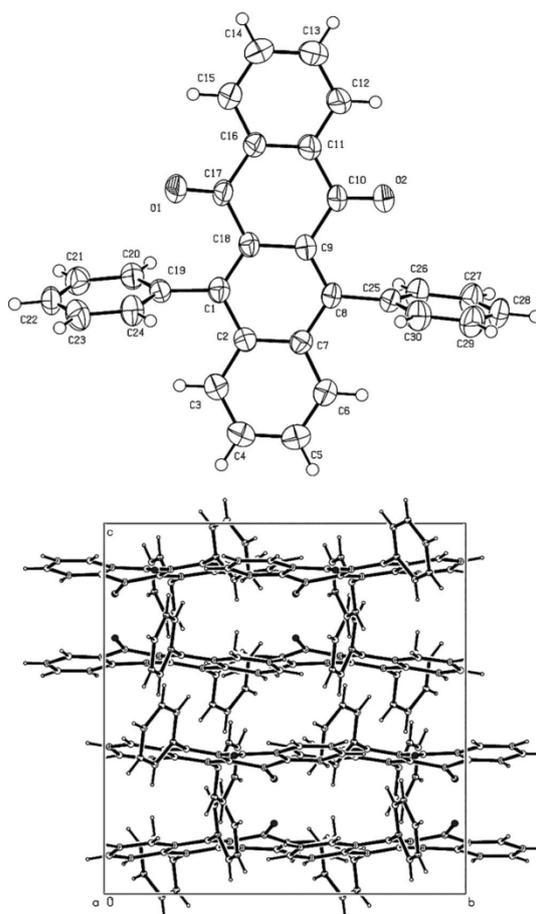


Figure 4. Top: ORTEP plot of the molecular structure of 5,12-diphenyltetracene-6,11-dione (4). Bottom: View along the *a* axis of the unit cell of 4. Due to the sterically demanding phenyl groups, the tetracene backbone $P_{Ph}(C10-C17-C16-C11)$ and $P_{Np}(C10-C17-C18-C9)$ is slightly twisted out of plane at C10 and C17 [$14.51(9)^\circ$]. The re-aromatization of the former epoxy-bearing ring (transformation of 3 into 4) results in significantly shorter and characteristic bond lengths of 4 compared with 3: $152.5(2)$ to $143.2(4)$ pm ($C1-C2$), $158.2(2)$ to $139.2(4)$ pm ($C8-C9$), and $155.5(2)$ to $143.8(4)$ pm ($C9-C18$).

droxy intermediates with an open-ring structure detected at $m/z = 548$ (three phenyl groups, single OH group) and 566 (four phenyl groups, two OH groups 6). The sequential use of fresh glacial acetic acid in excess, however, ensured a full conversion of 4 (see the Supporting Information). Thus, it is possible to control the reaction with respect to the intermediates (single OH- and doubly OH-substituted compound 6) simply by varying the strength of the acid employed.

Synthesis of 5,6:11,12-Di-*o*-phenylenetetracene (DOPT, 8) and Possible Reaction Mechanisms (7 \rightarrow 8)

In the final step of the DOPT synthesis, the aromaticity of the naphthacenic backbone of 7 is restored. This re-aromatization

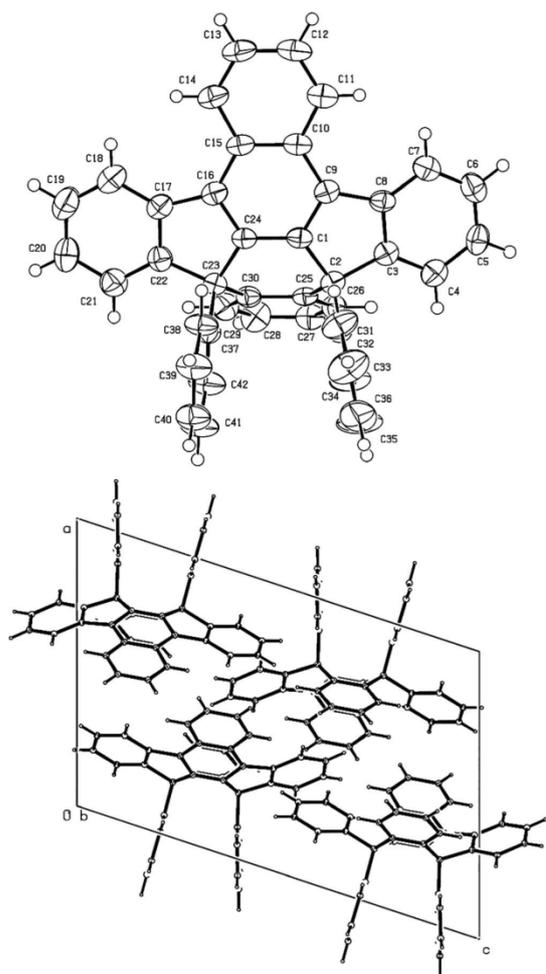
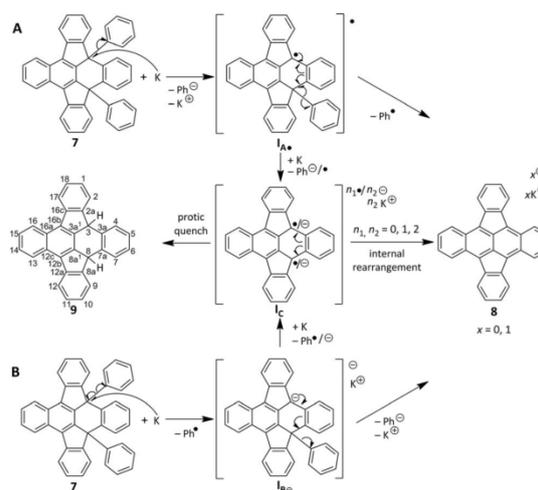


Figure 5. Top: ORTEP plot of the molecular structure of 5,12-diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylene-5,12-dihydrotetracene (pseudorubrene, **7**).^[48,49] Bottom: View along the *b* axis of the unit cell of **7**. The re-aromatization at the former quinone position is reflected by the reduction of the bond length from **4** to **7**: 143.8(4) to 139.08(50) pm (C1–C24), 149.5(4) to 137.91(56) pm (C16–C24), 147.7(4) to 143.58(47) pm (C15–C16), and 138.9(4) to 143.99(54) pm (C10–C15). The out-of-plane tilt of the two phenylene groups is 25.45(23)°, resulting in an overall half-bowl-shaped curvature of **7**.

can be achieved by reductive elimination of the peripheral phenyl rings of **7** by using an excess of sodium or potassium. The stepwise reduction of **7** is accompanied by a characteristic color change from the purple intermediate to the deep-red solution presumably containing the dianionic complex $[\mathbf{8}^{2-}][2M^+]$ ($M = \text{Na}, \text{K}$) at the end. Indeed, the parent neutral polycyclic DOPT (**8**) is obtained from the dianion solution $[\mathbf{8}^{2-}][2M^+]$ by slow hydrolysis in ethanol as an intensely colored, blue-black, analytically pure solid after sublimation at 270 °C/10⁻³ mbar or multiple crystallization steps from hot toluene or pyridine. An

independent reaction of the thus-obtained blue-black DOPT with one or two stoichiometric equivalents of potassium or sodium metal in dry THF resulted in either a stable clear green (1 equiv.) or stable deep-red solution (2 equiv.) after complete consumption of the appropriate amount of metal. Most probably, these solutions contain the stable $[\mathbf{8}^-][K^+]$ and $[\mathbf{8}^{2-}][2K^+]$ mono- or dianions of DOPT, respectively.

To the best of our knowledge there is no example of such a reductive phenyl elimination process leading to a fully aromatized pyracylene derivative reported in the literature. However, early speculations by Badoche on a related elimination process of phenylide fragments from the proposed isomeric structure of 6,12-diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylene-6,12-dihydrotetracene point towards that possibility.^[32] We would expect the thermodynamically favored radical mechanism presented in Scheme 2.



Scheme 2. Proposed radical reaction mechanisms occurring in the final reductive elimination step of pseudorubrene (**7**) to DOPT (**8**). A) A primary single-electron transfer (SET) leads to the elimination of a phenylide radical anion (Ph^-) from **7**. The resulting PAH radical (\mathbf{I}_A^\bullet) releases the second phenyl (Ph^\bullet) as a radical species after internal π -electron redistribution with the subsequent formation of **8**. B) Elimination of a phenyl radical (Ph^\bullet) from **7** leads to an anionic intermediate (\mathbf{I}_B^-), which releases a phenylide (Ph^-) after internal π -electron redistribution to yield **8**. A two-fold reduction step (\mathbf{I}_C) towards the diradical species \mathbf{I}_C^\bullet , the anionic species \mathbf{I}_C^{2-} , or the mixed radical-anion intermediate $\mathbf{I}_C^{\bullet-}$ enables the formation of the observed side-product 5,12-dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (**9**) after quenching, as well as of the delocalized anionic state of **8**. Due to the presence of excess potassium during the reaction, a subsequent reduction to $[\mathbf{8}^{2-}][2K^+]$ should take place, resulting in a deep-red solution.

Two very similar sequences to yield DOPT seem favorable. First, the alkaline metal reduces the aromatic system of **7** by a single-electron-transfer (SET) enabling two conceivable reaction routes. In route A a heterolytic splitting of the weak C–C bond of one peripheral phenyl group would release a phenylide anion (Ph^-). A highly stabilized pseudo-triphenylmethane radical \mathbf{I}_A^\bullet remains. In a second step, an internal electron redistribution initiates the elimination of an unstable phenyl radical (Ph^\bullet).

This highly reactive species tends to recombine with the formation of a biphenyl molecule. In route B the phenyl group is directly released after SET as a highly reactive phenyl radical (Ph^\cdot), generating a stable triphenylmethane carbanion I_B^- . Internal redistribution of the electronic ring system finally releases a phenylidene moiety (Ph^-). In both routes a phenyl anion (Ph^-) and a phenyl radical (Ph^\cdot) are formed during the reduction leading to biphenyl as a side-product. Indeed, biphenyl was detected by NMR spectroscopy and mass spectrometry ($m/z = 154$). A second reduction of either the relatively stable anionic I_B^- or the radical intermediate I_A^\cdot in the presence of excess potassium is possible, yielding the dianionic I_C^{2-} , diradical I_C^\cdot , or the mixed $\text{I}_C^{\cdot-}$ intermediate species I_C . Through internal electron redistribution, negatively charged DOPT, $[\mathbf{8}^-][\text{K}^+]$, can be released. In the case of the formation of a two-fold negatively charged triphenyl moiety I_C^{2-} , protic quenching also leads to the release of compound 5,12-dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (Dihydro-DOPT, **9**), which we indeed isolated as a minor byproduct (1 % yield) in the ethanolic work-up procedure and which we were also able to characterize structurally by X-ray analysis (Figure 6). Moreover, recombination reactions of Ph^\cdot or Ph^- with the radical I_A^\cdot or anionic intermediate I_B^- or by an initial cleavage of one phenylene bond of **7** (C3–C26/C22–C23) may occur. This may result in the triphenyl-tetracene derivative 5,11,12-triphenyl-5,6-*o*-phenylene-5,12-dihydro-tetracene upon protic work-up, which we indeed did isolate, however, so far we have obtained only crystals of poor quality (see the Supporting Information). Based on these findings, the formation of the triphenyl compound seems proven, and most probably rules out a fully concerted mechanism without the formation of the above-mentioned intermediates.

To further distinguish between the two routes we compared the different heats of formation ($\Delta H_{f,298}$) for the reaction pathways A and B. Nicolaides et al. calculated $\Delta H_{f,298}$ values for the phenyl radical (Ph^\cdot , $\Delta H_{f,298} = 340$ kJ/mol) and the phenyl anion (Ph^- , $\Delta H_{f,298} = 224$ kJ/mol) and could show that the formation of Ph^- is favored.^[50] Although lacking $\Delta H_{f,298}$ values for the intermediates I_A^\cdot and I_B^- , we employed the enthalpy data of the triphenylmethane radical (TPM $^\cdot$, $\Delta H_{f,298} = 366$ – 391 kJ/mol^[51]) for I_A^\cdot and the triphenylmethane anion (TPM $^-$, $\Delta H_{f,298} = 180$ kJ/mol^[52]) for I_B^- . The $\Delta H_{f,298}$ data for pseudorubrene (**7**) can be neglected for a first approximation of the reaction process. For $\Delta H_{f,298}$ for K^+ the ionization energy of potassium (4.34 eV^[53]) was used. With these assumptions $\Delta H_{f,298}$ could be calculated as follows: $\Delta H_{f,298,A} = [(\Delta H_{f,298}\text{Ph}^-) + (\Delta H_{f,298}\text{K}^+) + (\Delta H_{f,298}\text{TPM}^\cdot)] = 224 + 419 + 366(391) = 1009(1034)$ kJ/mol for route A. For route B, $\Delta H_{f,298,B} = [(\Delta H_{f,298}\text{Ph}^\cdot) + (\Delta H_{f,298}\text{K}^+) + (\Delta H_{f,298}\text{TPM}^-)] = 340 + 419 + 180 = 939$ kJ/mol.

Route B is therefore thermodynamically favored on the basis of the estimated distinctly lower activation barrier that has to be overcome. Additionally, only the formation of the two-fold triphenyl-like anionic moiety I_C^{2-} according to route B enables the release of compound **9**. Based on these considerations, the formation of **9** could give positive evidence for the predicted reaction mechanism (Scheme 2). Nevertheless, in both routes the driving force is certainly a minimization of the steric stress as well as a gain in the overall aromatization energy.

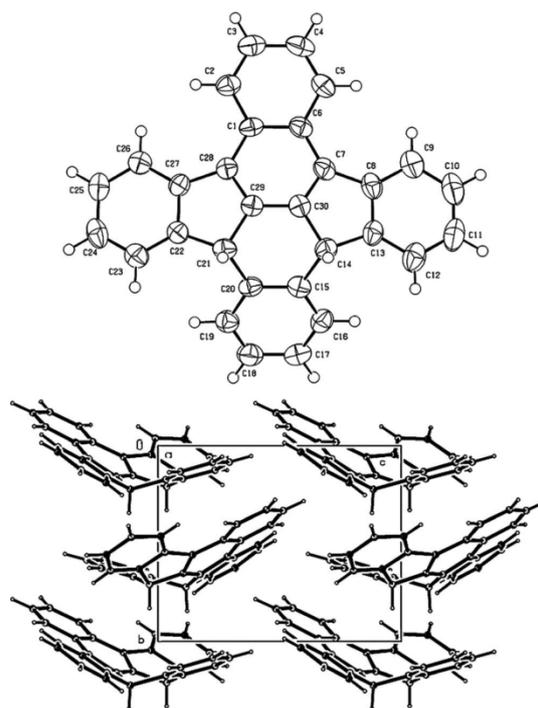


Figure 6. Top: ORTEP plot of the molecular structure of 5,12-dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (Dihydro-DOPT, **9**). Bottom: View along the *a* axis of the unit cell of **9**. Like **7**, Dihydro-DOPT (**9**) adopts a similar bowl-shaped conformation, but shows minor curvature [$\angle(\text{C}29\text{--C}30)$: $17.01(42)^\circ$; **7**: $19.66(27)^\circ$]. Both [$\perp(\text{C}29\text{--C}30)$] phenylene rings are similarly tilted [**9**: $24.84(35)^\circ$; **7**: $25.45(23)^\circ$].

Analytical Data of 5,6:11,12-Di-*o*-phenylenetetracene (DOPT, **8**)

As already mentioned, so far little spectroscopic characterization data for **8** has been published in the literature. The UV/Vis data we have obtained are in full accord with those reported previously. Deep-blue solutions of neutral **8** show maxima at $\lambda_{\text{exp.,CHCl}_3}$ ($\lambda_{\text{Dufraisse,CHCl}_3}$ ^[30])/ $\lambda_{\text{Lang,benzene}}$ ^[34]) = 290, 304 (306), 431 (423), 523 (525|528), 561 (565|566), and 607 (610|610) nm, and are in accordance with the reported values of Dufraisse and Lang, also confirming their earlier reports. A bathochromic shift in absorption is observed by using CS_2 as solvent; the maxima appear redshifted at (427), 533, 573, and 622 nm.

Furthermore, we characterized **8** by ^1H NMR and IR spectroscopy as well as by mass spectrometry. The mass spectrum of **8** shows neither detectable fragmentation in electron ionization mode (EI) nor any impurities after purification by sublimation. The doubly charged molecular ion of **8** ($[\text{M}]^{2+}$) is detected at m/z (%) = 188 (20) and the single-charged molecular ion $[\text{M}]^+$, which constitutes the base peak, at m/z (%) = 376 (100). Isomeric structures with the formula $\text{C}_{30}\text{H}_{16}$, for example, with phenyl substituents, can be ruled out due to the lack of a characteristic fragmentation pattern arising from phenyl groups, for example, at $m/z = 77$ (see the Supporting Information for detailed spectra).

The IR spectrum of **8** is in accord with the presence of exclusively *ortho*-substituted benzene rings with $\tilde{\nu} = 761 \text{ cm}^{-1}$. The ^1H NMR spectrum reveals two characteristic AA'BB' spin systems for **8**, with two sets of each *ortho*-substituted benzene rings A1A1'B1B1' and A2A2'B2B2' (Figure 7). Due to the cruciform centrosymmetric symmetry of DOPT (**8**), the number of magnetically distinguishable signals is reduced to four (A1 = A1', A2 = A2', etc.).

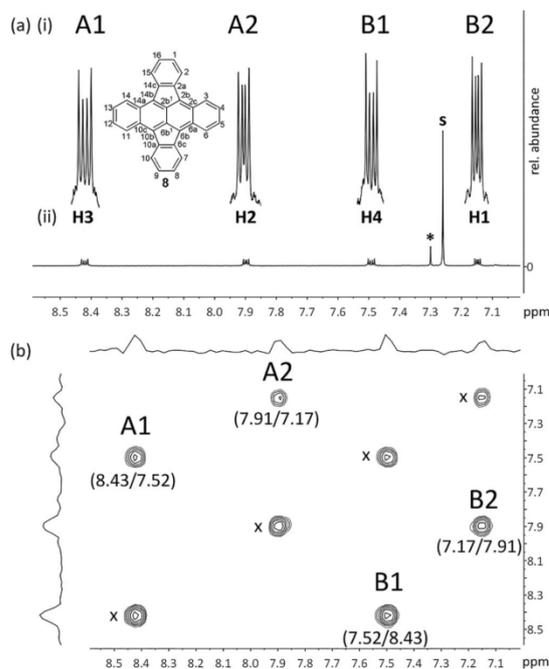


Figure 7. a) 500 MHz ^1H NMR and b) ^1H COSY NMR spectra of doubly purified **8** (recrystallized from toluene and sublimed) recorded in CS_2 (CHCl_3 as internal standard at $\delta = 7.26$ ppm, upper trace shows magnification). δ (20°C) = 8.43 (H3, A1), 7.91 (H2, A2), 7.52 (H4, B1), 7.17 (H1, B2) ppm. The signal denoted with * could not be assigned. The assignment of the spin systems I (A1A1'B1B1') and II (A2A2'B2B2') was carried out by means of a COSY analysis. x marks the cross-peaks in the COSY spectrum.

Nonetheless, both AA'BB' spin systems can be clearly derived from the 2D COSY correlation spectra as well as from the different J couplings and the signal shape of the two spin systems I and II. From the observed cross-peaks we can assign the pairs of proton signals with $\delta = 8.43/7.52$ (I) and $7.91/7.17$ ppm (II). These spin systems can be approximately attributed to the naphthacenic (I, H3–H6/H11–H14) and phenylenic (II, H7–H10/H15–H2) rings of DOPT by comparison with the reported ^1H NMR data of unsubstituted naphthacene^[54,55] and of the data of 3,4-*o*-phenylene-fluoranthene^[55] with fluoranthene.^[56] Therefore the most downfield signal at $\delta = 8.43$ ppm (A1A1') was assigned to the supposed most deshielded protons H3/H6/H11/H14 of the substituted naphthacenic core. In consequence, the less downfield signal at $\delta = 7.91$ ppm (A2A2') of spin system II presumably corresponds to the protons H2/H15/H7/H10 of both pseudo-isolated phenylenes orthogonal to the fully conju-

gated naphthacene moiety. Likewise, the signals at $\delta = 7.52$ (I) and 7.17 (II) emerge from the associated protons H4/H5/H12/H13 and H1/H16/H8/H9. The corresponding coupling constants determined from the ^1H NMR spectrum are $^3J_{ortho}(\text{H3},\text{H4}) = 3.6 \text{ Hz}$, $^4J_{meta}(\text{H3},\text{H5}) = 3.3 \text{ Hz}$ and $^3J_{ortho}(\text{H1},\text{H2}) = 3.2 \text{ Hz}$, $^4J_{meta}(\text{H1},\text{H15}) = 2.4 \text{ Hz}$. No ^{13}C NMR spectrum could be obtained due to the extremely low concentration of **8** in all common NMR-solvents, even in CS_2 .

Conclusions

We have presented herein a drastically improved synthetic route to DOPT (**8**) in high yield and purity. We reinvestigated various earlier reported routes and were able to verify the occurrence of *o*-dibenzoylbenzene (**5**) by synthesis and full characterization of the hitherto uncharacterized intermediate **4**. Thus, **4** and **5** have been spectroscopically and structurally fully characterized for the first time. With all the experimental information that we have obtained, we have suggested a plausible reaction mechanism for the elimination of the phenyl groups during the reductive elimination step from **7** to **8** based on thermodynamic considerations. The investigation of the synthetic redox behavior of **8** revealed the accessibility of two reversible anionic states. This new controlled two-fold reduction route to the polycondensed aromatic DOPT in good yield opens the way to exploring the organometallic chemistry of DOPT as well as the properties of this molecule in organic electronic applications.

Experimental Section

General: Compounds **7** and **8** were synthesized in high-purity argon. THF was dried with Na/benzophenone and stored over activated molecular sieves. 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPHIBF, **1**, >95.0%), 1,4-naphthoquinone (**2**, >98.0%), and phenylmagnesium chloride solution (2.0 M in THF) were purchased from TCI Europe, and glacial acetic acid ($\geq 99\%$) and hydrobromic acid (48 wt.-% in H_2O) were purchased from Riedel-de Haën. Potassium (98%) was received from Alfa Aesar and boron tribromide solution (1.0 M in CH_2Cl_2) was received from Sigma-Aldrich. The remaining solvents were all technical-grade. All chemicals were used as received. NMR spectra were recorded with a Bruker DRX 500 spectrometer with the residual proton signals of the deuterated solvents as references. The NMR data of **8** were collected in pre-distilled carbon disulfide (CS_2). IR spectra were recorded with a Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spectrometer equipped with an ATR unit (diamond) and atmospheric correction. The Raman spectra were recorded with a Bruker IFS 55-FRA 106 spectrometer (Nd:YAG-laser at 1064 nm). The absorption spectra were obtained by using a Thermo Scientific Evolution 600 UV/Vis split-beam spectrometer. Mass spectroscopic analyses were performed with Finnigan MAT 95 (EI) and Esquire LC (ESI) spectrometers. Suitable crystals for structural analysis were obtained from solution (**3**, diethyl ether/ H_2O ; **4** toluene/hexane/ H_2O ; **7** toluene; **7** in THF yielded co-crystals of **7**·THF; **9**, CHCl_3/n -hexane). The X-ray diffraction data were collected with a STOE STADI IV 4-circle single-crystal diffractometer at ambient temperature. The graphical images of the molecules and unit cells were generated with the latest version of the PLATON software.^[57] All rotational ellipsoids of the ORTEP plots were drawn at the 50% probability level. The crystallographic data for compounds **3–5**, **7**, and **9** are presented in Table 1.

Table 1. Crystallographic data for 5,12-diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydro-tetracene-6,11-dione ("Bergmann's compound", **3**), 5,12-diphenyltetracene-6,11-dione (**4**), *o*-dibenzoylbenzene (**5**), 5,12-diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylene-5,12-dihydro-tetracene (pseudorubrene, **7**), and 5,12-dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylene-tetracene (dihydro-DOPT, **9**).

Molecule	3	4	5	7	9
Crystal size [mm ³]	0.50 × 0.44 × 0.28	0.50 × 0.32 × 0.30	0.48 × 0.40 × 0.28	0.26 × 0.16 × 0.08	0.48 × 0.02 × 0.02
Crystal system			monoclinic		
Space group, Z	<i>P</i> 21/ <i>n</i> , 4	<i>C</i> 2/ <i>c</i> , 4	<i>C</i> 2/ <i>c</i> , 8	<i>P</i> 21/ <i>n</i> , 4	<i>P</i> 21, 2
<i>a</i> [Å]	10.9508(9)	19.631(3)	17.313(1)	12.905(2)	10.735(2)
<i>b</i> [Å]	18.118(1)	7.7443(7)	15.092(1)	11.772(1)	8.139(1)
<i>c</i> [Å]	11.4477(9)	11.450(2)	15.663(1)	18.918(3)	11.144(2)
β [°]	111.74(1)	121.72(2)	96.348(6)	108.440(10)	115.90(2)
<i>V</i>	2109.8(3) Å ³	1480.7(4) Å ³	4067.5(4) Å ³	2726.4(6) Å ³	875.9(3) Å ³
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₀ O ₃	C ₃₀ H ₁₄ O ₂	C ₃₀ H ₁₈ O ₂	C ₄₂ H ₂₆	C ₃₀ H ₁₈
Formula mass [g/mol]	428.46	286.31	410.44	530.63	378.44
Density (calcd.) [g/cm ³]	1.349	1.284	1.341	1.293	1.435
Abs. coeff. [mm ⁻¹]	0.086	0.082	0.083	0.073	0.081
<i>F</i> (000)	896	600	1712	1112	396
θ range [°]	2.95 to 26.37	2.90 to 25.35	3.00 to 26.37	2.85 to 25.19	3.22 to 25.18
Index ranges	-13/13, -16/22, -13/14	-23/18, -8/9, -13/13	-21/11, -8/18, -19/19	-14/15, -13/14, -22/22	-11/12, -7/9, -11/13
Reflections collected	8006	2573	8834	10049	2998
Independent reflections	4297 [R(int) = 0.0188]	1354 [R(int) = 0.0092]	4091 [R(int) = 0.0278]	4859 [R(int) = 0.0526]	1677 [R(int) = 0.0394]
Completeness	99.3	99.3	99.3	99.3	99.2
obsd. [%]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]
Reflections used for refinement	4297	1354	4091	4859	1677
Absorption correction			semi-empirical from equivalents		
Largest difference peak and hole [e/Å ³]	0.228 and -0.197	0.169 and -0.139	0.215 and -0.219	0.634 and -0.207	0.163 and -0.189
Treatment of H atoms			H atoms positioned geometrically		
Refined parameters	299	100	289	379	271
GOF on <i>F</i> ²	1.045	1.072	1.185	1.042	0.982
<i>w</i> R ₂ (all data)	0.0905	0.0928	0.1360	0.1367	0.0918
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0447	0.0376	0.0694	0.0722	0.0508

CCDC 1423232 (*endo*-**3**), 1423233 (**4**), 1423234 (**5**), 1423235 (**6**), 1423236 (**7**-THF), and 1423237 (**9**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by The Cambridge Crystallographic Data Centre.

Synthesis: As a result of the proven potent carcinogenic activity of some polyarenes, an uncontrolled release of PAHs contributes to a serious environmental contamination that is potentially hazardous to health.^[58] Thus, the handling and synthesis of PAHs has to be carried out with great care and any exposure should be precluded.

5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydro-tetracene-6,11-dione ("Bergmann's Compound", **3):** As a modification of the procedure of Bergmann,^[39] a solution of powdered 1,3-diphenylisobenzofuran (DPhIBF, **1**; 5.0 g, 18.5 mmol; 1.05 equiv.) and 1,4-naphthoquinone (**2**; 3.0 g, 19.0 mmol; 1.03 equiv.) in diethyl ether (20 mL) was stirred for 12 h in a dark room. The precipitate was filtered off, washed with additional cold diethyl ether, and dried in vacuo. Tetracene derivative **3** was obtained as a pure white powder in high yield (7.8 g, 18.3 mmol; 99 %); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055 [w, v(C_{ar}-H)], 1676 [s, v(C=O)], 1589 (s), 1498 (m), 1458 (m), 1445 (s), 1349 (s), 1271 (s, epoxy), 1158 (w), 990 (s), 930 (m), 810 (w), 759 (s), 696 (s), 629 (m), 561 (w), 524 (w) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): *endo*-**3**: δ = 7.99 [d, ³J(13H,14H) = 7.1 Hz, 4 H, 13-H], 7.61 [dd, ³J(1H,2H) = 3.3, ⁴J(1H,3H) = 2.6 Hz, 2 H, 1-H, 4-H], 7.52 [t, ³J(14H,13H|14H,15H) = 7.1 Hz, 4 H, 14-H], 7.48 [t, ³J(15H,14H) = 7.1 Hz, 2 H, 15-H], 7.44 [dd, ³J(2H,1H) = 3.3, ⁴J(2H,4H) = 2.6 Hz, 2 H, 1-H, 4-H], 6.89 [dd, ³J(7H,8H) = 3.0, ⁴J(7H,9H) = 2.5 Hz, 2 H, 7-H, 10-H], 6.84 [dd, ³J(8H,7H) = 3.0, ⁴J(8H,10H) = 2.5 Hz, 2 H, 8-H, 9-H], 4.41 (s, 2 H, 5a-H, 11a-H) ppm. ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): *endo*-**3**: δ = 194.75 (C_q, 2 C, C-6, C-11), 144.79 (C_q, 2 C, C-6a, C-10a), 135.55 (C_q, 2 C, C-12b, C-5b), 135.09 (C_q, 2 C, C-4a, C-12a), 133.69 (CH, 2 C, C-

2, C-3), 129.07 (CH, 2 C, C-15, C-18), 128.72 (CH, 4 C, C-13, C-16), 128.42 (CH, 4 C, C-14, C-17), 127.67 (CH, 2 C, C-8, C-9), 126.31 (CH, 2 C, C-1, C-4), 121.58 (CH, 2 C, C-7, C-10), 92.38 (C_q, 2 C, C-5, C-12), 55.04 (CH, 2 C, C-5a, C-11a) ppm. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): *exo*-**3**: δ = 7.99 [d, ³J(13H,14H) = 7.1 Hz, 4 H, 13-H], 7.50 [dd, ³J(1H,2H) = 3.3, ⁴J(1H,3H) = 2.6 Hz, 2 H, 1-H, 4-H], 7.52-7.44 (m, 6 H, 14-H, 15-H), 7.28 [dd, ³J(2H,1H) = 3.3, ⁴J(2H,4H) = 2.6 Hz, 2 H, 1-H, 4-H], 7.42 [dd, ³J(7H,8H) = 3.0, ⁴J(7H,9H) = 2.5 Hz, 2 H, 7-H, 10-H], 7.27 [dd, ³J(8H,7H) = 3.0, ⁴J(8H,10H) = 2.5 Hz, 2 H, 8-H, 9-H], 3.71 (s, 2 H, 5a-H, 11a-H) ppm. ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): *exo*-**3**: δ = 195.71 (C_q, 2 C, C-6, C-11), 146.57 (C_q, 2 C, C-6a, C-10a), 137.95 (C_q, 2 C, C-12b, C-5b), 134.10 (C_q, 2 C, C-4a, C-12a), 133.50 (CH, 2 C, C-2, C-3), 128.19 (CH, 2 C, C-15, C-18), 128.27 (CH, 4 C, C-13, C-16), 126.26 (CH, 4 C, C-14, C-17), 127.78 (CH, 2 C, C-8, C-9), 126.26 (CH, 2 C, C-1, C-4), 119.24 (CH, 2 C, C-7, C-10), 92.09 (C_q, 2 C, C-5, C-12), 59.25 (CH, 2 C, C-5a, C-11a) ppm. Ratio of *endo*-**3** to *exo*-**3** in solution at 25 °C = 11:1. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 270 (100) [1]⁺, 158 (50) [2]⁺ decomp. C₃₀H₂₀O₃ (428.49): calcd. C 84.09, H 4.70; found C 83.57, H 4.71.

***o*-Dibenzoylbenzene (**5**):** Bergmann's compound (**3**; 5.0 g, 11.7 mmol) was dissolved in a volume equivalent mixture of glacial acetic acid and hydrobromic acid (48 wt.-% in H₂O) and stirred at 37 °C for 2 d. The acidic phase was filtered through a porous glass drip (D4-type), washed with water and cold diethyl ether, and dried in vacuo. The yellow powder was recrystallized from *n*-butyl acetate. 5,12-Diphenyltetracene-6,11-dione (**4**) crystallized as intense sparkling yellow prisms in a first crop (1.0 g, 2.4 mmol; 21 % yield). Compound **5** was obtained as a second crop from the mother liquor as pure white crystals (1.5 g, 5.3 mmol; 45 % yield). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3084, 3062, 3039 [w, v(C_{ar}-H)], 1661 [s, v(C=O)], 1595 (m), 1577

(m), 1448 (m), 1316 (m), 1275 (s), 1178 (m), 1155 (m), 938 (s), 920 (m), 776 (s), 705 (s), 691 (m), 645 (m), 432 (m) cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.69 [dd, $^3J(6\text{H},7\text{H})$ = 7.3 Hz, 4 H, 6-H, 6'-H, 10-H, 10'-H], 7.63 [d, $^3J(3\text{H},2\text{H})$ = 2.5 Hz, 2 H, 3-H, 3'-H], 7.61 [d, $^3J(2\text{H},3\text{H})$ = 2.5 Hz, 2 H, 2-H, 2'-H], 7.51 [t, $^3J(8\text{H},7\text{H})$ = 7.4 Hz, 2 H, 8-H, 8'-H], 7.37 (t, 4 H, 7-H, 7'-H, 9-H, 9'-H) ppm. ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 196.65 (C_{q} , 2 C, C-4, C-4'), 140.17 (C_{q} , 2 C, C-1, C-1'), 137.37 (C_{q} , 2 C, C-5, C-5'), 133.09 (CH, 2 C, C-8, C-8'), 130.47 (CH, 2 C, C-3, C-3'), 129.95 (CH, 4 C, C-6, C-6', C-10, C-10'), 129.78 (CH, 2 C, C-2, C-2'), 128.45 (CH, 4 C, C-7, C-7', C-9, C-9') ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 286 (40) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 209 (100) $[\text{M} - \text{Ph}]^+$, 152 (30), 105 (55) $[\text{Bz}]^+$, 77 (80) $[\text{Ph}]^+$. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (286.33): calcd. C 83.90, H 4.93; found C 83.10, H 4.81.

5,12-Diphenyltetracene-6,11-dione (4): According to Paraskar et al.,^[44] powdered 1,3-diphenylisobenzofuran (**1**; 5.0 g, 18.5 mmol, 1 equiv.) was slowly added to a solution of 1,4-naphthoquinone (**2**; 3.0 g, 19.0 mmol, 1.03 equiv.) in dichloromethane (50 mL) and stirred for 12 h at room temperature. Additional dichloromethane (100 mL) was added and the solution cooled to -78 °C. Dropwise addition of a BBr_3 solution (30 mL, 1.0 M in CH_2Cl_2 , 30.0 mmol) and subsequent stirring for an additional 60 min completed the reaction. The darkish solution was heated under reflux for 4 h, cooled to room temperature and hydrolyzed by pouring on cold water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane after stirring for 1 h, dried with disodium sulfate, and the solvent removed in vacuo. In contrast to the procedure of Paraskar et al., the orange powder was subsequently purified by recrystallization from hot *n*-butyl acetate resulting in yellow crystals of high purity (6.8 g, 16.6 mmol; 90% yield). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3057 [w , $\nu(\text{C}_{\text{aryl}}-\text{H})$], 1677 [s , $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1595 (m), 1505 (w), 1586 (w), 1439 (w), 1375 (m), 1367 (m), 1336 (m), 1259 (s), 1069 (w), 1045 (m), 1026 (w), 1001 (w), 991 (m), 964 (w), 795 (w), 773 (m), 737 (m), 722 (m), 697 (s), 671 (w), 641 (w), 596 (m), 506 (w), 450 (w) cm^{-1} . Raman (85 mW): $\tilde{\nu}$ = 3067 [w , $\nu(\text{C}_{\text{aryl}}-\text{H})$], 1671 [m , $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1600 [m , $\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{aryl}}$], 1569 (w), 1502 (w), 1375 (s), 1316 (w), 1255 (m), 1156 (w), 1039 (m), 726 (w), 659 (w), 477 (w), 316 (w), 276 (w), 121 (w) cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 8.09 [dd, $^3J(7\text{H},8\text{H})$ = 3.3, $^4J(7\text{H},9\text{H})$ = 2.5 Hz, 2 H, 7-H, 10-H], 7.67 [dd, $^3J(8\text{H},7\text{H})$ = 3.3, $^4J(8\text{H},10\text{H})$ = 2.5 Hz, 2 H, 8-H, 9-H], 7.63 [t, $^3J(14\text{H},13\text{H})$ = 6.5 Hz, 4 H, 14-H], 7.57 (t, 2 H, 15-H), 7.59 [dd, $^3J(1\text{H},2\text{H})$ = 3.3, $^4J(1\text{H},3\text{H})$ = 3.2 Hz, 2 H, 1-H, 4-H], 7.50 [dd, $^3J(2\text{H},1\text{H})$ = 3.3, $^4J(2\text{H},4\text{H})$ = 3.2 Hz, 2 H, 2-H, 3-H], 7.34 [dd, $^3J(13\text{H},14\text{H})$ = 6.5, $^4J(13\text{H},15\text{H})$ = 1.5 Hz, 4 H, 13-H, 16-H] ppm. ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 184.36 (C_{q} , 2 C, C-6, C-11), 144.16 (C_{q} , 2 C, C-5, C-12), 140.40 (C_{q} , 2 C, C-12b, C-5b), 135.76 (C_{q} , 2 C, C-4a, C-12a), 133.70 (CH, 2 C, C-8, C-9), 133.13 (C_{q} , 2 C, C-6a, C-10a), 128.95 (CH, 2 C, C-15, C-18), 128.94 (CH, 2 C, C-2, C-3), 128.81 (CH, 2 C, C-13, C-16), 128.52 (CH, 4 C, C-14, C-17), 127.74 (C_{q} , 2 C, C-5a, C-11a), 127.24 (CH, 2 C, C-1, C-2), 127.05 (CH, 2 C, C-7, C-10) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 409 (30) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 286 (70), 209 (100). MS (CI, 70 eV): m/z (%) = 410 (100) $[\text{M}]^+$. MS (ESI, 70 eV): m/z (%) = 411 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 433 (20) $[\text{M} + \text{Na}]^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (410.47): calcd. C 87.80, H 4.40; found C 87.74, H 4.36.

5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylene-5,12-dihydro-tetracene (Pseudorubrene, 7): Compound **4** (3.0 g, 7.3 mmol; 1 equiv.) was suspended in dry toluene (300 mL) and heated at 60 °C. An excess (73.1 mL, 20 equiv.) of phenylmagnesium chloride (27 wt.-% in THF, 2.0 M) was purged into the clear solution and the reaction mixture was kept at 80 °C for 48 h. After cooling to room temperature the green-brown solution was quenched with 1 M HCl (150 mL) and stirred intensely for 1 h. Ice (90 g) and after another 30 min additional 1 M HCl (150 mL) was added. The resulting orange organic layer was decanted, extracted with water, dried with magnesium sulfate, and solvent was removed under high vacuum at 70 °C. The

pale-orange foamed solid was dehydrated in boiling glacial acetic acid for 12 h. White pseudorubrene precipitated and was separated by centrifugation. Washing with acetic acid, ethyl acetate, and hexane and drying in vacuo yielded **7** as a white powder (3.8 g, 7.2 mmol; 98% yield), which was sublimed at 310 °C under high vacuum (10^{-3} mbar). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3059 [w , $\nu(\text{C}_{\text{aryl}}-\text{H})$], 3023 (w), 1596 (w), 1489 (m), 1461 (m), 1447 (m), 1377 (w), 1351 (w), 1182 (w), 1154 (w), 782 (m), 758 (m), 737 (s), 690 (m), 665 (s), 613 (m), 590 (w), 522 (w), 459 (w) cm^{-1} . Raman (85 mW): $\tilde{\nu}$ = 3059 [w , $\nu(\text{C}_{\text{aryl}}-\text{H})$], 1596 [s , $\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{aryl}}$], 1525 (w), 1463 (w), 1382 (w), 1352 (w), 1267 (w), 1174 (w), 1159 (w), 1097 (w), 1059 (w), 994 (w), 925 (w), 300 (w), 226 (w), 194 (w), 171 (w), 105 (w) cm^{-1} . ^1H NMR [500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$ (v/v, 400:1), 25 °C]: δ = 8.78 [dd, $^3J(11\text{H},12\text{H})$ = 3.3, $^4J(11\text{H},13\text{H})$ = 3.1 Hz, 2 H, 11-H, 14-H], 8.23 [d, $^3J(10\text{H},9\text{H})$ = 7.8 Hz, 2 H, 10-H, 15-H], 8.01 [dd, $^3J(3\text{H},4\text{H})$ = 3.4, $^3J(3\text{H},5\text{H})$ = 2.4 Hz, 2 H, 3-H], 7.72 [dd, $^3J(12\text{H},11\text{H})$ = 3.3, $^3J(12\text{H},14\text{H})$ = 3.1 Hz, 2 H, 12-H, 13-H], 7.54 [d, $^3J(2\text{H},1\text{H})$ = 7.4 Hz, 2 H, 2-H, 7-H], 7.40 [t, $^3J(9\text{H},10\text{H})$ = 7.8, $^3J(9\text{H},8\text{H})$ = 1.2 Hz, 2 H, 9-H, 16-H], 7.28 [dd, $^3J(4\text{H},3\text{H})$ = 3.4 Hz, 2 H, 4-H, 5-H], 7.26 [t, $^3J(1\text{H},2\text{H})$ = 7.6, $^3J(1\text{H},16\text{H})$ = 1.2 Hz, 2 H, 1-H, 8-H], 6.68–6.61 (m, 10 H, 17-H–21-H, 22-H–26-H) ppm. ^{13}C NMR [500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$ (v/v, 400:1), 25 °C]: δ = 151.97 (C_{q} , 2 C, C-2a, C-6a), 146.99 (C_{q} , 2 C, C-2b¹, C-6b¹), 141.85 (C_{q} , 2 C, C-2c, C-6a), 141.53 (C_{q} , 2 C, C-10a, C-14c), 140.61 (C_{q} , 2 C, C-21a, C-26a), 135.19 (C_{q} , 2 C, C-10b, C-14b), 130.46 (C_{q} , 2 C, C-10c, C-14a), 127.90 (CH, 4 C, C-18, C-20, C-23, C-25), 127.56 (CH, 4 C, C-17, C-21, C-22, C-26), 127.37 (CH, 2 C, C-9, C-15), 126.58 (br., CH, 2 C + 2 C, C-2, C-7 + C-3, C-6), 126.16 (CH, 2 C, C-1, C-8), 126.02 (CH, 2 C, C-12, C-13), 125.93 (CH, 2 C, C-4, C-5), 125.59 (CH, 2 C, C-19, C-24), 125.25 (CH, 2 C, C-11, C-14), 122.92 (CH, 2 C, C-10, C-15), 60.88 (C_{q} , 2 C, C-2b, C-6b) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 530 (100) $[\text{M}]^+$, 453 (40) $[\text{M} - \text{Ph}]^+$, 376 (30) $[\text{M} - 2\text{Ph}]^+$. $\text{C}_{42}\text{H}_{26}$ (530.67): calcd. C 95.06, H 4.94; found C 95.02, H 4.99.

5,6:11,12-Di-*o*-phenylenetetracene (DOPT, 8): Freshly cut potassium (0.44 g, 11.3 mmol; 6 equiv.) was placed in a flame-dried flask under argon. The alkali metal was sublimed and deposited in high vacuo onto the bottom of the flask. Dried **7** (1.0 g, 1.89 mmol; 1 equiv.) in THF (100 mL) and a pre-dried magnetic stirring bar was added. The sealed suspension was vigorously stirred for 1 d at room temperature. The end of the reaction was monitored by a color change from purple to deep-red. Subsequently *i*PrOH, EtOH, and water were added in small portions under a flow of argon. Stirring for 1 h at room temperature led to a blue-black precipitation. The solid was filtered off, washed with hot *i*PrOH (*) and water, and dried with activated molecular sieves (3 Å). The solid was recrystallized from dry toluene to obtain pure **8** (497 mg, 1.32 mmol, 70%; overall yield: 62%). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068 [w , $\nu(\text{C}_{\text{aryl}}-\text{H})$], 1472 (w), 1428 (m), 1382 (w), 1307 (w), 1140 (w), 760 (s, 4H-tetracene), 681 (s, 4H-phenylene), 460 (w) cm^{-1} . Raman (85 mW): $\tilde{\nu}$ = 3075 [w , $\nu(\text{C}_{\text{aryl}}-\text{H})$], 1682, 1612, 1588 [m , $\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{aryl}}$], 1448 [s ; $\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{aryl}}$], 1400, 1340, 1337, 1284, 1170, 1068, 1005 [w , $\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{aryl}}$], 872, 658, 387, 348, 178 cm^{-1} . UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} = 290, 304, 431, 523, 561, 607 nm. UV/Vis (CS_2): λ_{max} = 427, 533, 574, 622 nm. UV/Vis (THF): λ_{max} = 290, 304, 431, 523, 561, 607 nm. ^1H NMR [500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$ (v/v, 40:1), 25 °C, TMS]: δ = 8.43 [dd, $^3J(3\text{H},4\text{H})$ = 3.6, $^4J(3\text{H},5\text{H})$ = 3.3 Hz, 4 H, 3-H], 7.91 [dd, $^3J(2\text{H},1\text{H})$ = 3.2, $^4J(15\text{H},1\text{H})$ = 2.4 Hz, 4 H, 2-H], 7.52 [dd, $^3J(4\text{H},3\text{H})$ = 3.6, $^3J(4\text{H},6\text{H})$ = 3.3 Hz, 4 H, 4-H], 7.17 [dd, $^3J(1\text{H},2\text{H})$ = 3.2, $^3J(1\text{H},15\text{H})$ = 2.4 Hz, 4 H, 1-H] ppm. HRMS: calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{16}$ 376.13; found 376.1252. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 376 (100) $[\text{M}]^+$, 188 (15) $[\text{M}]^{2+}$. $\text{C}_{30}\text{H}_{16}$ (376.46): calcd. C 95.72, H 4.28; found C 95.58, H 4.26.

5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (Dihydro-DOPT, 9): From the synthesis of DOPT, the purple *i*PrOH washing solution (*) from the final work-up was separated and dried with

MgSO₄. All the solvent was removed in vacuo and the residue separated by column chromatography on Kieselgel 60 with CH₂Cl₂ as the eluent. Pure white crystals were obtained in trace quantities (7 mg, 18.5 μmol, 1 %). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2921, 2857, 1623 (m), 1528 (w), 1461 + 1445 (m), 1383 (m), 1357 (w), 1262 (m), 1180 (w), 1098 (m), 1023 (m), 944 (w), 859 (w), 804 (w), 775 (s, 4H-dihydrodibenzotetracene), 745 (w), 714 (s, 4H-dihydrodibenzotetracene), 690 (m, 4H-phenylene), 662 (m), 622 (w), 431 (w) cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 8.79 [dd, ³J(13H,14H) = 3.4, ⁴J(13H,15H) = 2.8 Hz, 2 H, 13-H, 16-H], 8.39 [d, ³J(12H,11H) = 7.7 Hz, 2 H, 12-H, 17-H], 8.15 [d, ³J(2H,1H) = 7.5 Hz, 2 H, 2-H, 9-H], 7.90 [dd, ³J(4H,5H) = 3.3, ³J(4H,6H) = 2.0 Hz, 2 H, 4-H, 7-H], 7.69 [dd, ³J(14H,13H) = 3.4, ⁴J(14H,15H) = 3.1 Hz, 2 H, 14-H, 15-H], 7.57 [t, ³J(11H,10H) = 7.7, ³J(11H,12H) = 7.7 Hz, 2 H, 11-H, 18-H], 7.50 [t, ³J(1H,2H) = 7.5, ³J(1H,18H) = 7.5 Hz, 2 H, 1-H, 10-H], 7.20 [dd, ³J(5H,4H) = 3.3, ³J(5H,6H) = 2.5 Hz, 2 H, 5-H, 6-H], 5.19 (s, 2 H, 3-H, 8-H) ppm. ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 145.93 (C_{qr}, 2 C, C-2a, C-8a), 144.32 (C_{qr}, 2 C, C-12a, C-16a), 143.20 (C_{qr}, 2 C, C-3a¹, C-8a¹), 138.47 (C_{qr}, 2 C, C-3a, C-7a), 134.27 (C_{qr}, 2 C, C-12b, C-16b), 130.77 (C_{qr}, 2 C, C-12a, C-16a), 128.60 (CH, 2 C, C-2, C-9), 128.69 (CH, 2 C, C-11, C-18), 126.28 (CH, 2 C, C-5, C-6), 126.42 (CH, 2 C, C-4, C-7), 126.37 (CH, 2 C, C-1, C-10), 126.18 (CH, 2 C, C-14, C-15), 125.61 (CH, 2 C, C-13, C-16), 124.17 (CH, 2 C, C-12, C-17), 47.94 (CH, 2 C, C-3a, C-8a) ppm. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 378 (100) [M]⁺, 377 (45) [M - H]⁺, 376 (40) [M - 2H]⁺, 188 (10) [M - 2H]²⁺.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): 2D NMR spectra (HSQC, HMBC) of **8**, MS of **4**, **5**, **7**, and **8**, IR and Raman spectra of **4**, **7**, and **8**, UV/Vis spectra of **8**.

Keywords: Aromaticity · Fused-ring systems · Hydrocarbons · Reaction mechanisms

- [1] X. Feng, W. Pisula, K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2203–2224.
 [2] P. W. Rabideau, A. Sygula, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235–242.
 [3] L. T. Scott, *Polycyclic Aromat. Compd.* **2010**, *30*, 247–259.
 [4] L. T. Scott, H. E. Bronstein, D. V. Preda, R. B. M. Ansems, M. S. Bratcher, S. Hagen, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 209–219.
 [5] R. Dabestani, I. N. Ivanov, *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70*, 10–34.
 [6] R. Rieger, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315–325.
 [7] J. J. Schneider, D. Spickermann, C. W. Lehmann, J. Magull, H.-J. Krüger, J. Ensling, P. Gütlich, *Chemistry* **2006**, *12*, 1427–35.
 [8] J. J. Schneider, D. Spickermann, T. Labahn, M. Fontani, F. Laschi, P. Zanello, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3686–3691.
 [9] J. J. Schneider, D. Spickermann, D. Bläser, R. Boese, P. Rademacher, T. Labahn, J. Magull, C. Janiak, N. Seidel, K. Jacob, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *5*, 1371–1382.
 [10] J. J. Schneider, D. Wolf, U. Denninger, R. Goddard, C. Kru, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 139–146.
 [11] J. J. Schneider, D. Wolf, C. W. Lehmann, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 625–632.
 [12] A. N. Aleshin, J. Y. Lee, S. W. Chu, J. S. Kim, Y. W. Park, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 5383–5385.
 [13] H. Lee, Y. Zhang, L. Zhang, T. Mirabito, E. K. Burnett, S. Trahan, A. R. Mohebbi, S. C. B. Mannsfeld, F. Wudl, A. L. Briseno, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3361–3366.
 [14] Y. Yoon, S. Kim, H. Lee, T. Kim, A. Babajanyan, K. Lee, B. Friedman, *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5562–5566.
 [15] K. Asadi, Y. Wu, F. Gholamrezaie, P. Rudolf, P. W. M. Blom, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4109–4114.
 [16] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460.
 [17] L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, G. Palazzo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8612–8628.
 [18] Y. L. Voytekhovskiy, D. G. Stepenshchikov, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2003**, *59*, 283–285.
 [19] L. Epple, K. Amsharov, K. Simeonov, I. Dix, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2008**, 5610–5612.
 [20] J.-I. Aihara, S. Oe, M. Yoshida, E. Osawa, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1387–1394.
 [21] S. Okada, S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *252*, 94–100.
 [22] I. Agranat, M. R. Suissa, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1992**, *3*, 51–61.
 [23] L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 291–300.
 [24] R. G. Harvey, J. Pataki, C. Cortez, P. Di Raddo, C. Yang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1210–1217.
 [25] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099–2109.
 [26] U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, *1/2*, 23–38.
 [27] D. Pérez, D. Peña, E. Guitián, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981–6013.
 [28] A. W. Amick, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3412–3418.
 [29] C. Dufraisse, R. Buret, C. R. Chim. **1932**, *65*, 962–964.
 [30] C. Dufraisse, R. Girard, *Mémoires Présentés à la Société Chimique* **1934**, *5*, 1359–1367.
 [31] C. Dufraisse, R. Horclois, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1936**, *3*, 1894–1905.
 [32] M. Badoche, *Ann. Chim.* **1933**, *20*, 200.
 [33] C. Moureu, C. Dufraisse, C. Mackall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1923**, *33*, 934–942.
 [34] K. F. Lang, E.-A. Theiling, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2734–2737.
 [35] G. Wittig, H. Härle, E. Knauss, K. Niethammer, *Chem. Ber.* **1960**, 951–962.
 [36] Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9308–9312.
 [37] Y. Avlasevich, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2006**, 9, 4440–4442.
 [38] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147–168.
 [39] E. Bergmann, *J. Chem. Soc.* **1938**, 1147–1150.
 [40] M. Badger, R. S. Pearce, H. J. Rodda, I. S. Walker, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3451–3160.
 [41] E. Yagodka, Y. Xia, V. Kalihari, C. D. Frisbie, C. J. Douglas, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16544–16548.
 [42] C. Dufraisse, L. Velluz, *Mémoires Présentés à la Société Chimique* **1936**, *3*, 1905–1913.
 [43] R. B. Woodward, T. J. Katz, *Tetrahedron* **1959**, *5*, 70–89.
 [44] A. S. Paraskar, A. R. Reddy, A. Patra, Y. H. Wijsboom, O. Gidron, L. J. W. Shimom, G. Leitun, M. Bendikov, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10639–10647.
 [45] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK, **2001**.
 [46] C. Dufraisse, G. Amiard, *Mémoires Présentés à la Société Chimique* **1945**, *12*, 1044–1048.
 [47] C. Dufraisse, *Mémoires Présentés à la Société Chimique* **1936**, 1865.
 [48] R. Zeis, C. Besnard, T. Siegrist, C. Schlockermann, X. Chi, C. Kloc, B. Laboratories, L. Technologies, A. V. Mountain, M. Hill, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 244–248.
 [49] C. Kloc, K. J. Tan, M. L. Toh, K. K. Zhang, Y. P. Xu, *Appl. Phys. A* **2009**, *95*, 219–224.
 [50] A. Nicolaidis, D. M. Smith, F. Jensen, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8083–8088.
 [51] X. Zhang, F. C. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9787–9792.
 [52] P. S. Engel, Y. Chen, C. Wang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3073–3079.
 [53] P. J. Linstrom, W. G. Mallard, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899, <http://webbook.nist.gov> (retrieved September 9, 2015).
 [54] T. Thonhauser, D. Ceresoli, N. Marzari, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3336–3342.
 [55] L. M. Geary, T. Chen, T. P. Montgomery, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5920–5922.
 [56] B. F. Lutnaes, G. Luthé, U. A. T. Brinkman, J. E. Johansen, J. Krane, *Magn. Reson. Chem.* **2005**, *43*, 588–594.
 [57] A. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D* **2009**, *65*, 148–155.
 [58] C. A. Menzie, B. B. Potocki, J. Santodonato, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1278–1284.

Received: September 23, 2015
 Published Online: December 11, 2015

Timothy M. Swager und Sibo Lin; Tobias Wombacher, Sabine Foro und Jörg J. Schneider, *Adopting a Reductive Coupling Route to DOPT*, *Synfacts* **2016**, *12*, 0253.

Der Syntheseartikel wurde zudem von Timothy M. Swager und Sibo Lin (Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry, Cambridge, MA 02139) anlässlich eines aktuellen Fortschrittsberichts zu neuesten Errungenschaften der chemischen Synthese positiv rezensiert.^[40]

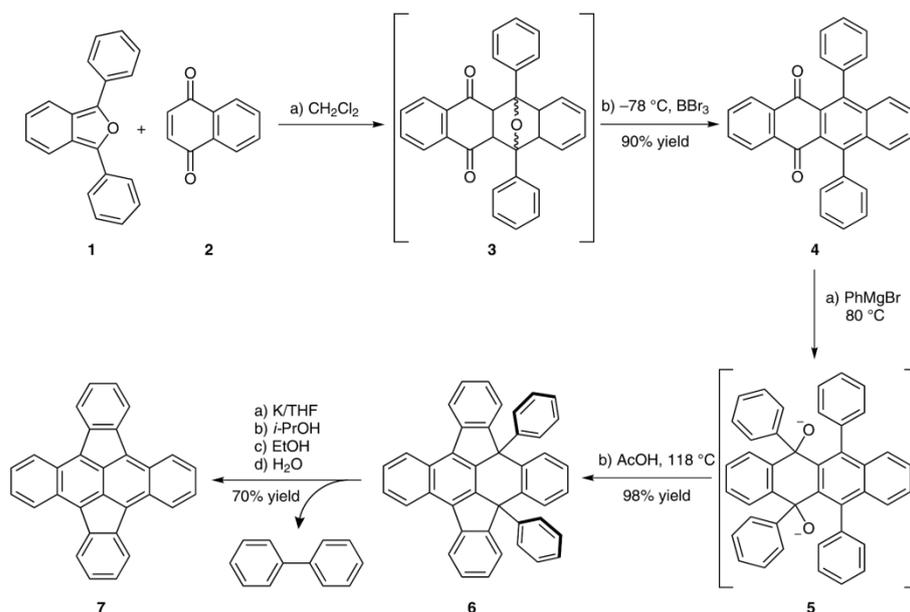
Der Nachdruck des folgenden Originalartikels entstammt der Zeitschrift *Synfacts* und erfolgt mit freundlicher Genehmigung der Georg Thieme Verlag KG vom 06.10.2016, vertreten durch Herrn Dr. Michael Binander.

T. WOMBACHER, S. FORO, J. J. SCHNEIDER* (TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT, GERMANY)

High-Yielding Synthesis and Full Spectroscopic Characterization of 5,6:11,12-Di-*o*-phenylenetetracene and Its Synthesis Intermediates

Eur. J. Org. Chem. **2016**, 569–578.

Adopting a Reductive Coupling Route to Grams of DOPT



Significance: A gram-scale synthetic route to 5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (DOPT, **7**) is reported. DOPT is of interest as a ligand in arene-metal chemistry and as an organic electronic material, but previously reported syntheses were low-yielding and gave impure products. The authors were able to develop a much more efficient synthesis by (a) forgoing purification of unstable intermediates **3** and **5**, and (b) using an unprecedented elimination step prompted by reduction of **6**.

Comment: The authors carefully isolated and studied the intermediates and byproducts in the synthesis of DOPT, in many cases reporting the first crystal structures of these species. The ultimate elimination step, promoted by an electron-transfer sequence, is novel and may be applicable to the efficient synthesis of other polycyclic aromatic hydrocarbons.

SYNFACTS Contributors: Timothy M. Swager, Sibo Lin
Synfacts 2016, 12(3), 0253 Published online: 16.02.2016
DOI: 10.1055/s-0035-1561720; **Reg-No.:** S01016SF

2016 © THIEME STUTTGART • NEW YORK

Category

Synthesis of
Materials and
Unnatural Products

Key words

polycyclic aromatic
hydrocarbons

radical reaction

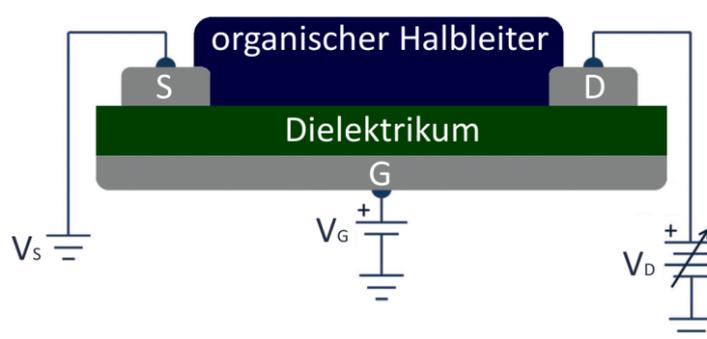
reductive coupling

253

3.2 Strukturanalyse von DOPT und Verwendung als Halbleiter in einem organischen Feldeffekttransistor

Tobias Wombacher, Andrea Gassmann, Sabine Foro, Heinz von Seggern, Jörg J. Schneider, *Structural Polymorphism and Thin Film Transistor Behavior in the Fullerene Framework Molecule 5,6:11,12-Di-o-Phenylene-tetracene*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (20), 6041-6046; *Angew. Chem.* **2016**, 128 (20), 6145-6150.

Der vorgestellte analysenreine Zugang zu DOPT **1** (Kapitel 3.1) war im Hinblick auf dessen potentielle Halbleitereigenschaften von hoher Bedeutung.^[22] Vergleichbare PAH mit linear kondensierten Polyacen-Einheiten (Anthracen^[41], Tetracen **12**^[42-45], Pentacen^[46-48]) sowie deren Derivate (Rubicen^[11], Rubren **11**^[49-52], disubstituierte Pentacene^[53,54]) sind für ihren halbleitenden Charakter literaturbekannt. In diesem Kontext bedient das bislang schwer zugängliche CP-PAH DOPT **1** aufgrund seiner ausgeprägten Planarität sowie seines kompakten kreuzkonjugierten π -Systems grundlegende Voraussetzungen für eine Verwendung als aktive Komponente in organo-elektrischen Bauteilen. Mit entscheidend für eine tatsächliche Einsatzmöglichkeit ist jedoch die optimale elektronische Interaktion der diskreten Moleküle im Kristallgefüge.^[14,55-57] In Analogie zu verwandten PAH Spezies wie z.B. Perylen^[58], Tetracen **12**^[59], Rubicen^[60] oder Rubren **11**^[61] bestätigten vorangehende Röntgenstrukturuntersuchungen an verschiedenartig gewachsenen Einkristallen von DOPT **1** die Existenz von zumindest zwei polymorphen Typen (Raumgruppen: $C 2/c$ und $P 2_1/n$) mit arttypischer $[\pi-\pi]$ -Interaktion^[31-33]. Diese unterscheiden sich jedoch signifikant im jeweiligen Grad der π -Überlappung benachbarter DOPT-Einheiten. Ein theoretischer Ansatz auf Basis eigener DFT Kalkulationen beschreibt in diesem Zusammenhang den verstärkten elektronischen Austausch benachbarter Molekülorbitale im $C 2/c$ Polymorph. Die polymorphe Modifikation von DOPT der Raumgruppe $P 2_1/n$ zeigt im direkten Vergleich deutlich verringerte Fläche-Fläche Interaktion benachbarter Moleküle bei vermindertem Molekülorbitalüberlapp. Hierbei gelang es beide polymorphe Typen selektiv und in starker Abhängigkeit der gewählten Kristallisationsbedingungen sowie des zu belegenden Substrats zu synthetisieren. Letztlich konnte über geeignete Wahl der Beschichtungsmethode sowie des Trägermaterials ein organischer Feldeffekttransistor (OFET) mit untenliegendem Gate und untenliegender Kontaktierung (engl. *Bottom-Gate/Bottom-Contact*, BGBC) aufgebaut werden (Schema 3).



Schema 3: Aufbau eines organischen Feldeffekttransistors (OFET) mit untenliegendem Gate und untenliegender Kontaktierung (engl. *Bottom-Gate/Bottom-Contact*, BGBC). Der organische Halbleiter kann in diesem Aufbau auf standardisierten Bauteilen aufgebracht und unmittelbar vermessen werden. Das Dielektrikum besteht oftmals aus einer Schicht an isolierendem SiO_2 . Die Kontaktierung des OFET erfolgt über Source (S) und Drain (D), wobei die Schaltung des OFET (Stromfluss: An / Aus) durch Anlegen einer Gate-Spannung (V_G) kontrolliert wird. Mit zunehmender Größe von V_G kommt es zur vermehrten Akkumulation von Ladungsträgern an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche (sog. Feldeffekt). Bei einer Potentialdifferenz U_{SD} zwischen S und D (Source-Drain-Spannung) kommt es zum Transport der angereicherten Ladungsträger durch den organischen Halbleiter.

Hierbei besteht die aktive Halbleiterschicht des Feldeffekttransistors aus DOPT **1** der polymorphen Form $C 2/c$ mit optimaler Orbitalwechselwirkung.

Das Tetracen-Derivat DOPT 1 eignet sich erwiesenermaßen für die Verwendung in organischen Feldeffekttransistoren. Die ausgewiesene Planarität des DOPT-Körpers^[30] begünstigt dessen homogenes seitliches Anwachsen an den Kontaktflächen zwischen organischem Halbleiter und Träger-Substrat im Bauteil.^[57] Die zu erwartende hohe Kristallinität des DOPT-Films bietet überdies Grundlage für ein optimales Ansprechverhalten im organischen Bauteil. Röntgenstrukturanalysen der nasschemisch sowie der über die Gasphase synthetisierten Einkristalle zeigten signifikante Unterschiede in der Packungsdichte der DOPT Moleküle in ihren jeweiligen monoklinen Modifikationen der Raumgruppen $C 2/c$ (№. 15) und $P 2_1/n$ (№. 14).

Aus der Flüssigphase gewachsene Kristalle der Raumgruppe $C 2/c$ zeigten dabei entlang ihrer parallel gestapelten Tetracen-Grundkörper einen optimalen versetzten Überlapp benachbarter DOPT-Einheiten und zusätzliche Fläche-Fläche (engl. *face-to-face*) Interaktionen zu den benachbarten DOPT-Stapeln. Die vorhandene $[\pi-\pi]$ -Wechselwirkung (Kapitel 3) resultiert in einer unmittelbaren Verringerung des Interplanarwinkels zwischen den verkippten DOPT-Molekülen, mit $\angle 64^\circ$ gegenüber $\angle 84^\circ$ im $P 2_1/n$ Typ, sowie einer daraus abgeleiteten dichteren Packung der Moleküle im Kristallgefüge ($\rho_{\text{kalk.}}(P 2_1/n) = 1.387 \text{ g cm}^{-3} < \rho_{\text{kalk.}}(C 2/c) = 1.412 \text{ g cm}^{-3}$)^[30]. Die durch Zonensublimation aus der Gasphase selektiv erhaltenen Kristalle des $P 2_1/n$ Typs zeigen hingegen ausschließlich halb-molekularen Überlapp entlang der Stapelrichtung sowie T-förmige Kante-Fläche (engl. *edge-to-face*) Interaktion zwischen den benachbarten DOPT-Stapeln. Daraus ließ sich eine deutlich verringerte elektronische Wechselwirkung der diskreten DOPT-Einheiten des $P 2_1/n$ -Typs mit ihren nächsten Nachbarn im Kristallgefüge ableiten. Zusätzliche Vergleiche mit den nach Dichtefunktionaltheorie (DFT) erhaltenen Molekülorbitallagen (MO) des freien DOPT-Körpers^[30,62], bestätigen die elektronisch günstigere Ausrichtung der 2D Moleküle im $C 2/c$ -Typ.

Es kommt in Filmen der $C 2/c$ -Modifikation zu einer optimalen $[\pi-\pi]$ -Interaktion der tetracenischen sowie der peripheren 1,2-Phenylen-Positionen von DOPT via positiven Überlapp der am Ladungsträgertransport maßgeblich beteiligten Grenzorbitale des höchsten besetzten (engl. *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) und des niedrigsten unbesetzten (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) Molekülorbitals. Die MO-theoretischen Überlegungen decken sich zudem mit der beobachteten Abnahme der Interplanarabstände zwischen den benachbarten DOPT-Einheiten ($d(\pi-\pi)_{\text{peri}} = 356 \text{ pm}$ in $C 2/c$; $d(\pi-\pi)_{\text{peri}} = 368 \text{ pm}$ in $P 2_1/n$)^[30] und belegen die verstärkte elektronische Interaktion entlang der Stapelrichtung. Desweiteren erlaubt die fast vollständige Überlappung der π -Perimeter im $C 2/c$ -Typ die Ausbildung weiterer $[C-H \cdots \pi]$ -Wechselwirkungen^[63] zu benachbarten Stapeln und damit einen intensivierten elektronischen Austausch der Moleküle. Aufgrund der experimentellen Rahmenbedingungen der vorangehenden Kristallisationsprozesse der beiden polymorphen Typen $P 2_1/n$ und $C 2/c$ lies das gasphasenbasierte Aufwachsen des DOPT-Films zunächst die Bildung des halb-überlappenden $P 2_1/n$ -Typs erwarten. Hochvakuumsublimation von analysenreinen DOPT an die passivierte Si/SiO₂-Oberfläche der Fraunhofer-Substrate führte hingegen zur selektiven Bildung des $C 2/c$ Polymorphen im Dünnsfilm. Des Weiteren wurde die Abhängigkeit der gemessenen Transistorleistung von der aufgetragenen Schichtdicke untersucht. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen an DOPT-Filmen auf Si/SiO₂-Substraten der mittleren Stärken (\bar{d}_{DOPT}) 5, 10, 20 sowie 40 nm zeigten eine Nadelbildung. Erst ab einer mittleren Filmdicke von $\bar{d}_{\text{DOPT}} \geq 20 \text{ nm}$ ist die Bildung einer durchgängigen DOPT-Schicht aus ineinander verzahnten Nadeln zu beobachten und nur dann ist ein durchgehender Ladungsträgertransport entlang der überlappenden Kristallitgrenzflächen der organischen Leiterschicht gewährleistet. Der starke Einfluss dieser Schichthomogenität spiegelt sich zudem im deutlichen Anstieg der Ladungsträgermobilitäten (μ_{Loch}) um eine Größeneinheit wider. Hierbei wurde eine erhöhte Ladungsträgermobilität $\mu_{\text{Loch},40\text{nm}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in Filmdicken von 40 nm, gegenüber $\mu_{\text{Loch},20\text{nm}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in aufgewachsenen Filmen von 20 nm beobachtet.

Mit wachsender Stärke der Schicht kommt es entsprechend zur Verfüllung letzter Fehlstellen zwischen den diskreten Nadeln des polykristallinen Films und zur weiteren Verdichtung der Schicht. Somit werden verbliebene Hohlräume geschlossen und sich daraus ableitende Leitungsdefekte innerhalb der organischen Schicht reduziert. Entsprechend konnte bei aufgetragenen mittleren Filmdicken $\bar{d}_{\text{DOPT}} < 20$ nm kein funktionales Bauteil realisiert werden, da Bereiche des Trägersubstrats teilweise unbelegt waren.

Die erfolgreiche Prozessierung sowie Auswertung der Bauteile erfolgte über kontrollierte Hochvakuum-Gasphasenabscheidung in Kooperation mit Frau Dr. Andrea Gassmann unter fachlicher Begleitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Heinz von Seggern, Institut für Material- und Geowissenschaften der TU Darmstadt, Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-1448430 (1 in *P* 2₁/*n* (№ 14)), CCDC-1448442 (1 in *C* 2/*c* (№ 15)) angefordert werden (Tabelle 6). Die Präsentation nachfolgender Kopien des Originalartikels der Zeitschrift *Angewandte Chemie* (*Angew. Chem.*) resp. *Angewandte Chemie International Edition* (*Angew. Chem. Int. Ed.*) erfolgt mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons gemäß erworbener Lizenznummer 3963061062837.

Conjugated Polycycles

International Edition: DOI: 10.1002/anie.201601517
German Edition: DOI: 10.1002/ange.201601517Structural Polymorphism and Thin Film Transistor Behavior in the Fullerene Framework Molecule 5,6;11,12-di-*o*-Phenylentetracene

Tobias Wombacher, Andrea Gassmann, Sabine Foro, Heinz von Seggern, and Jörg J. Schneider*

Abstract: The molecular structure of the hydrocarbon 5,6;11,12-di-*o*-phenylentetracene (DOPT), its material characterization and evaluation of electronic properties is reported for the first time. A single-crystal X-ray study reveals two different motifs of intramolecular overlap with herringbone-type arrangement displaying either face-to-edge or co-facial face-to-face packing depicting intensive π - π interactions. Density functional theory (DFT) calculations underpin that a favorable electronic transport mechanism occurs by a charge hopping process due to a π -bond overlap in the DOPT polymorph with co-facial arene orientation. The performance of polycrystalline DOPT films as active organic semiconducting layer in a state-of-the-art organic field effect transistor (OFET) device was evaluated and proves to be film thickness dependent. For 40 nm layer thickness it displays a saturation hole mobility (μ_{hole}) of up to $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and an on/off-ratio ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$) of 1.5×10^3 .

The carbon framework in the title molecule is found as a basic structural motif in the fullerene molecules C_{78} , C_{82} and C_{84} (Figure 1). In addition, other symmetrical geodesic fullerene isomers bearing isolated pentagonal ring structures display molecular units of this conjugated polycycle.

5,6;11,12-di-*o*-phenylentetracene (DOPT; **2**) belongs to the class of tetracene derivatives which have spurred interest over the last decade as model compounds with respect to an understanding of their chemistry as well as of their electronic properties like electronic structure and charge transport ability.^[1,2] In the group of cyclo-pentafused polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) **2** represents a prototypical acene framework molecule with peri-substitution closely related to

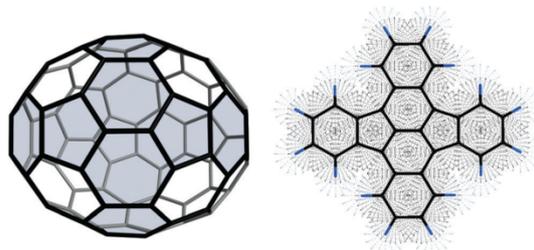


Figure 1. Left: Superordinated structure of 5,6;11,12-di-*o*-phenylentetracene (DOPT, **2**) as found in e.g., the D_{2d} isomer of the geodesic fullerene C_{84} . Right: Illustration of the all-planar cruciform structure of DOPT.

tetracene, 5,6,11,12-tetraphenyltetracenerubrene, or the di-phenylene substituted anthracene molecule rubicene.^[2]

Although, reported earlier in elusive experimental work^[3] it was only very recently, that DOPT **2** was made accessible by Murata^[4] and our group^[5] in two independent and straightforward high yield synthetic approaches. Murata et al. presented a general approach towards cyclo-pentafused polycyclic aromatics including DOPT-derivatives starting from the 5,11-diaryl-tetracene framework.^[4] Shortly after, we were able to devise a gram-scale synthesis based on well established Diels–Alder chemistry for the parent molecule DOPT introducing a so far unprecedented reductive double phenyl elimination.^[5] Highly condensed PAH molecules like DOPT with their oftentimes energetically favorable molecular orbital ordering with small electronic band gap differences excel themselves as promising semiconducting organic materials for controlled charge transport. The afore mentioned close structural relationship of DOPT to the polyacene aromatic family especially the parent tetracene might promise interesting functional properties applicable in organic electronics like thin film transistors or future solar energy harvesting devices.^[6]

From a synthetic point of view the acene molecule DOPT is highly stable under ambient conditions when compared to other substituted tetracene derivatives. This is understandable when applying the Clar aromatic sextet model which states that a molecule with more benzenoid sextet moieties increases its aromatic stabilization energy.^[7] Moreover the fact that DOPT **2** is able to accept at least up to two electrons^[4,5] manifests its high electron affinity and makes it potentially suited for organic semiconductor applications. In this regard it falls into the same class of electroactive molecules as indenofluorenes, emaraldicenes or (silylethynylated) extended π -systems which have been proven as electron accepting as well as ambipolar molecules in organic

[*] Dipl.-Ing. T. Wombacher, Prof. Dr. J. J. Schneider
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,
Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Strasse 12, 64287 Darmstadt (Germany)
E-mail: joerg.schneider@ac.chemie.tu-darmstadt.de

Dr. A. Gassmann, Prof. H. von Seggern
Institut für Material- und Geowissenschaften, Technische Universität
Darmstadt, Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften
Alarich-Weiss-Strasse 2, 64287 Darmstadt (Germany)

S. Foro
Institut für Material- und Geowissenschaften, Technische Universität
Darmstadt, Fachgebiet Strukturforchung (Germany)

Supporting information (thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TG-MS) and cyclovoltammetric (CV) data of **2**, mass spectrometric (MS) data of **2** recovered from the as-fabricated OFET units, XPS spectra of 5, 10, 20 and 40 nm films of **2** on SiO_2 , and crystal structure parameters of both polymorphs of **2**) and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201601517>.

photovoltaics and organic field effect transistor applications.^[1a,8] Furthermore, such large size PAH molecules have the capability of coordinating transition metals onto their π -perimeter framework giving access to organometallics acting as electroactive molecules which can carry up to four molecules of redox active metal fragments.^[9] Additionally, such extended π -perimeters show a remarkably high electron affinity when exposed to strong reductive conditions, in turn leading to highly charged polyanions accompanied by a change in the structural shape of the particular neutral PAH.^[10] Herein we report on the single crystal structure and thin film crystal orientation and phase formation of the title compound **2** as well as on its electronic properties as studied by experiment and density functional calculations (DFT). Finally, we give evidence towards the dependence of its electronic thin film transistor properties on the deposited film density. According to our finding, reductive elimination of two phenyl rings from the dihydrotetracene derivative 5,12-diphenyl-5,6;11,12-di-*o*-phenylene-5,12-dihydrotetracene-pseudorubrene **1** under re-aromatization has yielded DOPT **2** in high yield on a gram scale.^[5]

As an extension of these studies we now report on the molecular structure of **2**. We have found that it crystallizes at least in two polymorphic crystal arrangements depending on the crystallization procedures employed. Growth from a concentrated tetrahydrofuran or toluene solution gives single crystals of DOPT which crystallize in space group *C* 2/*c*, whereas slow thermal gradient sublimation gives deep blue, primitive monoclinic crystals of space group *P* 2₁/*n* (see Supporting Information).

Thus, we speculated that the observed difference in the molecular arrangement of DOPT in the crystalline state might enable different charge-transport properties. As reported e.g., for tetracene,^[11–13] rubrene,^[13] rubicene^[8f,14] or pentacene,^[11b,15a,16] **2** adopts the well established herringbone-type structure orientation of individual molecules in the crystalline state (Figure 2). However, significant differences within the particular degree of the observed π -stacking are found in both polymorphs of **2**. Both monoclinic polymorphs of **2** consist of two sets of parallel aligned layers of DOPT molecules with different dihedral angles between two DOPT molecules (*P* 2₁/*n* polymorph: 84°; polymorph *C* 2/*c*: 64°). The π -framework of individual molecules of **2** is almost flat and displays a double cross-conjugation of the acene and the peri-condensed phenylene moieties as derived from the observed C–C bond-length alternation (Figure 2a). The observed intramolecular overlap between adjacent molecules of DOPT within the parallel stacked layer enables an electronic interplay of the HOMO–LUMO π -orbitals by [π – π]- and [C–H– π]-interactions necessary for an efficient charge transport within the stack.^[2,15]

For the *P* 2₁/*n* phase of **2** the distance $d(\pi$ - $\pi)_{\text{core}}$ between two staggered molecules of DOPT_A and DOPT_B is smallest for C8_A–C2'_B with 345 pm which compares nicely to the interplanar distance of 338 pm between two adjacent molecules in rubicene crystals of space group *P* 2₁/*n*.^[14] The peri-coordinated phenylene units in **2** exhibit a closest distance $d(\pi$ - $\pi)_{\text{peri}}$ to neighboring molecules by 368 pm for C14_A–C11'_B. In contrast, for the *C* 2/*c*-phase a nearly full π -overlap

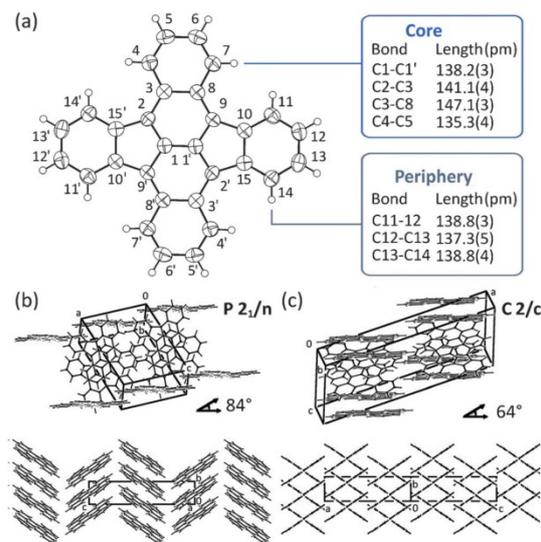


Figure 2. ORTEP plot of **2** with ellipsoids drawn at 50% probability level. The tetracenic backbone of **2** is fully planar. The plane of the two orthogonal phenylene rings deviate only by $<1^\circ$ from planarity towards the plane of the tetracene ring system. Polymorph *P* 2₁/*n* (b) displays a herringbone structure with edge-to-face interactions of the DOPT molecules whereas polymorph *C* 2/*c* shows a co-facial herringbone arrangement with characteristic face-to-face π -interactions of neighboring DOPT molecules within the unit cell.

of the two staggered π -systems is observed, resulting in an overall denser packing of staggered DOPT layers in this polymorph (e.g. $\rho_{\text{calcd}}(P\ 2_1/n) = 1.387\ \text{g cm}^{-3} < \rho_{\text{calcd}}(C\ 2/c) = 1.412\ \text{g cm}^{-3}$) (Figure 3).

The tetracenic core and the peripheric phenylene rings of staggered **2** are in close contact displaying distances of 349 and 356 pm, respectively. These findings for **2** are in line with structural motifs found for reported polymorphs of the parent tetracene molecule,^[12,13] the tetracene derivative rubrene^[13,17] or for higher homologue pentacene^[16] as well as other related structures.^[8f]

As gas phase deposition of PAHs most often leads to a typical herringbone orientation with edge-to-face packing, it was surprising that indeed vacuum deposited films of **2** exclusively reveal the *C* 2/*c* polymorph when deposited on Si/SiO₂ substrate (see GIXRD, Figure 4). The *C* 2/*c* slipped π -stacking motive of **2** favors a better face-to-face overlap compared to the edge-to-face arrangement with its nearly orthogonal π - π stacked orientation of two DOPT molecules.

In contrast to the *P* 2₁/*n* phase obtained when **2** is sublimed onto a glass surface (calcd: 11.05, 16.24, 25.50° 2 θ), the major reflections at 8.10/16.35° 2 θ in GIXRD experiments give distinct evidence for the full staggered packing mode (calcd: 8.18, 16.40, 24.41° 2 θ ; exp: 8.08, 16.30° 2 θ) of **2** in *C* 2/*c*. The preferred growth of the polymorphic orientation of **2** on Si/SiO₂ might be due to a substrate induced epitaxial re-orientation as found for rubicene and has been nicely shown by Winkler et al.^[14] Crystalline **2** obtained from solution as well as from the gas phase indeed reveals strong anisotropic

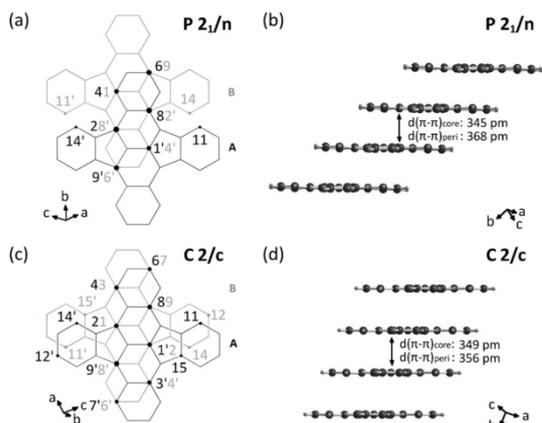


Figure 3. Illustration of the orientation and intermolecular distance between two individual molecules DOPT A and DOPT B in both monoclinic polymorphs. Dot size in (a) and (c) inversely corresponds to C–C distance of carbon atoms in adjacent DOPT molecules. The largest C_A – C_B distance is highlighted with the smallest dot. For the $P 2_1/n$ polymorph (a), a displacement by two C–C bonds compared to the $C 2/c$ type (b) is observed, resulting in a distinctively increased face-to-face π -stacking for the latter.

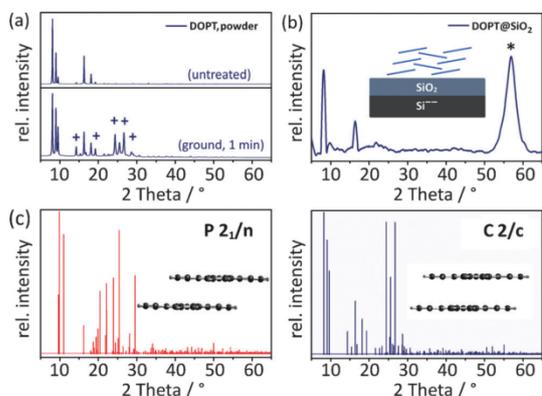


Figure 4. a) XRD pattern of microcrystalline DOPT **2** obtained from solution and after grinding; b) GIXRD pattern with a cartoon showing the face-to-face interaction of individual molecules in a thin film of vacuum deposited crystalline **2** on Si/SiO₂(*) substrate; c) calculated spectra showing all possible reflections (lower trace).

texturing effects resulting in significant diminution of higher order reflections for both polymorphs in XRD and GIXRD (Figure 4). This effect could be verified by strong mechanical grinding of a crystalline sample of **2**. This generates the missing higher order reflections due to a sample homogenization (see Supporting Information).

In order to understand the substrate influence better, the morphology of vacuum deposited DOPT films was evaluated for 5, 10, 20 and 40 nm layers of **2** by atomic force microscopy (AFM, Figure 5). All macroscopic homogeneously appearing films are composed of randomly distributed thin needles of up

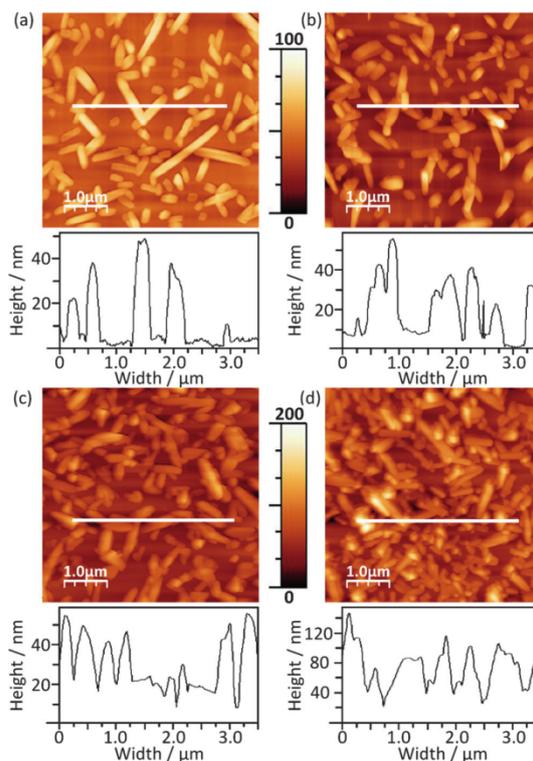


Figure 5. AFM topographic images obtained for film heights h : a) 5 nm, b) 10 nm, c) 20 nm, d) 40 nm of **2** (white bars indicate scan direction). All deposited films consist of randomly oriented thin needles of ca. 1 μ m in length. With increasing DOPT layer thickness enhanced crystal overlap and compacted packing is observed.

to two microns in length. Depending on the deposition thickness the needle-like thin film thickness increases considerably (Figure 5 a–d). Due to the observed film morphology the growth mechanism of **2** is in full accordance with observations on film growth of closely related rubicene on Si/SiO₂ substrate.^[14] Thus, mainly Ostwald ripening of the initially adsorbed molecules leads to an anisotropic island growth of crystals of **2** preventing the development of a homogeneous thin film. Furthermore, we analyzed all thin films of **2** by UV/Vis transmission mode in order to correlate the absorption spectra to the varying film thickness (5, 10, 20, and 40 nm) (Figure 6) and to validate evidence of the so far observed structural ordering what has also an effect on the electronic behavior.^[18]

Compared to the UV/Vis spectra obtained from CHCl₃ solution, a J-aggregation^[19] is observed and manifests itself by a strong bathochromic shift (+63 nm) to longer wavelength ($\lambda_{\text{max}}^{(l)}/\lambda_{\text{max}}^{(s),40 \text{ nm}}$: 607.5/670.5 nm).

DFT calculations on B3LYP/6-31G**^[20] level give the frontier orbital energy of the participating HOMO/LUMO orbitals of DOPT and reveal a significantly enhanced orbital overlap for the face-to-face π -stacking mode of the $C 2/c$ compared to the $P 2_1/n$ polymorph (Figure 7). The exper-

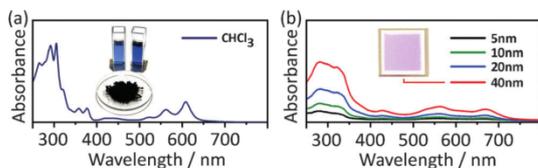


Figure 6. a) UV/Vis-spectra of **2** in CHCl_3 solution and b) in solid films of different thickness ($h=5, 10, 20, 40$ nm). $E_{g,\text{opt}}$ is reduced from ≈ 1.86 eV in solution down to ≈ 1.70 eV in the solid state. A strong bathochromic shift (+63 nm) due to J-aggregation effects is observed for the absorption at longer wavelength (607.5 \rightarrow 670.5 nm).^[19]

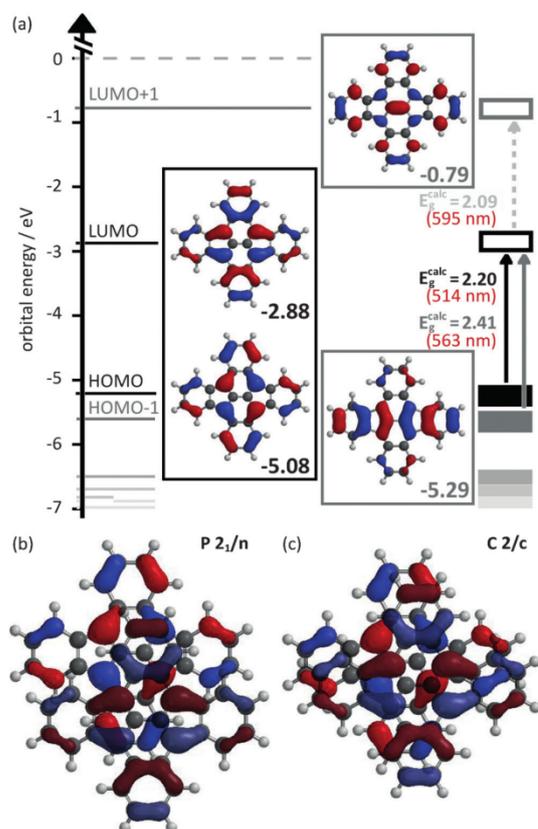


Figure 7. a) Predicted frontier orbitals HOMO-1, HOMO, LUMO and LUMO+1 of DOPT **2** as obtained by DFT calculations (B3LYP/6-31G**).^[20] The respective HOMO/LUMO overlap in both polymorphs of **2** is shown in (b) and (c).

imentally obtained bond length alternation derived from the crystal structure determination (Figure 2a) fully agrees with the size and sign of the calculated HOMO/LUMO set based on the DFT method (Figure 7a). Furthermore, the as calculated gaps between HOMO-1/HOMO (514 nm/2.41 eV), HOMO/LUMO (563 nm/2.20 eV) (and LUMO/LUMO+1 (595 nm/2.09 eV)) match well the recorded long-wave π - π^* transitions, respectively, of the corresponding UV/

Vis spectra (Figure 6). Cyclic voltammetry (CV) of **2** reveals a quasi-reversible (0/-1) reduction at -1.22 V ($\Delta E_p = 80$ mV) and a reversible reduction (-1/-2) at $E_{1/2}^{\text{red}} = -1.65$ V ($\Delta E_p = 60$ mV) which is in full agreement with our earlier proposed synthetic pathway leading to the formation of **2**.^[5] Due to a lack of a reversible oxidation event $E_{1/2}^{\text{ox}}$ (0/+1) for **2** up to +1.0 V no direct determination of the corresponding band gap ΔE is possible. However, the LUMO energy of **2** is estimated to be -3.10 V (using $E_{0/-1}^{\text{red}} = -1.22$ V), respectively -2.67 V (using $E_{-1/-2}^{\text{red}} = -1.65$ V) according to the equation $E_{\text{LUMO}}(\text{DOPT}) = -[E^{\text{red}}(\text{DOPT}) - E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)] - E_{\text{HOMO}}(\text{Fc})$ ^[21] (see Supporting Information). Both values correspond well with the calculated energy of $E_{\text{LUMO}}(\text{DOPT})$ of -2.88 eV (Figure 7a). The HOMO and LUMO frontier orbital interaction for both polymorphs corroborates the strongest positive overlap for the face-to-face π -stacking mode observed in *C 2/c* polymorph of **2** (Figure 7c) resulting in an apparently most complete interaction of the conjugated phenylene moieties.^[2,15,22] Subsequently, vacuum deposited DOPT was studied as semiconductor for organic field-effect transistors employing a bottom-gate/bottom-contact geometry (Figure 8a). It is expected that the full planar structure of **2** is a most favorable precondition for a good crystallinity of the evaporated layer favoring in addition lateral π - π stacking at the semiconductor/dielectric interface. Due to its face-to-face structural motif found in the co-facial herringbone arrangement, the *C 2/c* polymorph of DOPT **2** is a promising candidate for OFET applications.^[2]

Figure 8b shows the output and transfer curves that have been obtained for OFET devices fabricated using a 40 nm thick vacuum deposited DOPT layer. 16 OFET devices with 40, 20, 10 and 5 nm thick layers of **2** were evaluated, respectively, for four different channel lengths of 20, 10, 5, and 2.5 μm each (see Supporting Information). All output curves of the devices with 40 and 20 nm DOPT thickness exhibit a typical transistor like saturation behavior displaying a small current hysteresis. For low drain voltages a slight S-shape of the curve is evident for 40 nm DOPT layer pointing to injection barriers between the gold contacts and the organic semiconductor. This finding is in line with the results from the DFT calculations (Figure 7a) which yield a HOMO level of 5.08 eV. Assuming a work function of 5.1 eV for gold^[23] a small injection barrier of 0.02 eV results. Prototypical transistor behavior with a current saturation in the output curves has been observed with only slight hysteresis with a 20 nm functional DOPT layer. The observed drain current is already about a factor of 10 smaller. Devices with 10 nm and 5 nm DOPT however, were not functional at all. This corroborates with the detection of a non-uniform coverage of the substrate as detected by AFM and does already become noticeable with 20 nm DOPT as active layer (Figure 5). Measurements with a drain voltage in the positive potential range from 0 V to +40 V did not show any n-type semiconducting behavior (see Supporting Information). Overview of the detailed analysis of the determined hole mobilities μ_{hole} and threshold voltages V_{th} of all functional devices are given in Figure 8c as function of the channel length L . Both quantities have been calculated from the transfer curves using the Shockley equations^[24] for the drain current. The

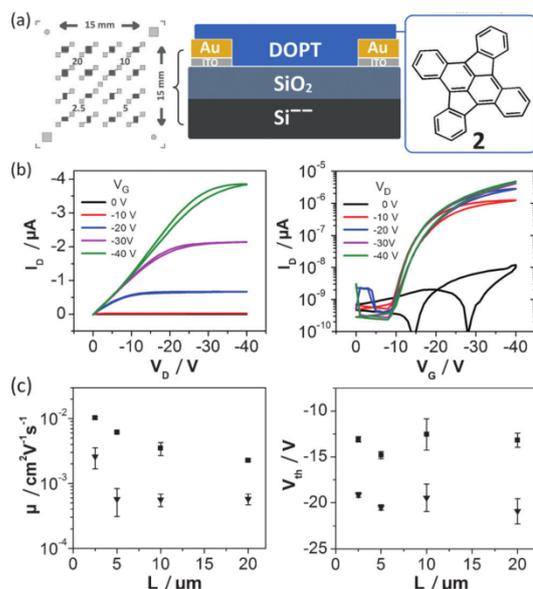


Figure 8. a) Illustration of OFET device structure in bottom-gate/bottom-contact geometry. A highly n-doped silicon gate (Si^{--}) with isolating top layer of SiO_2 (90 nm) and deposited Au (30 nm) electrodes was used as source and drain electrodes and 10 nm indium tin oxide electrode adhesion layer. b) Output (left) and logarithmic transfer curves (right) of transistor behavior with 40 nm layer of **2**. The W/L ratio is 1000, corresponding to a channel length L of 10 μm and a width W of 10 mm. The on/off-ratio is up to 1.5×10^3 (for $V_D = V_G = -40$ V). c) Average hole mobilities μ_{hole} (left) and threshold voltages (right) as a function of channel length for various transistor devices. The values illustrated with squares have been calculated for the devices with 40 nm semiconductor, the triangles relate to values from OFET devices with 20 nm thick functional layers of **2**.

calculated hole mobility of DOPT is in the range of $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. However, apparent differences are observed for the transistors with 40 nm or 20 nm DOPT layer. It is evident that OFET devices with 40 nm DOPT layer exhibit considerably higher μ_{hole} up to $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (for $L = 2.5 \mu\text{m}$) compared to the OFET devices with 20 nm DOPT which are up to $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The associated V_{th} of the devices prepared with 40 nm DOPT are rather independent on the channel length and lay around -13.4 V. This is significantly higher compared to V_{th} of the devices with 20 nm DOPT which are around -20.0 V. As V_{th} is directly related to the quality of the semiconductor/dielectric interface, for example, the interface trap density, these results indicate that the interface has a lower trap density in the case of OFET with 40 nm compared to the one with 20 nm thick DOPT layer. Although the DOPT molecules are well behaved with respect to their internal crystalline order (packing) of the molecules the crystallites are obviously not densely enough packed to allow for an optimal charge carrier transport along the transistor channel for a semiconductor thickness of 20 nm. This hypothesis is strongly substantiated by the AFM studies (Figure 5). The fact that μ_{hole} is found to be maximum for the respective shortest channels is support-

ing this, as longer channels increase the probability for defects, for example, voids, in the conduction path. One method to improve the crystal packing of a layer is its post heat treatment. Therefore, the as prepared OFET with a DOPT layer thickness of 40 nm have been additionally heat treated under inert conditions on a hot plate at 120°C for 30 min. Indeed, μ_{hole} can be enhanced to some extent in this way. Compared to so far reported optimized OFET devices obtained from tetracene (vapor phase deposited: $0.005 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; resp. solution processed: 0.012 – $0.067 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[1a] or pentacene (vapor phase deposited: 0.014 – $0.40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[8n,u] as semiconductor layer, already similar charge carrier mobilities of $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ could be realized for the title compound DOPT herein without optimizing the deposition parameters further.

In conclusion we have shown that the title compound **2** crystallizes in two molecular packing motifs depending on the crystallization deposition mode. Two polymorphs of DOPT crystallizing in space group $P 2_1/n$ and $C 2/c$ were observed and a strong substrate induced growth mechanism favoring the $C 2/c$ phase in solution as well as on Si/SiO_2 was determined by GIXRD analysis. Based on theoretical considerations a strong intermolecular π - π stacking with a significant and stronger overlap contribution from the frontier orbitals was found for the DOPT molecules in the $C 2/c$ phase as for the $P 2_1/n$ polymorph. The intermolecular orientation and overlap contribution of participating HOMO/LUMO frontier orbitals in the $C 2/c$ type gives strong evidence for an enhanced charge carrier transport mechanism in vacuum deposited DOPT. Gas phase deposition of **2** results in layers composed of needle-like aggregates and explains the strong dependence of the OFET performance characteristics from the deposited film thickness. In the end our findings give a profound explanation of the functional efficiency of the as prepared OFET devices of the relatively unexplored acene molecule **2**.

CCDC 1448430 and 1448442 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Acknowledgements

Discussions as well as initial OFET measurements were done by S. Sanctis (TU Darmstadt) and are highly appreciated. Support by Dr. W. Brötz (GIXRD, TU Darmstadt) is acknowledged.

Keywords: fullerene · fused-ring systems · hydrocarbons · organic field effect transistor · polycycles

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6041–6046
Angew. Chem. **2016**, *128*, 6145–6150

[1] a) C.-T. Chien, C.-C. Lin, M. Watanabe, Y.-D. Lin, T.-H. Chao, T. Chiang, X.-H. Huang, Y.-S. Wen, C.-H. Tu, C.-H. Sun et al., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13070–13075; b) Y. Xia, V. Kalihari,

- C. D. Frisbie, N. K. Oh, J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 162106–162108; c) R. Sarma, D. Saikia, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **2009**, *47*, 876–879; d) C. R. Newman, R. J. Chesterfield, J. a. Merlo, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 422–425; e) Y. Yoon, S. Kim, H. Lee, T. Kim, A. Babajanyan, K. Lee, B. Friedman, *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5562–5566; f) H. M. Lee, H. Moon, H.-S. Kim, Y. N. Kim, S.-M. Choi, S. Yoo, S. O. Cho, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1446–1453; g) T. Hasegawa, J. Takeya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024314; h) V. Podzorov, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1739–1741; i) V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3504–3506.
- [2] H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6158–6183.
- [3] a) C. Dufraisse, R. Buret, C. R. Chim. **1932**, *65*, 962–964; b) C. Dufraisse, R. Girard, *Mem. Soc. Chim.* **1934**, *5*, 1359–1367; c) C. Moureu, C. Dufraisse, C. Mackall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1923**, *33*, 934–942; d) C. Dufraisse, R. Horclois, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1936**, *3*, 1894–1905; e) M. Badoche, *Ann. Chim.* **1933**, *20*, 200; f) K. F. Lang, E.-A. Theiling, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2734–2737; g) G. Wittig, H. Härle, E. Knauss, K. Niethammer, *Chem. Ber.* **1960**, 951–962.
- [4] Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9308–9312; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9440–9444.
- [5] T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 569–578.
- [6] G. Dai, J. Chang, W. Zhang, S. Bai, K.-W. Huang, J. Xu, C. Chi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 503–506.
- [7] E. Clar in *Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I*, Academic Press, London, New York, Springer, Heidelberg, **1964**.
- [8] a) D. T. Chase, B. D. Rose, S. P. McClintock, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1127–1130; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1159–1162; b) D. T. Chase, A. G. Fix, B. D. Rose, C. D. Weber, S. Nobusue, C. E. Stockwell, L. N. Zakharov, M. C. Lonergan, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11103–11106; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11299–11302; c) A. R. Mohebbi, F. Wudl, *Chemistry* **2011**, *17*, 2642–2646; d) A. R. Mohebbi, J. Yuen, J. Fan, C. Munoz, M. F. Wang, R. S. Shirazi, J. Seifert, F. Wudl, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4644–4648; e) X. Gu, X. Xu, H. Li, Z. Liu, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16203–16208; f) H. Lee, Y. Zhang, L. Zhang, T. Mirabito, E. K. Burnett, S. Trahan, A. R. Mohebbi, S. C. B. Mannsfeld, F. Wudl, A. L. Briseno, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3361–3366; g) L. Zhang, Y. Cao, N. S. Colella, Y. Liang, J.-L. Brédas, K. N. Houk, A. L. Briseno, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 500–509; h) L. Zhang, A. Fonari, Y. Liu, A. M. Hoyt, H. Lee, D. Granger, S. Parkin, T. P. Russell, J. E. Anthony, J.-L. Brédas et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9248–9251; i) X. Yang, D. Liu, Q. Miao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6786–6790; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6904–6908; j) K. B. Burke, Y. Shu, P. Kemppinen, B. Singh, M. Bown, I. I. Liaw, R. M. Williamson, L. Thomsen, P. Dastoor, W. Belcher et al., *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 725–731; k) W. H. Lee, D. H. Kim, Y. Jang, J. H. Cho, M. Hwang, Y. D. Park, Y. H. Kim, J. I. Han, K. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 132106; l) M. R. Rao, H. T. Black, D. F. Perepichka, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4224–4227; m) T. Kawase, J.-I. Nishida, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 1045–1059; n) R. Scholz, A.-D. Müller, F. Müller, I. Thurzo, B. A. Paez, L. Mancera, D. R. T. Zahn, C. Pannemann, U. Hillerdingmann in *Proc. SPIE 5940, Org. Field-Effect Transistors IV* (Eds.: Z. Bao, D. J. Gundlach), **2005**, 594001-1–594001-7; o) A. Bayn, X. Feng, K. Müllen, H. Haick, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3431–3440; p) M. Bendikov, F. Wudl, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891–4946; q) Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7857–7889; r) D. T. Chase, A. G. Fix, S. J. Kang, B. D. Rose, C. D. Weber, Y. Zhong, L. N. Zakharov, M. C. Lonergan, C. Nuckolls, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10349–10352; s) H. Xia, D. Liu, X. Xu, Q. Miao, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4301–4303; t) J. L. Jellison, C.-H. Lee, X. Zhu, J. D. Wood, K. N. Plunkett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12321–12324; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12487–12490; u) D. Knipp, R. A. Street, A. Völkel, J. Ho, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 347–355.
- [9] a) J. J. Schneider, D. Spickermann, C. W. Lehmann, J. Magull, H.-J. Krüger, J. Ensling, P. Güttlich, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1427–1435; b) J. J. Schneider, D. Spickermann, T. Labahn, M. Fontani, F. Laschi, P. Zanello, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3686–3691; c) J. J. Schneider, D. Wolf, C. W. Lehmann, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 625–632; d) C. Elschenbroich, R. Mockel, A. Vasil'kov, B. Metz, K. Harms, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *10*, 1391–1401; e) J. J. Schneider, D. Spickermann, D. Bläser, R. Boese, P. Rademacher, T. Labahn, J. Magull, C. Janiak, N. Seidel, K. Jacob, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1371–1382.
- [10] a) A. V. Zabula, N. J. Sumner, A. S. Filatov, S. N. Spisak, V. M. Grigoryants, M. A. Petrukhina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4675–4683; b) A. S. Filatov, N. J. Sumner, S. N. Spisak, A. V. Zabula, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15753–15760; c) A. V. Zabula, A. S. Filatov, S. N. Spisak, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Science* **2011**, *333*, 1008–1011; d) A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12194–12198; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12360–12364; e) H. Bock, *Nachr. Chem.* **2001**, *49*, 18–21; f) C. Näther, H. Bock, Z. Havlas, T. Hauck, *Organometallics* **1998**, *17*, 4707–4715.
- [11] a) E. Venuti, R. G. Della Valle, L. Farina, A. Brillante, M. Masino, A. Girlando, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 104106; b) M. Brinkmann, S. Graff, C. Straupe, J. Wittmann, I. C. Sadron, C. Chaumont, F. Nuesch, A. Aziz, M. Schaer, L. Zuppiroli, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10531–10539.
- [12] D. H. Arias, J. L. Ryerson, J. D. Cook, N. H. Damrauer, J. C. Johnson, *Chem. Sci.* **2016**, 41–44.
- [13] S. Bergantin, M. Moret, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 6035–6041.
- [14] B. Scherwitzl, W. Lukesch, A. Hirzer, J. Albering, G. Leising, R. Resel, A. Winkler, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4115–4123.
- [15] a) V. Coropceanu, J. Cornil, A. Demetrio, S. Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. Bre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952; b) C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- [16] a) C. C. Mattheus, G. A. De Wijs, R. A. De Groot, T. T. M. Palstra, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6323–6330; b) S. Schiefer, M. Huth, A. Dobrineski, B. Nickel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10316–10317.
- [17] a) S. Uttiya, L. Miozzo, E. M. Fumagalli, S. Bergantin, R. Ruffo, M. Parravicini, A. Papagni, M. Moret, A. Sassella, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4147–4155; b) L. Huang, Q. Liao, Q. Shi, H. Fu, J. Ma, J. Yao, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 159–166.
- [18] S. Venkatesan, E. C. Ngo, Q. Chen, A. Dubey, L. Mohammad, N. Adhikari, A. F. Mitul, Q. Qiao, *Nanoscale* **2014**, *6*, 7093–7100.
- [19] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376–3410; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436–3473.
- [20] The three parameter hybrid nonlocal exchange functional of Becke combined with the Lee–Yang–Parr gradient-corrected correlation functional was used (B3LYP), a) A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [21] M. M. Ahmida, S. H. Eichhorn, *ECS Trans.* **2010**, *25*, 1–10.
- [22] L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li, Z. Shuai, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 423–434.
- [23] T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2098–2100.
- [24] W. Shockley, W. T. Read, *Phys. Rev.* **1952**, *87*, 835–842.

Received: February 12, 2016

Revised: March 10, 2016

Published online: April 8, 2016

4 [Kation- π]-Wechselwirkungen an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Unter dem Überbegriff [Kation- π]-Wechselwirkungen werden alle elektrostatischen Interaktionen zwischen Kationen und negativ polarisierten Potentialoberflächen unpolarer sp^2 -konjugierter π -Systeme zusammengefasst.^[64,65] Dabei unterscheidet man zwischen vergleichsweise schwachen Wechselwirkungen neutraler π -Systeme mit Kationen anorganischer und organischer Salzverbindungen sowie stärker ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen negativ geladenen π -Systemen mit ihren kationischen Gegenionen (Abbildung 4).

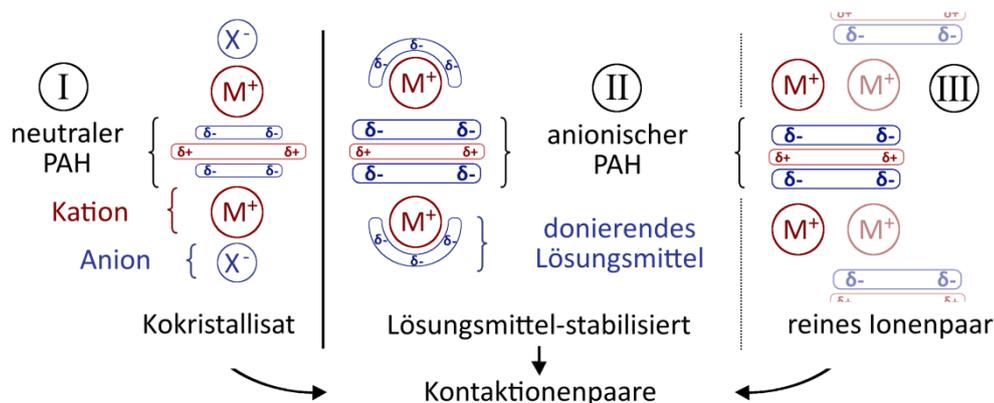


Abbildung 4: Illustration elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Kationen und der negativ geladenen π -Elektronenwolke des PAH im Festkörper. Man unterscheidet [Kation- π]-Wechselwirkung zwischen (I) neutralen Aromaten und anorganischen und organischen Salzen (M^+X^-) als sogenannte Kokristallisate sowie (II+III) zwischen anionischen Aromaten und ihren Gegenionen. Die Koordinationssphäre der gebundenen Kationen (M^+) kann hierbei (II) von zusätzlich koordinierenden Donormolekülen (z.B. polare Lösungsmittel wie THF, 1,2-Dimethoxyethan, etc.) via [Ion-Dipol]-Wechselwirkungen^[66] stabilisiert werden; Lösungsmittel-stabilisierte Kontaktionenpaare (engl. *solvent-shared ion-pair*). (III) Andernfalls kommt es zur Bildung reiner Ionenpaare. Gemischte Typen (z.B. II/III) werden ebenfalls beobachtet.^[67] Die erhöhte Elektronendichte anionischer PAH äußert sich in einer räumlichen Ausdehnung der π -Elektronenwolke sowie in erhöhten Bindungsstärken zu den koordinierenden Kationen.

Die Wechselwirkung eines Kations mit einem neutralen PAH setzt zur Wahrung der Ladungsneutralität die Anwesenheit eines Gegenions voraus. Es kommt zur Kokristallisation von Salzverbindung und PAH im Festkörper, unter Ausbildung von attraktiven Wechselwirkungen der positiven Ionen mit der π -Elektronenwolke des Aromaten. Kationische Wechselwirkungen mit einem anionischen π -Perimeter sind meist Folge einer vorangegangenen aromatischen Reduktion des PAH. Die π -Elektronenwolke des reduzierten Aromaten ist aufgrund der erhöhten Ladungsdichte vergrößert. Hierbei unterscheidet man die Grenzfälle der Lösungsmittel-stabilisierten und der reinen Ionenpaare. Repräsentative Vertreter der verschiedenen Typen sind (I) die Silber¹-Salz-Addukte der PAH (Kapitel 4.1), (II) metallorganische Sandwich-Verbindungen (Kapitel 4.2) oder (III) Lithium-Interkalate. Überdies sind auch Mischtypen (z. B. II/III) zu beobachten. ZABULA isolierte beispielsweise mit Lithium reduzierte Corannulen-Spezies sowohl in Form III, d.h. als reine Ionenpaare mit isolierten Einheiten von $[Li_5(L_{Cor})_2]^{3-}$ ^[67], als auch im Mischtyp II/III, als gemischt Lösungsmittel-stabilisierte Ionenpaare in Form von $\{[Li_5(L_{Cor})_2]Li_2(THF)_5\}^{1-}$ ^[67] im Festkörper.

[Kation- π]-Wechselwirkungen sind hinsichtlich ihrer Bindungsstärke mit klassischen [Ion-Dipol]-Wechselwirkungen^[66] vergleichbar (Abbildung 4, II), wie sie beispielsweise bei der Komplexbildung von Alkalimetallkationen mit polaren Lösungsmitteln, Kronenethern oder Kryptanden beobachtet werden (Kapitel 5).^[68] Im Unterschied hierzu weisen Aromaten jedoch kein Dipolmoment auf, sondern besitzen ein permanentes Quadrupolmoment. Dies ergibt sich aus dem grundsätzlichen Aufbau reiner PAH-Verbindungen, von zum einen H-Atomen von positiver Ladungsdichte an der Peripherie und zum anderen aus dem inneren konjugierten Kohlenstoffgerüst mit besetzten sp^2 -Hybridorbitalen von hoher Elektronendichte. Somit liegt eine nicht-kugelsymmetrische Ladungsdichteverteilung vor, die durch die Darstellung elektrostatischer Oberflächenpotentiale leicht veranschaulicht werden kann (Abbildung 5).^[65]

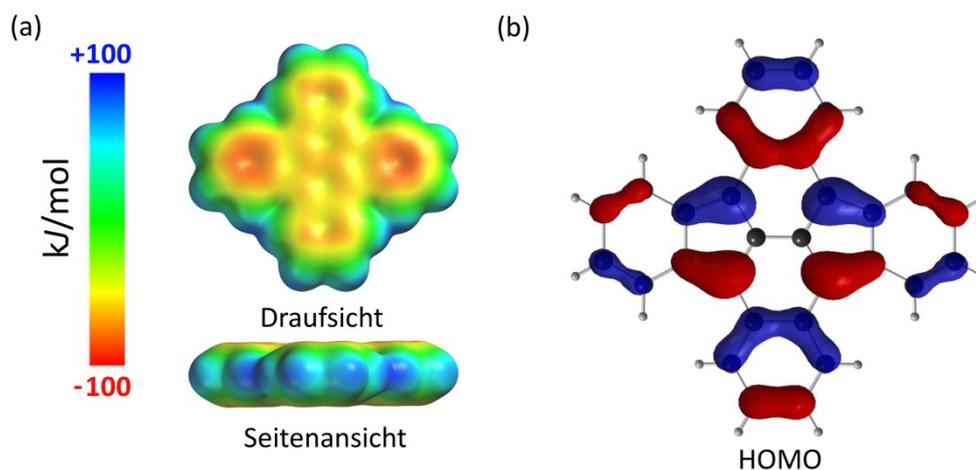


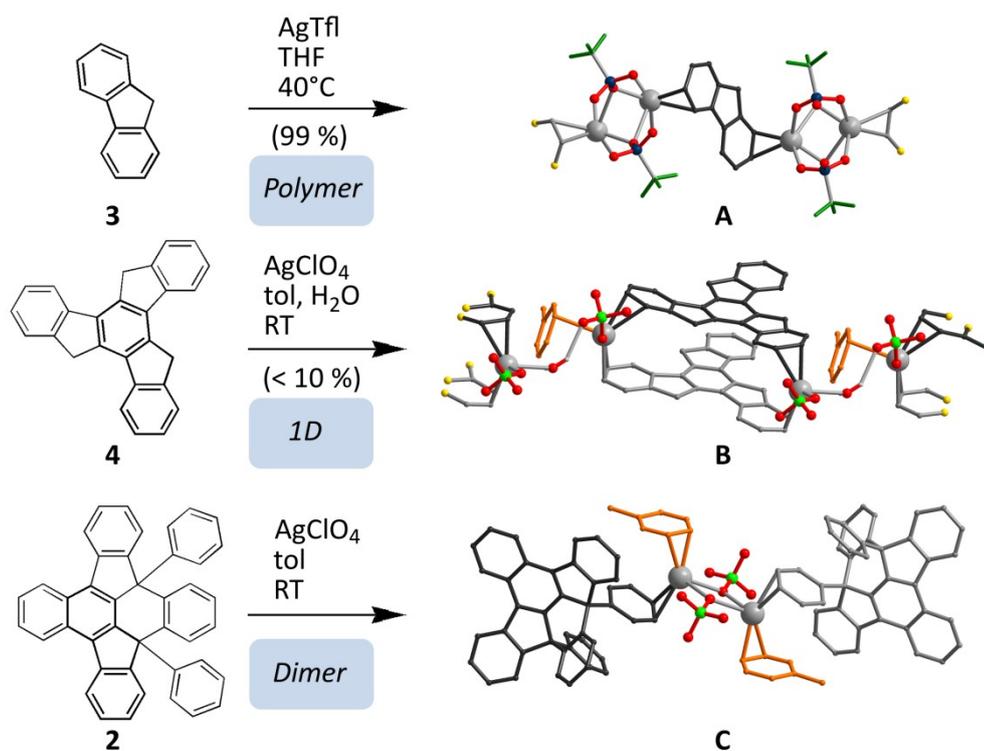
Abbildung 5: (a) Nach DFT bestimmtes elektrostatisches Oberflächenpotential von neutralem DOPT **1** auf B3LYP/31G***-Level in Auf- und Seitenansicht mit Berücksichtigung der Wasserstoffpositionen. Niedriges/negatives Potential und somit erhöhte Elektronendichte (rot) ist entlang der Ringflächen lokalisiert, hohes/positives Potential und verminderte Elektronendichte (blau) findet sich entlang der Peripherie von DOPT.^[69] (b) Darstellung des berechneten HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) lässt die vollständige Delokalisierung der π -Elektronen über den gesamten Perimeter erkennen.

Es kommt strukturbedingt zur Konzentration negativer Polarisierung (rot^[69]) entlang der aromatischen Ringflächen der PAH und zur Anbindung elektropositiver Ionen unter elektrostatischer Wechselwirkung. Dies erfolgt daher bevorzugt in orthogonaler Ausrichtung zur Molekülebene. Dabei behält das Konzept der [Kation- π]-Wechselwirkungen sowohl im Neutralzustand der aromatischen Spezies als auch in deren reduzierten Form seine Gültigkeit, wobei in letzterem Fall die Stärke der attraktiven Wechselwirkung mit dem Kation aufgrund der größeren negativen Ladungsdichte des π -Systems signifikant erhöht ist. Beide Strukturtypen wurden im Rahmen der Dissertation exemplarisch studiert. Neutrale [Kation- π]-Wechselwirkungen (I) konnten mit klassischen Silber^I-Salzen an Fluoren **3** und dessen Derivaten Truxen **4** und Pseudorubren **2** realisiert werden (Koordinationsverbindungen **A** – **C**; Kapitel 4.1). Entsprechende Silber^I-Salze der ebenfalls dargestellten DOPT-Verbindungen waren aufgrund des stets feinkristallinen Nadelwachstums für röntgenographische Strukturanalysen hingegen ungeeignet. Ausgeprägte [Kation- π]-Wechselwirkungen an reduziertem DOPT **1** konnten dagegen auf Basis zweier metallorganischer Rubidium und Cäsium Festkörperstrukturen erfolgreich diskutiert werden (Koordinationsverbindungen **D** und **E**; Kapitel 4.2).

4.1 [Kation- π]-Wechselwirkung an den ungeladenen Aromaten Fluoren, Truxen und Pseudorubren

Tobias Wombacher, Sabine Foro und Jörg J. Schneider, *Synthesis and Molecular Structure of Cationic Silver Complexes of the Polycondensed Aromatics Fluorene, Pseudorubrene and Truxene*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 32, 5152-5160.

In der nachfolgenden Publikation werden die verschiedenen Silber^I-Addukte^[70–81] des kondensierten Polycyclus Fluoren (L_{Fluo} , **3**) als polymeres $\{[\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{\text{Fluo}})\text{Ag}_2(\text{TfI})_2]\}_n$ **A** sowie dessen Derivate Truxen (L_{Trux} , **4**) und Pseudorubren (L_{Psrub} , **2**) als 1D $[\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{\text{Trux}})_2(\eta^1\text{-tol})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2\mu\text{-H}_2\text{O}]$ **B** und dimeres bis $[(\eta^2-L_{\text{Psrub}})(\eta^2\text{-tol})\text{AgClO}_4]\text{tol}_{\text{solv}}$ **C**, wie sie im Kontext klassischer [Kation- π]-Wechselwirkungen (Kapitel 4) an neutralen PAH^[82–86] gebildet wurden, präsentiert (Schema 4).



Schema 4: Zusammenfassung der synthetisierten und kristallographisch analysierten Silber^I-Koordinationsverbindungen von Fluoren **3**, Truxen **4** und Pseudorubren **2**. Es kommt mit Silber^I-trifluormethansulfonat (AgTfI) in THF zur Bildung des polymeren $\{[\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{\text{Fluo}})\text{Ag}_2(\text{TfI})_2]\}_n$ **A** in quantitativer Ausbeute von 99 % d.Th. Unter Verwendung von Silber^I-perchlorat (AgClO_4) in (wässrigem) Toluol (tol) wird an **4** und **2** die Bildung des über Wasserstoffbrückenbindungen 1D-verknüpften $[\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{\text{Trux}})_2(\eta^1\text{-tol})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2\mu\text{-H}_2\text{O}]$ **B** und des dimeren bis $[(\eta^2-L_{\text{Psrub}})(\eta^2\text{-tol})\text{AgClO}_4]\text{tol}_{\text{solv}}$ **C** beobachtet. Für die DOPT-Vorstufe Pseudorubren **2** repräsentiert Komplex **C** darüber hinaus den ersten bekannten metallorganischen Komplex; (blau = Schwefel, orange = tol , gelb = angedeutete Propagation der repräsentativen Struktureinheiten in **A** und **B**, dunkel-grün = Fluor, hell-grün = Chlor, rot = Sauerstoff).

Hierbei bietet insbesondere die Addition von Silber^I-Salzen an PAH eine große Vielfalt an beobachtbaren 1D-, 2D- sowie polymeren 3D-Strukturtypen welche von MUNAKATA et al.^[72] sowie SIEGEL et al.^[77] zusammengefasst wurden. Der Einbau des Silber^I-Salzes in die aromatische Wirtsstruktur bedingt oftmals eine unmittelbare Änderung der funktionellen Eigenschaften der gebildeten Silber^I-PAH Koordinationsverbindungen. Dies äußert sich beispielsweise in deutlich verbesserten Leitfähigkeiten der Silber^I-Verbindungen im Festkörper verglichen mit den freien Liganden.^[87] Möglicherweise könnten derartige Silber^I-Koordinationsverbindungen ähnliche Eigenschaften aufweisen, wie vergleichbar aufgebaute Verbindungen aus der Klasse der Polymetallozene^[88] oder der mehrschichtigen Metallacarborane^[89].

Grundsätzlich erfolgt die Anbindung der Silber^I-Kationen entlang der Peripherie der Aromatensysteme in η^1 - und η^2 -Koordination.^[90] Zudem bestätigt die Gesamtheit der bislang beobachteten Silber^I-Komposite die Einhaltung eines grundlegenden Koordinationsmusters der Silber^I-Spezies am PAH. Dieses ist angelehnt an die π -Sextett-Regel für Aromaten nach CLAR^[91] und besagt im übertragenen Sinne, dass nach η^n -Koordination der Silberspezies stets die größtmögliche Anzahl an diskreten Sechsring-Einheiten im verbleibenden π -Perimeter gewahrt bleibt. Insbesondere Truxen **4** und die bislang unerforschte DOPT-Vorstufe Pseudorubren **2**, bieten eine große Vielfalt an möglichen Koordinationsstellen entlang der diskreten Ringsysteme, was deren eingehende Untersuchung rechtfertigt. Die den Verbindungen **B** und **C** gemeinsame Grundstruktur Fluoren **3**^[28] konnte zudem erstmals in ihr zweikerniges Silber^I-Salz **A** überführt und vollständig charakterisiert werden. Interessanterweise existierten im Rahmen der Silber^I-Koordinationschemie bis dato keine theoretischen Erklärungsansätze für eine weitere Interpretation der beobachteten Besetzung aromatischer Koordinationsstellen. Durch Berücksichtigung relevanter Molekülorbitale im Rahmen von DFT-Kalkulationen konnte unter Vergleich hypothetischer Koordinationsmuster Einblick in das Koordinationsverhalten von Silber^I-Salzen gegeben werden. Hierzu bot die Korrelation der Strukturdaten mit dichtefunktional-theoretischen Berechnungen der Orbitallagen der eingesetzten PAH **2** - **4** einen zusätzlichen Erklärungsansatz für die beobachteten Silber^I-Koordinationsmodi. Zudem konnte mit dem dimeren Silber^I-Addukt der erste metallorganische Komplex des DOPT-Vorläufers Pseudorubren **2** realisiert werden. Die Synthese der polymeren Fluoren-Spezies schließt zudem eine Wissenslücke bezüglich des Koordinationsverhaltens von Silber^I-Salzen an kleinen PAH. Letztlich bestätigten alle Verbindungen das von MUNAKATA et al. etablierte Koordinations-Modell der Silber^I-PAH-Chemie.^[72] Darüber hinaus eignet sich speziell die sandwichartige Truxen-Verbindung $[\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{\text{Trux}})_2(\eta^1\text{-tol})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2\mu\text{-H}_2\text{O}]$ **B** für Anschlussuntersuchungen, insbesondere im Hinblick auf eine zu erwartende Leitfähigkeit des Komposits entlang der 1D-Stapel.^[87]

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-1455213 (**A**), CCDC-1455210 (**B**) und CCDC-1455211 (**C**) angefordert werden (siehe Tabelle 7). Die Präsentation nachfolgender Kopien des Originalartikels der Zeitschrift *European Journal of Inorganic Chemistry (EJIC/Eur. J. Inorg. Chem.)* erfolgt mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons gemäß erworbener Lizenznummer 3975340702111.

Silver Coordination to π -Systems

Synthesis and Molecular Structures of the Cationic Silver Complexes of the Polycondensed Aromatics Fluorene, Pseudorubrene, and Truxene

Tobias Wombacher,^[a] Sabine Foro,^[b] and Jörg J. Schneider^{*[a]}

Abstract: We investigated the coordination behavior of Ag^I towards three polycondensed aromatic hydrocarbons (PAHs) in solution, in the solid state, and theoretically. Silver(I) trifluoromethanesulfonate (AgTfI) coordinates to fluorene to yield crystals of the composition $\{[(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-fluorene})\text{Ag}_2(\text{TfI})_2]\}_n$ (**1**), the fluorene derivative 5,12-diphenyl-5,6;11,12-di-*o*-phenylene-5,12-dihydrotetracene (pseudorubrene) reacts with silver(I) perchlorate to yield crystals of the composition $\text{bis}[(\eta^2\text{-pseudorubrene})(\eta^2\text{-toluene})\text{AgClO}_4]\cdot\text{toluene}_{\text{solv}}$ (**2**), and the formation

of the crystalline dimeric Ag^I sandwich compound $[(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-truxene})_2(\eta^1\text{-toluene})(\mu\text{-H}_2\text{O})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (**3**) is accomplished by π -coordination of the PAH truxene. In complexes **1–3**, it is eminent from their crystal structures that the anionic silver moieties act as linking units between the PAH molecules. Theoretical calculations based on DFT methods of the aromatic bridging ring ligands substantiate the experimentally observed selective Ag^I coordination for each of the three PAH molecules fluorene, pseudorubrene, and truxene.

Introduction

Owing to their extended π -systems and planarity along their conjugated surfaces, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) represent intriguing molecules in the coordination of closed-shell transition metals through π -interactions^[1–3] and, as such, have spurred interest as building blocks in electronic devices^[4] and as sensitive molecular fragments in biosensoric applications.^[5] In coordination and organometallic chemistry, a variety of surface chemistry interactions allowing manipulation of the physicochemical properties of PAH molecules are possible. With these viewpoints in mind, metal-binding polymer membranes based on polystyrene^[6] or deltaphane/ π -prism and receptor units^[7] for purification of industrial wastewater or transition-metal/PAH composites as probes in selective sensor modules^[8] have been devised. In the last two decades, a number of examples representing coordination of Ag^I to unsaturated hydrocarbons have been reported. Structural characteristics observed in the complexation of Ag^I to different PAHs have been reviewed by Munakata et al. and Siegel and co-workers.^[1,3]

Therein, it was shown that primarily the use of readily available silver(I) perchlorate and silver(I) trifluoromethanesulfonate (triflate, TfI) enables the formation of multibranching network structures through bridging perchlorate or sulfonate units. Re-

cently, multibranching Ag^I coordination compounds with cyclophanes,^[9–12] fullerenes,^[13] and silver-encapsulated PAH molecules for the construction of metal-organic frameworks (MOFs)^[14,15] have driven additional interest in the community. Moreover, it was shown that coordination of Ag^I to PAH molecules can drastically improve the electrical properties relative to those of the parent aromatic molecule and may thus offer an additional scope for exploring the functional properties of Ag^I coordination compounds of PAHs.^[16]

The first initial reports on the formation of silver complexes of benzene and toluene date back to over 90 years ago.^[17,18] First structural studies and descriptions of the bonding of Ag^I to arenes in coordination chemistry are from the 1950s.^[1,3] Until now, examples of the coordination of Ag^I to polycyclic aromatic ring ligands solely exhibit η^1 - and η^2 -binding modes of the carbon frameworks of such π -perimeters.^[19] Higher coordination modes such as the η^4 - and η^6 -binding modes have so far not been reported for Ag^I. This selective coordination behavior towards Ag^I limits the hypothetically available number of structural coordination isomers for PAH molecules towards Ag^I, which is, however, understandable if the closed d-shell electronic configuration of Ag^I is taken into consideration, as it drastically limits the number of available π -interactions towards these molecules. Ag^I coordination to PAH molecules was recently discussed on the basis of the different packing motifs of the particular PAH geometry.^[1] Further insight into what dictates the local binding position of Ag^I in the coordination chemistry towards PAH molecules would be beneficial for the field. Such results could give additional information on the construction of polymeric multidecker complexes with interesting electrical or photochromic properties.^[1] Despite the work reviewed in the current literature,^[1–3] Ag^I complexes of larger PAH mol-

[a] Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Strasse 12, 64287 Darmstadt, Germany
E-mail: joerg.schneider@ac.chemie.tu-darmstadt.de
http://www.chemie.tu-darmstadt.de/schneider/startseite_aks/index.de.jsp

[b] Institut für Materialwissenschaften, Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Strasse 2, 64287 Darmstadt, Germany

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201600901>.

ecules are still missing to some extent, and thus additional new examples might bear the chance to unravel new coordination geometries for such cationic complexes.

Herein, we report on the synthesis, characterization, and coordination behavior of Ag^{I} towards the π -aromatic framework of the structurally related PAH molecules fluorene (L_{Fluo}), pseudorubrene (L_{PsRub}), and truxene (L_{Trux}), all containing *ortho*-annulated benzene moieties (Figure 1). In addition, we tried to correlate the peripheric bonding sites for Ag^{I} with the type of aromatic π -ring system by employing theoretical calculations on the parent PAH molecules and their particular local electron densities. This allowed the site preference of Ag^{I} towards individual ring ensembles of the PAH to be understood.

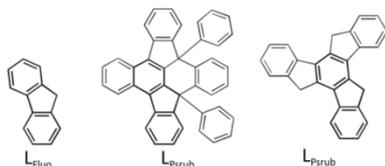


Figure 1. PAH ligands fluorene (L_{Fluo}), pseudorubrene (L_{PsRub}), and truxene (L_{Trux}) studied.

Results and Discussion

So far, complexation of Ag^{I} to various PAH molecules has been mainly focused on alternating benzenoidic rings, for example, pyrene,^[16] disk-like coronene,^[20] and propeller-like triphenylene,^[11] or linearly extended PAHs such as benzo[*a*]phenanthrene (chrysenes).^[21] To the best of our knowledge, there is only a very

small number of examples reporting complexation of π -systems with conjugated five- and six-membered rings. Examples are acenaphthylene,^[22] 9,9-bifluorenylidene,^[23] benzo[*e*]acephenanthrylene,^[24] decacyclene, and fluoranthene^[11] or indene.^[25] Especially, fluorene derivatives have been studied for their coordination behavior towards Ag^{I} , for example, as efficient π -prisms,^[7,26] in coordination frameworks with Ag_3/Ag_4 arrangements,^[14] and as ligands in molecular Ag_n clusters of moderate size ($n = 4, 6, 8, 12$).^[15]

Coordination Behavior of Fluorene towards Ag^{I}

Molecular Structure of $\{[(\mu\text{-}\eta^2\text{-fluorene})\text{Ag}_2(\text{Tfl})_2]\}_n$ (**1**)

Besides the early synthetic work of Peyronel et al.,^[27] no other π -coordination compound of Ag^{I} and fluorene (L_{Fluo}) has been reported. Detailed proof of the Ag^{I} coordination behavior towards the parent π -perimeter fluorene still remains an open question. The molecular structure of **1** gives, for the first time, solid evidence for the formation of a cross-linked network between Ag^{I} and $(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2)$ -coordinated fluorene molecules (Figure 2). Compound **1** crystallizes in the monoclinic noncentrosymmetric *P*121 (no. 3) space group. This arrangement might probably result in polar packing effects, that is, strong intermolecular forces between the π -perimeters as earlier reported, for example, for tetrahedral zinc(II) complexes.^[28]

Each fluorene unit (L_{Fluo}) in **1** is cross-linked by bridging $[\cdots\text{Ag}\cdots(\text{Tfl})_2\cdots\text{Ag}\cdots]$ contacts, which results in a staggered arrangement of alternating $(\cdots[\text{Ag}_2(\text{Tfl})_2]\cdots\text{L}_{\text{Fluo}}\cdots[\text{Ag}_2(\text{Tfl})_2]\cdots)$ units as a common structural motif (Figure 2b). Two silver cations are coordinated to the C3–C4 and C13–C14 bonds of each fluorene

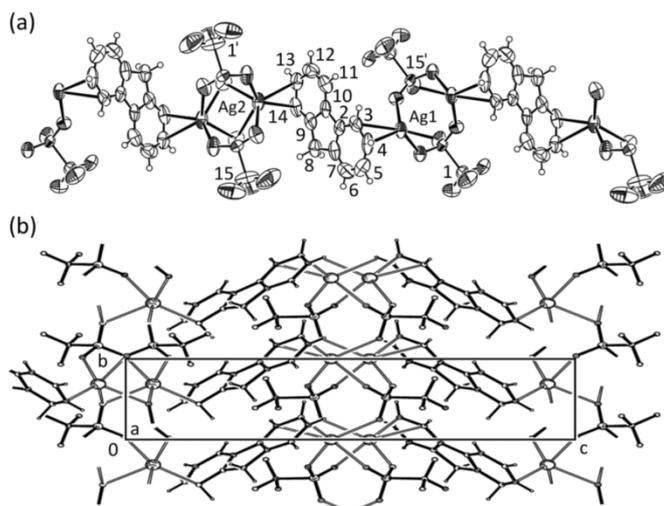


Figure 2. (a) ORTEP plot of $\{[(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-fluorene})\text{Ag}_2(\text{Tfl})_2]\}_n$ (**1**) drawn at the 50% probability level and (b) crystal packing motif in the unit cell. Ag^{I} has shorter (238 pm) and longer bonds (257 pm) to the fluorene ligand and shows the characteristic η^2 -coordination mode. Individual fluorene molecules exhibit almost full planarity along the conjugated phenylene planes $\text{P}_{\text{Pn},1}$ (C9–C10–C11–C12–C14–C14) and $\text{P}_{\text{Pn},2}$ (C7–C2–C3–C4–C5–C6) [χ ($\text{P}_{\text{Pn},1}$ – $\text{P}_{\text{Pn},2}$) 2.166(852)°]. Bond-length alternation along the π -perimeter is observed: 134.4(24) (C6–C7), 139.0(30) (C5–6), 140.0(20) (C4–5), 137.7(21) (C3–C4), 139.9(20) (C2–C3), 135.2(22) (C2–C7), 146.3(18) (C2–C10), 133.9(21) (C10–C11), 134.3(23) (C11–C12), 138.3(23) (C12–C13), 139.9(21) (C13–C14), 142.1(19) (C9–C10), 142.0(20) (C9–C14) pm.

ligand, which results in a bridging (μ - η^2 : η^2)-binding mode to Ag^I (Figure 3c), as reported in the 1D polymeric chain structure of the heteroaromatic ligand 5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (L_{DMTP}) in $[\text{Ag}_2(\mu\text{-TfI})_2(\mu\text{-}L_{\text{DMTP}})_2]_n$.^[29] In contrast to the still controversially discussed V-shaped orientation of the parent fluorene molecule in its crystal structure,^[30–34] an almost fully planar fluorene moiety (Figure 3a) is observed for **1**, which might be due to its tight encapsulation between the neighboring stacks of coordinated Ag^I cations (Figure 3b,c).

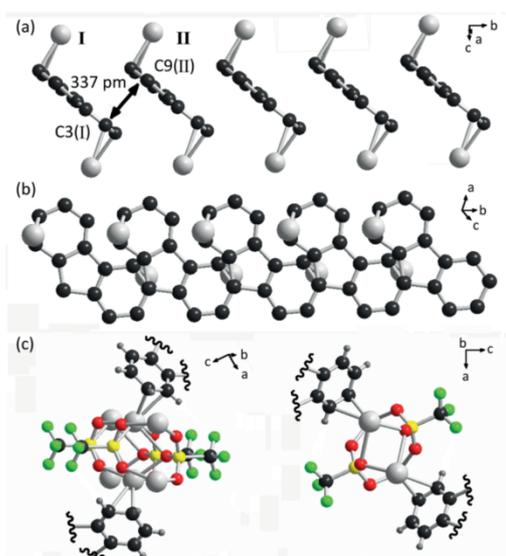


Figure 3. Representation of individual structural motifs of fluorene and the connecting silver triflate units in **1**. (a) Side view of the herringbone arrangement depicting a closest π - π distance of 337 pm [C3(I)-C9(II)]. (b) Top view showing the offset stacking of the fluorene ligands owing to (μ - η^2 : η^2)-fluorene coordination. (c) Infinite columnar arrangement of dimeric AgTfI units coordinating to two fluorene ligands. Color code: black = carbon; green = fluorine; gray = hydrogen; red = oxygen; white = silver; yellow = sulfur.

The two AgTfI molecular fragments are arranged in a cruciform motif (Figure 3c) along the crystallographic *b*-axis, which results in a chainlike structure.

In analogy to **1**, a two-dimensional herringbone arrangement was reported for $\{[(L_{\text{DBC}})\text{Ag}_2(\text{TfI})_2][(\text{tol})_2\text{Ag}_2(\text{TfI})_2]\}_n$ ^[35] and $\{[(L_{\text{NPyT}})\text{Ag}_2(\text{TfI})_2]\}_n$ ^[21] in which two AgTfI units coordinate towards dibenzo[*b,def*]-chrysene (L_{DBC}) and toluene (*tol*) and towards naphtho[2,3-*a*]pyrene (L_{NPyT}). As reported for the crystal packing of the free fluorene ligand,^[30–34] the Ag^I coordination mode towards fluorene in **1** maintains the herringbone pattern with an inclination angle of about 82° (Figure 2b) and a shortest π - π distance of 337 pm [C3(I)-C9(II)] between two stacked fluorene molecules I and II (Figure 3a,b). This observation is in full accord with reports by Munakata et al. on linear PAH molecules such as benz[*a*]anthracene (L_{BAN}) in $[(L_{\text{BAN}})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{[21]}$ and dibenz[*a,h*]anthracene (L_{DBAN}) in $[(L_{\text{DBAN}})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2]^{[21]}$ which also tend to maintain their parent herring-

bone motifs upon coordination to Ag^I .^[1,21] To the best of our knowledge, **1** is so far the first reported example of a PAH molecule containing five- and six-membered rings adapting the classical herringbone motif upon Ag^I complexation.

Theoretical Description of the Metal Coordination Sites in **1**

On the basis of DFT calculations of fluorene, the experimentally observed coordination mode for Ag^I towards fluorene seems to contrast the orbitals of highest local electron density (i.e., HOMO) (Figure 4). The highlighted and experimentally observed coordination mode (Figure 4, center box) nevertheless reflects the situation for which the most dense packing motif of the PAH ligand fluorene together with a maximized Ag^I - Ag^I atomic distance is realized in an η^2 -coordination mode to Ag^I .

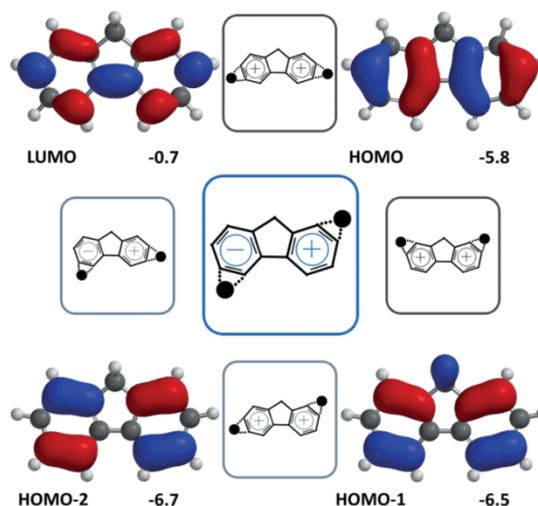


Figure 4. Results of DFT calculations at the B3LYP/6-31G** level representing the LUMO, HOMO, HOMO-1, and HOMO-2 of the fluorene ligand together with assignment of the different (μ - η^2 : η^2) coordination modes towards Ag^I (black dots). An electronic match (+) and mismatch (-) of binding an Ag^I cation in the periphery of fluorene, each in an η^2 -coordination mode shown, is based on the calculated electron density of the HOMO. The experimentally observed (μ - η^2 : η^2) coordination motif, for which the Ag cations are coordinated on the rim of the π -perimeter is highlighted (framed blue box). This coordination also minimizes packing effects relative to the other alternatives.

Interestingly, the same situation holds true in the respective mismatch of the two HOMOs for indene (L_{Ind})^[36] and is reflected by a similar coordination behavior of Ag^I in the respective complex $[(L_{\text{Ind}})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2]^{[25]}$

Coordination Behavior of Pseudorubrene towards Ag^I

Molecular Structure of Bis[$(\eta^2$ -pseudorubrene)] $(\eta^2$ -toluene)- AgClO_4 -toluene (**2**)

The rational synthesis of 5,12-diphenyl-5,6;11,12-di-*o*-phenylene-5,12-dihydrotetracene (pseudorubrene, L_{Psrub}), a key pre-

cursor molecule for the synthesis of the tetracene derivative 5,6;11,12-di-*o*-phenylenetetracene (DOPT), was recently reported by us for the first time.^[37] Owing to the multitude of possible binding modes towards the electron-demanding silver cation (Figure 5), we looked into the yet-unknown coordination chemistry of pseudorubrene. In particular, the two cofacially aligned^[37] peripheric phenyl groups may allow sandwich-type coordination towards Ag^I (Figure 5c).

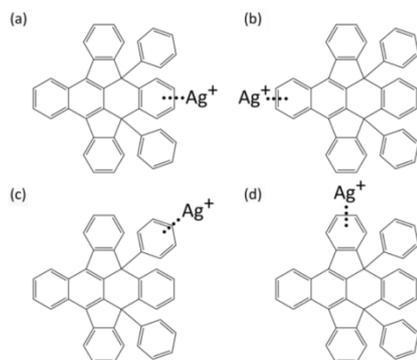


Figure 5. Available binding sites for Ag^I coordination on pseudorubrene (L_{PsRub}). Black dots denote coordination of Ag^I to (a) the isolated phenylene ring, (b) the naphthalene ring unit, (c) the outer phenyl rings, and (d) the phenylene moieties of the conjugated benzo[*c*]indeno[2,1-*a*]fluorene unit of L_{PsRub}.

Remarkably, we observed only one distinct coordination mode towards Ag^I, irrespective of the experimental reaction conditions employed. Pseudorubrene reacted with silver(I) perchlorate in toluene to form solely the dimeric adduct bis[(η²-pseudorubrene)(η²-toluene)AgClO₄]-toluene_{solv} (**2**), in which a phenyl unit and a solvent toluene ligand are both coordinated in an η²-binding mode to the Ag^I cations (Figure 6).

The structural motif of the observed Ag^I coordination in **2** was also reported for a variety of Ag^I *cis*-stilbenoid compounds such as the dimeric silver(I) trifluoromethanesulfonate complex of 2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)bicyclo[2.2.2]oct-2-ene (L_{TPBO}), [(L_{TPBO})Ag(TfI)(μ²-TfI)(H₂O)Ag(L_{TPBO})].^[19] Therein, relative to the observed bond lengths of 243/246 pm and 252/253 pm in **2**, similar Ag–C distances for the twofold η²-binding mode of the Ag^I cations to the peripheric phenyl rings of the ligand L_{TPBO} (248 pm^[19] and 253 pm^[19]) were reported. Remarkably, the tetranuclear Ag^I complex of hexaphenylbenzene (L_{Hpb}), [(L_{Hpb})Ag₄(ClO₄)₄], with its merry-go-round, propeller-type coordination, depicts an asymmetrical twofold η²:η²-η¹:η² coordination mode of two linking Ag^I atoms to three single phenyl rings for each half of L_{Hpb}.^[38]

All three benzenic planes of the phenyl rings in **2** are oriented in a parallel π–π-stacked arrangement (Figure 7).

Furthermore, discrete dimeric units of bis[(η²-pseudorubrene)(η²-toluene)AgClO₄] are formed by aromatic π–π stacking of the slipped naphthalene units with an interplanar dis-

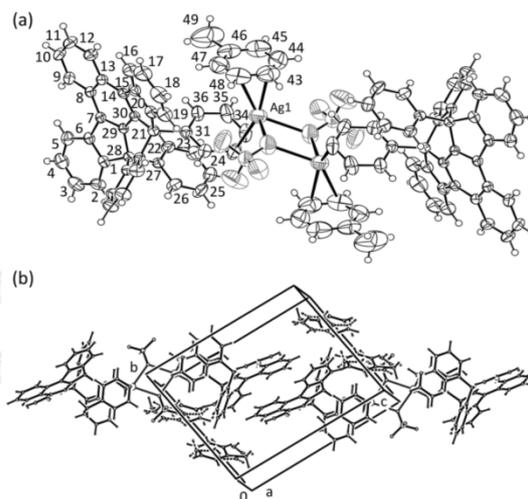


Figure 6. (a) ORTEP plot of the molecular structure of bis[(η²-pseudorubrene)(η²-toluene)AgClO₄]-toluene_{solv} (**2**) drawn at the 50% probability level. Ag^I is coordinated in a twofold η²-coordination mode towards one phenyl ring of pseudorubrene [252.1(16) (Ag1–C33), 245.9(6) (Ag1–C34) pm] and a toluene ligand [243.4(8) (Ag1–C43), 253.4(8) (Ag1–C44) pm]. Both pseudorubrene ligands are linked by bridging AgClO₄ units and exhibit a symmetry center at the intersection along *d*(Ag–Ag') and *d*(Cl–Cl'). (b) View along the *a*-axis of the unit cell showing the formation of dimeric units of **2**.

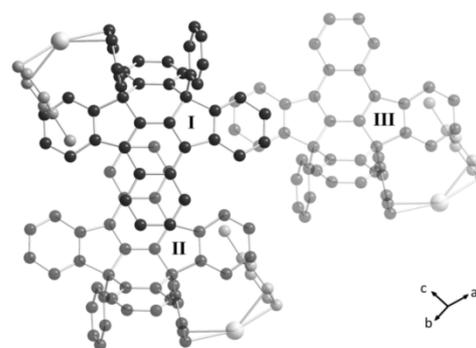


Figure 7. Ag^I coordination to toluene (light gray) and a single phenyl ring (dark gray) depicting a twofold η²-binding mode of the two Ag^I cations in **2**. Each L_{PsRub} (dark gray) within a stacked dimeric unit (I) is interlinked by π–π interactions to adjacent dimeric units II + III. Distances of these π-stacked ensembles are 357 pm for *d*(I–II) and 400 pm for *d*(I–III) of the benzo[*c*]indeno[2,1-*a*]fluorene units of L_{PsRub}.

tance *d*(I–II) of 357 pm. The phenylene rings of the benzo[*c*]indeno[2,1-*a*]fluorene moiety of the pseudorubrene ligand show a distance *d*(I–III) of 400 pm. This might allow electronic exchange between discrete PAH dimers through frontier orbital overlap, as indicated by DFT calculations at the B3LYP/6-31G** level (see below and Figure 8).

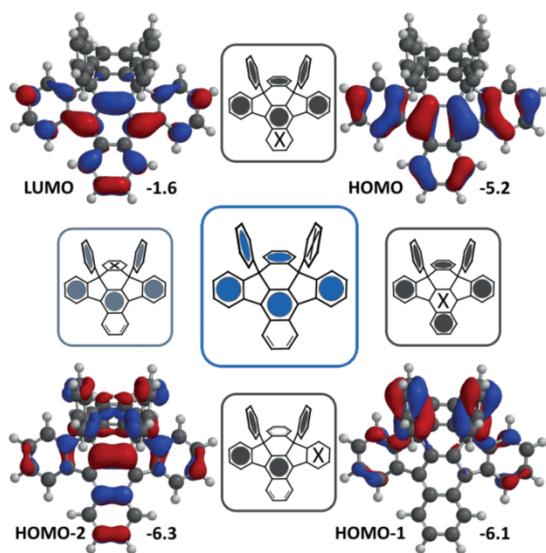


Figure 8. Results of DFT calculations at the B3LYP/6-31G** level showing LUMO, HOMO, HOMO-1, and HOMO-2 of the PAH ligand pseudorubrene together with a pictorial representation of the most probable coordination sites (marked X) towards Ag^I on the basis of Clar's qualitative aromatic π -sextet rule.^[39]

Theoretical Description of the Metal Coordination Sites in 2

The experimentally observed coordination of the AgClO₄ moiety towards a phenyl ring of pseudorubrene is in accord with the prediction of the most probable coordination upon applying Clar's aromatic π -sextet rule (Figure 8, center box).^[39] The most probable coordination sites towards Ag^I (Figure 5) exhibit a maximum amount of isolated benzenoid-like ring structures, whereas the largest noninterrupted π -system is maintained in the ligand pseudorubrene. Ag^I typically prefers coordination to benzenoid sp²-carbon centers, which is accompanied by electronic perturbation of the conjugated π -system.^[40]

All five distinct coordination sites of Ag^I (marked as X) towards pseudorubrene (L_{PsRub}) as highlighted in Figure 8 can be classified and ranked following the order of the smallest electronic perturbation of the remaining π -aromatic ring system. According to the HOMO obtained from the DFT calculations performed at the B3LYP/6-31G** level, the area of highest electron density in L_{PsRub} is located on its benzo[c]indeno[2,1-*a*]fluorene moiety.

Coordination of Ag^I significantly reduces the remaining aromatic conjugation in the benzo[c]indeno[2,1-*a*]fluorene part. In contrast, Ag^I coordination to the peripheral phenyl groups, on the one hand, still provides sufficient electron density for coordination and, on the other hand, it is certainly able to minimize the electronic perturbation of L_{PsRub} upon Ag^I coordination. Besides Ag^I coordination to the benzo[c]indeno[2,1-*a*]fluorene core (Figure 5b,d) and to the isolated phenyl moieties (Figure 5c), complexation to the isolated terminal phenylene ring of L_{PsRub} (Figure 5a) provides the lowest electron density of all possible Ag^I coordination sites, according to the DFT calcula-

tions (Figure 8), and thus does not qualify as a reasonable coordination site for Ag^I coordination relative to the others.

Coordination Behavior of Truxene towards Ag^I

Molecular Structure of $[(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-truxene})_2(\eta^1\text{-toluene})(\mu\text{-H}_2\text{O})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)]$ (3)

Figure 9 depicts the molecular structure of the product obtained from the reaction of 10,15-dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*;1',2'-*c*]fluorene (truxene, L_{Trux}) with AgClO₄ and the addition of 1 equiv. of water dissolved in toluene. Over the course of several days, air- and light-sensitive yellow crystals of **3** of composition $[(L_{\text{Trux}})_2(\text{tol})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ were obtained.

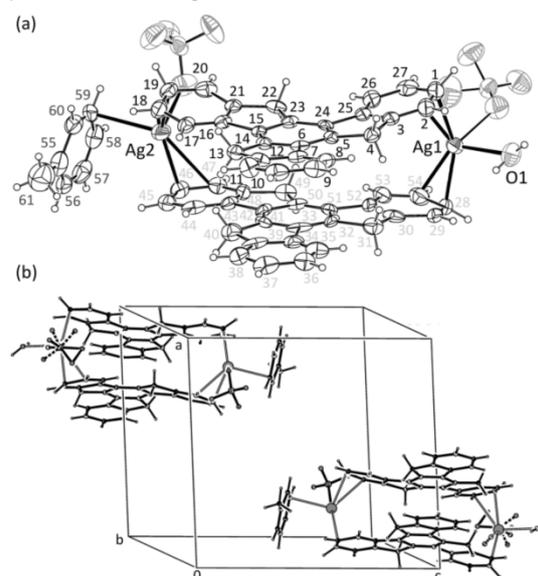


Figure 9. (a) ORTEP plot of $[(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-truxene})(\eta^1\text{-toluene})(\mu\text{-H}_2\text{O})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (**3**) drawn at the 50 % probability level showing the twofold η^2 -coordination mode of both Ag^I cations, Ag1 and Ag2, to the truxene ligand [238 (Ag1-C1)/260 (Ag1-C2) and 239 (Ag1-C28)/264 (Ag1-C54); 244 (Ag2-C46)/267 (Ag2-C47) and 240 (Ag2-C19)/255 (Ag2-C18) pm]. Ag1 is coordinated to a [ClO₄⁻] ion and to a bridging H₂O molecule. Ag2 is coordinated in an η^1 -binding mode to a toluene molecule and by a bridging AgClO₄ molecule to a neighboring molecule of **3** [266 (Ag2-C59) pm] and H₂O [241 (Ag1-O1) pm] in the unit cell. (b) Reduced unit cell of **3**. The remaining coordination environments of the two [AgClO₄] molecules are omitted for clarity. Dotted lines indicate the observed disorder of the coordinated AgClO₄ molecules and the bridging H₂O molecules. Vacant lattice space (lower left and upper right of the unit cell) contain two erratically disordered toluene molecules. Their atom positions could not be refined and were eliminated by using the SQUEEZE procedure of the PLATON software (see the Supporting Information).

Compound **3** could also be obtained by reaction of AgClO₄·H₂O with truxene in dry toluene. The molecular structure of **3**, as obtained from single-crystal structure analysis, reveals an $\eta^2\text{:}\eta^2$ coordination mode of each truxene ligand to two Ag^I cations. This coordination mode generates significant deviation from planarity towards a bowl-shaped conformation of the metal-coordinated truxene molecule.

Arrangements similar to those found for **3** are found for the silver(I) perchlorate composite of benzo[*a*]triphenylene (L_{BTP}) $\{[(L_{BTP})Ag_{0.5}(ClO_4)_{0.5}]_n\}$ reported earlier by Munakata and co-workers^[42] (Figure 11).

For compound **3**, individual truxene molecules A and B in the dimeric units I and II are oriented in a face-to-face arrangement (Figure 10a,b). Both staggered truxene molecules A and B show a centroid-centroid^[41] distance of 369 pm (364 pm in $\{[(L_{BTP})Ag_{0.5}(ClO_4)_{0.5}]_n\}$ ^[42]) along the hexasubstituted benzene center of L_{TRUX} (C5–C6–C14–C15–C23–C24) with the most complete overlap of the π -system of each ligand. Especially the observed curvature of the planar truxene ligand (Figure 10b) suggests the presence of strong aromatic π - π interactions in $\{[(L_{TRUX})_2(tol)Ag_2(ClO_4)_2(H_2O)]\}$ (**3**) and underlines the close relationship to the mentioned Ag^I complex $\{[(L_{BTP})Ag_{0.5}(ClO_4)_{0.5}]_n\}$ (Figure 11) of Munakata et al.

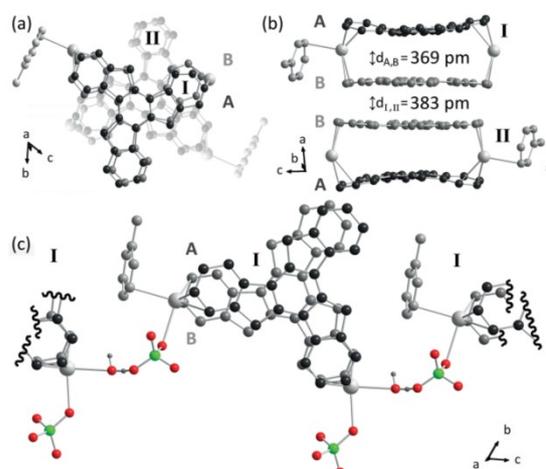


Figure 10. Representation of the structural motifs found in the solid-state structure of **3**. Truxene molecules A and B are individual components of two alternating dimeric units (labeled I and II). (a) Within such a dimeric unit, both truxene molecules are oriented in a staggered coordination mode along the *a*-axis and display slight distortion. (b) The significant deviation from planarity for the truxene ligand can be attributed to the η^2 -coordination mode of the two Ag^I cations on the rim of the opposing sides of the bridging truxene molecules. Within the slipped stacks along the *a*-axis, truxene molecules A and B are arranged in the order A–B–A with truxene centroid-centroid distances of $d_{A,B} = 369$ pm and $d_{I,II} = 383$ pm.^[41] (c) Dimeric units are connected along the *b*-*c* plane through bridging hydrogen bonds (208 pm) of H₂O and AgClO₄ molecules, which results in a stringlike arrangement.

In complex **3**, adjacent dimeric units I and II are oriented in a helical manner along the *a*-axis in a staggered orientation mode by weak π - π interactions (383 pm). This corresponds to theoretical calculations of the twofold-degenerate HOMO_{a+b} of truxene (see Figure 12). From a combination of equienergetic HOMO_a and HOMO_b, local areas of highest electron density are located at the inner benzene ring as well as on the outer phenylene moieties. Thus, the best orbital overlap in the alternating stacking order of A–B–A is realized by the observed heli-

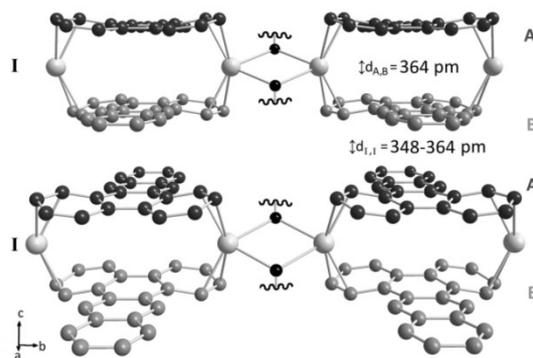


Figure 11. Illustration of the mixed packing motif as found in $\{[(L_{BTP})Ag_{0.5}(ClO_4)_{0.5}]_n\}$ ^[42]. The reported arrangement of the linear strings of the dimeric $[(L_{BTP})Ag(ClO_4)_2]$ units (I) interlinked by π - π interactions is indeed comparable to that in $\{[(L_{TRUX})_2(tol)Ag_2(ClO_4)_2(H_2O)]\}$ (**3**) (Figures 9 and 10).

cal slipped orientation along the *a*-axis (Figures 10a and 12). Individual $[(\mu-\eta^2-\eta^2\text{-truxene})Ag]_2$ sandwich units are interconnected along the crystallographic *c*-axis through bridging hydrogen atoms of a coordinated water molecule bound to Ag1 and a [ClO₄⁻] ion connected to Ag2. This results in the formation of infinite chains of type I or II (Figure 10c). These are oriented in the crystal lattice displaying a closest π - π distance of 383 pm along the hexasubstituted benzene ring center (C5–C6–C14–C15–C23–C24) (Figure 10b). The overall coordination number of both Ag^I cations is four, which results from a twofold η^2 -

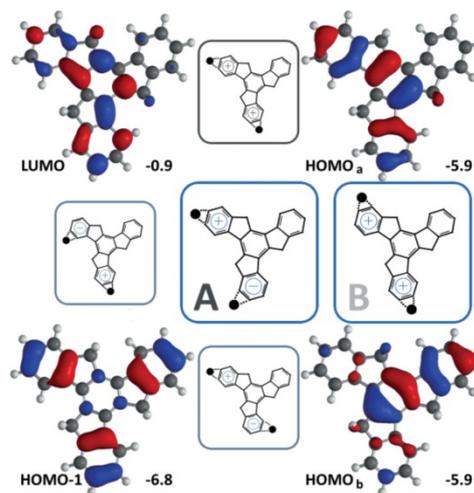


Figure 12. Results of an unoccupied molecular orbital (LUMO), the twofold-degenerate HOMO (HOMO_a + HOMO_b), and the HOMO-1 of truxene as derived from DFT calculations at the B3LYP/6-31G** level. Five favorable coordination motifs including electronic match (+) and mismatch (-) for binding Ag^I (black dots) with respect to the electron density of the twofold-degenerate truxene orbitals HOMO_a and HOMO_b can be detected. Experimentally observed Ag^I coordination modes are highlighted in the two bold boxes and refer to coordination A of truxene, in which Ag^I is bonded by C1–C2/C18–C19 (center box, middle) and to coordination B of truxene coordinated by C28–C54/C46–C47 (blue box right, center).

coordination mode to both truxenes A and B (with short C–C bond lengths ranging from 238 to 244 pm and longer ones ranging from 255 to 267 pm), in which each η^2 -bonded truxene moiety occupies one single coordination site on the silver atom. Furthermore, the Ag^{I} cation is coordinated in an η^1 -binding mode to a toluene molecule^[1,3,19,23,43] [$d(\text{Ag2-C59}) = 266$ pm], and it is also connected by a coordinative bond to a water molecule [$d(\text{Ag1-O1}) = 241$ pm] and to a $[\text{ClO}_4^-]$ counterion. It should be mentioned that the η^1 -coordination mode of Ag^{I} to toluene is well documented to span a broader range of Ag–C distances.^[1]

Theoretical Description of the Metal Coordination Sites in 3

As can be seen from the shape of the frontier orbitals of truxene (Figure 12), a constructive bonding overlap situation occurs in the central benzene moieties within adjacent stacks of individual truxene molecules. Furthermore, dedicated areas of high electron density are on the terminal rings of truxene. The experimentally observed binding modes in **3** are highlighted and to a great extent resemble the orbital overlap with the $\text{HOMO}_{\text{a+b}}$ of truxene.

Conclusions

Our experimental results on the polymeric compound $\{[(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-fluorene})\text{Ag}_2(\text{TfI})_2]\}_n$ (**1**) reported herein close a gap between small condensed aromatic ligands such as indene and acenaphthylene towards larger polycyclic ligands such as benzo[ghi]perylene and benzo[a]triphenylene in contributing their coordination behavior towards Ag^{I} . In the crystalline state, the dimeric building blocks in bis[$(\eta^2\text{-pseudorubrene})(\eta^2\text{-toluene})\text{AgClO}_4$]-toluene_{solv} (**2**) and $[(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-truxene})_2(\eta^1\text{-toluene})(\mu\text{-H}_2\text{O})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (**3**) coordinate to the inner arene rings of these PAH molecules, which thus substantiates the coordination model put forth by Munakata.^[1] Furthermore, in the crystal structures of **2** and **3** an extensive face-to-face $\pi\text{-}\pi$ interaction of adjacent PAH molecules is observed in neighboring dimeric units. In contrast to both $\pi\text{-}\pi$ -stacked PAH ligands, that is, pseudorubrene and fluorene, intimate columnar 1D stacking is observed for the PAH truxene in Ag^{I} complex **3**. On the basis of the calculated enhanced bonding overlap situation of the frontier orbitals of the helical stacks of the truxene ligand in **3**, future studies on its conductivity could give insight into the electrical properties of **3**. In all new Ag^{I} complexes, the metal cation is coordinated to the aromatic ring system of the PAH in such a way that Clar's aromatic π -sextet rule is followed. In addition, predictions based on DFT calculations may be helpful in supplementing an understanding of the observed coordination sites in the new Ag^{I} compounds.

Experimental Section

General Methods: All reactions and manipulations were performed under predried argon (4.8/99.998 %) by using conventional Schlenk techniques. Owing to the photosensitivity of silver(I) salts, all reactions were performed in the dark (aluminum-foil-wrapped flasks).

Tetrahydrofuran (THF) was dried with Na/benzophenone; *n*-hexane and toluene (all technical grade) were dried with Na/K alloy and then stored over activated 4 Å molecular sieves. CDCl_3 (99.9 %) was purchased from Deutero GmbH and was used as received. Fluorene ($L_{\text{Fluor}} > 95.0$ %) was purchased from TCI Europe and was sublimed (295 °C) under argon prior to use. 5,12-Diphenyl-5,6;11,12-di-*o*-phenylene-5,12-dihydrotetracene (pseudorubrene, L_{Psrub}) was synthesized in analytical purity according to our recently published reaction sequence.^[37] 10,15-Dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*;1',2'-*c'*]-fluorene (truxene, L_{Trux}) was prepared by cyclotrimerization of 1-indanone according to the literature^[44] and was subsequently sublimed in vacuo (1 Pa, >300 °C) prior to use. Silver(I) perchlorate monohydrate ($\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) was purchased from ACROS. Silver(I) trifluoromethanesulfonate (AgTfI ; ≥ 99.0 %) was purchased from Sigma-Aldrich. Both Ag^{I} salts were dried at 40 °C under reduced pressure (1 Pa) for 10 h and stored under argon in the dark. NMR spectroscopy measurements were performed with a Bruker DRX 500 instrument at ambient temperature with internal referencing proton shifts to the remaining proton signals of the deuterated solvent used. IR data were collected with a Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR instrument with an ATR unit and atmospheric correction. Mass spectra were recorded with a Finnigan MAT 95 (EI) or an Esquire LC (ESI) instrument. Elemental analysis of **1** was performed at the Mikroanalytisches Laboratorium Kolbe (Mülheim a. d. Ruhr). Suitable crystals for structural analysis were obtained from solution at –30 °C (for **1**: THF) or at ambient temperature (for **2**: toluene/*n*-hexane mixture, by gas-phase diffusion; for **3**: from toluene/*n*-hexane, by solution layering liquid–liquid diffusion) in the dark. X-ray data collection was performed by using an Oxford Xcalibur diffractometer with Enhance ($\text{Mo-K}\alpha = 0.71073$ Å, graphite monochromator) X-ray source and Sapphire CCD detector in the ω -scan mode at room temperature (293 K). The structure was solved by direct methods by using SHELXS97 and refined by using SHELXL97.^[45] The SQUEEZE^[46,47] procedure was used for final refinement of **3** to eliminate strong contributions arising from inherently disordered packing of the compound (see the Supporting Information). Graphics of the molecules and unit cells were generated with the latest version of software PLATON^[48] or Diamond.^[49] All rotational ellipsoids of the ORTEP^[50] plots were drawn at the 50 % probability level. All DFT calculations were performed at the B3LYP/6-31G** level in vacuo and were based on the crystal data of the π -perimeter, which were extracted from the crystallographic data of **1–3**. For the $\text{C}_3\text{-}$ symmetric truxene molecule, twofold degeneration of the HOMO was calculated, which resulted in two equienergetic HOMO_{a} and HOMO_{b} levels (Figure 12). CCDC 1455213 (for **1**), 1455210 (for **2**), and 1455211 (for **3**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre (Table 1).

General Remark for Reactions and Safety Handling of Ag^{I} Salts, Aromatic Solvents, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Using toluene as a solvent, the initially formed intermediate $[(\eta^2\text{-tol})\text{-AgClO}_4]$ is known to decompose at temperatures >22.6 °C.^[18] Owing to the proven potent carcinogenic activity of some PAH molecules, uncontrolled release of these molecules contributes to serious environmental contamination and is potentially hazardous to health.^[51] Thus, handling and synthesis of PAH molecules, for example, during weighing procedures, has to be taken with great care, and any exposure should be precluded (e.g., skin, breathing etc.). Furthermore, dry AgClO_4 can be potentially explosive if employed towards an organic material. It should be handled with caution. However, we have never observed this behavior in any of the described experiments.

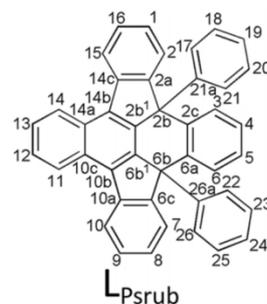
Table 1. Crystallographic data of the Ag^I PAH compounds $\{[(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-fluorene})\text{Ag}_2(\text{TfI})_2]\}_n$, $\{[(\text{L}_{\text{Fluo}})\text{Ag}_2(\text{TfI})_2]\}_n$ (**1**); bis $\{[(\eta^2\text{-pseudorubrene})(\eta^2\text{-toluene})\text{AgClO}_4]\cdot\text{toluene}\}_{\text{solvr}}$ $\{[(\text{L}_{\text{Psrub}})(\text{tol})\text{AgClO}_4]_2\cdot\text{tol}_{\text{solvr}}\}$ (**2**); and $\{[(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-truxene})(\eta^1\text{-toluene})(\mu\text{-H}_2\text{O})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2]\}_n$, $\{[(\text{L}_{\text{Trux}})_2(\text{tol})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\}$ (**3**).

	1	2	3
Size [mm]	0.40 × 0.08 × 0.06	0.40 × 0.40 × 0.24	0.42 × 0.42 × 0.32
Crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 121 (no. 3)	<i>P</i> 1̄ (no. 2)	<i>P</i> 1̄ (no. 2)
Z	2	1	2
<i>a</i> [Å]	10.387(2)	11.6905(8)	14.532(1)
<i>b</i> [Å]	5.0723(7)	12.5674(8)	14.866(1)
<i>c</i> [Å]	19.106(3)	16.433(1)	15.320(2)
α [°]	–	95.037(6)	61.51(1)
β [°]	94.01(2)	106.890(6)	85.47(1)
γ [°]	–	109.067(6)	71.52(1)
<i>V</i> [Å ³]	1004.2(3)	2138.4(2)	2748.5(5)
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₀ Ag ₂ F ₆ O ₆ S ₂	C ₁₁₂ H ₈₄ Ag ₂ Cl ₂ O ₈	C ₆₁ H ₄₆ Ag ₂ Cl ₂ O ₉
Formula mass	680.09	1844.43	1209.62
Density (calcd.) [g cm ⁻³]	2.249	1.432	1.462
Absorption coefficient μ [mm ⁻¹]	2.244	0.583	0.866
<i>F</i> (000)	656	944	1224
θ range [°]	3.004–25.344	2.63–25.19	2.674–25.350
Index ranges	–12/7, –6/6, –23/22	–13/13, –13/15, –19/13	–17/17, –12/17, –18/17
Reflections collected	3583	14843	17398
Independent reflections	2931	7671	9708
<i>R</i> (int)	0.0155	0.0179	0.0240
Completeness [%]	99.5	99.9	96.4
Observed	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Reflections used	2931	7671	9708
Absorption correction	semiempirical from equivalents	semiempirical from equivalents	semiempirical from equivalents
Largest difference peak/hole [e Å ⁻³]	0.976/–0.621	1.187/–0.890	1.612/–0.522
Treatment of H atoms	positioned geometrically	positioned geometrically	positioned geometrically
Refined parameters	281	532	711
GOF on <i>F</i> ²	1.140	1.051	1.082
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1029	0.1552	0.2954
<i>R</i> ₁ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0420	0.0522	0.0849

$\{[(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-Fluorene})\text{Ag}_2(\text{TfI})_2]\}_n$, $\{[(\text{L}_{\text{Fluo}})\text{Ag}_2(\text{TfI})_2]\}_n$ (**1**): Predried AgTfI (154.6 mg, 0.6 mmol, 2 equiv.) was added to a solution of fluorene (50.0 mg, 0.3 mmol, 1 equiv.) in THF (3 mL), and the mixture was stirred at 40 °C for 30 min. The resulting clear solution was stored at –30 °C in the dark. After 7 d, colorless needles of **1** suitable for X-ray analysis were obtained from the mother liquor in almost quantitative yield (202.5 mg, 0.3 mmol, 99 %). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w), 2963 (w), 1472 (w), 1444 (w), 1402 (w), 1261 (s), 1220 (s), 1186 (s), 1172 (s), 1103 (m), 1089 (m), 1020 (s), 963 (m), 953 (m), 919 (w), 885 (w), 872 (w), 800 (w), 765 (s), 693 (w), 623 (s), 582 (m), 515 (s), 490 (w), 480 (w), 445 (w), 430 (w) cm⁻¹. C₁₅H₁₀Ag₂F₆O₆S₂ (680.09): calcd. C 26.49, H 1.48; found C 26.57, H 1.51.

Bis $\{[(\eta^2\text{-pseudorubrene})(\eta^2\text{-toluene})\text{AgClO}_4]\cdot\text{toluene}\}_{\text{solvr}}$, $\{[(\text{L}_{\text{Psrub}})(\text{tol})\text{AgClO}_4]_2\cdot\text{tol}_{\text{solvr}}\}$ (**2**): A solution of pseudorubrene (106.4 mg, 0.2 mmol, 1 equiv.) and AgClO₄ (180.0 mg, 0.8 mmol, 4 equiv.) in toluene (5 mL) was gently stirred in one side of an H-shaped flask at room temperature for 30 min. The reaction vessel was entirely wrapped with aluminum foil. The empty leg of the H-shaped reaction vessel was filled with dry *n*-hexane and was kept free of any mechanical disturbance under argon for 3 d. Slightly yellow prismatic crystals of **2** suitable for X-ray analysis were obtained together with prismatic crystals of the starting free ligand. Crystals of **2** were manually selected. The tendency for cocrystallization impeded proper elemental analysis of compound **2** and, consequently, prohibited determination of the reaction yield. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) (according to numbering scheme of pseudorubrene given in Scheme 1): δ = 8.86 [dd, ³*J*(11-H,12-H) = 3.4 Hz, ⁴*J*(11-H,13-H) = 3.0 Hz, 2 H, 11-H], 8.32 [d, ³*J*(10-H,9-H) = 7.8 Hz, 2 H, 10-H], 8.10 [dd, ³*J*(3-H,4-H) = 3.4 Hz, ⁴*J*(3-H,5-H) = 2.4 Hz, 2 H, 3-

H], 7.76 [dd, ³*J*(12-H,11-H) = 3.4 Hz, ⁴*J*(12-H,14-H) = 3.0 Hz, 2 H, 12-H], 7.62 [d, ³*J*(2-H,1-H) = 7.4 Hz, 2 H, 7-H], 7.43 [t, ³*J*(9-H,10-H) = 7.6 Hz, ³*J*(9-H,8-H) = 1.0 Hz, 2 H, 9-H], 7.33 [dd, ³*J*(4-H,3-H) = 3.4 Hz, ³*J*(4-H,6-H) = 2.4 Hz, 2 H, 4-H], 7.30 [t, ³*J*(1-H,16-H) = 3.3 Hz, ³*J*(1-H,2-H) = 2.3 Hz, 2 H, 8-H], 6.80 (d, 4 H, 17-H), 6.71 (m, 6 H, 18, 19-H) ppm. ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 152.54 (C_{qr}, 2 C, C-2a, C-6c), 147.33 (C_{qr}, 2 C, C-2b¹, C-6b¹), 142.36 (C_{qr}, 2 C, C-2c, C-6a), 141.83 (C_{qr}, 2 C, C-10a, C-14c), 141.79 (C_{qr}, 2 C, C-21a, C-26a), 138.02 (C_{qr}, 1 C, C_{tol}-5a), 135.71 (C_{qr}, 2 C, C-10b, C-14b), 130.80 (C_{qr}, 2 C, C-10c, C-14a), 129.19 (CH_{tol}, 2 C, C_{tol}-1), 128.38 (CH_{tol}, 2 C, C_{tol}-2), 128.27 (CH, 2 C), 128.14 (CH, 2 C), 127.77 (CH, 2 C), 127.61



Scheme 1. Atomic numbering scheme for pseudorubrene in bis $\{[(\eta^2\text{-pseudorubrene})(\eta^2\text{-toluene})\text{AgClO}_4]\cdot\text{toluene}\}_{\text{solvr}}$ (**2**). For comparative NMR spectroscopic data of the free L_{Psrub}, see ref.^[35]

(CH_{phenyl} 4 C), 127.07 (CH, 4 C; broad), 126.61 (CH, 2 C), 126.48 (CH_{phenyl} 4 C), 125.57, 125.45 (CH_{tol} 2 C, C_{tol-3}), 123.28, 61.37 (CH, 2 C, C-2b, C-6b), 21.60 (CH₃, 3 C, C_{tol-4}) ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3447 (m), 3049 (w), 2962 (w), 2920 (w), 2852 (w), 1651 (m), 1593 (m), 1492 (m), 1463 (m), 1380 (w), 1285 (w), 1262 (m), 1180 (w), 1157 (w), 1032 (m), 801 (w), 781 (s), 759 (s), 740 (s), 690 (m), 667 (s), 613 (w), 589 (w), 550 (w) cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 530 (20) [L_{PSrub}]⁺, 207 (20) [AgClO₄]⁺, 91 (100) [tol]⁺. MS (ESI, 70 eV): *m/z* (%) = 845 (20) [L_{PSrub} + Ag + AgClO₄]⁺, 769 (20) [L_{PSrub} + 2 Ag + Na]⁺, 661 (15) [L_{PSrub} + Ag + Na]⁺, 639 (100) [L_{PSrub} + H + Ag]⁺, 531 (10) [L_{PSrub} + H]⁺, 453 (20) [L_{PSrub} - Ph]⁺, 376 (15) [L_{PSrub} - 2 Ph]⁺.

[(μ-η²:η²-Truxene)₂(η¹-toluene)(μ-H₂O)Ag₂(ClO₄)₂], [(L_{TRUX})₂(tol)-Ag₂(ClO₄)₂(H₂O)] (3): Compound **3** was accessible (1) by a stoichiometric reaction of predried AgClO₄ (41.5 mg, 0.2 mmol, 1 equiv.) and truxene (68.5 mg, 0.2 mmol, 1 equiv.) in dry toluene (5 mL) in a manner analogous to that outlined above for the preparation of **2** upon adding H₂O (1 equiv.) to the mixture. Furthermore, **3** was obtained (2) by employing the as-received commercial silver(I) perchlorate monohydrate in an equimolar ratio to a toluene solution of truxene. The mixture was layered with *n*-hexane and stored in the dark at ambient temperature. Yellow rhombic crystals of the composition [(L_{TRUX})₂(tol)Ag₂(ClO₄)₂(H₂O)] were obtained after 7 d in low yield (9–11 mg, ca. 0.01 mmol, <10%). Crystals of **3** quickly decomposed upon exposure to air, presumably with loss of one weakly coordinating toluene molecule per formula unit. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3534 (m, br.), 3040 +3022 (w), 2913 + 2879 (w), 2773 (w), 1598 (m), 1496 (w), 1470 (m), 1387 (m), 1318 (w), 1220 (w), 1045 (s), 1009 (s), 947 (m), 915 (m), 876 (m), 783 (m), 748 +739+732 (s), 699 (m), 621 (s), 582 (w), 467 (w), 420 (w) cm⁻¹. C₆₁H₄₆Ag₂Cl₂O₉·toluene (1117.48): calcd. C 58.04, H 3.43; found C 57.60, H 3.86.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): MS (EI and ESI) and NMR spectroscopy data of **2**; crystallographic data for **1**, **2**, and **3**; experimental details.

Keywords: Aromaticity · Fused-ring systems · Hydrocarbons · Silver · Coordination chemistry

[1] M. Munakata, L. P. Wu, G. L. Ning, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 171–203.
 [2] Z. Xu, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2745–2757.
 [3] E. L. Elliott, G. A. Hernández, A. Linden, J. S. Siegel, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 407–413.
 [4] H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6158–6183.
 [5] M. B. Gu, S. T. Chang, *Bioelectron.* **2001**, *16*, 667–674.
 [6] J. H. Kim, J. Won, Y. S. Kang, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 2263–2269.
 [7] R. Rathore, V. J. Chebny, S. H. Abdelwahed, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8012–8013.
 [8] Y. Amao, *Microchim. Acta* **2003**, *143*, 1–12.
 [9] T. Kuroda-Sowa, S. Q. Liu, Y. Yamazaki, M. Munakata, M. Maekawa, Y. Suenaga, H. Konaka, H. Nakagawa, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1686–1692.
 [10] H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979–1985.
 [11] M. Munakata, L. P. Wu, G. L. Ning, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, N. Maeno, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4968–4976.
 [12] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1089–1090; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1108–1109.

[13] M. M. Olmstead, K. Maitra, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 231–233; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 243–245.
 [14] S. C. K. Hau, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **2013**, *64*, 63–72.
 [15] J. Vicente, P. González-Herrero, Y. García-Sánchez, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2060–2071.
 [16] M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, K. Sugimoto, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4903–4905.
 [17] A. E. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 254–268.
 [18] A. E. Hill, F. W. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2702–2712.
 [19] S. V. Lindeman, R. Rathore, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5707–5716.
 [20] M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, G. L. Ning, T. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8610–8618.
 [21] G. L. Ning, L. P. Wu, K. Sugimoto, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2529–2536.
 [22] P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 388–395.
 [23] M. Munakata, L. P. Wu, K. Sugimoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, N. Maeno, M. Fujita, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5674–5680.
 [24] M. Munakata, G. L. Ning, Y. Suenaga, K. Sugimoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, *Chem. Commun.* **1999**, 1545–1546.
 [25] P. F. Rodesiler, E. A. Hall, B. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 761–766.
 [26] V. J. Chebny, R. Rathore, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8458–8465.
 [27] G. Peyronel, I. M. Vezzosi, S. Buffagni, *Gazz. Chim. Ital.* **1959**, *89*, 1869–1877.
 [28] M. Enamullah, V. Vasylyeva, C. Janiak, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *408*, 109–119.
 [29] A. B. Caballero, J. K. Maclaren, A. Rodríguez-Díezquez, I. Vidal, J. A. Dobado, J. M. Salas, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11845–11855.
 [30] D. M. Burns, J. Iball, *Nature* **1954**, 635.
 [31] G. M. Brown, M. H. Bortner, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 139.
 [32] W. C. Lothrop, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2115–2119.
 [33] R. E. Gerkin, A. P. Lundstedt, W. J. Reppart, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1984**, *40*, 1892–1894.
 [34] J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4250–4253.
 [35] J. C. Zhong, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, H. Konaka, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3191–3199.
 [36] W. D. Edwards, M. Du, J. S. Royal, J. L. McHale, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5748–5752.
 [37] T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 569–578.
 [38] G. L. Ning, M. Munakata, L. P. Wu, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, K. Sugimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1376–1377.
 [39] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, London and Springer, Heidelberg, **1964**, vol. I.
 [40] Y. Oka, N. Tamaoki, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4765–4767.
 [41] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
 [42] M. Munakata, G. L. Ning, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, T. Ohta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4555–4557; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4729–4731.
 [43] M. Wen, M. Munakata, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 8–14.
 [44] A. W. Amick, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3412–3418.
 [45] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
 [46] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
 [47] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 194–201.
 [48] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D* **2009**, *65*, 148–155.
 [49] W. T. Pennington, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 1028–1029.
 [50] C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-5138, O, **1976**.
 [51] C. A. Menzie, B. B. Potocki, J. Santodonato, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1278–1284.

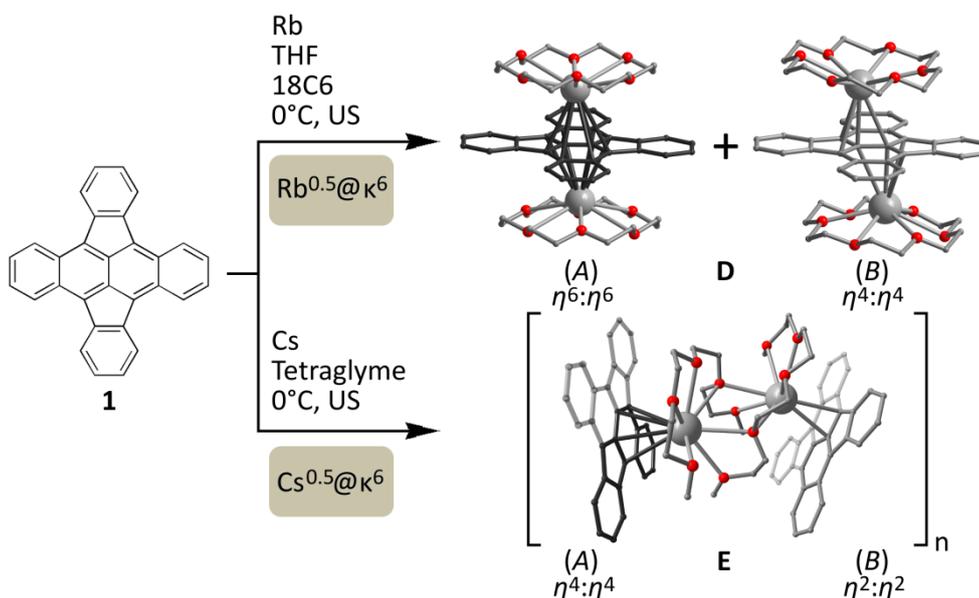
Received: July 22, 2016

Published Online: October 24, 2016

4.2 [Kation- π]-Wechselwirkung am negativ geladenen Aromaten DOPT

Tobias Wombacher, Richard Goddard, Christian W. Lehmann und Jörg J. Schneider, *Organometallic Rubidium and Cesium Compounds of the 5,6;11,12-Di-o-Phenylentetracene Dianion*, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7030-7033.

Neben der zuvor beschriebenen Umsetzung von ionischen Verbindungen mit neutralen Aromatensystemen (Kapitel 4.1) erlaubt deren Reduktion^[23] mit Alkalimetallen die Erzeugung direkter [Kation- π]-Wechselwirkungen (Abbildung 4, II+III). Derartige Ionenpaare zeigen aufgrund der unmittelbaren elektronischen Interaktion von Kationen mit dem anionischen π -System oftmals stark veränderte elektronische Eigenschaften, bis hin zur Supraleitung. So konnten bereits Koordinationsverbindungen mit kritischen Temperaturen (T_c) von 7 bis 33 K auf Basis von Picen^[92] oder 1,2:8,9-Dibenzopentacen^[93] synthetisiert werden. Dabei sind die im PAH-System hervorgerufenen elektronischen Strukturänderungen vielfach bereits in intensiven Farbwechseln zwischen den unterschiedlich geladenen Zuständen zu erkennen. Aufgrund der Größe und Symmetrie von DOPT **1** ist nach dessen Reduktion mit einer einheitlichen Delokalisierung der übertragenen Elektronen entlang des kompletten π -Systems zu rechnen. Diese Annahme wird durch DFT-Kalkulationen gestützt (Kapitel 3.2 und Abbildung 5). Das unter Reduktion von DOPT **1** neu zu besetzende Molekülorbital (LUMO des neutralen DOPT; Fig. 5 des nachstehenden Manuskripts) besitzt eine wie auch bei dessen HOMO^[30] beobachtete einheitliche Ausdehnung über den gesamten π -Perimeter. Folglich ist auch die zusätzliche negative Ladung des reduzierten Aromaten entlang der Potentialoberfläche homogen verteilt. Demgemäß konnte eine direkte Kationen-Anbindung unter Reduktion mit den schweren Alkalimetallen Rubidium und Cäsium erfolgreich realisiert werden (Schema 5).



Schema 5: Übersicht über die beiden synthetisierten und röntgenographisch charakterisierten Rubidium- und Cäsium-Komplexe von DOPT **1** als $\{[(18C6-k^6O)Rb^+]_2-\mu-(\eta^6:\eta^6-L_{DOPT}^{2-})\} \{[(18C6-k^6O)Rb^+]_2-\mu-(\eta^4:\eta^4-L_{DOPT}^{2-})\} (THF_{solv})_2\}$ **D** und $[\mu-(\eta^4:\eta^4-L_{DOPT}^{2-})_{0.5}((Tetraglyme-k^4O)(Tetraglyme-k^2O)Cs^+)_2-\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{DOPT}^{2-})_{0.5}]_n$ **E**. Im Rubidium-Komplex **D** treten diskrete Tripel-Decker-Einheiten, mit pseudo- $\eta^6:\eta^6$ - sowie - $\eta^4:\eta^4$ -gebundenen Rubidiumionen ober- und unterhalb der dianionischen π -Ebene auf. Im polymeren Cäsium-Komplex **E** wird eine alternierende pseudo- $\eta^4:\eta^4$ - und - $\eta^2:\eta^2$ -Koordination beobachtet. Je zwei Bis(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)ether (Tetraglyme) Liganden verbrücken hierbei die unterschiedlich koordinierten L_{DOPT}^{2-} über gemeinsame Sauerstoffatome (rot); US = Ultraschallbehandlung.

Unter zusätzlicher Verwendung der stabilisierenden Polyether-Liganden 18-Krone-6-ether (18C6) und Bis(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)ether (Tetraglyme) kommt es zur Bildung und Kristallisation diskreter Rubidium-Tripeldecker in $\{[(18C6-k^6O)Rb^+]_2-\mu-(\eta^6:\eta^6-L_{DOPT}^{2-})\} \{[(18C6-k^6O)Rb^+]_2-\mu-(\eta^4:\eta^4-L_{DOPT}^{2-})\} (THF_{solv})_2\}$ **D** und zur Entwicklung 1D polymerer Cäsium-Stränge in $[\mu-(\eta^4:\eta^4-L_{DOPT}^{2-})_{0.5}((Tetraglyme-k^4O)(Tetraglyme-k^2O)Cs^+)_2-\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{DOPT}^{2-})_{0.5}]_n$ **E**.

Die beiden Koordinationsverbindungen **D** und **E** zeigen dabei einen seltenen innerkristallinen Polymorphismus bezüglich der Metallionen-Koordination an den dianionischen Perimeter von DOPT **1** (Abbildung 4, II), was die einheitliche Ladungsdelokalisation innerhalb des elektronisch weichen DOPT Dianions zusätzlich demonstriert. In beiden Strukturen kommt es bezüglich der koordinierten Rubidium- bzw. Cäsium-Kationen zur unerwarteten Ausbildung zweier unterschiedlicher Bindungsgeometrien an dessen zentrale Naphthalin-Einheit, beiderseits der dianionischen π -Ebene von L_{DOPT}^{2-} . Die auf Grundlage von DFT-Kalkulationen ermittelten Bereiche hoher Elektronendichte und bevorzugter Koordination entlang der Fünfringe und der tetracenischen Phenyl-Einheiten stimmen mit dem tatsächlichen Koordinationsverhalten in beiden Alkalimetall-Verbindungen nur unzureichend überein. Analog zum strukturell verwandten Rubidium-Komplex des voll-planaren PAH Coronen (L_{Coro}) in $\{[(18\text{C}6-\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+(\eta^6-L_{\text{Coro}})^{-}]\}^{[94]}$, erlaubt die Anbindung der großen Alkalimetallkationen an das Zentrum jedoch bestmögliche Interaktion mit großen Bereichen des elektronenreichen π -Systems. Die beobachtete Koordination erlaubt zudem die zusätzliche Ausbildung stabilisierender $[\text{C}-\text{H}\cdots\pi]$ -Wechselwirkungen der $\kappa^{\text{n}}\text{O}$ -koordinierenden Poly-*O*-ether 18C6 und Tetraglyme entlang der gesamten anionischen Ligandenebene des L_{DOPT}^{2-} . Dabei führt die zentrale Koordination der großen Kationen Rb^+ und Cs^+ zu einer fast kugelsymmetrischen Gestalt der Organometall-Verbindungen **D** + **E**. Dies erlaubt insbesondere für die Rb-Tripeldecker Struktur **D** eine kompakte Anordnung im Kristallgefüge in Art einer dichtesten Kugelpackung mit nur geringen Hohlräumen im Gitter. Letztlich konnte gezeigt werden, dass die verstärkte Interaktion der weichen Alkalimetallkationen entlang der kompletten Fläche des ausgedehnten π -Systems sowie die daraus resultierende kompakte Geometrie der metallorganischen Komplexverbindungen eine Anbindung an theoretisch begünstigte Positionen von hoher Elektronendichte überwiegt. Darüber hinaus repräsentieren beide Alkalimetall-Spezies die ersten literaturbekanntesten metallorganischen Komplexverbindungen von DOPT **1**. Sie geben somit wertvolle Hinweise auf dessen noch weitgehend unerforschte chemische Reaktivität.^[62]

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-1532140 (**D**) und CCDC-1532141 (**E**) angefordert werden (siehe Tabelle 8). Nachstehendes Manuskript unterliegt den Copyright-Bestimmungen der Zeitschrift *Chemical Communications* (*Chem. Com./Chem. Commun.*) vertreten durch *The Royal Society of Chemistry*. Als Autor bedarf es keiner gesonderten Erlaubnis bei Reproduktion des Artikels in der hier vorliegenden Doktorarbeit.



Organometallic rubidium and cesium compounds of the 5,6;11,12-di-*o*-phenylene-tetracene dianion†

T. Wombacher,^a R. Goddard,^b C. W. Lehmann^b and J. J. Schneider^{a*}

Cite this: *Chem. Commun.*, 2017, 53, 7030

Received 27th March 2017,
Accepted 18th May 2017

DOI: 10.1039/c7cc02320k

rsc.li/chemcomm

Twofold reduction of the title molecule 5,6;11,12-di-*o*-phenylene-tetracene (DOPT) with an excess of metallic rubidium and cesium in the presence of strongly coordinating ethers like 18-crown-6-ether (18C6) and tetraglyme results in the formation of the first Rb(i) triple-decker complex and the first Cs(i) coordination polymer of the so far only sparsely studied polyaromatic planar hydrocarbon DOPT. Both compounds are extremely sensitive towards air and water in solution as well as in the solid state. Both compounds exhibit isomerism within their crystal lattices.

Alkali metal induced multi-electron reduction of planar and non-planar polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) molecules and their corresponding anionic structures has been a subject of extensive research.^{1–22} Studies on the combination of spacious PAH carbanions and polyether stabilized cations have spurred interest in the scientific community, not least because of their possible application in electronic and energy storage materials. Pioneering studies of Bock *et al.*,^{2–7} *e.g.*, on perylene (L_{Pery}) $\{[(\text{monoglyme-}\kappa^2\text{O})_2\text{Na}^+]_2\mu\text{-}(\eta^6\text{-}L_{\text{Pery}}^{2-})\}/\{[(\text{tetraglyme-}\kappa^5\text{O})_2\text{Na}^+]_2\mu\text{-}(\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}L_{\text{Pery}}^{2-})\}$ ^{4,6} and tetracene (L_{Tet}) $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})\text{Na}^+]_2\mu\text{-}(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-}L_{\text{Tet}}^{2-})\}/\{[(\text{triglyme-}\kappa^4\text{O})\text{K}^+]_2\mu\text{-}(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-}L_{\text{Tet}}^{2-})\}$,³ as well as of the Petrukhina group deepened the understanding of coordination of alkali metals to PAH molecules. Later studies concentrated on the fascinating subcategory of curved polyaromatic hydrocarbon species.^{9–20} Examples of molecules of this type include indacenopine (L_{Inda}),¹⁰ bicornannulene,¹⁸ corannulene^{9,17} or buckminster fullerene (L_{C60}).^{21,22} In this realm, the bowl-shaped compound corannulene (L_{Cora}) has been intensively studied, bearing a multitude of suitable alkali metal binding sites along

its extended π -perimeter. In addition, there are significant structural changes upon reduction which are strongly dependent on the particular alkali metal employed in the reduction process.^{9,13–15,17,19,23,24}

Since the early work of Pedersen²⁵ on crown-ether oxygen encapsulation of alkali metals it has been well-known that crown ethers are well suited to stabilize the complexation of alkali metals to the π -systems of PAH molecules *via* strong ion-dipole interactions.²⁶ Selected representative examples of coordinating oligoethers are 18-crown-6-ether (18C6),^{9,21} dicyclohexano-18-crown-6-ether (DC18C6)⁹ and tetraglyme²⁷ which are able to stabilize Rb⁺ coordination to anionic PAH congeners such as coronene (L_{Cora}), L_{Cora} or highly charged L_{C60} as in $\{[(\text{tetraglyme-}\kappa^5\text{O})_2\text{Rb}^+][L_{\text{BPh}}^{*-}]_2\}$,²⁷ $\{[(18\text{C6-}\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+](\eta^6\text{-}L_{\text{Cora}}^{*-})\}$, $\{[(\text{DC18C6-}\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+](\eta^6\text{-}L_{\text{Cora}}^{*-})\}$ or the allotrope of carbon C_{60} $\{[(18\text{C6-}\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_6(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-}L_{\text{C60}}^{2-})(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-}L_{\text{C60}}^{4-})\}$.²¹ To the best of our knowledge triple-decker type arrangements of unsubstituted fully planar PAHs containing Rb(i) and Cs(i) cations are currently unknown.

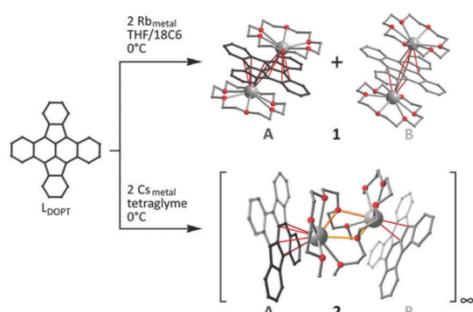
Here we present the low-temperature reduction of the planar PAH molecule 5,6;11,12-di-*o*-phenylenetetracene (DOPT, L_{DOPT} ; Scheme 1), on which we have recently reported.^{28,29} Now, we present the crystallographic characterization of the first metal compounds of the dianionic DOPT molecule, namely the main group metal cationic Rb(i) triple-decker **1** and the Cs(i) compound **2**, the latter of which features a 1D polymeric chain structure of alternating (Cs-tetraglyme)₂ and DOPT units. **1** and **2** are the first metal organic compounds of the polyacene molecule DOPT reported to date and thus present the first evidence of its yet unexplored coordination behavior.

Ultrasonication of an excess of rubidium metal in a THF solution of DOPT and 18C6 at 0 °C is accompanied by a color change from dark-blue to dark-red after 1 day, indicating the completion of the reduction reaction. Cooling of the filtered solution to –30 °C for 7 days results in the precipitation of extremely air, moisture and temperature sensitive dark-red rhombic single crystals of **1**. The sensitivity of the product has precluded any spectroscopic characterization so far. Single crystal X-ray analysis reveals the formation of the neutral triple-decker compound

^a Fachbereich Chemie, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Alarich-Weiss Str. 12, 64287 Darmstadt, Germany.
E-mail: joerg.schneider@ac.chemie.tu-darmstadt.de

^b Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim/Ruhr, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1532140 (1) and 1532141 (2). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7cc02320k



Scheme 1 Scheme of the synthesis of Rb(i) and Cs(i) complexes **1** and **2**. **1** and **2** are obtained from a direct alkali metal reduction of L_{DOPT} in the presence of 18C6 or tetraglyme. **1** adopts a triple-decker type structure with different coordination modes of the Rb(i) cations (**1A,B**). **2** crystallizes in a 1D polymeric chain structure. Therein, the Cs(i) cations of the $[\text{Cs}_2(\text{tetraglyme})_2]^{2+}$ subunit both tetraglyme ligands are coordinated via bridging Cs–O–Cs bonds between the DOPT^{2-} anions.

$\{[(18\text{C}6-\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_2-\mu-(\eta^1:\eta^1-L_{\text{DOPT}}^{2-})\}[(18\text{C}6-\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_2-\mu-(\eta^1:\eta^1-L_{\text{DOPT}}^{2-})\}(\text{THF}_{\text{soln}})_2\}$ **1** (Fig. 1). **1** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ (No. 2) (Table S1, ESI[†]). The crystal lattice contains two crystallographically independent $[(\text{Rb}^+)_2(L_{\text{DOPT}}^{2-})]$ units (**A** and **B** in Fig. 2a and b), which adopt different structures. The presence of two structural isomers in one crystal is rarely observed in the chemistry of charged PAH molecules.³⁰

The Rb(i) ions adopt centrosymmetric $\eta^1:\eta^1$ **1A** and different centrosymmetric $\eta^1:\eta^1$ **1B** coordination about the central $\text{C}_\pi-\text{C}_\pi$ -bond of the naphthacenic unit of the L_{DOPT}^{2-} ligands (C15–C15' in Fig. 2a and C46–C46' in Fig. 2b). The difference in the nature of the coordination of the metals manifests itself in the position of the Rb(i) ion projected onto the mean plane of the DOPT^{2-} ligand. The average Rb(i)– C_π distances for the six shortest contacts are nearly identical ($\bar{d}(\text{Rb}1-\text{C}_{\pi\text{A}}) = 333$ pm; $\bar{d}(\text{Rb}2-\text{C}_{\pi\text{B}}) = 336$ pm; see Table S2, ESI[†]), making a discrimination towards

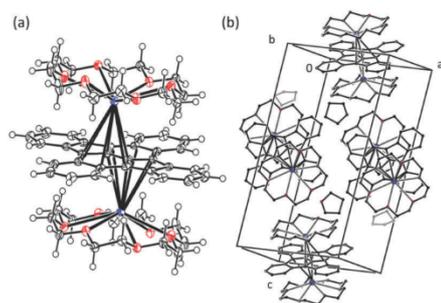


Fig. 1 (a) Atomic displacement plot of a $\eta^1:\eta^1$ -coordinated $\{[(18\text{C}6-\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_2(L_{\text{DOPT}}^{2-})\}$ unit within $\{[(18\text{C}6-\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_2-\mu-(\eta^1:\eta^1-L_{\text{DOPT}}^{2-})\}[(18\text{C}6-\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_2-\mu-(\eta^1:\eta^1-L_{\text{DOPT}}^{2-})\}(\text{THF}_{\text{soln}})_2\}$ **1** (ellipsoids drawn at the 50% probability level, H atoms shown as spheres of arbitrary radius); (b) unit cell of **1** showing the isolated triple-decker units $\{[(18\text{C}6-\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_2(L_{\text{DOPT}}^{2-})\}$ and two independent solvent THF molecules in the unit cell. THF in gray is shown in neighboring unit cells. Hydrogen atoms are omitted for clarity. For additional details see the ESI[†].

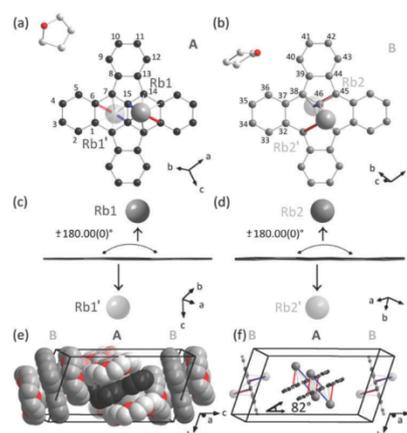


Fig. 2 Detailed representation of the structural motifs found in $\{[(18\text{C}6-\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_2-\mu-(\eta^1:\eta^1-L_{\text{DOPT}}^{2-})\}[(18\text{C}6-\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_2-\mu-(\eta^1:\eta^1-L_{\text{DOPT}}^{2-})\}(\text{THF}_{\text{soln}})_2\}$ **1**. (a and b) Projection of Rb(i) ions onto the plane of L_{DOPT}^{2-} . The two Rb^+ -coordinated DOPT^{2-} units **A** and **B** are coordinated in different coordination modes. (c and d) There is a displacement of the Rb^+ cation away from the ring center and towards the central carbon atom C15 for **A** and towards C46 for **B** of the tetracene unit of DOPT^{2-} . (e) Space-filling representation of the sandwich compounds **1A** and **1B**, showing the almost spherical shape of the molecules. (f) Depiction of the (BAB) packing motif found in **1**, revealing the typical herringbone arrangement of the π -perimeters with an inclination angle of $\angle 82^\circ$. Hydrogen atoms, solvent THF and 18C6 molecules are omitted for clarity.

individual carbon coordination in a discrete η^1-6 assignment meaningless. Thus, $\eta^1:\eta^1$ bonding situations for **1A,B** are given solely for the sake of visualization. Nonetheless, the bonding situation in **1A,B** is in line with the range of Rb(i)– C_π distances in planar and nonplanar PAHs ($d(\text{Rb}-\text{C}_{\pi\text{ref}}) = 296\text{--}355$ pm)^{9,10,16,19,20,30,31} as well as in the analogously coordinated tetraanionic Rb(i) complex of rubrene (L_{Rub}) $[(\text{Rb}^+)_4(L_{\text{Rub}}^{4-})]\cdot 5\text{THF}$ ³¹ in which the Rb(i)– C_π distances of the η^6 -coordinated Rb(i) are $d(\text{Rb}-\text{C}_{\pi\text{Rub},\eta^6}) = 321\text{--}358$ pm and the η^4 -coordinated Rb(i) are $d(\text{Rb}-\text{C}_{\pi\text{Rub},\eta^4}) = 316\text{--}359$ pm.

The coordination sphere of the Rb(i) ions in both independent molecules is completed by $\kappa^6\text{O}$ -bonded 18C6 ($d(\text{Rb}-\text{O}) = 288\text{--}311$ pm; $\bar{d}(\text{Rb}-\text{O}) = 296$ pm). These Rb(i)–O distances are in full agreement with values observed for polyether capped Rb(i) cations (e.g., $d(\text{Rb}-\text{O})_{\text{Coro}} = 286\text{--}300$ pm⁹) and match the sum of Shannon's corresponding effective ionic radii for Rb^+ (152 pm³²) and O^{2-} (140 pm³²) with $d(\text{Rb}-\text{O})_{\text{ideal}} = 292$ pm.²⁰ The PAH ligand is essentially planar, though this is not necessary according to the local symmetry $P\bar{1}$ (Fig. 2e). The independent molecules **1A** and **1B** are packed in a (BAB) sequential arrangement, with discrete triple-decker units arranged about the centers of the (*ab*) and (*bc*) planes of the unit cell (Fig. 2f). Overall, a herringbone type arrangement with an inclination angle of $\angle 82^\circ$ results.

Ultrasonication of the reaction mixture of DOPT and Cs metal in tetraglyme for 1 h at 0 °C and filtration of the reaction solution to separate it from excess Cs metal, followed by storage of the filtered solution at -30 °C for 7 days (see the ESI[†]), leads to the formation of extremely moisture and temperature sensitive

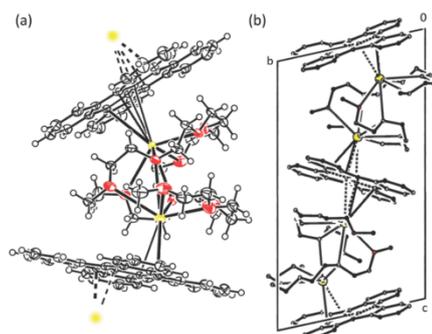


Fig. 3 (a) Atomic displacement³³ plot of part of the 1D coordination polymeric compound $[\mu-(\eta^2-\eta^1-L_{\text{DOPT}}^{2-})_{0.5}(\text{tetraglyme-}\kappa^4\text{O})(\text{tetraglyme-}\kappa^2\text{O})\text{Cs}^+]_2-\mu-(\eta^1:\eta^1-L_{\text{DOPT}}^{2-})_{0.5}]_n$, **2** (ellipsoids are drawn at the 50% probability level); dashed lines indicate propagation. (b) Unit cell of **2**. The dotted lines highlight the detected additional isomeric units of **2A** and **2B**. Within each isomeric unit, there is partial disorder of the central $C_{\pi}-C_{\pi}$ -bonds (C1–C1' resp. C16–C16') equivalent to a rotation of the DOPT²⁻ ligands by 90° about the midpoint central $C_{\pi}-C_{\pi}$ -bonds (see the ESI†).

dark-red crystals of $[\mu-(\eta^2-\eta^1-L_{\text{DOPT}}^{2-})_{0.5}(\text{tetraglyme-}\kappa^4\text{O})(\text{tetraglyme-}\kappa^2\text{O})\text{Cs}^+]_2-\mu-(\eta^1:\eta^1-L_{\text{DOPT}}^{2-})_{0.5}]_n$, **2**, which crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$ (No. 2) (Fig. 3 and Table S1, ESI†). The reaction of DOPT with an excess of metallic cesium in tetraglyme has to be carried out strictly at 0 °C in order to avoid a rapid ether cleavage which prevents any product formation. The extreme air and moisture sensitivities of **2** have so far precluded additional characterization by spectroscopic methods. The structure of **2** in the solid state comprises a uniform 1D arrangement of alternating dianionic DOPT molecules coordinated to two Cs(I) cations on opposite sides of the ligand in alternating but different $\eta:\eta$ (**2A**, Fig. 4a) and $\eta^1:\eta^1$ modes (**2B**, Fig. 4b). The two bridging metals in **2A** and **2B** are coordinated to two tetraglyme ligands in a screw type arrangement in which one oxygen of each of the two independent tetraglyme ligands is coordinated to the Cs(I) cation of the neighboring unit, and the adjacent oxygen atom of each tetraglyme ligand adopts a bridging position between the two Cs(I) cations (Fig. 1, bottom). The dianionic moiety of the DOPT ligand in **2A** and **2B** crystallizes as partially disordered units, in which the C1–C1' and the C16–C16' bonds are twisted in-plane by 90°. For the two isomeric units the refined occupancy ratio is *ca.* 1:6 for type **2A** and *ca.* 1:3 for type **2B** (Fig. 4a and b; for details see the ESI†).

The 1D polymeric arrangement of DOPT²⁻ and two Cs(I) cations in crystalline **2** (Fig. 4e and f) resembles in some aspects the very recently reported Cs(I) chain structure of the curved PAH molecule indacenopine (L_{Inda}) $[\{(\text{18C6-}\kappa^6\text{O})_{0.5}(\text{THF-}\kappa^1\text{O})\text{Cs}^+\}-\mu-(\eta^2:\eta^6-L_{\text{Inda}}^{2-})\text{Cs}^+(\text{18C6-}\kappa^6\text{O})\text{Cs}^+]-\mu-(\eta^6:\eta^2-L_{\text{Inda}}^{2-})\text{Cs}^+(\text{18C6-}\kappa^6\text{O})\text{Cs}^+]-\mu-(\eta^6:\eta^2-L_{\text{Inda}}^{2-})\text{Cs}^+(\text{18C6-}\kappa^6\text{O})\text{Cs}^+)]_n$, **3** (Fig. 4g).¹⁰ In **3** adjacent η^6 and η^2 coordinated L_{Inda}^{2-} entities are interlinked by alternating $[\text{Cs}_2(\text{18C6})]^{2+}$ and $[\text{Cs}_2(\text{18C6})(\text{THF})_2]^{2+}$ moieties. In **2A,B** the observed coordination of the Cs(I) cations (Fig. 4a and b) together with their herringbone type orientation (Fig. 4f) appears to be responsible for inducing a slight deviation from the planarity of the DOPT ligand of $\pm 3.50(10)^\circ$ in **2A** and $\pm 4.50(10)^\circ$ in **2B** (Fig. 4c and d).

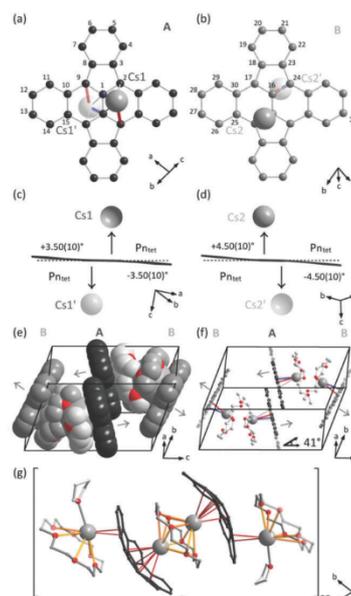


Fig. 4 Positions of the Cs(I) cations on the surface of the independent dianionic DOPT²⁻ ligands in **2** showing the two different centrosymmetric η coordination modes (a) and (b); and side views (c) and (d). The carbon framework of the tetracenic (Pn_{tet}) core of DOPT is very slightly tilted out of plane by $\pm 3.50(10)^\circ$ for **2A**, respectively, $\pm 4.50(10)^\circ$ for **2B**. (e) and (f) **2A** and **2B** are arranged in a herringbone type motif with an inclination angle of $\angle 41^\circ$ which extends in infinite 1D chains along the *c*-axis of the unit cell. The coordination environment above (\uparrow) and below (\downarrow) the naphthacenic moiety of L_{DOPT}^{2-} is highlighted. (g) For comparison, a ball and stick model of $[\{(\text{18C6-}\kappa^6\text{O})_{0.5}(\text{THF-}\kappa^1\text{O})\text{Cs}^+\}-\mu-(\eta^2:\eta^6-L_{\text{Inda}}^{2-})\text{Cs}^+(\text{18C6-}\kappa^6\text{O})\text{Cs}^+]-\mu-(\eta^6:\eta^2-L_{\text{Inda}}^{2-})\text{Cs}^+(\text{18C6-}\kappa^6\text{O})\text{Cs}^+]-\mu-(\eta^6:\eta^2-L_{\text{Inda}}^{2-})\text{Cs}^+(\text{18C6-}\kappa^6\text{O})\text{Cs}^+)]_n$, **3** containing the bowl-shaped indacenopine (L_{Inda}) dianion.¹⁰

The large interplanar distance of $d(C_{\pi,A}-C_{\pi,B}) = 709$ pm (C13–C22) rules out any $\pi-\pi$ -interaction between individual units **2A** and **2B** within an individual stack. The Cs(I) ions lie approximately the same distance (Cs1: 314 pm; Cs2: 312 pm) above the mean plane through the C atoms of the respective DOPT²⁻ anions. The six shortest Cs(I)– C_{π} distances of the η -coordinated metal atoms differ insignificantly for the four independent units in the unit cell ($d(\text{Cs}-C_{\pi}) = 322\text{--}380$ pm; $\bar{d}(\text{Cs}-C_{\pi}) = 350$ pm). These values are in the range observed for related multicore structures such as those containing L_{CorA} ($d(\text{Cs}-C_{\pi})_{\text{ref}} = 320\text{--}378$ pm^{11,12}) or L_{Inda} ($d(\text{Cs}-C_{\pi})_{\text{ref}} = 323\text{--}351$ pm¹⁰) **3**. The Cs(I)–O distances in the chelating tetraglyme ligands in **2A,B** at $d(\text{Cs}-\text{O}) = 301\text{--}328$ pm are significantly shorter than in the related tetranuclear dianionic L_{CorA} $[\{(\text{DC18C6-}\kappa^6\text{O})_{0.5}\text{Cs}^+\}-\mu-(\eta^5:\eta^5-L_{\text{CorA}}^{2-})\text{Cs}^+(\text{DC18C6-}\kappa^6\text{O})\text{Cs}^+)]_2$ ($d(\text{Cs}-\text{O})_{\text{ref}} = 320\text{--}338$ pm¹²) or in the 1D 18C6-bridged indacenopine Cs(I) coordination polymer **3** ($d(\text{Cs}-\text{O})_{\text{ref}} = 325\text{--}363$ pm¹⁰) depicted in Fig. 4g. This may be a result of the increased flexibility of the open chain ligand tetraglyme with regard to coordination.

In order to shed further light on the observed metal cation coordination to the PAH DOPT, we have calculated the electron density distribution for L_{DOPT}^{2-} using DFT calculations²⁸ at the

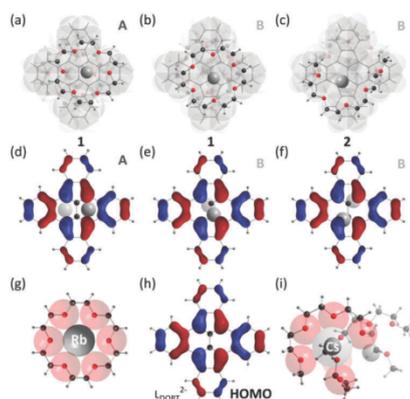


Fig. 5 Experimental and calculated packing motifs and orbital interactions (a) and (d) for **1A** ($\eta^1\text{:}\eta^1$ -type); (b) and (e) for **1B**; (c) and (f) for isomer **2B** ($\eta^1\text{:}\eta^1$ -type). The packing motif and orbital interactions of isomer **2A** ($\eta^1\text{:}\eta^1$ -type) are identical to **1B** and are therefore not shown. (g) and (i) show the encapsulation of Rb^+ and Cs^+ in the cavity of the coordinating ether molecules 18C6 and tetraglyme. In the $[(18\text{C}6\text{-}\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]$ moieties the $\text{Rb}(\text{i})$ cation is fully incorporated into the rigid cage of 18C6. For the $\text{Cs}(\text{i})$ cations in **2** only about two-thirds of the coordination sphere is enclosed by the ether molecule. (h) HOMO of $\text{L}_{\text{DOPT}^{2-}}$ as obtained from the DFT calculations based on the B3LYP/6-31G** level. Areas of high electron density are located along the peripheric phenylene rings of the tetracenic backbone of DOPT as well as on its five-membered rings.²⁸

B3LYP/6-31G** level and correlated that with the preferential Rb^+ and Cs^+ cation coordination (Fig. 5). Although calculations of the HOMO of $\text{L}_{\text{DOPT}^{2-}}$ (Fig. 5h) indicate a high degree of electron delocalization around the periphery of the charged π -system, the best electronic interaction of the huge metal cations $\text{Rb}(\text{i})$ and $\text{Cs}(\text{i})$ with the dianionic DOPT ligand $\text{L}_{\text{DOPT}^{2-}}$ is observed when the alkali metal cations coordinate close to the central ring atoms of DOPT (Fig. 5a–c). This is indeed in accordance with the large effective ionic radii of $\text{Rb}(\text{i})$ and $\text{Cs}(\text{i})$ ($r(\text{Rb}^+) = 175 \text{ pm}^{32}$ and $r(\text{Cs}^+) = 188 \text{ pm}$ ($\text{CN} = 8$),³² Fig. 5g and i). Additional short-range $\text{C-H}\cdots\text{C}_\pi$ interactions between the crown-ether molecules in **1A,B** ($\bar{d}(\text{C-H}\cdots\text{C}_\pi)_1 = 283 \text{ pm}$) and **2A,B** ($\bar{d}(\text{C-H}\cdots\text{C}_\pi)_2 = 293 \text{ pm}$) and the charged π -perimeter may lead to further stabilization of the triple-decker complexes **1** and **2**. A similar situation has been observed for the $\text{Rb}(\text{i})$ cationic complex of radical monoanionic coronene in $\{[(18\text{C}6\text{-}\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+](\eta^6\text{-L}_{\text{Coro}}^{\bullet-})\}$ ($\bar{d}(\text{C-H}\cdots\text{C}_\pi)_{\text{ref}} = 284 \text{ pm}^{23}$) (see ESI† for details).

In conclusion, the two new $\text{Rb}(\text{i})$ and $\text{Cs}(\text{i})$ complexes **1** and **2** are the first structurally characterized metal organic compounds of the recently reported polyacene molecule DOPT. To the best of our knowledge, **1** represents the first reported example of a triple-decker complex of a heavy alkali metal bearing an unsubstituted fully planar PAH moiety. The ability of $\text{Rb}(\text{i})$ and $\text{Cs}(\text{i})$ cations to adopt different positions on the DOPT^{2-} ligands in the crystals of **1** and **2** illustrates the flexibility of the metal binding to polyaromatic hydrocarbons of these heavy alkali elements. Although DFT calculations on the free DOPT^{2-} anion suggest that the charge resides on the periphery of the ligand, the shortest $\text{M}(\text{i})\text{-C}_\pi$ distances are to the central or

adjacent C atoms. Our findings thus mark the start of future studies on the coordination properties of this interesting fully planar condensed PAH molecule.

Notes and references

- W. Jost, M. Adam, V. Enkelmann and K. Müllen, *Angew. Chem.*, 1992, **104**, 883 (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 878).
- H. Bock, R. F. C. Claridge, C. Bogdan, M. Sievert and V. Krenzel, *Helv. Chim. Acta*, 2001, **84**, 1227.
- H. Bock, S. Holl and M. Sievert, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 2000, **55**, 1163.
- C. Näther, H. Bock, Z. Havlas and T. Hauck, *Organometallics*, 1998, **17**, 4707.
- H. Bock, C. Arad and C. Näther, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **520**, 1.
- H. Bock, C. Näther and Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3869.
- H. Bock, C. Näther, Z. Havlas and A. John, *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 931 (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 875).
- H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz and T. Vaupel, *Angew. Chem.*, 1992, **104**, 564 (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 550).
- S. N. Spisak, N. J. Sumner, A. V. Zabula, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev and M. A. Petrukhina, *Organometallics*, 2013, **32**, 3773.
- S. N. Spisak, J. Li, A. Y. Rogachev, Z. Wei, O. Papaianina, K. Amsharov, A. V. Rybalchenko, A. A. Goryunkov and M. A. Petrukhina, *Organometallics*, 2016, **35**(18), 3105.
- A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, R. Clérac and M. A. Petrukhina, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 1954.
- S. N. Spisak, A. V. Zabula, A. S. Filatov and M. A. Petrukhina, *J. Organomet. Chem.*, 2015, **784**, 69.
- A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov and M. A. Petrukhina, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 12194.
- A. V. Zabula, A. S. Filatov, S. N. Spisak, A. Y. Rogachev and M. A. Petrukhina, *Science*, 2011, **333**, 1008.
- A. S. Filatov, S. N. Spisak, A. V. Zabula, J. McNeely, A. Y. Rogachev and M. A. Petrukhina, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 1959.
- A. V. Zabula, Y. V. Sevryugina, S. N. Spisak, L. Kobryn, R. Sygula, A. Sygula and M. A. Petrukhina, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 2657.
- S. N. Spisak, A. V. Zabula, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev and M. A. Petrukhina, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8091.
- N. J. Sumner, S. N. Spisak, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, A. V. Zabula and M. A. Petrukhina, *Organometallics*, 2014, **33**, 2874.
- A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, V. M. Grigoryants and M. A. Petrukhina, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 6476.
- A. V. Zabula and M. A. Petrukhina, *Adv. Organomet. Chem.*, 2013, **61**, 375.
- M. B. Boeddinghaus, W. Klein, B. Wahl, P. Jakes, R.-A. Eichel and T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, **640**, 701.
- M. B. Boeddinghaus, B. Wahl, T. F. Fässler, P. Jakes and R.-A. Eichel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2012, **638**, 2205.
- S. N. Spisak, A. V. Zabula, M. V. Ferguson, A. S. Filatov and M. A. Petrukhina, *Organometallics*, 2013, **32**, 538.
- A. S. Filatov, N. J. Sumner, S. N. Spisak, A. V. Zabula, A. Y. Rogachev and M. A. Petrukhina, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 15753.
- C. J. Pedersen, *Angew. Chem.*, 1988, **100**, 1053 (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 1021).
- U. Olsher, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **91**, 137.
- J. J. Mooij, A. A. K. Klaassen, E. De Boer, H. M. L. Degens, T. E. M. Van den Hark and J. H. Noordik, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 680.
- T. Wombacher, S. Foro and J. J. Schneider, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 569.
- T. Wombacher, A. Gassmann, S. Foro, H. von Seggern and J. J. Schneider, *Angew. Chem.*, 2016, **128**(20), 6145 (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 6041).
- B. D. Rose, N. J. Sumner, A. S. Filatov, S. J. Peters, L. N. Zakharov, M. A. Petrukhina and M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 9181.
- A. V. Zabula, N. J. Sumner, A. S. Filatov, S. N. Spisak, V. M. Grigoryants and M. A. Petrukhina, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **29**, 4675.
- R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.
- C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-5138, O, 1976.

5 'Nackte' Aromaten-Anionen und elektrostatische Interaktion

Die bereits in Kapitel 4 diskutierten Wechselwirkungen zwischen Kation und konjugiertem π -System sind rein elektrostatischer Natur und beruhen auf vergleichsweise schwachen, attraktiven Wechselwirkungen der gegensätzlich polarisierten Partner. Üblicherweise treten neben (anionischer) PAH- und kationischer Spezies weitere Verbindungen im Reaktionsgemisch auf. Dies kann zur beschriebenen teilweisen Einhüllung (Kapitel 4.2) einer Ionensorte führen (Abbildung 4, II und Abbildung 6, I+II). Meist kommt es bei nasschemischer Synthese anionischer Aromaten-Verbindungen zur Ausbildung starker [Ion-Dipol]-Wechselwirkungen mit ubiquitären Lösungsmittelmolekülen. Diese überwiegen in Lösung oftmals der direkten η^n -Koordination der Kationen an die PAH-Anionen und es kommt zur Solvatations-Separation der Ionen unter Ausbildung einer ausgedehnten Lösungsmittelhülle. Diese räumliche Trennung der Ionen in Lösung kann in Abhängigkeit der Stärke der ausgebildeten Wechselwirkungen auch durch geeignete Kristallisationsbedingungen in den Festkörper übertragen werden. Man spricht je nach Umfang der ausgebildeten Wechselwirkungen im Kristall von (A) klassischen Ionenpaaren (engl. *ion-pairs*; Abbildung 4, III) bei Abwesenheit einer koordinativen Lösungsmittelbeteiligung, beziehungsweise von (B) Lösungsmittel-Teilung (engl. *solvent-shared ion-pairs*; Abbildung 4, II und Abbildung 6, I+II) sowie vollständiger (C) Lösungsmittel-Separation (engl. *solvent-separated ion-pairs*; Abbildung 6, III) des betroffenen Ions bei umhüllender Koordination des Lösungsmittels (Kapitel 5.1 + Kapitel 5.2).

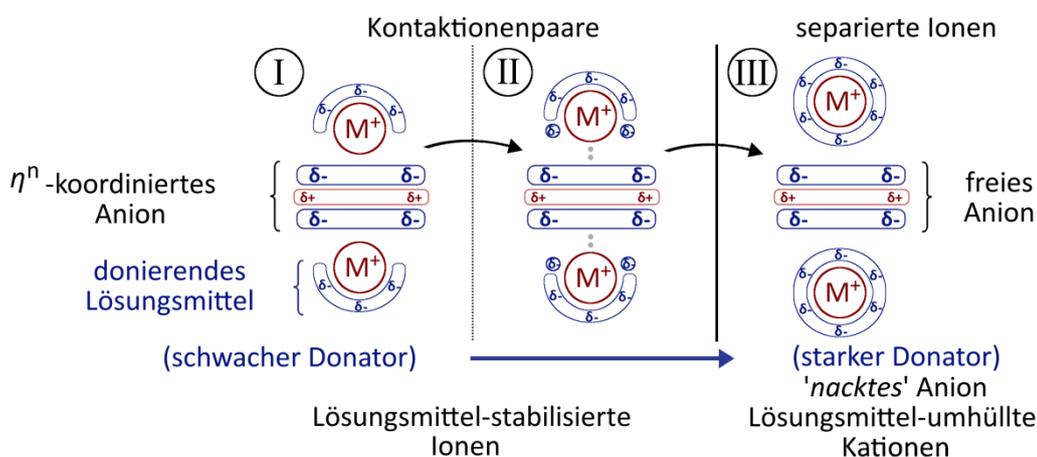


Abbildung 6: In Abhängigkeit der Stärke des donierenden Lösungsmittels kommt es zur teilweisen oder vollständigen Umhüllung der kationischen Spezies (M^+). Die η^n -koordinierten Anionen (I+II) der Kontaktionenaare (Kapitel 4.2) weichen zugunsten der freien ('nackten') Anionen (III) im Kristallgefüge. Die Ausbildung von [Kation- π]-Wechselwirkungen zwischen Kation und PAH-Anion wird aufgrund stärkerer [Ion-Dipol]-Wechselwirkungen zwischen Kation und Lösungsmittelhülle verhindert.

Bei der koordinierten Spezies handelt es sich aufgrund der reaktionsbedingten Verwendung polar-aprotischer Lösungsmittel, wie beispielsweise cyclischer sowie acyclischer Mono- und Polyether, stets um das Kation. Im Gegenzug verbleibt bei dessen vollständiger Einhüllung (C; Abbildung 6, III) ein unkoordiniertes Aromaten-Anion als sog. 'nacktes' Anion zurück. Diese Strukturen können in Analogie zu klassischen anorganischen Salzen als ionische organische Festkörper kristallisiert und die entsprechenden anionischen PAHs röntgenographisch analysiert werden. Bei Kenntnis der Bindungsabstände des Neutralzustands ist es unter Gegenüberstellung möglich, die neue Elektronendichteverteilung des geladenen π -Perimeters aus den gewonnenen Strukturdaten des 'nackten' Anions abzuleiten. Nach Studien von BOCK et al.^[95] spiegeln die aus den röntgenographischen Daten abgeleiteten Parameter des Festkörpers dabei das chemische Verhalten der anionischen Aromaten-Verbindungen in Lösung sehr gut wider. Somit können reaktive Positionen für zukünftige metallorganische Umsetzungen am π -Perimeter erkannt und damit unmittelbare Aussagen zur chemischen Reaktivität unerforschter PAH-Spezies getroffen werden.

Die nachfolgenden Kapitel 5.1 + 5.2 widmen sich der gezielten Isolierung von Lösungsmittel-separierten Verbindungen am Beispiel der Titelverbindung DOPT **1**. Dabei werden erstmals systematische Studien an unterschiedlichen '*nackten*' Anionen des gleichen PAH Systems präsentiert und hinsichtlich der dabei beobachteten strukturellen Unterschiede bewertet.

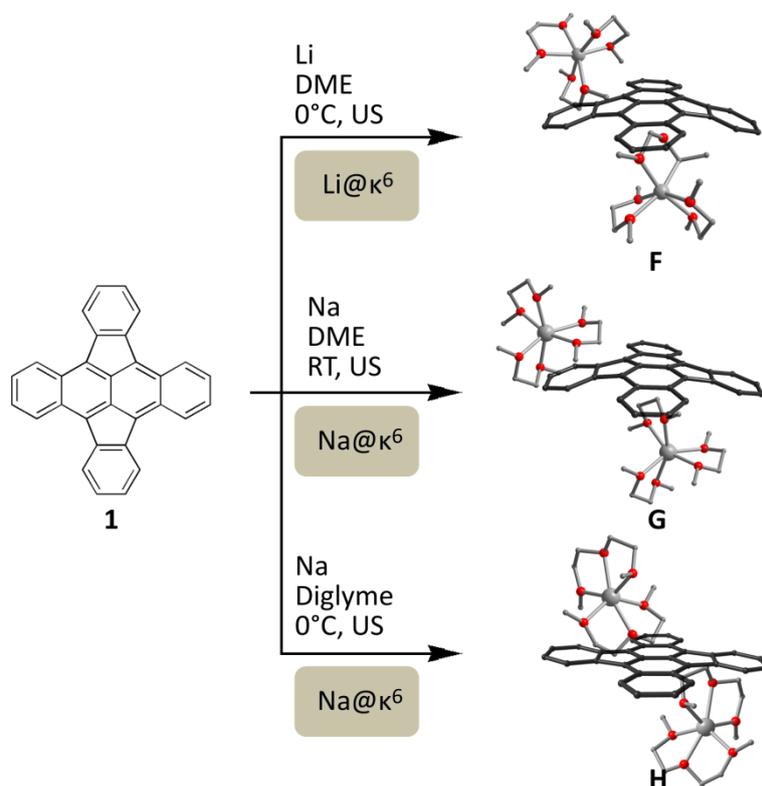
Insbesondere die in Kapitel 5.2 vorgestellte Separation von Kaliumionen mit zwei Benzo-15-Krone-5-ether-Liganden (B15C5) erlaubt erstmalig in der Fachliteratur der Aromaten-Anionen, die Betrachtung struktureller Parameter eines reduzierten PAH unter weitestgehendem Ausschluß intermolekularer Wechselwirkungen von Lösungsmittel oder Gegenionen.

5.1 Darstellung 'nackter' Dianionen von DOPT nach Reduktion mit Lithium und Natrium in DME und Diglyme

Tobias Wombacher, Richard Goddard, Christian W. Lehmann und Jörg J. Schneider, *Bowl Shaped Deformation in a Planar Aromatic Polycycle Upon Reduction. Li and Na Separated Dianions of the Aromatic Polycycle 5,6:11,12-Di-o-Phenylene-tetracene*, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 14122-14129.

In weitergehenden Studien zum Reduktionsverhalten von DOPT **1**, konnten unter Verwendung der leichteren Alkalimetalle Lithium sowie Natrium deren Lösungsmittel-separierte Analoga $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **F**, $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **G** und $\{[(\text{Diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_{0.5}$ **H** erfolgreich synthetisiert werden. Nach erfolgter Reduktion des Aromaten mit elementarem Alkalimetall (M = Li oder Na) konnte die vergleichsweise harte elektronische Ladung der Kationen Li^+ und Na^+ durch Einsatz der polarprotischen Polyether 1,2-Dimethoxyethan (DME) und Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme) vollständig umschlossen werden. Dabei kommt es zur Ausbildung starker [Ion-Dipol]-Wechselwirkung zwischen den kleinen Alkalimetallkationen und den donierenden Sauerstoffatomen der Poly-O-ether, unter Ausbildung von Kation-umschließenden Lösungsmittelkäfigen ($[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{M}^+]$, $\text{M}^+ = \text{Li}^+$, Na^+ sowie $[(\text{Diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]$). Im Gegensatz zu den Cs- und Rb-Verbindungen **D** und **E** (Kapitel 4.2) wurde die Ausbildung schwächerer [Kation- π]-Wechselwirkungen durch Koordination der Kationen an das Dianion $\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}$ vollständig unterbunden. Dies ist hauptsächlich auf die Bildung der thermodynamisch bevorzugten Kation-Polyether Chelat-Komplexe zurückzuführen.^[96] Anders als bei der in Komplexen **D** und **E** beobachteten Sättigung der vergleichsweise großen Koordinationssphäre η^n -gebundener Rubidium- oder Cäsiumkationen durch die langkettigen Polyether 18C6 und Tetraglyme (Kapitel 4.2), gelingt mit DME und Diglyme eine gezielte Einhüllung der kleineren Lithium- und Natrium-Kationen und somit die vollständige räumliche Trennung vom anionischen Aromatenkörper. Hierbei hat das Zusammenspiel zwischen Ionenradius und gebildeter Kavität der einhüllenden Liganden unmittelbaren Einfluss auf die erfolgreiche Bildung der Lösungsmittel-separierten Ionenpaare. So lassen sich kleine Ionen ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$, Na^+) bereits mit wenigen koordinierenden Donor-Atomen (≤ 6) maskieren. Die Separation größerer Metallionen ($\text{M}^+ = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+) bedarf zumeist einer räumlich vergrößerten Lösungsmittel-Hülle mit einer erhöhten Anzahl stabilisierender Donor-Atome (> 6).^[94,95,97-102] Hierdurch nimmt die Bindungsstärke der einzelnen Donor-Atome ab und eine konkurrierende η^n -Koordination an das anionische PAH wird begünstigt.

Die Umsetzung mit den kleinen, elektronisch härteren Alkalimetallen Lithium und Natrium führte in den Lösungsmitteln DME und Diglyme somit zur vollständigen Separation der Kationen und zur Kristallisation der ersten sog. 'nackten' Dianionen von DOPT **F - G** (Schema 6). Hierbei konnte gezeigt werden, dass es zur unerwarteten Deformation des π -Perimeters in allen drei Anionen-Verbindungen kommt. Das planare DOPT geht in eine halbschalenartige (engl. *bowl-shaped*) Geometrie über. Jedoch hängt das beobachtete Ausmaß der Deformation unmittelbar von der jeweiligen Kombination aus Kation und Kationen-chelatisierender Ligandenhülle ab. Es zeigten sich dabei signifikante Unterschiede im Grad der Verbiegung der allesamt dianionischen DOPT-Körper, wobei diese auf attraktive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den DOPT-Dianionen und den $\kappa^6\text{O}$ -gekapselten Alkalimetallkationen ($\text{Li}/\text{Na}@ \kappa^6$) über deren Lösungsmittelkäfige hinweg zurückzuführen sind. In allen Fällen ist eine Deformation und direkte elektronische Beeinflussung des geladenen π -Perimeters, durch die ihn umgebenden Kationen, anhand signifikanter $\text{C}_\pi\text{-C}_\pi$ -Bindungslängen- und Bindungswinkel-Änderungen zu beobachten. Dabei steigt das Ausmaß der beobachteten strukturellen Deformation des Anions mit Zunahme der elektronischen Härte des Kations ($\text{Na}^+ < \text{Li}^+$) an. Die Art der einhüllenden Lösungsmittelschicht reguliert die elektrostatische Interaktion zwischen den Gegenionen offenbar zusätzlich. Dies konnte im direkten Vergleich der Anionenkörper in $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **G** und $\{[(\text{Diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_{0.5}$ **H** veranschaulicht werden. Die DME-Verbindungen zeigen mit Li^+ in **F** die stärkste beobachtete Deformation aller dianionischer DOPT-Perimeter und ist bislang beispiellos in der Fachliteratur. Die Diglyme-Verbindung **H** weist hingegen nur eine marginale Abwinklung des geladenen π -Perimeters auf.



Schema 6: Übersicht über die röntgenkristallographisch untersuchten Lösungsmittel-separierten ('nackten') Dianionen von DOPT **1** mit elementarem Lithium und Natrium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) und Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme). Es kommt nach Ultraschallbehandlung (US) via [Ion-Dipol]-Wechselwirkungen zur vollständigen κ^6 -Umhüllung der Kationen ($\text{Li}/\text{Na@}\kappa^6$) und gleichzeitig zu unterschiedlicher Deformation der freien Dianionen von DOPT (**F** – **H**) im Kristallgefüge. Dies ist auf die elektrostatische Interaktion der gegensätzlich geladenen Ionen durch die Lösungsmittelhülle hindurch zu erklären. Je kleiner und somit härter das Kation (Härte: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+$), desto geringer der Abstand und somit stärker die attraktive Wechselwirkung zwischen den gegensätzlich geladenen Ionen. Es kommt zur stärkeren Verkrümmung des Dianions aufgrund elektrostatischer Perturbation. Die Art der Ligandenhülle bestimmt darüber hinaus den Grad der elektrostatischen Entschirmung der Kationen. Zusätzlich beeinflusst die räumliche Ausdehnung der Liganden bzw. der Ligandenhülle den Abstand zum π -Perimeter. Mit Diglyme in $[(\text{Diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]$ (**H**) wird eine geringere Auslenkung des π -Perimeters aus der planaren Ebene beobachtet als mit DME in $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]$ (**G**); (rot = Sauerstoff).

Es konnte im Rahmen der Versuche gezeigt werden, dass sowohl das Alkalimetall (Li, Na) als auch das verwendete Lösungsmittel (DME, Diglyme) großen Einfluss auf den Grad der beobachteten Verkrümmung des π -Systems haben. Vorangehende Studien von RABINOVITZ et al. belegten in diesem Kontext den unmittelbaren Einfluss der Verbiegung des Aromatenkörpers auf dessen chemische Eigenschaften.^[103] Hierzu wurde das Reaktionsverhalten verschiedenartig gespannter ' $[n](2,7)$ Pyrenophane' ($n = 7 - 10$) nach Reduktion mit Lithium und Kalium untersucht. Dabei konnte die Deformation des verbrückten Pyren-Körpers unmittelbar über die Länge der verbrückenden Aliphaten-Kette gesteuert werden. RABINOVITZ et al. beobachteten dabei eine direkte Abhängigkeit der Reaktivität der unterschiedlichen anionischen ' $[n](2,7)$ Pyrenophane' vom Grad der Vorspannung des π -Perimeters. Die kontrollierte Deformation des π -Perimeters, über eine geeignete Kombination von verwendetem Lösungs- und Reduktionsmittels während der Reaktion, bietet somit zukünftige Ansatzpunkte für eine gezielte Untersuchung der metallorganischen Reaktivität von DOPT.

Aufgrund der Verbiegung der Dianionen innerhalb der Molekülstruktur konnte zudem systematisch bewiesen werden, dass der in der Literatur etablierte Begriff 'nackte' Anionen korrekterweise nur eine räumliche Separation beider Ionen im Kristallgefüge beschreibt. Die Ableitung einer vollkommen unbeeinflussten Elektronendichteverteilung des freien dianionischen Zustands war aus den erhaltenen Strukturparametern der Li^+ - und Na^+ -Salze **F** - **H** folglich noch nicht möglich.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-1560682 (**F**), CCDC-1560683 (**G**) und CCDC-1560684 (**H**) angefordert werden (siehe Tabelle 8). Nachstehend gezeigtes Manuskript unterliegt den Copyright-Bestimmungen von *Dalton Transactions* (*Dalton Trans.*). Als Autor bedarf es keiner gesonderten Erlaubnis zur Reproduktion des Artikels im Rahmen der vorliegenden Dissertation.



Cite this: *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 14122

Bowl shaped deformation in a planar aromatic polycycle upon reduction. Li and Na separated dianions of the aromatic polycycle 5,6:11,12-di-*o*-phenylene-tetracene^{†‡}

T. Wombacher,^a R. Goddard,^b C. W. Lehmann^b and J. J. Schneider^{†*}

Herein we report the synthesis and crystal structures of three light alkali metal salts of the dianion of the polycyclic aromatic hydrocarbon 5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (L_{DOPT}). The compounds are obtained by reaction of L_{DOPT} with an excess of lithium or sodium metal in different O-donor solvents (DME, diglyme) and crystallize as *naked*, solvated-cation separated dianions exhibiting no interaction between the alkali metal ion and the aromatic π -system of L_{DOPT} . Depending on the aprotic etheral solvent and the hardness of the alkaline metal agent a significant structural perturbation of the conjugated carbon framework of L_{DOPT} is observed resulting in a bowl shaped curvature of the anionic π -perimeter, in contrast to its fully planar neutral state. Reduction of L_{DOPT} with lithium in DME results in the formation of the solvent-separated molecular structure of $\{[(\text{DME}-\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]_2(L_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **1** containing *naked* isolated units of dianionic L_{DOPT} . A similar structural arrangement is observed for the corresponding sodium compound $\{[(\text{DME}-\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(L_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **2** in which, however, a lesser curvature of the isolated dianionic ligand skeleton compared to **1** is observed. In contrast to **1** and **2** reduction with sodium in diglyme results in the formation of $\{[(\text{diglyme}-\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(L_{\text{DOPT}}^{2-})\}_{0.5}$ **3**. The deformation of the peripheral phenylene rings of $[L_{\text{DOPT}}^{2-}]$ in **3** is not as pronounced as compared to **1** and **2**. Nevertheless, molecular structures of **1–3** deviate from full-planarity as observed in the parent neutral L_{DOPT} . No preferential *endo*- or *exo*-site coordination of the alkaline metal cations Li^+ and Na^+ on the curved dianionic π -perimeter is observed.

Received 16th August 2017,
Accepted 6th September 2017
DOI: 10.1039/c7dt03039h
rsc.li/dalton

Introduction

Introducing electronic charges in extended polyaromatic hydrocarbon (PAH) molecules can result in severe spectroscopic and structural changes due to the fact that the π -aromatic system is significantly perturbed.^{1–3} Controlled separation of charged counteranions of such PAHs in PAH anion/alkaline metal-cation multiples may result in situations where solvent-shared, solvent-separated or *naked* π -anions of PAHs and partially or fully encapsulated metal cations are present. The particular situation depends on the individual solvation

as well as structural effects superimposed on the π -aromatic host molecules. There is a great interest in understanding and predicting the interaction of extended and charged π -systems^{4–8} with alkali metals.

As for nanographitic carbon species like graphene or carbon nanotubes where *e.g.*, a more detailed understanding of Li^+ intercalation is of utmost importance *e.g.*, for electrical energy storage. However, a limited amount of work has been focusing so far towards a systematic variation in countercation solvation.^{7,9} Initial examples were given by Bock and coworkers on a set of anionic perylene species which have revealed how solvent-separated and solvent-shared contact ion multiples organize in the crystalline state.⁹ In the recent past, affiliated studies gave further insight into the strong influence of structural strain on the reactivity of charged π -systems. Especially, alkaline metal reduction of a series of $[n](2,7)$ pyrenophanes ($n = 7–10$) with elemental lithium or potassium has shown to be strongly dependent on the particular curvature of the *para*-disubstituted pyrene π -molecule employed.¹⁰ The structural strain in charged PAHs compared to their parent neutral

^aFachbereich Chemie, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Alarich-Weiss Str. 12, 64287 Darmstadt, Germany.

E-mail: joerg.schneider@oc.chemie.tu-darmstadt.de

^bMax-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

† Dedicated to Prof. Dr. Klaus Hafner on the occasion of his 90th birthday.

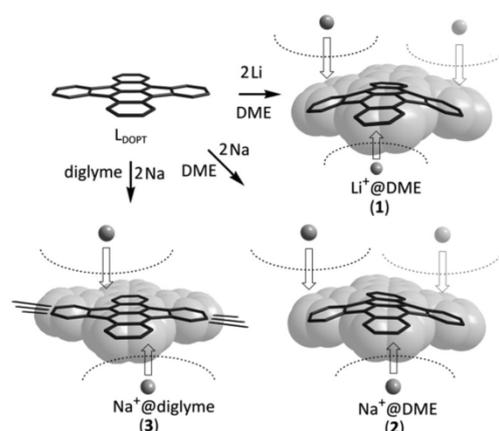
‡ Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1560682 (1), 1560683 (2) and 1560684 (3). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7dt03039h

counterparts evoked by reduction can be steered by the particular length of the *para*-diannelated alkylated chain in these pyrenophanes.¹³ In this realm, also the anion chemistry of bent polyaromatic species has been systematically investigated *e.g.*, the bowl-shaped PAH corannulene. So far only a few scattered examples on *naked* anionic PAH compounds have been reported over the last decade namely of anthracene,^{5,6,8,11} corannulene and coronene,¹² decacycene,¹³ naphthalene,⁵ perylene,⁹ pyrene⁷ and tetracene.¹³ These examples gave the first indication of the structural consequence on these unsubstituted PAHs upon charge transfer. Interestingly, no systematic studies were carried out on these planar PAH systems concerning their *naked* dianionic states nor on any other representative compound to date. In this context, we claim that the influence of the chemical hardness/softness of the alkali metal employed, together with the particular distance between the charged dianionic π -ligand and the solvated alkali metal cations may offer a significant handle for a selective control of creating structural strain in such charged PAH systems. Subsequent to our recently reported organometallic Rb^I and Cs^I complexes of the title compound 5,6:11,12-di-*o*-phenylene-tetracene (DOPT, L_{DOPT}),^{14–16} we have again chosen this rarely investigated molecule to detect how the addition of two electrons and the structurally modulated separation of electronic counterions influences its natural full-planar shape.

Results and discussion

A successful study of charge separation effects in PAH molecules requires a complete encapsulation of the alkali metal cationic charges. With respect to oxygen donor atoms, cyclic polyethers (crown-ethers^{17–21}) and cryptands^{18,22–24} provide suitable clefts for alkaline and alkaline earth metals. Their defined cavities allow a distinct adjustment of the stabilizing agent and the cationic charge to be stabilized. Moreover, they are thermodynamically preferred due to the formation of stable ligating capsules around the enclosed cation.^{5,25} The most prominent representatives of this kind are the weakly coordinating solvents like diethylether (DE)^{26–31} as in [(DE- κ^1 O)Na⁺(η^2 -L_{pyrene}²⁻)_{0.5}]_n,²⁷ with tetrahydrofuran (THF)^{6,8,11,22,25,32–36} as in {[(η^{12} -L_{naphthalene}²⁻)][(η^{16} -L_{naphthalene}²⁻)K⁺₂(μ O-THF)]}³⁴ and 1,4-dioxane²⁰ as in [(μ -1,4-dioxane- κ^2 O)Na⁺(C(NO₂)₃⁻)₃]_∞.²⁰ Stronger chelating solvents are 1,2-dimethoxyethane (DME = monoglyme)^{4,7,9,13,17,21,22,24–26,30,35,37–39} as utilized *e.g.*, in [(DME- κ^2 O)₂Na⁺(η^6 -L_{perylene}²⁻)_{0.5}]⁷ as well as its homologues diglyme^{5–7,9,13,17,21,22,24,31,40,41} ([[(diglyme- κ^3 O)₂Na⁺(L_{naphthalene}²⁻)_{0.5}]⁵), triglyme^{9,13,22,23} ([[(triglyme- κ^4 O)₂Na⁺(L_{perylene}²⁻)_{0.5}]⁹) and tetraglyme^{7,9} ([[(tetraglyme- κ^5 O)Na⁺(L_{perylene}²⁻)_{0.5}]⁷).

In particular, extended and highly delocalized π -systems as the title-compound L_{DOPT} are well-known for their high electron affinities.^{42–47} Accordingly, L_{DOPT} can be easily reduced by a stepwise single electron transfer (SET) employing alkali metals.^{14,15} Beyond that, its compact structure promotes the formation of solvent-separated ion-pairs due to a lack of locally



Scheme 1 Schematic representation showing the orientation of the encapsulated lithium and sodium cations in alkali metal compounds **1–3** towards the curved carbon skeleton of the dianionic DOPT ligand. The approximate radii of their solvent cages enlarge from Li⁺@DME *via* Na⁺@DME to Na⁺@diglyme (showcased by dotted lines).

concentrated charge-centers, *i.e.* preferential coordination sites for direct cation binding.^{5,26} The successive uptake of two electrons by L_{DOPT} can be followed by a discrete color change from dark-blue (L_{DOPT}⁰) *via* intense green to a dark-red color indicating formation of the corresponding radical anion ([L_{DOPT}^{•-}]) (green) followed by the formation of the dianion ([L_{DOPT}²⁻]) (red). DOPT readily reacts with the alkaline metals Li and Na in mono- or diglyme in a stepwise manner to form the corresponding salts {[(DME- κ^2 O)₃Li⁺]₂(L_{DOPT}²⁻)₂ **1**, {[(DME- κ^2 O)₃Na⁺]₂(L_{DOPT}²⁻)₂ **2** and {[(diglyme- κ^3 O)₂Na⁺]₂(L_{DOPT}²⁻)_{0.5} **3** (Scheme 1). Irrespective of the identical κ^6 O-coordination, all three molecules exhibit a significant structural distortion of their individual carbon skeleton after the two electron reduction process of L_{DOPT} when compared to the neutral molecule. A further reduction to a higher charged anionic state is not observed in good agreement with earlier cyclovoltammetric studies as well as theoretical calculations (DFT level).¹⁵

The latter substantiate the consumption of up to two electrons into the corresponding LUMO of DOPT. Further electron uptake yielding a trianionic or tetraanionic state as has been found *e.g.*, for the PAHs 9,9'-bianthryl,⁴⁸ corannulene,^{36,41} decacycene¹³ or rubrene^{1,49} is highly unlikely for DOPT as judged from the large energy gap between LUMO and LUMO+1 in DOPT.¹⁵

Synthesis and molecular structure of the lithium compound {[(DME- κ^2 O)₃Li⁺]₂(L_{DOPT}²⁻)₂ **1**

Upon reduction of DOPT with an excess of metallic lithium in DME, dark-red crystals of {[(DME- κ^2 O)₃Li⁺]₂(L_{DOPT}²⁻)₂ **1** are obtained (Fig. 1 and Exp. section). The highly air and moisture sensitive compound **1** crystallizes in the triclinic space group

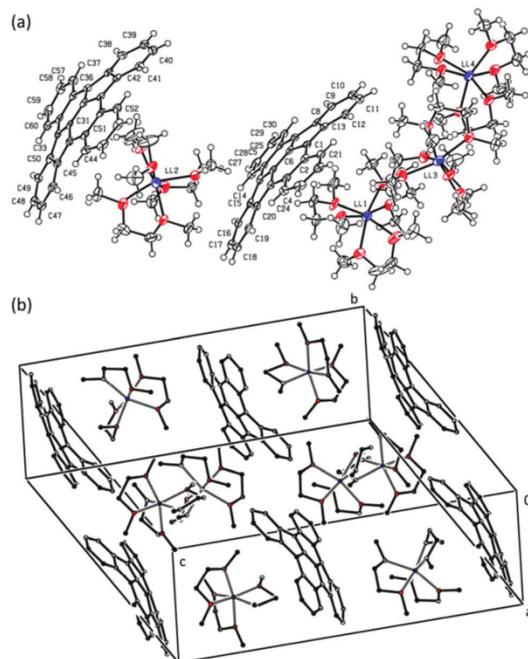


Fig. 1 (a) ORTEP plot of $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **1**, ellipsoids drawn at the 50% probability level. Four unique lithium positions are determined (Li1–Li4). Each of the Li cations is fully encapsulated by three molecules of $\kappa^2\text{O}$ -coordinating 1,2-dimethoxyethane (DME), resulting in a distorted octahedral coordination geometry around each Li^+ .⁵⁰ (b) Unit cell of **1** viewed alongside the $(a-b)$ -direction.

$P\bar{1}$ (no. 2) with four formula units in the cell (see ESI[†]). Crystals of **1** contain two differently coordinated $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ entities **1A** and **1B** oriented along the crystallographic $(a-b)$ plane arranged in a 2D-sheet like (ABAB) arrangement (Fig. 2). Notably, **1** represents one of only two so far reported examples of a *naked* dianionic PAH ligand with fully separated lithium counteranions. It shows no $\text{Li}^+\cdots\eta\text{-C}_\pi$ hydrocarbon coordination as does the only other known compound, the corannulene dianion $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Li}^+]_2(\text{L}_{\text{Corra}}^{2-})\}$ reported recently by the Petrukhina group.⁵¹ All $d(\text{Li}\cdots\text{C}_\pi)$ distances are larger than 500 pm (≥ 535 pm). This fact is especially noteworthy since the parent DOPT ligand is strongly deformed in compound **1** exhibiting a bowl-shaped geometry upon its two-fold reduction. This situation allows to study the direct structural consequences of such an electron transfer being influenced only by electrostatic interaction.

A strong deformation of dianionic L_{DOPT} is observed in compound **1** (Fig. 2a). Its π -aromatic framework shows a bowl-shaped conformation as found akin for its derivative 5,12-dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (dihydro- L_{DOPT}) and 5,12-diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylene-5,12-dihydro-tetracene (pseudo-rubrene) with a deviation from full-planarity by $8.5(10)^\circ$ resp. $13.5(10)^\circ/16.5(10)^\circ-21.0(10)^\circ$ in parallel resp. orthogonal

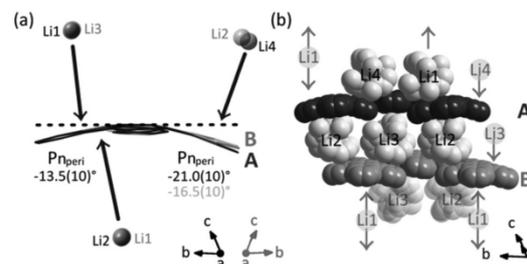


Fig. 2 (a) Schematic drawing showing the deviation from planarity of $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ in $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **1** and an overlay presentation of the structural motifs for **1A** and **1B** representing the deformation of the π -perimeter along the peripheric 1,2-phenylene rings (Pn_{peri}). Deviations are in the range from $-13.5(10)^\circ$ to $-21.0(10)^\circ$ for **1A** and $-13.5(10)^\circ$ to $-16.5(10)^\circ$ for **1B** compared to the central C–C bond of $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$. (b) Illustration of the (ABAB)-packing motif for **1**. Li^+ is either located in between A respectively B-sheets (Li1 , $d(\text{Li1}\cdots\text{C}_A) = 535$ (C50)–550 (C33) pm/ $d(\text{Li1}\cdots\text{C}_B) = 572$ (C7)–575 (C8) pm; Li2 , $d(\text{Li2}\cdots\text{C}_A) = 569$ (C44)–574 (C32) pm/ $d(\text{Li2}\cdots\text{C}_B) = 554$ (C19)–567 (C18) pm) or is located in gap positions above (Li4 , $d(\text{Li4}\cdots\text{C}_A) = 562$ (C38)–577 (C39) pm) or in-between the dianionic ligands (Li3 , $d(\text{Li3}\cdots\text{C}_B) = 550$ (C13)–567 (C8) pm).

deflection towards the tetracenic moiety in dihydro- L_{DOPT} with $17.0(10)^\circ$ resp. $24.8(10)^\circ$ and in pseudorubrene with $19.5(10)^\circ$ resp. $25.5(10)^\circ$.¹⁴ In **1** the Li cations are coordinated by three molecules of the bidentate $\kappa^2\text{O}$ -DME ligands (Fig. 1 and 2b) resulting in a distorted octahedral coordination.⁵⁰

The lithium-oxygen distances $d(\text{Li-O}) = 210$ –218 pm ($\bar{d}(\text{Li-O}) = 214$ pm) are in-line with those found, for example, in the solvent-separated radical anion of perylene (L_{Pery}) $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+(\text{L}_{\text{Pery}}^{\cdot-})]\}$ ($\bar{d}(\text{Li-O})_{\text{ref,Pery}} = 213$ pm),⁹ the solvent-shared dianion of fluoranthene (L_{Fluo}) $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})\text{Li}^+(\eta^3:\eta^3\text{-L}_{\text{Fluo}}^{2-})\text{Li}^+(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_{1.5}]\}$ ($\bar{d}(\text{Li-O})_{\text{ref,Fluo}} = 212$ pm)¹⁷ or the mixed solvent-separated/solvent-shared dianion of 9,10-diphenyl-tetrabenzobenzene (L_{DPTA}) $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+(\eta^6\text{-L}_{\text{DPTA}}^{2-})\text{Li}^+(\text{DME-}\kappa^2\text{O})]\}$ ($\kappa^6\text{O}$: $\bar{d}(\text{Li-O})_{\text{ref,DPTA}} = 202$ pm, $\kappa^2\text{O}$: $\bar{d}(\text{Li-O})_{\text{ref,DPTA}} = 216$ pm).³⁷ A solvent shell envelope with a $\bar{d}(\kappa^2\text{O-Li})$ distance of about 550 pm can be estimated and stabilizes the observed $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]\}$ units of **1**. The distances $d(\text{Li}\cdots\text{C}_\pi)$ are in the range between 535–577 pm for $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]_A$ and $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]_B$ and are indicative of no bonding interaction of the lithium cations with the π -perimeter, ruling out a direct impact of Li^+ coordination towards the structural distortion of the PAH framework of dianionic DOPT. In contrast, the influence of an electrostatic interaction between the encapsulated cationic part $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]\}$ and the $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ perimeter manifests itself in a deformation of the polyarene framework. The tetracenic core however is bent only slightly by $8.5(10)^\circ$ (Fig. 2a) compared to neutral DOPT.¹⁵ Notably, the observed strong deformation in its dianionic state compared to the full-planar neutral molecule is without precedence in the current literature. In fact, it contrasts the earlier findings for *e.g.*, the perylene mono radical anion salt $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+(\text{L}_{\text{Pery}}^{\cdot-})]\}$ ⁹ where planarity is mostly retained in the reduced state.

Synthesis and molecular structure of the sodium compounds $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **2 and $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_{0.5}$ **3****

In order to study the influence of the alkali cation and its ether chelation towards deformation of the L_{DOPT} dianion we reduced it with an excess of sodium metal in DME. After crystallization at -30°C dark red rods of highly air and moisture sensitive $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **2** (Fig. 3) were obtained.

Compound **2** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ (no. 2) as solvent-separated ion pairs with the $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ ligand occurring as a *naked* anion (see ESI †). As for **1**, distances $d(\text{Na}\cdots\text{C}_x)$ in **2** are longer than 500 pm (≥ 543 pm) and are indicative of a *naked* $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ dianion. Interestingly, **2** exhibits an almost identical kind of bending along the peripheric phenylene rings (Pn_{peri}) as is found for **1** with a bowl-shaped deformation of the formerly planar L_{DOPT} ligand (Fig. 4 and Scheme 1). Two DME solvate molecules at Na3 show positional disorder. The three DME solvate molecules attached to Na4 are rotationally disordered. Compared to the more compact $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]\}$ capsule in compound **1** the possibility of dynamic isomerisation may arise from the increased coordination flexibility of the bidentate DME ligand around the expanded

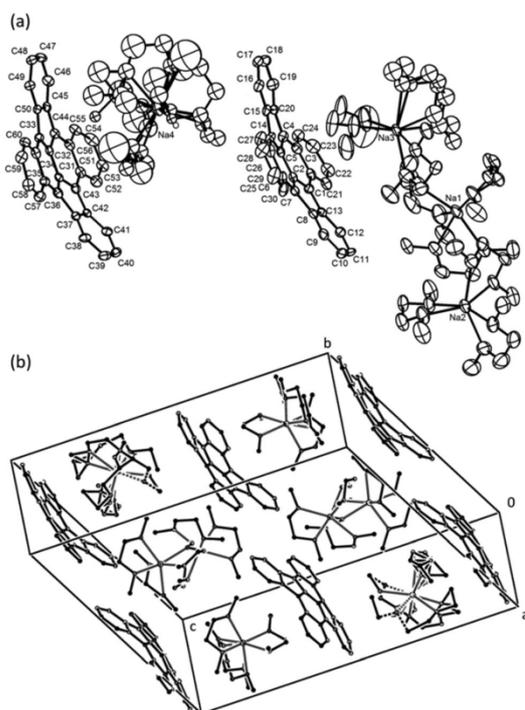


Fig. 3 (a) ORTEP plot of $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **2**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level. One of the three DME ligands of the $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]$ unit (Na4) is rotationally disordered. Two other DME ligands are positionally disordered. (b) Unit cell of **2** resembling that of **1** closely (see Fig. 1b).

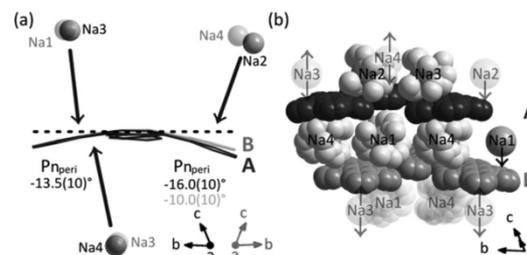


Fig. 4 Detailed schematic representation of the structural motifs found in $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **2**. (a) $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ units in **2A** and **2B** exhibit a less pronounced curvature of the peripheric phenylenes (Pn_{peri}) of $16.0(10)^\circ/10.0(10)^\circ$ with respect to the tetracenic core and compared to **1** $21.0(10)^\circ/16.5(10)^\circ$. (b) Illustration of the (ABAB) packing motif for **2**. Na^+ is either located in-between the A- resp. B-sheets (Na4, $d(\text{Na4}\cdots\text{C}_{x,A}) = 579$ (C44)–586 (C32) pm/ $d(\text{Na4}\cdots\text{C}_{x,B}) = 573$ (C19)–582 (C18) pm; Na3, $d(\text{Na3}\cdots\text{C}_{x,A}) = 543$ (C50)–556 (C33) pm/ $d(\text{Na3}\cdots\text{C}_{x,B}) = 578$ (C7)–580 (C6) pm) or occupies terminal positions to only one set A (Na2, $d(\text{Na2}\cdots\text{C}_{x,A}) = 565$ (C38)–584 (C37) pm) or B (Na1, $d(\text{Na1}\cdots\text{C}_{x,B}) = 559$ (C13)–581 (C8) pm).

sodium cation and could not be diminished completely under the experimental conditions.¹³ In order to study the influence of the size of the chelating ether ligand towards the coordination of the alkali metal and the interaction of the metal cation cage towards the structural deformation of the $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ dianion we have studied its reaction with an excess of sodium metal in the triether diglyme at 0°C .

After filtration and crystallization of the initial reaction solution at -30°C for several days, highly air and moisture sensitive dark-red rhombic crystals of $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_{0.5}$ **3** suitable for a single crystal structure analysis were obtained (Fig. 5).

The solvent-separated ion salt **3** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ (no. 14) (see ESI †) with two formula units in the cell (Fig. 5b). In contrast to the DME/sodium compound **2** there is only slight structural disorder in the etheral metal-cation cage of diglyme/sodium salt. The average sodium to oxygen distances $\bar{d}(\text{Na-O})_{3;\text{diglyme}} = 239$ pm in the $\kappa^6\text{O}$ -coordinated diglyme shell enclosing the Na cation **3** are elongated by about +5 pm when compared to the corresponding DME shell in **2** ($\bar{d}(\text{Na-O})_{2;\text{DME}} = 234$ pm). Both values nicely match the observed distances in the solvent-separated ion pairs of e.g., 9,10-bis(trimethylsilyl)anthracene (L_{TMSA}) in $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+(\text{L}_{\text{TMSA}}^{2-})]\}$ ($\bar{d}(\text{Na-O})_{\text{TMSA};\text{DME}} = 236$ pm),⁴ decacyclene (L_{Dec}) in $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+(\text{L}_{\text{Dec}}^{3-})]\}$ ($\bar{d}(\text{Na-O})_{\text{Dec};\text{DME}} = 237$ pm),¹³ perylene (L_{Pery}) in $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+(\text{L}_{\text{Pery}}^{2-})]\}$ ($\bar{d}(\text{Na-O})_{\text{Pery};\text{DME}} = 238$ pm)⁷ or tetracene (L_{Tet}) in $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+(\text{L}_{\text{Tet}}^{2-})]\}$ ($\bar{d}(\text{Na-O})_{\text{Tet};\text{diglyme}} = 247$ pm).¹³ Consequently, the less intimate coordination of the $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ ligands leads to an overall expanded solvent shell around the coordinated metal cation. Accordingly, the average solvent shell envelope with distance $\bar{d}(\kappa^6\text{O-Na})$ increases from about 580 pm in **2** to 625 pm in **3** as do the respective sodium-oxygen angles ($\angle(\text{O-Na-O})_{2;\text{DME}} = 69\text{--}104^\circ$, vs. $\angle(\text{O-Na-O})_{3;\text{diglyme}} =$

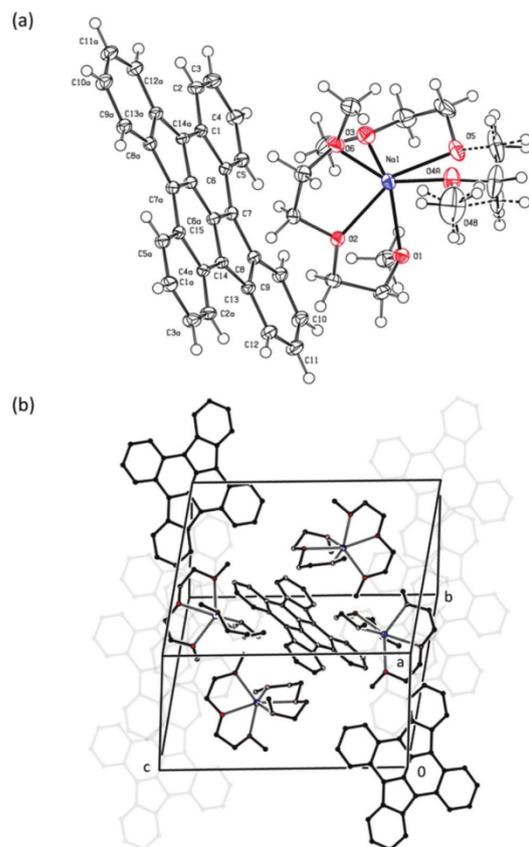


Fig. 5 (a) ORTEP plot of $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+](\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_{0.5}$ **3** ellipsoids are drawn at the 50% probability level. (b) Unit cell viewed along the $(a-b)$ -axis. Half of the $\kappa^3\text{O}$ -coordinating diglyme ligands exhibit a slight disorder (see ESI†) highlighted with dashed bonds. Only two $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ entities are shown in full, the rest is indicated in a lightened representation.

80–138°). The observed $\bar{d}(\text{Na-O})$ -elongation when going from the mono- to the diglyme solvent shell may be attributed to repulsive effects between the aliphatic backbones of the diglyme molecules in their resultant distorted octahedral coordination around the Na cation. From a thermodynamic point of view nonetheless, both ligand spheres around Na^+ contribute to a comparable stability of the complexed cation $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+] = -671 \approx [(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+] = -677 \text{ kJ mol}^{-1}$; based on formation enthalpies $\Delta\Delta H_f$ calculated on MNDO level²⁵).

The most striking structural difference of **1**, **2** and **3** is the much lesser distorted geometry of the $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ entity in **3** compared to **1** and **2** (Fig. 6a and c). The extended π -anionic $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ ligand in **3** shows only a slight deformation of its carbon framework from planarity. The same situation is found for the smaller and full planar polyarene ligands naphthalene

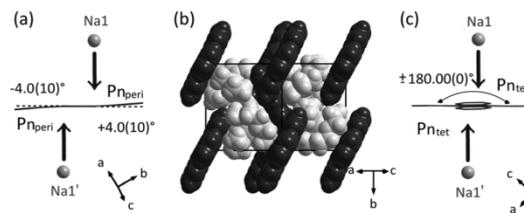


Fig. 6 Detailed schematic representation of the packing motifs found in compound **3**. (a + c) A slight deviation from planarity is observed for both peripheral phenylene rings (Pn_{peri}) resulting in a small tilt of $\pm 4.0(10)^\circ$ with respect to the full-planar tetracenic core (Pn_{tet}). (b) Isolated units of $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ are arranged in a herringbone type motif with an inclination angle of $\angle 56^\circ$. Sodium cations show distances $d(\text{Na}1 \cdots \text{C}_n) = 547 (\text{C}14) - 570 (\text{C}8) \text{ pm}$.

(L_{Naph}) and anthracene (L_{Anth}) in their respective radical anion salts $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+(\text{L}_{\text{Naph}}^{\cdot-})]\}^5$ and $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+(\text{L}_{\text{Anth}}^{\cdot-})]\}^5$ where planarity of the parent neutral state is mostly maintained, but accompanied by significant structural changes in Δd_{CC} and $\angle(\text{C-C-C})$. Unfortunately, no synthetic attempts towards their analogous $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]$ or $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]$ compounds are reported to date. The herein observed strong effect of the diglyme ligand which allows a fine-tuning of the cation/solvent interaction was demonstrated for the first time for the perylene (L_{Pery}) dianion $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{Pery}}^{2-})\}$.⁷ Therein, the thermodynamically favorable chelate ether diglyme offers a perfect stabilization of the positive charge of Na^+ yielding entirely solvent-separated *naked* ion-pairs whereas monoglyme and tetraglyme lead to subtle differences in the cation solvent complexation with the perylene dianion.²⁵ In **3**, dianionic L_{DOPT} entities arrange in a typical herringbone pattern with an inclination angle of 56° (Fig. 6b).

This is significantly less than for neutral L_{DOPT} itself in which inclination angles of 84° and 64° for the two polymorphs are observed.⁵² The $\{[(\text{diglyme-}\kappa^2\text{O})_2\text{Na}^+]$ units in **3** are symmetrically oriented above and below the five-membered rings of **3** with $d(\text{Na}1 \cdots \text{C}_n)$ in the range between 547 pm to 570 pm towards, respectively, C14 and C8. The orientation of both encapsulated counteranions orthogonal to the tetracenic core (Pn_{tet}) of $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ causes a deformation of the π -system along the peripheral phenylene groups (Pn_{peri}). With respect to the all-planar tetracene moiety both outer phenylene rings are bent up and downwards towards the Na^+ centers by $\pm 4.0(10)^\circ$ (Fig. 6a and c). This deformation may be indicative of an electronically induced perturbation of the π -system *via* long-range interactions between separate Na^+ cations and negatively charged $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ moieties or simply the result of crystal packing. Nonetheless, a slight deformation of the $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ part is observed towards the $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]$ solvate in **3** but to a much lesser amount than for the $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]$ of **1**. Therefore, the enhanced shielding effect of $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]$ in **3** appears to impart a weaker effect on the geometry of the $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ dianion than observed for the cation-

ionic DME encapsulated $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]$ and $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]$ cations of **1** and **2**. Nevertheless, all three compounds represent solvent-separated *naked* ion-pairs without any π -hydrocarbon coordination towards the metal cations.

Experimental details

Syntheses were carried out in Schlenk techniques using high-purity argon (4.8, 99.998%) further purified by passing it through a 4-column stream system filled with (a) activated carbon, (b) BTS-copper catalyst (Sigma-Aldrich), (c) predried molecular sieve (3 Å) and (d) Sicapent® with indicator (Merck Millipore). THF was dried with Na/benzophenone and stored over activated molecular sieve (4 Å). 1,2-Dimethoxyethane (DME = monoglyme) and bis(2-methoxyethyl)ether (diglyme) were dried over activated molecular sieve and degassed prior to use. THF (technical grade), DME (99.5%) and diglyme (99.5%) were received from Sigma-Aldrich. Lithium metal as plate (99.9%) was purchased from Alfa Aesar. Sodium (rods in paraffin oil, $\geq 99\%$) was purchased from Merck and carefully washed with degassed *n*-hexane (technical grade) prior to use. 5,6:11,12-Di-*o*-phenylenetetracene (L_{DOPT}) was synthesized according to our earlier published reaction procedure and sublimed at 350 °C at 10^{-2} torr prior to use.¹⁴ Suitable crystals for structural analysis were obtained upon cooling saturated reactions after filtration to -30 °C (**1** + **2**: DME; **3**: diglyme). The X-ray diffraction data were collected on a Bruker AXS Mach3 Apex II diffractometer at 100 K in perfluorinated polyether. Structures were solved by direct methods (SHELXT) and refined by full-matrix least-squares (SHELXL).⁵² Graphics of the molecules and unit cells were generated with the latest version of software PLATON⁵³ and Diamond⁵⁴ directly from the refined X-ray data.

Due to the proven potent carcinogenic activity of some polyarenes an uncontrolled release of PAHs contributes to a serious environmental contamination which is potentially hazardous for health.⁵⁵ Thus handling and synthesis of PAHs has to be taken with great care and any exposure should be precluded. In general, the use of any silicon based grease should be avoided due to the known chance of irreversible incorporation of $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}$ -groups into the π -perimeter *via* reductive reaction with alkaline metal.²³ Nonetheless, we never observed for $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ any competing reaction during synthesis or significant disturbance of the reaction solution impeding crystal growth. Furthermore, with increasing chain length of the linear (poly-*O*-)ethers employed (DE < THF < mono- < di- < tri- < tetraglyme *etc.*) lowering of the applied synthesis temperatures is required for successful PAH reduction with alkaline metals so as to kinetically inhibit the competing reductive polymerization of the ethereal solvent *via* fast ether cleavage.

Synthesis of DOPT dilithium hexakis(monoglyme), $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **1**

Elemental lithium (100 mg, excess) was placed in a Schlenk tube together with dry DME (2 mL) and powdered DOPT

(10 mg). The reduction sequence was initiated *via* activation of the metal by additional ultrasonication at 0 °C in an ice bath for 3 h to prevent uncontrolled heating of the reaction mixture. The dark-red solution was filtered with a reversible frit (medium/coarse sized; P3(P40), 16–40 μm) at ambient temperature and stored at -30 °. After 7 d deep red rhomboids of $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **1** suitable for X-ray analysis were obtained from the mother liquor which was significantly decolorized after that time span.

Synthesis of DOPT disodium hexakis(monoglyme), $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **2**

A reactive metal mirror was generated by distillation in a Schlenk tube from freshly cut elemental sodium (100 mg, excess) in high vacuum (10^{-4} mbar). Addition of dry DME (2 mL) and powdered DOPT (10 mg) afforded the quick conversion to the corresponding dianionic compound $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **2** upon gentle shaking of the suspension for 30 min at ambient temperature. The reaction mixture was filtered and the obtained clear and saturated solution was stored at -30 °C. After 7 d suitable crystals for X-ray analysis were isolated as dark-red rods from the mother liquor which was significantly decolorized after that time span.

Preparation of DOPT disodium tetrakis(diglyme), $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_{0.5}$ **3**

DOPT (10 mg) was converted with freshly cut elemental sodium (100 mg, excess) in dry diglyme (3 mL). The reaction compounds were placed in one side of an H-shaped flask equipped with an embedded fritted glass (medium sized, P4 (P16); 10–16 μm) between the connection of both legs. Sonication at 0 °C for 1 h converted the suspension to a dark-red solution preventing polymerization of the solvent. The reaction mixture was filtered into the empty leg of the H-shaped flask and stored at -30 °C for 7 d. Red rhombic crystals of suitable quality were obtained directly from the mother liquor which was significantly decolorized after that time span.

Conclusions

Reduction of the neutral PAH L_{DOPT} with excessive elemental lithium in DME (monoglyme) results in a massive deformation of the resulting dianionic π -perimeter in the crystal of the solvent-separated complex $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **1**. With the electronically softer metal sodium metal and the same DME environment a less pronounced deformation of the parent L_{DOPT} is observed in its $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ anionic state of $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_2$ **2**. Only a slight perturbation of the dianion is observed upon increasing the size of the cationic species by introducing a ligand shell using the even larger polyether diglyme as in $\{[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}_{0.5}$ **3**.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

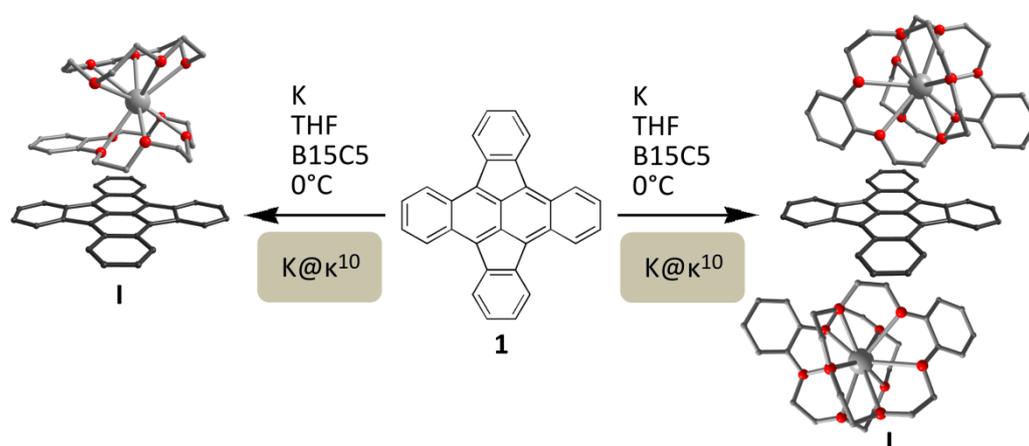
- 1 A. V. Zabula, N. J. Sumner, A. S. Filatov, S. N. Spisak, V. M. Grigoryants and M. A. Petrukhina, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2012**, 4675.
- 2 D. Eisenberg and R. Shenhar, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 525.
- 3 A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, V. M. Grigoryants and M. A. Petrukhina, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 6476.
- 4 H. Bock, M. Ansari, N. Nagel and R. F. C. Claridge, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **501**, 53.
- 5 H. Bock, C. Arad, C. Näther and Z. Havlas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2393.
- 6 H. Bock, M. Ansari, N. Nagel and R. F. C. Claridge, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **521**, 51.
- 7 H. Bock, C. Näther and Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3869.
- 8 H. Bock, M. Ansari, N. Nagel and Z. Havlas, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **499**, 63.
- 9 C. Näther, H. Bock, Z. Havlas and T. Hauck, *Organometallics*, 1998, **17**, 4707.
- 10 I. Aprahamian, G. J. Bodwell, J. J. Fleming, G. P. Manning, M. R. Mannion, B. L. Merner, T. Sheradsky, R. J. Vermeij and M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 6765.
- 11 H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas and E. Mihokova, *Helv. Chim. Acta*, 1994, **77**, 41.
- 12 A. S. Filatov, N. J. Sumner, S. N. Spisak, A. V. Zabula, A. Y. Rogachev and M. A. Petrukhina, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 15753.
- 13 H. Bock, S. Holl and M. Sievert, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 2000, **55**, 1163.
- 14 T. Wombacher, S. Foro and J. J. Schneider, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 569.
- 15 T. Wombacher, A. Gassmann, S. Foro, H. von Seggern and J. J. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**(120), 6041; *Angew. Chem.*, 2016, **128**(20), 6145.
- 16 T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann and J. J. Schneider, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 7030.
- 17 H. Bock and C. Arad, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **520**, 1.
- 18 M. Sievert, V. Krenzel and H. Bock, *Z. Kristallogr.*, 1996, **211**, 794.
- 19 H. Bock, T. Hauck, C. Näther and Z. Havlas, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 638.
- 20 H. Bock, T. Hauck, C. Näther and Z. Havlas, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1994, 1012.
- 21 S. N. Spisak, A. V. Zabula, A. S. Filatov and M. A. Petrukhina, *J. Organomet. Chem.*, 2015, **784**, 69.
- 22 H. Bock, C. Näther, Z. Havlas and A. John, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **106**, 931.
- 23 H. Bock, M. Sievert, C. L. Bogdan and B. O. Kolbesen, *Organometallics*, 1999, **18**, 2387.
- 24 H. Bock, R. F. C. Claridge, C. Bogdan, M. Sievert and V. Krenzel, *Helv. Chim. Acta*, 2001, **84**, 1227.
- 25 H. Bock, *Nachr. Chem.*, 2001, **49**, 18.
- 26 H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret and S. Nick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1992, **104**, 564.
- 27 W. Jost, M. Adam, V. Enkelmann and K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1992, **104**, 883.
- 28 H. Bock, K. Ruppert, E. Herdtweck and W. A. Herrmann, *Helv. Chim. Acta*, 1992, **75**, 1816.
- 29 H. Bock, K. Ruppert and D. Fenske, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, **101**, 1717.
- 30 H. Bock, C. Näther and K. Ruppert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, **10**, 765.
- 31 H. Bock, Z. Havlas, K. Gharagozloo-Hubmann, S. Holl and M. Sievert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 4385.
- 32 H. Schumann, W. Genthe and E. Hahn, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **299**, 67.
- 33 I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, S. Dechert and H. Schumann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 2421.
- 34 T. Scott, B. Ooro, D. J. Collins, M. Shatruck, A. Yakovenko, K. R. Dunbar and H.-C. Zhou, *Chem. Commun.*, 2009, 65.
- 35 H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann and M. Sievert, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 2000, **55**, 1103.
- 36 A. V. Zabula, A. S. Filatov, S. N. Spisak, A. Y. Rogachev and M. A. Petrukhina, *Science*, 2011, **333**, 1008.
- 37 H. Bock, Z. Havlas, K. Gharagozloo-Hubmann and M. Sievert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **111**, 2379.
- 38 H. Bock, J.-M. Lehn, J. Pauls, S. Holl and V. Krenzel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 952.
- 39 H. Bock, C. Näther, K. Rupper and Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6907.
- 40 H. Bock, T. Hauck and C. Näther, *Organometallics*, 1996, **15**, 1527.
- 41 A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, R. Clérac and M. A. Petrukhina, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 1954.
- 42 S. Tobita, M. Meinke, E. Illenberger, L. G. Christophorou, H. Baumgärtel and S. Leach, *Chem. Phys.*, 1992, **161**, 501.
- 43 G. Chen, R. G. Cooks, E. Corpuz and L. T. Scott, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1996, **7**, 619.
- 44 L. Crocker, T. Wang and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 7818.
- 45 J. C. Rienstra-Kiracofe, C. J. Barden, S. T. Brown and H. F. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 524.
- 46 J. M. Gonzales, C. J. Barden, S. T. Brown, P. v. R. Schleyer, H. F. Schäfer and Q.-S. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1064.
- 47 L. D. Betowski, M. Enlow, L. Riddick and D. H. Aue, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 12927.
- 48 H. Bock, Z. Havlas, D. Hess and C. Näther, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 502.
- 49 H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel and Z. Havlas, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 631.
- 50 U. Olsher, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **91**, 137.
- 51 S. N. Spisak, A. V. Zabula, M. V. Ferguson, A. S. Filatov and M. A. Petrukhina, *Organometallics*, 2013, **32**, 538.

- 52 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 2008, **112**.
- 53 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148.
- 54 W. T. Pennington, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 1028.
- 55 C. A. Menzie, B. B. Potocki and J. Santodonato, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 1278.

5.2 'Nackte' Radikal-Mono- und Dianionen von DOPT mit maskiertem Kalium in B15C5-Hülle

Tobias Wombacher, Richard Goddard, Christian W. Lehmann und Jörg J. Schneider, *Complete Charge Separation Employing Full Cation Encapsulation in the Polycondensed Aromatic Hydrocarbon Radical Monoanion and Dianion of 5,6:11,12-di-o-phenylenetetracene*, *Dalton Trans.* **2018**, in Begutachtung.

Im Kapitel 5.1 zeigte sich der deutliche Einfluss der weiterhin starken attraktiven Wechselwirkung benachbarter kleiner Gegenionen, anhand signifikanter Unterschiede in der ausgewiesenen Deformation der 'nackten' DOPT-Anionen der Verbindungen **F** - **H**. Sowohl die elektronische Härte der kationischen Ladung als auch die Art des Kation-umhüllenden Polyethers regulierten die elektronische Interaktion zwischen Kation und L_{DOPT}^{2-} . Somit konnte durch Verwendung des elektronisch weicheren Alkalimetalls Kalium sowie einer davon begleiteten Expansion der einhüllenden Ligandensphäre ($\text{Li}@K^6/\text{Na}@K^6$: zwei Moleküle Diglyme/drei Moleküle DME \rightarrow $\text{K}@K^{10}$: zwei Moleküle B15C5) erstmals eine vollständige elektronische Maskierung der kationischen Ladungen innerhalb der separierten Ionenverbindungen $\{[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+](L_{\text{DOPT}}^{\bullet})\}$ **I** und $\{[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]_2(L_{\text{DOPT}}^{2-})\}$ THF_{solv} **J** realisiert werden (Schema 7).



Schema 7: Darstellung der beiden vollständig 'nackten' Anionen von DOPT **1** unter Verwendung von Kalium mit Benzo-15-Krone-5-ether (B15C5) in THF. (links) 'nacktes' Radikal-Monoanion [$L_{\text{DOPT}}^{\bullet}$] in **I**, (rechts) 'nacktes' Dianion [L_{DOPT}^{2-}] in **J**. Es kommt zur Bildung starker $[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]$ -Chelat-Einheiten und zur vollständigen elektrostatischen Maskierung der Kalium-Ionen in umhüllender κ^{10} -Sandwich-Geometrie ($\text{K}@K^{10}$). Im Gegensatz zu den 'nackten' Anionen-Verbindungen **F** – **H** (Kapitel 5.1) ist keine signifikante Deformation des π -Perimeters zu beobachten. Theoretische Berechnungen auf Grundlage von dichtefunktionaltheoretischen Experimenten (DFT) im Vakuum stimmen mit den erhaltenen Strukturinformationen der Einkristallbestimmungen von **I** und **J** überein.

Im Gegensatz zu den größeren Alkalimetallkationen Rb^+ und Cs^+ kann analoge Koordination der elektronisch weichen Kalium-Ionen an den anionischen π -Perimeter durch Ausbildung diskreter $[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]$ -Käfige unterbunden werden. Es konnte ferner gezeigt werden, dass die Planarität und die Symmetrie des Neutralzustands sowohl im Dianion (L_{DOPT}^{2-}) als auch im Radikal-Monoanion von DOPT ($L_{\text{DOPT}}^{\bullet}$) vollständig konserviert werden konnte. Zudem wurde eine homogene Strukturänderung bei schrittweiser Elektronenbeladung beobachtet, welche erstmals Einblick in die elektrostatisch unbeeinflusste Verteilung von Elektronen in ausgedehnten π -Systemen bietet. Diese verläuft für DOPT in einem linearen zweistufigen Prozess vom Neutralzustand über das Radikal-Monoanion **I**, hin zum Dianion **J** und bestätigt gleichzeitig vorangehende DFT-Kalkulationen.^[30] Dieses Verhalten ist in Verbindung mit den Ergebnissen der Verbindungen **F** – **H** aus Kapitel 5.1 zudem indikativ für das Vorliegen der vollständig 'nackten' Anionen von DOPT. Zusätzlich angeführte Vergleiche der unterschiedlichen kalkulierten Potentialoberflächen der Kationen-Solvate $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]$, $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]$, $[(\text{Diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]$ und $[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]$ bestätigten für Kalium-Ionen in $[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]$ das niedrigste elektrostatische Potential der gesamten betrachteten Serie (**F** – **J**).

Zusammenfassend erlaubt die realisierte Darstellung der vollständig 'nackten' Aromaten-Anionen von DOPT **1** eine Ableitung des zu erwartenden Reaktionsverhaltens der anionischen PAH-Spezies unter vergleichbaren reduktiven Bedingungen. Überdies scheint eine Übertragung der Methode auf vergleichbare PAH-Systeme im Rahmen zukünftiger Untersuchungen möglich.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-1820791 (**I**) und CCDC-1820792 (**J**) angefordert werden (Tabelle 8). Nachstehend gezeigtes Manuskript befindet sich zum Zeitpunkt der Einreichung der Dissertation noch in Begutachtung bei *Dalton Transactions (Dalton Trans.)*; Abweichungen des nachstehenden Manuskripts zu einer später veröffentlichten Version sind möglich. Als Autor bedarf es keiner gesonderten Erlaubnis zur Reproduktion des Artikels im Rahmen der vorliegenden Dissertation.

Complete charge separation employing full cation encapsulation in the polycondensed aromatic hydrocarbon radical monoanion and dianion of 5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene

Tobias Wombacher^a, Richard Goddard^b, Christian W. Lehmann^b and Jörg J. Schneider^{*a}

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x
www.rsc.org/

Herein we report the synthesis and molecular structure of the mono- and dianionic aromatic molecules $[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+](\text{L}_{\text{DOPT}}^{\cdot-})$ **1** and $[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\text{THF}_{\text{solv}}$ **2** derived from the parent aromatic polyhydrocarbon 5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (DOPT, L_{DOPT}) by controlled one and two electron chemical reduction. For the first time, the effect of single and double electron charge transfer to a polycondensed aromatic hydrocarbon (PAH) without the disturbing influence of an associated metal cation has been demonstrated. This was achieved by sandwiching the cationic K^+ counterions between two benzo-15-crown-5-ether (B15C5) ligands in a fully encapsulated ($\kappa^{10}\text{O}$)-geometry, ensuring a complete separation of the K^+ ions and the bare anionic PAH species. The structural changes accompanied by the stepwise reduction from L_{DOPT} to $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{\cdot-}]$ to $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ are discussed and compared to earlier predictions based on density functional theory (DFT) experiments as well as results of previous studies of alkaline metal cationic PAH anion interactions of DOPT in which only a partial metal cation encapsulation has been achieved so far.

Introduction

During the last decade a variety of alternant polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) species and derivatives thereof have been synthesized and studied in devices such as biosensors^{1,2} or transistors²⁻⁴. Their remarkable capability of coordinating transition metals onto the π -perimeter framework make them interesting molecules for deployment in the field of catalysis or as building blocks in synthetic chemistry. Electronic processes play an important role in both functional processes incorporating these in electronic devices⁴⁻⁶ and chemical process⁷, whereby the electron redistribution and the reactivity of the compounds are strongly influenced by the changing electron density distribution along the π -perimeter. Comparison of structural data of various PAH systems in the solid state with experimental results obtained from NMR, ESR or UV-vis measurements have revealed that in many cases the single crystal structures of the charged and neutral compounds represent the species detectable in solution.⁸ Recently our group has been interested in the isolation of crystalline PAHs anions of the newly accessible compound 5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetracene (DOPT, L_{DOPT}) for which we have derived a scaled up multigram method for its synthesis⁹. This synthetic approach has allowed us to further unravel its so far unknown material properties⁴ and reaction behavior^{10,11}. In highly conjugated π -systems, any modification of

the charge density (e.g. coordination, oxidation or reduction) generally influences the bonding situation and consequently affects the structural shape of the resulting molecule compared to its parent neutral state.¹² The degree of perturbation essentially depends on the type of PAH and is most distinctive for (i) structurally flexible π -compounds exhibiting adjacent alkyl or phenyl groups, such as 1,2-diphenylbenzene¹³ or rubrene¹⁴, and/or (ii) when an intrinsic contortion of the aromatic framework occurs, as in the case of half bowl-shaped corannulene¹⁵ or nanobelts¹⁶.

Since these factors represent feasible changes in shape, they strongly contribute to the observed structural deformation upon reduction.^{12,17} Despite the importance of redox changes on the overall structure of charged PAHs such distortions are often solely discussed in terms of ion-pairs showing a strong (iii) electrostatic interaction¹⁸. In order to distinguish these effects, the groups of Bock et al.¹⁹⁻²¹ and Petrukhina et. al.^{15,22-24} described solvent-separated PAH anions by masking the counter-ion partly with suitable open-chain poly-ethers or encapsulating crown-ethers. Examples of structural changes of the mono and dianions of the PAHs decacyclene (L_{Dec}), pentacene (L_{Pent}) and perylene (L_{Pery}) are revealed in the molecular structures $[(\text{triglyme-}\kappa^4\text{O})_3\text{Cs}^+](\text{L}_{\text{Dec}}^{\cdot-})$ ²⁵, $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{Pent}}^{2-})$ ²⁵ and $[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{Pery}}^{2-})$ ²⁶. Remarkably and to the best of our knowledge, no systematic studies on the influence of electrostatic interactions in a family of PAH anions in solvent-separated ion-pairs were undertaken until our recent report¹¹ in which we presented dianionic structures featuring the DOPT dianion framework. In this investigation, the significant and sole influence of the counter cationic charge on the shape of the charged PAH was exemplified for the first time in the solvent-separated *naked* ion pairs $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+](\text{L}_{\text{DOPT}}^{\cdot-})$ **3**, $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})$ **4** and $[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})$ **5**.

^a Fachbereich Chemie, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Alarich-Weiss Str. 12, 64287 Darmstadt, Germany. E-mail: joerg.schneider@ac.chemie.tu-darmstadt.de

^b Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany.

[†] Electronic supplementary information (ESI) available; CCDC 1820791 (1) 1820792 (2) For ESI and crystallographic data in CIF see DOI: 10.1XXXXX/XXXXX

In completion of this work, we now present our investigations into the first *fully naked* PAH anions obtained by complete encapsulation and thus shielding of the respective metal cation whereby a complete suppression of anion/cation electrostatic interaction has been brought about by strict separation of the individual counter charges.

Results and discussion

The prototype of a *naked* anionic aromatic ligand is the free cyclopentadienide (L_{CP}) anion, which has been crystallized as its tetraethylammonium, methyltriphenylphosphonium, dimethyldiphenylphosphonium and tetraethylphosphonium salts²⁷, tetra-n-butylammonium salt²⁸, its tetraphenylphosphonium salt²⁹ and its potassium salt $[(15C5-K^5O)_2K^+](L_{CP}^-)$ by utilizing the oxygen macrocycle 15-crown-5-ether (15C5) to encapsulate and isolate the potassium cation.³⁰ In this work we have systematically decreased the electrostatic interaction between the anion and cation ($[(L_{DOPT}^{n-x})][xK^+]$; $n = 0, 1, 2$) by coordinating the alkali metal to the benzo-oxygen 15-crown-5-ether oxygen macrocycle. We found that as a result of the large distance between the anion and the cation the electrostatic interaction between the cationic counter charges is almost completely suppressed, thus allowing the *full naked* $[L_{DOPT}^{n-x}]$ molecule to be isolated. Correlation of the crystallographic data of neutral and anionic DOPT with DFT calculations of their frontier orbitals provides insight into the concept of complete charge separation within such ion couples.³¹ Due to the strong affinity of the poly-O-macrocycle benzo-15-crown-5-ether (B15C5) for K^+ as shown for the crystalline ion pair $\{[(B15C5-K^5O)_2K^+](I^-)\}$ ³² we chose this crown-ether to fully complex the metal.

Synthesis and molecular structure of the potassium compound $[(B15C5-K^5O)_2K^+](L_{DOPT}^-)$ **1**

$[(B15C5-K^5O)_2K^+](L_{DOPT}^-)$ **1** was obtained by reaction of L_{DOPT} with one equivalent of potassium metal in dry THF at ambient temperature. Addition of two equivalents of dried B15C5 yielded exclusively **1** as dark-green rhomboids in high yield, suitable for X-ray analysis. The solvent-separated ion-pair crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ ($N\# 2$) with two formula units in the cell (Fig. 2 and Table 1). Notably, **1** is one of the rare cases of a structurally characterized PAH monoanion. PAH monoanions mainly occur as half-solvated contact-ion-pairs. Among those are, for example, the radical mono-anions of 1,3,5-triphenylbenzene³³, naphthalene^{34,35} and (9,10-diphenyl-)anthracene^{34,36,37}, dibenzo-[a,e]pentylene³⁸, biphenylene³⁹, fluoranthene⁴⁰, perylene⁸, pyrene⁴¹ and rubrene¹², originating from the research groups of Bock^{8,17,34,36,37,39,42-44} and Petrukhina^{12,15,45}. Recently, Petrukhina et al. obtained the first solvent-separated radical monoanions of bowl-shaped corannulene (L_{Cora}) in the form of $\{[(18C6-K^6O)Na^+](L_{Cora}^-)\}$ ¹⁵, $\{[(18C6-K^6O)(THF-K^1O)_2Na^+](L_{Cora}^-)\}$ ¹⁵ and $\{[(DME-K^2O)_3Na^+](L_{Cora}^-)\}$ ⁴⁵ and coronene (L_{Coro}) in $\{[(DME-K^2O)_3Na^+](L_{Coro}^-)\}$ ⁴⁵.

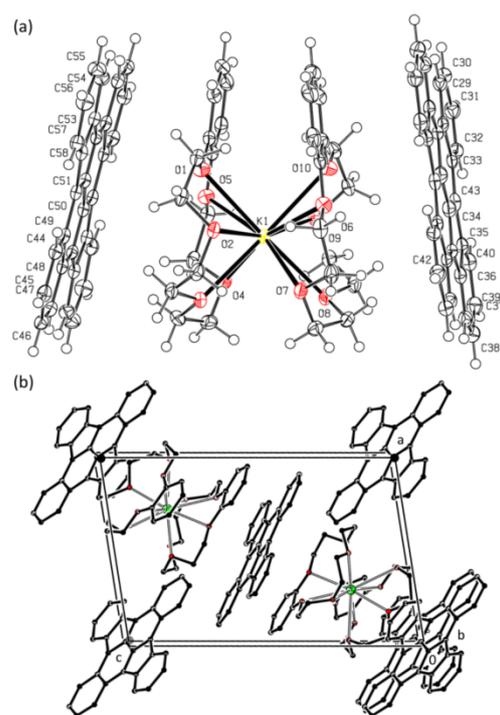


Figure 1. (a) ORTEP⁴⁶ plot of the molecular structure of $[(B15C5-K^5O)_2K^+](L_{DOPT}^-)$ **1** drawn at the 50% probability level. (b) View on the unit cell of **1**. Each unit cell contains two molecules of $[L_{DOPT}^-]$ (one complete molecule in the center and four-fragments on the edges of the cell) and two $[(B15C5-K^5O)_2K^+]$ molecules. Within the $[(B15C5-K^5O)_2K^+]$ molecule the 1,2-phenylene-groups of each B15C5 ligand adopt a staggered arrangement around the K atom. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

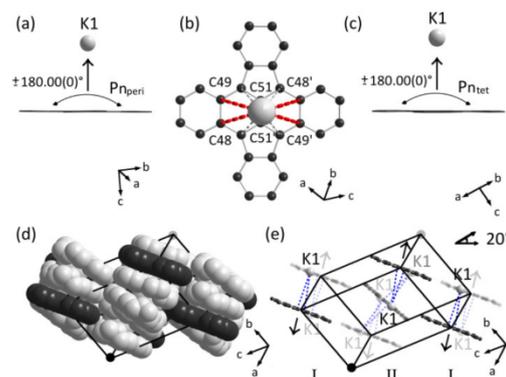


Figure 2. Illustration of the structural motifs found in compound **1**. (a-c) Full planarity is found for $[L_{DOPT}^-]$ (b) orientation of the encapsulated K^+ atop and below the central naphthalenic unit. Long-range distances $d(K^+C_n)$ (red) to the naphthalenic core are $d(K^+C_n) = 625 - 640$ pm for C48-C49/C48'-C49'). (d) Space-filling model showing the dense packing motif. The small inclination by ca. $\angle 13^\circ$ of both encapsulating B15C5 ligands within a $[(B15C5-K^5O)_2K^+]$ unit is highlighted in light grey. (e) Isolated $[L_{DOPT}^-]$ units adopt a herringbone type arrangement with an inclination angle of $\angle 20^\circ$ between I and II. Closest distances of the charged π -perimeter to nearby counterions are given in blue: $d(K^+C_n) = 582/585$ pm for C51/ C51'.

The crown-ether encapsulated potassium ions of **1** are located above and below the central C_n-C_n-bond (C51-C51') of [L_{DOPT}^{•+}] with $d(M^{\ominus}C_n)_1 = 582\text{--}640\text{ pm}$ (Fig. 3b). The completely planar geometry observed in the parent neutral DOPT molecule is fully conserved in its radical monoanion (see Fig. 2a and Fig. 2c).

Within the [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺] capsules both B15C5 ligands are tilted by ca. ∠13° (Fig. 3d) with respect to the 1,2-phenylene ring planes. A metal-to-oxygen distance of $\bar{d}(M-O)_1 = 289\text{ pm}$ is observed for all oxygen atoms of the two polyether ligands indicating that they contribute equally to the overall shielding of the +1 charge. The individual anion molecules [L_{DOPT}^{•+}] are oriented in a herringbone type arrangement with an inclination angle of ∠20° between the mean planes of the radicals (Fig. 2e). This motif results in the formation of infinite stacks of the sequence [L_{DOPT}^{•+}]_I⁻[(B15C5-κ⁵O)₂K⁺]⁻[L_{DOPT}^{•+}]_{II} oriented in parallel along the diagonal of the unit cell along the [111]-direction.

Synthesis and molecular structure of the dipotassium compound [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺]₂(L_{DOPT}²⁻)THF_{solv} **2**

Employing the same procedure but using two equivalents of potassium metal followed by addition of four equivalents of B15C5 affords the almost quantitative precipitation of the solvent-separated ion-pair [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺]₂(L_{DOPT}²⁻)THF_{solv} **2**, this time as highly air sensitive deep red rhombic crystals. Notably, the pronounced color change from blue via green to deep red (L_{DOPT}^{•+} → **1** → **2**) clearly reflects the ongoing reduction reaction, which is visible to the naked eye. **2** crystallizes in triclinic space group $P\bar{1}$ (No 2) with one formula unit in the cell (Fig. 3 and Table 1).

The dianionic π-perimeter [L_{DOPT}²⁻] is as far as can be ascertained planar with a negligible twist of the peripheric phenylene rings (P_nperi) (Fig. 4a and Fig. 4c). Each [L_{DOPT}²⁻] dianion is accompanied by two [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺] capsules, one above and one below the five membered ring positions of the major component [87.7(3)%] with $d(M^{\ominus}C_n)_2 = 646\text{--}670\text{ pm}$. Presumably owing to packing effects in the crystal lattice, these distances are slightly larger than those observed for the radical monoanion **1** ($d(M^{\ominus}C_n)_1 = 582\text{--}640\text{ pm}$), whereas the average metal to oxygen distance of $\bar{d}(M-O)_2 = 289\text{ pm} = \bar{d}(M-O)_1$ remains the same. This suggests that the shielding of the potassium ion is similar in **1** and **2**. Within the [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺] molecules the centroids of the 1,2-phenylene groups make a torsion angle about the centroids of the two pairs of O atoms of 135°, resulting in an oval shape of the enclosing ligand shell for **2**, enabling a large surface area interaction between the ions. THF molecules arranged along the [010] direction fill the voids between the ion triads.

The planar geometry that is observed in the parent neutral DOPT is fully conserved in both anionic molecules [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺](L_{DOPT}^{•+}) **1** and [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺]₂(L_{DOPT}²⁻)THF_{solv} **2**. Remarkably, this is in stark contrast to the previously presented ion pairs [(DME-κ²O)₃Li⁺]₂(L_{DOPT}²⁻) **3**, [(DME-κ²O)₃Na⁺]₂(L_{DOPT}²⁻) **4** and {[(diglyme-κ³O)Na⁺]₂(L_{DOPT}²⁻)} **5**¹¹ (crystallographic data for DOPT and compounds **1** - **5**¹¹ are given in Table 1 for comparison).

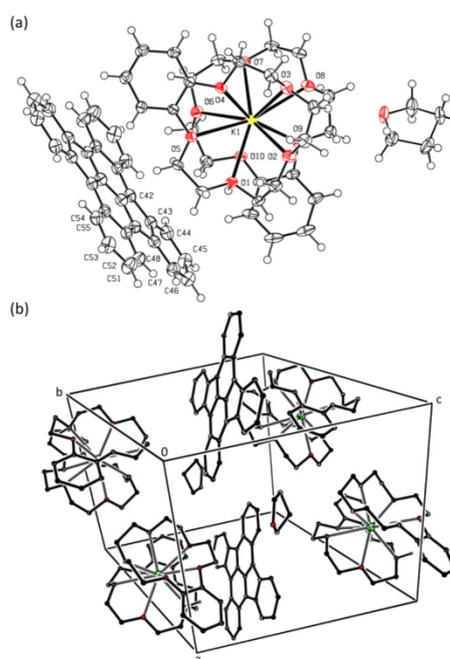


Figure 3. (a) ORTEP⁴⁶ plot of the molecular structure of [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺]₂(L_{DOPT}²⁻)THF_{solv} **2** drawn at the 50% probability level showing the major component of the slightly disordered THF molecule. (b) View of the unit cell of **2**. Each aromatic molecule of [L_{DOPT}²⁻] is positioned along the center of the (b-c) plane and sandwiched by two cationic molecules of [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺] within the (a-b) plane. THF occupies free lattice positions between the separated ion-pairs along a corridor through the center of the (a-c)-plane. The 1,2-phenylene groups of B15C5 are staggered by 140°, deviating strongly from conformation adopted by the radical monoanion **1**: 50°; Δ = 90° vs. [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺]¹²⁹: 0°; Δ = 140°. Each unit cell contains one molecule of [L_{DOPT}²⁻] (2 x 1/2 L_{DOPT}²⁻), two molecules of [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺] (4 x 1/2 [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺]) and one THF molecule (2 x 1/2 THF). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

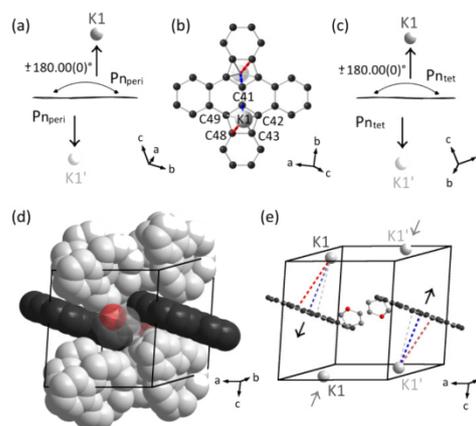


Figure 4. Detailed representation of the structural motifs found in **2**. (a+c) The plane of [L_{DOPT}²⁻] is planar with both [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺] units located above and below the centers of the five-membered rings with $d(K C_n) = 646\text{--}670\text{ pm}$ towards C41 (blue) resp. C48 (red). (d+e) The 1,2-phenylene rings of each B15C5 ligand are inclined by only ca. ∠2° within a [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺] unit. The stacking of both B15C5 ligands by 140° results in an oval shape of the [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺] units and in the formation of free cavities in the crystal lattice occupied by isolated solvent molecules of THF (red). (e) Large surface area interaction between cation and anion in **2**.

(a) M ⁺	x	shape _[L_{DOPT}^{n+x}]	d(M...C _n)	ligand	κ ^y	$\bar{d}(\text{M-O})$	$\bar{d}(\kappa^y\text{O})$
3 Li ⁺	3	○	535-577	DME	6	214	550
4 Na ⁺	4	○	543-586	DME	6	234	580
5 Na ⁺	5	○	547-570	diglyme	6	239	625
1 K ⁺	1	○	582-640	B15C5	10	289	725
2 K ⁺	2	○	646-670	B15C5	10	289	725

(b) M ⁺	x	shape _[L_{DOPT}^{n+x}]	d(M-C _n)	ligand	κ _x	$\bar{d}(\text{M-O})$	$\bar{d}(\kappa^x\text{O})$
6 Rb ⁺	6	○	302-352	18C6	6	296	-
7 Cs ⁺	7	○	322-360	tetraglyme	6	314	-

Figure 5. (a) Characteristic structural details of solvent separated molecular structures of all anionic DOPT containing [L_{DOPT}^{n+x}] molecules with n = 0, 1; x = 0, 1, 2). (†) A trend towards the planar *full-naked* DOPT anion is observed using potassium as reducing agent in combination with two encapsulating B15C5 ligands in (κ¹⁰O)-geometry. Metal to carbon distance (d(M...C_n)), median metal to oxygen distance ($\bar{d}(\text{M-O})$) and median diameter of the ligand shell ($\bar{d}(\kappa^y\text{O})$; y = 6, 10) steadily increase along the series Li⁺ < Na⁺ < K⁺ and from DME → diglyme → B15C5 resp. from κ⁶O → κ¹⁰O. (b) The corresponding Rb⁺ and Cs⁺ compounds (((18C6-κ⁶O)Rb⁺)₂-μ-(η⁶-η⁶-L_{DOPT}²))(((18C6-κ⁶O)Rb⁺)₂-μ-(η⁴-L_{DOPT}²))((THF_{sol})₂ 6¹⁰ and [μ-(η⁴-L_{DOPT}²)_{0.5}((tetraglyme-κ⁶O)(tetraglyme-κ⁶O)Cs⁺)₂-μ-(η²-η²-L_{DOPT}²)_{0.5}]n 7¹⁰ are listed for comparison. Both exhibit d(M...C_n) distances well below 360 pm and overall longer $\bar{d}(\text{M-O})$ distances. (‡) A similar deformation of the π-perimeter is observed for the Cs⁺ compound 7 as for the solvent-separated Na⁺-diglyme compound 5, but with a strongly different perturbation of the electron distribution along the π-plane (see Supplementary Section).

Structural comparison to recently synthesized compounds within the alkali metal series

A detailed summary of the extent of the π-deformation in the alkali metal salts of DOPT (Li⁺ → Cs⁺) currently known is given in Fig. 5. For completeness this also includes the recently reported heavier congeners containing Rb⁺ and Cs⁺ (((18C6-κ⁶O)Rb⁺)₂-μ-(η⁶-η⁶-L_{DOPT}²))(((18C6-κ⁶O)Rb⁺)₂-μ-(η⁴-L_{DOPT}²))((THF_{sol})₂ 6¹⁰ and [μ-(η⁴-L_{DOPT}²)_{0.5}((tetraglyme-κ⁶O)(tetraglyme-κ⁶O)Cs⁺)₂-μ-(η²-η²-L_{DOPT}²)_{0.5}]n 7¹⁰). A comparison of the structural parameters of all the so far structurally characterized solvent-separated ion-pairs of DOPT (1 - 5) reveals different trends, which substantiate the view that there is a full charge separation for 1 and 2 compared to the dianions 3 - 5 (Fig. 5a). Increasing size and electronic softness of the alkaline metal cations (Li⁺ → K⁺), the short metal to carbon distances d(M...C_n) increases steadily ranging from 535 - 577 pm for Li⁺ up to 646 - 670 pm for K⁺. This trend is also mirrored in the increasing size of the ether ligand shell $\bar{d}(\kappa^y\text{O})$ distances (550 pm for Li⁺@DME → 725 pm with K⁺@B15C5). Subsequently performed DFT calculations of the electrostatic potential surfaces of the different alkaline metal capsules confirm the results from X-ray data (Fig. 6).

The molecular surface electrostatic potentials were all calculated at the B3LYP/6-31G** level using 0.002 e-au⁻³ as contour of the electron density. Median values of the molecular surface electrostatic potentials were taken from 10 points along the periphery and then averaged to $\bar{V}_s(r)$.^{47,48} Indeed, the predicted electrostatic potential along the periphery of the alkaline metal capsules is significantly diminished in going from [(DME-κ²O)₃Li⁺] in 3 to [(B15C5-κ⁵O)₂K⁺] in 1 and 2, in accordance with the increased softness of K⁺ compared to Li⁺.

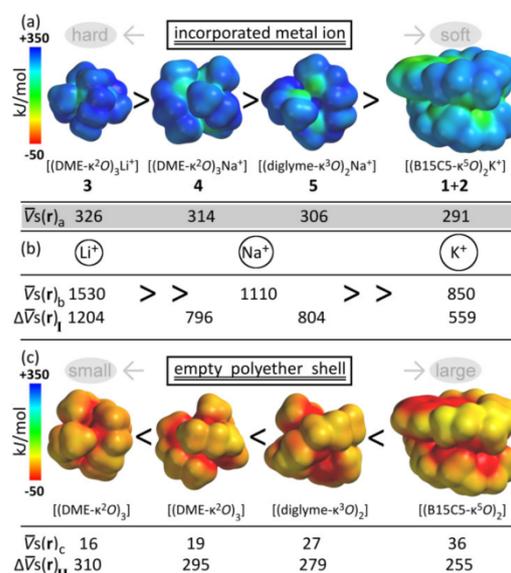


Figure 6. Electrostatic potential surfaces (kJ/mol) calculated at the B3LYP/6-31G** level of (a) the alkali metal capsules [(DME-κ²O)₃Li⁺] 3, [(DME-κ²O)₃Na⁺] 4, [(diglyme-κ³O)₂Na⁺] 5 and [(B15C5-κ²O)₂K⁺] 1 and 2, (b) the bare metal ions and (c) its hypothetical metal-free state, together with the median values of the molecular surface electrostatic potential ($\bar{V}_s(r)$) (red = low/negative potential, blue = high/positive potential according to Feldmann⁴⁹). The differences in electrostatic potential to the corresponding ligand-capsules ($\bar{V}_s(r)_a$) are given for comparison with the free ions ($\bar{V}_s(r)_b$) and the empty polyether shell ($\bar{V}_s(r)_c$), respectively. A decrease in $\bar{V}_s(r)$ is observed towards the (κ¹⁰O)-geometry in compounds 1 and 2. Notably, the major impact on the diminished electrostatic potential in [(B15C5-κ²O)₂K⁺] arises from the increasing size of the crown-ether capsule and the decreasing potential of the encapsulated ion. Starting coordinates were taken from the corresponding crystal structure data of 1 - 5.

Thus, the observed perturbation of the carbon skeleton decreases to a minimum for 1 and 2 containing K⁺ (see † in Fig. 5a). This trend is also reflected in the average metal-to-oxygen distance $\bar{d}(\text{M-O})$ which increases from 214 pm to 289 pm and correlates with the increasing size and softness of the potassium ion ($r(\text{Li}^+) = 76 \text{ pm} \ll r(\text{K}^+) = 138 \text{ pm}^{50}$). However, it is worth noting that the corresponding solvent shared ion-pairs containing Rb⁺ and Cs⁺ in 6 and 7 exhibit only a slight deformation of the [L_{DOPT}²] carbon skeletons (Fig. 6b). Nonetheless, strong electronic exchange between the countercharges predominantly determines the local electron concentration on the charged [L_{DOPT}²] ligand of these solvent-shared ion-pairs. To the best of our knowledge 1 and 2 can be regarded as the first examples of a PAH containing *fully naked* anions.

Despite slight disorder of one of the [L_{DOPT}²] radical anions [11.5(7)%] in the crystal structure of 1 and slight disorder of the [L_{DOPT}²] dianion in 2 [12.3(3)%], both anionic units of [L_{DOPT}²] in 1 and [L_{DOPT}²] in 2 exhibit structural changes Δd_{c-c} (pm) upon reduction when compared to the parent neutral state (Fig. 5). Fig. 7 summarizes the observed changes Δd_{c-c} (pm) in the geometries of [L_{DOPT}²] in 1 and [L_{DOPT}²] upon electron consumption compared to the parent neutral state (Fig. 7).

Table 1. Crystallographic data for neutral DOPT and its anionic compounds **1** – **5** are summarized together with the respective type of each ion encapsulating poly-*O* ligand shell.

substance	1	2	3 ¹¹	4 ¹¹	5 ¹¹	
type of capsule	L _{DOPT} ⁴ none	[(B15C5-κ ⁵ O) ₂ K] ⁺	[(B15C5-κ ⁵ O) ₂ K] ₂ ⁺	[(DME-κ ² O) ₃ Li] ₂ ⁺	[(DME-κ ² O) ₃ Na] ₂ ⁺	[(diglyme-κ ³ O) ₂ Na] ₂ ⁺
crystal size [mm ³]	0.440x0.280x0.200	0.23x0.19x0.07	0.28x0.24x0.15	0.312x0.117x0.099	0.441x0.166x0.083	0.614x0.593x0.533
crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic
space group, Z	C 2/c (№ 15), Z = 4	P $\bar{1}$ (№ 2), Z = 2	P $\bar{1}$ (№ 2), Z = 1	P $\bar{1}$ (№ 2), Z = 4	P $\bar{1}$ (№ 2), Z = 4	P 2 ₁ /n (№ 14), Z = 2
unit cell	a = 24.802(5) Å b = 3.8834(6) Å c = 21.100(4) Å β = 119.40(3)°	a = 11.0923(3) Å b = 13.0606(3) Å c = 16.7307(4) Å α = 82.9084(10)° β = 80.2410(9)° γ = 76.9312(10)°	a = 12.746(7) Å b = 13.528(3) Å c = 13.986(4) Å α = 117.713(4)° β = 94.525(6)° γ = 96.238(5)°	a = 13.489(3) Å b = 18.283(5) Å c = 22.941(6) Å α = 66.815(4)° β = 89.408(4)° γ = 88.240(5)°	a = 13.369(3) Å b = 18.451(4) Å c = 23.373(5) Å α = 67.147(4)° β = 89.198(4)° γ = 88.091(4)°	a = 12.101(2) Å b = 13.542(2) Å c = 15.849(3) Å β = 102.704(3)°
V	1770.5(7) Å ³	2317.70(10) Å ³	2099.2(13) Å ³	5198(2) Å ³	5310(2) Å ³	2533.7(8) Å ³
emp. formula	C ₃₀ H ₁₆	C ₃₈ H ₅₀ KO ₁₀	C ₃₄ H ₁₂ K ₂ O ₂₁	C ₃₄ H ₁₂ Li ₂ O ₁₂	C ₃₅ H ₆ O _{11.78}	C ₃₄ H ₇ Na ₂ O ₁₂
formula weight	376.43 g/mol	952.12 g/mol	1672.03 g/mol	931.02 g/mol	956.53 g/mol	959.09 g/mol
density (calc.)	1.412 g/cm ³	1.364 g/cm ³	1.323 g/cm ³	1.190 g/cm ³	1.197 g/cm ³	1.257 g/cm ³
abs. coefficient	0.080 mm ⁻¹	1.527 mm ⁻¹	0.189 mm ⁻¹	0.082 mm ⁻¹	0.097 mm ⁻¹	0.102 mm ⁻¹
F(000)	784	1006 e	890 e	2008	2029	1028
Orange	3.306 to 25.333°	2.69 to 67.49°	1.625 to 34.478°	1.212 to 26.372°	1.524 to 23.256°	2.635 to 37.597°
index ranges	-29/29, -4/4, -25/14	-13/13, -15/15, -19/19	-20/20, -21/21, -22/22	-16/16, -22/22, -28/28	-14/14, -20/20, -25/25	-20/20, -23/23, -26/26
coll. reflections	4789	55453	75133	104116	82306	256525
ind. reflections	1612	8049	17651	21135	15224	13081
	[R(int) = 0.0264]	[R(int) = 0.0358]	[R(int) = 0.0358]	[R(int) = 0.0817]	[R(int) = 0.1154]	[R(int) = 0.0595]
completeness	99.3 %	96.3 %	100.0 %	99.7 %	99.9 %	99.9 %
obsd	[I > 2σ (I)]	[I > 2σ (I)]	[I > 2σ (I)]	[I > 2σ (I)]	[I > 2σ (I)]	[I > 2σ (I)]
reflections used for refinement	1612	8049	17651	21135	10180	10334
abs. correction	semi-empirical from equivalents	Gaussian	Gaussian	semi-empirical from equivalents	semi-empirical from equivalents	semi-empirical from equivalents
largest difference peak and hole	0.250 / -0.202 e Å ⁻³	0.18 / -0.26 e Å ⁻³	0.89 / -0.43 e Å ⁻³	0.728 / -0.707 e Å ⁻³	0.791 / -0.525 e Å ⁻³	1.090 / -0.546 e Å ⁻³
treatment of hydrogen atoms	positioned geometrically	positioned geometrically	positioned geometrically	positioned geometrically	positioned geometrically	positioned geometrically
refined param.	136	622	532	1256	1256	331
GOF on F ²	1.136	0.969	1.031	1.068	1.246	1.052
wR2 (all data)	0.1297	0.0788	0.1706	0.3383	0.3156	0.1546
R1 [I > 2σ (I)]	0.0517	0.0319	0.0564	0.1058	0.1065	0.0534

The X-ray diffraction data for DEGMS was collected on a STOE STADI IV 4-circle single-crystal diffractometer at ambient temperature. The crystal structure of DEGMS is reported as a private communication⁵⁵ in the Cambridge Structure Database. Refcode ZIVRON, CCDC 968551. The X-ray diffraction data for the *full-naked* anions **1** and **2** were collected on, respectively, a Bruker AXS X8 Proteum diffractometer equipped with a Nonius FR591 copper rotating anode and a Bruker AXS Mach3 equipped with an Incoatec μ S X-ray source at 100(2) K. The crystals were mounted on a MiTiGen loop using a degassed perfluorinated polyether. Structures were solved by direct methods (SHELXS) and refined by full-matrix least-squares (SHELXL).⁵⁶ Graphics of the molecules and unit cells were generated with the latest version of software PLATON⁵⁷ and Diamond⁵⁸. All atomic displacement ellipsoids of the ORTEP⁴⁶-plots were drawn at the 50 % probability level. Additional graphical details are given in the supporting section.

Due to the proven potent carcinogenic activity of some polyarenes, an uncontrolled release of PAHs contributes to a serious environmental contamination which is potentially hazardous for health.⁵⁹ Thus handling and synthesis of PAHs has to be taken with great care and any exposure should be precluded. In general the use of any silicon based grease should be avoided due to the proven chance of irreversible incorporation of (H₃C)₂Si-groups into the π -perimeter via reductive reaction with alkaline metal.³⁹ Nonetheless, we never observed for DOPT any competing reaction during synthesis or significant disturbance of the reaction

solution impeding crystal growth. The distillation of technical THF over active solvent-drying agents (e.g., Na/K alloy, NaH, Na/benzophenone) is mandatory owing to the competing formation of adducts with the admixed stabilizer 2,6-di(*tert*-butyl)-4-methylphenol, as has been nicely shown by Bock et al.⁵⁴

Note: The very limited solubility of the compounds (e.g., in THF) together with their extremely high air and temperature sensitivity prevented their full spectroscopic characterization.

Diethylene glycol dimethanesulfonate (DEGMS).

Triethylamine (43.9 mL, 32.0 g, 316 mmol; 1.5 eq.) was added to a mixture of diethylene glycol (20 mL, 22.4 g, 211 mmol; 1 eq.) in CH₂Cl₂ (1.06 L; 0.2 M) at 0°C. Methanesulfonylchloride (35.9 mL, 53.2 g, 464 mmol; 2.2 eq.) was added in small portions within 10 min and the reaction mixture was allowed to warm up to room temperature. After extraction with iced water (2 x 400 mL), aqueous HCl (10 %, 2 x 400 mL), saturated Na₂CO₃ (2 x 300 mL), brine (1 x 300 mL) and water, the organic layer was separated and dried with MgSO₄. The solvent was removed in vacuo and the oily residue so obtained solidified at -30°C overnight. Subsequent recrystallization from CH₂Cl₂ yielded pure and slightly hygroscopic dimesylate DEGMS (26.0 g, 99.1 mmol; 47% yield) as colorless prismatic crystals suitable for X-ray structural analysis. Atomic mass calculated for C₆H₁₄S₂O₇: 262.29 u; MS (70eV): m/z (%): (EI) 263(1) [M⁺], 153(25) [M⁺-C₂H₅O₂S], 123(100) [C₃H₇SO₃⁺], 79(55) [CH₃SO₂⁺]; Analysis calculated for C₆H₁₄S₂O₇: C, 27.45; H, 5.30. Found: C, 27.62;

H 5.24. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3030 (m), 2939+2888+2832 (w; $\nu(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$), 1459 (m), 1330 (s; $\nu(\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-OR})$), 1169 (s; $\nu(\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-OR})$), 1134+1115+1073 (s+m+m; $\nu(\text{C-O-C})$), 1014 (s), 974 (s), 935 (s), 914 (s), 810 (s), 733 (m), 555 (w), 525 (s), 480 (w), 460 (w), 447 (w) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$, 25°C): δ = 4.34 (t, $^3J(\text{H}_2, \text{H}_3)=4.5$ Hz, H2/H2'), 3.76 (dd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_2)=4.5$ Hz) 4H, H3/H3'), 3.00 (s, 6H, H1/H1') ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$, 25°C): δ = 69.02 (CH₂, 2C, C3/C3'), 68.88 (CH₂, 2C, C2/C2'), 37.46 (CH₃, 2C, C1/C1') ppm.

Benzo-15-crown-5-ether (B15C5).

Dry cesium carbonate (36.69 g, 112.6 mmol; 2.5 eq.) was added to 1,2-benzenediol (4.96 g, 45.0 mmol; 1 eq.) in degassed acetonitrile (1.0 L; 0.045 M), heated to reflux and stirred for 3 h. After cooling down to ambient temperature a solution of as-prepared DEGMS (11.80 g, 45.0 mmol; 1 eq.) in degassed acetonitrile (0.5 L; 0.09 M) was added in small portions (3 mL/h). Subsequently, the mixture was refluxed for 48 h, cooled down and filtered over predried Celite®. The filtration residue was washed three times with additional CH_2Cl_2 (each 300 mL) and the collected organic phase was concentrated in vacuo. The resulting residue was redissolved in fresh CH_2Cl_2 and extracted with diluted aqueous HCl (1 M; 2 x 30 mL), brine (2 x 30 mL) and water (2x 30 mL). The organic phase was dried with MgSO_4 and the solvent was removed in vacuo. Subsequent recrystallization from dry CH_2Cl_2 under argon led to the precipitation of pure B15C5 as white hygroscopic needles (7.10 g, 26.5 mmol; 59 % yield). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w; $\nu(\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H})$), 2940+2919+2856 (s; $\nu(\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H})$), 1591 (m), 1505 (s), 1450 (s), 1409 (w), 1360 (w), 1333 (m), 1297 (m), 1251+1228 (s; $\nu(\text{C}_{\text{aryl}}\text{-O-C})$), 1120+1091+1075 (s+s+m; $\nu(\text{C-O-C})$), 1041 (s; $\nu(\text{C}_{\text{aryl}}\text{-O-C})$), 980 (w), 931 (s), 907 (m), 849 (m), 819 (w), 780 (m), 738 (s; 1,2-disubst.), 601 (w), 537 (w), 514 (w), 468 (w) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) = 6.96 (dd, 2H, H2/H2'), 6.89 (dd, 2H, H1/H1'), 4.04 (t, 4H, H3/H3'), 3.78 (t, 4H, H4/H4'), 3.64 (t, 8H, H5/H5'/H6/H6') ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 25°C) = 148.70 (C_q, 2C, C2a), 121.23 (CH, 2C, C1/C1'), 114.19 (CH, 2C, C2/C2'), 70.44 (CH₂, 2C, C6/C6'), 70.31 (CH₂, 2C, C5/C5'), 69.04 (CH₂, 2C, C4/C4'), 68.90 (CH₂, 2C, C3/C3') ppm.

Potassium bis(benzo-15-crown-5-ether) $\{[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+](\text{L}_{\text{DOPT}}^{\bullet-})\}$ 1.

A solution of DOPT (100 mg, 0.266 mmol; 1 eq.) in dry THF (20 mL) was reduced on an excess of finely vacuum-deposited potassium mirror (104 mg, 2.66 mmol; 10 eq.) for 2 hours at 0°C. Ultrasonication supported the conversion. The reaction progress was accompanied by a quick color change from deep-blue to deep-red indicating the formation of the dianionic state $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ of DOPT. The solution was filtered under argon over a thin layer of predried Celite® to remove finely dispersed potassium particles which are proven to be incompatible with the crown-ether.⁶⁰⁻⁶² An equimolar solution of additional neutral DOPT (100 mg, 0.266 mmol) was transferred to the filtrate. The reaction mixture was stirred for 1 h to ensure equilibration to the deep-green radical monoanionic state $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{\bullet-}]$. Addition of the predried solution (*) of B15C5 (143 mg, 0.53 mmol; 2 eq.) in THF (2.4 mL; 0.222 mol/L in THF), and storage

at -30°C for 7 days yielded dark-green rhombic crystals suitable for X-ray structural analysis.

Di-potassium bis(benzo-15-crown-5-ether) $\{[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}$ 2.

Analog to the above procedure, addition of the B15C5-solution was carried out directly to the filtrated deep-red solution of the dianionic state $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ of DOPT. The encapsulating agent B15C5 (285 mg, 1.06 mmol; 4 eq. in 4.8 mL THF) was injected under vigorous stirring accompanied by a slight change in color from deep-red to light-red. Finally, the reaction flask was stored free of vibration at -30°C for several days. Red rhombic crystals suitable for X-ray structural analysis were separated from the pale-red solution, indicative of an almost quantitative formation of the solvent-separated ion triad 2.

Conclusions

The structural results on the radical monoanion $\{[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+](\text{L}_{\text{DOPT}}^{\bullet-})\}$ (1) (Fig. 1) and the dianion $\{[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}\text{THF}_{\text{solv}}$ (2) (Fig. 3) of 5,6:11,12-di-*o*-phenylenetetraene (DOPT, L_{DOPT} ; Fig. 7) extend our work on the reduction behavior of the newly accessible polycyclic aromatic hydrocarbon DOPT. Reduction of DOPT with elemental potassium completes our studies on the systematic influence of the hard- and softness of the employed reducing agent (M = Li, Na, K) on the shape of a charged carbon skeleton in the solvent-separated ion-pairs of this ligand. By using the poly-*O*-macrocycle benzo-15-crown-5-ether (B15C5) to complex the potassium ions, a full charge separation has been achieved, whereby encapsulation of the K^+ into a rigid cage of $[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]$ with well shielding ($\kappa^{10}\text{O}$)-geometry occurs. Compared to the recently described dianions of DOPT, containing separated ($\kappa^6\text{O}$)-capsules of $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]$, $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]$ and $[(\text{diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]$, the sandwich coordination in $[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]$ described here excels the donor activity of the charged π -perimeters to the greatest possible extent while still maintaining its planar shape. For all ($\kappa^6\text{O}$)-geometries observed, the structural perturbation of the full-planar DOPT is distinct and can be attributed to electrostatic long-range forces between the separated counter charges (Fig. 6). Moreover, it is in full accord with the predictions of molecular surface electrostatic potentials along the cation capsules (Fig. 6). These results provide experimental evidence of the structural influence of electron reduction on both accessible anionic states of DOPT, $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{\bullet-}]$ and $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

- J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 452–483.
- L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli and G. Palazzo, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 8612–8628.

- 3 G. Dai, J. Chang, W. Zhang, S. Bai, K.-W. Huang, J. Xu and C. Chi, *Chem. Commun. (Camb.)*, 2015, **51**, 503–506.
- 4 T. Wombacher, A. Gassmann, S. Foro, H. von Seggern and J. J. Schneider, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2016, **55**, 6041–6046.
- 5 M. M. Ahmida and S. H. Eichhorn, *ECS Trans.*, 2010, **25**, 1–10.
- 6 L. Muccioli, C. Zannoni and D. Beljonne, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 591–609.
- 7 C. Melero, R. P. Herrera, A. Guijarro and M. Yus, *Chem. - A Eur. J.*, 2007, **13**, 10096–10107.
- 8 C. Näther, H. Bock, Z. Havlas and T. Hauck, *Organometallics*, 1998, **17**, 4707–4715.
- 9 T. Wombacher, S. Foro and J. J. Schneider, *European J. Org. Chem.*, 2016, 569–578.
- 10 T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann and J. J. Schneider, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 7030–7033.
- 11 T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann and J. J. Schneider, *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 14122–14129.
- 12 A. V. Zabula, N. J. Sumner, A. S. Filatov, S. N. Spisak, V. M. Grigoryants and M. a. Petrukhina, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2012**, 4675–4683.
- 13 H. Bock, Z. Havlas, K. Gharagozloo-Hubmann, S. Holl and M. Sievert, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2003, **42**, 4385–4389.
- 14 A. S. Paraskar, A. R. Reddy, A. Patra, Y. H. Wijsboom, O. Gidron, L. J. W. Shimon, G. Leitus and M. Bendikov, *Chem. - A Eur. J.*, 2008, **14**, 10639–10647.
- 15 A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, V. M. Grigoryants and M. A. Petrukhina, *Chem. - A Eur. J.*, 2012, **18**, 6476–6484.
- 16 A. V. Zabula, A. S. Filatov, J. Xia, R. Jasti and M. A. Petrukhina, A. V. Zabula, A. S. Filatov, J. Xia, R. Jasti, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 5033–5036.
- 17 H. Bock, S. Holl and M. Sievert, *Zeitschrift für Naturforsch. B*, 2000, **55**, 1163–1178.
- 18 D. A. Walker, B. Kowalczyk, O. De and B. A. Grzybowski, *Nanoscale*, 2011, **3**, 1316–1344.
- 19 H. Bock, R. F. C. Claridge, C. Bogdan, M. Sievert and V. Krenzel, *Helv. Chim. Acta*, 2001, **84**, 1227–1242.
- 20 H. Bock, M. Ansari, N. Nagel and R. F. C. Claridge, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **521**, 51–63.
- 21 H. Bock, M. Ansari, N. Nagel and R. F. C. Claridge, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **501**, 53–60.
- 22 A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, R. Clérac and M. A. Petrukhina, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 1954–1961.
- 23 S. N. Spisak, A. V. Zabula, M. V. Ferguson, A. S. Filatov and M. A. Petrukhina, *Organometallics*, 2013, **32**, 538–543.
- 24 S. N. Spisak, N. J. Sumner, A. V. Zabula, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev and M. A. Petrukhina, *Organometallics*, 2013, **32**, 3773–3779.
- 25 K. Gharagozloo-Hubmann, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2000.
- 26 H. Bock, C. Nather and Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3869–3870.
- 27 H. Sjoerd, *Chem. - A Eur. J.*, 1999, **5**, 1852–1861.
- 28 M. T. Reetz, S. Hutte, R. Goddard and U. Minet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 275–277.
- 29 S. Harder, M. H. Proscen and U. Rief, *Organometallics*, 1996, **15**, 118–122.
- 30 M. L. Cole, C. Jones and P. C. Junk, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2002, 896–905.
- 31 D. Eisenberg and R. Shenhar, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 525–547.
- 32 P. R. Mallinson and M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 - Phys. Org. Chem.*, 1972, **12**, 1818–1823.
- 33 S. Krieck, H. Görls and M. Westerhausen, *Organometallics*, 2010, **29**, 6790–6800.
- 34 H. Bock, C. Arad, C. Nather and Z. Havlas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2393–2394.
- 35 T. Scott, B. Ooro, D. J. Collins, M. Shatruk, A. Yakovenko, K. R. Dunbar and H.-C. Zhou, *Chem. Commun. (Camb.)*, 2009, 65–67.
- 36 H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, M. Sievert and T. Prisner, *Nat.*, 2000, **404**, 267–269.
- 37 H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas and E. Mihokova, *Helv. Chim. Acta*, 1994, **77**, 41–50.
- 38 M. Saito, Y. Hashimoto, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase and M. Minoura, *Chem. - An Asian J.*, 2012, **7**, 480–483.
- 39 H. Bock, M. Sievert, C. L. Bogdan and B. O. Kolbesen, *Organometallics*, 1999, **18**, 2387–2389.
- 40 I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, S. Dechert and H. Schumann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 2421–2424.
- 41 W. Jost, M. Adam, V. Enkelmann and K. Miillen, *Angew. Chemie*, 1992, **104**, 883–884.
- 42 H. Bock, *Nachrichten aus der Chemie*, 2001, **49**, 18–21.
- 43 N. L. Nock, D. Tang, A. Rundle, C. Neslund-Dudas, A. T. Savera, C. H. Bock, K. G. Monaghan, A. Koprowski, N. Mitrache, J. J. Yang and B. a Rybicki, *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.*, 2007, **16**, 1236–1245.
- 44 H. Bock, K. Ruppert, C. Nather, Z. Havlas, H. Herrmann, C. Arad, I. Gobel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz and T. Vaupel, *Angew. Chemie*, 1992, **104**, 564–595.
- 45 A. S. Filatov, N. J. Sumner, S. N. Spisak, A. V. Zabula, A. Y. Rogachev and M. a. Petrukhina, *Chem. - A Eur. J.*, 2012, **18**, 15753–15760.
- 46 C. K. Johnson, 1976, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-5138, O.
- 47 M. Bartošková and Z. Friedl, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, 2013, **10**, 103–112.
- 48 B. F. W. R., C. M. T., C. J. R. and C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 7968–7979.
- 49 R. J. Feldmann, D. H. Bingt, B. C. Furief and B. Furief, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1978, **75**, 5409–5412.
- 50 R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, 1976, **32**, 751–767.
- 51 Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya and Y. Murata, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2015, **54**, 9308–9312.
- 52 R. E. Hanes, C. Lee, S. N. Ivy, A. Palka and R. A. Bartsch, *Arch. Org. Chem.*, 2010, **7**, 238–248.
- 53 J. S. Bradshaw and P. E. Stott, *Heterocycles*, 1981, **75**, 179–182.
- 54 H. Bock, R. Dienelt, C. Näther and Z. Havlas, *Chem. Ber.*, 1997, **130**, 1533–1537.
- 55 J. W. Nail, R. D. Gandour and F. R. Fronczek, 2014.
- 56 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2008, **A**, 112–122.
- 57 A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D. Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148–155.
- 58 W. T. Pennington, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 1028–1029.
- 59 C. A. Menzie, B. B. Potocki and J. Santodonato, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 1278–1284.
- 60 Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Szczepanski and M. Sokol, *Curr. Org. Chem.*, 2008, **12**, 1040–1049.
- 61 Z. Grobelny, A. Stolarzewicz and A. Maercker, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **628**, 65–70.
- 62 Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Sokol, J. Grobelny and H. Janeczek, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 5193–5196.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Abbildung 7 bietet eine Übersicht über die zentralen Ergebnisse der vorliegenden Dissertation. Sie gliedert sich in die Bereiche der Synthese und Funktionseigenschaften von 5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen, DOPT, **1** aus dessen Vorläuferverbindung Pseudorubren **2**. Der neuartige Zugang zu beiden Verbindungen ermöglichte die Darstellung der ersten Koordinationsverbindungen im Kontext klassischer [Kation- π]-Wechselwirkungen an neutralen sowie anionischen π -Systemen. Hierzu wurden Silber^I-Komplexverbindungen mit Pseudorubren **2** und strukturverwandten PAH-Spezies Fluoren **3** und Truxen **4** untersucht. Koordinationsstudien der ersten metallorganischen Komplexverbindungen von DOPT mit Rubidium und Cäsium folgten. Die anschließende Kristallisation erster Lösungsmittel-separierter Anionen von DOPT **1** nach Umsetzung mit Lithium, Natrium und Kalium in variablen Poly-*O*-Lösungsmitteln bilden den Abschluss dieser Arbeit.

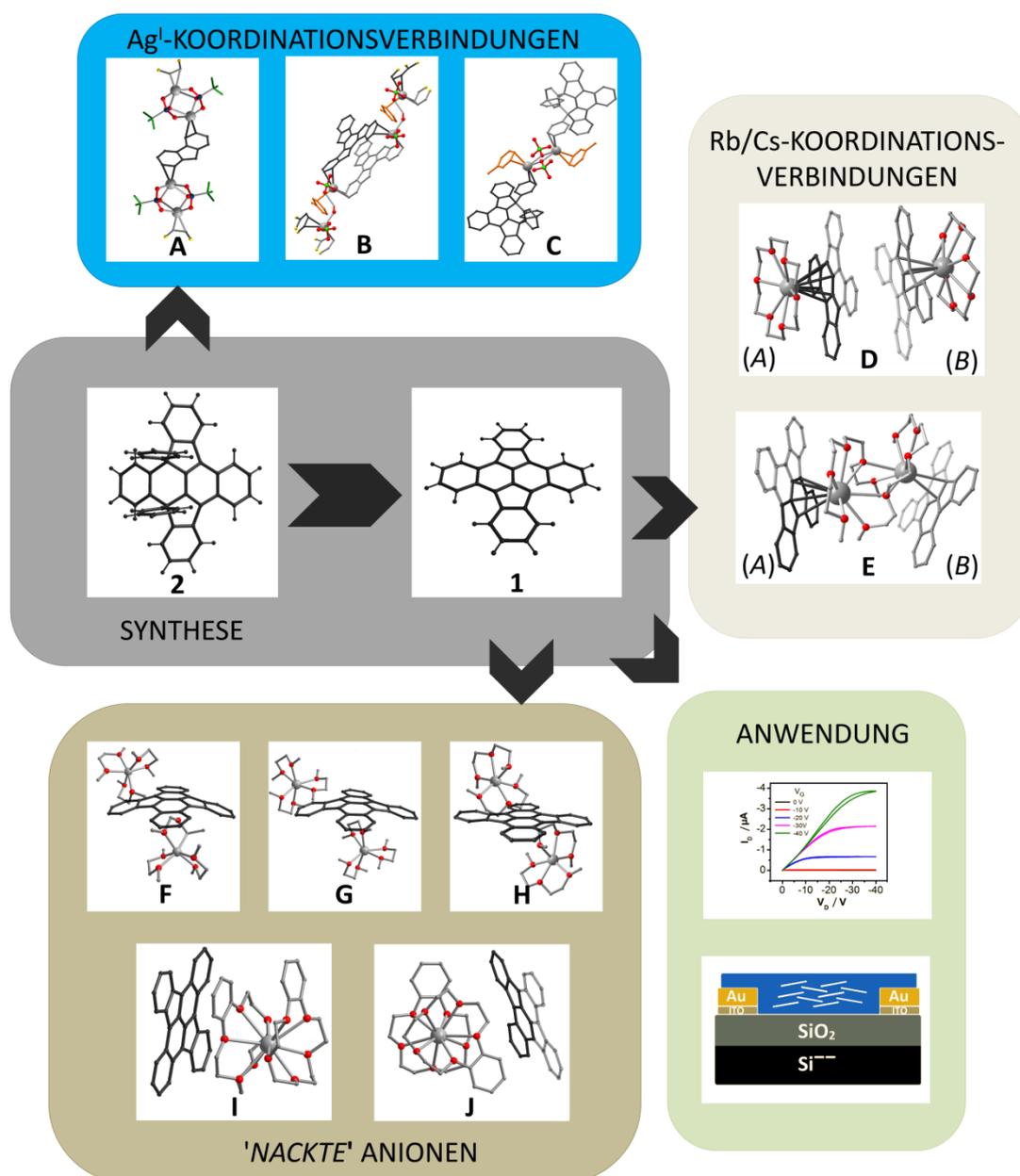


Abbildung 7: Übersicht aller im Rahmen der vorliegenden Dissertation behandelten Themenbereiche. Die Arbeit gliedert sich in: (•) Die Synthese von DOPT **1** aus Pseudorubren **2**, (•) Überführung des organischen Halbleitermaterials DOPT **1** als aktive Komponente eines organischen Feldeffekttransistors (OFET), (•) Das Studium von [Kation- π]-Wechselwirkungen an neutralen PAH am Beispiel der Silber^I-Koordinationsverbindungen von Fluoren **3** (A), Truxen **4** (B) und Pseudorubren **2** (C), [Kation- π]-Wechselwirkungen an geladenen (reduzierten) PAH am Beispiel der (•) anionischen Rubidium- und Cäsium-Komplexe (D und E) mit DOPT **1** sowie (•) dessen Lösungsmittel-separierten ('nackten') Anionen (F–J).

Die vorliegenden Doktorarbeit beschreibt erstmalig einen nasschemischen Zugang zur analysenreinen Leitverbindung 5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen (DOPT, **1**) in Gesamtausbeuten von ca. 62 % d.Th. (Kapitel 3.1). Gleichzeitig ergibt sich hierdurch ein bis dato unbekannter quantitativer Zugang zur strategischen Vorläuferverbindung 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren, **2**) in hohen Ausbeuten von 98 % d.Th.

DOPT **1** bietet sich als planares Tetracen-Derivat zudem in besonderem Maße für die Verwendung als aktive Halbleiterschicht in organoelektrischen Bauteilen an (Kapitel 3.2). Dessen Funktionalität kann hiermit erstmals im Aufbau eines modernen organischen Feldeffekttransistors (OFET) bestätigt werden. Darüber hinaus belegen die veröffentlichten OFET-Studien an DOPT **1** die Bedeutung optimal ausgebildeter intermolekularer $[\pi-\pi]$ -Wechselwirkung auf die Leistungsfähigkeit des Ladungsträgertransports im Festkörper. Gleichzeitig illustrieren diese im Einklang mit theoretischen Berechnungen einen möglichen Leitungsprozess entlang überlappender Molekülorbitale im Kristallgefüge.

Neben den Funktionseigenschaften von DOPT werden Silber^I-Addukte von Fluoren **3** (L_{Fluo}), Truxen **4** sowie der DOPT-Vorstufe Pseudorubren **2** (L_{Trux}) als polymeres $\{[\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{\text{Fluo}})\text{Ag}_2(\text{Tfl})_2]\}_n$ **A**, 1D $[\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{\text{Trux}})_2(\eta^1\text{-tol})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2\mu\text{-H}_2\text{O}]$ **B** und dimeres bis $[(\eta^2-L_{\text{Psrub}})(\eta^2\text{-tol})\text{AgClO}_4]_{\text{tol}_{\text{solv}}}$ **C** präsentiert (Kapitel 4.1). Hierbei wird mit dem dimeren Silber^I-Addukt **C** der erste metallorganische Komplex von Pseudorubren **2** beschrieben. Zudem bietet die in der Fachliteratur einzigartige Korrelation von Strukturdaten mit dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen der eingesetzten PAH **2** - **4** einen zusätzlichen Erklärungsansatz für die beobachteten Koordinationsmodi von Ag^I-Ionen an PAH.

Die ersten Koordinationsverbindungen der Titelverbindung DOPT werden in Form diskreter Rubidium-Tripel-Decker $\{[(18\text{C}6\text{-}\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^6:\eta^6\text{-}L_{\text{DOPT}^{2-}})]\{[(18\text{C}6\text{-}\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4:\eta^4\text{-}L_{\text{DOPT}^{2-}})](\text{THF}_{\text{solv}})_2\}$ **D** sowie als 1D polymere Cäsium-Struktur $[\mu\text{-}(\eta^4:\eta^4\text{-}L_{\text{DOPT}^{2-}})_{0.5}\{(\text{Tetraglyme-}\kappa^4\text{O})(\text{Tetraglyme-}\kappa^2\text{O})\text{Cs}^+\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^2:\eta^2\text{-}L_{\text{DOPT}^{2-}})_{0.5}]_n$ **E** beschrieben und geben ersten Einblick in dessen Reaktionsverhalten (Kapitel 4.2). Zugleich wird ein seltener innerkristalliner Polymorphismus bezüglich der [Kation- π]-Koordination beobachtet und unter Berücksichtigung von DFT-Kalkulationen interpretiert.

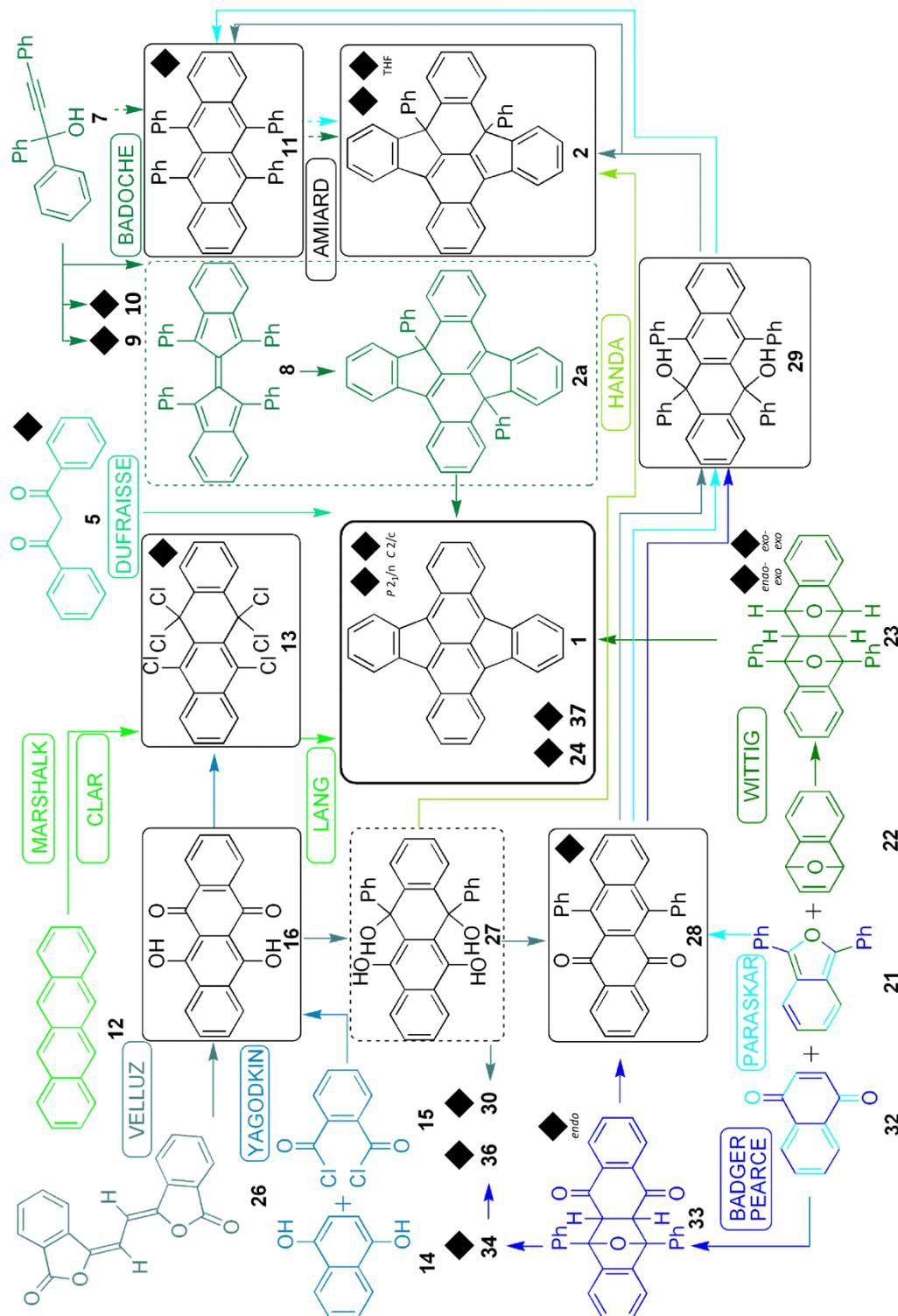
Den Abschluß dieser Arbeit bieten Studien zu den ersten sog. 'nackten' Anionen von DOPT (Kapitel 5) unter Reduktion mit den leichten Alkalimetallen Lithium, Natrium und Kalium. Im Gegensatz zur Reduktion mit Rubidium und Cäsium führt die Umsetzung mit Lithium und Natrium in DME und Diglyme zur vollständigen Separation der Kationen und zur Kristallisation der ersten Lösungsmittel-separierten Dianionen von DOPT in $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Li}^+]_2(L_{\text{DOPT}^{2-}})]_2$ **F**, $\{[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(L_{\text{DOPT}^{2-}})]_2$ **G** und $\{[(\text{Diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(L_{\text{DOPT}^{2-}})]_{0.5}$ **H** (Kapitel 5.1). Interessanterweise wird in allen drei Strukturen **F** - **H** eine signifikante Verkrümmung des anionischen Kohlenstoffgerüsts beobachtet, was auf die Anwesenheit elektrostatischer [Kation- π]-Wechselwirkung durch die Lösungsmittelkäfige von $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{M}^+]$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) und $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]$ hindurch zurückzuführen ist.

Die Umsetzung von DOPT mit Kalium zu $\{[(\text{B}15\text{C}5\text{-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+](L_{\text{DOPT}^{2-}})\}$ **I** und $\{[(\text{B}15\text{C}5\text{-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]_2(L_{\text{DOPT}^{2-}})\}\text{THF}_{\text{solv}}$ **J** komplettiert die Reihe der anionischen Alkalimetall Verbindungen (Kapitel 5.2). Im Gegensatz zur beobachteten $\kappa^6\text{O}$ -Geometrie in Verbindungen **F** - **H** kommt es in Verbindungen **I** und **J** zur Maskierung der kationischen Ladung unter $\kappa^{10}\text{O}$ -Koordination in Einheiten von $[(\text{B}15\text{C}5\text{-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]$, wodurch die planare Struktur von DOPT in dessen Anionen erhalten bleibt. Die systematische Darstellung der Verbindungen **I** + **J** bietet damit erstmals einen elektrostatisch unbeeinflussten Blick auf zwei tatsächlich 'nackte' Aromaten Anionen. Somit erlauben die Erkenntnisse gezielte Aussagen zur chemischen Reaktivität von DOPT **1** und zu dessen erwartetem koordinativem Verhalten bei zukünftigen metallorganischen Reaktionen. Zudem ist das methodische Konzept auf verwandte PAH-Strukturen übertragbar.

7 Anhang

7.1 Zusammenfassung aller untersuchten Syntheserouten zu DOPT

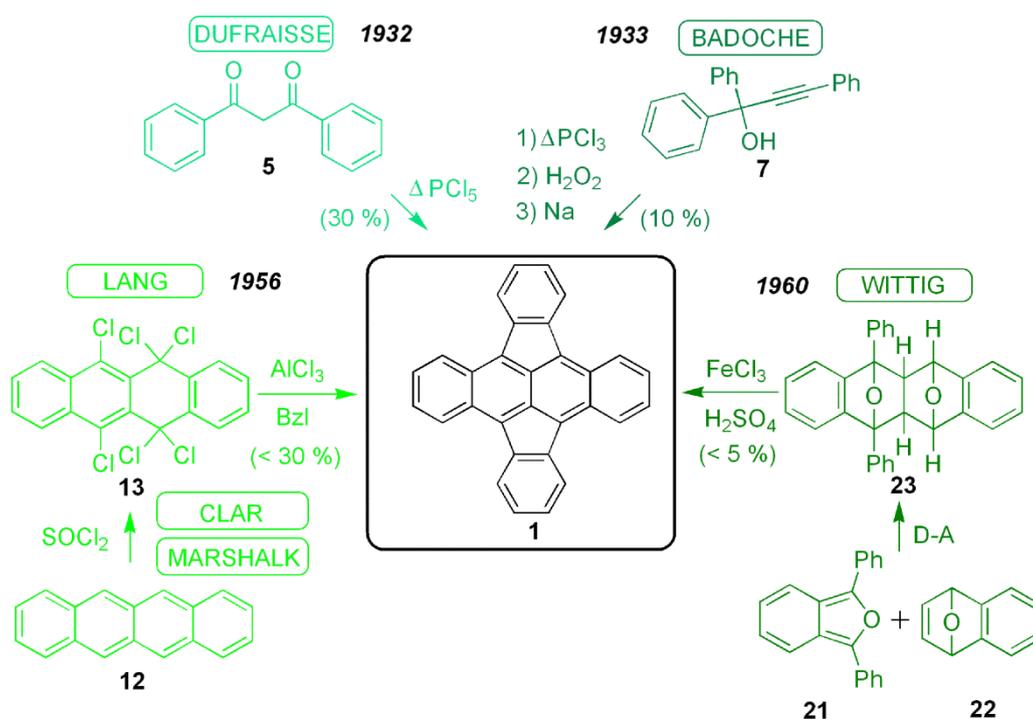
Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Syntheserouten von DOPT **1** untersucht. Insbesondere die frühen Syntheserouten zu DOPT **1** nach DUFRAISSE und BADOCHÉ^[104,105] (1932-1934) waren nach heutigem Stand nur unzureichend charakterisiert. Aus diesem Grund wurden die ablaufenden Reaktionen und die durchlaufenen Zwischenprodukte der historischen Quellen, soweit möglich, erneut analysiert und die entstandenen Endprodukte hinsichtlich ihrer Reinheit und Ausbeute sowie strukturellen Identität mit dem neuesten Stand der Technik charakterisiert. Im nachstehenden Schema 8 ist eine Zusammenstellung der verfolgten Reaktionswege aufgeführt. Dabei überschneiden sich die beschriebenen Synthesesequenzen mehrmals hinsichtlich der durchlaufenen Intermediate und können zum Teil miteinander kombiniert werden. Das Schema zeigt die wichtigsten Beziehungen der verschiedenen Routen und die jeweils verfolgte Syntheseabsicht farblich codiert. Im Anschluss an die verschiedenen Routen (Kapitel 7.2 bis 7.3) folgen analytische Details zur Leitverbindung DOPT **1** (UV-Vis, MS, NMR; Kapitel 7.4) sowie eine Auswahl der wichtigsten experimentellen Daten (Kapitel 7.5) der neu charakterisierten Verbindungen DOPT (**1**), 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren, **2**), 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (**10**), 5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydrotetracen (**13**), 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion (**16**), 5,12-Diphenyl-5,12;6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen (**23**; Kristallstruktur in *endo-exo*- und *exo-exo*-Form), 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen (Dihydro-DOPT, **24**), 5,12-Diphenyl-5,6,11,12-Tetrahydroxytetracen (**27**), 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion (**28**), 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*, **33**; Kristallstruktur in *endo*-Form, **33a**), *o*-Dibenzoylbenzol (**34**), 2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran (**36**), 5,12-diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,6b¹,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren, **37**)).



Schema 8: Darstellung aller im Rahmen dieser Arbeit verfolgten Routen zu DOPT **1**. Es wird dabei unterschieden zwischen bereits publizierten DOPT-Synthesen (nach (→) DUFRAISSE^[37,105], (→) BADOUCHE^[106], (→) LANG^[107] und (→) WITTIG^[108]) sowie den daneben verfolgten indirekten DOPT-Synthesen über geeignete DOPT-Vorstufen (5,6,11,12-Tetraphenyltetracen (Rubren) **11**^[1] bzw. 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren) **2**: nach (→) VELLUZ^[109] über 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion **16** aus 5,5'-(1,2-Ethandiyliden)-bis-(5*H*)-3,4-benzofuran-2-on **26**^[110]; in Anlehnung an (→) HANDA^[111] und LANG^[107] über **27**; (→) AMIARD^[112] über **11**; (→) PARASKAR^[38] über 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion **28** per DIELS-ALDER-Cycloaddition. Dabei kann die Synthese der Intermediate zusätzlich mit anderen Synthesesequenzen kombiniert und optimiert werden (5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydrotetracen **13** aus **16** über (→) VELLUZ^[109] oder (→) YAGODKIN^[113] sowie aus Tetracen **12** über (→) CLAR^[114]; **28** über (→) VELLUZ^[109], (→) BADGER-PEARCE^[115] oder (→) PARASKAR^[38]). Die über mehrere Synthesesequenzen zugänglichen strategischen Zwischenstufen **2**, **11**, **13**, **16**, (**27**), **28** sowie **29** sind besonders hervorgehoben (Box). (→) Diese Pfeile zeigen einen möglichen Zugang zu DOPT **1** an; (---) die strukturelle Identität von **8** und **2a** nach BADOUCHE^[106] ist jedoch nicht hinreichend gesichert. (◆) Via Kristallstrukturanalyse verifizierte Verbindungen der Sequenzen sind besonders gekennzeichnet; das jeweils bestimmte Konstitutionsisomer ist zusätzlich vermerkt.

7.2 Direkte Synthesen von DOPT

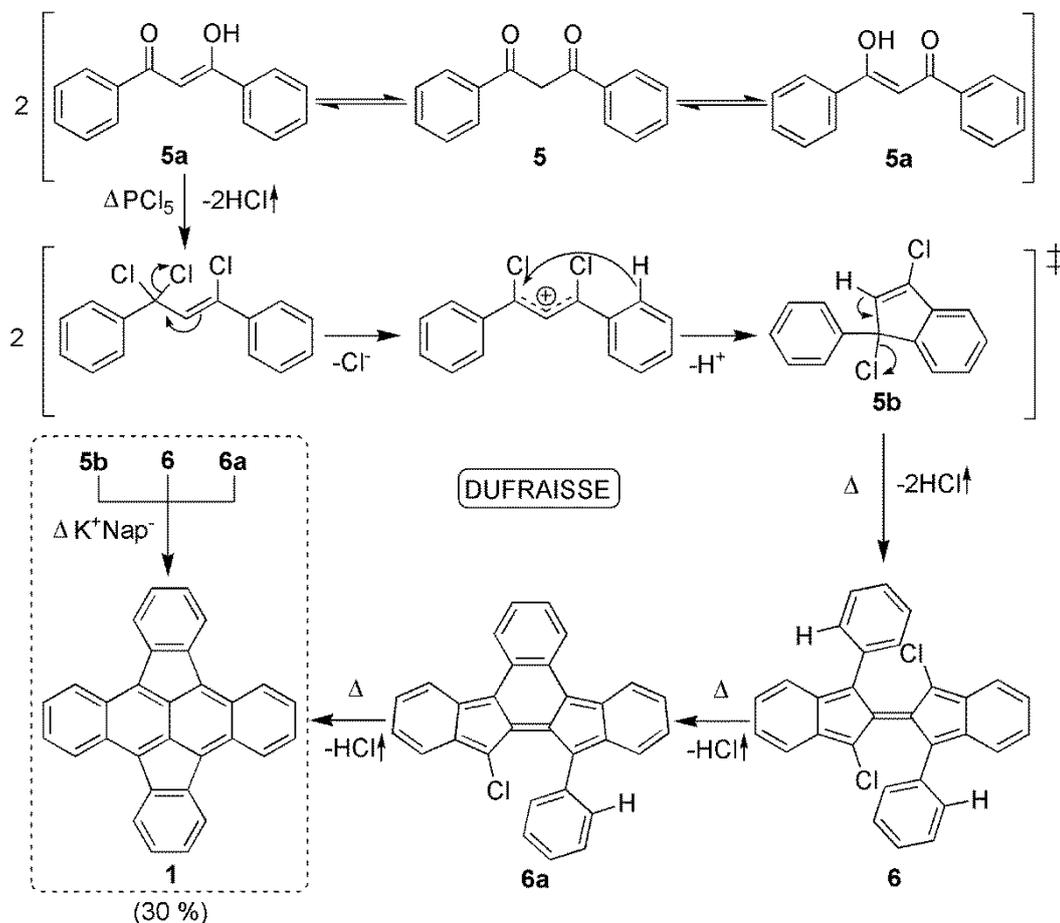
DUFRAISSE^[37,105] (1932) sowie BADOCHÉ^[106] (1933) präsentierten nahezu zeitgleich die ersten Vorschriften zur Herstellung von DOPT **1** basierend auf mehrstufigen Dimerisierungsreaktionen in stark saurem Milieu. Nachstehend werden alle untersuchten direkten Synthesen von DOPT **1** nach DUFRAISSE^[37,105] (Kapitel 7.2.1), BADOCHÉ^[106] (Kapitel 7.2.2), LANG^[107] (Kapitel 7.2.3.1) und WITTIG^[108] (Kapitel 7.2.3.2) kurz diskutiert und die wichtigsten Erkenntnisse der Routen jeweils knapp zusammengefasst (Schema 9). Auf umfassende analytische Details wird verzichtet, da eine Vielzahl der Verbindungen in anderem Kontext bereits literaturbekannt ist. Eine Beschreibung experimenteller Parameter aller neu charakterisierten Komponenten wird zum Schluss gegeben (Kapitel 7.5).



Schema 9: Übersicht der reevaluierten direkten Synthesesequenzen zu DOPT **1** auf Grundlage historischer Protokolle (1932-1960) von DUFRAISSE^[37,105] (Kapitel 7.2.1) aus 1,3-Diphenyl-1,3-propanedion **5**, BADOCHÉ^[106] (Kapitel 7.2.2) aus 1,1,3-Triphenyl-2-propin-1-ol **7**, LANG^[107] (Kapitel 7.2.3.1) aus 5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydrotetracen **13** über Tetracen **12** sowie WITTIG^[108] (Kapitel 7.2.3.2) aus dem Stereoisomergemisch von 5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen **23** über das DIELS-ALDER-Produkt (D-A) aus 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** und 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin **22**. Hierbei konnten stets nur geringe Ausbeuten zwischen 5 und 30 % d.Th. realisiert werden. Zusätzlich liegt DOPT **1** am Ende der Synthese meist in einem komplexen Produktgemisch vor.

7.2.1 Direkte Synthese nach DUFRAISSE aus 1,3-Diphenyl-1,3-propandion

DUFRAISSE beschrieb nach umfangreichen Studien an 2,2'-Bisisoinden (Ruben) und dessen Derivaten^[36,37,104,116] (sog. 'Rubene') eine erfolgreiche Umsetzung von 1,3-Diphenyl-1,3-propandion **5** mit PCl_5 (Schema 10) unter Erwärmung (Δ) der Reaktanden. Es kommt in der Folge zur Cyclisierung.



Schema 10: Syntheseroute nach DUFRAISSE^[105] aus den 1930er Jahren, ausgehend von 1,3-Diphenyl-1,3-propandion **5**. Nach Chlorierung des stabileren Enol-Tautomeren **5a** kommt es zur intermediären (\ddagger) Bildung von **5b**, welches unter $\text{HCl}\uparrow$ -Abspaltung zu 6,7-Dichloro-1,12-diphenyl-ruben **6** dimerisiert. Stufenweise thermisch (Δ) induzierte Abspaltung von $\text{HCl}\uparrow$ über **6a** liefert DOPT **1** in geringen Ausbeuten sowie ein breites Spektrum höhermolekularer Nebenprodukte. (gestrichelte Box) Durch Einwirken einer Kaliumnaphthalid-Schmelze ($\Delta \text{K}^+ \text{Nap}^-$) soll aus jedem der beobachteten Chlorintermediate **5b** - **6a** das Zielmolekül DOPT in Gesamtausbeuten von ca. 30 % d.Th. erhalten werden.

Durch vollständige Chlorsubstitution der Keto-Enol-Form 1,3-Diphenyl-3-hydroxy-prop-2-en-1-on **5a** des Diketons **5** (Abbildung 8) entsteht nach HCl -Abspaltung vermutlich das von DUFRAISSE nicht definierte, instabile Chlorintermediat ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$) **5b**.^[105] Dieses dimerisiert nach DUFRAISSE thermisch unter Ausgasung von $\text{HCl}\uparrow$ zum roten Dichlordimer 6,7-Dichloro-1,12-diphenyl-ruben ($\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$) **6** und zersetzt sich unter weiterer Freisetzung von $\text{HCl}\uparrow$ zum violetten Monochlordimer 12-Chlor-6,7-phenylen-1-phenyl-ruben ($\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{Cl}$) **6a**. Letzteres liefert unter starker Erwärmung die Leitverbindung DOPT **1** bereits in Spuren neben verharztem Material von höherem Molekulargewicht.^[105]

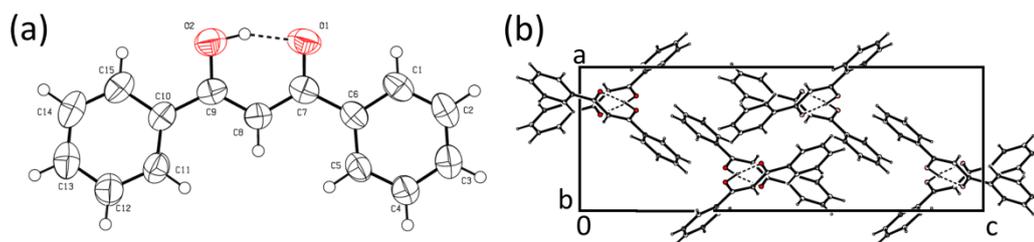
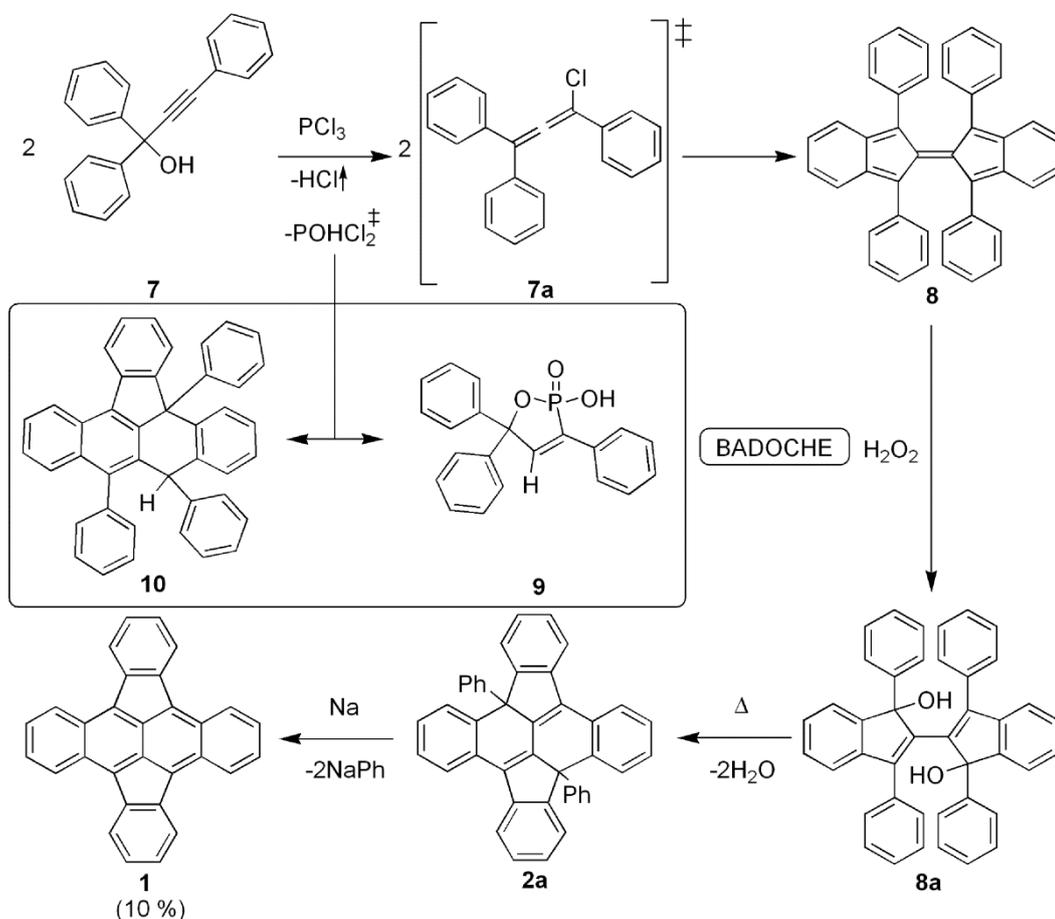


Abbildung 8: (a) ORTEP-Plot^[117] von planarem 1,3-Diphenyl-1,3-propanon **5** in dessen Enol-Form **5a**. Die Kristallstruktur der trotz hoher Temperaturen und Überschuss an PCl_5 aus dem Rohprodukt **6** in hohen Ausbeuten (> 30 % d.Th.) erhaltenen Verbindung **5a** bekräftigt die Unvollständigkeit der Reaktion gemäß Schema 10. (b) Elementarzelle von **5a** mit Blickrichtung entlang der b-Achse. Die Kristallparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt; (rot = Sauerstoff). (---) Stabilisierende Wasserstoff-Brückenbindungen sind hervorgehoben.

Durch Umsetzung aller Chlororganyl-Intermediate **5b**, **6** und **6a** in heißer Kaliumnaphthalid-Schmelze soll eine gezielte Reduktion zu DOPT **1** realisiert werden. Es zeigte sich jedoch, dass die harschen Reaktionsbedingungen sowie die beschriebene Isolierung des Endprodukts durch finales 'Quenchen' mit Wasser eine saubere und anwendungssichere Umsetzung zu größeren Mengen an DOPT **1** unterbinden. Vielmehr kommt es aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Reaktanden zu einem inhomogenen Produktgemisch mit komplexer Trennproblematik. Gleichwohl lassen sich die in der Literatur beschriebenen Farbwechsel (gelb: **5b** → rot: **6** → violett: **6a**) optisch beobachten und die Existenz der postulierten Zwischenstufen per Massenspektrometrie z.T. belegen (beispielsweise m/z : [**6a**⁺] = 413). Die finale Abtrennung von DOPT **1** aus dem Reaktionsgemisch erfolgt durch mehrfaches Umkristallisieren aus Xylol (Isomergemisch) in geringen Ausbeuten von ca. 30 % d.Th. Die Reaktionsführung begünstigt so jedoch die Bildung zahlreicher Nebenprodukte, darunter beispielsweise Isomere mit verbrückten Isoinden-Grundkörpern (sog. 'Rubene' ≠ 'Rubrene') und variabler Anzahl an Phenyl- bzw. Phenylengruppen. Letztlich lassen sich mit der Route nach DUFRAISSE nur geringe Ausbeuten an DOPT **1** in geringer Reinheit realisieren.

7.2.2 Direkte Synthese nach BADOICHE aus 1,1,3-Triphenyl-2-propin-1-ol

Die nahezu zeitgleich zu DUFRAISSE präsentierte Route nach BADOICHE^[106] geht von einer analogen Dimerisierung von 1,1,3-Triphenyl-2-propin-1-ol **7**^[118] in siedendem PCl_3 aus (Schema 11). Durch die Umsetzung zum korrespondierenden Chlorid-Intermediat 1-Chloro-1,3,3-triphenyl-1,2-propadien **7a** und dessen *in situ* Zersetzung unter Hitzeeinwirkung (Δ) soll das Ruben-Derivat 1,6,7,12-Tetraphenylruben **8** gebildet werden.



Schema 11: Syntheseroute nach BADOICHE^[106] ausgehend von 1,1,3-Triphenyl-2-propin-1-ol **7**, welches nach Chlorierung in PCl_3 über intermediäres **7a** zum sog. Ruben-Derivat **8** dimerisieren soll. Oxidation liefert das Dihydroxydihydro-1,6,7,12-tetraphenylruben **8a**, welches thermisch zu **2a** dehydratisiert. Anschließende Reduktion an Natrium liefert unter doppelter Abspaltung von Phenylnatrium das Zielmolekül DOPT **1** in geringer Ausbeute (ca. 10 % d.Th.). (Box) Erstmals vollständig charakterisierte Nebenprodukte der BADOICHE-Route. Das Phosphonat-Addukt **9** mit 1-Chloro-1,3,3-triphenyl-1,2-propadien zeugt von der Reaktion mit entstandener Phosphonsäure H_3PO_3 (über Intermediat POHCl_2^\ddagger) während der Umsetzung von **7** mit PCl_3 . Die ebenfalls isolierte Polycyclen-Verbindung 5,11,12-Triphenyl-5,6-phenylen-5,12-dihydro-tetracen **10** (vgl. Abbildung 10) gibt zudem Hinweise darauf, dass es nicht (nur) zur postulierten Ruben-Bildung **8** kommt, sondern vielmehr ein Tetracen-Körper (vgl. Rubren **11**) gebildet wird.

Die Existenz von Ruben **8** konnte im Rahmen der Untersuchung dieser Reaktionssequenz nicht gesichert werden. Spätere Veröffentlichungen von WITTIG und WALDI^[119] unter analoger Verwendung von Thionylchlorid (SOCl_2) liefern jedoch eindeutige Hinweise auf eine konzertierte Dimerisierung zweier intermediärer Allene^[120] zu 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen (Rubren) **11** statt des tetraphenylierten Rubens **8** (Schema 12). Zudem finden substituierte 1,1,3-Triphenyl-2-propin-1-ol-Derivate entsprechend jüngerer Literaturvorschriften Einsatz als Ausgangsstoffe der Synthese von unterschiedlichsten Tetracen-Derivaten.^[121,122] Ein direkter Vergleich beider nach BADOICHE synthetisierter Zwischenprodukte **8** resp. **11** aus PCl_3 - (Schema 11) sowie SOCl_2 -Umsetzung (Schema 12) zeigt dabei keinen Unterschied in den Analysedaten.

Die Verwendung von SOCl_2 als Chlorierungsreagenz nach WITTIG und WALDI^[119] erlaubt jedoch die direkte Darstellung des reinen Chlorids, ohne nachgehende Abtrennung der mit PCl_3 begleitend entstehenden reaktiven Phosphonsäure (H_3PO_3). Im Rahmen der Reaktionsführung nach BADOCHÉ konnten nun erstmals Einkristalle des bislang unbekanntes sekundären Phosphonat-Addukts mit 1-Chloro-1,3,3-triphenyl-1,2-propadien **9** als Nebenprodukt detektiert und charakterisiert werden (Abbildung 9).

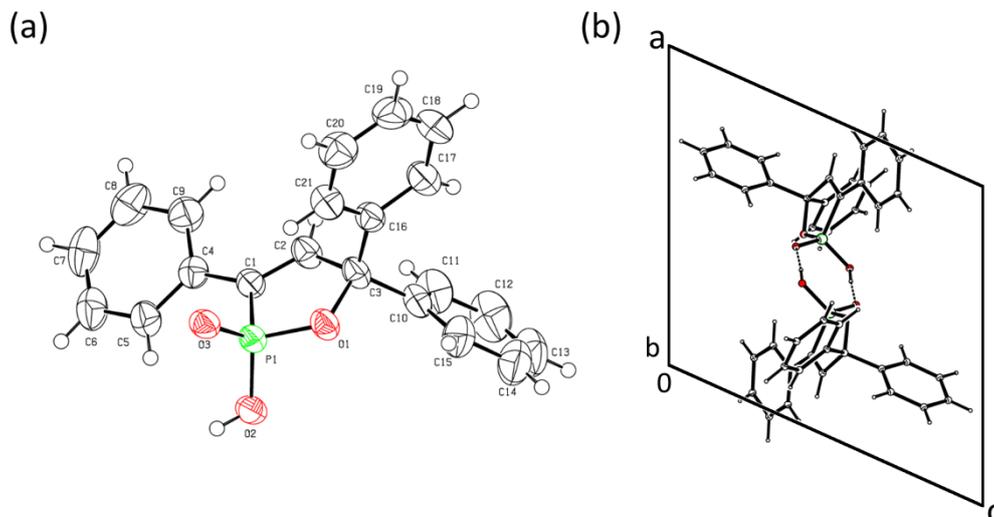
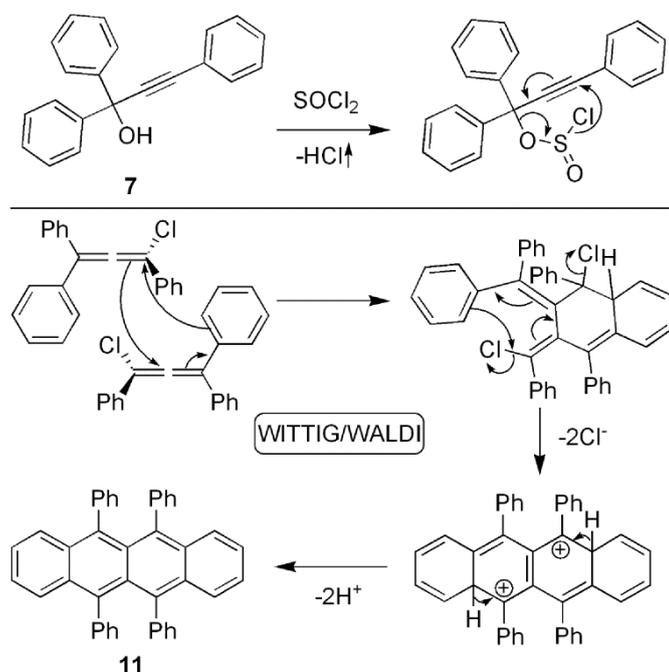


Abbildung 9: (a) ORTEP-Plot^[117] des sekundären Phosphonat-Addukts mit 1-Chloro-1,3,3-triphenyl-1,2-propadien **9** durch Reaktion mit anwesender Phosphonsäure (H_3PO_3). Letztere entsteht als Begleitprodukt der Chlorierung von **7** mit PCl_3 . (b) Elementarzelle von **9** mit Blickrichtung entlang der b-Achse. Die Moleküle sind paarweise über sich ausbildende Wasserstoffbrückenbindungen (---) der P-OH-Funktionalitäten orientiert. Die Kristallstrukturparameter finden sich zusammengefasst in Tabelle 1; (rot = Sauerstoff, grün = Phosphor).

Tabelle 1: Kristallstrukturdaten der Keto-Enol-Form von 1,3-Diphenyl-1,3-propandion **5a**, sekundäres Phosphonat-Addukt mit 1-Chloro-1,3,3-triphenyl-1,2-propadien **9**, 5,11,12-Triphenyl-5,6-o-phenylen-5,12-dihydropyridin **10**•DMSO und der literaturbekannten Referenz **10**• H_2O nach HOSOKAWA et al.^[123]

Verbindung	5a	9	10 •DMSO	10 •0.5 H_2O ^[123]
Kristallgröße	0.50x0.48x0.12 mm ³	0.22x0.18x0.16 mm ³	0.48x0.40x0.28 mm ³	/
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe, Z	<i>P</i> <i>bca</i> (No 61), Z = 8	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (No 14), Z = 4	<i>P</i> -1 (No 2), Z = 2	<i>P</i> -1 (No 2), Z = 2
Elementarzelle	a = 8.7544(9) Å b = 10.870(1) Å c = 24.468(3) Å α = β = γ = 90°	a = 12.1491(7) Å b = 12.2759(8) Å c = 13.033(1) Å α = γ = 90° β = 114.23(1)°	a = 11.539(1) Å b = 12.130(1) Å c = 12.446(1) Å α = 87.95(1)° β = 70.64(1)° γ = 73.99(1)°	a = 11.979(2) Å b = 12.421(2) Å c = 11.467(2) Å α = 109.33(1)° β = 105.28(1)° γ = 89.09(1)°
V	2328.4(4) Å ³	1772.5(2) Å ³	1576.8(2) Å ³	1548.3(4) Å ³
Summenformel	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	C ₂₁ H ₁₇ O ₃	C ₄₄ H ₃₄ O ₅	C ₄₂ H ₂₉ O _{0.5}
Molmasse	224.25 g/mol	348.32 g/mol	610.77 g/mol	541.69 g/mol
Dichte (berechnet)	1.279 g/cm ³	1.305 g/cm ³	1.286 g/cm ³	1.162 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.084 mm ⁻¹	0.171 mm ⁻¹	0.138 mm ⁻¹	/
F(000)	944	728	644	507
θ-Bereich	3.10 to 25.19°	2.55 to 25.35°	2.54 to 25.19°	/ to 27.5°
Indexbereich	-5/10, -13/10, -15/29	-14/14, -14/7, -15/15	-13/13, -14/14, -14/14	/
erfasste Reflexe	7751	6152	10208	7454
unabhängige Reflexion	2083 [R(int) = 0.0279]	3225 [R(int) = 0.0226]	5596 [R(int) = 0.0283]	7099 [R(int) = /]
Vollständigkeit	99.6 %	99.2 %	98.5 %	/
beobachtet	[>2σ (I)]	[>2σ (I)]	[>2σ (I)]	[>2σ (I)]
verwendete Reflexe	2083	3225	5596	/
für Verfeinerung				
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten
größte Differenz	0.106 and -0.162 e Å ⁻³	0.313 and -0.3118 e Å ⁻³	0.692 and -0.407 e Å ⁻³	/
Peak und Loch				
Positionierung der Protonen	geometrisch	geometrisch	geometrisch	/
verfeinerte Parameter	157	229	452	/
GOF an F ²	1.114	1.207	1.183	/
wR2 (gesamte Daten)	0.1244	0.0994	0.2559	0.243
R1 [>2σ (I)]	0.0513	0.0579	0.1057	0.065



Schema 12: Mechanismus der Rubren-Bildung aus **7** nach WITTIG und WALDI.^[119,120] Nach Angriff des SOCl_2 erfolgt intramolekulare Cyclisierung unter Ausbildung eines Chloroallens. Diese dimerisieren untereinander stufenweise zu Rubren **11** unter Abspaltung von $\text{HCl}\uparrow$.

Zusätzlich konnte mit dem farblosen 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen **10** (Abbildung 10) eine Substanz mit Tetracen- statt postuliertem Isoinden-Grundkörper durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden.

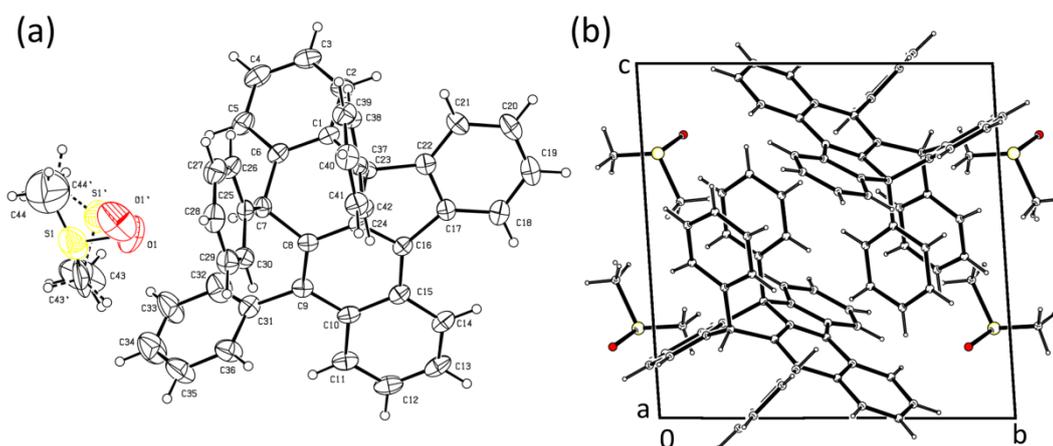
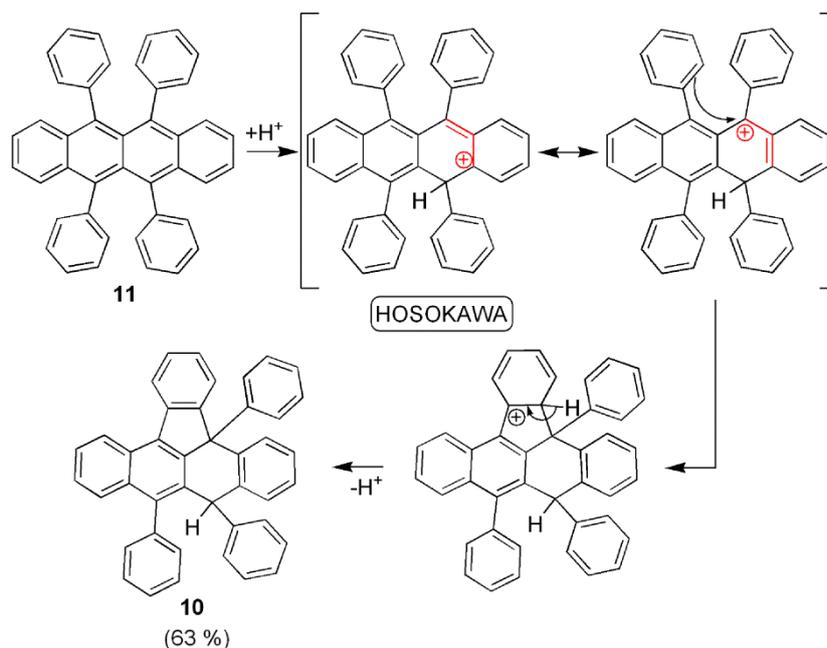


Abbildung 10: (a) ORTEP-Plot^[117] von 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen **10**•DMSO erhalten aus der Route nach BADOCHÉ. Das DMSO Molekül ist stark fehlgeordnet. (b) Die Elementarzelle von **10** zeigt die *cis*-Orientierung der *para*-substituierenden Phenylgruppen an C7+C23 zueinander. Die Phenylgruppe an C9 liegt um 80° verdreht zur Naphthalin-Ebene sowie parallel zur Phenylengruppe an C6-C1 des Tetracen-Körpers. Die periphere Phenylengruppe an C17-C22 liegt innerhalb der vom Naphthalin-Teil aufgespannten Ebene. Die Kristallparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst; (rot = Sauerstoff, gelb = Schwefel).

Diese Verbindung geht gemäß HOSOKAWA et al. beispielsweise über einen säurekatalysierten Mechanismus aus intermediär gebildetem Rubren **11** hervor.^[123] Dabei wird **10** nach intramolekularer Gerüstumlagerung erhalten. HOSOKAWA et al. realisierten dabei eine Protonierung des Rubrens **11** mit der Supersäure Trifluoressigsäure (CF_3COOH , $\text{pK}_s = 0.23$ ^[124]) und konnten Struktur **10** bereits im Rahmen ihrer Untersuchungen als **10**•0.5 H_2O kristallisieren.



Schema 13: Mechanismus der Rubren-(**11**-)Protonierung nach HOSOKAWA et al.^[123] Unter Verwendung starker Säuren (z.B. CF_3COOH bzw. H_3PO_3) kommt es zur Protonierung an phenylicher Position. (—) Die allyliche Konjugation des entstandenen Aromaten-Kations erlaubt den Ringschluss zum Phenylen über den *ortho*-Kohlenstoff eines benachbarten Phenylrings. Nach Rearomatisierung des neu gebildeten Phenylenrings unter Abspaltung eines Protons wird nach dieser Sequenz Verbindung **10** isoliert (Ausbeuten: 63 % d.Th.).

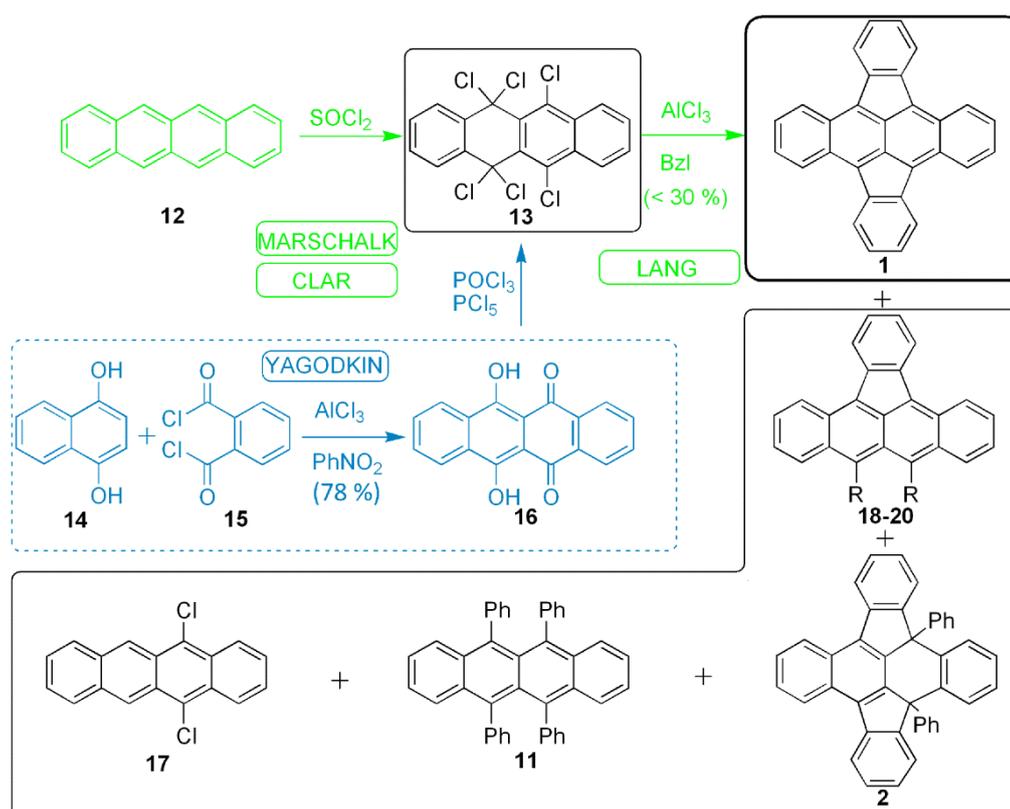
Mit der vergleichbar starken Phosphonsäure ($pK_s = 2.0$ ^[125]) sollte es zu einer analogen Reaktion kommen. Zudem zeigt das hellrote Dimerisierungsprodukt eine gleichermaßen ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber der Photooxidation, welche bereits für Rubren **11** beobachtet und erstmals von DUFRAISSE und MOUREAU^[126] beschrieben wurde.^[127,128] Somit scheint neben $SOCl_2$ eine Dimerisierung des 1,1,3-Triphenyl-2-propin-1-ol **7** zu Rubren **11** auch mit PCl_3 möglich. Das konstitutionsisomere 1,6,7,12-Tetraphenylrubren **8** wird über die BADOCHÉ-Route vermutlich nicht beobachtet, da im Gegensatz zur thermischen Dimerisierung nach DUFRAISSE (Schema 10) kein Rubren-Grundkörper gebildet wird. Die Folgeschritte der Direktoxidation mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zum Dihydroxydihydrorubene **8a** und anschließender Dehydratisierung zu 6,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-6,12-dihydro-tetracen **2a** verlaufen ebenfalls nur mit geringem Umsatz. Letztlich liefert die finale Umsetzung an überschüssigem Natrium das Zielmolekül DOPT **1** in geringer Gesamtausbeute von ca. 10 % d. Th.^[105], womit auch die BADOCHÉ-Route keinen geeigneten Zugang zur Leitverbindung bietet. Ferner ist die Identität der postulierten Intermediate aufgrund ausstehender Kristallstrukturdaten nicht abschließend belegt. Es kann daher ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, dass bereits unter BADOCHÉ^[106] ein erster erfolgreicher Zugang zu intermediärem Pseudorubren **2** gelang, jedoch nicht als solcher erkannt wurde. Jüngste Studien an Rubren **11** und dessen während der Sublimation erhaltenen Begleitprodukte demonstrieren beispielsweise die Bildung von Pseudorubren **2** als Folge von Oxidations- und Dehydratisierungsprozessen.^[1] Somit ist die von BADOCHÉ vorgeschlagene Konnektivität hinsichtlich der freien Phenylgruppen am dihydrierten DOPT Grundkörper **2a** dahingehend zu korrigieren.^[104]

7.2.3 Direkte Synthesen nach LANG (1956) und WITTIG (1960)

Neben den Pionieren DUFRAISSE und BADOCHÉ stellten LANG^[107] und WITTIG^[108] in den Folgejahren alternative Routen zu DOPT **1** vor. Dabei startete LANG die Reaktionssequenz bereits mit dem gut zugänglichen Tetracen **12** als Grundkörper. WITTIG bildete diesen erst über eine DIELS-ALDER-[4+2]-Cycloadditionsreaktion (D-A) unter direkter Einführung zweier Phenyl-Gruppen aus 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21**.

7.2.3.1 Direkte Synthese nach LANG

Die Synthese nach LANG^[107] startet mit der vollständigen Chlorierung des Tetracens **12** mit Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) im temperierten Hochdruckautoklaven zu 5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydrötetracen **13** (Schema 14).^[114,129]



Schema 14: (\rightarrow) Syntheseroute nach LANG^[107] ausgehend von der Chlorierung des Tetracens **12** zu 5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydrötetracen **13** nach CLAR^[114] und MARSCHALK^[129]. Bei dechlorierender Umsetzung mit AlCl_3 und Benzol (BzI) bilden sich eine Reihe an Nebenprodukten (R = H, Cl, Ph; 5,11-Dichlorotetracen **17**, 5,6-Dichloro-11,12-phenylen-tetracen **18**, mono-, tri- und tetra-arylierten Produkte **11,12**-Phenylentetracen **19**, 5,6-Diphenyl-11,12-phenylentetracen **20** sowie 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-o-phenylen-5,12-dihydro-tetracen (Pseudorubren) **2** und 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen (Rubren) **11**, welche die Ausbeute an DOPT **1** mindern (< 30 % d. Th.). Eine Separation ist säulenchromatographisch möglich. (\rightarrow) Nasschemische Synthese von **13** nach YAGODKIN über doppelte FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin **14** und Phthaloyldichlorid **15** zu 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion **16**.^[113]

Einen alternativen Zugang zu Verbindung **13** bietet eine zweistufige Reaktionsführung nach YAGODKIN et al.^[113] Der Tetracen-Grundkörper 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion^[130] **16** wird zunächst über eine doppelte FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin **14** und Phthaloyldichlorid **15** gebildet.

Die hexachlorierte Spezies **13** wird in großen Mengen und ebenfalls hohen Ausbeuten über anschließende Chlorierung von **16** in POCl_3 und PCl_5 isoliert. Dabei konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals dessen Konstitution mittels Kristallstrukturanalyse (Abbildung 11 und Tabelle 2) vollständig aufgeklärt werden.

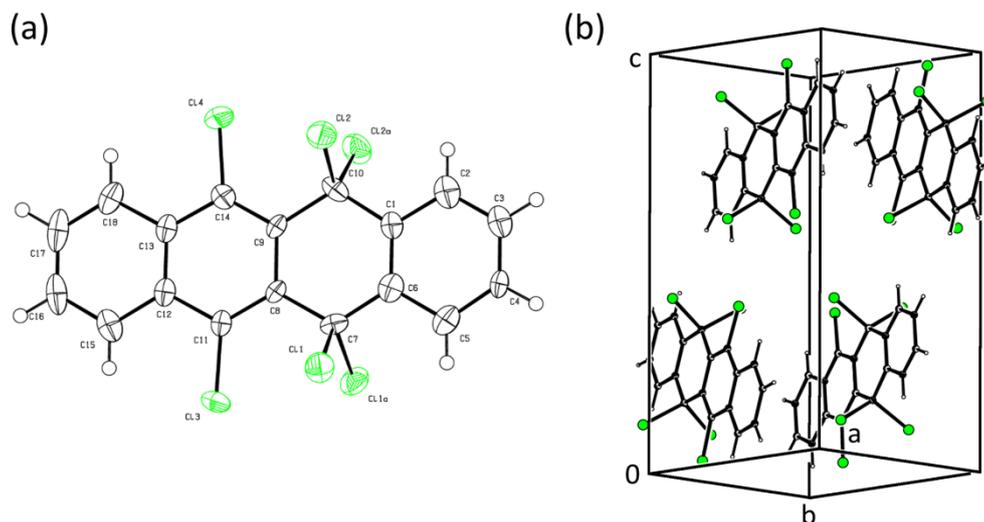


Abbildung 11: (a) ORTEP-Plot^[117] von 5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydropentacen **13**. (b) Elementarzelle von **13**. Die sp^3 -Zentren liegen ober- und unterhalb der planaren 5,12-Dihydropentacen-Ebene. Die Moleküle sind im Polyacen-typischen Fischgrätenmuster (siehe Kapitel 3) angeordnet.

Über eine anschließende FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung durch dehalogenierende Umsetzung mit Benzol und katalytischen Mengen $AlCl_3$ wird DOPT **1** in < 30 % d.Th. Ausbeute isoliert. Aufgrund der geringen Selektivität und Spezifität bezüglich der alleinigen DOPT-Bildung und der damit verbundenen Vielzahl potentieller Reaktanden im Reaktionsgemisch kann jedoch eine große Anzahl verschiedener chlor-aromatischer Nebenprodukt-Spezies wie 5,11-Dichlorotetracen **17** und 5,6-Dichloro-11,12-phenylentetracen **18** auftreten. Daneben konnten hauptsächlich die mono-, tri- und tetra-arylierten Produkte 11,12-Phenylentetracen **19** (302 m/z), 5,6-Diphenyl-11,12-phenylentetracen **20** (454 m/z) sowie 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen **2** (Pseudorubren; 530 m/z) und 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen **11** (Rubren; $[11^+]$ = 532 m/z, Kristallstruktur siehe Abbildung 12) z.T. säulenchromatographisch separiert und kristallisiert (**2** und **11**), bzw. massenspektrometrisch detektiert werden. Ein rationaler Zugang zu großen Mengen an DOPT **1** scheint auf Grundlage der Reaktionssequenz nach LANG somit nicht realisierbar. Die verbesserte Darstellung der Zwischenstufe nach YAGODKIN **16** eröffnet jedoch einen weiteren Zugang zu DOPT **1** über Bildung der Vorstufe Pseudorubren **2** (siehe Kapitel 7.3.2).

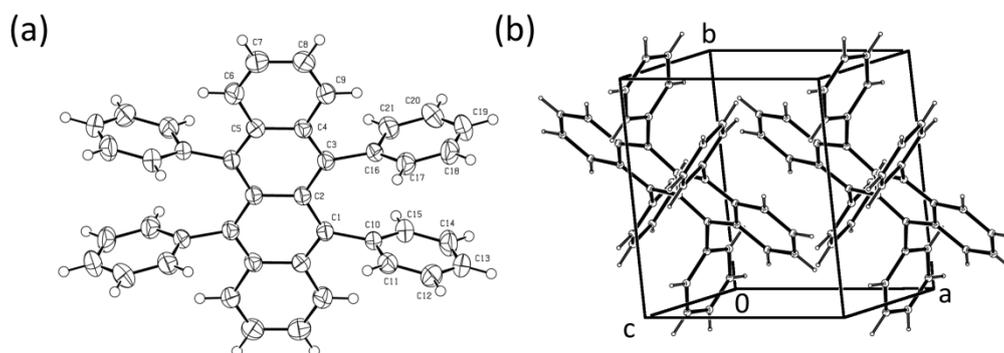
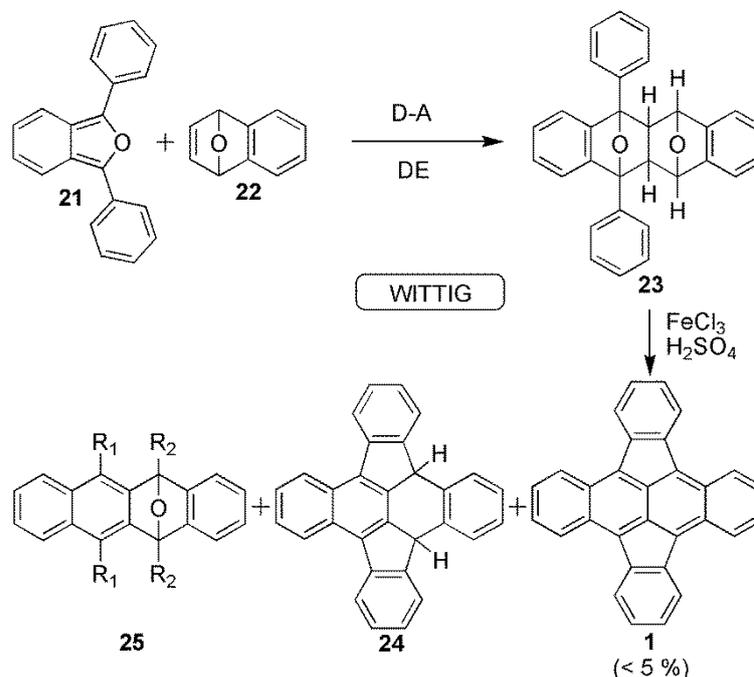


Abbildung 12: (a) ORTEP-Plot^[117] von 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen (Rubren) **11** als detektiertes Nebenprodukt der LANGschen Reaktionssequenz (Säulenchromatographisch mit Toluol an Kieselgel60 separiert und anschließend kristallisiert aus DCM bei Raumtemperatur). (b) Elementarzelle von **11**. Die Kristallstrukturparameter sind in Tabelle 2 hinterlegt.

7.2.3.2 Direkte Synthese nach WITTIG via [4+2]-DIELS-ALDER-Cycloaddition

Die Synthesesequenz nach WITTIG erzeugt den Tetracen-Grundkörper aus 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** und 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin **22** über eine [4+2]-Cycloaddition nach DIELS *und* ALDER (D-A) (Schema 15).^[108,131,132]



Schema 15: Syntheseroute nach WITTIG^[108] über eine [4+2]-DIELS-ALDER-Cycloaddition von **21** und **22**. Die Darstellung des Stereoisomerengemisches von 5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen **23** (vgl. Abbildung 13) gelingt quantitativ. Die harsche Umsetzung zu DOPT **1** unter Verkohlung mit $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ermöglicht eine Vielzahl an Nebenprodukten, wie 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-o-phenyltetracen **24** oder **25** ($\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H, Ph}$; exemplarisch: 5,12-Diphenyl-6,11-oxido-6,11-dihydrotetracen, mit $\text{R}_1 = \text{Ph}, \text{R}_2 = \text{H}$) und gelingt daher nur in Ausbeuten von < 5 % d.Th.

Durch Einsatz des zur Gruppe der sehr reaktiven *cis,cis*-1,4-disubstituierten 1,3-Diene gehörigen **21** werden erwartungsgemäß hohe Ausbeuten des stereoisomeren Cycloadditionsprodukts **23** erzielt. In nachstehender Abbildung 13 sind die vier mechanistisch möglichen Konfigurationsisomere **23a** (*endo-exo*), **23b** (*exo-exo*), **23c** (*exo-endo*), **23d** (*endo-endo*) von 5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen **23** räumlich sowie schematisch dargestellt.

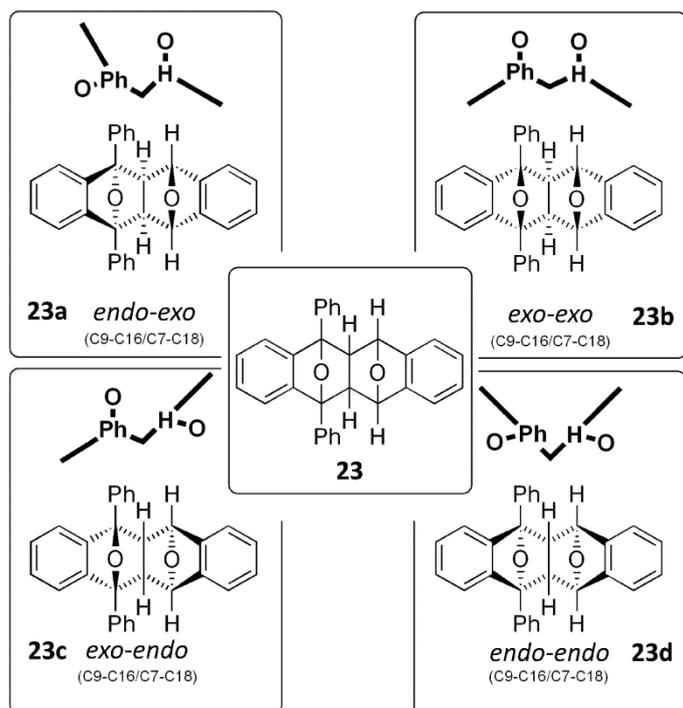


Abbildung 13: Konfigurationsisomere **23a-23d** von 5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen **23** nach [4+2]-DIELS-ALDER-Cycloaddition von 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** und 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin **22**. Eine schematische Darstellung der räumlichen Geometrie in Seitenansicht ist jeweils oberhalb der Isomere abgebildet; dabei steht O für die verbrückenden Epoxy-Gruppen, Ph und H für die Phenyl sowie Hydrid-Substituenten an den Bezugsebenen C9-C16 sowie C7-C18. WITTIG erwartete **23a** sowie **23d** in Konsequenz der maximalen Häufung an Doppelbindungen im Übergangszustand. Per Kristallstruktur und NMR wurden hingegen ausschließlich **23a** sowie **23b** (4:1) nachgewiesen. Zusätzliche NMR-Daten (Abbildung 14) schließen die Existenz der restlichen Isomere mit hoher Wahrscheinlichkeit aus.

Dabei konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals beide Stereoisomere **23a** (Kristallhabitus^[133]: prismatisch) und **23b**•CHCl₃ (Kristallhabitus^[133]: planar/tafelig) separiert und kristallisiert werden (Abbildung 15). Die gewonnenen kristallographischen Daten konnten zudem die von Wittig getroffenen Annahmen teilweise widerlegen, dass es gemäß des „Prinzip(s) der maximalen Häufung von Doppelbindungen im Übergangszustand“ der DIELS-ALDER-Cycloaddition zur ausschließlichen Ausbildung der *endo-exo* **23a** und *endo-endo* **23d** Isomere kommt. Dabei bezieht sich *endo* (gegenüberliegende Seite) und *exo* (gemeinsame Seite) auf die Orientierung der (Epoxy-)Brücke(n) zum restlichen Hexahydrotetracenkörper. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse decken sich ebenfalls mit jüngeren Arbeiten von GARCÍA et al., welche die grundsätzliche Existenz einer *endo-exo*-Selektivität der DIELS-ALDER Reaktion aufgrund sekundärer Orbital-Wechselwirkungen (engl. *Secondary Orbital Interactions*, SOI) revidieren.^[134] Eine Quantifizierung des Enantiomerenverhältnisses über einen Vergleich der NMR-Intensitäten beider Isomere gelingt aufgrund einer in Lösung unmittelbar einsetzenden Retro-DIELS-ALDER-Reaktion nur teilweise. Nach Resuspension der erhaltenen Stereoisomerenmischung **23** in [D₁]CDCl₃ tritt eine anteilige Cycloreversion in die Edukte **21** und **22** ein. Das Gesamtverhältnis von **23a:23b:21:22** beträgt dabei ca. 4:1:2:2 (Abbildung 14). Die Identität des Stereoisomerenmischungs **23a:23b** wurde zuvor per IR-Spektroskopie verifiziert.

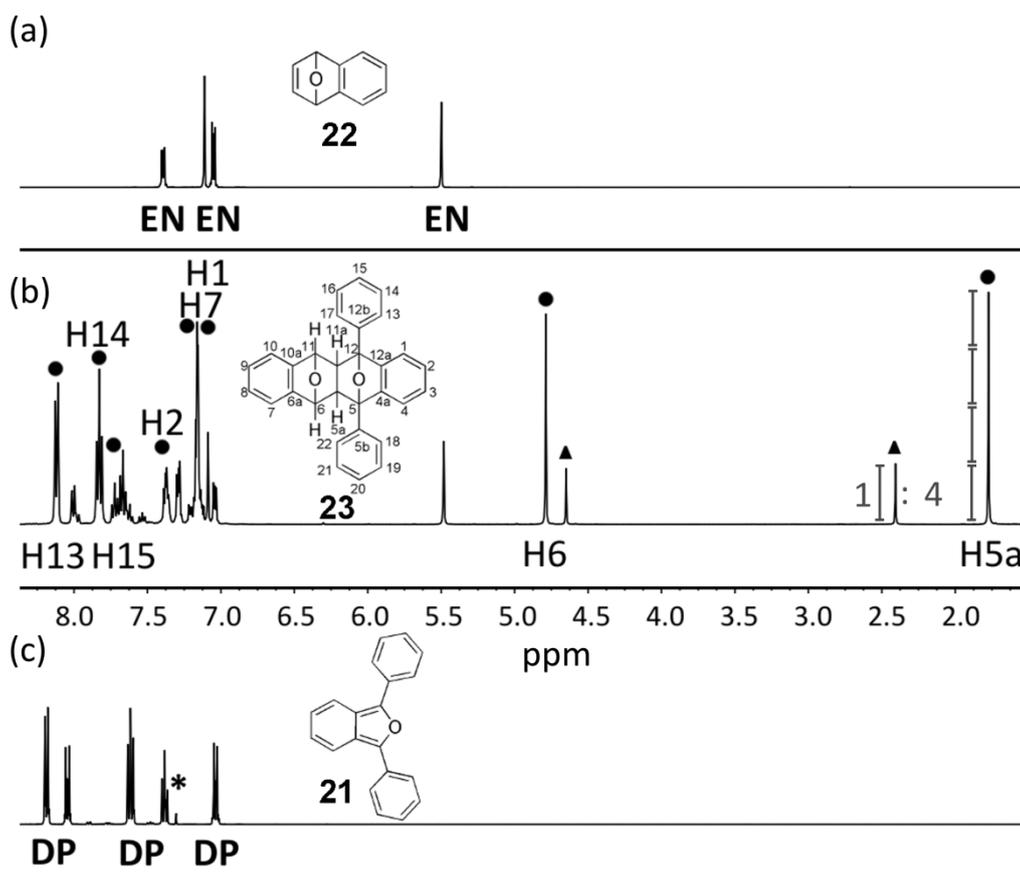


Abbildung 14: Übersicht über die ^1H -NMR-Signallage (500 MHz; $[\text{D}_1]\text{CHCl}_3$, 25°C , TMS) bei Resuspension von analysenreinem DIELS-ALDER-Produkt **23** nach WITTIG.^[108] (a) Dienophil 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin **22** (EN). (c) Dienkomponente 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** (DP). (b) 5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen **23**. Es kommt zum einen zur Retro-DIELS-ALDER-Reaktion unter Freisetzung der detektierten Edukte (EN) und (DP), zum anderen können die (•) *endo-exo*-**23a** (vgl. Abbildung 15 (oben)) und (Δ) *exo-exo*-Isomere **23b** (vgl. Abbildung 15 (unten)) unterschieden werden. Dies gelingt repräsentativ über deren Singulett-Signale an H5a sowie H6. Aufgrund der räumlichen Ausrichtung in **23b** sind die Protonen an H5a magnetisch stärker entschirmt; sie liegen innerhalb einer „Wanne“. Dies ist an einem Versatz (engl. *Shift*) zu höheren ppm-Werten von ca. +0.5 ppm zu erkennen. Die peripheren Protonen an H6 liegen außerhalb der geformten „Wanne“ und sind somit magnetisch stärker geschirmt um -0.2 ppm. Es kann ein stabiles Stereoisomerenverhältnis **23a**:**23b** bei 25°C in $[\text{D}_1]\text{CHCl}_3$ -Lösung von ca. 4:1 abgeleitet werden. Das Gesamtverhältnis von **23a**:**23b**:**21**:**22** beträgt dabei ca. 4:1:2:2. Eine vollständige Zuweisung des *exo-exo*-Isomeren **23b** gelingt aufgrund der teilweisen Überlagerung der Signallagen nicht. (*) Das Signal bei 7.26 ppm stammt von restlichem CHCl_3 aus dem deuterierten Lösungsmittel.

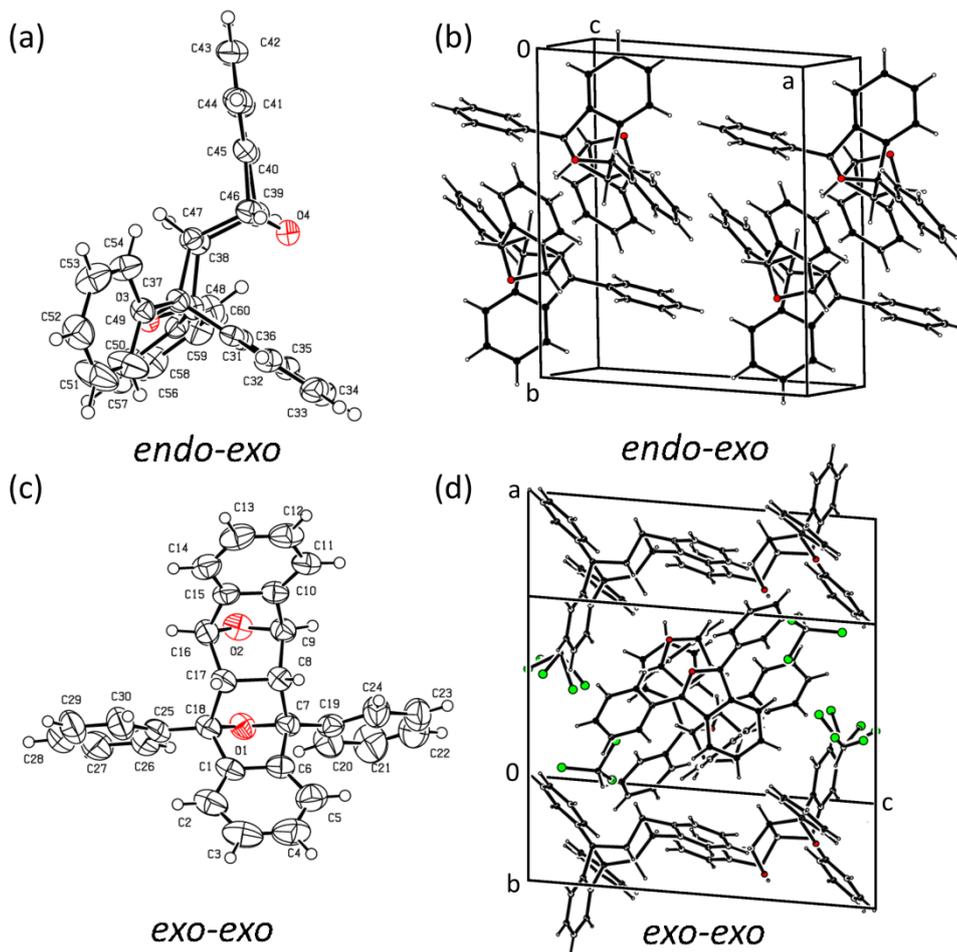


Abbildung 15: (a) ORTEP-Plot^[117] sowie (b) Elementarzelle des isolierten *endo-exo*-Isomers **23a** (Prismen) nach [4+2]-DIELS-ALDER-Cycloaddition von 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** und 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin **22** nach WITTIG. (c) ORTEP-Plot^[117] sowie (d) Elementarzelle des isolierten *exo-exo*-Isomers **23b**• CHCl_3 • H_2O (Plättchen) mit fehlgeordneten CHCl_3 -Lösungsmittelmolekülen in freien Gitterpositionen; (rot = Sauerstoff, grün = Chlor, schwarz = Kohlenstoff, weiß = Wasserstoff). Die Kristallparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

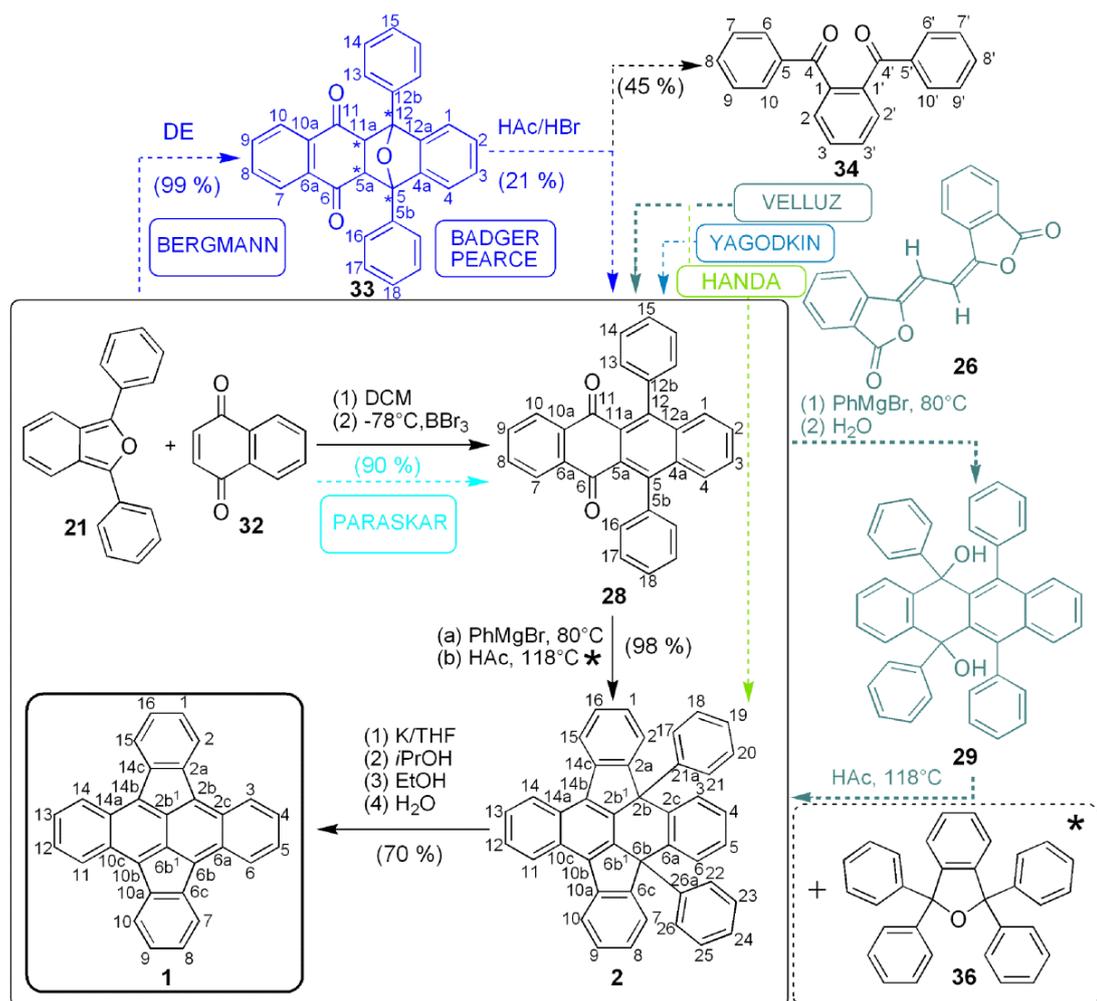
Anteile der Edukte sind im Festkörper per Infrarotspektroskopie hingegen nicht zu detektieren. Hierbei liegen die charakteristischen Absorptionsbereiche der Edukte beispielsweise für **22** bei 1595 und 1490 cm^{-1} sowie für **21** bei 1276 und 842 cm^{-1} . Diese Regionen sind im DIELS-ALDER-Produkt hingegen vollständig transluzent und zeigen keine Absorption. Zusätzlich tritt durch Freisetzung von **21** eine unmittelbare gelb-Färbung ($\lambda_{\text{max, exp.}}(\text{CDCl}_3) = 415 \text{ nm}$; freies **21**^[135]: $\lambda_{\text{max, lit.}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 416 \text{ nm}$) der zuvor weißen Probe in Lösung ein. Die anschließende dehydratisierende Umsetzung zu DOPT **1** mit FeCl_3 in konz. Schwefelsäure bildet DOPT **1** jedoch nur in geringen Ausbeuten von < 5 % d.Th., ähnlich der Route nach BADOCHÉ mit Ausbeuten von ca. 10 % d.Th. (Kapitel 7.2.2). Die massenspektrometrische Analyse gibt ferner Hinweise auf Moleküle der höheren Massen 378, 396 sowie 414 m/z. Diese Ergebnisse lassen beispielsweise auf dihydriertes 5,12-Dihydro-5,6:11,12-diphenyltetracen (378 m/z; Dihydro-DOPT) **24** und eine einfach dehydratisierte (396 m/z; exemplarisch 5,12-Diphenyl-6,11-oxido-6,11-dihydrötetracen) **25** sowie die nicht vollständig umgesetzte DIELS-ALDER-Komponente (414 m/z) **23** schließen. Die zusätzlich detektierten Signale (m/z) von 270 und 280 im Rohprodukt der WITTIGSchen DOPT-Synthese geben Hinweise auf eine unspezifisch verlaufende primäre Dehydratisierung von **23** in sowohl 6,12- als auch 5,11-Position und einsetzender Retro-DIELS-ALDER Reaktion zu 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** (270 m/z)/Naphthalin und 1,4-Diphenyl-naphthalin (280 m/z)/Isobenzofuran.

Tabelle 2: Kristalldaten von 5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydotetracen **13**, 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen (Rubren) **11**, *endo-exo*-5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydotetracen **23a** (Prismen), *exo-exo*-5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydotetracen **23b**•CHCl₃•H₂O (Plättchen).

Verbindung	13	11 (Rubren)	23a (<i>endo-exo</i>)	23b •CHCl ₃ •H ₂ O (<i>exo-exo</i>)
Kristallgröße	0.36x0.30x0.04 mm ³	0.24x0.22x0.10 mm ³	0.48x0.40x0.20 mm ³	0.50x0.46x0.24 mm ³
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe, Z	<i>P</i> 2 ₁ /m (Nr 11), Z = 4	<i>P</i> 1̄ (Nr 2), Z = 4	<i>P</i> 1̄ (Nr 2), Z = 4	<i>P</i> 1̄ (Nr 2), Z = 4
Elementarzelle	a = 14.274(1) Å b = 6.9450(7) Å c = 16.841(2) Å α = γ = 85.056(5)° β = 100.06(1)°	a = 7.082(1) Å b = 8.580(1) Å c = 11.982(2) Å α = 93.36(1)° β = 105.63(2)° γ = 96.02(1)°	a = 10.4850(7) Å b = 12.8727(8) Å c = 16.705(1) Å α = 85.056(5)° β = 72.035(6)° γ = 84.248(5)°	a = 18.141(2) Å b = 14.051(2) Å c = 17.009(2) Å α = 106.17(1)° β = 94.39(1)° γ = 110.32(1)°
V	1643.8(3) Å ³	694.41(18) Å ³	2130.3(2) Å ³	2796.9(7) Å ³
Summenformel	C ₁₈ H ₈ Cl ₆	C ₄₂ H ₂₈	C ₃₀ H ₂₂ O ₂	C ₃₁ H ₂₅ Cl ₃ O ₃
Molmasse	436.94 g/mol	532.64 g/mol	414.48 g/mol	549.84 g/mol
Dichte (berechnet)	1.766 g/cm ³	1.274 g/cm ³	1.292 g/cm ³	1.306 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.041 mm ⁻¹	0.072 mm ⁻¹	0.080 mm ⁻¹	0.358 mm ⁻¹
F(000)	872	280	872	1136
ΘBereich	2.63 to 25.19°	2.63 to 25.19°	2.57 to 25.19°	2.76 to 25.35°
Indexbereich	-17/17, -8/8, -20/17	-8/8, -10/10, -14/14	-11/12, -15/13, -19/19	-15/15, -16/16, -20/20
erfasste Reflexe	6161	7074	14604	18685
unabhängige Reflexion	6161 [R(int) = 0.0000]	7074 [R(int) = 0.0000]	7613 [R(int) = 0.0160]	10166 [R(int) = 0.0286]
Vollständigkeit	97.3 %	99.9 %	99.4 %	99.5 %
beobachtet	[I > 2σ (I)]	[I > 2σ (I)]	[I > 2σ (I)]	[I > 2σ (I)]
verwendete Reflexe für Verfeinerung	6161	6161	7613	10166
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten
größte Differenz	0.690 and -0.494 e Å ⁻³	0.993 and -0.983 e Å ⁻³	0.197 and -0.195 e Å ⁻³	1.103 and -0.525 e Å ⁻³
Peak und Loch				
Positionierung der Protonen	geometrisch	geometrisch	geometrisch	geometrisch
verfeinerte Parameter	278	193	577	649
GOF an F ²	1.047	0.940	1.124	1.055
wR2 (gesamte Daten)	0.2100	0.1577	0.1069	0.3100
R1 [I > 2σ (I)]	0.0717	0.0526	0.0462	0.0888

7.3 Indirekte Syntheserouten zu DOPT über Pseudorubren

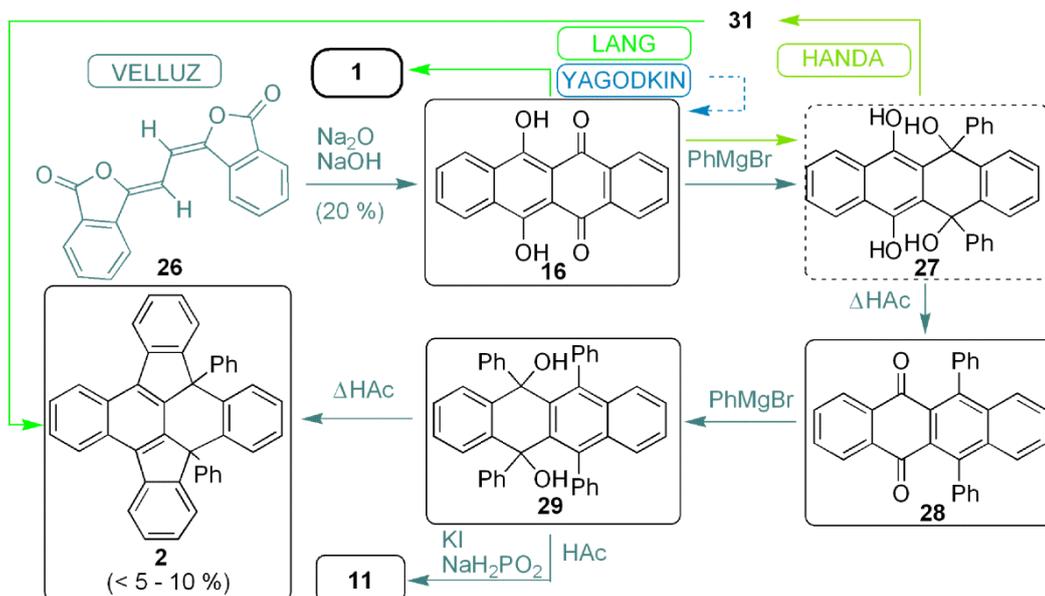
Neben den bereits vorgestellten direkten DOPT-Synthesen nach DUFRAISSE^[105], BADOCHÉ^[106], LANG^[107] und WITTIG^[108] wurde dessen Darstellung im Rahmen der vorliegenden Arbeit über den diphenylierten Vorläufer Pseudorubren **2** intensiv studiert (siehe Übersicht dieses Kapitels in Schema 16). Angelehnt an die Route nach BADOCHÉ^[106] (Schema 11, Kapitel 7.2.2) scheint der Zugang zu DOPT **1** über doppelt reduktive Dephenylierung von **2a** auch mit dem leichter zu synthetisierenden Strukturisomer **2** möglich. Zudem schien über zusätzliche Optimierung der historischen Pseudorubren-Route nach DUFRAISSE und VELLUZ^[109] durch jüngere Protokolle nach YAGODKIN^[113] sowie BERGMANN^[39], BADGER und PEARCE^[115] und PARASKAR^[38] eine schnelle Verfügbarkeit von **1** über **2** in großem Maßstab realisierbar. Neben den etablierten Pseudorubren-Routen bestand nach Chlorsubstitution an **27** (Schema 17 und Schema 18) ferner die Möglichkeit der LANGschen Umsetzung des entstandenen Tetrachlorids **31** zur gewünschten DOPT-Vorstufe Pseudorubren **2**. Daher bestand die Herausforderung darin, ältere Literatur und damit z.T. historische Reaktionssequenzen mit jüngeren Fortschritten in der chemischen Synthese zu vereinen, um einen rationalen Zugang zu Pseudorubren **2** und damit zu DOPT **1** zu etablieren. Aus der Untersuchung aller nachstehend gezeigten Routen wurde die in Schema 16 zentral dargestellte 3-stufige Synthesestrategie entwickelt. Diese ist Grundlage der Veröffentlichung (Kapitel 3.1).^[35] Anschließend werden zwei mögliche Mechanismen der doppelten reduktiven Dephenylierung präsentiert und diskutiert.



Schema 16: Im Rahmen der Arbeit publizierte Syntheseroute zu DOPT **1** über Pseudorubren **2** in hohen Ausbeuten.^[35] Die publizierte Routen zum Intermediat **28** über (→) BADGER und PEARCE^[115], (→) PARASKAR^[38] sowie (→) DUFRAISSE und VELLUZ^[109] und (→) YAGODKIN^[113] bzw. **2** nach (→) HANDA und LANG^[107,111] sind farblich analog Schema 8 kodiert. Unter den Reaktionsbedingungen nach BERGMANN^[39] sowie BADGER und PEARCE konnte erstmals die bevorzugte Bildung von **34** (in Ausbeuten von 45 % d.Th.) per Kristallstrukturanalyse gesichert werden. Dies entsteht durch Oxidation der per Retro-DIELS-ALDER-Reaktion aus 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (BERGMANN Komponente^[39]) **33** freigesetzten Eduktkomponente **21**. Darüber hinaus konnte die verlustreiche Isolierung des Intermediats **29** durch *in situ* Dehydratisierung des GRIGNARD-Produkts umgangen werden. Sämtliche Verunreinigungen verbleiben durch optimierte Reaktionsführung in Lösung. Pseudorubren **2** kann somit verlustfrei und analysenrein separiert werden. (*) Ferner konnte das Nebenprodukt **36** aus der Mutterlauge isoliert und kristallographisch charakterisiert werden. Es entsteht aus Reaktion von in geringen Anteilen gebildetem **34** mit überschüssigem GRIGNARD-Reagenz und anschließender Dehydrierung im essig-sauren Milieu.

7.3.1 Synthese von Pseudorubren nach DUFRAISSE und VELLUZ

Nach der Route von DUFRAISSE und VELLUZ^[109] (Schema 8 und Schema 17) erhält man den Tetracengrundkörper 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion **16** über direkte Cyclisierung von 5,5'-(1,2-Ethandiyliden)-bis-(5H)-3,4-benzofuran-2-on **26** (nach GABRIEL und LEOPOLD^[110]) mit Na₂O und NaOH in Ausbeuten von ca. 20 % d.Th. Das so erhaltene und mit der YAGODKIN-Route (Schema 14, Ausbeute an **16**: 78 % d. Th.) identische **16** wird mit Phenylmagnesiumchlorid zunächst doppelt phenyliert. Hierbei wird die Bildung der intermediären Tetrahydroxy-Spezies 5,12-Diphenyl-5,6,11,12-tetrahydroxytetracen **27** angenommen.



Schema 17: Originale Route zu Pseudorubren **2** in 5 Stufen nach DUFRAISSE und VELLUZ^[109] in geringer Ausbeute (< 5 % d. Th.) und Reinheit. Die verlustreiche Reaktionsführung über das Intermediat 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion **16** begünstigt die Bildung einer Vielzahl an unerwünschten Nebenprodukten unter GRIGNARD-Bedingungen (Schema 18). Die Dehydrierung kann sowohl Vakuum-thermisch als auch in siedendem Eisessig (ΔHAc) erfolgen. Die von YAGODKIN^[113] aufgegriffene Zwischenstufe **16** stellt eine direkte Verbindung zu DOPT **1** her über (→) LANG^[107] und dessen Intermediat **13** (vgl. Schema 14). (→) Das Intermediäre **27** kann nach Chlorierung über **31** in Anlehnung an LANG ebenfalls zu **2** umgesetzt werden (vgl. Schema 19). Hierbei können Ausbeuten von < 10 % d. Th. realisiert werden. Zusätzlich bietet das Intermediat **29** die Möglichkeit der Synthese von Rubren **11** über Umsetzung mit Kaliumiodid (KI) und Natriumhypophosphit (NaH₂PO₂).

Aufgrund des verwendeten Überschusses an GRIGNARD-Reagenz Phenylmagnesiumbromid ist eine anteilige Deprotonierung der naphthalinischen Hydroxygruppen an **27** zu erwarten und es kann gemäß nachstehendem Schema 18 in Nebenreaktion u.a. zur Bildung der Diketospezies 5,12-Diphenyl-5,12-dihydroxy-tetracen-6,11-dion **30** kommen. Hierbei konnte dessen Konnektivität anhand einer Kristallstrukturanalyse erstmals bestätigt werden (Abbildung 16).

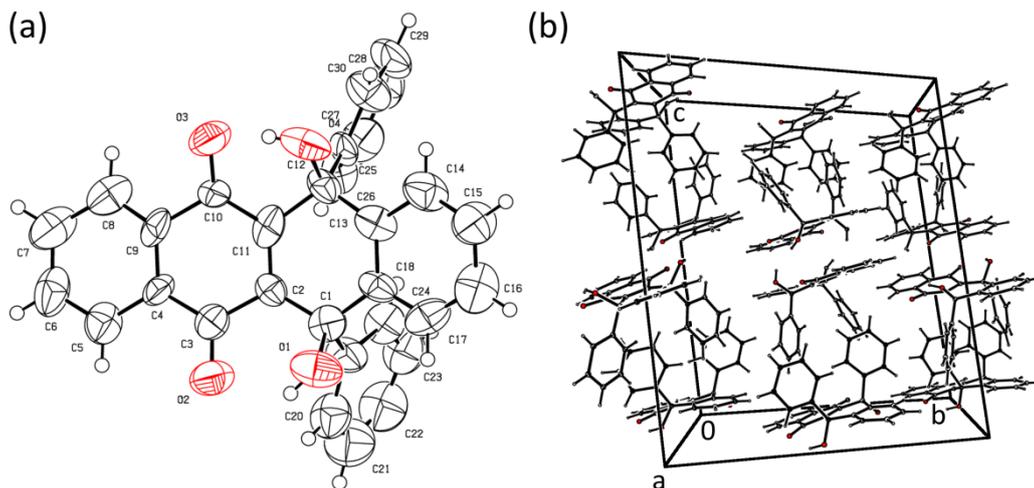
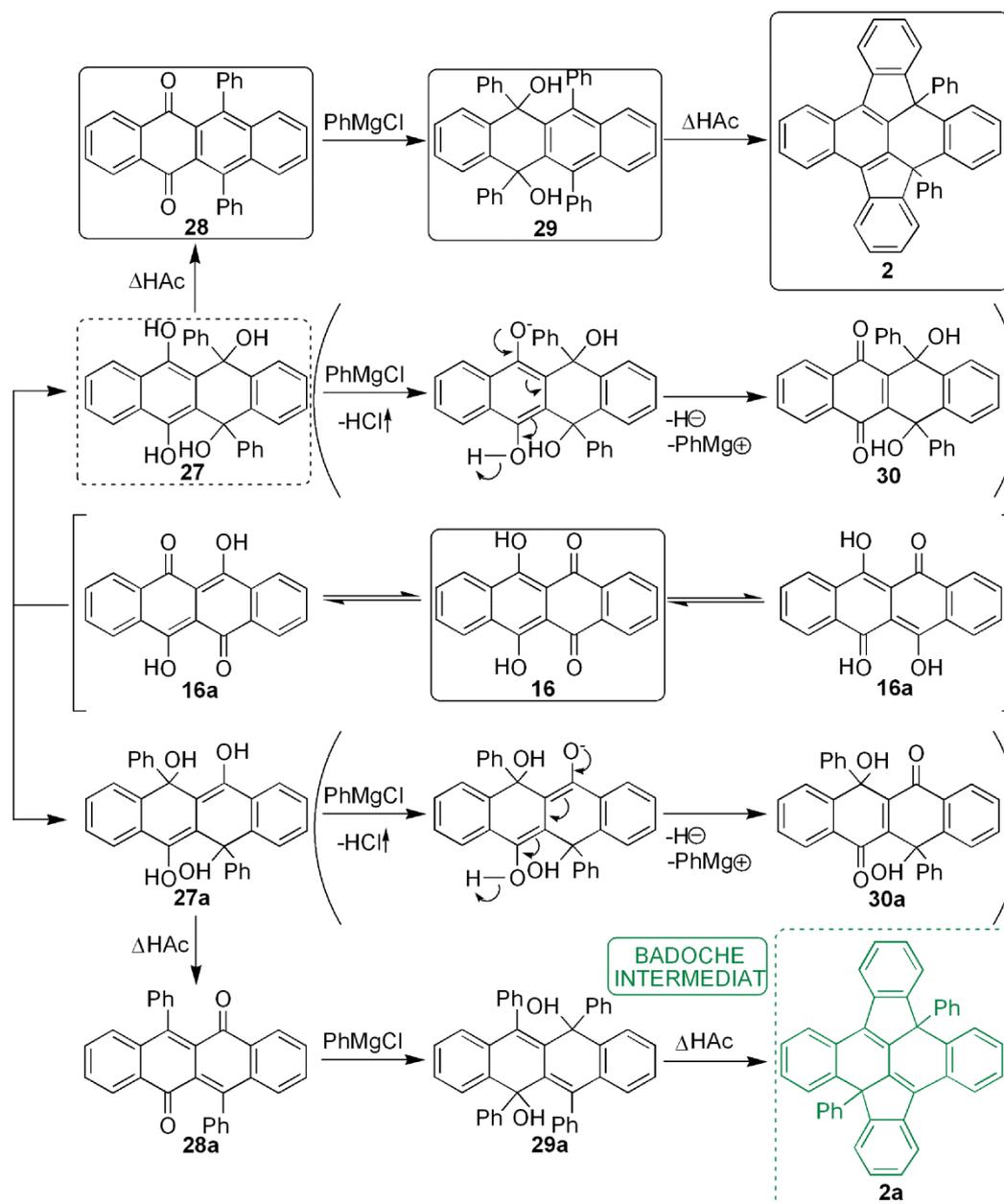


Abbildung 16: (a) ORTEP-Plot^[117] von 5,12-Diphenyl-5,12-dihydroxy-tetracen-6,11-dion **30** in geringer Qualität (vgl. Tabelle 3) und hoher Fehlordnung. Die Konstitution bestehend aus *p*-Chinon und 1,1,4,4-tetrasubstituiertem 6-Ring am zentralen Tetracenkörper ist zweifelsfrei gesichert. (b) Orientierung von **30** in der Elementarzelle. Die Phenylsubstituenten zweier Moleküle greifen versetzt ineinander. Die Tetracenkörper sind untereinander parallel angeordnet; (rot = Sauerstoff).

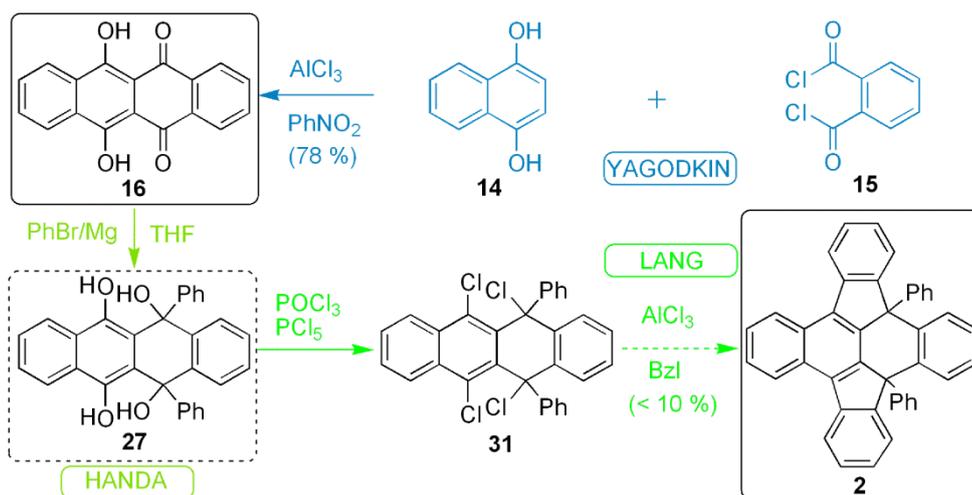
Über die Keto-Enol-Tautomerie von **16**^[130] ist daneben die strukturisomere Verbindung 5,11-Dihydroxy-tetracen-6,12-dion **16a** und darüber dessen diphenyliertes Produkt 6,12-Diphenyl-5,6,11,12-tetrahydroxytetracen **27a** möglich. Dessen Deprotonierung führt zur korrespondierenden Diketo-Spezies 6,12-Diphenyltetracen-6,12-dihydroxytetracen-5,11-dion **30a**. Über anschließende Dehydratisierung von **27** resp. **27a** im Vakuum bei hohen Temperaturen wird 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion **28** bzw. 6,12-Diphenyltetracen-5,11-dion **28a** gewonnen. Erneute Umsetzung mit Phenylmagnesiumchlorid im Überschuss führt zu intermediärem 5,6,11,12-Tetraphenyl-6,11-dihydroxytetracen **29**(/**29a**), welches in siedendem Eisessig (Δ HAc) in Pseudorubren **2** bzw. dessen strukturisomere Verbindung 6,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-6,12-dihydroxytetracen **2a** (BADOCHÉ-Intermediat, Schema 11, Kapitel 7.2.2) überführt werden kann.



Schema 18: Darstellung möglicher Reaktionen im Rahmen der Umsetzung von **16** nach DUFRAISSE und VELLUZ^[109] über sequentielle GRIGNARD-Reaktionen. (eckige Klammern) beobachtete Keto-Enol-Tautomerie zwischen **16** und **16a**^[130]. (unten) Doppelte Phenylierung des Keto-Enol-Tautomeren **16a** zu **27a**. Dehydratisierung von **27a** in Eisessig liefert **28a**. Anschließende GRIGNARD-Reaktion bildet **29a** und darüber das BADOCHÉ-Intermediat (Schema 11, Kapitel 7.2.2) und Strukturisomere zu Pseudorubren **2a** nach erneuter Dehydratisierung in siedendem Eisessig (ΔHAc). (oben) Reaktion am *p*-Chinon **16** bildet **28** über das Tetrahydroxid 5,12-Diphenyl-5,6,11,12-tetrahydroxytetracen **27**. Anschließende GRIGNARD-Reaktion zu **29** sowie Dehydratisierung liefert die Zielverbindung Pseudorubren **2**. (Runde Klammern) Während der Reaktion kann durch Reaktion von **27+27a** mit überschüssigem GRIGNARD-Reagenz und HCl-Ausgasung (HCl↑) eine erneute Deprotonierung an einer freien OH-Gruppe zur Abspaltung eines Hydrids führen, wobei die detektierten Diketone **30+30a** (EI (70 eV): 444 m/z, IR: ν(C=O)) als Nebenprodukt entstehen. Die Bildung von **30** konnte in erster Kristallstruktur belegt werden (Abbildung 16).

7.3.2 Synthese von Pseudorubren in Anlehnung an HANDA und LANG über YAGODKIN

Wie bereits in Schema 17 angedeutet, scheint eine Verkürzung und Optimierung der Syntheseroute nach DUFRAISSE und VELLUZ^[109] unter Verwendung der jüngeren Synthese von **16** nach YAGODKIN (Ausbeuten von ca. 78 % d.Th. an **16**) mit anschließender Phenylierung nach HANDA^[111] zu **27** sowie nachgelagerter Chlorierung mit $\text{POCl}_3/\text{PCl}_5$ zu 5,12-Diphenyl-5,6,11,12-tetrachlortetracen **31** möglich (Schema 19, zentral). Meine Untersuchungen zeigten, dass durch Umsetzung von **31** unter LANGSchen Bedingungen mit AlCl_3/Bzl aufgrund der geringen Selektivität im letzten Reaktionsschritt ein ebenfalls breites Nebenproduktspektrum erhalten wird. Eine Abtrennung des nur anteilig gebildeten Pseudorubrens **2** aus dem Produktgemisch ist erwartungsgemäß aufwändig und resultiert aufgrund des unspezifischen Reaktionstyps (vgl. Kapitel 7.2.3.1) nur in geringen Ausbeuten (< 10 % d.Th.). Wegen der geringen Ausbeuten und des breiten Nebenproduktspektrums bietet diese Syntheseroute keine Vorteile gegenüber den bereits vorgestellten Synthesemöglichkeiten und kann deshalb in der Praxis nur informativen Erkenntnisgewinn bedeuten.



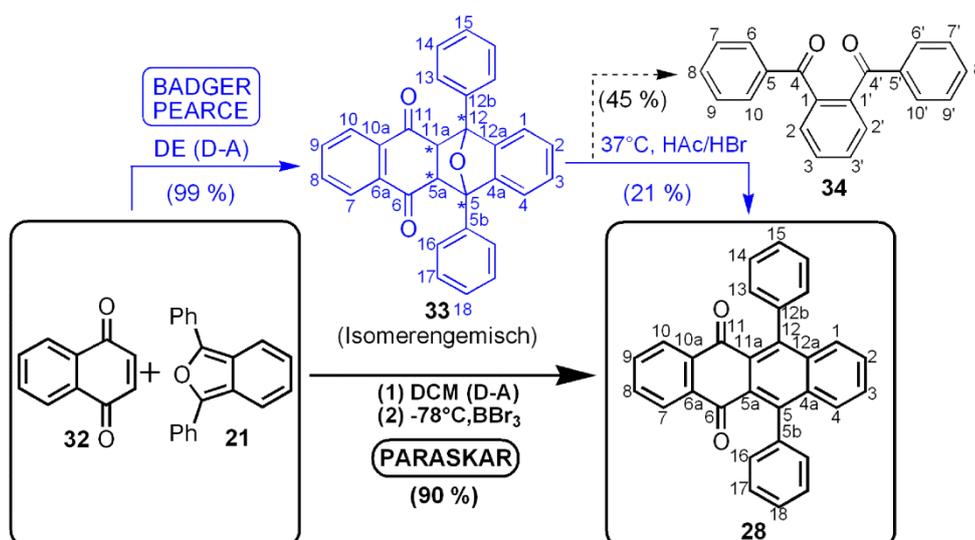
Schema 19: An (\rightarrow) HANDA^[111] und (\rightarrow) LANG^[107] angelehnte Route zur Darstellung von Pseudorubren **2**. Ausgehend vom Edukt **16** nach (\rightarrow) YAGODKIN^[113] kann über doppelte Phenylierung mit *in situ* generiertem PhMgBr nach HANDA **27** erhalten werden. Anschließende Tetrachlorierung nach LANG und entsprechende dehalogenierende Umsetzung mit $\text{AlCl}_3/\text{Benzol}$ (BzI) bildet Pseudorubren **2** jedoch nur in geringer Selektivität (Ausbeuten von < 10 % d.Th.).

7.3.3 Optimierte Synthese von Pseudorubren über 28 nach BADGER-PEARCE und PARASKAR

Die in Schema 18 dargestellte breite Nebenproduktbildung aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie zwischen **16** und **16a** reduziert die erzielbare Ausbeute an reinem **28** nach DUFRAISSE und VELLUZ^[109] bereits zu Beginn der Reaktionssequenz erheblich. Daher wurden alternative Direktzugänge zum Intermediat **28** entsprechend der jüngeren Literatur untersucht (Schema 20).

7.3.3.1 Synthese von 28 nach BADGER und PEARCE

Nach Arbeiten von BADGER und PEARCE^[115] kann analysenreines **28** ebenso durch Umsetzung des zuvor per [4+2]-DIELS-ALDER-Cycloaddition (D-A) aus 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (DP) **21** und 1,4-Naphthochinon (engl. *NaphthoQuinone*, NQ) **32** in Diethylether (DE) gebildeten 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*^[39]) **33** durch anschließende Umsetzung in einer Mischung aus Essigsäure (HAc) und Bromwasserstoffsäure (47.63 % HBr in H₂O) bei 37°C erhalten werden (Schema 20 (oben)).



Schema 20: Vergleich der Routen nach BADGER und PEARCE^[115] (oben) sowie PARASKAR et al.^[38], der hervorgehobene Reaktionsschritt ist Auftakt der DOPT-Synthese (Kapitel 3.1). (unten) Durch Umsetzung der DIELS-ALDER Komponenten 1,4-Naphthochinon **32** und 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** in Diethylether (DE) - statt im Original in Xylol (Isomerengemisch) - wird die Stereoisomerenmischung 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*^[39]) **33** nahezu quantitativ isoliert (Ausbeuten von 99 % d. Th.). Nach Resuspension in einer Mischung aus HAc und HBr bei 37°C kommt es zu massiv einsetzender Retro-DIELS-ALDER-Reaktion sowie zur Oxidation des zurückgebildeten Diens **21** zu *o*-Dibenzoylbenzol **34** (Ausbeuten von 45 % d.Th.); dessen Bildung konnte erstmals per Kristallstrukturanalyse belegt werden (Abbildung 18). Die Route nach PARASKAR et al.^[38] unterbindet die Cycloreversion durch Umsetzung mit der katalytisch aktiven^[136] starken LEWIS-Säure BBr₃ bei tiefen Temperaturen (-78°C) in Dichlormethan (DCM) weitgehend. Diese katalysiert zum einen die Hinreaktion der DIELS-ALDER-Cycloaddition (D-A) und fördert zum anderen dessen Dehydratisierung zu **28** (Schema 21).

Zudem konnte an dieser Stelle das *endo*-Isomer der *BERGMANN Komponente* **33a** erstmals in guter Qualität kristallisiert und röntgenographisch analysiert werden (Abbildung 20). Die abgewandelte Verwendung von DE statt der in der Literatur verwendeten Lösungsmittel Xylol (Isomerengemisch)^[39] oder CH₂Cl₂^[38] erlaubt daneben eine bislang unerreichte, quantitative Ausbeute an **33**. Hierbei ist das Isomerengemisch in DE vollkommen unlöslich und fällt bei Vereinigung der vormals klaren Edukt-Lösungen von **21** und **32** unmittelbar nach dessen Bildung aus und ist für eine anschließende Retro-D-A unzugänglich.

Die nachstehend gezeigten ¹H-NMR-Messungen in [D₁]CHCl₃ erlauben zusätzlich eine erste Aussage über ein potentielles Stereoisomerenverhältnis **33a** (*endo*):**33b** (*exo*) (Abbildung 17) des bis dato noch nicht in ausreichender Qualität kristallisierbaren *exo*-Isomers.

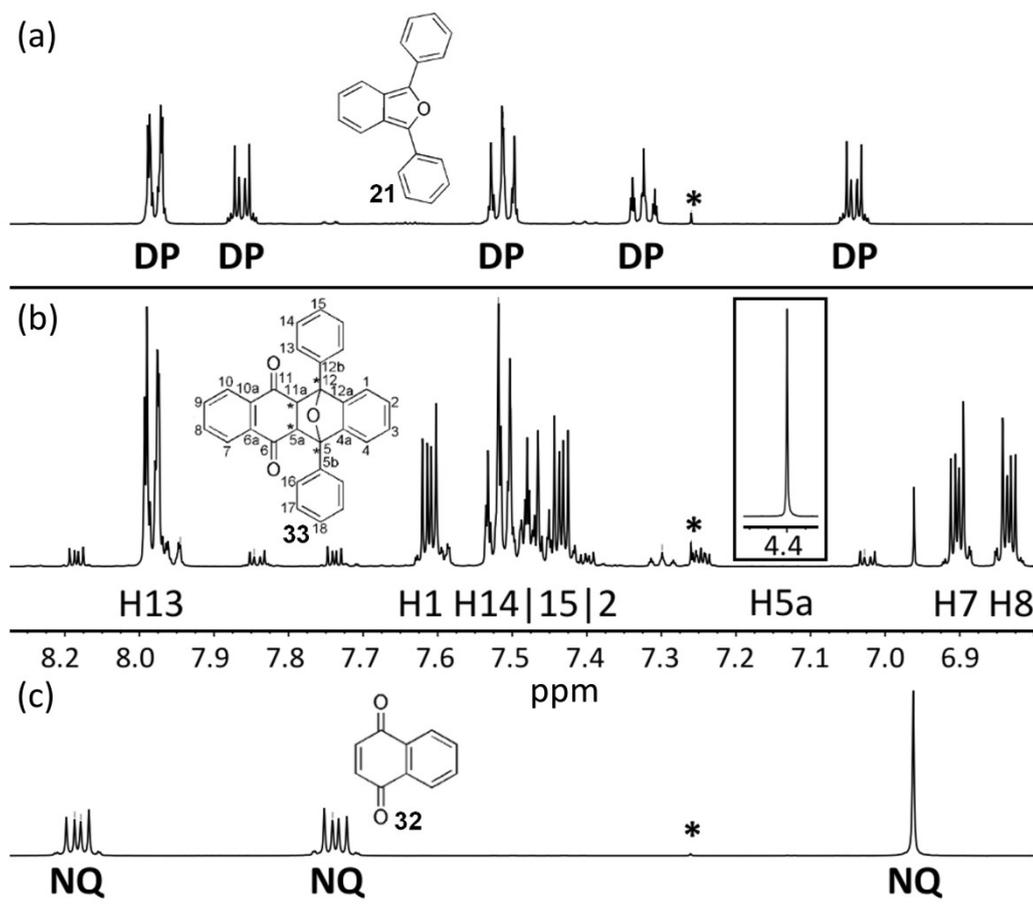


Abbildung 17: Übersicht über die ^1H -NMR-Signallage (500 MHz; $[\text{D}_1]\text{CHCl}_3$, 25°C , TMS) bei Resuspension von analysenreinem **33**. Es kommt zur Retro-DIELS-ALDER-Reaktion und zur Freisetzung der Edukte im Verhältnis **33a**:**21**:**32** von 10:1:1. (a) Dienkomponente 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** (DP). (b) 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (BERGMANN Komponente^[39]) **33**; das starke Singulett von H5a bei 4.4 ppm ist verkleinert in der Box dargestellt. (c) Dienophil Naphthochinon **32** (NQ). (*) Die Signale sind jeweils auf undeutertes CHCl_3 des NMR-Lösungsmittels referenziert. Die Zersetzung in äquimolare Anteile an NQ und DP neben der reinen Signallage von **33a** (Abbildung 20) lässt auf eine Zersetzung der instabileren *exo*-Komponente **32b** in Lösung schließen. Es leitet sich ein Verhältnis von ca. 10:1 für *endo*:*exo* in **33** ab.

Aus analysenreinem† Isomerengemisch **33** wird nach Resuspension im NMR-Lösungsmittel $[\text{D}_1]\text{CHCl}_3$ eine einzelne Signallage vermutlich an **33a** erhalten. Daneben finden sich gleiche Anteile an Edukt **21** sowie **32** im Verhältnis **33a**:**21**:**32** von 10:1:1. Da vorhergehende IR-Messungen† der nach BADGER und PEARCE aus DE präparierten BERGMANN Komponente keine $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsbande des freien **21** aufweisen, deutet das starre 1:1 Verhältnis von **21**:**32** auf eine in Chloroform-Lösung unmittelbar einsetzende Retro-DIELS-ALDER Reaktion hin. Zusätzlich bildet sich aus der rein-weißen BERGMANN Komponente direkt nach Chloroform-Resuspension eine intensive gelbe Farbe aus, welche - analog der WITTIGSchen Reaktionsführung (Kapitel 7.2.3.2) - UV-Vis-spektroskopisch auf das Absorptionsmaximum von **21** zurückzuführen ist ($\lambda_{\text{max., exp.}}(\text{CDCl}_3) = 415 \text{ nm}$; freies **21**^[135]: $\lambda_{\text{max., lit.}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 416 \text{ nm}$). Darüber hinaus zeigt das aus erster Suspension und Retro-(D-A) rekristallisierte Material eine nur marginale Gelbfärbung nach erneuter Suspension in $[\text{D}_1]\text{CHCl}_3$. Die zur Kristallstrukturanalyse gewonnenen Kristalle **33a** (*endo*) lösen sich ebenfalls farblos (Abbildung 20).

Die in den ^1H -NMR-Spektren beobachteten Verhältnisse **33a**:**21**:**32** von 10:1:1 scheinen somit nicht auf Zersetzung der *endo*-Komponente **33a** zurückführbar zu sein, sondern repräsentieren indirekt die instabile *exo*-Komponente **33b**. Es ist jedoch anzumerken, dass bis auf die IR-Daten des BADGER-PEARCE Produkts aus DE sowie dem beobachteten Farbwechsel nach Resuspension keine endgültigen Analysenhinweise auf die tatsächliche Existenz an **33b** vorliegen.

Die Dehydratisierung von resuspendiertem **33a** in einer Mischung aus HAc und HBr bei 37°C verläuft hingegen unspezifisch. Bereits von BADGER *und* PEARCE angeführte Spekulationen bezüglich des Reaktionsverlaufs deuten auf eine dominante Reaktion zu *o*-Dibenzoylbenzol **34** hin, was die geringen Ausbeuten zu **28** von lediglich 21 % d.Th. erklärt.^[115] Die Bildung von **34** in Ausbeuten von 45 % d. Th. konnte durch eine erfolgreiche Kristallstrukturanalyse nun final bestätigt werden (Abbildung 18). Dennoch konnten im direkten Vergleich zur Route nach DUFRAISSE *und* VELLUZ (< 5 % d.Th.) bzw. HANDA *und* LANG (< 10 % d.Th.) via BADGER *und* PEARCE bereits deutlich höhere Ausbeuten an **28** realisiert werden. Gleichzeitig konnte somit bereits eine Synthesestufe eingespart werden und gleichzeitig die einzelnen Zwischen- und Nebenprodukte erstmals sauber charakterisiert werden.

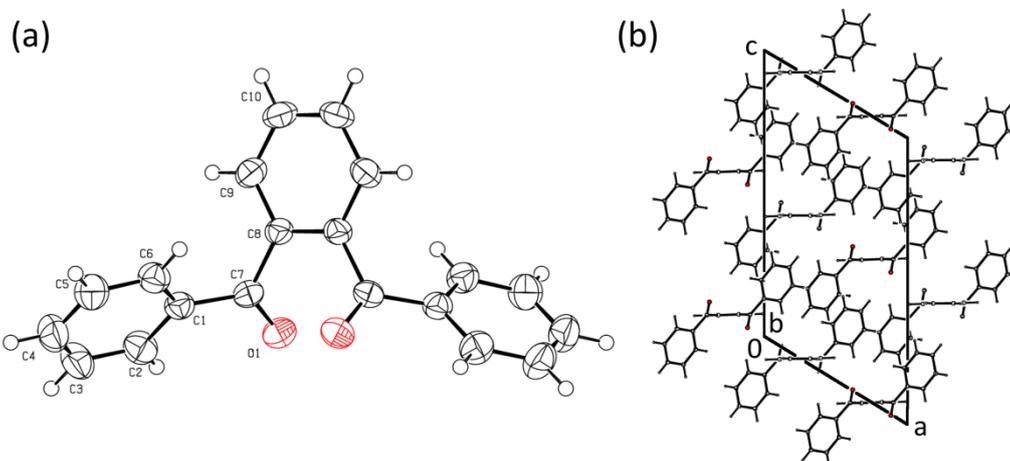


Abbildung 18: (a) ORTEP-Plot^[117] von *o*-Dibenzoylbenzol **34** als eigentliches Hauptprodukt der Route nach BADGER *und* PEARCE. (b) Elementarzelle von **34** mit Blickrichtung entlang der b-Achse. C7 zeigt keine ideal trigonale Geometrie. Die eingeschlossenen Winkel weichen mit 117.50(12)°(C1-C7-C8), 120.53(12)° (O1-C7-C8) sowie 121.97(13)° (C1-C7-O1) signifikant von 120° ab. Die Bindungslänge von 121.70(16) pm (C7-O1) zeugt von einer typischen (C=O)-Doppelbindung. Die Phenyl- P_{Ph}(C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7) und die Phenylenebene P_{Pn}(C7-C8-C9-C10-C10'-C9'-C8') sind, bezogen auf C7, um 73.31(5)° [$\langle P_{Ph}-P_{Pn} \rangle$] zueinander verkippt. Die Kristallstrukturparameter sind in Tabelle 3 gelistet.

Verbindung **34** bildet sich dabei unter saurer Oxidation von der Eduktkomponente **21**, welche über eine thermodynamisch begünstigte Retro-DIELS-ALDER-Reaktion zurückgebildet wird. **34** wird in Ausbeuten von ca. 45 % d.Th. isoliert. Beide Diketone **28** (Abbildung 19) und **34** (Abbildung 18) lassen sich letztlich durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Butylacetat analysenrein separieren, wobei **21** für eine weitere Umsetzung mit **32** reaktiv aus **34** reisoliert werden könnte (Umsetzungen in Ausbeuten von ca. 78 % d.Th. sind hier nach CAVA^[137] realisierbar).

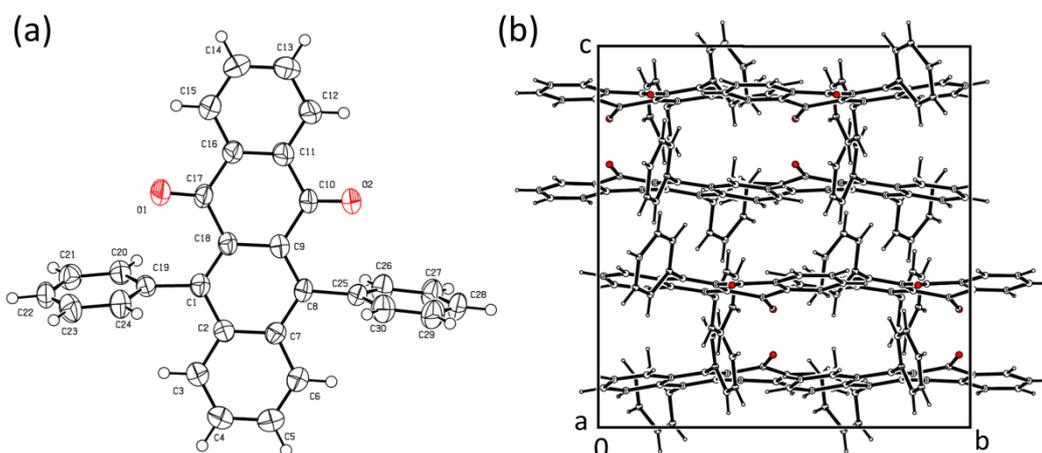


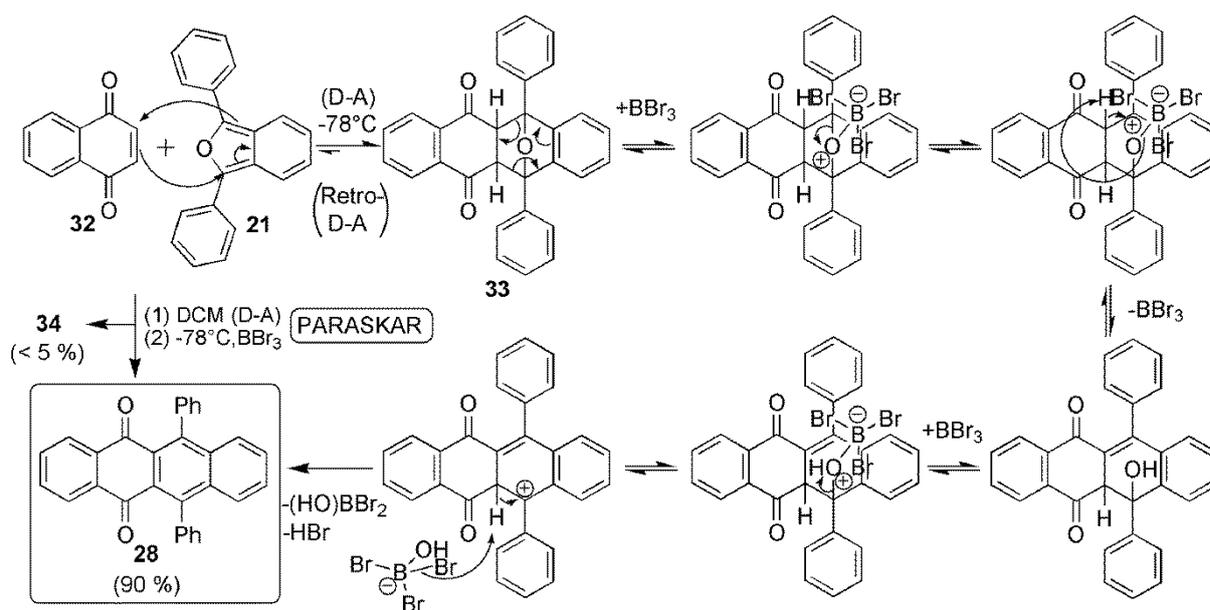
Abbildung 19: (a) ORTEP-Plot^[117] von 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion **28**. (b) Elementarzelle von **28** mit Blickrichtung entlang der a-Achse. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten an C1+C8 ist der tetracenische Grundkörper $P_{Pn}(C10-C17-C16-C11)$ und $P_{Np}(C10-C17-C18-C9)$ etwas aus der von C10+C17 aufgespannten planaren Ebene verdreht ($14.51(9)^\circ$). Die Rearomatisierung der ehemaligen Epoxyringe führt zu einer signifikanten Verringerung der dortigen Bindungslängen (**33** nach **28**): $152.5(2)$ nach $148.1(4)$ pm (C1-C2), $158.2(2)$ nach $139.2(4)$ pm (C8-C9) sowie $155.5(2)$ nach $143.8(4)$ pm (C9-C18). Die Kristallstrukturparameter sind in nachfolgender Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Kristallstrukturparameter von 5,12-Diphenyl-5,12-dihydroxy-tetracen-6,11-dion **30** (in geringer Qualität), *o*-Dibenzoylbenzol **34** (CCDC-1423234), 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion **28** (CCDC-1423233).

Verbindung	30	34	28
Kristallgröße	/	$0.48 \times 0.40 \times 0.28 \text{ mm}^3$	$0.50 \times 0.32 \times 0.30 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe, Z	$P \bar{1}$ (No 2), Z = 8	$C 2/c$ (No 15), Z = 8	$C 2/c$ (No 15), Z = 4
Elementarzelle	a = $9.886(2) \text{ \AA}$ b = $19.691(3) \text{ \AA}$ c = $23.456(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.27(1)^\circ$ $\beta = 93.75(1)^\circ$ $\gamma = 104.10(2)^\circ$	a = $17.313(1) \text{ \AA}$ b = $15.092(1) \text{ \AA}$ c = $15.663(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 96.348(6)^\circ$	a = $19.631(3) \text{ \AA}$ b = $7.7443(7) \text{ \AA}$ c = $11.450(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 121.72(2)^\circ$
V	$4381.92(120) \text{ \AA}^3$	$4067.5(4) \text{ \AA}^3$	$1480.7(4) \text{ \AA}^3$
Summenformel	$C_{30}H_{20}O_4$	$C_{30}H_{18}O_2$	$C_{20}H_{14}O_2$
Molmasse	444.46 g/mol	410.44 g/mol	286.31 g/mol
Dichte (berechnet)	1.347 g/cm^3	1.341 g/cm^3	1.284 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	/	0.083 mm^{-1}	0.082 mm^{-1}
F(000)	/	1712	600
Θ Bereich	/	3.00 to 26.37°	2.90 to 25.35°
Indexbereich	/	$-21/11, -8/18, -19/19$	$-23/18, -8/9, -13/13$
erfasste Reflexe	/	8834	2573
unabhängige Reflexion	/	4091 [R(int) = 0.0278]	1354 [R(int) = 0.0092]
Vollständigkeit	/	98.0 %	99.3 %
beobachtet	/	[/>>2 σ (I)]	[/>>2 σ (I)]
verwendete Reflexe	/	4091	1354
für Verfeinerung	/		
Absorptionskorrektur	/	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten
größte Differenz	/	0.215 and $-0.219 \text{ e \AA}^{-3}$	0.169 and $-0.139 \text{ e \AA}^{-3}$
Peak und Loch	/		
Positionierung der Protonen	/	geometrisch	geometrisch
verfeinerte Parameter	/	289	100
GOF an F^2	/	1.185	1.072
wR2 (gesamte Daten)	0.3781	0.1360	0.0928
R1 [I>2 σ (I)]	/	0.0694	0.0376

7.3.3.2 Synthese von **28** nach PARASKAR et al.

Die neben BADGER und PEARCE deutlich aktuellere Synthesevorschrift von PARASKAR et al.^[38] (2008; vgl. Schema 20 (unten)) zur Darstellung planarer und verdrillter Rubren-(**11**)-Derivate erlaubt die direkte Tieftemperatur-Umsetzung der BERGMANN Komponente mit BBr_3 *in situ* aus dem Reaktionsgemisch. Dabei dient die starke LEWIS-Säure BBr_3 sowohl als Dehydratisierungsreagenz als auch als saurer Katalysator der DIELS-ALDER-Reaktion (D-A).^[136] Durch Koordination der freien Elektronenpaare der Epoxy-Brücke an das unbesetzte p_z -Orbital des Bor-Atoms in BBr_3 wird die Elektronendichte am Epoxy-Sauerstoff verringert und eine Folge an E_1 Eliminierungen induziert (Schema 21). Die Verwendung eines großen Überschusses an BBr_3 sowie die Umsetzung mit abgespaltenem H_2O nach der zweiten Eliminierung zu $(\text{HO})\text{BBr}_2$ und HBr sowie die Rearomatisierung des naphthalinischen Teils begünstigen eine Verschiebung der Gleichgewichtslage hin zur Produktseite **28**.



Schema 21: Mechanismus der BBr_3 -basierten doppelten E_1 -Eliminierung an zuvor per DIELS-ALDER-Cycloaddition (D-A) gebildetem 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydro-6,11-dion (BERGMANN Komponente^[39]) **33** (Isomerengemisch); auf eine Betrachtung der Stereoisomerie wird an dieser Stelle verzichtet. Tiefe Temperaturen in Dichlormethan-Lösung (DCM) sowie das im Rahmen der D-A-Reaktionen gleichermaßen säurekatalytisch agierende Dehydratisierungsreagenz BBr_3 verschieben das Gleichgewicht zwischen D-A und Retro-D-A zugunsten des Cycloaddukts **33**. Nach katalytisch induzierter Protonenumlagerung an **33** kommt es zur zweiten E_1 Eliminierung unter irreversibler Reaktion des überschüssigen BBr_3 mit freiwerdendem H_2O zu $(\text{HO})\text{BBr}_2$ und HBr . Das Oxidationsprodukt von **21** *o*-Dibenzoylbenzol **34** wird hierbei nur in geringen Ausbeuten von < 5 % d.Th. beobachtet.

Die in Lösung einsetzende Retro-D-A wird durch die im Gegensatz zu BADGER und PEARCE deutlich verringerten Temperaturen von -78°C zusätzlich gehemmt. Dadurch wird die oxidative Bildung von **34** fast vollständig unterbunden (< 5 % d. Th.) und hohe Ausbeuten an **28** von ca. 90 % d.Th. in nur einem Reaktionsschritt realisiert.

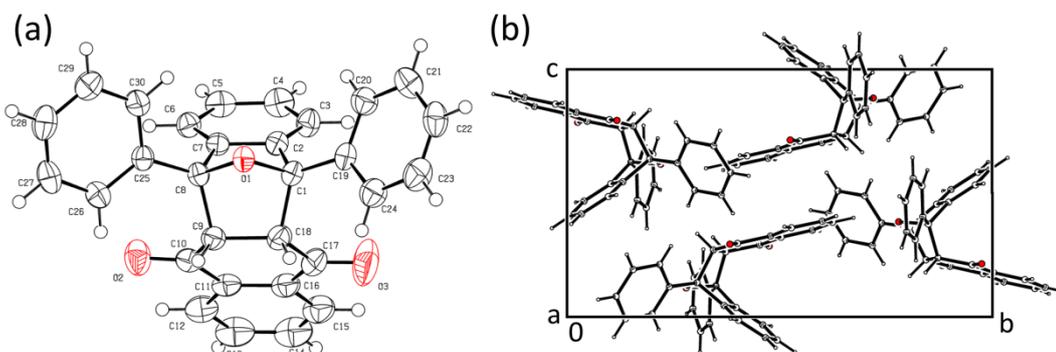
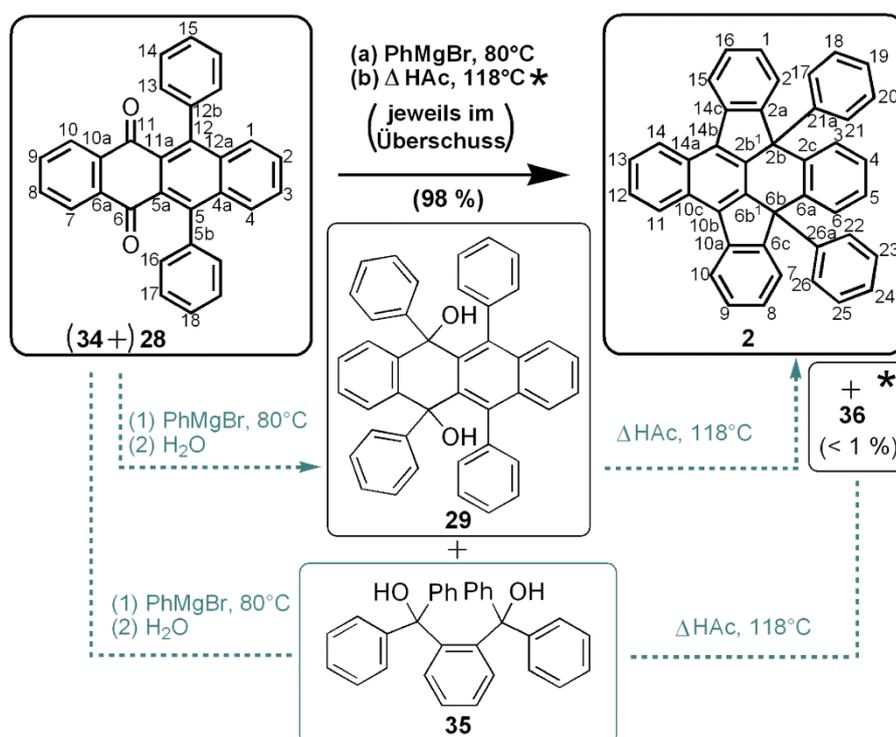


Abbildung 20: (a) ORTEP-Plot^[117] des isolierten *endo*-Isomers **33a** von 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*^[39], **33**). (b) Die Elementarzelle von **33a** mit Blickrichtung entlang der a-Achse zeigt vier unabhängige Moleküle. Hier gelang erstmals die Kristallisation des *endo*-Isomers von **33**. Aufgrund der in Lösung spontan einsetzenden Retro-D-A gelang keine Isolierung der korrespondierenden *exo*-Komponente **33b**. ¹H-NMR-Studien lassen hierbei auf ein Verhältnis (**33a**:**33b** (*endo*:*exo*)) von ca. 10:1 schließen (Abbildung 17). Die sp³-Positionen C1+C8 zeigen aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten eine starke Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie. Dies spiegelt sich deutlich in den eingeschlossenen Winkeln \angle 99.23(12)° (O1-C1-C18) bis 108.04(13)° (O1-C8-C25) wider; (rot = Sauerstoff).

Eine wie von PARASKAR et al. beschriebene chromatographische Aufreinigung des Diketons **28** ist im Rahmen der optimierten DOPT-Synthese zudem nicht notwendig. Beispielsweise wird die anteilig vorhandene Verunreinigung an *o*-Dibenzoylbenzol **34** im Rahmen der sich anschließenden GRIGNARD-Reaktion in dessen korrespondierendes Tetraphenyl-di-ol **35** überführt. Eine Aufarbeitung der Komponentenmischung aus **29** und **35** in siedendem Eisessig führt zur gemeinsamen Dehydratisierung, wobei das neben **2** gebildete Anhydrid 2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran **36** sowie Verunreinigungen vollständig in Lösung verbleiben (Schema 22).



Schema 22: (oben) Darstellung der optimierten Umsetzung von **28** zu Pseudorubren **2**; der hervorgehobene Reaktionsschritt entspricht der zweiten Stufe der DOPT-Synthese (Kapitel 3.1). Die von (→) DUFRAISSE und VELLUZ^[109] beschriebene, verlustreiche Isolierung von **29** wird eingespart. (unten) Eine direkte Umsetzung des Rohprodukts der nun im starken Überschuss (> 20 Äq.) verlaufenden GRIGNARD-Reaktion an **28**, in siedendem Eisessig (Δ HAc), liefert analysenreines Pseudorubren **2** (Abbildung 21 und Abbildung 22) in fast quantitativen Ausbeuten von 98 % d. Th. (*) Aus der essigsäuren Mutterlauge konnte das Nebenprodukt 2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran **36** isoliert werden (Abbildung 23).

Unlösliches Pseudorubren **2** separiert sich hingegen nahezu quantitativ als analysenreiner Feststoff. Umkristallisation aus Toluol oder THF liefert erstmals im Rahmen dieser Reaktionsführung für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form farbloser Nadeln (**2**: Abbildung 21 und **2**•THF: Abbildung 22). Bereits von ZEIS et al. publizierte erste Röntgenstrukturdaten von ‚Pseudorubren als detektierte Verunreinigung in kommerziellem Rubren‘ waren nur von sehr geringer Qualität.^[1]

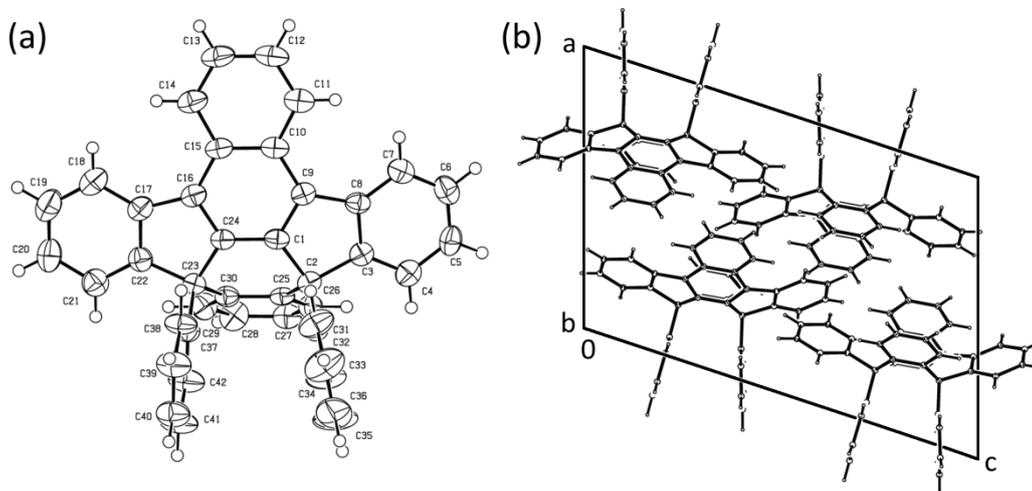


Abbildung 21: (a) ORTEP-Plot^[117] von Pseudorubren **2** in Übereinstimmung zu ZEIS et al.^[1] (b) Elementarzelle von **2** mit Blickrichtung entlang der b-Achse. Die Rearomatisierung der ehemaligen Quinon-Positionen verdeutlicht sich durch entsprechend verringerte Bindungslängen für **2** verglichen mit **28**: 143.8(4) zu 139.08(50) (C1-C24), 149.5(4) zu 137.91(56) (C16-C24), 147.7(4) zu 143.58(47) (C15-C16) sowie 138.9(4) zu 143.99(54) (C10-C15) pm. Die beiden Phenylenringe sind mit einem Winkel von 25.45(23)° aus der zentralen Molekülebene herausgeklappt. Der tetracenische Grundkörper ist entlang C1-C24 analog verbogen. Damit ergibt sich eine Halbschalenstruktur von **2**, mit Anbindung der untereinander parallel orientierten Phenylgruppen an der konkaven Außenseite. Die Kristallstrukturparameter sind in Tabelle 4 hinterlegt; (rot = Sauerstoff).

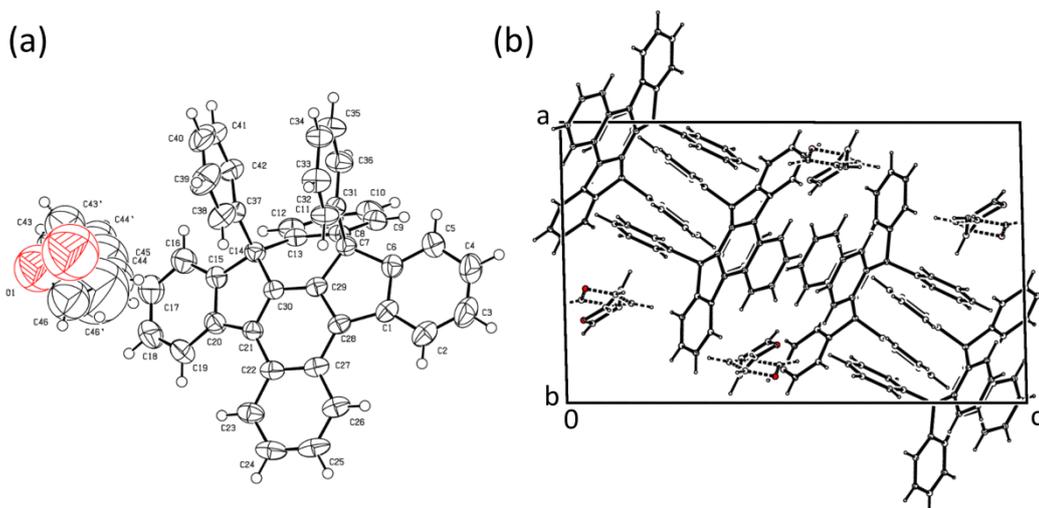


Abbildung 22: (a) ORTEP-Plot^[117] des THF-Kokristallisats von Pseudorubren **2**•THF. (b) Elementarzelle von **2**•THF mit Blickrichtung entlang der b-Achse. Die THF-Moleküle sind fehlgeordnet und finden sich in Bild- und Spiegelbild auf ihren Zellpositionen. Die Orientierung der Pseudorubren-Moleküle zueinander ist der lösungsmittelfreien Kristallstruktur (Abbildung 21) identisch. Leerstellen sind von THF-Molekülen besetzt. Die Kristallstrukturparameter sind in Tabelle 4 hinterlegt; (rot = Sauerstoff).

Nach wässriger Verdünnung kann zusätzlich das Anhydrid **36** mit DCM aus der der essigsäuren Mutterlauge extrahiert und in Ausbeuten von < 1 % d.Th. kristallisiert werden (Abbildung 23).^[138]

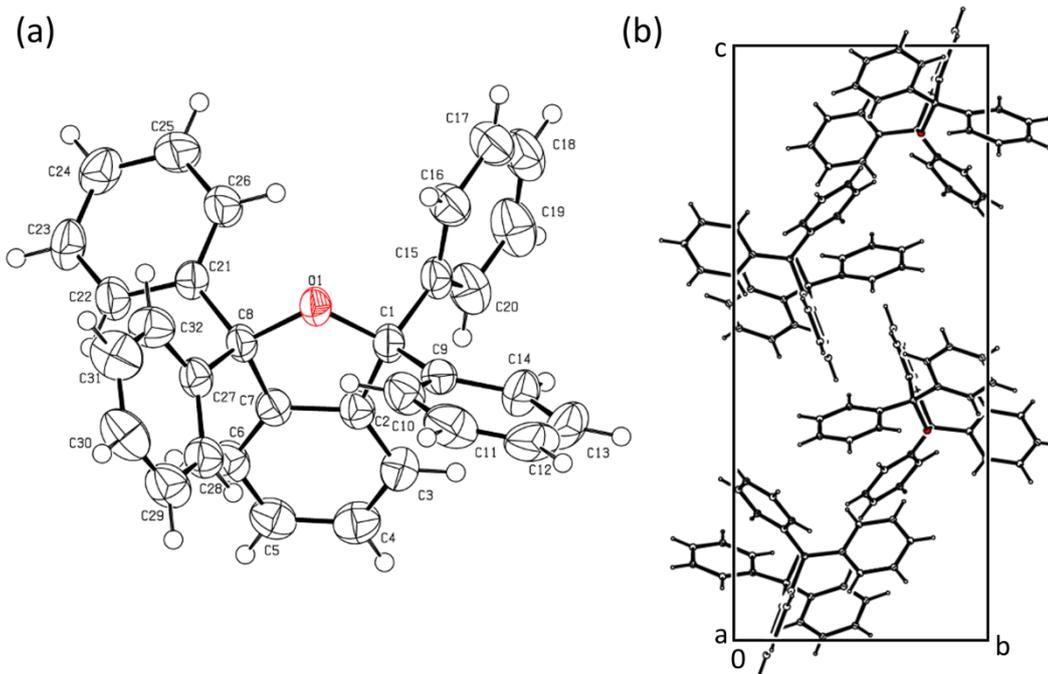


Abbildung 23: (a) ORTEP-Plot^[117] von 2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran **36** in Übereinstimmung zu WIMMER et al.^[138] (b) Elementarzelle von **36** entlang der a-Achse. Die Substanz kann nach Extraktion (mit wässrigem DCM) der essigsäuren Mutterlauge der Pseudorubren-Synthese analysenrein in Ausbeuten von < 1 % d.Th. isoliert werden. Die Kristallstrukturparameter sind in nachstehender Tabelle 4 hinterlegt.

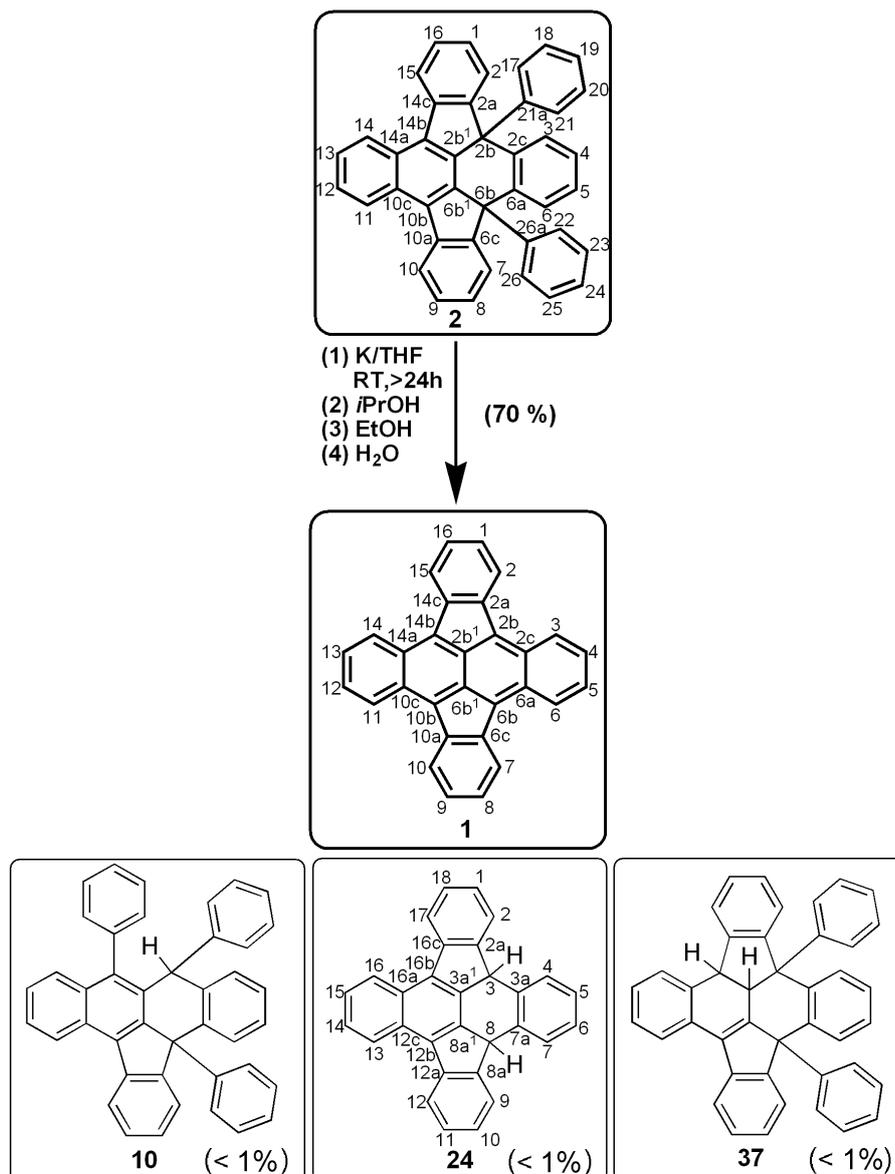
Tabelle 4: Kristallstrukturparameter der Verbindungen *endo*-5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*) **33a** (CCDC-1423232), 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren) **2** (CCDC-1423234), **2** als Rubren-Verunreinigung nach ZEIS et al.^[1], 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylene-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren•THF) **2•THF**, 2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran **36**.

Verbindung	33a	2	2 ^[1]	2•THF	36
Kristallgröße	0.50x0.44x0.28 mm ³	0.26x0.16x0.08 mm ³	/	0.46x0.44x0.24 mm ³	0.50x0.42x0.38 mm ³
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe, Z	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr 14), Z = 4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr 14), Z = 4	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr 2) = 2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr 14), Z = 4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr 14), Z = 4
Elementarzelle	a = 10.9508(9) Å b = 18.118(1) Å c = 11.4477(9) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 111.74(1)^\circ$	a = 12.905(2) Å b = 11.772(1) Å c = 18.918(3) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 108.440(10)^\circ$	a = 10.315(4) Å b = 12.055(4) Å c = 12.583(5) Å $\alpha = 92.83(3)^\circ$ $\beta = 84.46(3)^\circ$ $\gamma = 116.99(4)^\circ$	a = 12.8154(8) Å b = 11.8611(7) Å c = 20.8710(10) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 91.428(6)^\circ$	a = 9.5504(7) Å b = 10.0801(7) Å c = 24.152(2) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 100.159(6)^\circ$
V	2109.8(3) Å ³	2726.4(6) Å ³	1387.71(1) Å ³	3171.5(3) Å ³	2288.6(4) Å ³
Summenformel	C ₃₀ H ₂₀ O ₃	C ₄₂ H ₂₆	C ₄₂ H ₂₆	C ₄₆ H ₃₀ O	C ₃₂ H ₂₄ O
Molmasse	428.46 g/mol	530.63 g/mol	530.67 g/mol	598.70 g/mol	424.51 g/mol
Dichte (berechnet)	1.349 g/cm ³	1.293 g/cm ³	1.270 g/cm ³	1.254 g/cm ³	1.232 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.086 mm ⁻¹	0.073 mm ⁻¹	/	0.073 mm ⁻¹	0.073 mm ⁻¹
F(000)	896	1112	/	1256	896
ØBereich	2.95 to 26.37°	2.85 to 25.19°	/	2.55 to 25.19°	2.65 to 26.37°
Indexbereich	-13/13, -16/22, -13/14	-14/15, -13/14, -22/22	/	-11/15, -11/14, -19/24	-11/6, -9/12, -27/30
erfasste Reflexe	8006	10049	/	12145	8362
unabhängige Reflexion	4297 [R(int) = 0.0188]	4859 [R(int) = 0.0526]	/	5675 [R(int) = 0.0268]	4578 [R(int) = 0.0141]
Vollständigkeit	99.4 %	99.3 %	/	99.0 %	97.7 %
beobachtet	[I > 2σ (I)]	[I > 2σ (I)]	/	[I > 2σ (I)]	[I > 2σ (I)]
verw. Reflexe	4297	4859	/	5675	4578
für Verfeinerung					
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten	/	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten
größte Differenz	0.228 and -0.197 e Å ⁻³	0.634 and -0.207 e Å ⁻³	/	0.428 and -0.408 e Å ⁻³	0.973 and -0.965 e Å ⁻³
Peak und Loch					
Positionierung	geometrisch	geometrisch	/	geometrisch	geometrisch
der Protonen					
verfeinerte Parameter	299	379	/	419	298
GOF an F ²	1.045	1.042	/	1.039	1.100
wR2 (gesamte Daten)	0.0905	0.1367	0.2876	0.2061	0.1162
R1 [I > 2σ (I)]	0.0447	0.0722	/	0.0658	0.0482

Letztlich erlaubt der direkte Zugang zu **28** über PARASKAR et al. eine optimale Anknüpfung an die von DUFRAISSE und VELLUZ verfolgte Route. Die saubere Umsetzung von **28** unter GRIGNARD-Bedingungen zum korrespondierenden 5,6,11,12-Tetraphenyl-6,11-dihydroxytetracen **29** und dessen direkte und quantitative Dehydratisierung in siedendem Eisessig beschreibt erstmals einen direkten Zugang zu Pseudorubren **2** in Gesamtausbeuten von ca. 88 % d. Th. (1. Stufe: 90 % d.Th.; 2. Stufe: 98 % d.Th.). Zusätzlich konnten die Schlüsselsubstanzen **2**, **2**•THF, **28**, **33** im Rahmen der vorgestellten Route per NMR-, IR-, Raman-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie abschließender Kristallstrukturanalyse erstmals vollständig charakterisiert werden (siehe Experimenteller Teil, Kapitel 7.5). Die identifizierten Beiprodukte von Borsäure und Boraten, Phenol und (*o*-Dibenzoylbenzol **34**/)2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran **36** verbleiben vollständig in essigsaurer Lösung und konnten z.T. erstmals aus dieser isoliert und analysiert werden.

7.3.4 Darstellung von DOPT aus Pseudorubren über doppelt reduktive Dephenylierung

Ausgehend von diesem kombinierten Zugang zu Pseudorubren **2** in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit wurde an die bereits von BADOCHÉ am strukturisomeren 6,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-6,12-dihydro-tetracen **2a** spekulierte reduktive Umsetzung angeknüpft (vgl. Kapitel 7.2.2). Die von BADOCHÉ nur unzureichend beschriebene Reaktion mit elementarem Natrium erlaubt nach Enelektronentransfer (engl. *Single Electron Transfer*, SET) vom Metall auf das Aromatensystem die Abspaltung von Phenylnatrium unter Rearomatisierung des Tetracen-Körpers. Durch neuartige Umsetzung des nach Schema 22 präparierten Pseudorubren **2** mit elementarem Kalium im Überschuss (Schema 23) kann die vollständige Eliminierung der peripheren Phenylringe in hohen Umsätzen beobachtet werden. Zusätzlich gibt die strukturelle Gestalt der detektierten Nebenprodukte entscheidende Hinweise auf den Ablauf der Reaktion und erlaubt somit eine rationale Darstellung des Mechanismus der reduktiv induzierten Dephenylierung (Schema 24).



Schema 23: Umsetzung von 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren) **2** zu (mitte) DOPT **1** am Kaliumspiegel in hohen Ausbeuten von ca. 70 % d.Th.; der Reaktionsschritt entspricht der dritten Stufe der DOPT-Synthese (Kapitel 3.1). Die signifikanten Farbwechsel während der Reaktion (weiß → violett → dunkelrot) erlauben eine direkte Aussage über den Reaktionsfortschritt. Durch den überschüssigen Einsatz von Kalium wird das gebildete DOPT **1** unmittelbar in das korrespondierende Dianion [L_{DOPT}²⁻] überführt (vgl. nachfolgende Mechanismen nach Schema 24). Dessen stabile Bildung ist ausschließlich unter Abwesenheit reaktiver Komponenten (z.B. noch nicht umgesetztes Edukt **2**, o.ä.) möglich. (unten) Daneben konnten die Nebenprodukte 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen **10** (Ausbeuten von < 1 % d. Th.) (Abbildung 10), 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen (Dihydro-DOPT) **24** (Ausbeuten von < 1 % d. Th.) (Abbildung 25) sowie 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,6b¹,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren) **37** (Ausbeuten von < 1 % d. Th.) (Abbildung 26) röntgenographisch charakterisiert werden (Tabelle 1 und Tabelle 5).

Dabei ist die Umsetzung von weißem Pseudorubren **2** von mehreren charakteristischen Farbwechseln von weiß über violett nach rot begleitet, welche gleichzeitig den Reaktionsfortschritt widerspiegeln und als Indikator für eine vollständige Konversion zu **1** dienen. Aus der tiefroten Lösung kann das schwarz-blaue DOPT **1** (Abbildung 1) durch langsame Hydrolyse mit Ethanol erhalten werden. Eine anschließende Sublimation an Laborglas im Hochvakuum (270°C/10⁻³ mbar; Polymorph: *P* 2₁/*n*, Tabelle 5) oder alternative nasschemische Kristallisation aus heißem Toluol oder Pyridin (Polymorph: *C* 2/*c*, Tabelle 5) liefert den analysenreinen polykondensierten Aromaten **1** in Form tiefschwarzer luftstabiler Nadeln (Abbildung 24).^[30]

Eine Neigung zur (*endo*-)Peroxidbildung, wie für Derivate des Tetracen bekannt, konnte sowohl im Umgang als auch in gezielten Oxidationsversuchen nicht beobachtet werden.^[139] Daneben konnte jedoch eine Reihe an reinen Kohlenwasserstoff-Nebenprodukten charakterisiert werden (vgl. Schema 23 (unten)), welche Hinweise auf den mechanistischen Ablauf der doppelt reduktiven Dephenylierung geben.

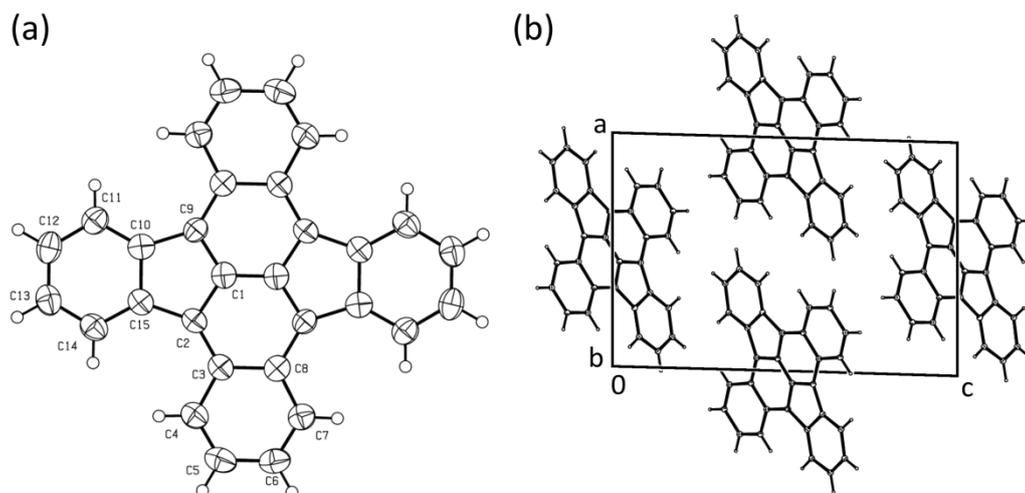


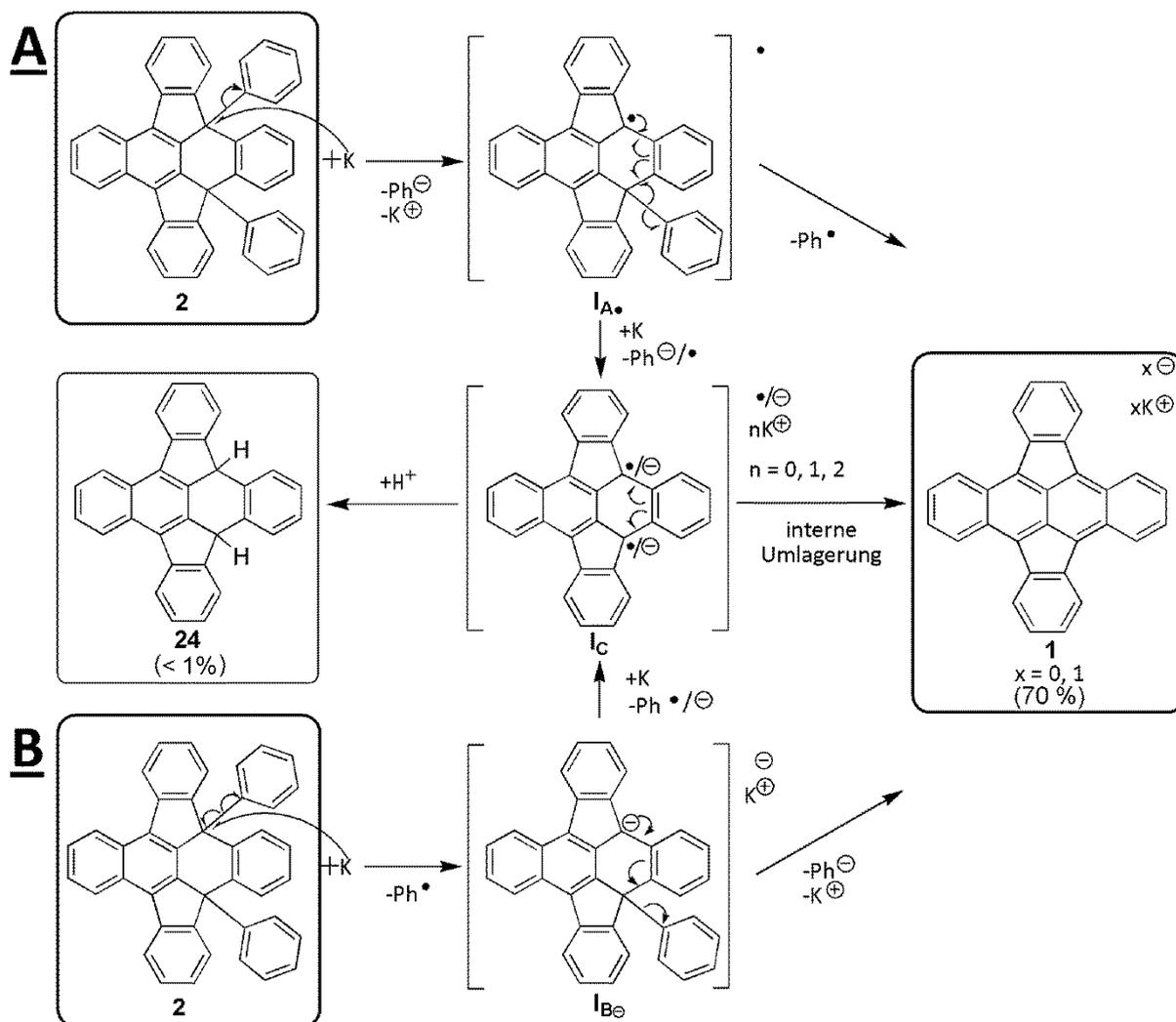
Abbildung 24: (a) ORTEP-Plot^[117] des C 2/c-Polymorph von 5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen (DOPT) **1**. (b) Elementarzelle des C 2/c-Polymorphs von **1** mit Blickrichtung entlang der b-Achse. Der Tetracenkörper zeigt vollständige Planarität. Die Phenylene sind mit einem Knickwinkel von $< \pm 1^\circ$ ^[30] in beiden Polymorphen nur geringfügig aus der Aromatenebene gekippt. Innerhalb der Elementarzelle ordnen sich die Moleküle im sog. Fischgrätenmuster (siehe Kapitel 3) an. Eine detaillierte Diskussion beider Polymorphe findet sich in Kapitel 3.2.

Die separate Umsetzung des so gewonnenen DOPT **1** mit einem sowie zwei Äquivalenten Kalium in THF liefert stabile dunkelgrüne sowie dunkelrot gefärbte Lösungen. Die hierbei beobachteten Farbwechsel gaben somit erste Hinweise auf die korrespondierenden radikal Mono- ($L_{\text{DOPT}}^{\bullet}$) sowie Dianionen (L_{DOPT}^{2-}) von DOPT **1** in Lösung und ist typisch für derartige polykondensierte Aromatensysteme.^[23] Deren gezielte Darstellung und Isolierung wird in den Kapiteln Kapitel 5 intensiv diskutiert.

7.3.5 Mechanismus der Transformation von Pseudorubren zu DOPT

Grundsätzlich sind im Rahmen der Umsetzung von Pseudorubren **2** zu DOPT **1** mehrere Reaktionspfade denkbar. Neben einem konzertierten Mechanismus unter SET auf **2** und unmittelbar einsetzender Eliminierung beider Phenylringe nach interner π -Elektronenumlagerung ist eine stufenweise Abspaltung über kurzlebige Intermediatstrukturen möglich. Aufgrund der Identität der ebenfalls isolierten Nebenprodukte **10**, **24** und **37** (Schema 23) ist eine zweistufig verlaufende Dephenylierung wahrscheinlicher. Hierbei kann grundsätzlich zwischen den in nachstehendem Schema 24 präsentierten Reaktionspfaden **A** und **B** unterschieden werden.

Es kann zur Ausbildung eines radikalischen ($I_{A\bullet}$) sowie eines anionischen PAH-Intermediats ($I_{B\ominus}$) kommen, welches im Anschluss über konjugierte π -Elektronenumlagerung und Rearomatisierung des tetracenischen Grundkörpers das Zielmolekül DOPT **1** freisetzt.



Schema 24: Vorgeschlagener Mechanismus der Phenyleliminierung von Pseudorubren **2** zu DOPT **1**. **(A)** Ein primärer Einelektronentransfer (engl. *Single Electron Transfer*, SET) führt zur Bildung des radikalischen Intermediats ($I_{A\bullet}$) nach Abspaltung eines Phenylanions (Ph^\ominus). Im Folgeschritt entlässt die reaktive Intermediatspezies $I_{A\bullet}$ nach vorangehender interner π -Elektronen-Umlagerung ein Phenylradikal (Ph^\bullet). Es kommt zur Ausbildung von neutralem DOPT **1**. **(B)** Nach Freisetzung eines Phenylradikals (Ph^\bullet) verbleibt die anionische Intermediatspezies $I_{B\ominus}$. Nach interner π -Elektronen-Umlagerung bildet sich neutrales DOPT **1** unter Freisetzung von Phenylid (Ph^\ominus). Ausgehend von beiden Zwischenstufen $I_{A\bullet}$ und $I_{B\ominus}$ erlaubt ein nachfolgender SET die Ausbildung der Intermediatspezies I_C als diradikalische ($I_{C\bullet\bullet}$), dianionische ($I_{C\ominus\ominus}$) oder gemischt geladene Verbindung ($I_{C\bullet\ominus}$). Hierbei kann es im Rahmen der Reaktionsführung bei protischem Abschrecken zur Ausbildung der ebenfalls identifizierten Nebenproduktkomponente 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen (Dihydro-DOPT) **24** (Abbildung 25) in Ausbeuten von < 1 % d. Th. kommen. Interne Umlagerung von I_C erlaubt zudem die direkte Bildung der monoanionischen Spezies [L_{DOPT}^\ominus]. Zusätzlich erlaubt die primäre Öffnung der 5-Ringe der Phenylen-Gruppen die Bildung der ebenfalls detektierten Spezies 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen **10** (Abbildung 10). Über Rekombination der eliminierten Phenyl-Spezies an die Intermediate **1** in Kombination mit interner Umlagerung der konjugierten π -Elektronen kann sich zudem die in Spuren (< 1 % d. Th.) detektierte Komponente 5,12-diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,6¹,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren) **37** (Abbildung 26) ausbilden.

Gemäß Route **A** führt der primäre SET eines Kaliumatoms auf das π -System von Pseudorubren **2** zum Bruch der vergleichsweise schwachen phenylischen C-C-Bindung und zur Abspaltung eines Phenylanions (Ph^\ominus). Das intermediär gebildete pseudo-Triphenylmethanradikal ($I_{A\bullet}$) eliminiert anschließend ein Phenylradikal (Ph^\bullet). Nach Route **B** spaltet sich zunächst ein Phenylradikal (Ph^\bullet) vom zurückbleibenden pseudo-Triphenylmethancarbanion ($I_{B\ominus}$) ab. Über interne Umlagerungsprozesse kommt es zur Abspaltung eines Phenylanions (Ph^\ominus) und zur Ausbildung von DOPT **1**. Letztlich setzen beide Routen sowohl ein Phenylanion (Ph^\ominus) als auch ein Phenylradikal (Ph^\bullet) frei. Phenylradikale neigen dabei zur homogenen Rekombination unter Ausbildung von Biphenyl **38** als Nebenprodukt. Dieses konnte im Rahmen von NMR- und massenspektrometrischen Untersuchungen ($[\mathbf{38}^+] = 154 \text{ m/z}$) erfolgreich detektiert werden.

Über eine zweite Reduktion der stabilen Intermediatspezies $I_{A\bullet}$ oder $I_{B\bullet}$ bilden sich unter Abspaltung eines Phenylanions oder Phenylradikals die dianionischen $I_{C\ominus\ominus}$, die diradikalischen $I_{C\bullet\bullet}$ bzw. die gemischt-geladenen Intermediate $I_{C\ominus\bullet}$. Deren interne Umlagerung erlaubt die direkte Bildung von negativ geladenem DOPT [L_{DOPT}^{\ominus}]. Die anfänglich beobachtete violette Farbe entspricht daher mutmaßlich den primär gebildeten Intermediaten $I_{A\bullet}$ bzw. $I_{B\bullet}$ nach erstmaligem SET. Die rote Farbe am Ende der Reaktion geht vermutlich auf das dianionische DOPT [L_{DOPT}^{2-}] zurück, welches sich durch Umsetzung an überschüssigem Kalium ausbildet und gleichzeitig die Vollständigkeit der reduktiven Eliminierung von **2** widerspiegelt. Im Rahmen der Veröffentlichung (Kapitel 3.1) wird zudem ein thermodynamischer Ansatz auf Basis der Standard Bildungsenthalpien ($\Delta H_{f,298}$) der beteiligten Komponenten diskutiert. NICOLAIDES et al. berechneten die Werte für das Phenylradikal (Ph^{\bullet} , $\Delta H_{f,298} = 340$ kJ/mol) sowie das Phenylanion (Ph^{\ominus} , $\Delta H_{f,298} = 224$ kJ/mol) und konnte damit die bevorzugte Bildung der anionischen Spezies belegen.^[140] Durch Unkenntnis der ($\Delta H_{f,298}$)-Werte von $I_{A\bullet}$ und $I_{B\bullet}$ wurden näherungsweise die Enthalpiewerte des Triphenylmethanradicals (TPM^{\bullet} , $\Delta H_{f,298} = 366 - 391$ kJ/mol) für $I_{A\bullet}$ und des Triphenylmethancarbanions (TPM^{\ominus} , $\Delta H_{f,298} = 180$ kJ/mol) für $I_{B\bullet}$ verwendet. Die Bildungsenthalpie von Pseudorubren **2** kann für den Prozess der doppelten Dephenylierung vernachlässigt werden. Für Kalium wurde $\Delta H_{f,298} K^+$ aus dessen erstem Ionisierungspotential (4.34 eV) berechnet. Diese Annahmen erlauben die Berechnung von $\Delta H_{r,298}$ zu: $\Delta H_{r,298 A} = [(\Delta H_{f,298} Ph^{\ominus}) + (\Delta H_{f,298} K^+) + (\Delta H_{f,298} TPM^{\bullet})] = 224 + 419 + 366(391) = 1009(1034)$ kJ/mol für Route **A**. Für Route **B** ergibt sich ein geringerer Wert von: $\Delta H_{r,298 B} = [(\Delta H_{f,298} Ph^{\bullet}) + (\Delta H_{f,298} K^+) + (\Delta H_{f,298} TPM^{\ominus})] = 340 + 419 + 180 = 939$ kJ/mol. Somit muss in Route **B** eine niedrigere Aktivierungsbarriere überwunden werden, wodurch diese Route thermodynamisch begünstigt sein dürfte. Der Mechanismus gemäß Route **B** wird von der in Spuren nachgewiesenen Verbindung 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen (Dihydro-DOPT) **24** zusätzlich gestützt (Abbildung 25). Diese Substanz ist beispielsweise über Reprotonierung der aus doppelter Ph^{\bullet} -Abspaltung erhaltenen dianionischen Intermediatspezies $I_{C\ominus\ominus}$ zugänglich.

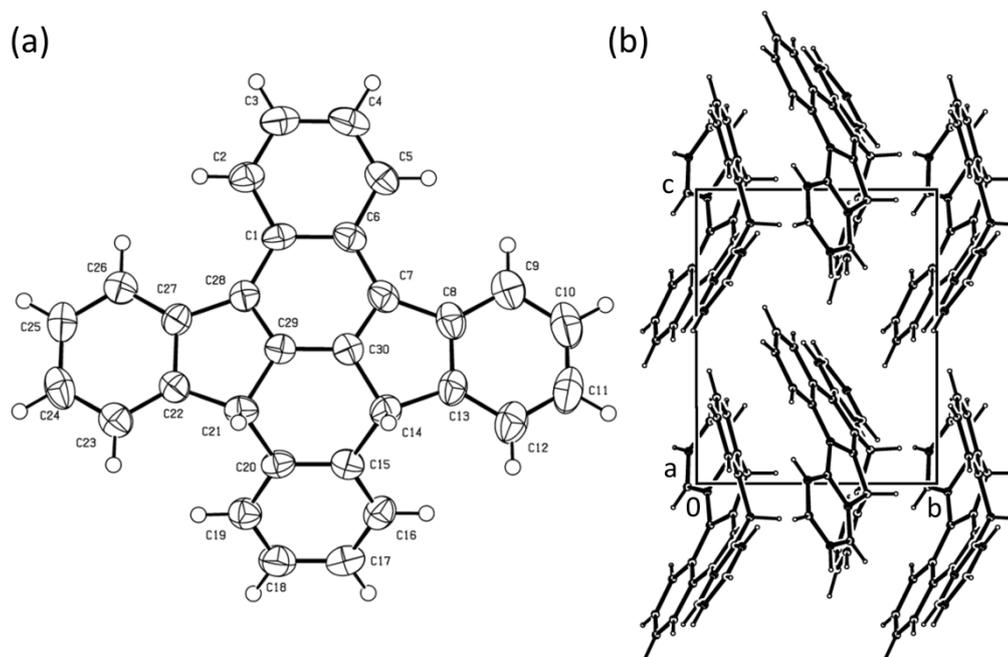


Abbildung 25: (a) ORTEP-Plot^[117] von 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen (Dihydro-DOPT) **24**. (b) Elementarzelle von **24** mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse. **24** bildet eine Halbschalenstruktur aus, ähnlich Pseudorubren **2** (vgl. Abbildung 21). Aufgrund des geringeren Raumbedarfs der Protonen im Vergleich mit den Phenylgruppen an **2** ist der Knickwinkel geringer ($\angle(C29-C30)$ an **24**: $17.01(42)^\circ$, an **2**: $19.66(27)^\circ$). Die peripheren Phenylengruppen ($\perp(C29-C30)$) zeigen sowohl in **24** als auch in **2** eine ähnliche Ausrichtung zueinander (**24**: $24.84(35)^\circ$, **2**: $25.45(23)^\circ$).^[35] **24** wird nur in Spuren beobachtet.

Daneben lässt sich die bereits im Rahmen der BADOCHESchen Route detektierte Komponente 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen **10** (vgl. Abbildung 10) kristallin isolieren. Dabei ist deren Bildung beispielsweise durch Rekombinationsreaktionen von Ph^\ominus oder Ph^\bullet mit dem radikalischen oder anionischen Intermediat \mathbf{I}_{A} oder \mathbf{I}_{B} sowie über Bruch einer der anderen phenylenischen Bindungen an **2** (z.B. C3-C26 oder C22-C23) statt der erwarteten Bindung (C23-C37 und C2-C32) möglich. Bei protischem Quenchen dieser Komponenten kommt es zur Reprotonierung und Bildung von **10**. Zusätzlich unterstreicht die im Rahmen der fraktionierten Sublimation an DOPT **1** ebenfalls in Spuren auftretende, aber röntgenkristallographisch dennoch vollständig analysierte Komponente **37**, den mechanistischen Vorschlag gemäß Schema 24 und stützt den Bildungsweg **B**. Über primären SET, Umlagerung der π -Elektronen sowie Rekombination der abgespaltenen Phenylspezies und erneutem SET sind lokale Ladungen an der zentralen Bindung (C21-C30) realisierbar. Nach protischem Quenchen ergibt sich die hydrierte Struktur von 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,6b¹,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren) **37** (Abbildung 26). Der ohnehin geringe Anteil an gebildeten Nebenprodukten könnte alternativ durch vorgelagertes aprotisches Quenchen mit reduktionsempfindlichen Salzen (z.B. $\text{Co}^{\text{II}}(\text{acac})_2$, o.ä.) unterbunden werden. Erst im Anschluss folgt die Zugabe protischer Lösungsmittel (*i*PrOH/EtOH/H₂O). Aufgrund der sich hieraus ergebenden Trennproblematik der zusätzlich eingebrachten Salze und aufgrund des geringen Verlusts an DOPT **1** an die genannten Nebenprodukt-Spezies **10** (< 1 % d. Th.), **24** (< 1 % d. Th.) und **37** (< 1 % d. Th.) wurde dieser Weg jedoch nicht weiter verfolgt.

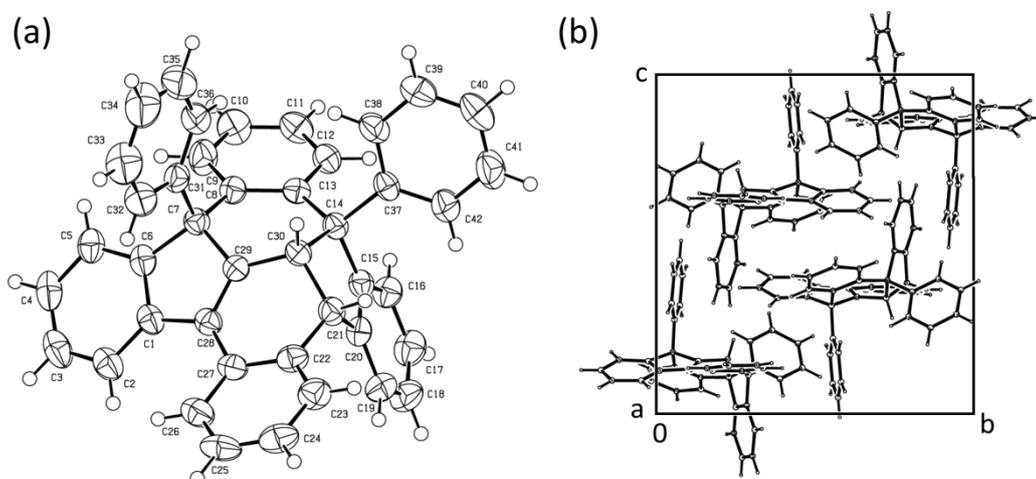


Abbildung 26: (a) ORTEP-Plot^[117] von 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,6b¹,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren) **37**. (b) Elementarzelle von **37** entlang der a-Achse. Die Substanz kristallisiert bei fraktionierter Sublimation des DOPT-Rohprodukts im Glasrohr als leichter flüchtige Komponente in den heißen Randbereichen des Rohrs. **37** kann in Form farbloser Nadeln isoliert werden, tritt wie Verbindung **10** jedoch nur in Spuren auf (Ausbeuten < 1 % d.Th.).

Ein ebenso denkbarer rein-konzertierter Bildungsmechanismus unter direkter Eliminierung beider Phenylgruppen kann nach der Entdeckung der vorgestellten Nebenproduktkomponenten **10**, **24** und **37** ausgeschlossen werden.

Letztlich bildet die Minimierung des sterischen Anspruchs sowie die Rearomatisierung des Moleküls in beiden Routen **A** und **B** eine starke Triebkraft für die Abspaltung der peripheren Phenylsubstituenten des DOPT-Vorläufers Pseudorubren.

Tabelle 5: Kristalldaten der Verbindungen 5,6:11,12-Di-*o*-phenyltetracen (DOPT) **1** in beiden Polymorphen (*C* 2/*c* und *P* 2₁/*n*), 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenyltetracen (Dihydro-DOPT) **24** (CCDC-1423236) und 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,6b¹,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren) **37**; Nebenprodukt **10** ist in Tabelle 1 zu finden.

Verbindung	1 (<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>)	1 (<i>C</i> 2/ <i>c</i>)	24	37
Kristallgröße	0.40x0.08x0.06 mm ³	0.44x0.28x0.20 mm ³	0.48x0.02x0.02 mm ³	0.44x0.40x0.12 mm ³
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe, Z	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (№ 14), Z = 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (№ 15), Z = 4	<i>P</i> 2 ₁ (№ 4), Z = 2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (№ 14), Z = 4
Elementarzelle	a = 10.910(1) Å b = 5.1627(51) Å c = 16.006(2) Å α = γ = 90° β = 91.64(1)°	a = 24.802(5) Å b = 3.8834(6) Å c = 21.100(4) Å α = γ = 90° β = 119.40(3)°	a = 10.735(2) Å b = 8.139(1) Å c = 11.144(2) Å α = γ = 90° β = 115.90(2)°	a = 11.807(1) Å b = 14.813(1) Å c = 15.998(2) Å α = γ = 90° β = 93.95(1)°
V	901.17(16) Å ³	1770.5(7) Å ³	875.9(3) Å ³	2791.4(5) Å ³
Summenformel	C ₃₀ H ₁₆	C ₃₀ H ₁₆	C ₃₀ H ₁₈	C ₄₂ H ₂₈
Molmasse	376.43 g/mol	376.43 g/mol	378.44 g/mol	532.64 g/mol
Dichte (berechnet)	1.387 g/cm ³	1.412 g/cm ³	1.435 g/cm ³	1.267 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.079 mm ⁻¹	0.080 mm ⁻¹	0.081 mm ⁻¹	0.072 mm ⁻¹
F(000)	392	784	396	1120
ØBereich	2.55 to 25.18°	3.31 to 25.33°	8.12 to 25.18°	2.55 to 25.35°
Indexbereich	-10/13, -6/6, -19/13	-29/29, -4/4, -25/14	-11/12, -7/9, -11/13	-12/14, -15/17, -17/19
erfasste Reflexe	3056	4789	2998	10861
unabhängige Reflexion	160 [R(int) = 0.0208]	1612 [R(int) = 0.0264]	1677 [R(int) = 0.0394]	5047 [R(int) = 0.0369]
Vollständigkeit	99.0 %	99.3 %	99.2 %	98.7 %
beobachtet	[/ > 2σ (I)]	[/ > 2σ (I)]	[/ > 2σ (I)]	[/ > 2σ (I)]
verwendete Reflexe für Verfeinerung	1601	1612	1677	5047
Absorptionskorrektur	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten	semi-empirisch aus Äquivalenten
größte Differenz Peak und Loch	0.197 and -0.194 e Å ³	0.197 and -0.194 e Å ³	0.163 and -0.189 e Å ³	0.206 and -0.222 e Å ³
Positionierung der Protonen	geometrisch	geometrisch	geometrisch	geometrisch
verfeinerte Parameter	136	136	271	379
GOF an F ²	1.185	1.136	0.982	1.262
wR2 (gesamte Daten)	0.1840	0.1297	0.0918	0.1448
R1 [I > 2σ (I)]	0.0621	0.0517	0.0508	0.0805

7.4 Zusätzliche Charakterisierung der Leitverbindung DOPT

In den historischen Routen konnte DOPT **1** nur unvollständig über dessen Absorptionsverhalten sowie über dessen chemische Elementzusammensetzung charakterisiert werden. Die neu entwickelte Synthesesequenz erlaubte nun erstmals eine umfassende Charakterisierung von **1**.

UV-Vis-Messungen

Die gemäß der neu entwickelten Route erhaltenen Analysedaten decken sich mit den bereits damals von DUFRAISSE^[105] und später von LANG^[107] publizierten Absorptionsmaxima. Intensiv dunkelblaue Lösungen an neutralem DOPT weisen entsprechende Maxima $\lambda_{\text{exp.-CHCl}_3}$ ($\lambda_{\text{Dufraisse-CHCl}_3}$ | $\lambda_{\text{Lang-Bzl}}$ ^[107]) bei 290, 304 (306), 431 (423), 523 (525|528), 561 (565|566), 607 (610|610) nm auf. Es wird außerdem ein bathochromer Shift von DOPT-Lösungen in weniger polarem Kohlenstoffdisulfid (CS₂) beobachtet.^[141] Die Maxima bei (427), 533, 573 und 622 nm sind aufgrund auftretender negativer Solvatochromie in CS₂ entsprechend rot-verschoben.^[142]

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrische Analyse (MS) liefert neben dem dominanten Molekülionenpeak [M⁺] (m/z (%) = 376 (100)) den doppelt geladenen Molekülionenpeak [M²⁺] (m/z (%) = 188 (20)). Wie zu erwarten sind keine weiteren Fragmentierungsmuster zu erkennen, was auf die hohe Beständigkeit sowie auf den kompakten Aufbau des kreuzkonjugierten Moleküls (Abbildung 1 und Abbildung 24) zurückzuführen ist.

Infrarotspektroskopie

Per Infrarot-Spektroskopie (IR) lassen sich die beiden unterscheidbaren Phenylen-Ringe bei 760 und 681 cm⁻¹ detektieren, wobei der Wert von 681 cm⁻¹ für *ortho*-substituierte Benzolringe zunächst untypisch niedrig ist. Die im Umkehrschluss niedrige Anregungsenergie der Schwingung der Ringprotonen ist mutmaßlich auf eine deutlich verringerte Elektronendichte zurückzuführen. Somit kann 760 cm⁻¹ den tetracenenischen und 681 cm⁻¹ den isolierten phenylenischen Positionen zugeteilt werden.

Kernresonanz-Spektroskopie

Neben den präsentierten Kristallstrukturen gelang zudem eine vollständige Charakterisierung des Zielmoleküls DOPT **1** per hochfrequenter Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) (Abbildung 27). Aufgrund der geringen Löslichkeit von **1** mussten speziell für ¹³C sowie die ¹³C-basierten 2D-Experimente HSQC (engl. *Heteronuclear Single Quantum Coherence*) und HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) mehrtägige Messreihen am hochauflösenden 700 MHz Spektrometer (Arbeitskreis Prof. Dr. Christina M. Thiele, TU Darmstadt, Organische Chemie) durchgeführt werden. Der Einsatz eines inversen Probenkopfes (¹H-Spule innenliegend, gute Auflösung für ¹H-detektierte 2D-Spektren wie HMBC, HSQC; direkte Probenköpfe: ¹³C-Spule innenliegend, gute Auflösung für ¹³C-Messungen, schlechte Auflösung für ¹H-Korrelationsspektren) ermöglichte zudem die Erfassung der beiden zentralen quartären Kohlenstoffatome (C_q) C2b¹/C6b¹ im HMBC-Experiment, über deren langreichweitige (engl. *long-range*-) Kopplung mit den nächsten naphthacenenischen Ringprotonen H3/H6/H11/H14.

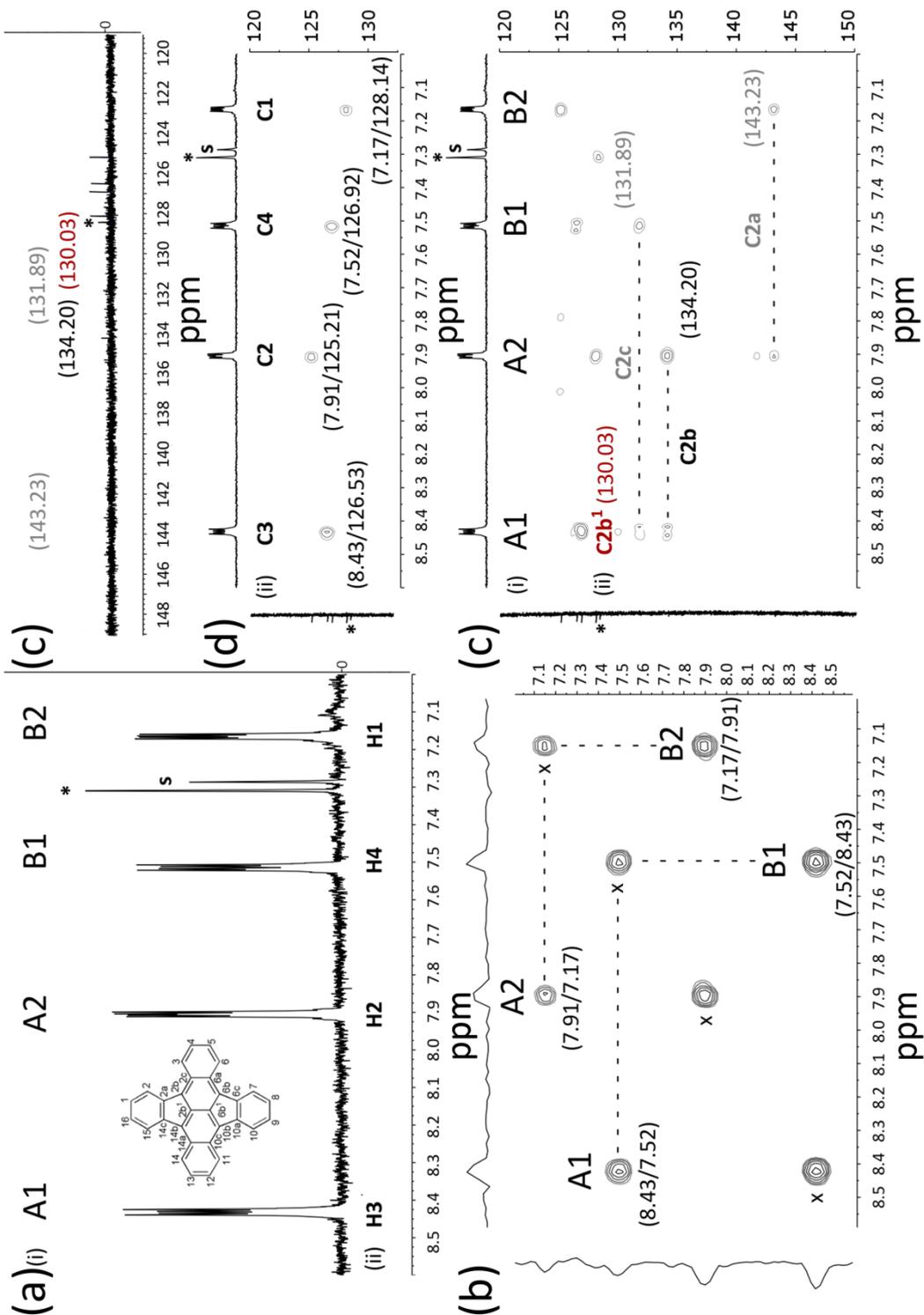


Abbildung 27: ^1H -, ^{13}C - und 2D-NMR-Spektren von DOPT 1 (700 MHz, 300 K) in CS_2 , mit (s) CHCl_3 als interner Standard. (a) ^1H -NMR-Spektrum, (b) Das ^1H -COSY-NMR-Spektrum wurde am 500 MHz Spektrometer aufgenommen; die beiden Spin-Systeme A1B1 (8.43/7.52) und A2B2 (7.91/7.17) zeigen sich über die detektierten (x) Kreuzpeaks. (c) ^{13}C -NMR-Spektrum; die CH-Signale bei 126.53, 125.21, 126.92 und 128.14 ppm lassen sich C3, C2, C4, C1 per (d) 2D-HSQC-Spektrum zuweisen. Das ausgeprägte C_q bei 134.20 ppm entspricht gemäß (e) 2D-HMBC-Experimenten C2b. C2a und C2c zeigen sich wie auch das interne C2b^1 ausschließlich über HMBC-Korrelationen. (Parameter: ns = number of scans, D1 = Relaxationsverzögerung vor jedem Experiment: ^1H @700.3 MHz; ns 1; D1 1.0 s; ^{13}C @176.1 MHz; ns 32768; D1 0.5 s; HSQC ns 64; D1 1.5 s; HMBC ns 192; D1 1.5 s; 3 Hz als J -long-range Kopplung.)

Die detektierte Signallage im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum verweist auf zwei voneinander unabhängige AA'BB'-Spinsysteme A1A1'B1B1' sowie A2A2'B2B2'. Aufgrund der Molekülsymmetrie wird für die beiden (I) tetracenischen (A1A1'B1B1') sowie (II) phenylenischen (A2A2'B2B2') jeweils *ortho*-substituierten Benzol-Systeme eine einzelne Signallage erhalten. Die Zentrosymmetrie von **1** am Bindungsmittelpunkt von C2b¹-C6b¹ lässt zudem keine magnetische Unterscheidung von AA' bzw. BB' innerhalb der beiden AA'BB'-Signalsätze zu. Damit reduziert sich die Signallage im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit A1 = A1'; B1 = B1' und A2 = A2'; B2 = B2' formal zu A1A2B1B2 mit den Paaren A1B1 und A2B2. Die Paare lassen sich bereits über ihre Signalform und unterschiedlichen Kopplungskonstanten J unterscheiden. Das zusätzlich ausgeführte 2D-COSY-Korrelationspektrum (engl. *CORrelated Spectroscopy*) erlaubt die eindeutige Zuweisung in die Paare 8.43/7.52 und 7.91/7.17 ppm. Die Zuweisung der Paare zu den tetracenischen (I, H3-H6/H11-H14) sowie phenylenischen (II, H7-H10/H15-H2) Systemen erfolgt auf Basis der bereits publizierten $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Derivate Tetracen **12**^[143,144], 3,4-*o*-Phenylenfluoranthren^[144] und Fluoranthren^[145]. Das am stärksten tieffeldverschobene Signal bei 8.43 ppm wird den am stärksten entschirmten Protonen an H3/H6/H11/H14 des substituierten Tetracenkörpers (I, 8.43/7.52 ppm) zugeschrieben. Das am stärksten tieffeld verschobene Signal 7.91 ppm des zweiten Paares (II, 7.91/7.17 ppm) entstammt somit den Protonen der beiden pseudo-isolierten Phenylenringe an H2/H15/H7/H10; orthogonal der konjugierten Tetraceneinheit. Im Gegenzug entsprechen die korrespondierenden Signale der Paare (I) bei 7.52 ppm und (II) bei 7.17 ppm den Protonen an H4/H5/H12/H13 und H1/H16/H8/H9. Die detektierten Kopplungen der aufgespaltenen quartären Signale betragen im $^1\text{H-NMR}$ $^3J_{\text{ortho}}(\text{H3,H4}) = 3.6$ Hz, $^4J_{\text{meta}}(\text{H3,H5}) = 3.3$ Hz und $^3J_{\text{ortho}}(\text{H1,H2}) = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{meta}}(\text{H1,H15}) = 2.4$ Hz. Die eindeutige Zuweisung der peripheren sp^2 -Kohlenstoffsignale erfolgt über 2D-HSQC. HMBC-Experimente lieferten die langreichweitigen Kopplungen der Protonen H1-H4 zu deren peripher benachbarten quartären sp^2 -Kohlenstoffatomen C2a-C2c/C6a-C6c/C10a-C10c/C14a-C14c. Die beiden innenliegenden Atome C2b¹/C6b¹ zeigen aufgrund des großen Abstands zu den nächstliegend benachbarten Protonen lediglich geringe Kopplung zu H3/H6/H11/H14 an System I. Eine Kopplung mit System II zu H2/H15/H7/H10 konnte im Rahmen des Experiments nicht detektiert werden und ist wahrscheinlich auf die verminderte Konjugation der peripheren Phenylnringe im Vergleich zum Tetracenkörper zurückzuführen.

7.5 Experimenteller Teil

Der nachstehende experimentelle Teil beinhaltet sämtliche in Kapitel 7 beschriebenen Synthesesequenzen. Rahmenbedingungen und Synthesevorschriften der Kapitel 3-5 sind in den jeweiligen Publikationen hinterlegt.

7.5.1 Allgemeines

Kalium (98 %) wurde von *Alfa Aesar* bezogen. $[D_1]CDCl_3$ (99.9 %) von *Deutero GmbH*. Salzsäure (HCl, 37 %, konz.) von *Fisher Chemical*. $FeCl_3$ (wasserfrei; > 97 %), $POCl_3$ (> 98 %) von *Fluka*, Ammoniak (1.0 M in H_2O , verd.) und Schwefelsäure (95 %) von *Grüssing*. $AlCl_3$ (> 98 %, wasserfrei), Benzol (Bz, > 99.7 %; < 0.01 % H_2O), Bromwasserstoffsäure (48 % in H_2O), Chloroform (99 - 99.4 %, z.A.), PCl_5 (> 99 %, z.S.) lieferte die Firma *Merck KGaA*. Essigsäure (HAc, 99 - 100 %, puriss.) von *Riedel-de Haën*. Aceton (≥ 99.5 %), Bortribromid-Lösung (BBr_3 , 1.0 M in DCM), *n*-Butylacetat (≥ 99.5 %), Chloroform ($CHCl_3$, techn., ≥ 99 %), Dichlormethan (DCM, ≥ 99 %, puriss.), Diethylether (DE, techn.), Ethanol (EtOH, ≥ 99.5 %), *n*-Hexan (wasserfrei, 95 %), Nitrobenzol (≥ 99.0 %), *n*-Pentan (wasserfrei, ≥ 99 %), Petrolether (techn.), PCl_3 (99 %), *i*-Propanol (*i*PrOH, techn.), Pyridin (99.8 %), Tetrahydrofuran (THF, techn.), Toluol (tol, ≥ 99.5 %), Xylol (Isomerengemisch, ≥ 98.5 %) von *Sigma-Aldrich*. 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (DP, > 95.0 %), 1,4-Dihydroxynaphthalin (> 95.0 %), 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin (> 98.0 %), 1,4-Naphthochinon (NQ, > 98.0 %), Na/K-Tartrat Tetrahydrat (> 98.0 %), Phthaloyldichlorid (> 98.0 %), Phenylmagnesiumchlorid-Lösung (PhMgCl, 27 wt.-%, 2.0 M in THF) von *TCl Europe*. 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran wurde zusätzlich im Großmaßstab synthetisiert.^[146] Nitrobenzol wurde über Molsieb (3 Å) getrocknet und anschließend entgast. $AlCl_3$ wurde vor Verwendung im HV nochmals sublimiert. Chromatographie- und Trockenmittel: Silicagel-Trockenperlen (orange) wurden von *AppliChem* bezogen. $MgSO_4$ (wasserfrei, z.A.), Kieselgel60 wurden von *Merck KGaA* und Phosphorpentoxid (99 %) von *Sigma-Aldrich* bezogen.

Die Porositätsangaben für Filterfritten orientieren sich an ISO 4793 (Porenweite: P 16 = 10 – 16 μm , P 40 = 16 – 40 μm). Langzeit-NMR-Messungen an **1** wurden an einem Bruker Avance III HD 700 Spektrometer mit 5 mm Quadrupole Resonance Inverse CryoProbe (1H & ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C - ^{15}N - 2H) mit z-Gradient durchgeführt. Als Lösungsmittel diente destilliertes CS_2 , mit $CHCl_3$ als internem Standard. Die Spektren wurden ohne Rotation der Probe bei 300 K aufgenommen; Parameter: ns = number of scans, D1 = Relaxationsdelay vor jedem Experiment: 1H 700.3 MHz; ns 1; D1 1.0 s; ^{13}C 176.1 MHz; ns 32768; D1 0.5 s; HSQC ns 64; D1 1.5 s; HMBC ns 192; D1 1.5 s; 3 Hz als *J*-long-range Kopplung. Weiter NMR-Messungen erfolgten an einem 500 MHz NMR Spektrometer DRX 500 der Firma Bruker BioSpin GmbH bei 300 K, unter Referenzierung auf die Protonensignale des undeuterten Lösungsmittelbestandteile. IR-Daten wurden am Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR sowohl in Transmission (KBr) als auch in Reflexion (ATR) aufgenommen und atmosphärisch sowie ATR-korrigiert. Raman-Daten wurden an einem Bruker IFS 55-FRA 106 Instrument (Nd:YAG-laser @ 1064 nm) vorgenommen. UV-Vis-Absorptionsspektren wurden mit Hilfe eines Thermo Scientific Evolution 600 UV-Vis split-beam Spektrometers aufgezeichnet. Massenspektren an einem Finigan MAT 95 (EI) sowie Esquire LC (ESI) detektiert.

Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalysen wurden an der TU Darmstadt im Fachbereich Materialwissenschaften an einem STOE STADI IV 4-Kreis Einkristall-Diffraktometer von Frau Sabine Foro gemessen. Geeignete Kristalle wurden sowohl aus Lösung (**34**, *n*-Butylacetat; **5a**, **30**, **33a** und **36**, $CHCl_3$; **23b**• $CHCl_3$ • H_2O , $CHCl_3$ -Lösung von **23** (Isomerengemisch) mit Wasser überschichtet; **13**, CS_2 ; **9** und **23a**, DCM; **10**•DMSO, DMSO; **2**•THF und **11**, THF; **28**, Toluol/*n*-Hexan/ H_2O ; **1** (in *C* 2/*c*) und **2**, Toluol;) als auch per Gradientensublimation (**1** (in *P* 2₁/*n*), **24**, **37**) erhalten. Alle angegebenen Grafiken wurden mit den neusten Software-Versionen von PLATON^[147,148], ChemDraw, Gimp!, MestReNova und Diamond^[149] erstellt. Die thermischen Rotationsellipsoide der gezeigten ORTEP-Plots (Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot)^[117] sind in 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

7.5.2 Synthesevorschriften zu Kapitel 7

6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion (16). In Anlehnung an YAGODKIN^[113] werden sublimiertes AlCl₃ (45 g, 330 mmol; 3.5 Äq.) mit 27 mL trockenem Nitrobenzol versetzt und auf 70°C erhitzt. Nach 15 min werden weitere 42 mL Nitrobenzol zugesetzt und bis zur vollständigen Klärung der Suspension gerührt. Eine Mischung aus 1,4-Dihydroxynaphthalin (15.0 g, 93.7 mmol; 1 Äq.) und Phthaloyldichlorid (19.5 g, 96.0 mmol; 1.03 Äq.) wird anschließend über einen Zeitraum von ca. 30 min zugetropft, mit wenig Nitrobenzol nachgespült und bei 70°C für 48 h intensiv gerührt. Die blutrote Suspension wird im Eisbad gekühlt und mit 75 mL vollentsalztem H₂O gequenchet. Nach langsamem Zusatz von zunächst 100 mL konz. HCl werden weitere 500 mL konz. HCl zugegeben und für 12 h stark gerührt. Die dickflüssige Suspension wird über eine Glasfilterfritte (≤ P 40) abfiltriert und mehrfach mit konz. HCl sowie Aceton gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Anschließend wird das Retentat verworfen und das Filtrat auf Na/K-Tartrat Tetrahydrat (135 g, 450 mmol; 4.77 Äq.) in 4.5 L H₂O gegeben. Nach 12 h Rühren bei 70°C wird erneut über eine Glasfilterfritte (≤ P 40) filtriert. Das Retentat wird mit viel H₂O und Aceton gewaschen und über P₂O₅ vorgetrocknet. Verbindung **16** wird nach Trocknung im HV als ein in gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlösliches rotes Pulvers erhalten (21.2 g, 73.0 mmol; 78.0 % d. Th.). Berechnete Molmasse für C₁₂H₁₀O₄: 290.27 u; MS (70 eV): m/z (%): (EI) 290 [**16**⁺-H], 262 (5) [**16**⁺-CO], 233 (10), 205 (5); EA ber. für C₁₂H₁₀O₄: C, 74.48; H, 3.47. gefunden: C, 74.02; H, 3.44. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3108, 3068, 1625 (w), 1578 (s; ν (C=O)), 1510 (s), 1463 (m), 1417 (s), 1365 (w), 1346 (w), 1313 (w), 1265 (s), 1232 (w), 1164 (w), 1112 (w), 1046 (m), 1030 (w), 999 (w), 963 (w), 918 (w), 862 (m), 782 (w), 723 (s; 1,2-disubst. Aromat), 600 (w), 536 (w), 452 (m) cm⁻¹.

5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydrotetracen (13). In Anlehnung an YAGODKIN^[113] wird eine Mischung von getrocknetem **16** (2.0 g, 6.89 mmol; 1 Äq.) und PCl₅ (14.3 g, 68.9 mmol; 10 Äq.) langsam mit POCl₃ (25.6 mL, 276 mmol; 40 Äq.) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird bei 110°C für 5 h erhitzt, bis eine weißliche Suspension erhalten wird. Nach Erkalten auf RT wird über einen Glasfiltertiegel (P 16) filtriert, mit HAc und *n*-Hexan gewaschen sowie im HV getrocknet. Verbindung **13** wird in Form eines gelblichen Pulvers erhalten (2.52 g, 5.77 mmol; 83.7% d. Th.) und weist gute Löslichkeit in chlorierten organischen Lösungsmitteln auf. Berechnete Molmasse für C₁₂H₈Cl₆: 436.97 u; MS (70 eV): m/z (%): (EI) 436 (3) [**13**⁺-H], 401 (5) [**13**⁺-Cl], 366 (100) [**13**⁺-2Cl], 330 (10) [**13**⁺-3Cl], 294 (40) [**13**⁺-4Cl], 258 (10) [**13**⁺-5Cl], 224 (20) [**13**⁺-6Cl], 183 (10), 147 (15); EA ber. für C₁₂H₈Cl₆: C, 49.47; H, 1.85. gefunden: C, 49.85; H, 1.89. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w), 2980 (m), 1612 (w), 1546 (w), 1495 (w), 1475 (m), 1440 (w), 1400 (m), 1380 (w), 1323 (s), 1285 (m), 1253+1239 (m), 1166 (m), 1085 (m; ν (C-Cl)_{aryl}), 1039 (w), 953 (s), 905 (w), 754 (m), 702 (s; 1,2-disubst. Aromat), 629 (m; ν (C-Cl)_{alkyl}), 607 (w), 563 (w), 465 (w), 428 (w) cm⁻¹. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete rautenförmige Kristalle wurden aus gesättigter CS₂-Lösung bei 5°C erhalten.

5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen (DOPT, 1) (nach LANG: **13** → **1**; Kapitel 7.2.3.1). In Abwandlung von LANG et al. werden das so präparierte **13** (1.0 g, 2.29 mmol; 1 Äq.) und AlCl₃ (1.25 g, 11.2 mmol; 4.9 Äq.) in 25 mL Benzol für 60 min refluxiert.^[107] Bereits nach kurzer Zeit tritt ein Farbwechsel von grün über rot zu dunkelblau ein. Die Reaktionslösung wird mit Eis und konz. HCl versetzt und das Benzol per Wasserdampfdestillation entfernt. Anschließend wird das Retentat mit Toluol verdünnt, die organische Phase nach Filtration separiert, mit MgSO₄ getrocknet und bei 70°C im Vakuum eingeengt. Der grün-schwarze Rückstand wird mit heißem Wasser, verd. Ammoniak sowie *n*-Pentan gewaschen und im Exsikkator über Trockenperlen (orange) getrocknet. Anschließend wird das Rohprodukt (1.19 g) am Soxhlet-Apparat mit Xylol (Isomerenmischung) extrahiert. Aus der eingeengten dunkel-grünen Lösung kristallisiert DOPT **1** in schwarz-blauen Nadeln in geringer Ausbeute (57.6 mg, 0.153 mmol; 6.7 % d. Th.). In der Mutterlauge verbleiben neben DOPT **1** (Ausbeuten von weiteren ca. 10 - 20 % d. Th. = Gesamtausbeuten < 30 % d.Th.) große Mengen der tri- und tetra-phenylierten Tetracenderivate 5,6-Diphenyl-11,12-phenylentetracen **20** und 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen (Rubren) **11** sowie der chlorierten Komponenten **17**, **18** + **19** (mit R = Cl, siehe Schema 14). Aufgrund der ähnlichen Laufeigenschaften und geringen Löslichkeiten der o.g. Komponenten bedarf es einer iterativen säulenchromatographischen Trennung in mehreren Durchgängen (Toluol/Kieselgel60). MS (70 eV): m/z (%): (EI) 530 (70) [**2**⁺], 454 (100) [**20**⁺], 453 (50) [**2**⁺-Ph], 377 (30) [**20**⁺-Ph], 376 (75) [**1**⁺]. Analytik zu **1**: siehe nachfolgende Vorschrift zu DOPT **1** via Pseudorubren-Route.

5,12-Diphenyl-5,12;6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen (23) (Kapitel 7.2.3.2). In Anlehnung an WITTIG wird eine klare Lösung von gelbem 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (DP) **21** (1.69 g, 6.28 mmol; 1 Äq.) und 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin **22** (0.95 g, 6.59 mmol; 1.05 Äq.) in je 5 mL DE unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff für 3 d intensiv bei RT gerührt. Die farblose Flüssigkeit wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt. Man erhält ein rein-weißes Pulver des Stereoisomerenmisches von **23** im Verhältnis **23a** (*endo-exo*):**23b** (*exo-exo*) 4:1 (2.58 g, 6.23 mmol; 99.2 % d. Th.). Berechnete Molmasse für C₃₀H₂₂O₂: 414.5 u; MS (70 eV): m/z (%): (EI) 414 (<1) [**23**⁺-H], 270 (100) [**21**⁺] (ausschließlich Retro-DIELS-ALDER in ESI+Cl zu beobachten; kein [**23**⁺]-Signal); EA ber. für C₃₀H₂₂O₂: C, 86.93; H, 5.35. gefunden: C, 86.23; H, 5.26. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 3025 (w), 2978 (m), 2889 (w), 1602 (w), 1497 (w), 1452 (m), 1387 (w), 1352(w), 1325 (w), 1307 (m), 1267 (w), 1230+1224 (w), 1151 (w), 1078 (w), 1025 (w), 1002 (s), 959 (w), 918(w), 862 (w), 843 (w), 803 (w), 751+699+627 (s; 1,2-disubst.+monosubst. Aromaten), 565 (w), 528 (w), 500 (w), 444 (w), 421 (w) cm⁻¹. **23a**: ¹H-NMR (500 MHz, [D1]CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.91 (d, ³J(H13,H14) = 7.6 Hz, 4H, H13/H17/H18/H22), 7.67 (t, ³J(H14,H15) = 7.6 Hz, 4H, H14/H16/H19/H21), 7.53 (dd, 2H, H15/H20), 7.30 (t, 2H, H2/H3), 7.23 (dd, 2H, H8/H9), 7.13 (d, ³J(H7,H8) = 3.16 Hz, ⁴J(H7,H9) = 2.17 Hz, 2H, H7/H10), 7.12 (d, ³J(H1,H2) = 4.15 Hz, ⁴J(H1,H3) = 2.17 Hz, 2H, H1/H4), 5.19 (s, 2H, H6/H11) (indikativ für **23b**: 5.08), 2.74 (s, 2H, H5a/H11a) (indikativ für **23b**: 8.16) ppm. ¹³C-NMR (500 MHz [D1]CDCl₃, 25°C TMS) δ = 149.82 (C_q, 2C, C5b/C12a), 147.45 (C_q, 2C, C6a/C10a), 137.38 (C_q, 2C, C4a/C12a), 129.47 (CH, 4C, C16/C18/C21/C23), 128.26 (CH, 2C, C17/C22), 127.51 (CH, 2C, C1/C4), 127.00 (CH, 2C, C7/C10), 126.94 (CH, 4C, C15/C19/C20/C24), 119.80 (CH, 2C, C2/C3), 119.30 (CH, 2C, C8/C9), 90.54 (C_q, 2C, C5/C12) (indikativ für **23b**: 89.17), 80.45 (CH, 2C, C6/C11) (indikativ für **23b**: 78.82), 57.14 (CH, 2C, C5a/C11a) (indikativ für **23b**: 56.87) ppm. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete prismatische **23a** sowie tafelförmige **23b**•CHCl₃ Kristalle wurden aus gesättigter DCM bzw. CHCl₃-Lösung bei 10°C erhalten.

5,6:11,12-Di-*o*-phenyltetracen (DOPT, 1) (nach WITTIG: **23** → **1**; Kapitel 7.2.3.2). Das so präparierte Stereosiomerengemisch von **23** (1.0 g, 2.4 mmol, 1 Äq.) wird mit FeCl₃ (3.0 g, im Überschuss) gemörsert und im Weithalslerlenmeyerkolben vorgelegt. Gekühlte konz. Schwefelsäure (20 mL) wird mit einem Mal zugesetzt und die Suspension für 15 min intensiv gerührt. Es kommt zum unmittelbaren Farbwechsel von rein-weiß zu violett-schwarz, begleitet von intensiver Schaumbildung. Anschließend wird mit Eiswasser gequench, mit DCM extrahiert, die organische Phase separiert und mit MgSO₄ getrocknet (†). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das violette Rohprodukt aus Xylol (Isomerengemisch) umkristallisiert. Man erhält **1** in geringen Mengen (43.5 mg, 0.12 mmol; 4.8 % d. Th. = < 5 % d.Th.), (†) neben 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (DP) **21** (MS (70 eV): m/z (%): (EI) 270 [**21**⁺]), Naphthalin, 1,4-Diphenylnaphthalin (MS (70 eV): m/z (%): (EI) 280 [**M**⁺]), Isobenzofuran, 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenyltetracen (Dihydro-DOPT) **24** (MS (70 eV): m/z (%): (EI) 378 [**24**⁺]) sowie mono-dehydratisiertem **23** (MS (70 eV): m/z (%): (EI) 396 [**M**⁺]), welches in der Mutterlauge verbleibt. Eine Auftrennung des Stoffgemisches ist z.B. über Soxhlett-Extraktion in DE möglich, bedarf jedoch zusätzlich nachgelagerter säulenchromatographischer Aufreinigungsmethoden. Analytik zu **1**: siehe nachfolgende Vorschrift per Pseudorubren-Route.

5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion (28) (nach DUFRAISSE: **16** → **28**, Kapitel 7.3.1) über **5,12-Diphenyl-5,6,11,12-Tetrahydroxytetracen (27)**. In starker Abwandlung von Arbeiten von DUFRAISSE^[109] wird **16** (5.0 g, 17.2 mmol; 1 Äq.) mit Phenylmagnesiumchlorid (27 wt.-%, 2.0 M in THF, 50 mL, 100 mmol; 6 Äq.) in 500 mL trockenem Toluol versetzt. Nach 24 h bei 80°C wird mit 1 M HCl (100 mL) und Eiswasser (400 mL) gequench und die organische Phase mit DE gestreckt. Nach Separation der organischen Phase wird über MgSO₄ gerührt und anschließend am Vakuum stark eingengt. Das noch feuchte Retentat wird in warmem Toluol (< 60°C) gelöst und mit 4 Volumenäquivalenten Petrolether versetzt. Nach Lagerung bei 10°C werden gelb-orangefarbene Kristalle von 5,12-Diphenyl-5,6,11,12-Tetrahydroxytetracen **27** separiert. Aufgrund der beobachteten spontanen Dehydratisierung von **27** unter vermindertem Druck oder erhöhter Temperatur ist bereits mit Anteilen von 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion **28** zu rechnen. Nach vollständiger Dehydrierung in siedendem Eisessig (ΔHAc) für 12 h wird die erkaltete Reaktionsmischung mit 1 volumenäquivalent Wasser versetzt und mehrfach mit DE extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über MgSO₄ gerührt, im Vakuum getrocknet und aus *n*-Butylacetat umkristallisiert. Man erhält 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion **28** in Form gelber Kristalle (3.80 g, 9.3 mmol; 53.8 % d.Th.). Berechnete Molmasse für C₃₀H₂₀O₄: 444.49 u; MS (70 eV): m/z (%): (EI) 444 (10) [**28**⁺], 426 (10) [**28**⁺-OH], 409 (30) [**28**⁺-OH-H₂O], 367 (100) [**28**⁺-Ph], 349 (50) [**28**⁺-Ph-H₂O], 77 (30) [Ph⁺]; (ESI) 467.2 (100) [**28**+Na⁺], 911.4 (100) [**228**+Na⁺], 933.3 (30) [**228**+2Na-H⁺]; EA ber. für C₃₀H₂₀O₄: C, 81.07; H, 4.54. gefunden: C, 80.63; H, 4.19. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (s), 2926 (s), 2869 (s), 2855 (s), 1661 (s, ν (C=O)), spricht für Bildung von **30/30a** in Nebenreaktion), 1590 (s), 1536 (w), 1509 (w), 1456 (m), 1385 (s; δ (O-H)), 1341 (w), 1284+1260 (s; ν (O-H)), 1156 (w), 1102 (w), 1069 (w), 1030 (w), 975 (m), 915 (w), 901 (w), 860 (w), 829 (w), 800 (w), 765 (m; monosubst. Aromat 1-2), 728 (m; 1,2-disubst. Aromat), 698 (m; monosubst. Aromat 2-2), 662 (w), 633 (w), 583 (w), 568 (w), 491 (w), 449 (w) cm⁻¹. **28**: Analytik siehe nachstehende Vorschrift in Anlehnung an PARASKAR et al.^[38]

5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (BERGMANN Komponente, 33) (Isomerengemisch; Kapitel 7.3.3.1). In Anlehnung an BERGMANN^[39] und BADGER und PEARCE^[115] wird eine Lösung aus gepulvertem 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (DP) **21** (5.0 g, 18.5 mmol; 1.05 Äq.) und 1,4-Naphthochinon (NQ) **32** (3.0 g, 19.0 mmol; 1.03 Äq.) in DE unter Lichtausschluss intensiv gerührt. Aus der anfangs gelben, klaren Lösung wird nach 12 h ein weißer Feststoff isoliert. Nach Waschen mit kaltem DE und Trocknung im Vakuum wird reines **33** (Isomerengemisch) als weißes Pulver fast quantitativ erhalten (7.8 g, 18.3 mmol; 99 % d. Th.). Berechnete Molmasse für C₃₀H₂₀O₃: 428.14 u; MS (70 eV): m/z (%): (EI) 270 (100) [**21**⁺], 158 (50) [**32**⁺] (Decyclisierung per Retro-D-A); EA ber. für C₃₀H₂₀O₃: C, 84.09; H, 4.70. gefunden: C, 83.57; H, 4.71. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055 (w; ν (C_{aryl}-H)), 1676 (s; ν (C=O)), 1589 (s), 1498 (m), 1458 (m), 1445 (s), 1349 (s), 1271 (s; epoxy), 1158 (w), 990 (s), 930 (m), 810 (w), 759 (s), 696 (s), 629 (m), 561 (w), 524 (w) cm⁻¹. ¹H-NMR (500 MHz, [D₁]CDCl₃, 25°C, TMS): *endo*-**3**, δ = 7.99 (d, ³J(H13,H14) = 7.1 Hz, 4H, H13), 7.61 (dd, ³J(H1,H2) = 3.3 Hz, ⁴J(H1,H3) = 2.6 Hz, 2H, H1/H4), 7.52 (t, ³J(H14,H13|H14,H15) = 7.1 Hz, 4H, H14), 7.48 (t, ³J(H15,H14) = 7.1 Hz, 2H, H15), 7.44 (dd, ³J(H2,H1) = 3.3 Hz, ⁴J(H2,H4) = 2.6 Hz, 2H, H1/H4), 6.89 (dd, ³J(H7,H8) = 3.0 Hz, ⁴J(H7,H9) = 2.5 Hz, 2H, H7/H10), 6.84 (dd, ³J(H8,H7) = 3.0 Hz, ⁴J(H8,H10) = 2.5 Hz, 2H, H8/H9), 4.41 (s, 2H, H5a/H11a) ppm. ¹³C-NMR (500 MHz, [D₁]CDCl₃, 25°C, TMS): *endo*-**33**, δ = 194.75 (C_q, 2C, C6/C11), 144.79 (C_q, 2C, C6a/C10a), 135.55 (C_q, 2C, C12b/C5b), 135.09 (C_q, 2C, C4a/C12a), 133.69 (CH, 2C, C2/C3), 129.07 (CH, 2C, C15/C18), 128.72 (CH, 4C, C13/C16), 128.42 (CH, 4C, C14/C17), 127.67 (CH, 2C, C8/C9), 126.31 (CH, 2C, C1/C4), 121.58 (CH, 2C, C7/C10), 92.38 (C_q, 2C, C5/C12), 55.04 (CH, 2C, C5a/C11a) ppm. ¹H-NMR (500 MHz, [D₁]CDCl₃, 25°C, TMS): *exo*-**3**, δ = 7.99 (d, ³J(H13,H14) = 7.1 Hz, 4H, H13), 7.50 (dd, ³J(H1,H2) = 3.3 Hz, ⁴J(H1,H3) = 2.6 Hz, 2H, H1/H4), 7.52-7.44 (m, 6H, H14/H15), 7.28 (dd, ³J(H2,H1) = 3.3 Hz, ⁴J(H2,H4) = 2.6 Hz, 2H, H1/H4), 7.42 (dd, ³J(H7,H8) = 3.0 Hz, ⁴J(H7,H9) = 2.5 Hz, 2H, H7/H10), 7.27 (dd, ³J(H8,H7) = 3.0 Hz, ⁴J(H8,H10) = 2.5 Hz, 2H, H8/H9), 3.71 (s, 2H, H5a/H11a) ppm. ¹³C-NMR (500 MHz, [D₁]CDCl₃, 25°C, TMS): *exo*-**33**, δ = 195.71 (C_q, 2C, C6/C11), 146.57 (C_q, 2C, C6a/C10a), 137.95 (C_q, 2C, C12b/C5b), 134.10 (C_q, 2C, C4a/C12a), 133.50 (CH, 2C, C2/C3), 128.19 (CH, 2C, C15/C18), 128.27 (CH, 4C, C13/C16), 126.26 (CH, 4C, C14/C17), 127.78 (CH, 2C, C8/C9), 126.26 (CH, 2C, C1/C4), 119.24 (CH, 2C, C7/C10), 92.09 (C_q, 2C, C5/C12), 59.25 (CH, 2C, C5a/C11a) ppm. (Abgeleitetes Verhältnis von *endo*-**33** und *exo*-**33** in Lösung bei 25°C = 10:1). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von *endo*-**33** wurden aus gesättigter DE-Lösung bei RT gewonnen.

o-Dibenzoylbenzol (34) (nach BADGER und PEARCE: **33** → **34** + **28**; Kapitel 7.3.3.1). Die so präparierte BERGMANN Komponente **33** wird in einer volumenäquivalenten Mischung aus Eisessig und Bromwasserstoffsäure (48 % in H₂O) suspendiert und bei 37°C für 2 Tage intensiv gerührt. Die Säuremischung wird anschließend über einen Glasfiltertiegel (P 40) filtriert, mit Wasser und kaltem DE gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das gelbe Pulver wird aus *n*-Butylacetat fraktionierend umkristallisiert. Als erste Fraktion erhält man **28** in geringen Ausbeuten (1.0 g, 2.4 mmol; 21 % d. Th.); Farblose Kristalle an **34** werden aus der Mutterlauge gewonnen (1.5 g, 5.3 mmol; 45 % d. Th.). Berechnete Molmasse für C₂₀H₁₄O₂: 286.10 u; MS (70 eV): m/z (%): (EI) 286 (40) [**34**⁺-H], 209 (100) [**34**⁺-Ph], 152 (30), 105 (55) [Bz], 77 (80) [Ph]; EA ber. für C₂₀H₁₄O₂: C, 83.90; H, 4.93. gefunden: C, 83.10; H, 4.81. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3084+3062+3039 (w; ν (C_{aryl}-H)), 1661 (s; ν (C=O)), 1595 (m), 1577 (m), 1448 (m), 1316 (m), 1275 (s), 1178 (m), 1155 (m), 938 (s), 920 (m), 776 (s), 705 (s), 691 (m), 645 (m), 432 (m) cm⁻¹. ¹H-NMR (500 MHz, [D₁]CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 7.69 (dd, ³J(H6,H7) = 7.3 Hz, 4H, H6/H6'/H10/H10'), 7.63 (d, ³J(H3,H2) = 2.5 Hz, 2H, H3/H3'), 7.61 (d, ³J(H2,H3) = 2.5 Hz, 2H, H2/H2'), 7.51 (t, ³J(H8,H7) = 7.4 Hz, 2H, H8/H8'), 7.37 (t, 4H, H7/H7'/H9/H9') ppm. ¹³C-NMR (500 MHz, [D₁]CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 196.65 (C_q, 2C, C4/C4'), 140.17 (C_q, 2C, C1/C1'), 137.37 (C_q, 2C, C5/C5'), 133.09 (CH, 2C, C8/C8'), 130.47 (CH, 2C, C3/C3'), 129.95 (CH, 4C, C6/C6'/C10/C10'), 129.78 (CH, 2C, C2/C2'), 128.45 (CH, 4C, C7/C7'/C9/C9') ppm. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **34** wurden aus gesättigter *n*-Butylacetat-Lösung bei RT gewonnen.

5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion (28) (nach PARASKAR: **21** + **32** → **28**; Kapitel 7.3.3.2). In Anlehnung an PARASKAR et al.^[38] wird zu gepulvertem 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (DP) **21** nach JACQ et al.^[146] (5.0 g, 18.5 mmol; 1 Äq.) langsam eine Lösung aus 1,4-Naphthochinon (NQ) **32** (3.0 g, 19.0 mmol; 1.03 Äq.) in DCM (50 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 12 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden zusätzliche 100 mL DCM zugesetzt und die Reaktionsmischung auf -78°C gekühlt. Anschließend wird unter tropfenweiser Zugabe einer BBr₃-Lösung (30 mL, 1.0 M in DCM, 30.0 mmol) intensiv gerührt und nach beendeter Zugabe für weitere 60 min homogenisiert. Die nun rote Lösung wird für 4 h am Rückfluss erhitzt, auf RT abgekühlt und durch Gießen auf kaltes Wasser hydrolysiert. Nach ca. 1 h intensivem Rühren wird die wässrige Phase mit DCM extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in heißem *n*-Butylacetat umkristallisiert. Man erhält **28** in Form gelber Kristalle von ausgezeichnetem Glanz und hoher Reinheit (6.8 g, 16.6 mmol; 90 % d. Th.). Berechnete Molmasse für C₃₀H₁₈O₂: 410.13 u; MS (70 eV): m/z (%): (EI) 409 (30) [**28**⁺-H], 286 (70), 209 (100), (CI) 410 (100) [**28**⁺], (ESI) 411 (100) [**28**⁺+H], 433 (20) [**28**⁺+Na]; EA ber. für C₃₀H₁₈O₂: C, 87.80; H, 4.40. gefunden: C, 87.74; H, 4.36. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w; ν (C_{aryl}-H)), 1677 (s; ν _s(C=O)), 1595 (m), 1505 (w), 1586 (w), 1439 (w), 1375 (m), 1367 (m), 1336 (m), 1259 (s), 1069 (w), 1045 (m), 1026 (w), 1001 (w), 991 (m), 964 (w), 795 (w), 773 (m), 737 (m), 722 (m), 697 (s), 671 (w), 641 (w), 596 (m), 506 (w), 450 (w) cm⁻¹. Raman (85mW): $\tilde{\nu}$ = 3067 (w; ν (C_{aryl}-H)), 1671 (m; ν _s(C=O)), 1600 (m; δ ((C-C)_{aryl})), 1569 (w), 1502 (w), 1375 (s), 1316 (w), 1255 (m), 1156 (w), 1039 (m), 726 (w), 659 (w), 477 (w), 316 (w), 276 (w), 121 (w) cm⁻¹. ¹H-NMR (500 MHz, [D₁]CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 8.09 (dd, ³J(H7,H8) = 3.3 Hz, ⁴J(H7,H9) = 2.5 Hz, 2H, H7/H10), 7.67 (dd, ³J(H8,H7) = 3.3 Hz, ⁴J(H8,H10) = 2.5 Hz, 2H, H8/H9), 7.63 (t, ³J(H14,H13) = 6.5 Hz, 4H, H14), 7.57 (t, 2H, H15), 7.59 (dd, ³J(H1,H2) = 3.3 Hz, ⁴J(H1,H3) = 8.1 Hz, 2H, H1/H4), 7.50 (dd, ³J(H2,H1) = 3.3 Hz, ⁴J(H2,H4) = 8.1 Hz, 2H, H2/H3), 7.34 (dd, ³J(H13,H14) = 6.5 Hz, ⁴J(H13,H15) = 1.5 Hz, 4H, H13/H16) ppm. ¹³C-NMR (500 MHz, [D₁]CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 184.36 (C_q, 2C, C6/C11), 144.16 (C_q, 2C, C5/C12), 140.40 (C_q, 2C, C12b/C5b), 135.76 (C_q, 2C, C4a/C12a), 133.70 (CH, 2C, C8/C9), 133.13 (C_q, 2C, C6a/10a), 128.95 (CH, 2C, C15/C18), 128.94 (CH, 2C, C2/C3), 128.81 (CH, 2C, C13/C16), 128.52 (CH, 4C, C14/C17), 127.74 (C_q, 2C, C5a/C11a), 127.24 (CH, 2C, C1/C2), 127.05 (CH, 2C, C7/C10) ppm. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **28** wurden aus einer Mischung aus Toluol/*n*-Hexan/H₂O gewonnen.

5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren, **2)** (Kapitel 7.3.3.2). Das nach PARASKAR et al.^[38] synthetisierte **28** (3.0 g, 7.3 mmol; 1 Äq.) wird in trockenem Toluol (300 mL) suspendiert und auf 60°C erhitzt. Ein Überschuss (73.1 mL; 20 Äq.) an Phenylmagnesiumchlorid (27 wt.-%, 2.0 M in THF) wird zur klaren Lösung gegossen und das Reaktionsgemisch für mind. 48 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die grün-braune Lösung mit 1 M HCl (150 mL) gequenchet und für 1 h intensiv gerührt. Anschließend werden Eis (90 g) sowie nach weiteren 30 min Rühren zusätzliche 1 M HCl (150 mL) zugesetzt. Die resultierende orange-farbene Lösung wird dekantiert, mit Wasser extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Retentat im Hochvakuum bei 70°C getrocknet. Der erhaltene blass-orange-farbene Schaum wird in siedendem Eisessig (ΔHAc) umgesetzt. Nach 12 h fällt weißes Pseudorubren **2** aus der essigsäuren Lösung aus und kann abzentrifugiert werden (*¹). Der Rückstand wird mit (i) Eisessig, (ii) Essigsäureethylester und (iii) *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält **2** als weißes Pulver hoher Reinheit (3.8 g, 7.2 mmol; 98 % d. Th.). Berechnete Molmasse für C₄₂H₂₆: 530.20 u; MS (70 eV): m/z (%): (EI) 530 (100) [**2**⁺], 453 (40) [**2**⁺-Ph], 376 (30) [**2**⁺-2Ph]; EA ber. für C₄₂H₂₆: C, 95.06; H, 4.94. gefunden: C, 95.02; H, 4.99. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w; ν (C_{aryl}-H)), 3023 (w), 1596 (w), 1489 (m), 1461 (m), 1447 (m), 1377 (w), 1351 (w), 1182 (w), 1154 (w), 782 (m), 758 (m), 737 (s), 690 (m), 665 (s), 613 (m), 590 (w), 522 (w), 459 (w) cm⁻¹. Raman (85mW): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w; ν (C_{aryl}-H)), 1596 (s; δ ((C-C)_{aryl})), 1525 (w), 1463 (w), 1382 (w), 1352 (w), 1267 (w), 1174 (w), 1159 (w), 1097 (w), 1059 (w), 994 (w), 925 (w), 300 (w), 226 (w), 194 (w), 171 (w), 105 (w) cm⁻¹. ¹H-NMR (500 MHz, CS₂-CHCl₃ (v:v, 400:1), 25°C): δ = 8.78 (dd, ³J(H11,H12) = 3.3 Hz, ⁴J(H11,H13) = 3.1 Hz, 2H, H11/H14), 8.23 (d, ³J(H10,H9) = 7.8 Hz, 2H, H10/H15), 8.01 (dd, ³J(H3,H4) = 3.4 Hz, ³J(H3,H5) = 2.4 Hz, 2H, H3), 7.72 (dd, ³J(H12,H11) = 3.3 Hz, ³J(H12,H14) = 3.1 Hz, 2H, H12/H13), 7.54 (d, ³J(H2,H1) = 7.4 Hz, 2H, H2/H7), 7.40 (t, ³J(H9,H10) = 7.8 Hz, ³J(H9,H8) = 1.2 Hz, 2H, H9/H16), 7.28 (dd, ³J(H4,H3) = 3.4 Hz, 2H, H4/H5), 7.26 (t, ³J(H1,H2) = 7.6 Hz, ³J(H1,H16) = 1.2 Hz, 2H, H1/H8), 6.68-6.61 (m, 10H, H17-H21/H22-H26) ppm. ¹³C-NMR (500 MHz, CS₂-CHCl₃ (v:v, 400:1), 25°C): δ = 151.97 (C_q, 2C, C2a/C6a), 146.99 (C_q, 2C, C2b¹/C6b¹), 141.85 (C_q, 2C, C2c/C6a), 141.53 (C_q, 2C, C10a/C14c), 140.61 (C_q, 2C, C21a/C26a), 135.19 (C_q, 2C, C10b/C14b), 130.46 (C_q, 2C, C10c/C14a), 127.90 (CH, 4C, C18/C20/C23/C25), 127.56 (CH, 4C, C17/C21/C22/C26), 127.37 (CH, 2C, C9/C15), 126.58 (broad signal, CH, 2C+2C, C2/C7+C3/C6), 126.16 (CH, 2C, C1/C8), 126.02 (CH, 2C, C12/C13), 125.93 (CH, 2C, C4/C5), 125.59 (CH, 2C, C19/C24), 125.25 (CH, 2C, C11/C14), 122.92 (CH, 2C, C10/C15), 60.88 (C_q, 2C, C2b/C6b) ppm. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** wurden aus gesättigter Toluol-Lösung bei 10°C gewonnen. Mit THF als Lösungsmittel kommt es zur Kristallisierung des Kokristallisats **2**•THF. Zur Kristallstrukturbestimmung geeignete Kristalle an reinem **2** können zusätzlich durch Sublimation im Hochvakuum (10⁻³ mbar) bei 310°C erhalten werden.^[1]

2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran (36) (Kapitel 7.3.3.2). (*¹) Die essigsäure Mutterlauge der Pseudorubrensynthese wird mit einem Volumenäquivalent Wasser versetzt und anschließend mit DCM extrahiert, denn ohne Wasserzusatz ist keine Phasenseparation möglich. Die organische Phase wird separiert, mit MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Aus einer Lösung des hellroten Retentats in CHCl₃ kann die farblose Verbindung **36** in für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen kristallisiert werden (Ausbeute: 31 mg, 73.5 μmol > 1 % d.Th.). Berechnete Molmasse für C₃₂H₂₄O: 424.18 u; MS (70 eV): m/z (%): (EI) 424 (100) [**36**⁺]. EA ber. für C₃₂H₂₄O: C, 90.53; H, 5.70. gefunden: C, 90.42; H, 5.69. Smp. 174°C (Lit.: 174°C^[138]).

5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen (DOPT, **1)** (über Pseudorubren-Route, Kapitel 7.3.4). Das über die verkürzte Route leicht zugängliche Pseudorubren **2** (1.0 g, 1.89 mmol; 1 Äq.) wird unter Schutzgas am zuvor präparierten Kaliummetallspiegel (0.44 g, 11.3 mmol; 6 Äq. werden im zuvor ausgeheizten Schlenkkolben im HV an die Wandung des Gefäßbodens sublimiert) in THF (100 mL) bei RT unter intensivem Rühren reduziert. Nach ca. 1 d Reaktion kommt es zur Ausbildung einer stabilen, dunkelroten Färbung der Lösung. Diese wird im Argonstrom schrittweise mit (i) *i*PrOH und (ii) EtOH versetzt bis überschüssiges Kalium vollständig abreagiert hat. Anschließend wird 1 Volumenäquivalent Wasser zugesetzt und die Suspension für mind. 1 h gerührt. Der schwarzblaue Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem *i*PrOH (²) und Wasser gewaschen und im Exsikkator über Molekularsieb (3 Å) getrocknet. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus heißem Toluol oder Pyridin wird analysenreines DOPT **1** erhalten (497 mg, 1.32 mmol, 70 % d.Th.; Geamtausbeute: 61.7 % d. Th. bezogen auf **2**). Berechnete Molmasse für C₃₀H₁₆: 376.13 u. gefunden (hochauflösende MS): 376.1252 u; MS (70 eV): m/z (%): (EI) 376 (100) [**1**⁺], 188 (15) [**1**⁺⁺]; EA ber. für C₃₀H₁₆: C, 95.72; H, 4.28. gefunden: C, 95.58; H, 4.26. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w; ν (C_{aryl}-H)), 1472 (w), 1428 (m), 1382 (w), 1307 (w), 1140 (w), 760 (s; 4H-Tetracene), 681 (s; 4H-Phylen), 460 (w) cm⁻¹. Raman (85 mW): $\tilde{\nu}$ = 3075 (w; ν (C_{aryl}-H)), 1682, 1612, 1588 (m; δ ((C-C)_{aryl})), 1448 (s; δ ((C-C)_{aryl})), 1400, 1340, 1337, 1284, 1170, 1068, 1005 (w; δ ((C-C)_{aryl})), 872, 658, 387, 348, 178 cm⁻¹. UV-Vis: λ_{\max} = (CHCl₃) 290-304-431-523-561-607, (CS₂) 427-533-574-622 nm. ¹H-NMR (700 MHz, CS₂-[D₁]CDCl₃ (v:v, 40:1), 25°C): δ = 8.43 (dd, ³J(H3,H4) = 3.6 Hz, ⁴J(H3,H5) = 3.3 Hz, 4H, H3), 7.91 (dd, ³J(H2,H1) = 8.1 Hz, ⁴J(H15,H1) = 2.4 Hz, 4H, H2), 7.52 (dd, ³J(H4,H3) = 3.6 Hz, ³J(H4,H6) = 3.3 Hz, 4H, H4), 7.17 (dd, ³J(H1,H2) = 8.1 Hz, ³J(H1,H15) = 2.4 Hz, 4H, H1) ppm. ¹³C-NMR (700 MHz, CS₂-[D₁]CDCl₃ (v:v, 40:1), 25°C): δ = 148.13 (C_q, 4C, C2a/C6c/C10a/C14c), 134.20 (C_q, 4C, C2b/C6b/C10b/C14b), 131.89 (C_q, 4C, C2c/C6a/C10c/C14a), 130.03 (C_q, 2C, C2b¹/C6b¹), 128.14 (CH, 4C, C1/C8/C9/C16), 126.92 (CH, 4C, C4/C5/C12/C13), 126.53 (CH, 4C, C3/C6/C11/C14), 125.21 (CH, 4C, C2/C7/C10/C15) ppm. UV-Vis (THF): λ_{\max} = 290, 304, 431, 523, 561, 607 nm.

5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen (Dihydro-DOPT, **24)** (Kapitel 7.3.4). Ausgehend von der DOPT-Synthese aus Pseudorubren **2** wird die (²) *i*PrOH-Waschlösung der finalen Aufarbeitung separiert. Anteile an Wasser werden durch intensives Rühren über MgSO₄ entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rötliche Rückstand wird mit DCM säulenchromatographisch an Kieselgel60 getrennt. Weiße Kristalle an **24** werden in Spuren erhalten (7 mg, 18.5 μ mol, < 1 % d.Th.). Berechnete Molmasse C₃₀H₁₈: 378.14 u; MS (70 eV): m/z (%): (EI) 378 (100) [M⁺], 377 (45) [M⁺-H], 376 (40) [M⁺-2H], 188 (10) [M⁺⁺-2H]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2921, 2857, 1623 (m), 1528 (w), 1461+1445 (m), 1383 (m), 1357 (w), 1262 (m), 1180 (w), 1098 (m), 1023 (m), 944 (w), 859 (w), 804 (w), 775 (s; 1,2-disubst. Aromat), 745 (w), 714 (s; 1,2-disubst. Aromat), 690 (m; 1,2-disubst. Aromat), 662 (m), 622 (w), 431 (w) cm⁻¹. Raman (85mW): $\tilde{\nu}$ = 1623+1600 (w; ν (C=C)) cm⁻¹. ¹H-NMR (500 MHz, [D₁]CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 8.79 (dd, ³J(H13,H14) = 3.4 Hz, ⁴J(H13,H15) = 2.8 Hz, 2H, H13/H16), 8.39 (d, ³J(H12,H11) = 7.7 Hz, 2H, H12/H17), 8.15 (d, ³J(H2,H1) = 7.5 Hz, 2H, H2/H9), 7.90 (dd, ³J(H4,H5) = 3.3 Hz, ³J(H4,H6) = 2.0 Hz, 2H, H4/H7), 7.69 (dd, ³J(H14,H13) = 3.4 Hz, ⁴J(H14,H15) = 3.1 Hz, 2H, H14/H15), 7.57 (t, ³J(H11,H10) = 7.7 Hz, ³J(H11,H12) = 7.7 Hz, 2H, H11/H18), 7.50 (t, ³J(H1,H2) = 7.5 Hz, ³J(H1,H18) = 7.5 Hz, 2H, H1/H10), 7.20 (dd, ³J(H5,H4) = 3.3 Hz, ³J(H5,H6) = 2.5 Hz, 2H, H5/H6), 5.19 (s, 2H, H3/H8) ppm. ¹³C-NMR (500 MHz, [D₁]CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 145.93 (C_q, 2C, C2a/C8a), 144.32 (C_q, 2C, C12a/16a), 148.10 (C_q, 2C, C3a¹/C8a¹), 138.47 (C_q, 2C, C3a/C7a), 134.27 (C_q, 2C, C12b/C16b), 130.77 (C_q, 2C, C12a/C16a), 128.60 (CH, 2C, C2/C9), 128.69 (CH, 2C, C11/C18), 126.28 (CH, 2C, C5/C6), 126.42 (CH, 2C, C4/C7), 126.37 (CH, 2C, C1/C10), 126.18 (CH, 2C, C14/C15), 125.61 (CH, 2C, C13/C16), 124.17 (CH, 2C, C12/C17), 47.94 (CH, 2C, C3a/C8a) ppm.

5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (10) und **5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,6b¹,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren, 37)** (Kapitel 7.3.4). Farblose Kristalle an **10** und **37** werden nach Sublimation des Rohprodukts von DOPT **1** im Röhrenofen in den kälteren Randbereichen des Rohres erhalten. Die Ausbeute liegt mit jeweils wenigen mg nur im Spurenbereich (< 1 % d.Th.). Eine Trennung ist aufgrund des ähnlichen Kristallhabitus und der identischen Farbe der Verbindungen schwer möglich. Für **10**: Berechnete Molmasse C₄₂H₂₈: 532.22 u; EA ber. für C₄₂H₂₈: C, 94.70; H, 5.30. gefunden: C, 93.95; H, 5.80. Für **37**: Berechnete Molmasse C₄₂H₂₈: 532.22 u; EA ber. für C₄₂H₂₈: C, 94.70; H, 5.30. gefunden: C, 94.05; H, 5.48. MS (70 eV): m/z (%): (EI) 532 (100) [M⁺], 455 (65) [M⁺-Ph], 377 (25) [M⁺-2Ph-H], 188 (20) [DOPT⁺⁺]; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3056+3021 (m), 2921+2851 (m), 1594 (m), 1489+1475+1461+1443 (m; Alkane), 1375 (w), 1261 (w), 1179+1158 (w), 1079 (w), 1032 (m), 906 (m), 865 (w), 802+785 (w), 752+735+698 (s; monosubst.+1,2-disubst. Aromat), 667 (w), 650 (w), 633 (w), 615 (w), 559 (w), 516 (w), 484 (w) cm⁻¹.

7.6 Genehmigungen für die Verwendung von eigenen Publikationen anderer Verlage

(a)	JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS <small>Oct 06, 2016</small>	(b)	JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS <small>Oct 06, 2016</small>
<p>This Agreement between Tobias Wombacher ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.</p>		<p>This Agreement between Tobias Wombacher ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.</p>	
License Number	396306068804	License Number	3963061062837
License date	Oct 06, 2016	License date	Oct 06, 2016
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons	Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	European Journal of Organic Chemistry	Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition
Licensed Content Title	High-Yielding Synthesis and Full Spectroscopic Characterization of 5,6;11,12-Di-o-phenylenetetracene and Its Synthesis Intermediates	Licensed Content Title	Structural Polymorphism and Thin Film Transistor Behavior in the Fullerene Framework Molecule 5,6;11,12-di-o-Phenylenetetracene
Licensed Content Author	Tobias Wombacher,Sabine Foro,Jörg J. Schneider	Licensed Content Author	Tobias Wombacher,Andrea Gassmann,Sabine Foro,Heinz von Seggern,Jörg J. Schneider
Licensed Content Date	Dec 11, 2015	Licensed Content Date	Apr 8, 2016
Licensed Content Pages	10	Licensed Content Pages	6
Type of use	Dissertation/Thesis	Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article	Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic	Format	Print and electronic
Portion	Full article	Portion	Full article
Will you be translating?	No	Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Synthese und Applikation von 5,6;11,12-Di-o-phenylenetetracen sowie dessen Anionen-Salze	Title of your thesis / dissertation	Synthese und Applikation von 5,6;11,12-Di-o-phenylenetetracen sowie dessen Anionen-Salze
Expected completion date	Jan 2017	Expected completion date	Jan 2017
Expected size (number of pages)	100	Expected size (number of pages)	100
Requestor Location	Tobias Wombacher Mainzer-Pfort-Str. 5 Bodenheim, Rheinland-Pfalz 55294 Germany Attn: Tobias Wombacher	Requestor Location	Tobias Wombacher Mainzer-Pfort-Str. 5 Bodenheim, Rheinland-Pfalz 55294 Germany Attn: Tobias Wombacher
Publisher Tax ID	EU826007151	Publisher Tax ID	EU826007151
Billing Type	Invoice	Billing Type	Invoice
Billing Address	Tobias Wombacher Mainzer-Pfort-Str. 5 Bodenheim, Germany 55294 Attn: Tobias Wombacher	Billing Address	Tobias Wombacher Mainzer-Pfort-Str. 5 Bodenheim, Germany 55294 Attn: Tobias Wombacher
Total	0.00 EUR	Total	0.00 EUR
(c)	JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS <small>Oct 24, 2016</small>		
<p>This Agreement between Tobias Wombacher ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.</p>			
License Number	3975340702111		
License date	Oct 24, 2016		
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons		
Licensed Content Publication	European Journal of Inorganic Chemistry		
Licensed Content Title	Synthesis and Molecular Structures of the Cationic Silver Complexes of the Polycondensed Aromatics Fluorene, Pseudorubrene, and Truxene		
Licensed Content Author	Tobias Wombacher,Sabine Foro,Jörg J. Schneider		
Licensed Content Date	Oct 24, 2016		
Licensed Content Pages	1		
Type of use	Dissertation/Thesis		
Requestor type	Author of this Wiley article		
Format	Print and electronic		
Portion	Full article		
Will you be translating?	Yes, without English rights		
Number of languages	1		
Languages	German		
Title of your thesis / dissertation	Synthese und Applikation von 5,6;11,12-Di-o-phenylenetetracen sowie dessen Anionen-Salze		
Expected completion date	Jan 2017		
Expected size (number of pages)	100		
Requestor Location	Tobias Wombacher Mainzer-Pfort-Str. 5 Bodenheim, Rheinland-Pfalz 55294 Germany Attn: Tobias Wombacher		
Publisher Tax ID	EU826007151		
Billing Type	Invoice		
Billing Address	Tobias Wombacher Mainzer-Pfort-Str. 5 Bodenheim, Germany 55294 Attn: Tobias Wombacher		
Total	0.00 USD		

Abbildung 28: Kopien der Genehmigung zur Verwendung von eigenen Publikationen anderer Verlage. (a) *European Journal of Organic Chemistry (EJOC/Eur. J. Org. Chem.)*, (b) *Angewandte Chemie International Edition (Angew. Chem. Int. Ed.)*, (c) *European Journal of Inorganic Chemistry (EJIC/Eur. J. Inorg. Chem.)* entsprechend der Publikationen.

7.7 Formelverzeichnis

Moleküle (Ziffern)

- 1 5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen (DOPT, L_{DOPT})
- 2 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren, L_{Psrub})
- 2a 6,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-6,12-dihydrotetracen
- 3 Fluoren (L_{Fluo})
- 4 10,15-Dihydro-5H-diindeno[1,2-*a*;1',2'-*c*]fluoren (Truxen, L_{Trux})
- 5 1,3-Diphenyl-1,3-propandion
- 5a 1,3-Diphenyl-3-hydroxy-prop-2-en-1-on (Keto-Enol-Tautomer von 5)
- 5b Chlorointermediat nach DUFRAISSE
- 6 6,7-Dichloro-1,12-diphenyl-ruben
- 6a 12-Chlor-6,7-phenylen-1-phenyl-ruben ($C_{30}H_{17}Cl$)
- 7 1,1,3-Triphenyl-2-propin-1-ol
- 7a 1-Chloro-1,3,3-triphenyl-1,2-propadien
- 8 1,6,7,12-Tetraphenyl-2,2'-bisisoinden (1,6,7,12-Tetraphenylruben)
- 8a 6,12-Dihydroxy-6,12-dihydro-1,6,7,12-tetraphenylruben
- 9 Phophonat-Addukt mit 1-Chloro-1,3,3-triphenyl-1,2-propadien
- 10 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen
- 11 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen (Rubren)
- 12 Tetracen
- 13 5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydrotetracen
- 14 1,4-Dihydroxynaphthalin
- 15 Phtaloyldichlorid
- 16 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion
- 16a 5,11-Dihydroxy-tetracen-6,12-dion
- 17 5,11-Dichlorotetracen
- 18 5,6-Dichloro-11,12-phenylen-tetracen
- 19 11,12-Phenylentetracen
- 20 5,6-Diphenyl-11,12-phenylentetracen
- 21 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (DP)
- 22 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin
- 23 5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen (Stereoisomerengemisch)
- 23a *endo-exo*-5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen
- 23b *exo-exo*-5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen
- 23c *endo-endo*-5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen
- 23d *endo-endo*-5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen
- 24 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen (Dihydro-DOPT)
- 25 5,12-Diphenyl-6,11-oxido-6,11-dihydrotetracen
- 26 5,5'-(1,2-Ethandiyliden)-bis-(5*H*)-3,4-benzofuran-2-on
- 27 5,12-Diphenyl-5,6,11,12-tetrahydroxytetracen
- 27a 6,12-Diphenyl-5,6,11,12-tetrahydroxytetracen
- 28 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion
- 29 6,12-Diphenyltetracen-5,11-dion
- 29a 5,6,11,12-Tetraphenyl-6,11-dihydroxytetracen

- 30** 5,12-Diphenyl-5,12-dihydroxy-tetracen-6,11-dion
30a 6,12-Diphenyl-6,12-dihydroxy-tetracen-5,11-dion
31 5,12-Diphenyl-5,6,11,12-tetrachlortetracen
32 Naphthalin-1,4-dion (1,4-Naphthochinon, NQ)
33 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*^[39])
33a *endo*-5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion
33b *exo*-5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion
34 *o*-Dibenzoylbenzol
35 Tetraphenyl-di-ol-Komponente von **34**
36 2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran
37 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,6b¹,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren)
38 Biphenyl
39 5,11-Diphenyltetracen
40 5,12-Di-*n*-butyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen

Koordinationsverbindungen (Buchstaben)

- A** $\{[\mu-(\eta^2:\eta^2\text{-L}_{\text{Fluo}})\text{Ag}_2(\text{Tfl})_2]\}_n$
B $[\mu-(\eta^2:\eta^2\text{-L}_{\text{Trux}})_2(\eta^1\text{-tol})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2\mu\text{-H}_2\text{O}]$
C $\text{bis}[(\eta^2\text{-L}_{\text{Psrub}})(\eta^2\text{-tol})\text{AgClO}_4]\text{tol}_{\text{solv}}$
D $\{[(18\text{C}6\text{-K}^6\text{O})\text{Rb}^+]_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^6:\eta^6\text{-L}_{\text{DOPT}^{2-}})\}[\{(18\text{C}6\text{-K}^6\text{O})\text{Rb}^+]_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4:\eta^4\text{-L}_{\text{DOPT}^{2-}})\}(\text{THF}_{\text{solv}})_2\}$
E $[\mu\text{-}(\eta^4:\eta^4\text{-L}_{\text{DOPT}^{2-}})_{0.5}(\text{Tetraglyme-K}^4\text{O})(\text{Tetraglyme-K}^2\text{O})\text{Cs}^+]_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^2:\eta^2\text{-L}_{\text{DOPT}^{2-}})_{0.5}]_n$
F $\{[(\text{DME-K}^2\text{O})_3\text{Li}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}^{2-}})\}_2$
G $\{[(\text{DME-K}^2\text{O})_3\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}^{2-}})\}_2$
H $\{[(\text{Diglyme-K}^3\text{O})_2\text{Na}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}^{2-}})\}_{0.5}$
I $\{[(\text{B15C5-K}^5\text{O})_2\text{K}^+](\text{L}_{\text{DOPT}^{\bullet-}})\}$
J $\{[(\text{B15C5-K}^5\text{O})_2\text{K}^+]_2(\text{L}_{\text{DOPT}^{2-}})\}\text{THF}_{\text{solv}}$

7.8 Angabe der CCDC-Nummern aller diskutierten Kristallstrukturen

Nachstehende Tabellen 6 - 8 fassen die im Rahmen der Untersuchungen charakterisierten Verbindungen zusammen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchung des Synthese-Teils dieser Arbeit (Kapitel 7.1) können als CIF-File beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern angefordert werden.

Tabelle 6: Angabe der CCDC-Nummern aller in Kapitel 3 und Kapitel 7.1 diskutierten organischen Kristallstrukturen der Verbindungen **1** (in den beiden polymorphen Modifikationen: *P* 2₁/n und *C* 2/c), **2**, **2**•THF, **5a**, **9**, **10**•DMSO, **11**, **13**, **23a**, **23b**•CHCl₃, **24**, **28**, **30**, **33a**, **34**, **36** und **37**.

Struktur	Name der Verbindung	CCDC-Nr.
1 (in <i>P</i> 2 ₁ /n)	5,6:11,12-Di- <i>o</i> -phenyltetracen (DOPT)	1448430
1 (in <i>C</i> 2/c)		1448442
2	5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di- <i>o</i> -phenyl-5,12-dihydotetracen (Pseudorubren)	1423235
2 •THF		1423237
5a	1,3-Diphenyl-3-hydroxy-prop-2-en-1-on (Keto-Enol-Tautomer von 5)	1515724
9	Phophonat-Addukt mit 1-Chloro-1,3,3-triphenyl-1,2-propadien	1515725
10 •DMSO	5,11,12-Triphenyl-5,6- <i>o</i> -phenyl-5,12-dihydotetracen	1515726
11	Rubren	1515640
13	5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydotetracen	1515727
23a	<i>endo-exo</i> -5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydotetracen	1515736
23b •CCl ₃ •H ₂ O	<i>exo-exo</i> -5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydotetracen	1515737
24	5,12-Dihydro-5,6:11,12-di- <i>o</i> -phenyltetracen (Dihydro-DOPT)	1423236
28	5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion	1423234
30	5,12-Diphenyl-5,12-dihydroxy-tetracen-6,11-dion	1515733
33a	<i>endo</i> -5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydotetracen-6,11-dion	1423232
34	<i>o</i> -Dibenzoylbenzol	1423233
36	2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran	1515735
37	5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di- <i>o</i> -phenyl-5,6b ¹ ,10b,12-tetrahydotetracen	1423238

Tabelle 7: Angabe der CCDC-Nummern der metallorganischen Silber^I-Koordinationsverbindungen (**A – C**) gemäß Kapitel 4.1.

Struktur	Name der Verbindung	CCDC-Nr.
A	$\{[\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{Fluo})Ag_2(TfI)_2]\}_n$	1455213
B	$[\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{Trux})_2(\eta^1-tol)Ag_2(ClO_4)_2\mu-H_2O]$	1455210
C	$bis[(\eta^2-L_{Psrub})(\eta^2-tol)AgClO_4]tol_{solV}$	1455211

Tabelle 8: Angabe der CCDC-Nummern der Rb/Cs-Komplexe (**D + E**) sowie der 'nackten' Anionenverbindungen von DOPT **1** (**F – J**).

Struktur	Name der Verbindung	CCDC-Nr.
D	$\{[(18C6-K^6O)Rb^+]_2-\mu-(\eta^6:\eta^6-L_{DOPT}^{2-})\}[(18C6-K^6O)Rb^+]_2-\mu-(\eta^4:\eta^4-L_{DOPT}^{2-})(THF_{solV})_2\}$	1532140
E	$[\mu-(\eta^4:\eta^4-L_{DOPT}^{2-})_{0.5}((Tetraglyme-K^4O)(Tetraglyme-K^2O)Cs^+)_2-\mu-(\eta^2:\eta^2-L_{DOPT}^{2-})_{0.5}]_n$	1532141
F	$\{[(DME-K^2O)_3Li^+]_2(L_{DOPT}^{2-})\}_2$	1560682
G	$\{[(DME-K^2O)_3Na^+]_2(L_{DOPT}^{2-})\}_2$	1560683
H	$\{[(Diglyme-K^3O)_2Na^+]_2(L_{DOPT}^{2-})\}_{0.5}$	1560684
I	$\{[(B15C5-K^5O)_2K^+](L_{DOPT}^{2-})\}$	1820791
J	$\{[(B15C5-K^5O)_2K^+]_2(L_{DOPT}^{2-})\}THF_{solV}$	1820792

IV Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Schematische Molekülstruktur der planar-kreuzkonjugierten CP-PAH-Spezies 5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen (DOPT, **1**). In halb-konzentrierter und gesättigter Lösung (hier: Chloroform bei Raumtemperatur) zeigt sich eine intensive Blau-Färbung. Im Feststoff liegt **1** als blau-schwarzes feinkristallines Pulver vor. S. 2
-
- Abbildung 2: Illustration des 'Alternanz-Prinzips'^[7,27] am Beispiel von (links) Tetracen, (mitte) DOPT **1** sowie (rechts) Fluoranthen. Tetracen gehört beispielsweise zur Gruppe der alternierenden PAH, DOPT als Fluoranthen-Derivat zur Gruppe der nicht-alternierenden PAH. Die C-Atome des π -Systems werden alternierend markiert (\bullet), sodass markierte C-Atome nur mit nicht-markierten C-Atomen verknüpft sind. (\circ) Ist dies nicht möglich, so wird die Verbindung als nicht-alternierender PAH bezeichnet. Hierdurch kommt es zur Ausbildung eines breiten Spektrums an elektronischen Eigenschaften. S. 4
-
- Abbildung 3: (a) Illustration nach MARTINEZ und IVERSON^[32] in Anlehnung an das dreischichtige HUNTERSANDERS-Modell^[31] zur Beschreibung der $[\pi-\pi]$ -Wechselwirkungen zwischen elektronenreichen PAH-Molekül im Festkörper. Drei Grenzfälle werden diskutiert: (I) parallele Fläche-Fläche (engl. *parallel face-centred*)^[32] Ausrichtung der gestapelten Moleküle bei starker Repulsion der negativen Potentialflächen (δ^-), (II) parallel-versetzte (engl. *parallel-displaced* oder *parallel offset*)^[32] Ausrichtung benachbarter Moleküle mit guter Interaktion entgegengesetzter polarisierter Bereiche der π -Systeme, (III) orthogonale (engl. *T-shaped* oder *Y-shaped edge-to-face interaction*)^[32] Ausrichtung der Moleküle mit ausgeprägten attraktiven Wechselwirkungen zwischen der positiv polarisierten σ -Ebene (δ^+) und der negativ polarisierten π -Elektronenwolke. (b) Darstellung typischer Orientierungen im Festkörper nach GAVEZZOTTI.^[33] Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (oben) Naphthalin im Fischgräten-Typ ($SA > 5.4 \text{ \AA}$; engl. *HerringBone*, HB) und (unten) Coronen im γ -Typ ($4.6 \text{ \AA} < SA < 4.0 \text{ \AA}$), kategorisiert anhand der kürzesten Zellachse (engl. *Shortest cell Axis*, SA). S. 6
-
- Abbildung 4: Illustration elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Kationen und der negativ geladenen π -Elektronenwolke des PAH im Festkörper. Man unterscheidet [Kation- π]-Wechselwirkung zwischen (I) neutralen Aromaten und anorganischen und organischen Salzen (M^+X^-) als sogenannte Kokristallisate sowie (II+III) zwischen anionischen Aromaten und ihren Gegenionen. Die Koordinationssphäre der gebundenen Kationen (M^+) kann hierbei (II) von zusätzlich koordinierenden Donormolekülen (z.B. polare Lösungsmittel wie THF, 1,2-Dimethoxyethan, etc.) via [Ion-Dipol]-Wechselwirkungen^[66] stabilisiert werden; Lösungsmittel-stabilisierte Kontaktionenpaare (engl. *solvent-shared ion-pair*). (III) Andernfalls kommt es zur Bildung reiner Ionenpaare. Gemischte Typen (z.B. II/III) werden ebenfalls beobachtet.^[67] Die erhöhte Elektronendichte anionischer PAH äußert sich in einer räumlichen Ausdehnung der π -Elektronenwolke sowie in erhöhten Bindungsstärken zu den koordinierenden Kationen. S. 32
-
- Abbildung 5: (a) Nach DFT bestimmtes elektrostatisches Oberflächenpotential von neutralem DOPT **1** auf B3LYP/31G**-Level in Auf- und Seitenansicht mit Berücksichtigung der Wasserstoffpositionen. Niedriges/negatives Potential und somit erhöhte Elektronendichte (rot) ist entlang der Ringflächen lokalisiert, hohes/positives Potential und verminderte Elektronendichte (blau) findet sich entlang der Peripherie von DOPT.^[69] (b) Darstellung des berechneten HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) lässt die vollständige Delokalisierung der π -Elektronen über den gesamten Perimeter erkennen. S. 33
-
- Abbildung 6: In Abhängigkeit der Stärke des donierenden Lösungsmittels kommt es zur teilweisen oder vollständigen Umhüllung der kationischen Spezies (M^+). Die η^n -koordinierten Anionen (I+II) der Kontaktionenpaare (Kapitel 4.2) weichen zugunsten der freien ('*nackten*') Anionen (III) im Kristallgefüge. Die Ausbildung von [Kation- π]-Wechselwirkungen zwischen Kation und PAH-Anion wird aufgrund stärkerer [Ion-Dipol]-Wechselwirkungen zwischen Kation und Lösungsmittelhülle verhindert. S. 51
-

Abbildung 7: Übersicht aller im Rahmen der vorliegenden Dissertation behandelten Themenbereiche. Die Arbeit gliedert sich in: (•) Die Synthese von DOPT **1** aus Pseudorubren **2**, (•) Überführung des organischen Halbleitermaterials DOPT **1** als aktive Komponente eines organischen Feldeffekttransistors (OFET), (•) Das Studium von [Kation- π]-Wechselwirkungen an neutralen PAH am Beispiel der Silber^I-Koordinationsverbindungen von Fluoren **3 (A)**, Truxen **4 (B)** und Pseudorubren **2 (C)**, [Kation- π]-Wechselwirkungen an geladenen (reduzierten) PAH am Beispiel der (•) anionischen Rubidium- und Cäsium-Komplexe (**D** und **E**) mit DOPT **1** sowie (•) dessen Lösungsmittel-separierten ('nackten') Anionen (**F – J**). S. 74

Abbildung 8: (a) ORTEP-Plot^[117] von planarem 1,3-Diphenyl-1,3-propandion **5** in dessen Enol-Form **5a**. Die Kristallstruktur der trotz hoher Temperaturen und Überschuss an PCl₅ aus dem Rohprodukt **6** in hohen Ausbeuten (> 30 % d.Th.) erhaltenen Verbindung **5a** bekräftigt die Unvollständigkeit der Reaktion gemäß Schema 10. (b) Elementarzelle von **5a** mit Blickrichtung entlang der b-Achse. Die Kristallparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt; (rot = Sauerstoff). (···) Stabilisierende Wasserstoff-Brückenbindungen sind hervorgehoben. S. 80

Abbildung 9: (a) ORTEP-Plot^[120] des sekundären Phosphonat-Addukts mit 1-Chloro-1,3,3-triphenyl-1,2-propadien **9** durch Reaktion mit anwesender Phosphonsäure (H₃PO₃). Letztere entsteht als Begleitprodukt der Chlorierung von **7** mit PCl₃. (b) Elementarzelle von **9** mit Blickrichtung entlang der b-Achse. Die Moleküle sind paarweise über sich ausbildende Wasserstoffbrückenbindungen (···) der P-OH-Funktionalitäten orientiert. Die Kristallstrukturparameter finden sich zusammengefasst in Tabelle 1; (rot = Sauerstoff, grün = Phosphor). S. 82

Abbildung 10: (a) ORTEP-Plot^[120] von 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen **10**•DMSO erhalten aus der Route nach BADOCHÉ. Das DMSO Molekül ist stark fehlgeordnet. (b) Die Elementarzelle von **10** zeigt die *cis*-Orientierung der *para*-substituierenden Phenylgruppen an C7+C23 zueinander. Die Phenylgruppe an C9 liegt um 80° verdreht zur Naphthalin-Ebene sowie parallel zur Phenylengruppe an C6-C1 des Tetracen-Körpers. Die periphere Phenylengruppe an C17-C22 liegt innerhalb der vom Naphthalin-Teil aufgespannten Ebene. Die Kristallparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst; (rot = Sauerstoff, gelb = Schwefel). S. 83

Abbildung 11: (a) ORTEP-Plot^[120] von 5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydrotetracen **13**. (b) Elementarzelle von **13**. Die sp³-Zentren liegen ober- und unterhalb der planaren 5,12-Dihydrotetracen-Ebene. Die Moleküle sind im Polyacen-typischen Fischgrätenmuster (siehe Kapitel 4) angeordnet. S. 86

Abbildung 12: (a) ORTEP-Plot^[120] von 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen (Rubren) **11** als detektiertes Nebenprodukt der LANGschen Reaktionssequenz (Säulenchromatographisch mit Toluol an Kieselgel60 separiert und anschließend kristallisiert aus DCM bei Raumtemperatur). (b) Elementarzelle von **11**. Die Kristallstrukturparameter sind in Tabelle 2 hinterlegt. S. 86

Abbildung 13: Konfigurationsisomere **23a-23d** von 5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen **23** nach [4+2]-DIELS-ALDER-Cycloaddition von 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** und 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin **22**. Eine schematische Darstellung der räumlichen Geometrie in Seitenansicht ist jeweils oberhalb der Isomeren abgebildet; dabei steht O für die verbrückenden Epoxy-Gruppen, Ph und H für die Phenyl sowie Hydrid-Substituenten an den Bezugsebenen C9-C16 sowie C7-C18. WITTIG erwartete **23a** sowie **23d** in Konsequenz der maximalen Häufung an Doppelbindungen im Übergangszustand. Per Kristallstruktur und NMR wurden hingegen ausschließlich **23a** sowie **23b** (4:1) nachgewiesen. Zusätzliche NMR-Daten (Abbildung 14) schließen die Existenz der restlichen Isomere mit hoher Wahrscheinlichkeit aus. S. 88

Abbildung 14: Übersicht über die ¹H-NMR-Signallage (500 MHz; [D1]CHCl₃, 25°C, TMS) bei Resuspension von analysenreinem DIELS-ALDER-Produkt **23** nach WITTIG.^[111] (a) Dienophil 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin **22** (EN). (c) Dienkomponente 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** (DP). (b) 5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen **23**. Es kommt zum einen zur Retro-DIELS-ALDER-Reaktion unter Freisetzung der detektierten Edukte (EN) und (DP), zum anderen können die (•) *endo-exo*- **23a** (vgl. Abbildung 15 (oben)) und (Δ) *exo-exo*-Isomere **23b** (vgl. Abbildung 15 (unten)) unterschieden werden. Dies gelingt repräsentativ über deren Singulett-Signale an H5a sowie H6. Aufgrund der räumlichen Ausrichtung in **23b** sind die Protonen an H5a magnetisch stärker entschirmt; sie liegen innerhalb einer „Wanne“. Dies ist an einem Versatz (engl. *Shift*) zu S. 89

höheren ppm-Werten von ca. +0.5 ppm zu erkennen. Die peripheren Protonen an H6 liegen außerhalb der geformten „Wanne“ und sind somit magnetisch stärker geschirmt um -0.2 ppm. Es kann ein stabiles Stereoisomerenverhältnis **23a:23b** bei 25°C in [D1]CHCl₃-Lösung von ca. 4:1 abgeleitet werden. Das Gesamtverhältnis von **23a:23b:21:22** beträgt dabei ca. 4:1:2:2. Eine vollständige Zuweisung des *exo-exo*-Isomeren **23b** gelingt aufgrund der teilweisen Überlagerung der Signallagen nicht. (*) Das Signal bei 7.26 ppm stammt von restlichem CHCl₃ aus dem deuterierten Lösungsmittel.

Abbildung 15: (a) ORTEP-Plot^[120] sowie (b) Elementarzelle des isolierten *endo-exo*-Isomers **23a** S. 90 (Prismen) nach [4+2]-DIELS-ALDER-Cycloaddition von 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** und 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin **22** nach WITTIG. (c) ORTEP-Plot^[120] sowie (d) Elementarzelle des isolierten *exo-exo*-Isomers **23b**•CHCl₃•H₂O (Plättchen) mit fehlgeordneten CHCl₃-Lösungsmittelmolekülen in freien Gitterpositionen; (rot = Sauerstoff, grün = Chlor, schwarz = Kohlenstoff, weiß = Wasserstoff). Die Kristallparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Abbildung 16: (a) ORTEP-Plot^[120] von 5,12-Diphenyl-5,12-dihydroxy-tetracen-6,11-dion **30** in geringer Qualität (vgl. Tabelle 3) und hoher Fehlordnung. Die Konstitution bestehend aus *p*-Chinon und 1,1,4,4-tetrasubstituiertem 6-Ring am zentralen Tetracenkörper ist zweifelsfrei gesichert. (b) Orientierung von **30** in der Elementarzelle. Die Phenylsubstituenten zweier Moleküle greifen versetzt ineinander. Die Tetracenkörper sind untereinander parallel angeordnet; (rot = Sauerstoff).

Abbildung 17: Übersicht über die ¹H-NMR-Signallage (500 MHz, [D1]CHCl₃, 25°C, TMS) bei Resuspension von analysenreinem **33**. Es kommt zur Retro-DIELS-ALDER-Reaktion und zur Freisetzung der Edukte im Verhältnis **33a:21:32** von 10:1:1. (a) Dienkomponente 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** (DP). (b) 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*^[39]) **33**; das starke Singulett von H5a bei 4.4 ppm ist verkleinert in der Box dargestellt. (c) Dienophil Naphthochinon **32** (NQ). (*) Die Signale sind jeweils auf undeutertes CHCl₃ des NMR-Lösungsmittels referenziert. Die Zersetzung in äquimolare Anteile an NQ und DP neben der reinen Signallage von **33a** (Abbildung 20) lässt auf eine Zersetzung der instabileren *exo*-Komponente **32b** in Lösung schließen. Es leitet sich ein Verhältnis von ca. 10:1 für *endo:exo* in **33** ab.

Abbildung 18 (a) ORTEP-Plot^[120] von *o*-Dibenzoylbenzol **34** als eigentliches Hauptprodukt der Route nach BADGER und PEARCE. (b) Elementarzelle von **34** mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse. C7 zeigt keine ideal trigonale Geometrie. Die eingeschlossenen Winkel weichen mit 117.50(12)° (C1-C7-C8), 120.53(12)° (O1-C7-C8) sowie 121.97(13)° (C1-C7-O1) signifikant von 120° ab. Die Bindungslänge von 121.70(16) pm (C7-O1) zeugt von einer typischen (C=O)-Doppelbindung. Die Phenyl- P_{Ph}(C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7) und die Phenylenebene P_{Pn}(C7-C8-C9-C10-C10'-C9'-C8') sind, bezogen auf C7, um 73.31(5)° [$\angle(P_{Ph}-P_{Pn})$] zueinander verkippt. Die Kristallstrukturparameter sind in Tabelle 3 gelistet.

Abbildung 19: (a) ORTEP-Plot^[120] von 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion **28**. (b) Elementarzelle von **28** S. 100 mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten an C1+C8 ist der tetracenische Grundkörper P_{Pn}(C10-C17-C16-C11) und P_{Np}(C10-C17-C18-C9) etwas aus der von C10+C17 aufgespannten planaren Ebene verdreht (14.51(9)°). Die Rearomatisierung der ehemaligen Epoxyringe führt zu einer signifikanten Verringerung der dortigen Bindungslängen (**33** nach **28**): 152.5(2) nach 148.1(4) pm (C1-C2), 158.2(2) nach 139.2(4) pm (C8-C9) sowie 155.5(2) nach 143.8(4) pm (C9-C18). Die Kristallstrukturparameter sind in nachfolgender Tabelle 3 aufgelistet.

Abbildung 20: (a) ORTEP-Plot^[120] des isolierten *endo*-Isomers **33a** von 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*^[39], **33**). (b) Die Elementarzelle von **33a** S. 102 mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse zeigt vier unabhängige Moleküle. Hier gelang erstmals die Kristallisation des *endo*-Isomers von **33**. Aufgrund der in Lösung spontan einsetzenden Retro-D-A gelang keine Isolierung der korrespondierenden *exo*-Komponente **33b**. ¹H-NMR-Studien lassen hierbei auf ein Verhältnis (**33a:33b** (*endo:exo*)) von ca. 10:1 schließen (Abbildung 17). Die sp³-Positionen C1+C8 zeigen aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten eine starke Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie. Dies spiegelt sich deutlich in den eingeschlossenen Winkeln \angle 99.23(12)° (O1-C1-C18) bis 108.04(13)° (O1-C8-C25) wider; (rot = Sauerstoff).

- Abbildung 21: (a) ORTEP-Plot^[120] von Pseudorubren **2** in Übereinstimmung zu ZEIS et al.^[1] (b) Elementarzelle von **2** mit Blickrichtung entlang der b-Achse. Die Rearomatisierung der ehemaligen Quinon-Positionen verdeutlicht sich durch entsprechend verringerte Bindungslängen für **2** verglichen mit **28**: 143.8(4) zu 139.08(50) (C1-C24), 149.5(4) zu 137.91(56) (C16-C24), 147.7(4) zu 143.58(47) (C15-C16) sowie 138.9(4) zu 143.99(54) (C10-C15) pm. Die beiden Phenylenringe sind mit einem Winkel von 25.45(23)° aus der zentralen Molekülebene herausgeklappt. Der tetracenische Grundkörper ist entlang C1-C24 analog verbogen. Damit ergibt sich eine Halbschalenstruktur von **2**, mit Anbindung der untereinander parallel orientierten Phenylgruppen an der konkaven Außenseite. Die Kristallstrukturparameter sind in Tabelle 4 hinterlegt; (rot = Sauerstoff). S. 103
-
- Abbildung 22: (a) ORTEP-Plot^[120] des THF-Kokristallisats von Pseudorubren **2**•THF. (b) Elementarzelle von **2**•THF mit Blickrichtung entlang der b-Achse. Die THF-Moleküle sind fehlgeordnet und finden sich in Bild- und Spiegelbild auf ihren Zellpositionen. Die Orientierung der Pseudorubren-Moleküle zueinander ist der lösungsmittelfreien Kristallstruktur (Abbildung 21) identisch. Leerstellen sind von THF-Molekülen besetzt. Die Kristallstrukturparameter sind in Tabelle 4 hinterlegt; (rot = Sauerstoff). S. 103
-
- Abbildung 23: (a) ORTEP-Plot^[120] von 2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran **36** in Übereinstimmung zu WIMMER et al.^[141] (b) Elementarzelle von **36** entlang der a-Achse. Die Substanz kann nach Extraktion (mit wässrigem DCM) der essigsäuren Mutterlauge der Pseudorubren-Synthese analysenrein in Ausbeuten von < 1 % d.Th. isoliert werden. Die Kristallstrukturparameter sind in nachstehender Tabelle 4 hinterlegt. S. 104
-
- Abbildung 24: (a) ORTEP-Plot^[120] des C 2/c-Polymorph von 5,6:11,12-Di-*o*-phenylentetracen (DOPT) **1**. (b) Elementarzelle des C 2/c-Polymorphen von **1** mit Blickrichtung entlang der b-Achse. Der Tetracenkörper zeigt vollständige Planarität. Die Phenylene sind mit einem Knickwinkel von < ±1°^[30] in beiden Polymorphen nur geringfügig aus der Aromatenebene gekippt. Innerhalb der Elementarzelle ordnen sich die Moleküle im sog. Fischgrätenmuster (siehe Kapitel 3) an. Eine detaillierte Diskussion beider Polymorphe findet sich in Kapitel 3.2. S. 107
-
- Abbildung 25: (a) ORTEP-Plot^[120] von 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen (Dihydro-DOPT) **24**. (b) Elementarzelle von **24** mit Blickrichtung entlang der a-Achse. **24** bildet eine Halbschalenstruktur aus, ähnlich Pseudorubren **2** (vgl. Abbildung 21). Aufgrund des geringeren Raumbedarfs der Protonen im Vergleich mit den Phenylgruppen an **2** ist der Knickwinkel geringer (∠(C29-C30) an **24**: 17.01(42)°, an **2**: 19.66°(27)). Die peripheren Phenylengruppen (∠(C29-C30) zeigen sowohl in **24** als auch in **2** eine ähnliche Ausrichtung zueinander (**24**: 24.84(35)°, **2**: 25.45(23)°).^[35] **24** wird nur in Spuren beobachtet. S. 109
-
- Abbildung 26: (a) ORTEP-Plot^[120] von 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,6b1,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren) **37**. (b) Elementarzelle von **37** entlang der a-Achse. Die Substanz kristallisiert bei fraktionierter Sublimation des DOPT-Rohprodukts im Glasrohr als leichter flüchtige Komponente in den heißen Randbereichen des Rohrs. **37** kann in Form farbloser Nadeln isoliert werden, tritt wie Verbindung **10** jedoch nur in Spuren auf (Ausbeuten < 1 % d.Th.). S. 110
-
- Abbildung 27: ¹H-, ¹³C- und 2D-NMR-Spektren von DOPT **1** (700 MHz, 300 K) in CS₂, mit (s) CHCl₃ als interner Standard. (a) ¹H-NMR-Spektrum, (b) Das ¹H-COSY-NMR-Spektrum wurde am 500 MHz Spektrometer aufgenommen; die beiden Spin-Systeme A1B1 (8.43/7.52) und A2B2 (7.91/7.17) zeigen sich über die detektierten (x) Kreuzpeaks. (c) ¹³C-NMR-Spektrum; die CH-Signale bei 126.53, 125.21, 126.92 und 128.14 ppm lassen sich C3, C2, C4, C1 per (d) 2D-HSQC-Spektrum zuweisen. Das ausgeprägte C_q bei 134.20 ppm entspricht gemäß (e) 2D-HMBC-Experimenten C2b. C2a und C2c zeigen sich wie auch das interne C2b¹ ausschließlich über HMBC-Korrelationen. (Parameter: ns = number of scans, D1 = Relaxationsverzögerung vor jedem Experiment: ¹H@700.3 MHz; ns 1; D1 1.0 s; ¹³C@176.1 MHz; ns 32768; D1 0.5 s; HSQC ns 64; D1 1.5 s; HMBC ns 192; D1 1.5 s; 3 Hz als J-long-range Kopplung.) S. 113
-
- Abbildung 28: Kopien der Genehmigung zur Verwendung von eigenen Publikationen anderer Verlage. (a) *European Journal of Organic Chemistry (EJOC/Eur. J. Org. Chem.)*, (b) *Angewandte Chemie International Edition (Angew. Chem. Int. Ed.)*, (c) *European Journal of Inorganic Chemistry (EJIC/Eur. J. Inorg. Chem.)* entsprechend der Publikationen. S. 124

V Schemaverzeichnis

Schema 1: Darstellung aller im Rahmen der Dissertation verfolgten Synthesesequenzen zu DOPT **1**. Eine detaillierte Diskussion der einzelnen Routen inklusive Charakterisierung der isolierten Zwischenstufen und Nebenprodukte ist im Anhang aufgeführt (Kapitel 8.1) und soll an dieser Stelle nicht erfolgen; (♦) Verbindungen die erstmals via Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten sind gesondert hervorgehoben. (→ / - ->) Die neuartige Synthesesequenz über doppelte Eliminierung zweier Phenylgruppen ist rot markiert. S. 8

Schema 2: Zusammenfassung der entwickelten Syntheseroute zu DOPT **1**. DIELS-ALDER-Reaktion (D-A) zwischen 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (DP) **21** und Naphthalin-1,4-dion (1,4-Naphthochinon, NQ) **32** führt zur Bildung des Diketons 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion **28**. Die Umsetzung im Rahmen einer GRIGNARD-Reaktion und *in situ* Dehydratisierung in siedendem Eisessig (Δ HAc) erlaubt die fast quantitative Darstellung von Pseudorubren **2** in Ausbeuten von 98 % d.Th. Eine anschließende doppelt-reduktive Eliminierung der peripheren Phenylgruppen liefert DOPT **1** in Ausbeuten von ca. 70 % d.Th., bei Gesamtausbeuten von ca. 62 % d.Th. S. 9

Schema 3: Aufbau eines organischen Feldeffekttransistors (OFET) mit untenliegendem Gate und untenliegender Kontaktierung (engl. *Bottom-Gate/Bottom-Contact*, BGBC). Der organische Halbleiter kann in diesem Aufbau auf standardisierten Bauteilen aufgebracht und unmittelbar vermessen werden. Das Dielektrikum besteht oftmals aus einer Schicht an isolierendem SiO₂. Die Kontaktierung des OFET erfolgt über Source (S) und Drain (D), wobei die Schaltung des OFET (Stromfluss: An / Aus) durch Anlegen einer Gate-Spannung (V_G) kontrolliert wird. Mit zunehmender Größe von V_G kommt es zur vermehrten Akkumulation von Ladungsträgern an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche (sog. Feldeffekt). Bei einer Potentialdifferenz U_{SD} zwischen S und D (Source-Drain-Spannung) kommt es zum Transport der angereicherten Ladungsträger durch den organischen Halbleiter. S. 23

Schema 4: Zusammenfassung der synthetisierten und kristallographisch analysierten Silber^I-Koordinationsverbindungen von Fluoren **3**, Truxen **4** und Pseudorubren **2**. Es kommt mit Silber^I-trifluormethansulfonat (AgTfI) in THF zur Bildung des polymeren $\{[\mu-(\eta^2:\eta^2\text{-L}_{\text{Fluo}})\text{Ag}_2(\text{TfI})_2]\}_n$ **A** in quantitativer Ausbeute von 99 % d.Th. Unter Verwendung von Silber^I-perchlorat (AgClO₄) in (wässrigem) Toluol (tol) wird an **4** und **2** die Bildung des über Wasserstoffbrückenbindungen 1D-verknüpften $[\mu-(\eta^2:\eta^2\text{-L}_{\text{Trux}})_2(\eta^1\text{-tol})\text{Ag}_2(\text{ClO}_4)_2\mu\text{-H}_2\text{O}]$ **B** und des dimeren bis $[(\eta^2\text{-L}_{\text{Psrub}})(\eta^2\text{-tol})\text{AgClO}_4]\text{tol}_{\text{solv}}$ **C** beobachtet. Für die DOPT-Vorstufe Pseudorubren **2** repräsentiert Komplex **C** darüber hinaus den ersten bekannten metallorganischen Komplex; (blau = Schwefel, orange = tol, gelb = angedeutete Propagation der repräsentativen Struktureinheiten in A und B, dunkel-grün = Fluor, hell-grün = Chlor, rot = Sauerstoff). S. 34

Schema 5: Übersicht über die beiden synthetisierten und röntgenographisch charakterisierten Rubidium- und Cäsium-Komplexe von DOPT **1** als $\{[(18\text{C}6\text{-}\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+]_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^6:\eta^6\text{-L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}[\{(18\text{C}6\text{-}\kappa^6\text{O})\text{Rb}^+\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4:\eta^4\text{-L}_{\text{DOPT}}^{2-})\}(\text{THF}_{\text{solv}})_2\}$ **D** und $[\mu\text{-}(\eta^4:\eta^4\text{-L}_{\text{DOPT}}^{2-})]_{0.5}\{(\text{Tetraglyme-}\kappa^4\text{O})(\text{Tetraglyme-}\kappa^2\text{O})\text{Cs}^+\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^2:\eta^2\text{-L}_{\text{DOPT}}^{2-})_{0.5}\}_n$ **E**. Im Rubidium-Komplex **D** treten diskrete Tripel-Decker-Einheiten, mit pseudo- $\eta^6:\eta^6$ - sowie $\eta^4:\eta^4$ -gebundenen Rubidiumionen ober- und unterhalb der dianionischen π -Ebene auf. Im polymeren Cäsium-Komplex **E** wird eine alternierende pseudo- $\eta^4:\eta^4$ - und $\eta^2:\eta^2$ -Koordination beobachtet. Je zwei Bis(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)ether (Tetraglyme) Liganden verbrücken hierbei die unterschiedlich koordinierten $\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}$ über gemeinsame Sauerstoffatome (rot); US = Ultraschallbehandlung. S. 45

Schema 6: Übersicht über die röntgenkristallographisch untersuchten Lösungsmittel-separierten ('*nackten*') Dianionen von DOPT **1** mit elementarem Lithium und Natrium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) und Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme). Es kommt nach Ultraschallbehandlung (US) via [Ion-Dipol]-Wechselwirkungen zur vollständigen $\kappa^6\text{O}$ -Umhüllung der Kationen ($\text{Li}/\text{Na}@^{\kappa^6}$) und gleichzeitig zu unterschiedlicher Deformation der freien Dianionen von DOPT (**F** – **H**) im Kristallgefüge. Dies ist auf die elektrostatische Interaktion der gegensätzlich geladenen Ionen durch die Lösungsmittelhülle hindurch zu erklären. Je kleiner und somit härter das Kation (Härte: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+$), desto geringer der Abstand und somit stärker die attraktive Wechselwirkung zwischen den gegensätzlich geladenen Ionen. Es kommt zur stärkeren Verkrümmung des Dianions aufgrund elektrostatischer Perturbation. Die Art der Ligandenhülle bestimmt darüber hinaus den Grad der elektrostatischen Entschirmung der Kationen. Zusätzlich beeinflusst die räumliche Ausdehnung der Liganden bzw. der Ligandenhülle den Abstand zum π -Perimeter. Mit Diglyme in $[(\text{Diglyme-}\kappa^3\text{O})_2\text{Na}^+]$ (**H**) wird eine geringere Auslenkung des π -Perimeters aus der planaren Ebene beobachtet als mit DME in $[(\text{DME-}\kappa^2\text{O})_3\text{Na}^+]$ (**G**); (rot = Sauerstoff). S. 54

Schema 7: Darstellung der beiden vollständig '*nackten*' Anionen von DOPT **1** unter Verwendung von Kalium mit Benzo-15-Krone-5-ether (B15C5) in THF. (links) '*nacktes*' Radikal-Monoanion $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{\bullet}]$ in **I**, (rechts) '*nacktes*' Dianion $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ in **J**. Es kommt zur Bildung starker $[(\text{B15C5-}\kappa^5\text{O})_2\text{K}^+]$ -Chelat-Einheiten und zur vollständigen elektrostatischen Maskierung der Kalium-Ionen in umhüllender $\kappa^{10}\text{O}$ -Sandwich-Geometrie ($\text{K}@^{\kappa^{10}}$). Im Gegensatz zu den '*nackten*' Anionen-Verbindungen **F** – **H** (Kapitel 5.1) ist keine signifikante Deformation des π -Perimeters zu beobachten. Theoretische Berechnungen auf Grundlage von dichtefunktionaltheoretischen Experimenten (DFT) im Vakuum stimmen mit den erhaltenen Strukturinformationen der Einkristallbestimmungen von **I** und **J** überein. S. 64

Schema 8: Darstellung aller im Rahmen dieser Arbeit verfolgten Routen zu DOPT **1**. Es wird dabei unterschieden zwischen bereits publizierten DOPT-Synthesen (nach \Rightarrow) DUFRAISSE^[37,108], \Rightarrow) BADOCHÉ^[109], \Rightarrow) LANG^[110] und \Rightarrow) WITTIG^[111] sowie den daneben verfolgten indirekten DOPT-Synthesen über geeignete DOPT-Vorstufen (5,6,11,12-Tetraphenyltetracen (Rubren) **11**^[1] bzw. 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydotetracen (Pseudorubren) **2**: nach \Rightarrow) VELLUZ^[112] über 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion **16** aus 5,5'-(1,2-Ethandiyliden)-bis-(5H)-3,4-benzofuran-2-on **26**^[113]; in Anlehnung an \Rightarrow) HANDA^[114] und LANG^[110] über **27**; \Rightarrow) AMIARD^[115] über **11**; \Rightarrow) PARASKAR^[38] über 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion **28** per DIELS-ALDER-Cycloaddition). Dabei kann die Synthese der Intermediate zusätzlich mit anderen Synthesesequenzen kombiniert und optimiert werden (5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydotetracen **13** aus **16** über \Rightarrow) VELLUZ^[112] oder \Rightarrow) YAGODKIN^[116] sowie aus Tetracen **12** über \Rightarrow) CLAR^[117]; **28** über \Rightarrow) VELLUZ^[112], \Rightarrow) BADGER-PEARCE^[118] oder \Rightarrow) PARASKAR^[38]). Die über mehrere Synthesesequenzen zugänglichen strategischen Zwischenstufen **2**, **11**, **13**, **16**, (**27**), **28** sowie **29** sind besonders hervorgehoben (Box). \dashrightarrow Diese Pfeile zeigen einen möglichen Zugang zu DOPT **1** an; \dashrightarrow die strukturelle Identität von **8** und **2a** nach BADOCHÉ^[109] ist jedoch nicht hinreichend gesichert. (♦) Via Kristallstrukturanalyse verifizierte Verbindungen der Sequenzen sind besonders gekennzeichnet; das jeweils bestimmte Konstitutionsisomer ist zusätzlich vermerkt. S. 77

Schema 9: Übersicht der reevaluierten direkten Synthesesequenzen zu DOPT **1** auf Grundlage historischer Protokolle (1932-1960) von DUFRAISSE^[37,108] (Kapitel 8.1.1.1) aus 1,3-Diphenyl-1,3-propandion **5**, BADOCHÉ^[109] (Kapitel 8.1.1.2) aus 1,1,3-Triphenyl-2-propin-1-ol **7**, LANG^[110] (Kapitel 8.1.1.3.1) aus 5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydrotetracen **13** über Tetracen **12** sowie WITTIG^[111] (Kapitel 8.1.1.8.1) aus dem Stereoisomerengemisch von 5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen **23** über das DIELS-ALDER-Produkt (D-A) aus 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** und 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin **22**. Hierbei konnten stets nur geringe Ausbeuten zwischen 5 und 30 % d.Th. realisiert werden. Zusätzlich liegt DOPT **1** am Ende der Synthese meist in einem komplexen Produktgemisch vor.

S. 78

Schema 10: Syntheseroute nach DUFRAISSE^[108] aus den 1930er Jahren, ausgehend von 1,3-Diphenyl-1,3-propandion **5**. Nach Chlorierung des stabileren Enol-Tautomeren **5a** kommt es zur intermediären (\ddagger) Bildung von **5b**, welches unter HCl \uparrow -Abspaltung zu 6,7-Dichloro-1,12-diphenyl-ruben **6** dimerisiert. Stufenweise thermisch (Δ) induzierte Abspaltung von HCl \uparrow über **6a** liefert DOPT **1** in geringen Ausbeuten sowie ein breites Spektrum höhermolekularer Nebenprodukte. (gestrichelte Box) Durch Einwirken einer Kaliumnaphthalid-Schmelze ($\Delta K^+ \text{Nap}^-$) soll aus jedem der beobachteten Chlorointermediate **5b - 6a** das Zielmolekül DOPT in Gesamtausbeuten von ca. 30 % d.Th. erhalten werden.

S. 79

Schema 11: Syntheseroute nach BADOCHÉ^[109] ausgehend von 1,1,3-Triphenyl-2-propin-1-ol **7**, welches nach Chlorierung in PCl₃ über intermediäres **7a** zum sog. Ruben-Derivat **8** dimerisieren soll. Oxidation liefert das Dihydroxydihydorruben-Derivat **8a**, welches thermisch zu **2a** dehydratisiert. Anschließende Reduktion an Natrium liefert unter doppelter Abspaltung von Phenylnatrium das Zielmolekül DOPT **1** in geringer Ausbeute (ca. 10 % d.Th.). (Box) Erstmals vollständig charakterisierte Nebenprodukte der BADOCHÉ-Route. Das Phosphonat-Addukt **9** mit 1-Chloro-1,3,3-triphenyl-1,2-propadien zeugt von der Reaktion mit entstandener Phosphonsäure H₃PO₃ (über Intermediat POHCl₂ \ddagger) während der Umsetzung von **7** mit PCl₃. Die ebenfalls isolierte Polycyclen-Verbindung 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen **10** (vgl. Abbildung 10) gibt zudem Hinweise darauf, dass es nicht (nur) zur postulierten Ruben-Bildung **8** kommt, sondern vielmehr ein Tetracen-Körper (vgl. Rubren **11**) gebildet wird.

S. 81

Schema 12: Mechanismus der Rubren-Bildung aus **7** nach WITTIG und WALDI.^[122,123] Nach Angriff des SOCl₂ erfolgt intramolekulare Cyclisierung unter Ausbildung eines Chloroallens. Diese dimerisieren untereinander stufenweise zu Rubren **11** unter Abspaltung von HCl \uparrow .

S. 83

Schema 13: Mechanismus der Rubren-(**11**-)Protonierung nach HOSOKAWA et al.^[126] Unter Verwendung starker Säuren (z.B. CF₃COOH bzw. H₃PO₃) kommt es zur Protonierung an phenylischer Position. (–) Die allylische Konjugation des entstandenen Aromaten-Kations erlaubt den Ringschluss zum Phenylen über den *ortho*-Kohlenstoff eines benachbarten Phenylrings. Nach Rearomatisierung des neu gebildeten Phenylenrings unter Abspaltung eines Protons wird Verbindung **10** isoliert (Ausbeuten: 63 % d.Th.)

S. 84

Schema 14: (\rightarrow) Syntheseroute nach LANG^[110] ausgehend von der Chlorierung des Tetracen **12** zu 5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydrotetracen **13** nach CLAR^[117] und MARSCHALK^[132]. Bei dechlorierender Umsetzung mit AlCl₃ und Benzol (Bzl) bilden sich eine Reihe an Nebenprodukten (R = H, Cl, Ph; 5,11-Dichlorotetracen **17**, 5,6-Dichloro-11,12-phenylen-tetracen **18**, mono-, tri- und tetra-arylierten Produkte 11,12-Phenylentetracen **19**, 5,6-Diphenyl-11,12-phenylentetracen **20** sowie 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydro-tetracen (Pseudoruben) **2** und 5,6,11,12-Tetra-phenyltetracen (Rubren) **11**, welche die Ausbeute an DOPT **1** mindern (< 30 % d. Th.). Eine Separation ist säulenchromatographisch möglich. (\rightarrow) Nasschemische Synthese von **13** nach YAGODKIN über doppelte FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von 1,4-Dihydroxynaphthalin **14** und Phthaloyldichlorid **15** zu 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion **16**.^[116]

S. 85

Schema 15: Syntheseroute nach WITTIG^[111] über eine [4+2]-DIELS-ALDER-Cycloaddition von **21** und **22**. Die Darstellung des Stereoisomerengemisches von 5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen **23** (vgl. Abbildung 13) gelingt quantitativ. Die harsche Umsetzung zu DOPT **1** unter Verkohlung mit FeCl₃/H₂SO₄ ermöglicht eine Vielzahl an Nebenprodukten, wie 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen **24** oder **25** (R1, R2 = H, Ph; exemplarisch: 5,12-Diphenyl-6,11-oxido-6,11-dihydrotetracen, mit R1 = Ph, R2 = H) und gelingt daher nur in Ausbeuten von < 5 % d.Th.

S. 87

Schema 16: Im Rahmen der Arbeit publizierte Syntheseroute zu DOPT **1** über Pseudorubren **2** in hohen Ausbeuten.^[35] Die publizierten Routen zum Intermediat **28** über (→) BADGER und PEARCE^[118], (→) PARASKAR^[38] sowie (→) DUFRAISSE und VELLUZ^[112] und (→) YAGODKIN^[116] bzw. **2** nach (→) HANDA und LANG^[110,114] sind farblich analog Schema 8 kodiert. Unter den Reaktionsbedingungen nach BERGMANN^[39] sowie BADGER und PEARCE konnte erstmals die bevorzugte Bildung von **34** (in Ausbeuten von 45 % d.Th.) per Kristallstrukturanalyse gesichert werden. Dies entsteht durch Oxidation der per Retro-DIELS-ALDER-Reaktion aus 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*^[39]) **33** freigesetzten Eduktkomponente **21**. Darüber hinaus konnte die verlustreiche Isolierung des Intermediats **29** durch *in situ* Dehydratisierung des GRIGNARD-Produkts umgangen werden. Sämtliche Verunreinigungen verbleiben durch optimierte Reaktionsführung in Lösung. Pseudorubren **2** kann somit verlustfrei und analysenrein separiert werden. (*) Ferner konnte das Nebenprodukt **36** aus der Mutterlauge isoliert und kristallographisch charakterisiert werden. Es entsteht aus Reaktion von in geringen Anteilen gebildetem **34** mit überschüssigem GRIGNARD-Reagenz und anschließender Dehydrierung im essigsäuren Milieu.

Schema 17: Route zu Pseudorubren **2** in 5 Stufen nach DUFRAISSE und VELLUZ^[112] in geringer Ausbeute (< 5 % d. Th.) und Reinheit. Die verlustreiche Reaktionsführung über das Intermediat 6,11-Dihydroxytetracen-5,12-dion **16** begünstigt die Bildung einer Vielzahl an unerwünschten Nebenprodukten unter GRIGNARD-Bedingungen (Schema 18). Die Dehydrierung kann sowohl Vakuum-thermisch als auch in siedendem Eisessig (Δ HAc) erfolgen. Die von YAGODKIN^[116] aufgegriffene Zwischenstufe **16** stellt eine direkte Verbindung zu DOPT **1** her über (→) LANG^[110] und dessen Intermediat **13** (vgl. Schema 14). (→) Das Intermediäre **27** kann nach Chlorierung über **31** in Anlehnung an LANG ebenfalls zu **2** umgesetzt werden (vgl. Schema 19). Hierbei können Ausbeuten von < 10 % d. Th. realisiert werden. Zusätzlich bietet das Intermediat **29** die Möglichkeit der Synthese von Rubren **11** über Umsetzung mit Kaliumiodid (KI) und Natriumhypophosphit (NaH_2PO_2).

Schema 18: Darstellung möglicher Reaktionen im Rahmen der Umsetzung von **16** nach DUFRAISSE und VELLUZ^[112] über sequentielle GRIGNARD-Reaktionen. (eckige Klammern) beobachtete Keto-Enol-Tautomerie zwischen **16** und **16a**^[133]. (unten) Doppelte Phenylierung des Keto-Enol-Tautomeren **16a** zu **27a**. Dehydratisierung von **27a** in Eisessig liefert **28a**. Anschließende GRIGNARD-Reaktion bildet **29a** und darüber das BADOCHÉ-Intermediat (Schema 11, Kapitel 8.1.1.2) und Strukturisomere zu Pseudorubren **2a** nach erneuter Dehydratisierung in siedendem Eisessig (Δ HAc). (oben) Reaktion am *p*-Chinon **16** bildet **28** über das Tetrahydroxid 5,12-Diphenyl-5,6,11,12-tetrahydroxytetracen **27**. Anschließende GRIGNARD-Reaktion zu **29** sowie Dehydratisierung liefert die Zielverbindung Pseudorubren **2**. (Runde Klammern) Während der Reaktion kann durch Reaktion von **27+27a** mit überschüssigem GRIGNARD-Reagenz und HCl-Ausgasung ($\text{HCl}\uparrow$) eine erneute Deprotonierung an einer freien OH-Gruppe zur Abspaltung eines Hydrids führen, wobei die detektierten Diketone **30+30a** (EI (70 eV): 444 m/z, IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$) als Nebenprodukt entstehen. Die Bildung von **30** konnte in erster Kristallstruktur belegt werden (Abbildung 16).

Schema 19: An (→) HANDA^[114] und (→) LANG^[110] angelehnte Route zur Darstellung von Pseudorubren **2**. Ausgehend vom Edukt **16** nach (→) YAGODKIN^[116] kann über doppelte Phenylierung mit *in situ* generiertem PhMgBr nach HANDA **27** erhalten werden. Anschließende Tetrachlorierung nach LANG und entsprechende dehalogenierende Umsetzung mit $\text{AlCl}_3/\text{Benzol}$ (Bzl) bildet Pseudorubren **2** jedoch nur in geringer Selektivität (Ausbeuten von < 10 % d.Th.).

Schema 20: Vergleich der Routen nach BADGER und PEARCE^[118] (oben) sowie PARASKAR et al.^[38]; der hervorgehobene Reaktionsschritt ist Auftakt der DOPT-Synthese (Kapitel 3.1). (unten) Durch Umsetzung der DIELS-ALDER Komponenten 1,4-Naphthochinon **32** und 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran **21** in Diethylether (DE) - statt im Original in Xylol (Isomerengemisch) - wird die Stereoisomerenmischung 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*^[39]) **33** nahezu quantitativ isoliert (Ausbeuten von 99 % d. Th.). Nach Resuspension in einer Mischung aus HAc und HBr bei 37°C kommt es zu massiv einsetzender Retro-DIELS-ALDER-Reaktion sowie zur Oxidation des zurückgebildeten Diens **21** zu *o*-Dibenzoylbenzol **34** (Ausbeuten von 45 % d.Th.); dessen Bildung konnte erstmals per Kristallstrukturanalyse belegt werden (Abbildung 18). Die Route nach PARASKAR et al.^[38] unterbindet die Cycloreversion durch Umsetzung mit der katalytisch aktiven^[139] starken LEWIS-Säure BBr_3

bei tiefen Temperaturen (-78°C) in Dichlormethan (DCM) weitgehend. Diese katalysiert zum einen die Hinreaktion der DIELS-ALDER-Cycloaddition (D-A) und fördert zum anderen dessen Dehydratisierung zu **28** (Schema 21).

Schema 21: Mechanismus der BBr_3 -basierten doppelten E_1 -Eliminierung an zuvor per DIELS-ALDER-Cycloaddition (D-A) gebildetem 5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (*BERGMANN Komponente*^[39]) **33** (Isomerenmischung); auf eine Betrachtung der Stereoisomerie wird an dieser Stelle verzichtet. Tiefe Temperaturen in Dichlormethan-Lösung (DCM) sowie das im Rahmen der D-A-Reaktionen gleichermaßen säurekatalytisch agierende Dehydratisierungsreagenz BBr_3 verschieben das Gleichgewicht zwischen D-A und Retro-D-A zugunsten des Cycloaddukts **33**. Nach katalytisch induzierter Protonenumlagerung an **33** kommt es zur zweiten E_1 Eliminierung unter irreversibler Reaktion des überschüssigen BBr_3 mit freiwerdendem H_2O zu $(\text{HO})\text{BBr}_2$ und HBr . Das Oxidationsprodukt von **21** *o*-Dibenzoylbenzol **34** wird hierbei nur in geringen Ausbeuten von < 5 % d.Th. beobachtet. S. 101

Schema 22: (oben) Darstellung der optimierten Umsetzung von **28** zu Pseudorubren **2**; der hervorgehobene Reaktionsschritt entspricht der zweiten Stufe der DOPT-Synthese (Kapitel 3.1). Die von (\rightarrow) DUFRAISSE und VELLUZ^[112] beschriebene, verlustreiche Isolierung von **29** wird eingespart. (unten) Eine direkte Umsetzung des Rohprodukts der nun im starken Überschuss (> 20 Äq.) verlaufenden GRIGNARD-Reaktion an **28**, in siedendem Eisessig (ΔHAc), liefert analysenreines Pseudorubren **2** (Abbildung 21 und Abbildung 22) in fast quantitativen Ausbeuten von 98 % d. Th. (*) Aus der essigsäuren Mutterlauge konnte das Nebenprodukt 2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran **36** isoliert werden (Abbildung 23). S. 102

Schema 23: Umsetzung von 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren) **2** zu (mitte) DOPT **1** am Kaliumspiegel in hohen Ausbeuten von ca. 70 % d.Th.; der Reaktionsschritt entspricht der dritten Stufe der DOPT-Synthese (Kapitel 3.1). Die signifikanten Farbwechsel während der Reaktion (weiß \rightarrow violett \rightarrow dunkelrot) erlauben eine direkte Aussage über den Reaktionsfortschritt. Durch den überschüssigen Einsatz von Kalium wird das gebildete DOPT **1** unmittelbar in das korrespondierende Dianion $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{2-}]$ überführt (vgl. nachfolgende Mechanismen nach Schema 24). Deswegen stabile Bildung ist ausschließlich unter Abwesenheit reaktiver Komponenten (z.B. noch nicht umgesetztes Edukt **2**, o.ä.) möglich. (unten) Daneben konnten die Nebenprodukte 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen **10** (Ausbeuten von < 1 % d. Th.) (Abbildung 10), 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen (Dihydro-DOPT) **24** (Ausbeuten von < 1 % d. Th.) (Abbildung 25) sowie 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,6b1,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren) **37** (Ausbeuten von < 1 % d. Th.) (Abbildung 26) röntgenographisch charakterisiert werden (Tabelle 1 und Tabelle 5). S. 106

Schema 24: Vorgeschlagerener Mechanismus der Phenyeliminierung von Pseudorubren **2** zu DOPT **1**. S. 108
(A) Ein primärer Einelektronentransfer (engl. *Single Electron Transfer*, SET) führt zur Bildung des radikalischen Intermediats ($\text{I}_{\text{A}\bullet}$) nach Abspaltung eines Phenylianions (Ph^\ominus). Im Folgeschritt entlässt die reaktive Intermediatspezies $\text{I}_{\text{A}\bullet}$ nach vorangehender interner π -Elektronen-Umlagerung ein Phenylradikal (Ph^\bullet). Es kommt zur Ausbildung von neutralem DOPT **1**. **(B)** Nach Freisetzung eines Phenylradikals (Ph^\bullet) verbleibt die anionische Intermediatspezies $\text{I}_{\text{B}\ominus}$. Nach interner π -Elektronen-Umlagerung bildet sich neutrales DOPT **1** unter Freisetzung von Phenylid (Ph^\ominus). Ausgehend von beiden Zwischenstufen $\text{I}_{\text{A}\bullet}$ und $\text{I}_{\text{B}\ominus}$ erlaubt ein nachfolgender SET die Ausbildung der Intermediatspezies I_{C} als diradikalische ($\text{I}_{\text{C}\bullet\bullet}$), dianionische ($\text{I}_{\text{C}\ominus\ominus}$) oder gemischt geladene Verbindung ($\text{I}_{\text{C}\bullet\ominus}$). Hierbei kann es im Rahmen der Reaktionsführung bei protischem Abschrecken zur Ausbildung der ebenfalls identifizierten Nebenproduktkomponente 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di-*o*-phenylentetracen (Dihydro-DOPT) **24** (Abbildung 25) in Ausbeuten von < 1 % d. Th. kommen. Interne Umlagerung von I_{C} erlaubt zudem die direkte Bildung der monoanionischen Spezies $[\text{L}_{\text{DOPT}}^{\ominus}]$. Zusätzlich erlaubt die primäre Öffnung der 5-Ringe der Phenylen-Gruppen die Bildung der ebenfalls detektierten Spezies 5,11,12-Triphenyl-5,6-*o*-phenylen-5,12-dihydrotetracen **10** (Abbildung 10). Über Rekombination der eliminierten Phenyl-Spezies an die Intermediate I in Kombination mit interner Umlagerung der konjugierten π -Elektronen kann sich zudem die in Spuren (< 1 % d. Th.) detektierte Komponente 5,12-diphenyl-5,6:11,12-di-*o*-phenylen-5,6b1,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren) **37** (Abbildung 26) ausbilden.

VI Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kristallstrukturdaten der Keto-Enol-Form von 1,3-Diphenyl-1,3-propandion 5a , sekundäres Phosphonat-Addukt mit 1-Chloro-1,3,3-triphenyl-1,2-propadien 9 , 5,11,12-Triphenyl-5,6- <i>o</i> -phenylen-5,12-dihydrotetracen 10 •DMSO und der literaturbekannten Referenz 10 •H ₂ O nach HOSOKAWA et al. ^[126]	S. 82
Tabelle 2: Kristalldaten von 5,6,6,11,11,12-Hexachloro-5,12-dihydrotetracen 13 , 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen (Rubren) 11 , <i>endo-exo</i> -5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen 23a (Prismen), <i>exo-exo</i> -5,12-Diphenyl-5,12:6,11-dioxido-5,5a,6,11,11a,12-hexahydrotetracen 23b •CHCl ₃ •H ₂ O (Plättchen).	S. 91
Tabelle 3: Kristallstrukturparameter von 5,12-Diphenyl-5,12-dihydroxy-tetracen-6,11-dion 30 (in geringer Qualität), <i>o</i> -Dibenzoylbenzol 34 (CCDC-1423234), 5,12-Diphenyltetracen-6,11-dion 28 (CCDC-1423233).	S. 100
Tabelle 4: Kristallstrukturparameter der Verbindungen <i>endo</i> -5,12-Diphenyl-5,12-epoxy-5a,11a-dihydrotetracen-6,11-dion (<i>BERGMANN Komponente</i>) 33a (CCDC-1423232), 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di- <i>o</i> -phenylen-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren) 2 (CCDC-1423234), 2 als Rubren-Verunreinigung nach ZEIS et al. ^[1] , 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di- <i>o</i> -phenylene-5,12-dihydrotetracen (Pseudorubren•THF) 2 •THF, 2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetraphenyl-3,4-benzofuran 36 .	S. 104
Tabelle 5: Kristalldaten der Verbindungen 5,6:11,12-Di- <i>o</i> -phenylentetracen (DOPT) 1 in beiden Polymorphen (<i>C</i> 2/ <i>c</i> und <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>), 5,12-Dihydro-5,6:11,12-di- <i>o</i> -phenylentetracen (Dihydro-DOPT) 24 (CCDC-1423236) und 5,12-Diphenyl-5,6:11,12-di- <i>o</i> -phenylen-5,6b1,10b,12-tetrahydrotetracen (Dihydro-Pseudorubren) 37 ; Nebenprodukt 10 ist in Tabelle 1 zu finden.	S. 111
Tabelle 6: Angabe der CCDC-Nummern aller in Kapitel 3 und Kapitel 7.1 diskutierten organischen Kristallstrukturen der Verbindungen 1 (in beiden Polymorphen: <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> und <i>C</i> 2/ <i>c</i>), 2 , 2 •THF, 5a , 9 , 10 •DMSO, 11 , 13 , 23a , 23b •CHCl ₃ •H ₂ O, 24 , 28 , 30 , 33a , 34 , 36 und 37 .	S. 127
Tabelle 7: Angabe der CCDC-Nummern der metallorganischen Silber ^I -Koordinationsverbindungen (A – C) gemäß Kapitel 4.1.	S. 127
Tabelle 8: Angabe der CCDC-Nummern der Rb/Cs-Komplexe (D + E) sowie der 'nackten' Anionenverbindungen von DOPT 1 (F – J).	S. 127

VII Literaturverzeichnis

- [1] R. Zeis, C. Besnard, T. Siegrist, C. Schlockermann, X. Chi, C. Kloc, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 244–248.
- [2] M. Prato, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1097–1109.
- [3] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.
- [4] M. I. Katsnelson, *Mater. Today* **2007**, *10*, 20–27.
- [5] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132–145.
- [6] K. P. D. E. Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2000**, *42*, 481–510.
- [7] M. Zander, *Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe Und Fullerene*, B. G. Teubner Stuttgart **1995**.
- [8] R. Dabestani, I. N. Ivanov, *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70*, 10–34.
- [9] H. Richter, J. B. Howard, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2000**, *26*, 565–608.
- [10] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [11] H. Lee, Y. Zhang, L. Zhang, T. Mirabito, E. K. Burnett, S. Trahan, A. R. Mohebbi, S. C. B. Mannsfeld, F. Wudl, A. L. Briseno, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3361–3366.
- [12] J. L. Jellison, C.-H. Lee, X. Zhu, J. D. Wood, K. N. Plunkett, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 12321–12324.
- [13] D. T. Chase, A. G. Fix, S. J. Kang, B. D. Rose, C. D. Weber, Y. Zhong, L. N. Zakharov, M. C. Lonergan, C. Nuckolls, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10349–10352.
- [14] L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, G. Palazzo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8612–8628.
- [15] D. T. Chase, B. D. Rose, S. P. McClintock, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 1127–1130.
- [16] D. T. Chase, A. G. Fix, B. D. Rose, C. D. Weber, S. Nobusue, C. E. Stockwell, L. N. Zakharov, M. C. Lonergan, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 11103–11106.
- [17] D. Pérez, D. Peña, E. Guitián, *European J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 5981–6013.
- [18] R. Russell, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2093–2135.
- [19] L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 291–300.
- [20] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. - A Eur. J.* **1998**, *4*, 2099–2109.
- [21] P. W. Rabideau, A. Sygula, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235–242.
- [22] K. N. Plunkett, *Synlett* **2013**, *24*, 898–902.
- [23] N. L. Holy, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 243–277.
- [24] A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, V. M. Grigoryants, M. A. Petrukhina, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 6476–6484.
- [25] H. Y. Cho, R. B. M. Ansems, L. T. Scott, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 956–968.
- [26] L. T. Scott, H. E. Bronstein, D. V Preda, R. B. M. Ansems, M. S. Bratcher, S. Hagen, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 209–219.
- [27] C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.* **1947**, *A 192*, 16–32.
- [28] D. Hellwinkel, *Die Systematische Nomenklatur Der Organischen Chemie*, Springer Berlin Heidelberg **2006**.
- [29] H. Schulz, U. Georgy, in *From CA to CAS Online Databases Chem.*, Springer Berlin Heidelberg **1994**, 118–123.
- [30] T. Wombacher, A. Gassmann, S. Foro, H. von Seggern, J. J. Schneider, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 6041–6046.
- [31] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [32] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- [33] B. Y. A. Gavezzotti, G. R. Desiraju, *Acta Cryst.* **1988**, *B44*, 427–434.
- [34] G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *Acta Cryst.* **1989**, *B45*, 473–482.
- [35] T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *European J. Org. Chem.* **2016**, 569–578.
- [36] M. Badoche, C. Dufraisse, *Compt. Rend.* **1931**, 529–531.
- [37] C. Dufraisse, R. Buret, *Compt. Rend.* **1932**, 962–964.
- [38] A. S. Paraskar, A. R. Reddy, A. Patra, Y. H. Wijsboom, O. Gidron, L. J. W. Shimon, G. Leitius, M. Bendikov, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 10639–10647.
- [39] E. Bergmann, *J. Chem. Soc.* **1938**, 1147–1150.

- [40] T. Swager, S. Lin, *Synfacts* **2016**, *12*, 253.
- [41] A. N. Aleshin, J. Y. Lee, S. W. Chu, J. S. Kim, Y. W. Park, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 5383–5385.
- [42] C. R. Newman, R. J. Chesterfield, J. A. Merlo, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 422–425.
- [43] Y. Xia, V. Kalihari, C. D. Frisbie, N. K. Oh, J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 162106–162108.
- [44] R. Sarma, D. Saikia, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **2009**, *47*, 876–879.
- [45] D. H. Arias, J. L. Ryerson, J. D. Cook, N. H. Damrauer, J. C. Johnson, *Chem. Sci.* **2016**, 41–44.
- [46] D. Knipp, R. A. Street, A. Völkel, J. Ho, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 347–355.
- [47] K. Asadi, Y. Wu, F. Gholamrezaie, P. Rudolf, P. W. M. Blom, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4109–4114.
- [48] J. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **2011**, *7*, 175–183.
- [49] T. Hasegawa, J. Takeya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 24314.
- [50] Y. Yoon, S. Kim, H. Lee, T. Kim, A. Babajanyan, K. Lee, B. Friedman, *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5562–5566.
- [51] H. M. Lee, H. Moon, H.-S. Kim, Y. N. Kim, S.-M. Choi, S. Yoo, S. O. Cho, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1446–1453.
- [52] L. Huang, Q. Liao, Q. Shi, H. Fu, J. Ma, J. Yao, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 159–166.
- [53] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274–16286.
- [54] C. C. Mattheus, G. A. De Wijs, R. A. De Groot, T. T. M. Palstra, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6323–6330.
- [55] V. Coropceanu, J. Cornil, A. Demetrio, S. Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. Bre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952.
- [56] L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li, Z. Shuai, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 423–434.
- [57] H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6158–6183.
- [58] Y. Tomoaki, T. Yoshiaki, F. Akihiro, K. Ryuzi, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 370–371.
- [59] E. Venuti, R. G. Della Valle, L. Farina, A. Brillante, M. Masino, A. Girlando, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 104106–104113.
- [60] B. Scherwitzl, W. Lukesch, A. Hirzer, J. Albering, G. Leising, R. Resel, A. Winkler, *J. Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces* **2013**, *117*, 4115–4123.
- [61] S. Bergantin, M. Moret, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 6035–6041.
- [62] Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 9308–9312.
- [63] M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130–158.
- [64] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303–1324.
- [65] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163–168.
- [66] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [67] A. V Zabula, A. S. Filatov, S. N. Spisak, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Science* **2011**, *333*, 1008–1011.
- [68] M. H. Filby, J. W. Steed, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 3200–3218.
- [69] R. J. Feldmann, D. H. Bingt, B. C. Furief, B. Furief, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1978**, *75*, 5409–5412.
- [70] A. E. Comyns, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4341–4344.
- [71] M. Munakata, G. L. Ning, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, T. Ohta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4555–4557.
- [72] M. Munakata, L. P. Wu, G. L. Ning, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 171–203.
- [73] J. E. Gano, G. Subramaniam, R. Birnbaum, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4760–4763.
- [74] M. Munakata, J. C. Zhong, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, M. Kasahara, H. Konaka, *Inorg. Chem.* **2001**, *121*, 7087–7090.
- [75] I. Ino, L. P. Wu, M. Munakata, T. Kuroda-sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, R. Sakai, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5430–5436.
- [76] G. L. Ning, M. Munakata, L. P. Wu, M. Maekawa, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, K. Sugimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5668–5673.
- [77] E. L. Elliott, G. A. Hernández, A. Linden, J. S. Siegel, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 407–413.
- [78] Y. Oka, N. Tamaoki, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4765–4767.
- [79] J. D. Ferrara, A. Djebli, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *J. Org. Chem.* **1988**, *110*, 647–649.
- [80] P. F. Rodesiler, E. A. Hall, B. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 761–766.

- [81] J. Vicente, P. González-Herrero, Y. García-Sánchez, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2060–2071.
- [82] C. W. Bradford, *Platin. Met. Rev.* **1967**, *11*, 104–105.
- [83] A. Arrais, E. Diana, D. Marabello, G. Gervasio, P. L. Stanghellini, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2299–2305.
- [84] Z. Y. Own, S. M. Wang, J. F. Chung, D. W. Miller, P. P. Fu, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 152–159.
- [85] A. Arrais, E. Diana, G. Gervasio, R. Gobetto, D. Marabello, P. L. Stanghellini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1505–1513.
- [86] J. O. C. Jiménez-Halla, J. Robles, M. Solà, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *465*, 181–189.
- [87] M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, K. Sugimoto, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4903–4905.
- [88] K. A. Williams, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, K. A. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 729–744.
- [89] R. N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 773–811.
- [90] S. V. Lindeman, R. Rathore, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5707–5716.
- [91] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I*, Academic Press, London, New York, Springer Verlag Heidelberg **1964**.
- [92] R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa, Y. Kubozono, *Nature* **2010**, *464*, 76–79.
- [93] M. Xue, T. Cao, D. Wang, Y. Wu, H. Yang, X. Dong, J. He, F. Li, G. F. Chen, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 389.
- [94] S. N. Spisak, N. J. Sumner, A. V. Zabula, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Organometallics* **2013**, *32*, 3773–3779.
- [95] C. Näther, H. Bock, Z. Havlas, T. Hauck, *Organometallics* **1998**, *17*, 4707–4715.
- [96] H. Bock, *Nachrichten aus der Chemie* **2001**, *49*, 18–21.
- [97] H. Bock, R. F. C. Claridge, C. Bogdan, M. Sievert, V. Krenzel, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1227–1242.
- [98] N. J. Sumner, S. N. Spisak, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, A. V. Zabula, M. A. Petrukhina, *Organometallics* **2014**, *33*, 2874–2878.
- [99] J. Dyke, W. Levason, M. E. Light, D. Pugh, G. Reid, H. Bhakhoa, P. Ramasami, L. Rhyman, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13853–13866.
- [100] M. B. Boeddinghaus, W. Klein, B. Wahl, P. Jakes, R.-A. Eichel, T. F. Fässler, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, *640*, 701–712.
- [101] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2007**, *633*, 1609–1617.
- [102] M. G. Davlieva, J. M. Lue, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4557–4565.
- [103] I. Aprahamian, G. J. Bodwell, J. J. Fleming, G. P. Manning, M. R. Mannion, B. L. Merner, T. Sheradsky, R. J. Vermeij, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6765–6775.
- [104] L. Enderlin, Charles Dufraisse, *Compt. Rend.* **1932**, 183–185.
- [105] C. Dufraisse, R. Girard, *Mémoires présentés à la Société Chim.* **1934**, *5*, 1359–1367.
- [106] M. Badoche, *Ann. Chim.* **1933**, *20*, 200.
- [107] K. F. Lang, E.-A. Theiling, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2734–2737.
- [108] G. Wittig, H. Härle, E. Knauss, K. Niethammer, *Chem. Ber.* **1960**, 951–962.
- [109] C. Dufraisse, L. Velluz, *Mémoires présentés à la Société Chim.* **1936**, *3*, 1905–1913.
- [110] S. Gabriel, E. Leupold, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1898**, *31*, 1272–1286.
- [111] S. Handa, Y. L. N. Mathota Arachchige, L. M. Slaughter, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5694–5699.
- [112] C. Dufraisse, G. Amiard, *Mémoires présentés à la Société Chim.* **1945**, *12*, 1044–1048.
- [113] E. Yagodkin, Y. Xia, V. Kalihari, C. D. Frisbie, C. J. Douglas, *J. Phys. Chem. C (ACS Publ.)* **2009**, *113*, 16544–16548.
- [114] E. Clar, C. Marschalk, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1950**, 444–452.
- [115] M. Badger, R. S. Pearce, H. J. Rodda, I. S. Walker, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3451–3160.
- [116] M. Badoche, C. Dufraisse, *Compt. Rend.* **1931**, 242–245.
- [117] C. K. Johnson, *Oak Ridge National Laboratory* **1976**, ORNL-5138.
- [118] C. Moureu, C. Dufraisse, C. Mackall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1923**, *33*, 934–942.
- [119] G. Wittig, D. Waldi, *J. für Prakt. Chemie* **1942**, *160*, 242–244.
- [120] A. I. Vogel, A. R. Tatchell, B. S. Furnis, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Prentice Hall **1996**.

- [121] S. Uttiya, L. Miozzo, E. M. Fumagalli, S. Bergantin, R. Ruffo, M. Parravicini, A. Papagni, M. Moret, A. Sassella, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4147–4155.
- [122] D. Braga, A. Jaafari, L. Miozzo, M. Moret, S. Rizzato, A. Papagni, A. Yassar, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 4160–4169.
- [123] T. Hosokawa, H. Nakano, K. Takami, K. Kobiro, A. Shiga, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1175–1177.
- [124] J. F. J. Dippy, S. R. C. Hughes, A. Rozanski, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2492–2498.
- [125] H. Kienitz, *Angew. Chemie* **1960**, *72*, 642.
- [126] C. Moureau, C. Dufraisse, P. M. Dean, *C. R. Acad. Sci.* **1926**, *182*, 1584.
- [127] S. Uttiya, L. Raimondo, M. Campione, L. Miozzo, A. Yassar, M. Moret, E. Fumagalli, A. Borghesi, A. Sassella, *Synth. Met.* **2012**, *161*, 2603–2606.
- [128] S. Sinha, C. Wang, M. Mukherjee, T. Mukherjee, Y. Yang, *Langmuir* **2014**, *30*, 15433–15441.
- [129] C. Marschalk, C. Stumm, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1948**, 418–428.
- [130] M. Tomura, H. Yamaguchi, K. Ono, K. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online* **2007**, *64*, 172–173.
- [131] O. Diels, K. Alder, G. Stein, P. Pries, H. Winckler, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1929**, *62*, 2337.
- [132] R. B. Woodward, T. J. Katz, *Tetrahedron* **1959**, *5*, 70–89.
- [133] H. J. Rösler, *Lehrbuch Der Mineralogie*, Deutscher Verlag Für Grundstoffindustrie (VEB), Leipzig **1987**.
- [134] J. I. García, J. A. Mayoral, L. Salvatella, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 658–664.
- [135] M. Fujii, M. Usui, S. Hayashi, E. Gross, D. Kovalev, N. Künzner, J. Diener, V. Y. Timoshenko, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 3689.
- [136] W. Carruthers, I. Coldham, *Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University Press **2004**.
- [137] M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1960**, 1481–1484.
- [138] E. Weber, C. Wimmer, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1997**, *27*, 141–153.
- [139] H. H. Wasserman, J. R. Scheffer, J. L. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4991–4996.
- [140] A. Nicolaidis, D. M. Smith, F. Jensen, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8083–8088.
- [141] F. W. Küster, A. Thiel, A. Ruland, *Rechentafeln Für Die Chemische Analytik*, DeGruyter **2002**.
- [142] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2010**.
- [143] T. Thonhauser, D. Ceresoli, N. Marzari, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3336–3342.
- [144] L. M. Geary, T. Chen, T. P. Montgomery, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5920–5922.
- [145] B. F. Lutnaes, G. Luthe, U. a T. Brinkman, J. E. Johansen, J. Krane, *Magn. Reson. Chem.* **2005**, *43*, 588–594.
- [146] C. Einhorn, J. Einhorn, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3757–3760.
- [147] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7–13.
- [148] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D. Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155.
- [149] W. T. Pennington, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 1028–1029.

Erklärung zu Selbstständigkeit und Promotionsversuch

Tobias Robert Wombacher

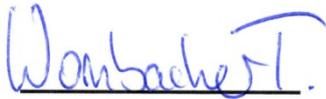
Mainzer-Pfort-Str. 5

55294 Bodenheim

Bodenheim, 19. April 2018

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Bodenheim, 19. April 2018



(Tobias Robert Wombacher)

Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

Tobias Robert Wombacher

Mainzer-Pfort-Str. 5

55294 Bodenheim

Bodenheim, 19. April 2018

Sofern nicht explizit ausgeschlossen, wurden die präparativen Arbeiten, die graphische Aufbereitung sowie die Auswertung der Ergebnisse und deren Diskussion im Rahmen der Manuskripterstellung selbstständig durchgeführt und erarbeitet. Abgesehen von NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse wurden alle weiteren Analyse- und Simulationsmethoden selbstständig ausgeführt. Auswertung und Interpretation erfolgte in allen Fällen eigenständig.

- T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *High-Yielding Synthesis and Full Spectroscopic Characterization of 5,6:11,12-di-o-Phenylene-tetracene and Its Synthesis Intermediates*, *European Journal of Organic Chemistry* **2016**, 569-578. (DOI: 10.1002/ejoc.201501228)
- T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *Synthesis and Molecular Structure of Cationic Silver Complexes of the Polycondensed Aromatics Fluorene, Pseudorubrene and Truxene*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2016**, 32, 5152-5160. (DOI: 10.1002/ejic.201600901)
- T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann, J. J. Schneider, *Organometallic rubidium and cesium compounds of the 5,6:11,12-di-o-phenylene-tetracene dianion*, *Chemical Communications* **2017**, 53, 7030-7033. (DOI: 10.1039/C7CC02320K)
- T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann, J. J. Schneider, *Bowl Shaped Deformation in a Planar Aromatic Polycycle Upon Reduction. Li and Na Separated Dianions of the Aromatic Polycycle 5,6:11,12-di-o-phenylene-tetracene*, *Dalton Transactions* **2017**, 46, 14122-14129. (DOI: 10.1039/C7DT03039H)
- T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann, J. J. Schneider, *Complete Charge Separation Employing Full Cation Encapsulation in the Polycondensed Aromatic Hydrocarbon Radical Monoanion and Dianion of 5,6:11,12-di-o-phenylene-tetracene*, *Dalton Transactions* **2018**, in Begutachtung.

Zu nachstehender Veröffentlichung erfolgte die Präparation und Analyse des organischen Feldeffekttransistors von DOPT durch Frau Dr. Andrea Gassmann, TU Darmstadt, Materialwissenschaften, Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften. AFM Messungen erfolgten unter Anleitung von Dr. Jörg Engstler, TU Darmstadt, Anorganische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. Jörg J. Schneider. XRD Messungen erfolgten durch Frau Dr. Kathrin Hofmann, TU Darmstadt, Anorganische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. Barbara Albert, sowie Herrn Dr. Joachim Brötz, TU Darmstadt, Materialwissenschaften, Fachgebiet Strukturforschung. Die graphische Aufbereitung sowie die Auswertung der Ergebnisse und deren Diskussion erfolgte selbstständig.

- T. Wombacher, A. Gassmann, S. Foro, H. von Seggern, J. J. Schneider, *Structural Polymorphism and Thin Film Transistor Behavior in the Fullerene Framework Molecule 5,6:11,12-di-o-phenylene-tetracene*, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55 (20), 6041-6046; *Angewandte Chemie* **2016**, 128 (20), 6145-6150. (DOI: 10.1002/anie.201601517)
-

Zu nachstehender Veröffentlichung wurde im Rahmen einer Kooperation mit Herrn Peter Krauß, TU Darmstadt, Anorganische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. Jörg J. Schneider, beigetragen. Diese Veröffentlichung ist thematisch kein Bestandteil der vorliegenden kumulativen Dissertation. Hierbei wurde DOPT synthetisiert und Untersuchungen zu dessen kontrollierter thermischer Zersetzung durchgeführt.

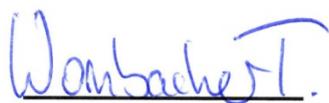
- P. Krauß, T. Wombacher, J. J. Schneider, *Synthesis of carbon nanofibers by thermal conversion of the molecular precursor 5,6;11,12-di-o-phenylenetetracene and application in a chemiresistive gas sensor*, *RSC Advances* **2017**, 7, 45185-45194. (DOI: 10.1039/C7RA08257F)

Zu nachstehender Veröffentlichung wurde nicht unmittelbar beigetragen. Es handelt es sich um eine Rezension des Artikels: „T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *High-Yielding Synthesis and Full Spectroscopic Characterization of 5,6:11,12-di-o-Phenylenetetracene and Its Synthesis Intermediates*, *European Journal of Organic Chemistry* **2016**, 569-578. (DOI: 10.1002/ejoc.201501228)“.

- [8] T. M. Swager, S. Lin; T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *Adopting a Reductive Coupling Route to DOPT*, *Synfacts* **2016**, 12, 0253. (DOI: 10.1055/s-0035-1561720)

Probenpräparation und Bestimmung aller vorgestellten Kristallstrukturen erfolgte sofern nicht anders vermerkt durch Frau Sabine Foro, TU Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaften, Fachgebiet Strukturfor- schung, (für Molekülstrukturen **1 – 40** sowie **A – C**) sowie durch Frau Angelika Dreier und Herrn Dr. Richard Goddard, Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, (für Molekülstrukturen **D - J**).

Bodenheim, 19. April 2018



(Tobias Robert Wombacher)

Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

Referent: Prof. Dr. Jörg J. Schneider

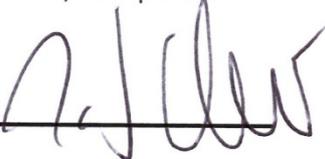
Korreferent: Prof. Dr. Wolf-Dieter Fessner

Darmstadt, 19. April 2018

Weder Referent (Prof. Dr. Jörg J. Schneider) noch Korreferent (Prof. Dr. Wolf-Dieter Fessner) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

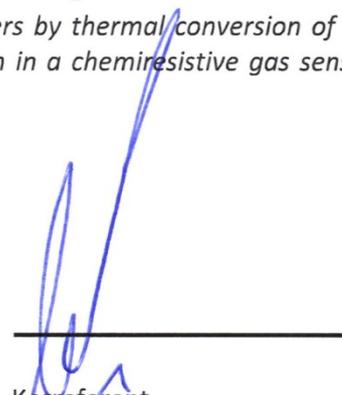
- [1] T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *High-Yielding Synthesis and Full Spectroscopic Characterization of 5,6:11,12-di-o-Phenylene-tetracene and Its Synthesis Intermediates*, *European Journal of Organic Chemistry* **2016**, 569-578. (DOI: 10.1002/ejoc.201501228)
- [2] T. Wombacher, A. Gassmann, S. Foro, H. von Seggern, J. J. Schneider, *Structural Polymorphism and Thin Film Transistor Behavior in the Fullerene Framework Molecule 5,6:11,12-di-o-phenylene-tetracene*, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55 (20), 6041-6046; *Angewandte Chemie* **2016**, 128 (20), 6145-6150. (DOI: 10.1002/anie.201601517)
- [3] T. M. Swager, S. Lin; T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *Adopting a Reductive Coupling Route to DOPT*, *Synfacts* **2016**, 12, 0253. (DOI: 10.1055/s-0035-1561720)
- [4] T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *Synthesis and Molecular Structure of Cationic Silver Complexes of the Polycondensed Aromatics Fluorene, Pseudorubrene and Truxene*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2016**, 32, 5152-5160. (DOI: 10.1002/ejic.201600901)
- [5] T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann, J. J. Schneider, *Organometallic rubidium and cesium compounds of the 5,6;11,12-di-o-phenylene-tetracene dianion*, *Chemical Communications* **2017**, 53, 7030-7033. (DOI: 10.1039/C7CC02320K)
- [6] T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann, J. J. Schneider, *Bowl Shaped Deformation in a Planar Aromatic Polycycle Upon Reduction. Li and Na Separated Dianions of the Aromatic Polycycle 5,6:11,12-di-o-phenylene-tetracene*, *Dalton Transactions* **2017**, 46, 14122-14129. (DOI: 10.1039/C7DT03039H)
- [7] T. Wombacher, R. Goddard, C. W. Lehmann, J. J. Schneider, *Complete Charge Separation Employing Full Cation Encapsulation in the Polycondensed Aromatic Hydrocarbon Radical Monoanion and Dianion of 5,6:11,12-di-o-phenylene-tetracene*, *Dalton Transactions* **2018**, in Begutachtung.
- [8] P. Krauß, T. Wombacher, J. J. Schneider, *Synthesis of carbon nanofibers by thermal conversion of the molecular precursor 5,6;11,12-di-o-phenylene-tetracene and application in a chemiresistive gas sensor*, *RSC Advances* **2017**, 7, 45185-45194. (DOI: 10.1039/C7RA08257F)

Darmstadt, 19. April 2018



Referent

(Prof. Dr. Jörg J. Schneider)



Korreferent

(Prof. Dr. Wolf-Dieter Fessner)

Lebenslauf mit Übersicht des Bildungsweges



Dipl.-Ing. Tobias Wombacher

Geboren am 27.08.1986 in Offenbach am Main
Familienstand: verheiratet, 1 Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch

AKADEMISCHE AUSBILDUNG

02/2012 – 12/2016

Promotionsstudium in Anorganischer Chemie

TU Darmstadt – Fachgebiet Metallorganische Synthese (Prof. Dr. J. J. Schneider)
Forschungsthema: Synthese und Charakterisierung Polycyclischer Aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren metallorganische Koordinationsverbindungen;
Bau und Charakterisierung anorganischer sowie organischer (Feldeffekt-)Transistoren

02/2014 – 11/2015

Professionalisierung in der Lehre

TU Darmstadt – Hochschuldidaktische Arbeitsstelle (HDA)
Berufsbegleitendes Weiterbildungsprogramm
Abschluss: Zertifikat Hochschullehre, Verleihung am 11.11.2015

07/2011 – 12/2011

Diplomarbeit in Anorganischer Chemie

TU Darmstadt – Fachgebiet Materialchemie
Forschungsthema: Synthese und Charakterisierung von Graphenoxid und Metalloxid Kompositstrukturen, in Kooperation mit Performance Materials R&D Pigments & Cosmetics der Merck KGaA, Darmstadt

10/2005 – 06/2011

Studium der Chemie

TU Darmstadt - Duale Spezialisierung in Anorganischer und Organischer Chemie
Studienstruktur: Dipl.-Ing. Chemie

BERUFLICHE ERFAHRUNG

seit 01/2017

GHS Classification and Labelling Expert, Merck KGaA Darmstadt

Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien nach GHS
Schwerpunkt: Explosiv- und Reaktivstoffe

02/2012 – 12/2016

Wissenschaftlicher Mitarbeiter, TU Darmstadt

01/2008 – 07/2011

Hilfswissenschaftlicher Mitarbeiter, TU Darmstadt

SCHULISCHE AUSBILDUNG

1996 – 2005

Friedrich-Dessauer-Gymnasium, Aschaffenburg

Bodenheim, 19. April 2018

(Tobias Robert Wombacher)

Erklärung der Übereinstimmung

Tobias Robert Wombacher

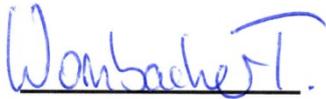
Mainzer-Pfort-Str. 5

55294 Bodenheim

Bodenheim, 19. April 2018

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

Bodenheim, 19. April 2018



(Tobias Robert Wombacher)
