Universität Bremen*

*EXZELLENT.
Gewinnerin in der Exzellenzinitiative

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

# Silylierte Corannulene

eingereicht im Fachbereich Biologie und Chemie

der Universität Bremen

vorgelegt von

Maxie F. Hesse

aus Berlin

2014

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. Jens Beckmann zwischen Oktober 2007 und Mai 2010 am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin und zwischen Juni 2010 und August 2012 bzw. Dezember 2013 und Oktober 2014 am Institut für Chemie und Biologie der Universität Bremen angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Jens Beckmann

2. Gutachter: Dr. habil. Vladimir Azov

Datum des Kolloquiums: 28.11.2014

*Für Anton*

There are things known
and there are things unknown;
in between there are doors

*William Blake*

# Danksagung

*Die Danksagung ist aus Gründen des Datenschutzes in der elektronischen Version nicht enthalten.*

# Inhaltsverzeichnis

**1 Einleitung ..... 1**

1.1 Die Entdeckung von sphärischen, polyaromatischen Kohlenwasserstoffen ..... 1

1.1.1 Strukturelle Unterschiede zwischen planaren und sphärischen π-Systemen ..... 2

1.1.2 Schalenförmige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe ..... 3

1.2 Corannulen ..... 5

1.2.1 Synthese ..... 5

1.2.2 Struktur und Eigenschaften ..... 6

1.2.3 Verbindungen von Corannulen ..... 8

1.2.4 „Buckycatcher“ ..... 10

**2 Aufgabenstellung ..... 11**

**3 Ergebnisse und Diskussion ..... 13**

3.1 Synthese von Corannulen ..... 13

3.2 Bromierung von Corannulen ..... 15

3.3 Erste Silylierungsversuche von bromierten Corannulenen ..... 19

3.3.1 Umsetzung mit Organolithiumreagenzien ..... 19

3.3.2 Umsetzung unter Grignardbedingungen ..... 21

3.3.3 Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen ..... 22

3.4 Alternative Route zu silylierten Corannulenen ..... 23

3.4.1 Bromierung von 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**) ..... 24

3.4.2 Silylierung der bromierten Tetramethylfluoranthene ..... 26

3.4.3 Radikalische Bromierung von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**) ..... 30

3.4.4 Reduktion von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (**14**) mit Zink ..... 33

3.5 Einführung weiterer funktioneller Gruppen ..... 34

3.5.1 Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit Dimethylchlorsilan ..... 34

3.5.2 Phosphorhaltige Verbindungen ..... 35

3.5.3 Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit Triphenylzinnchlorid ..... 37

3.6 Synthese eines potentiellen „Buckycatchers“ ..... 38

3.6.1 Synthese der Borsäuren ..... 38

3.6.2 Suzuki-Kupplungen ..... 40

3.6.3 Versuchte Co-Kristallisation von Bis(4-corannulenylphenyl)-dimethylsilan (**22**) mit $C_{60}$ ....42
3.7 Versuchte Darstellung von Corannulenradikalkationen ....43
3.7.1 Umsetzung von Corannulen mit Nitrosyltriflat ....43
3.7.2 Umsetzung von Corannulen mit Nitrosylantimonhexafluorid ....44
3.8 Theoretische Untersuchungen ....46
3.8.1 Einfluss auf die Inversionsbarriere ....46
3.8.2 Berechnung der Schalentiefen ....49
3.8.3 Berechnung der Inversionsenergien ....51
3.8.4 Zusammenhang von Schalentiefe und Inversionsenergie ....54
3.8.5 Betrachtung anderer Moleküle ....58
**4 Zusammenfassung ....60**
**5 Experimenteller Teil ....62**
5.1 Allgemeine Angaben ....62
5.2 Synthese von Corannulen ....64
5.2.1 Darstellung von 2,7-Bis(diethylcarbamyloxy)naphtalin ....64
5.2.2 Darstellung von 2,7-Dimethylnaphtalin ....65
5.2.3 Darstellung von Dimethylacenaphtenchinon ....66
5.2.4 Darstellung von 1,6, 7, 10-Tetramethylfluoranthen (**1**) ....66
5.2.5 Darstellung von 1,6,7,10-Tetrakis(dibromomethyl)fluoranthen (**2**) ....67
5.2.6 Darstellung von 1,2,5,6-Tetrabromcorannulen (**3**) ....68
5.2.7 Darstellung von Corannulen (**4**) ....68
5.3 Darstellung von Monobromcorannulen (**5**) ....69
5.4 Umsetzung von Monobromcorannulen (**5**) mit *tert*-Butyllithium ....70
5.5 Alternative Route zu silylierten Corannulenen ....70
5.5.1 Bromierung von 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**) ....70
5.5.2 Darstellung von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**) ....73
5.5.3 Umsetzung von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**) mit NBS ....74
5.5.4 Darstellung von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (**14**) ....75
5.5.5 Umsetzung von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (**14**) mit Zink ....76
5.6 Einführung weiterer funktioneller Gruppen ....77
5.6.1 Darstellung von 8-Dimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**15**) ....77
5.6.2 Darstellung von 8-Diphenylphosphin-1,6,7,10-tetramethyl-fluoranthen (**16**) ....78

5.6.3 Synthese des Corannulenphosphonsäurediisopropylesters (**17**).....79
5.7 Synthese eines potentiellen Buckycatchers .....79
5.7.1 Darstellung von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan .....79
5.7.2 Umsetzung von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan mit $B(OMe)_3$ .....80
5.7.3 Darstellung von 4-Bromphenyldimethylsilan .....81
5.7.4 Darstellung von 4-Dimethylsilylphenylborsäure (**20**).....82
5.7.5 Darstellung von Bis([1,1'-biphenyl]-4-yl)dimethylsilan (**21**) .....82
5.7.6 Umsetzung von Monobromcorannulen mit Bis(4-borsäurephenyl)dimethylsilan (**19**).....83
5.7.7 Umsetzung 4-Dimethylsilylphenylborsäure (**20**) mit Monobromcorannulen (**5**) .....85
5.8 Versuchte Darstellung von Corannulenradikalkationen.....85
5.8.1 Umsetzung von Corannulen mit NOTf (**24**).....85
5.8.2 Umsetzung von Corannulen mit $NOSbF_6$ .....85
5.9 Theoretische Methoden.....85
**6 Anhang ..... 87**
**7 Literaturverzeichnis..... 90**

# Abbildungsverzeichnis


Abbildung 1: Allotrope des Kohlenstoffs und ihre Modellsysteme. ..... 1
Abbildung 2: Vergleich zwischen planaren und sphärischen π-Systemen. ..... 2
Abbildung 3: Endkappen von Fullerenen. ..... 3
Abbildung 4: „Bottom-up“-Methode zur gezielten Synthese von Kohlenstoffnanoröhren. ..... 3
Abbildung 5: Bezeichnungsschemata des Corannulens. ..... 7
Abbildung 6: Definition der Schalentiefe und Inversion von Corannulen. ..... 7
Abbildung 7: Sandwichstruktur des Lithium-Corannulenanion-Komplexes. ..... 8
Abbildung 8: Bespiele für Metallkomplexe mit Corannulen. ..... 9
Abbildung 9: [5,5]-Kohlenstoff-Nanoröhre ausgehend von Corannulen. ..... 9
Abbildung 10: „Buckycatcher“ mit Corannulen und $C_{60}$. ..... 10
Abbildung 11: Molekülstruktur von Monobromcorannulen (**5**). ..... 17
Abbildung 12: Ausschnitte der Kristallstruktur von Monobromcorannulen (**5**). ..... 18
Abbildung 13: CH-π-Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von Monobromcorannulen (**5**) ..... 18
Abbildung 14: Molekülstruktur von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**). ..... 25
Abbildung 15: Ausschnitte der Kristallstruktur von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**). ..... 26
Abbildung 16: Molekülstruktur von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**). ..... 28
Abbildung 17: Kristallstruktur von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**) ..... 28
Abbildung 18: Molekülstruktur von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (**14**). ..... 32
Abbildung 19: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (**14**). ..... 32
Abbildung 20 Suzuki-Kupplung von Monobromcorannulen (5) mit 4-Dimethylsilyl-phenylborsäure (**20**). ..... 42
Abbildung 21: Versuchte Co-Kristallisation von Bis(4-corannulenylphenyl)-dimethylsilan (**22**) und $C_{60}$. ..... 42
Abbildung 22: Gemessenes ESI-Spektrum und Vergleich des gemessenen und durch das Programm mmas_v5.5.0 simulierten Verteilungsmuster. 44
Abbildung 23: Übersicht des Farbverlaufs der Reaktion von Corannulen (**4**) mit Hexafluoroantimonat. ..... 45

Abbildung 24: Graphische Darstellung der mit verschiedenen Methoden berechneten Schalentiefen der Verbindungen **a**-**j** in Abhängigkeit der Rechenmethode. ..... 51
Abbildung 25: Graphische Darstellung der berechneten Inversionsenergien $\Delta G^{\ddagger}_{inv}$. der Verbindungen **a**-**j** in Abhängigkeit der Rechenmethode. ..... 53
Abbildung 26: Energieprofil für die Inversion von Corannulen. ..... 54
Abbildung 27 Graphische Darstellung der der quartären Korrelation von Schalentiefe und Inversionsenergie (Gleichung 2 und 3). ..... 55
Abbildung 28: Graphische Darstellung der Beziehung $E = ax^4-bx^2$. ..... 56

# Verzeichnis der Schemata


Schema 1: Synthese von Corannulen nach Barth *et al.* ..... 5

Schema 2: Synthese von Corannulen mittels Flashvakuumpyrolyse nach Scott *et al.* ..... 6

Schema 3 Syntheseweg von Sygula *et al.* ..... 11

Schema 4 Erstes Syntheseziel. ..... 12

Schema 5 Zweites Syntheseziel. ..... 12

Schema 6: Synthese von Corannulen (**4**). ..... 14

Schema 7: Bromierung von Corannulen (**4**). ..... 16

Schema 8: Umsetzung von Tetrabromcorannulen (**3**) mit *n*-Buthyllithium. ..... 20

Schema 9: Umsetzung von Monobromcorannulen (**5**) mit *tert*-Buthyllithium. ..... 20

Schema 10: Umsetzung von Tetrabromcorannulen (**3**) unter Grignard-Bedingungen. ..... 21

Schema 11: Palladiumkatalysierte Silylierung von Monobromcorannulen (**5**). ..... 22

Schema 12: Palladiumkatalysierte Silylierung von Monobromcorannulen (**5**) nach Hiyama *et al.* ..... 23

Schema 13: Alternative Syntheseroute zur Darstellung von Trimethylsilylcorannulen. ..... 24

Schema 14: Bromierung von 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**). ..... 25

Schema 15: Silylierung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**). ..... 27

Schema 16: Silylierung der dibromierten Verbindungen **8** und **9**. ..... 29

Schema 17: Radikalische Bromierung von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**) . ..... 30

Schema 18: Cyclisierung von 7-Brommethyl-8-trimethylsilyl-1,6,10-tris(dibrommethyl)methylfluoranthen (**13**). ..... 31

Schema 19: Reduktion von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (**14**) mit Zink. ..... 33

Schema 20: Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit Dimethylchlorsilan und anschließender versuchter radikalischer Bromierung mit NBS. ..... 34

Schema 21: Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit Organophosphorreagenzien. ..... 36

Schema 22: Kreuzkupplungsvariante der Michaelis-Arbuzow-Reaktion von Monobromcorannulen (**5**). ..... 37

Schema 23: Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit Triphenylzinnchlorid. ....37
Schema 24: Darstellung von Bis(4-borsäurephenyl)dimethylsilan (**19**). ....39
Schema 25: Darstellung von 4-Dimethylsilyl-phenylborsäure (**20**). ....39
Schema 26: Suzuki-Kupplung von Brombenzol mit Bis(4-borsäurephenyl)-dimethylsilan (**19**). ....40
Schema 27: Suzuki-Kupplung von Monobromcorannulen (**5**) mit Bis(4-borsäurephenyl)dimethylsilan (**19**). ....41
Schema 28: Umsetzung von Corannulen (**4**) mit Nitrosyltriflat. ....43
Schema 29: Einfluss des Substitutionsmusters der äußeren Kohlenstoffatome von Corannulen auf die Schalentiefe und die Inversionsenergie $\Delta G^{\ddagger}_{inv}$. .46
Schema 30: Beispiel für die Extrema der Klassen 1 und 2. ....47
Schema 31: Übersicht der in dieser Arbeit theoretisch untersuchten Verbindungen. ....48
Schema 32 Syntheseroute zu Trimethylsilylcorannulen (**6**). ....60
Schema 33 Bis(4-borsäurephenyl)dimethylsilan (**19**) und Bis(4-corannulenylphenyl)dimethylsilan (**22**) ....61

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der berechneten Schalentiefen von Corannulen (**a**) .....49
Tabelle 2: Übersicht der berechneten Schalentiefen der Verbindungen **a**-**j** .....50
Tabelle 3: Übersicht der berechneten Inversionsenergien $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$ für **a**. .....52
Tabelle 4: Übersicht der berechneten Inversionsenergien $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$ für **a**-**j**. .....52
Tabelle 5: Übersicht der berechneten Schalentiefen und der Inversionsenergien $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$ für ausgewählte Verbindungen. .....58

# 1 Einleitung

## 1.1 Die Entdeckung von sphärischen, polyaromatischen Kohlenwasserstoffen

Für lange Zeit waren Graphit und Diamant die einzig bekannten Modifikationen des Kohlenstoffs. Dies änderte sich allerdings schlagartig, als Kroto *et al.* 1985 Fullerene, ein neues Allotrop des Kohlenstoffs, nachweisen konnten (Abbildung 1).[1] Es dauerte noch bis 1990, bis es durch die Synthesemethode von Krätschmer *et al.* möglich war, Fullerene im Grammmaßstab herzustellen.[2] Seit dem sind Fullerene Gegenstand intensiver Forschung geworden und es wurden zahlreiche Derivate mit Anwendungen in der Photovoltaik[3], als Wasserstoffspeicher[4], als optische Sensoren[5], in der Medizin[6] und in der Polymer[7]– und Werkstoffindustrie[8] veröffentlicht.

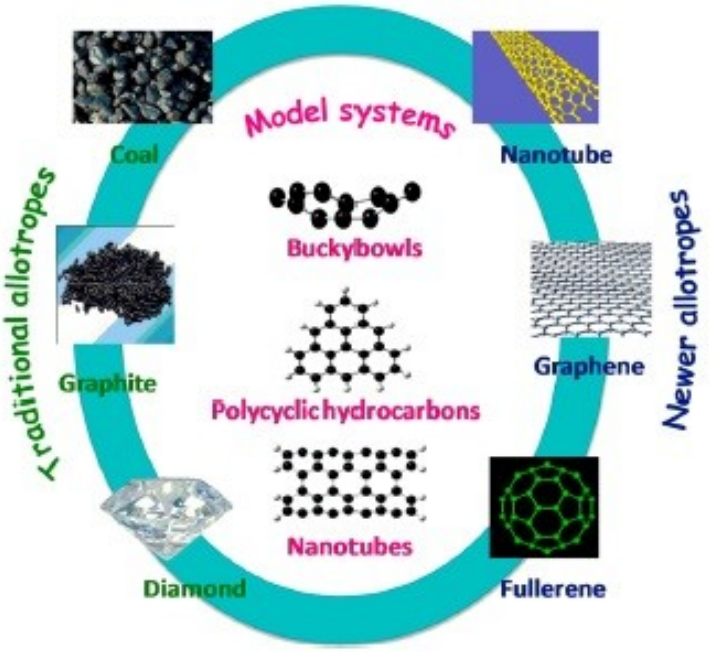



**Abbildung 1: Allotrope des Kohlenstoffs und ihre Modellsysteme.[9]**

Ein weiterer Meilenstein in der Chemie des Kohlenstoffs war die Entdeckung von $sp^2$-hybridisierten mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren durch Iijiima *et al.* im Jahre 1991.[10] Kurze Zeit später wurden auch einwandige Kohlenstoffnanoröhren nachgewiesen.[11] Sie bestehen aus einzelnen aufgerollten Graphenschichten, die entweder offen oder mit gekrümmten fullerenartigen Halbkugeln verschlossen sind.

Sie sind je nach Aufrollrichtung metallisch leitend oder halbleitend und ihre erstaunlichen Fähigkeiten reichen von hoher thermischer Stabilität und mechanischer Festigkeit, bis hin zu großer Elastizität.[12, 13]

Die darauf folgende intensive Forschung weltweit führte schließlich zu der lange nicht für möglich gehaltene Entwicklung einer Methode zur Isolierung einzelner Graphenschichten durch Geim *et al.* im Jahre 2004.[14]

### 1.1.1 Strukturelle Unterschiede zwischen planaren und sphärischen π-Systemen

Graphen ist ein planares π- System aus kondensierten Sechsringen, in dem die π-Elektronen über eine zweidimensionale Fläche delokalisiert sind. In Fulleren dagegegen sind die π-Elektronen über eine dreidimensionale, gekrümmte Fläche verteilt, was einen deutlichen Unterschied in ihrer konvexen und konkaven Seite zur Folge hat. Die Gründe dafür sind zum einen die unterschiedliche Geometrie der Hybridorbitale, die eher einer Mischung aus $sp^2$- und $sp^3$-Hybridorbitalen ähneln und zum anderen die damit einhergehende unterschiedliche Überlappung dieser Orbitale auf der jeweiligen Seite (Abbildung 2).[15]

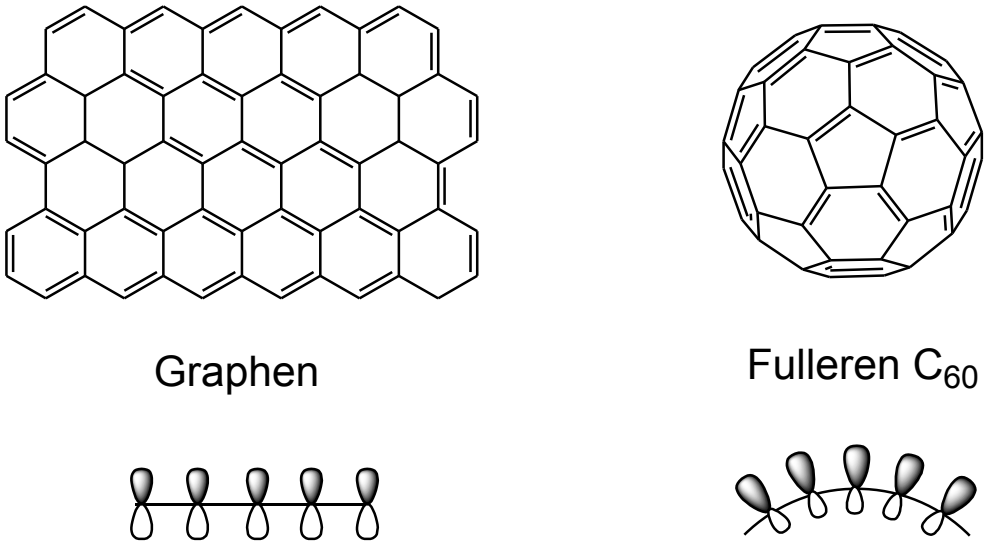



**Abbildung 2: Vergleich zwischen planaren und sphärischen π-Systemen.[15]**

Dies hat zur Folge, dass $C_{60}$ ein komplett anderes chemisches und physikalisches Verhalten gegenüber intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zeigt als die der planaren Graphensysteme. Der Vergleich der molekularen Strukturen zeigt einen weiteren wichtigen Unterschied beider Systeme auf. Graphen besteht aus

sechsgliedrigen Ringen (alternierendes π-System), wohingegen Fulleren sowohl aus sechs– als auch aus fünfgliedrigen Ringen aufgebaut ist (nichtalternierendes π-System). Sphärische π-Systeme wie Fullerene und auch Kohlenstoffnanoröhren sind somit nicht nur durch ihre molekulare Struktur, sondern auch durch die jeweilige Topologie des π-Elektronen-Netzwerkes grundsätzlich verschieden zu planaren Systemen.[15]

### 1.1.2 Schalenförmige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Schneidet man die Endkappen von Nanoröhren ab bzw. aus Fulleren heraus, gelangt man zu schalenförmigen polynuklearen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mit nichtalternierenden π-Systemen.

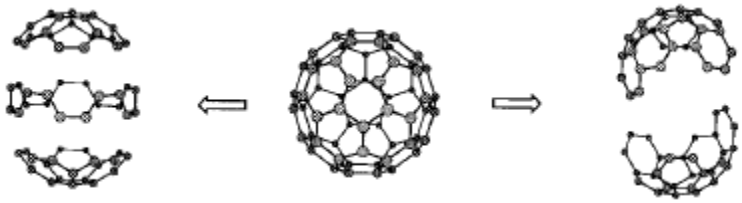


**Abbildung 3: Endkappen von Fullerenen.[16]**

PAK haben seit der Entdeckung von Fullerenen und Nanoröhren eine große Beachtung erfahren und ihr chemisches und physikalisches Verhalten wurde eingehend untersucht.[16-19] Zum einen können sie als Modellsysteme dienen, da sie ähnliche Eigenschaften besitzen wie Fullerene, wenn auch in kleinerem Maßstab. Zum anderen sind sie potientielle Precursor für die organische Synthese von Fullerenen und gezielte Synthese von Nanoröhren durch die „bottom-up“-Methode.

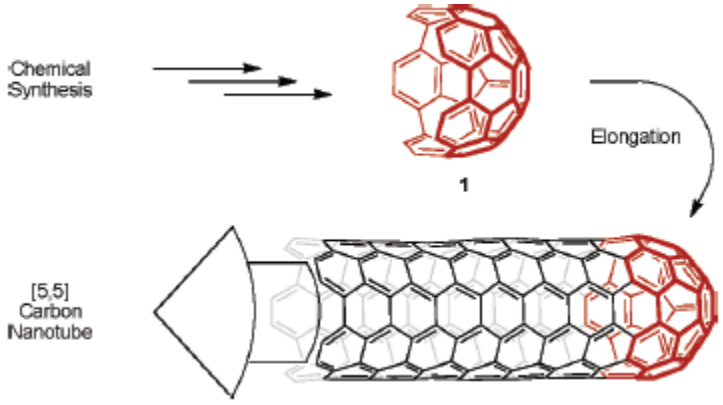



**Abbildung 4: „Bottom-up“-Methode zur gezielten Synthese von Kohlenstoffnanoröhren.[20]**

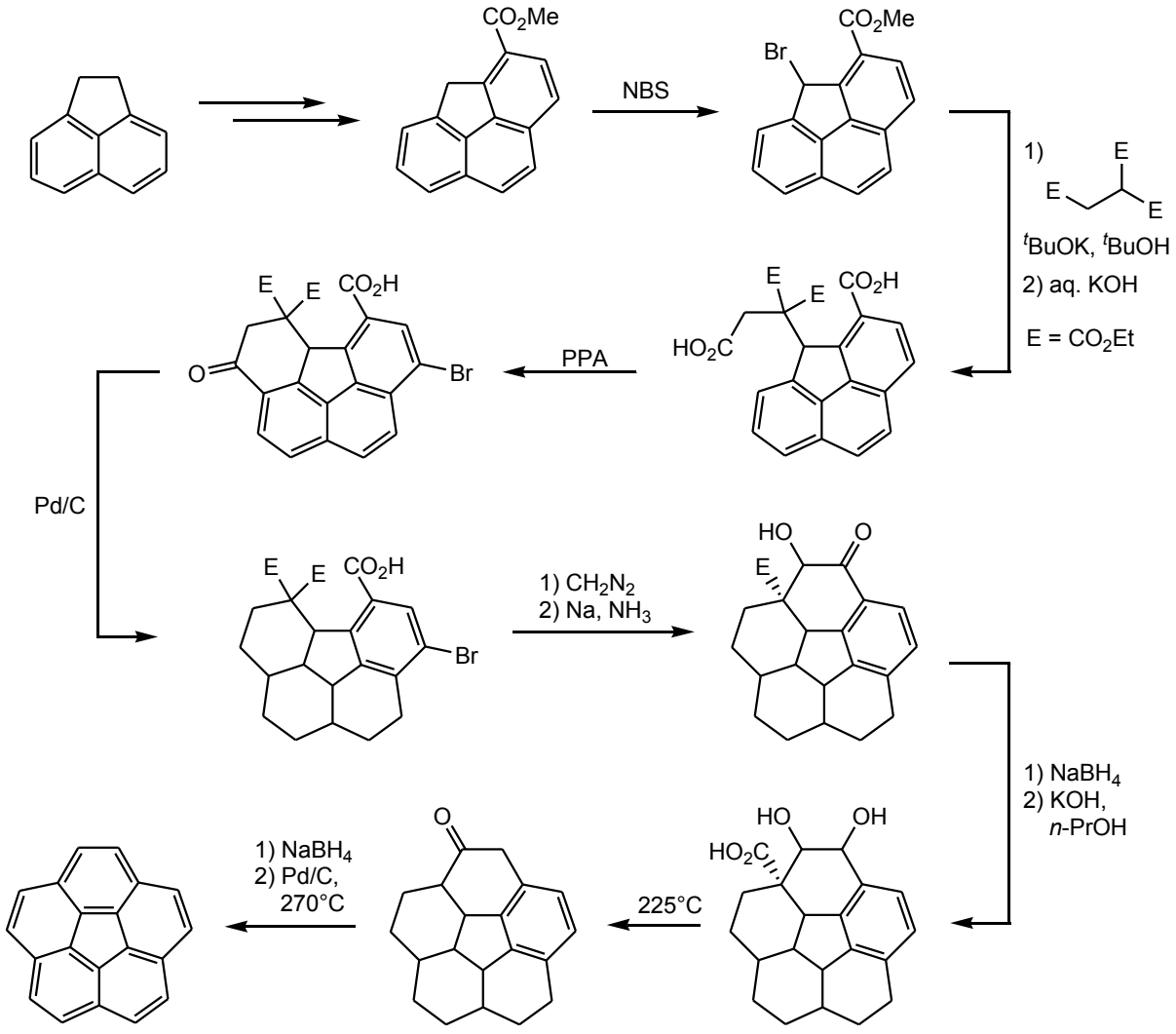
Einige charakteristische Eigenschaften solcher „Buckybowls“ sind deutlich verschieden von denen der Fullerene. Zum einen besitzen sie Wasserstoffatome, die zur Einführung funktioneller Gruppen bzw. Derivatisierung von großer Bedeutung sind und zum anderen ist sowohl ihre konkave als auch ihre konvexe Seite zugänglich.[15]

Der kleinste bekannte „Buckybowl“ ist Corannulen, die kleinste gekrümmte Einheit von $C_{60.}$ Corannulen wurde zwar schon 1966 von Barth *et al.*[21, 22] synthetisiert, aber aufgrund des hohen Aufwands bei der Herstellung und den sehr geringen Ausbeuten geriet es über die Jahre in Vergessenheit. Das Interesse wurde wieder geweckt, als Kroto und Smalley und 1985 die Fullerene entdeckten.

# 1.2 Corannulen

## 1.2.1 Synthese

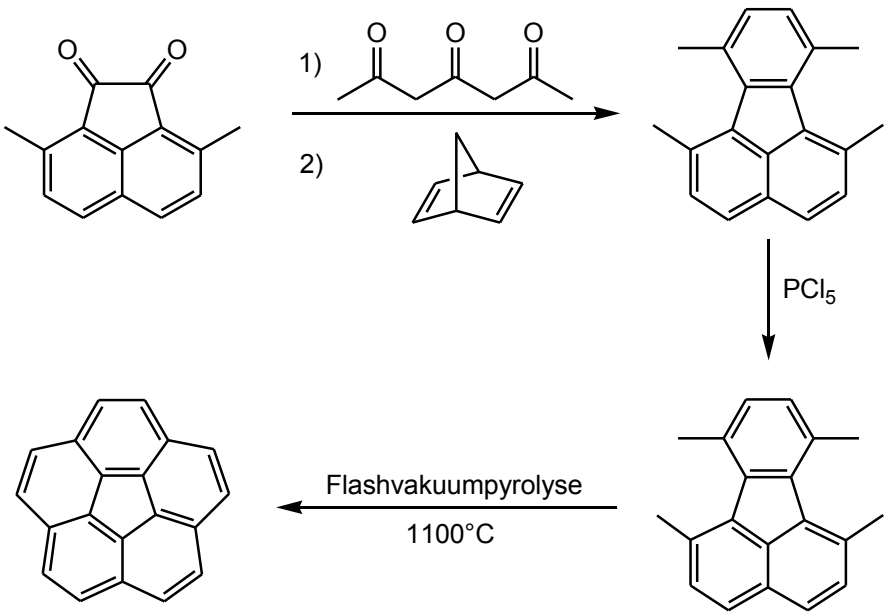
Nach der Entdeckung und ersten Darstellung von Corannulen im Jahre 1966 duch Barth und Lawton wurden in den letzten vierzig Jahren viele Versuche unternommen, die Synthese von Corannulen zu verbessern. Die von Barth und Lawton publizierte Darstellung von Corannulen bestand aus einer 17-stufigen Synthese mit einer Ausbeute von 0.4% (Schema 1).[21, 22]




**Schema 1: Synthese von Corannulen nach Barth *et al.***

Nach vielen Fehlschlägen erfolgte der Durchbruch erst 1991, als Scott *et al.* die erste Bildung von Corannulen unter Pyrolysebedingungen vorstellte.[23] Einige Jahre später veröffentlichte dieselbe Arbeitsgruppe eine verbesserte Synthese, mit der es gelang

Corannulen in drei Schritten mit einer Gesamtausbeute von 26% zu erhalten (Schema 2).[24]




**Schema 2: Synthese von Corannulen mittels Flashvakuumpyrolyse nach Scott *et al.*[24]**

Trotz weiterer intensiver Forschung nach geeigneten Ausgangsprodukten und Reaktionsbedingungen konnte jedoch die Ausbeute nicht weiter gesteigert werden. Die zusätzlich fehlende Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen erforderte den Schritt zurück zur chemischen Synthese. Siegel *et al.* stellte 1996, 30 Jahre nach seiner Entdeckung, die zweite chemische Darstellung von Corannulen vor.[25] Diese Route wurde seitdem stetig verbessert und heutzutage ist eine große Vielfalt an Subtraten und Substitutionmustern der Zielmoleküle zugänglich.[26-30] Der Arbeitsgruppe um Siegel gelang es schließlich, Corannulen im Kilogrammmaßstab, mit einer Gesamtausbeute von 9 % und einer durchschnittlichen Ausbeute pro Stufe von 75%, herzustellen.[31]

### 1.2.2 Struktur und Eigenschaften

Corannulen besteht aus einem Fünfring, der von fünf Sechsringen umgeben ist. Die C-C-Bindungen sind definiert als Flanke (engl. flank), Rand (engl. rim), Nabe (engl. hub) und Speiche (engl. spoke).[32]

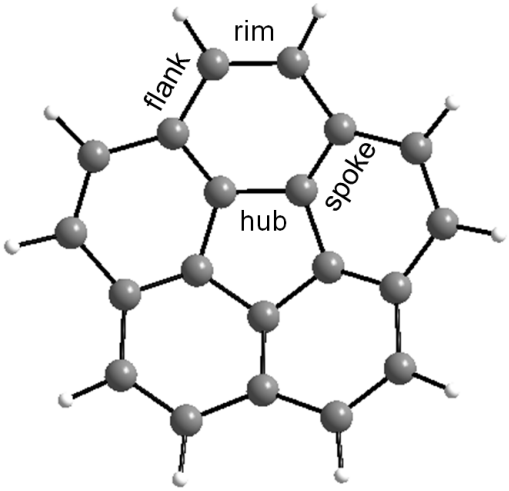



**Abbildung 5: Bezeichnungsschemata des Corannulens.**

Die Schalentiefe (eng. bowl depths) ist definiert als der Abstand zwischen der Fläche durch die äußeren Kohlenstoffatome und der Fläche durch die Kohlenstoffatome des Fünfrings.[32] Die röntgenkristallographische Untersuchung von Corannulen ergab eine Schalentiefe von 0.875 Å[33], die damit wesentlich flacher, als für die Endkappe von $C_{60}$ zu erwarten wäre (ca.1.5 Å)[34].

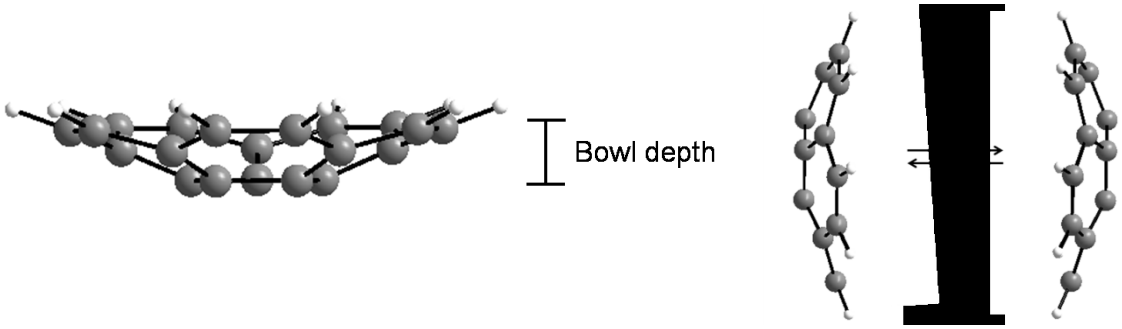



**Abbildung 6: Definition der Schalentiefe und Inversion von Corannulen.**

Im Gegensatz zu Kristallstrukturen anderer verwandter Moleküle weist die Kristallstruktur von Corannulen keinerlei aromatische π-π-Stapelwechselwirkungen auf.[33, 35] Trotz seiner beträchtlichen Krümmung ist die Struktur erstaunlich flexibel und es erfolgt eine Inversion des Moleküls (engl. „bowl-to-bowl inversion“) über einen planaren Übergangszustand.[36] Der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem planaren Übergangszustand ist definiert als $\Delta G^{\ddagger}_{inv}$ und kann mit geeigneten substituierten Corannulenderivaten mittels temperaturvariabler NMR-Studien experimentell bestimmt werden. Die Inversionsbarriere für Corannulen wurde

auf 11.5 kcal/mol[27] geschätzt, da eine direkte Bestimmung aufgrund der Symmetrie nicht möglich ist.

### 1.2.3 Verbindungen von Corannulen

Die deutlich verbesserte Zugänglichkeit des Startmaterials und seine damit stark erhöhte Popularität führte zu einem regelrechten Aufschwung in der Corannulenchemie, der bis heute anhält. Seitdem sind viele Verbindungen und Komplexe veröffentlicht worden.

Corannulen besitzt ein niedrig liegendes, zweifach degeneriertes LUMO und kann bis zu vier zusätzliche Elektronen aufnehmen.[15] Mit Alkalimetallen erfolgt eine Reduktion des Corannulens, die bei Rubidium und Cäsium zum Monoanion[37], bei Natrium und Kalium zum Mono– und Dianion[38] und mit Lithium über das Trianion sogar zum Tetraanion[39] führt. NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich dabei um einen stabilen, diamagnetischen Komplex handelt, der eine Sandwichstruktur mit vier Lithiumkationen zwischen zwei Corannulentetraanionen einnimmt. Röntgenographische Untersuchungen durch Petrukhina *et al.* bestätigten schließlich diese Struktur.[40]

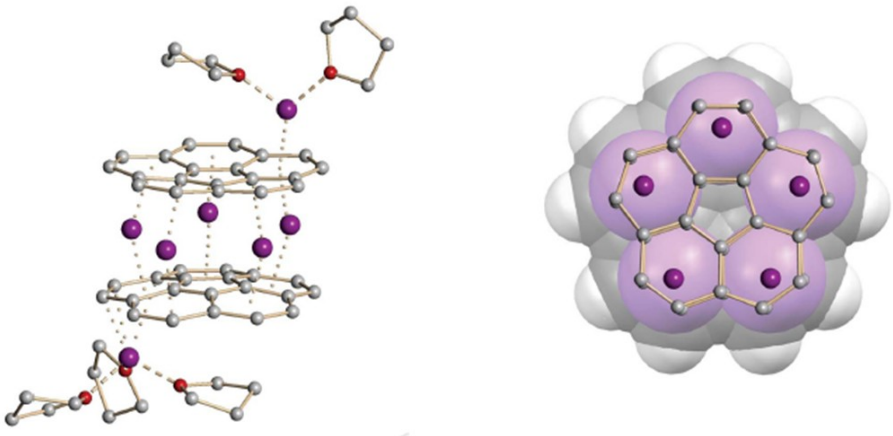


**Abbildung 7: Sandwichstruktur des Lithium-Corannulenanion-Komplexes.[40]**

Im Jahre 2004 veröffentlichten Morita *et al.* das erste luftstabile neutrale schalenförmige Radikal.[41] Weitere folgten und 2010 konnte durch die gleiche Arbeitsgruppe ein stabiles neutrales Diradikal[42] synthetisiert werden. Petrukhina *et al.* konnten 2011 durch Substititution eines hub-Kohlenstoffatoms mittels Friedel-Crafts-Alkylierung das erste schalenförmige Arenium Carbokation darstellen und kristallographisch charakterisieren.[43]

Corannulen geht mit verschiedensten Metallen $\eta^6$-, $\eta^2$- und $\eta$-gebundene Komplexe ein[44], wobei sowohl die konkave als auch die konvexe Seite koordiniert werden kann. Durch die Komplexierung mit zwei Ruthenium-Komplex-Ionen kann sogar eine annähernde Planarität des Corannulenliganden erreicht werden.[45]

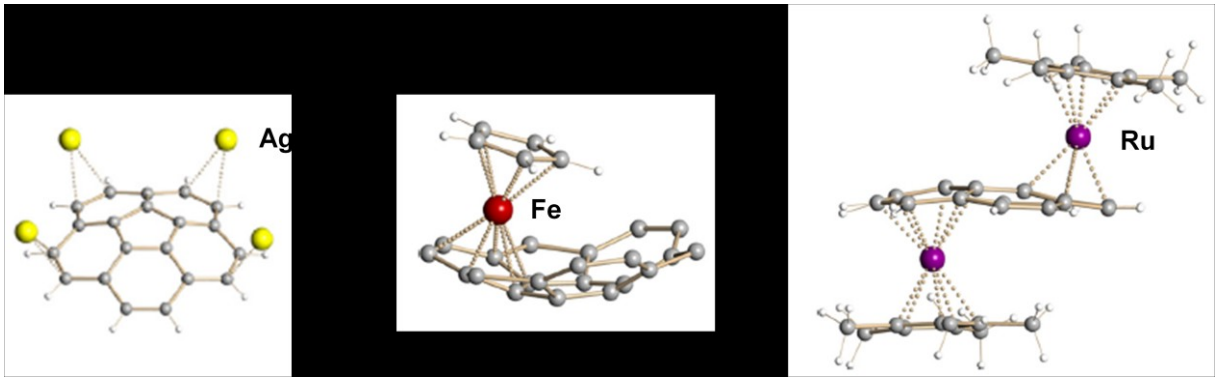



**Abbildung 8: Bespiele für Metallkomplexe mit Corannulen.**
**Links: $[Ag_4(\eta^2{:}\eta^2{:}\eta^2{:}\eta^1\text{-}C_{20}H_{10})]^{4+}$[46]; Mitte: $[CpFe(\eta^6\text{-}C_{21}H_{12})]^{+}$[47]; rechts: $[Ru(Cp^*)_2(\mu^2\text{-}\eta^6{:}\ \eta^6\text{-}C_{20}H_{10})]^{2-}$[48].**

Ausgehend von halogenierten Corannulenspezies synthetisierte Scott *et al.* mittels palladiumkatalysierten Reaktionen eine Vielzahl von Indencorannulenen[49] und konnten diese kristallographisch charakterisieren[50]. Wu und Siegel stellten eine Reihe von Multiethynylcorannulenen dar und untersuchten ihre photochemischen Eigenschaften[51] und Sutton *et al.* synthetisierte Corannulen-Konjugate, die als „Blue-light-emitter“ fungieren können.[52]

Schließlich gelang es Scott *et al.*, die erste kurze Kohlenstoffnanoröhre ausgehend von Corannulen zu synthetisieren.[20]

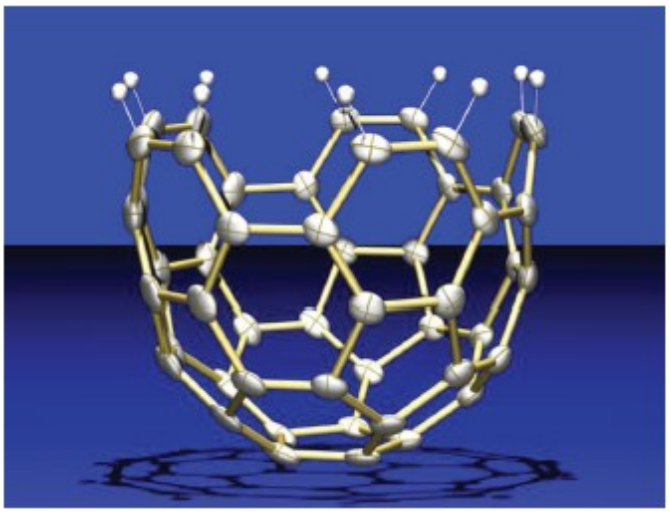


**Abbildung 9: [5,5]-Kohlenstoff-Nanoröhre ausgehend von Corannulen.[20]**

### 1.2.4 „Buckycatcher“

Das Design und die Synthese von molekularen Rezeptoren, die stabile Komplexe mit Gast-Molekülen bilden können, ist eine der größten Herausforderungen der supramolekularen Chemie.[53] Die Assoziierung solcher Rezeptoren mit geeigneten Gast-Molekülen basiert entweder auf schwachen spezifischen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, ionische, Dipol-Dipol- oder π-π-Wechselwirkungen oder unspezifischen wie van-der-Waals-Wechselwirkungen. Seit der Entdeckung von Fullerenen und schalenförmigen, polyaromatischen Kohlenwasserstoffen bestand ein großes Interesse daran, die Wechselwirkung ihrer sphärischen π-Systeme zu untersuchen.[19, 35, 54] Lange war dies ein unerreichtes Ziel, bis schließlich Rabideau und Mitarbeiter den ersten doppel-konkaven Buckycatcher mit Corannulen-Pincern synthetisieren konnten.[55] Dieser formt mit $C_{60}$ einen 1:1 Komplex durch reine π-π-Wechselwirkungen.

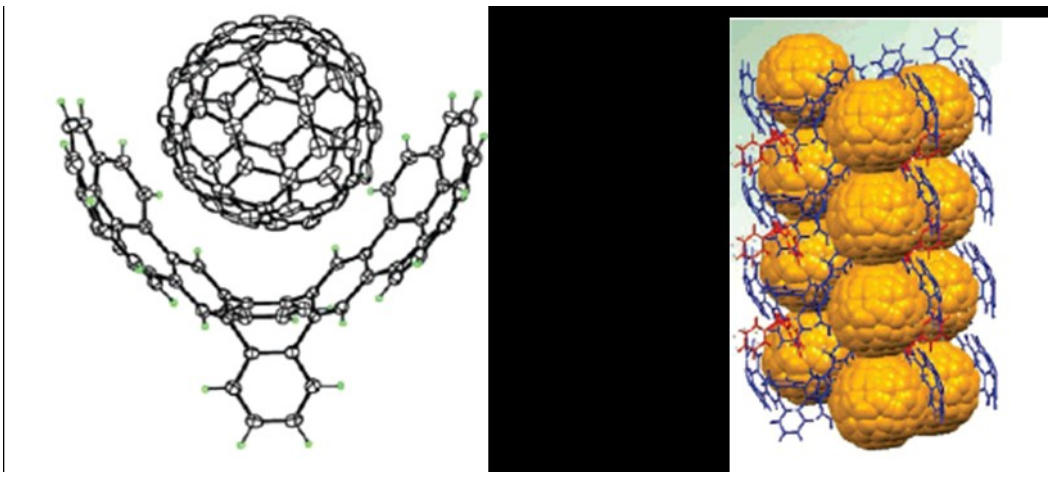


**Abbildung 10: „Buckycatcher“ mit Corannulen und $C_{60}$.[55]**

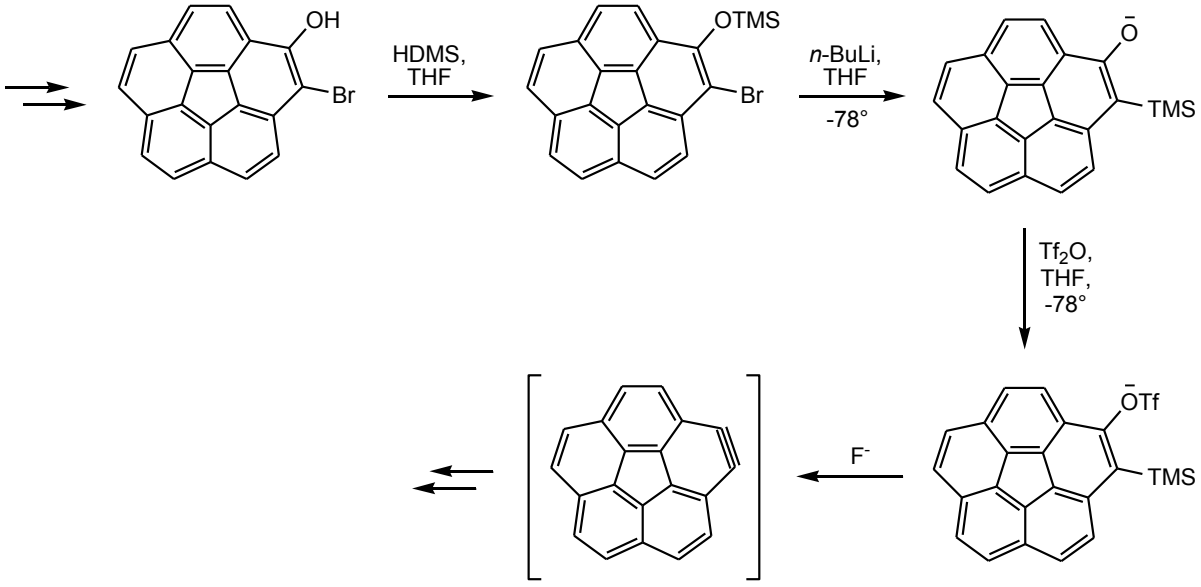
Inzwischen wurden weitere potentielle „Buckycatcher“ synthetisiert und ihre mögliche Komplexierung von Fullerenen theoretisch untersucht.[56]

In der Zukunft könnten solche „Buckycatcher“, immobilisiert auf Kieselgel oder anderen stationären Phasen, zur besseren Auftrennung von Fullerengemischen beitragen. Andere mögliche Anwendungsgebiete stellen die Photovoltaik, TPA („two photon absorption“) aktive Materialen oder Wasserstoffspeicherung dar.[56]

# 2 Aufgabenstellung

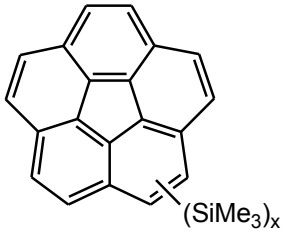
Zum heutigen Zeitpunkt sind eine Vielzahl von heteroatomsubstituierten Corannulenen bekannt. So wurden inzwischen verschiedene Halogenderivate (Fluor[57], Chlor[58], Brom[29], Iod[59]), sowie Schwefel[60]-, Sauerstoff[61]-, Stickstoff[62]- und Bor[63]- substituierte Corannulene synthetisiert.

Silylsubstituierte Derivate wurden zwar veröffentlicht, aber weder direkt synthetisiert noch strukturell untersucht. Rabideau *et al.* untersuchten die Reaktion von Corannulen mit unterschiedlichen Lithiumorganylen.[64] Dabei fanden sie heraus, dass bei der Umsetzung von Corannulen mit Trimethylsilylmethyllithium unter anderem auch Trimethylsilylcorannulen gebildet wird. Dieses konnte allerdings nicht aus der Produktmischung isoliert, sondern lediglich durch NMR-Spektroskopie detektiert werden. Auf dem Weg zur Synthese von 1,2-Dihydrocorannulen synthetisierten Sygula *et al.* 2-Trimethylsilylcoranulentriflat über eine ortho-Brom-trimethylsilylethercorannulen-Zwischenstufe, in dem die Trimethylsilylgruppe allerdings nur als Abgangsgruppe für den nächsten Syntheseschritt fungiert.[65]



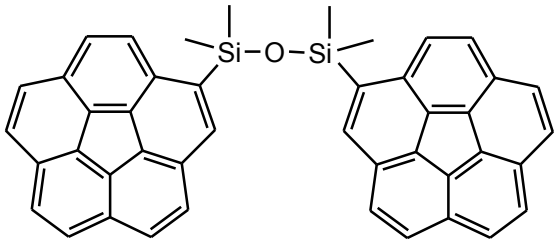

**Schema 3 Syntheseweg von Sygula *et al.***

Ziel dieser Arbeit war es, silylsubstituierte Corannulenderivate gezielt zu synthetisieren, zu charakterisieren und wenn möglich röntgenographisch zu untersuchen (Schema 4). Dieser Reaktionsweg sollte auf andere bis jetzt unbekannte Heteroatome wie Phosphor und Zinn ausgeweitet werden.




**Schema 4 Erstes Syntheseziel.**

Zusätzlich sollte ein Siliciumhaltiger potentieller „Buckycatcher“ hergestellt werden, der beispielsweise Siloxanbrücken enthält (Schema 5). Anschließend sollten mögliche Wechselwirkungen mit Fullerenen untersucht werden.




**Schema 5 Zweites Syntheseziel.**

Um diese Substanzklasse weiter zu erschließen sollten quantenmechanische Berechnungen an einer Reihe Silylcorannulene mit unterschiedlichen Substitutionsmustern durchgeführt werden und der Einfluss auf die Schalentiefe und die Inversionsbarriere analysiert werden.

# 3 Ergebnisse und Diskussion

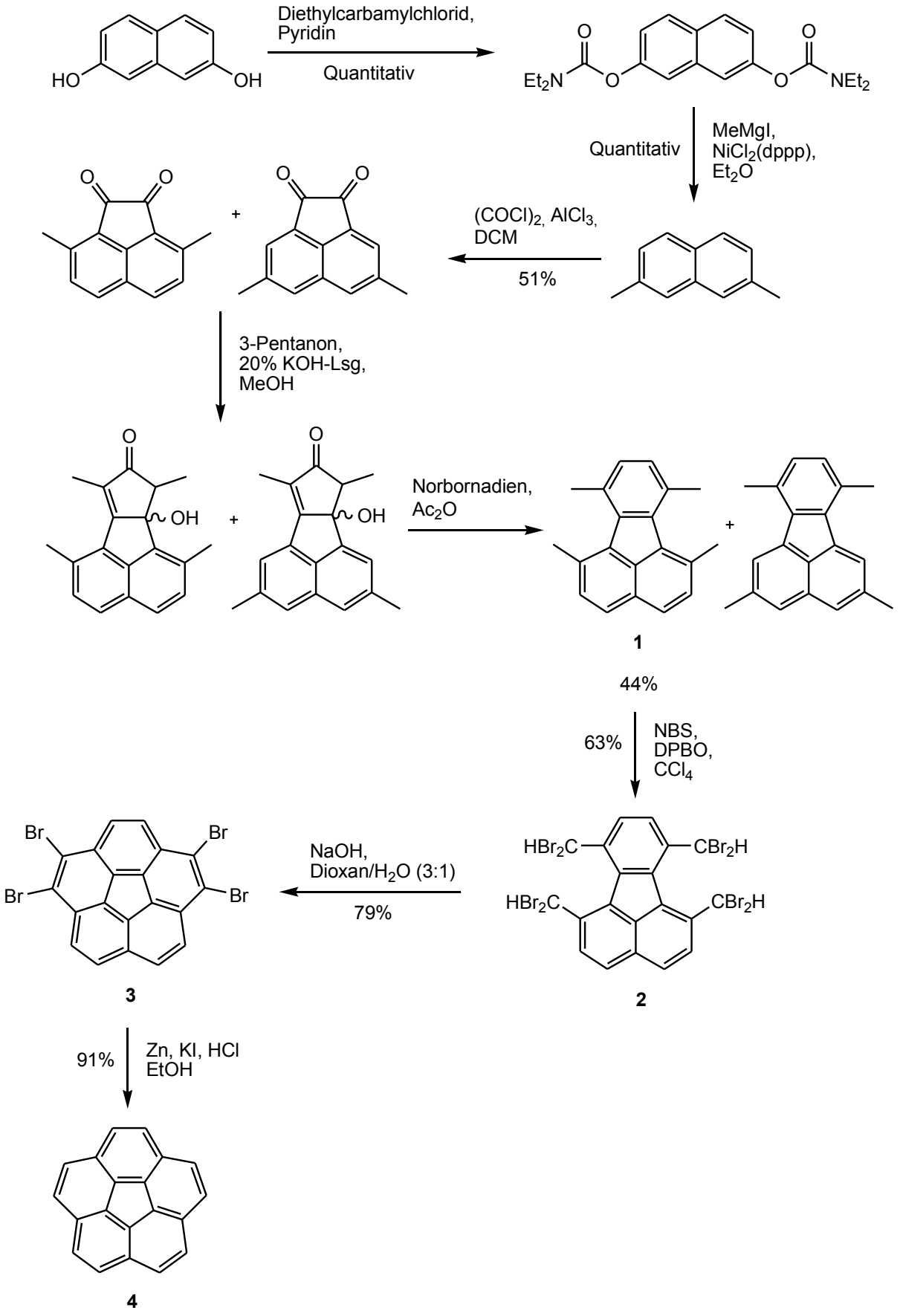
## 3.1 Synthese von Corannulen

Wie in Abschnitt 1.2.1 dargestellt, ist die Synthese von Corannulen seit langem bekannt. Durch die stetige Verbesserung der chemischen Darstellung, sind verschiedene Synthesemöglichkeiten für einzelne Teilschritte veröffentlicht worden. Da im später folgenden Teil der Arbeit auf bestimmte Synthesestufen zurückgegriffen wird, ist der in diese Arbeit verwendete Weg zur Darstellung von Corannulen in diesem Abschnitt noch einmal kurz skizziert.

Er beginnt mit der zweistufigen Synthese von 2,7-Dimethylnaphtalin. Dieses ist kommerziell erwerbbar, in den benötigten Mengen jedoch nicht kostengünstig. Im ersten Schritt der analog zu Gingras *et al*. durchgeführten Synthese werden die Hydroxylfunktionen des Ausgangsprodukts 2,7-Dihydroxynaphtalin mittels Dicarbamylchlorid geschützt. Anschließend wird das erhaltene Substrat in einer Grignardreaktion unter katalytischer Wirkung von $NiCl_2$(dppp) zum gewünschten Produkt umgesetzt.[66] Die Umsetzungen erfolgen in nahezu quantitativen Ausbeuten und können ohne weitere Aufreinigung für die jeweilige Folgereaktion eingesetzt werden.

In der dritten Stufe erfolgt die Umsetzung (Friedel-Crafts) mittels Oxalylchlorid und $AlCl_3$ zum Dimethylacenaphtyl-1,2-dion.[67] Das isomere Gemisch wird durch eine Säulenchromatographie von den Nebenprodukten getrennt und als Mischung weiter eingesetzt. Die beiden nächsten Syntheseschritte beinhalten die doppelte Knoevenagelkondensation mit 3-Pentanon und methanolischer KOH-Lösung und einer anschließenden Diels-Alder-Reaktion mit Norbornadien.[26] Beide Reaktionen erfolgen ohne zwischenzeitliche Isolierung des Produktgemisches, so dass eine Trennung der Isomere erst am Ende der fünften Stufe wiederum durch Säulenchromatographie stattfindet.

Die radikalische Umsetzung von 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**) mit N-Bromsuccinimid führt zu 1,6,7,10-Tetrakis(dibromomethyl)fluoranthen (**2**).[28] Dieses wird dann anschließend mittels Natriumhydroxid in Dioxan/$H_2O$ zum Tetrabromcorannulen (**3**) cyclisiert. In der finalen achten Stufe wird **3** mittels Zinkpulver und Kaliumiodid zum Corannulen (**4**) umgesetzt (Schema 6).[68]




**Schema 6: Synthese von Corannulen (4).**

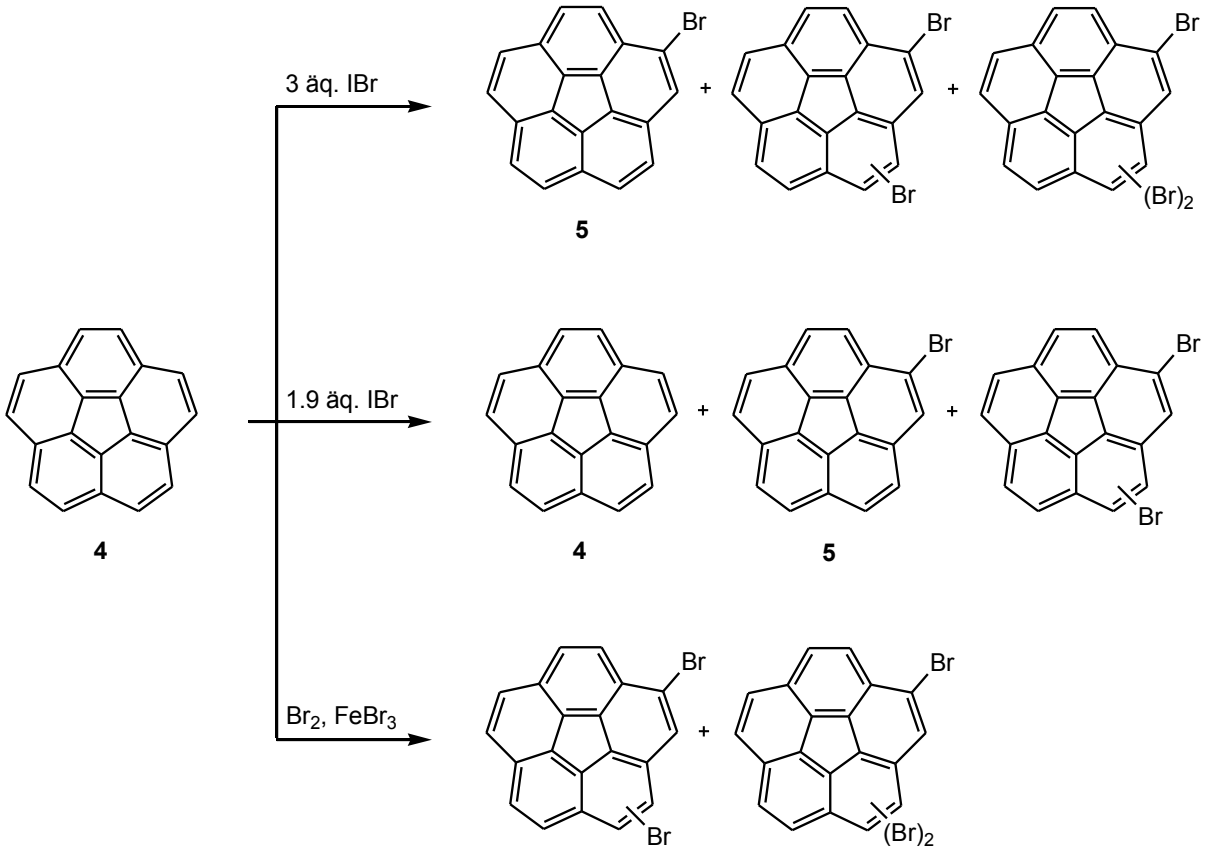
## 3.2 Bromierung von Corannulen

Für die Einführung einer funktionellen Gruppe in ein aromatisches System sind für die gängigen Substitutionsreaktionen halogenierte Ausgangsspezies besonders gut geeignet. Inzwischen sind viele Halogenierungsmöglichkeiten und Substitutionsmuster am Corannulen zugänglich, wie z. B. verschiedene Bromide, 1,2-Dichlorcorannulen[28], Pentachlorcorannulen[58], Decachlorcorannulen[58] oder auch Tetraiodcorannulen[59, 68].

Um eine möglichst eindeutige und nebenproduktsminimierte Untersuchung der späteren Umsetzungen zu gewährleisten, schien die Darstellung von Monobromcorannulen am sinnvollsten. Zwar zeigen chlorierte Arylspezies eine höhere Reaktivität gegenüber konventionellen Silylierungsmethoden[69], allerdings wurde eine Synthese von Monochlorcorannulen[57] bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht veröffentlicht.

Es sind mehrere Methoden zur Bromierung von Corannulen bekannt. Neben der Verwendung von $Br_2/FeCl_3$[27, 28] und IBr[49, 52] kann zur „Zweitbromierung“ auch NBS eingesetzt werden[65].

Laut Siegel *et al.* kann Monobromcorannulen in einer Ausbeute von 95% über die Bromierung mit $Br_2$ erhalten werden[28]. Dies konnte allerdings nicht bestätigt werden. Bei der Umsetzung von Corannulen (**4**) mit $Br_2$ konnten allenfalls geringe Mengen an Monobromcorannulen detektiert werden, wohingegen der Rest höherbromierten Spezies zugeordnet werden konnte (Schema 7).




**Schema 7: Bromierung von Corannulen (4).**

Auch die Bromierung mit IBr führte nicht zu den laut Literatur[49] erreichten 99% der monobromierten Spezies. Man erhält ein Gemisch aus Mono- und Dibromorannulen, welches zusätzlich auch noch nicht umgesetztes Corannulen enthält.

Die Aufreinigung der einzelnen Spezies stellte sich als nicht trivial heraus. Nach Trennungsversuchen mit unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen auf konventionellen Silicasäulen, konnte erst die Chromatographierung mittels HPLC (*high performance liquid chromatography*) auf einer reversed phase Säule (Eluent: MeCN) den entscheidenden Erfolg bringen. Die erhaltene Ausbeute für Monobromcorannulen (**5**) beträgt 51%.

Vorherige Versuche von Petrukhina *et al.* **5** durch Sublimation eines ähnlichen Gemisches zu erhalten waren zwar erfolgreich[70], führten allerdings nicht zu den erhofften Einkristallen dieser Spezies. Durch die Aufreinigung mittels HPLC konnte Monobromcorannulen rein genug erhalten werden, um durch Kristallisation aus Acetonitril Kristalle zu erhalten, die röntgenographisch untersucht werden konnten. Verbindung **5** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und einem halben Molekül in der

asymmetrischen Einheit. Das Bromatom ist wie in den anderen Monohalogenverbindungen[57] über die 1,4- Positionen fehlgeordnet. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 11 gezeigt.

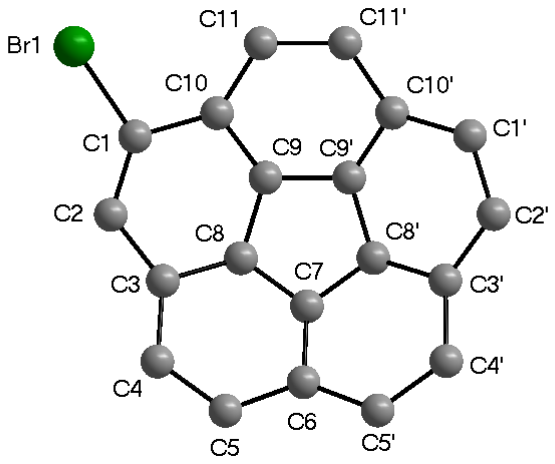



**Abbildung 11: Molekülstruktur von Monobromcorannulen (5). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): C1-Br1 1.8640(6), C1-C2 1.3742(2), C1-C10 1.4458(6), C2-C3 1.4271(5), C3-C4 1.4127(6), C3-C8 1.4236(6), C4-C5 1.4148(4), C5-C6 1.4103(5), C6-C7 1.4098(7), C7-C8 1.3754(4), C8-C9 1.4092(6), C9-C10 1.4019(5), C10-C11 1.4206(5), C1-C10-C9 33.17(8), C7-C8-C3 28.93(8), C5-C6-C7 32.83(9).**

Die Schalentiefe beträgt 0.861(2) Å und ist damit leicht niedriger als die des Corannulens (0.875 Å) und vergleichbar mit der Schalentiefe anderer monohalogensubstituierter Corannulenderivate[57]. Die C-C- Bindungen liegen in dem für Corannulen gemessenen Bereich[33] und die C-Br-Bindung entspricht einem normalen Wert für diese Bindungsart. Im Kristallgitter sind die Moleküle in parallelen Säulen angeordnet, wobei sie in nebeneinanderliegenden Säulen in entgegengesetzte Richtung orientiert sind (konkav/konvex). Die übereinanderliegenden Moleküle sind um 180° verdreht und liegen innerhalb einer Säule nicht parallel, sondern in einem Winkel von 41° verdreht zueinander. In Abbildung 12 ist eine der beiden Möglichkeiten zur Anordnung im Kristallgitter dargestellt.

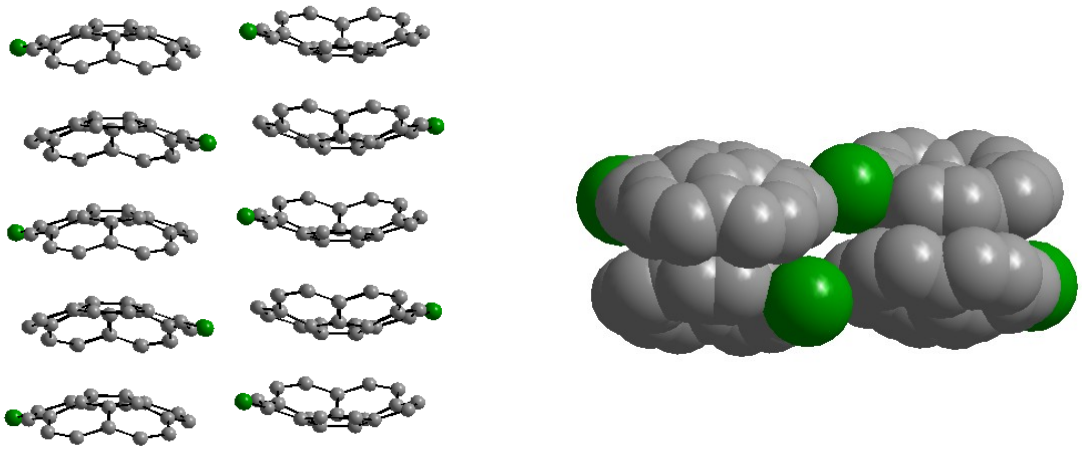


**Abbildung 12: Ausschnitte der Kristallstruktur von Monobromcorannulen (5). Links: Sicht entlang der kristallographischen c-Achse, rechts: „spacefilling model“.**

Innerhalb der gleichgerichteten Säulen existiert eine relativ kurze C–H–π–Wechselwirkung[71-73] von 2.89(30) Å zwischen den H-Atomen eines Moleküls der einen Säule zum sechsgliedrigen Ring der nächsten Säule (Abbildung 13).

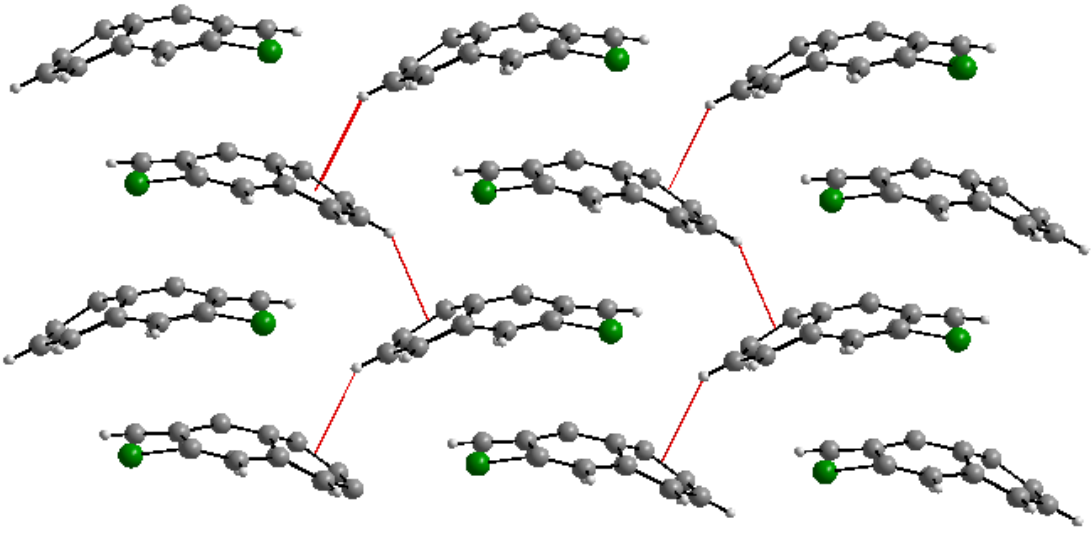


**Abbildung 13: CH-π-Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von Monobromcorannulen (5) (Sicht entlang der kristallographischen b-Achse).**

Zwischen den unterschiedlich ausgerichteten Säulen kann eine Br-H-C-Wechselwirkung[74, 75] von 3.08(19) Å gemessen werden und innerhalb der gleichgerichteten Säulen von 3.42(42) Å.

Der mittlere Abstand zwischen zwei Molekülen (engl. „bowl-to-bowl distance“) bzw. der Abstand der beiden fünfgliedrigen Ringe kann trotz der Verdrehung bestimmt

werden, in dem man den Abstand der beiden deckungsgleichen Moleküle 1 und 3 misst. Dieser beträgt für die Kristallstruktur von Verbindung **5** 7.30(3) Å. Der mittlere Abstand zweier Molekülen ist demnach 3.65 Å.

## 3.3 Erste Silylierungsversuche von bromierten Corannulenen

Typische Methoden zur Einführung einer Silylgruppe sind Transmetallierungsreaktionen mit Grignardreagenzien oder auch Lithiumorganylen.[69] Des Weiteren sind unter anderem übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen mit Hexamethyldisilan[76-79], Wurtz-Fittig-Kupplungen mit Magnesium[80] oder auch die Verwendung von Aluminiumsilanen[81, 82] bekannt.

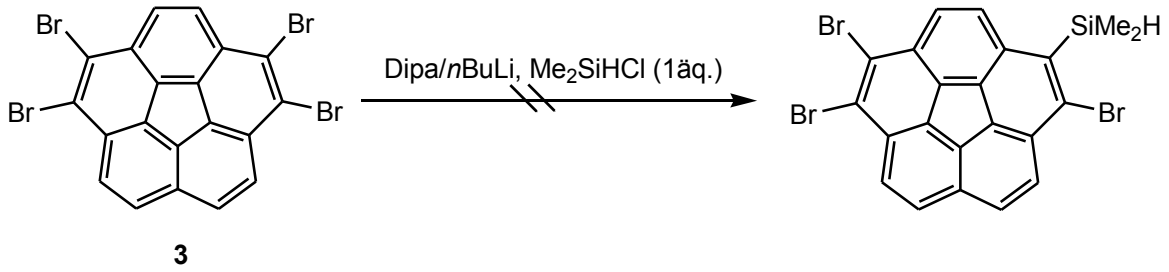
### 3.3.1 Umsetzung mit Organolithiumreagenzien

Die Umsetzung von Corannulen mit Organolithiumreagenzien wie Isopropyllithium oder *tert*-Butyllithium liefern 1-Alkyl-1,2-dihydrocorannulen[64]. Diese Verbindungen können anschließend mit Palladium auf Kohle in die jeweiligen 1-Alkyl-Corannulenderivate überführt werden. Die Umsetzung mit Trimethylsilylmethyllithium ergab eine Mischung aus 1-Trimethylsilylmethyl-1,2-dihydrocorannulen, Corannulen, 1,2-Dihydrocorannulen und Trimethylsilylcorannulen. Eine Trennung der verschiedenen Komponenten erwies sich als aufwendig und nicht praktikabel.

In früheren Arbeiten wurde die Möglichkeit untersucht, Corannulen durch die Reaktion von Tetrabromcorannulen mit *n*-BuLi und wässriger HCl darzustellen[29, 59]. Allerdings konnten auf diesem Weg nur Mischungen von Corannulen und Mono- bis Tetraalkylderivaten erhalten werden. Wurde aber ein Gemisch aus Mono- und Dibromcorannulen umgesetzt, so konnte reines Corannulen isoliert werden.

Beruhend auf der Tatsache, dass in der Literatur bisher keine eindeutigen Aussagen über die Reaktion von Alkyllithiumverbindungen mit bromierten Corannulenderivaten zu finden sind, wurde diese Synthesemöglichkeit als erste und naheliegendste genauer untersucht.

Als erste Testreaktion wurde Tetrabromcorannulen mit *n*-BuLi und Dimethylchlorsilan umgesetzt (Schema 8).

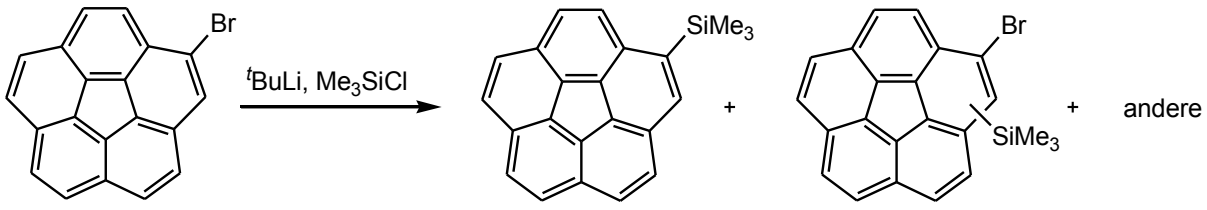



**3**

**Schema 8: Umsetzung von Tetrabromcorannulen (3) mit *n*-Buthyllithium.**

Diese Reaktion führte zu einem Gemisch nicht identifizierbarer Komponenten. Im $^{1}$H-NMR-Spektrum war das für Dimethylsilylgruppen charakteristische Septett der Si-H-Gruppe nicht zu finden bzw. nicht neben den restlichen Signalen zu identifizieren. Zusätzlich zeigten sich kaum Signale im aromatischen Bereich, sondern lediglich mehrere sehr breite Multipletts zwischen δ = 0 und 5 ppm.

Somit wurde beim nächsten Syntheseversuch auf Monobromcorannulen (**5**) zurückgegriffen. Dieses wurde mit *t*-BuLi und Trimethylsilylchlorid umgesetzt und lieferte ebenfalls ein Produktgemisch aus mehreren Komponenten. Im $^{1}$H-NMR-Spektrum des Rohprodukts konnte als Hauptprodukt Corannulen identifiziert werden. Das $^{13}$C-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte 35 Signale, was eine zur Folge hatte, dass eine Zuordung zu einzelnen Verbindungen nicht möglich war. Mittels Massenspektroskopie konnte die Bildung von Trimethylsilylcorannulen (**6**) und Brom-trimethylsilylcorannulen (**7**) zwar nachgewiesen werden, eine Trennung der Verbindungen gelang allerdings nicht (Schema 9).




**5** **6** **7**

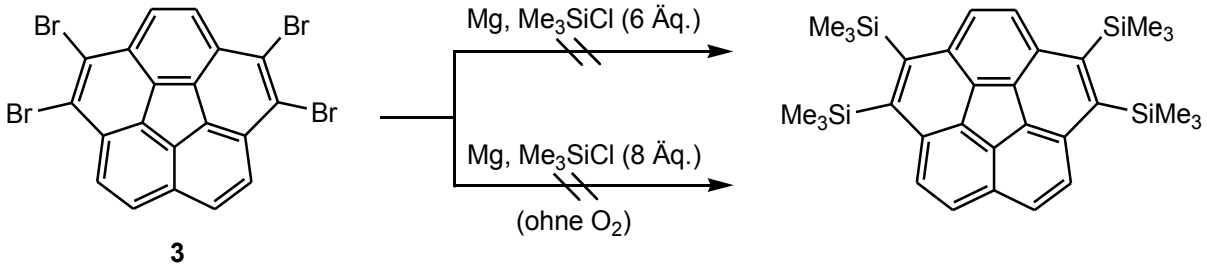
**Schema 9: Umsetzung von Monobromcorannulen (5) mit *tert*-Buthyllithium.**

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde entschieden, diesen Reaktionstyp nicht weiter zu verfolgen, sondern auf andere Möglichkeiten der Silylierung zurückzugreifen.

### 3.3.2 Umsetzung unter Grignardbedingungen

Eine weit verbreitete Möglichkeit, eine Silylgruppe einzuführen, ist die Reaktion von Grignardreagenzien mit Chlorosilanen. Im Gegensatz zu Alkylhalogeniden werden keine Übergangsmetallkatalysatoren benötigt.[69]

Die am leichtesten zugängliche bromierte Corannulenspezies ist Tetrabromcorannulen (**3**), da sie bei der Synthese zum Corannulen als Zwischenprodukt auftritt (vgl. Abschnitt 1.2.1). Sind mehrere Positionen zu substituieren kann man sich die „in situ"-Grignardmethode zu Nutze machen. Dabei werden das Magnesium und das Silan vorgelegt und das halogenierte Reagenz hinzugegeben (Schema 10).



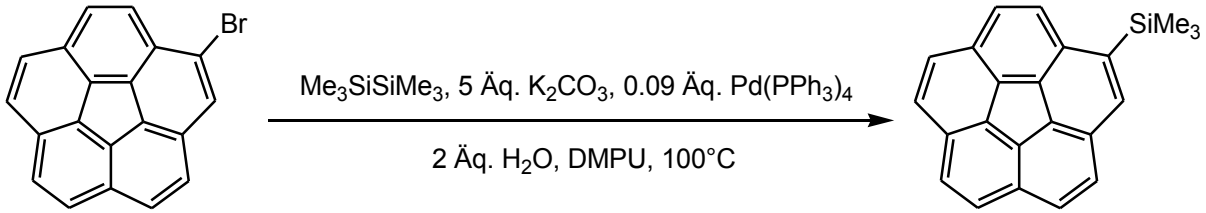

**Schema 10: Umsetzung von Tetrabromcorannulen (3) unter Grignard-Bedingungen.**

Dieser Reaktionstyp führte nicht zum Erfolg. Stattdessen konnten nur polymere Spezies isoliert werden, die im $^{1}$H-NMR-Spektrum sehr breite Signale mit dem höchsten Wert bei δ = 3.89 ppm und im $^{13}$C-NMR-Spektrum bei δ = 104.5 ppm zeigten und somit keine Signale im aromatischen Bereich aufwiesen.

Dieses Phänomen konnte bereits früher bei anderen PAKs wie Anthracen beobachtet werden. In diesen Fällen insertiert das Magnesium in geeignete Doppelbindungen und diese wird anschließend gegebenenfalls durch geeignete Protonenquellen hydriert bzw. falls andere Elektrophile zugegen sind entsprechend substituiert[83]. Es gibt Beispiele in denen chlorierte Corannulenspezies mittels Grignardreagenzien substituiert werden können[84]. In diesen Fällen wird allerdings das entsprechende Substrat zum halogenierten PAK zugegeben, so dass es nicht mit elementarem Magnesium in Berührung kommt und somit keine Insertation des Metalls stattfinden kann.

### 3.3.3 Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen

Eine weitere Methode um eine Trimethylsilylfunktion einzuführen ist die palladiumkatalysierte Kupplung mit Hexamethyldisilan. Der bekannteste Katalysator ist in diesem Fall Tetrakis(triphenylphosphin)palladium, der sich schon in zahlreichen Synthesen bewährt hat. Die erste durchgeführte Umsetzung mit Monobromcorannulen (**5**) ist an die Synthesevorschrift von Gooßen *et al.*[78] angelehnt (Schema 11).




**5** **6**

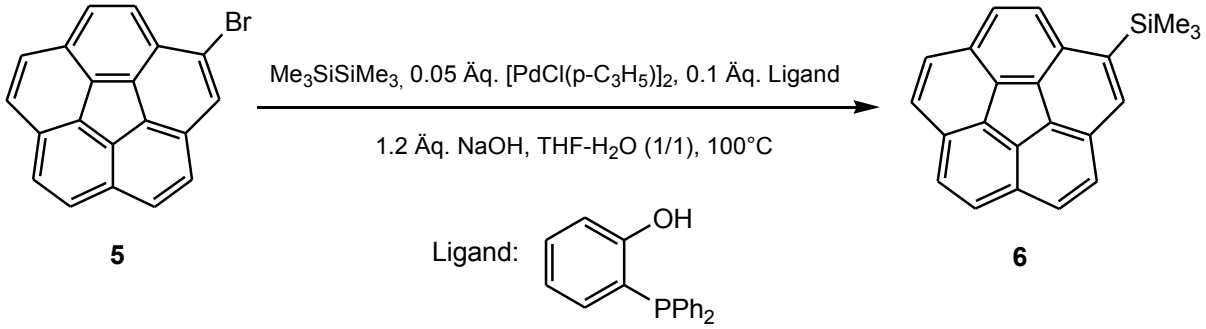
**Schema 11: Palladiumkatalysierte Silylierung von Monobromcorannulen (5).**

Die Aufarbeitung gestaltete sich problematisch, da das Lösungsmittel schwer vom Rohprodukt zu trennen war und somit eine Aufreinigung und Charakterisierung erschwerte. Das $^{1}$H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte, dass sich hauptsächlich Corannulen gebildet hat. Im $^{29}$Si-NMR-Spektrum konnten jedoch zwei Signale bei δ = -3.6 und -4.5 ppm gefunden werden. Ersteres konnte nach erfolgreicher Synthese dem Zielmoleküls Trimethylsilylcorannulen (**6**) (vgl. Abschnitt 3.4) zugeordnet werden. Jedoch führten sowohl eine Umkristallisation als auch eine säulenchromatographische Reinigung nicht zu einer Isolation des Zielmoleküls Trimethylsilylcorannulen (**6**).

Um für weitere Umsetzungen möglichst optimale Reaktionsbedingungen zu generieren, wurden mehrere Testreaktionen mit Brombenzol durchgeführt. Es wurden unter anderem die Katalysatormenge und die Reaktionszeit variiert. Ein Ergebnis dieser Tests war, dass für eine optimierte Synthese der Verzicht auf DMPU und die Verwendung von mindestens 0.09 Äquivalenten des Katalysators unverzichtbar ist.

Hiyama et al. fanden heraus, dass sich Diphenylphosphinophenolat als ausgezeichneter Ligand für die Silylierung von Arylhalogeniden eignet.[79] Zudem verwenden sie in ihren Synthesen ein Lösungsmittelgemisch aus THF und Wasser. Unter diesen Bedingungen wurden die weiteren Kupplungsversuche durchgeführt.

Mittels Massenspektroskopie konnte das Zielmolekül **6** neben weiteren Spezies zwar nachgewiesen, aber nicht isoliert werden. Eine säulenchromatographische Trennung führte zu sechs Fraktionen, unter denen einzig Corannulen als definierte Substanz erhalten werden konnte (Schema 12).




**Schema 12:** **Palladiumkatalysierte Silylierung von Monobromcorannulen (5) nach Hiyama *et al.***

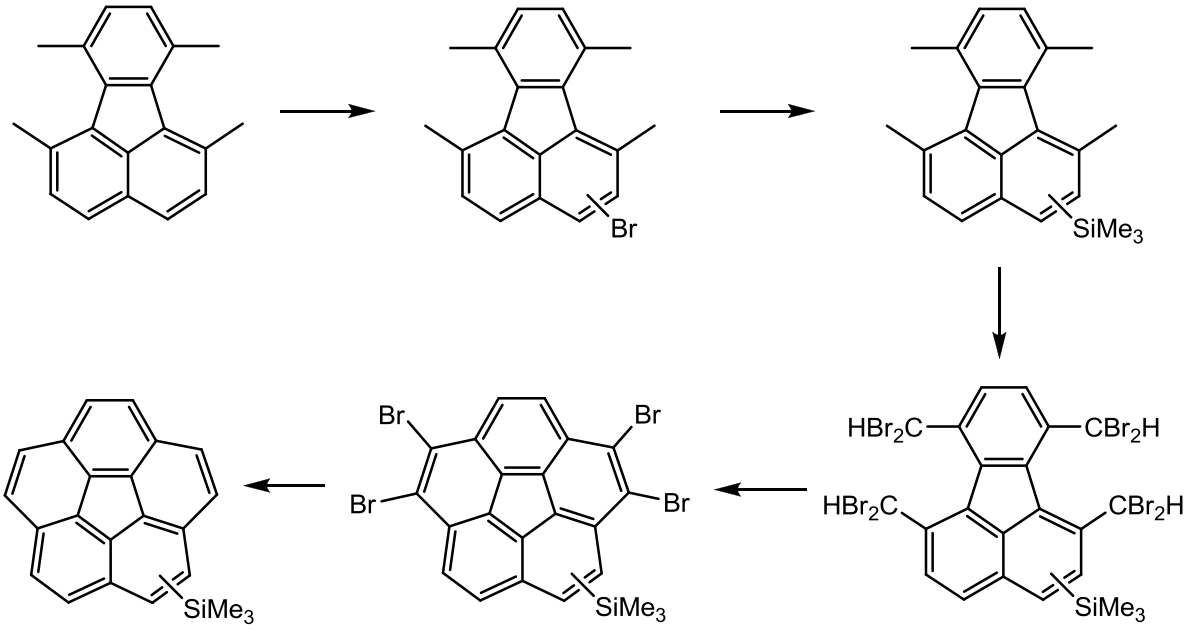
Bei Wiederholungsversuchen der palladiumkatalysierten Kupplung unter den Bedingungen von Hiyama *et al.* konnten keine Hinweise darauf gefunden werden, dass sich das Zielmolekül Trimethylsilylcorannulen (**6**) gebildet hat. Säulenchromatographische Trennversuche lieferten 13 Fraktionen. Als definierte Verbindungen konnten neben dem Edukt Monobromcorannulen (**5**) auch Bicorannulenyl (vgl. Abschnitt 3.6.2) identifiziert werden. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit und der Vielzahl an gebildeten Produkten, wurde dieser Syntheseweg zur Darstellung von Trimethylsilylcorannulen (**6**) nicht weiter verfolgt.

## 3.4 Alternative Route zu silylierten Corannulenen

Wie in den vergangenen Abschnitten beschrieben, konnte eine direkte Silylierung des bromierten Corannulens nicht durch konventionelle Methoden erreicht werden. Als weitere Methode käme zum Beispiel die Verwendung von Aluminiumsilanen[81, 82] in Frage. Allerdings ist die Synthese des zu verwendenden Reagenz schon im Vorhinein sehr aufwendig[85] und nach den vorangegangenen fehlgeschlagenen Versuchen nicht unbedingt erfolgversprechend. Zusätzlich ist die Darstellung von reinem Monobromcorannulen (**5**) sehr zeitintensiv und deswegen als Testmolekül wenig praktikabel.

Um ein leichter zugängliches Ausgangsmolekül zu generieren, wurde nach einer geeigneten Vorstufe der Corannulensynthese gesucht. Dieses sollte bromiert und

anschließend silyliert werden, um anschließend den weiteren Syntheseweg (analog zum Corannulen) „zu überstehen“. Als einzig mögliches Substrat erwies sich das 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**), dass im vierten Schritt der in dieser Arbeit verfolgten Corannulensynthese gebildet wird (Schema 13).

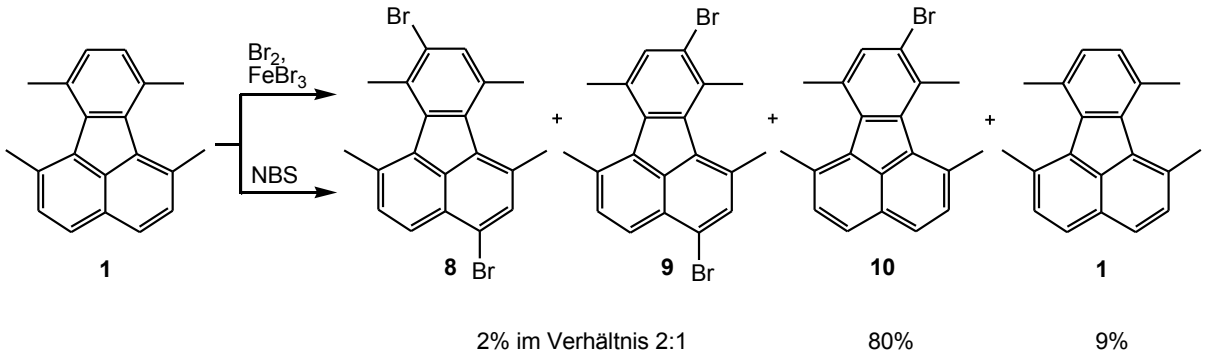



**Schema 13: Alternative Syntheseroute zur Darstellung von Trimethylsilylcorannulen.**

## 3.4.1 Bromierung von 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**)

Für die Bromierung der Vorstufe stehen ebenfalls die schon oben im Zusammenhang mit der Synthese von Monobromcorannulen erwähnten Methoden zur Verfügung. Neben $Br_2/FeBr_3$ und NBS wurde auch das für die Bromierung von Corannulen verwendete IBr-System untersucht.

Erstere Bedingungen führten zu Gemischen aus Monobrom- und Dibromspezies, sowie nicht umgesetztem 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**). Wohingegen letzteres zu nicht weiter charakterisierten, undefinierten Gemischen führte.




**Schema 14: Bromierung von 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (1).**

Da sich die Durchführung und auch die Aufarbeitung mit NBS als leichter handhabbar herausstellte, wurde in Wiederholungssynthesen ausschließlich auf diese Methode zurückgegriffen. Die Trennung der einzelnen Komponenten wird durch Säulenchromatographie auf einer konventionellen Silicagelsäule mit Cyclohexan als Eluent erreicht. Allerdings konnten die beiden dibromierten Isomere **8** und **9** nur als Gemisch erhalten werden. Das Hauptprodukt ist 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit einer Ausbeute von 80%.

Eine Umkristallisation aus Dichlormethan/Ethanol lieferte gelbe Kristalle, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Verbindung **10** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 14 gezeigt.

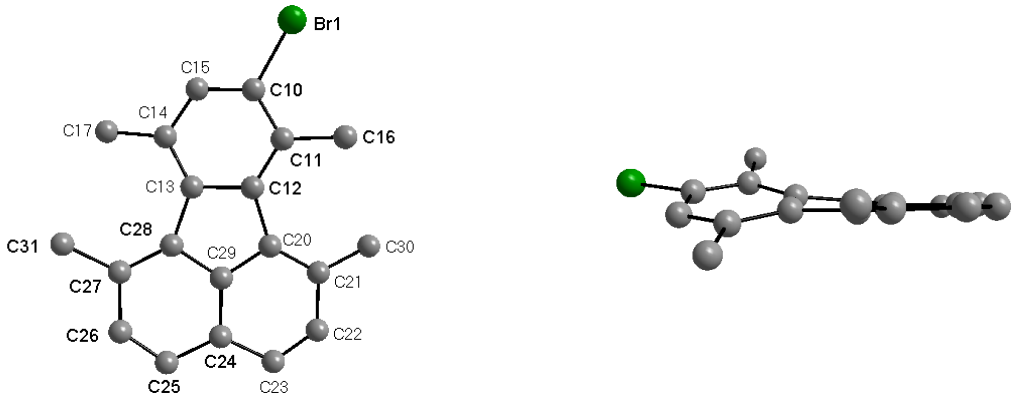



**Abbildung 14: Molekülstruktur von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (10). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): C10-Br1 1.9100(98), C10-C11 1.3859(156), C10-C15 1.3915(176), C17-C14 1.5069(174), C20-C21 1.3887(171), C24-C29 1.4173(172), C27-C28 1.4010(184), C10-C11-C16 119.4(1056), C12-C20-C21 135.9(1055), C28-C29-C24 122.7(1040).**

Die Längen der C-C-Bindungen und der C-Br-Bindung liegen im erwarteten Bereich. Die Moleküle sind in sich verdreht. Der Diederwinkel zwischen der Ebene durch den

Benzolring und der Ebene durch den Naphtalinring beträgt 16.4(270)° und weicht nur minimal von dem für 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**) gemessenen Winkel[86] ab (16.0°). Der Diederwinkel zwischen der oberen Bindung des Benzolrings und dem Vektor zwischen den Kohlenstoffatomen C25 und C26 beträgt 20.6(859)° und ist ebenfalls nur minimal größer als der für **1** gemessene Winkel (19.0°).

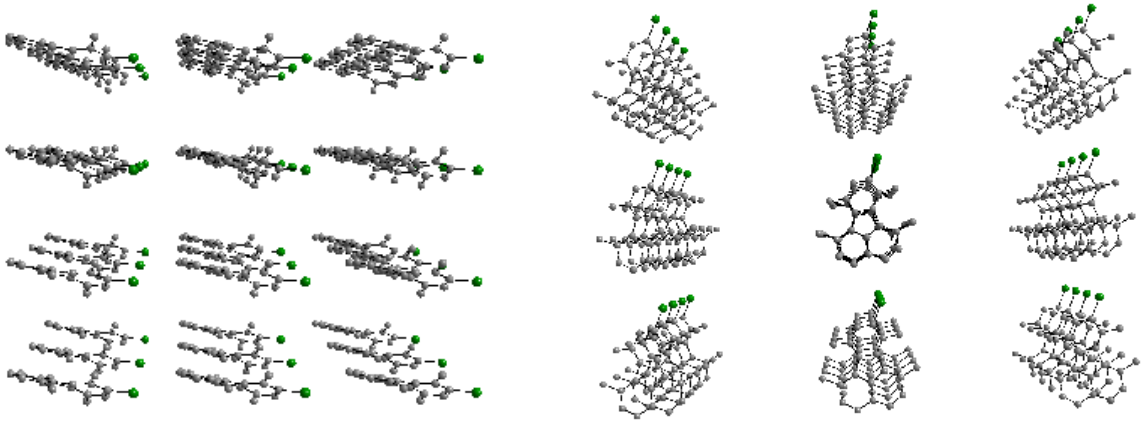


**Abbildung 15: Ausschnitte der Kristallstruktur von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (10). Links: Sicht entlang der kristallographischen b-Achse; rechts: Sicht entlang der kristallographischen c-Achse.**

Im Kristallgitter liegen die Moleküle in Schichten übereinander, wobei sie nahezu deckungsgleich sind. Der Abstand zwischen den Benzol- bzw. Naphtalinringen zwischen den Schichten beträgt 6.78(1) bzw. 7.44(1) Å, es sind also keine C-H-π-Wechselwirkungen zu beobachten. Innerhalb der Schichten existieren Br-H-C-Wechselwirkungen von 3.06(15) Å.

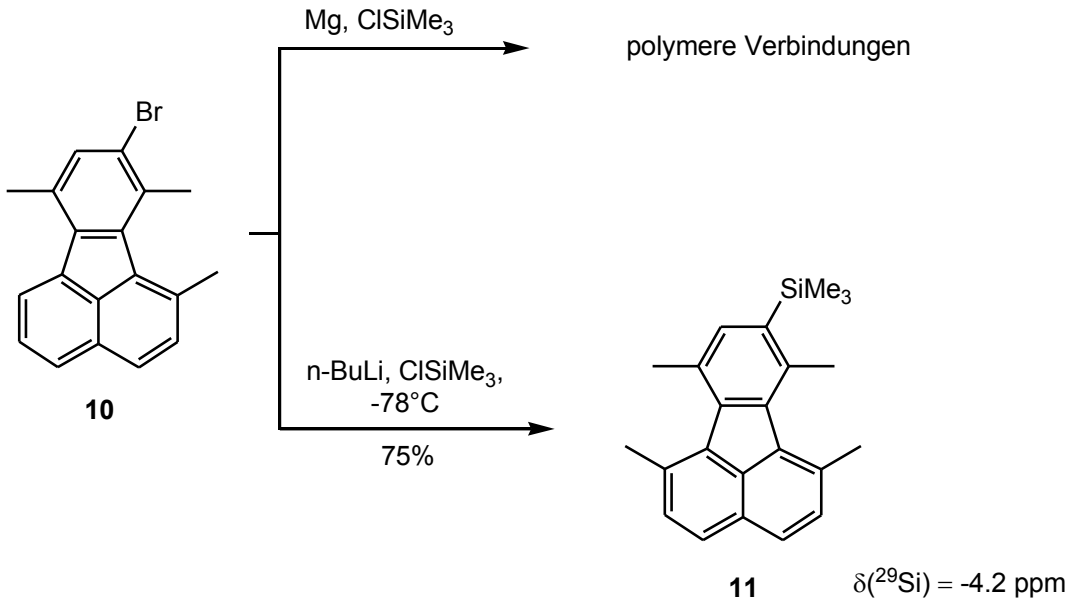
In der Hoffnung, eine reine Dibromierung zu erhalten, wurde 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**) mit zwei Äquivalenten NBS umgesetzt. Es wurde wiederum ein Gemisch aus mindestens vier Komponenten erhalten und dieser Ansatz damit nicht weiter verfolgt.

### 3.4.2 Silylierung der bromierten Tetramethylfluoranthene

Als erster klassischer Ansatz wurde die Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) unter Grignard-Bedingungen gewählt. Allerdings führte auch diese Umsetzung nur zu polymeren Verbindungen (vgl. Abschnitt 3.3.2).

Die Lithiierung mit *n*-BuLi bei -78°C und anschließende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan führte zum gewünschten Ergebnis. 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-

tetramethylfluoranthen (**11**) konnte in einer Ausbeute von 75% erhalten werden (Schema 15).




**Schema 15: Silylierung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (10).**

Die Aufreinigung erfolgte durch eine Säulenchromathographie auf Kieselgel und Cyclohexan als Eluent. Eine analytisch reine Substanz konnte allerdings nur mittels HPLC erhalten und so Verbindung **11** von zusätzlich gebildetem 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**) abgetrennt werden.

Die $^{29}$Si-NMR-Verschiebung für 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**) beträgt -4.2 ppm und liegt damit in einem für Organosilane typischen Bereich.[69] Eine Umkristallisation aus Dichlormethan/Ethanol führte zu gelben Kristallen, die mittels Einkristallröntgenstrukturananlyse untersucht wurden. Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_{1/c}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 16 gezeigt.

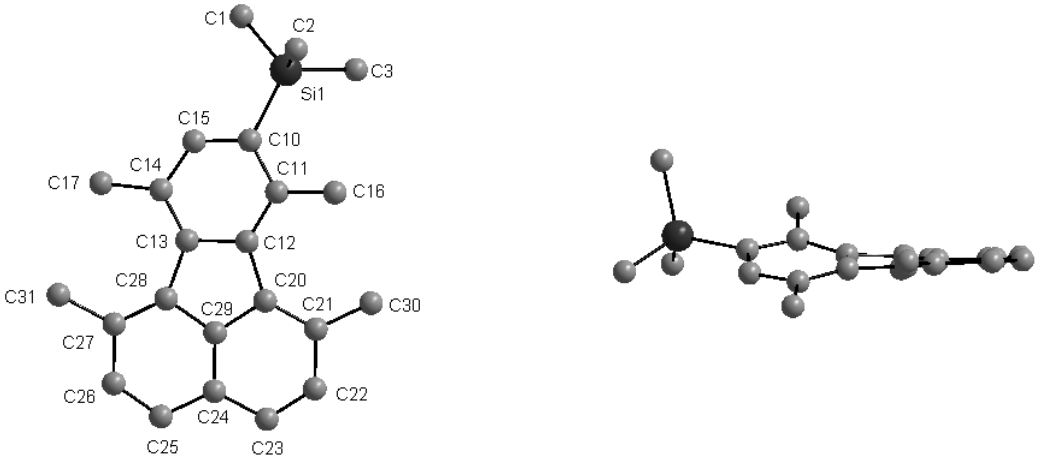



**Abbildung 16: Molekülstruktur von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (11). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): C10-Si1 1.8936(15), C10-C11 1.4174(19)(156), C10-C15 1.3972(19), C17-C14 1.5111(20), C20-C21 1.3957(20), C24-C29 1.4002(21), C27-C28 1.3955(20), C10-C11-C16 119.8(122), C12-C20-C21 135.7(130), C28-C29-C24 124.4(137).**

Die Längen der C-C- und C-Si-Bindungen liegen im erwarteten Bereich. Die Moleküle sind in sich verdreht. Der Diederwinkel zwischen der Ebene durch den Benzolring und der Ebene durch den Naphtalinring beträgt 18.4(30)° und der Diederwinkel zwischen der oberen Bindung des Benzolrings und dem Vektor zwischen den Kohlenstoffatomen C25 und C26 beträgt 22.3(95)°. Beide Winkel sind somit ca. 2° größer als für die Bromverbindung **10**.

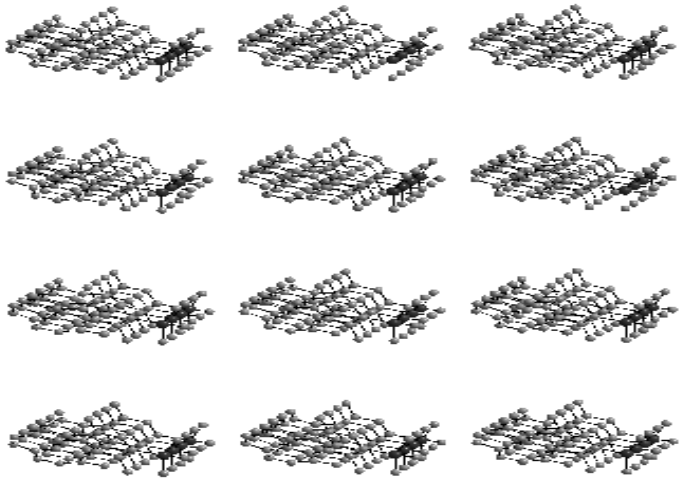
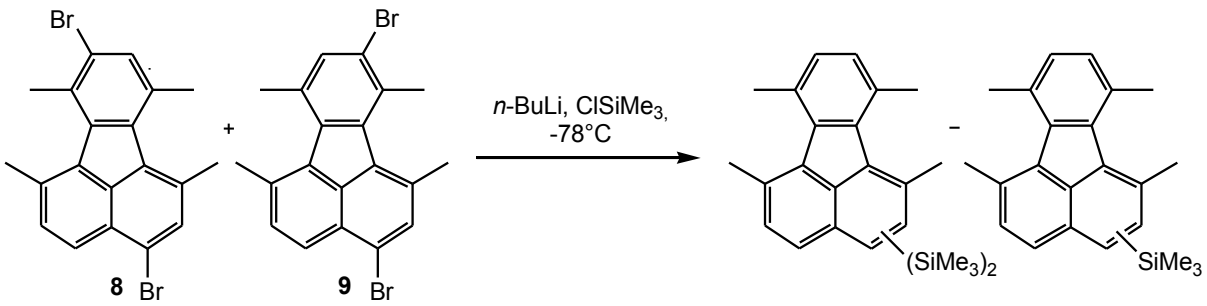


**Abbildung 17: Kristallstruktur von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (11) (Sicht entlang der kristallographischen c-Achse).**

Die Moleküle liegen im Kristallgitter in Schichten, wobei die übereinander liegenden Moleküle exakt deckungsgleich sind. Der Abstand zwischen den Benzolringen bzw.

Naphtalinringen zweier Schichten ist auf Grund des größeren Raumbedarfs der Trimethylsilylgruppe gegenüber der Struktur der Bromverbindung **10** auf 8.07(2) bzw.10.59(1) Å vergrößert.

Das Gemisch aus 3,8-Dibrom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**8**) und 3,9-Dibrom-1,6,7,10-tetramethyl-fluoranthen (**9**) wurde ebenfalls lithiiert und mit $Me_3SiCl$ versetzt, um die disilylierten Derivate zu erhalten und dadurch eventuell eine bessere Trennung der Isomere erreichen zu können. Dies war allerdings nicht der Fall. Eine massenspektroskopische Untersuchung deutet auf ein Gemisch aus mono- und disilylierten Verbindungen hin (Schema 16).

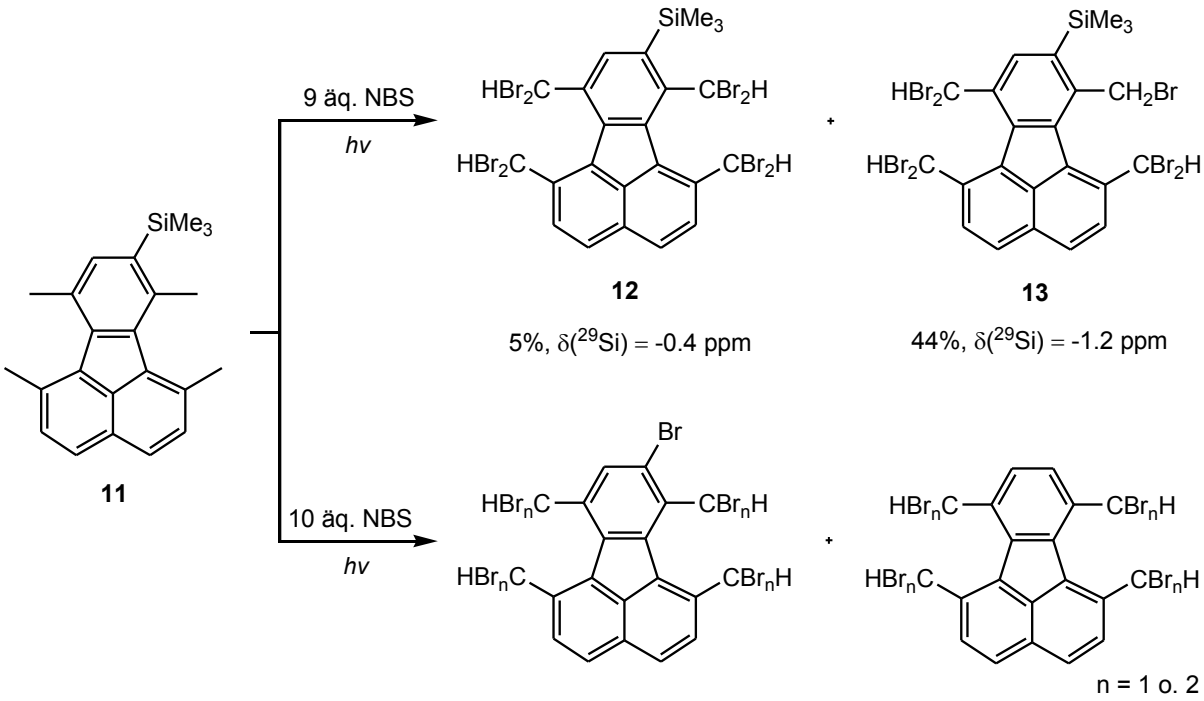



**Schema 16: Silylierung der dibromierten Verbindungen 8 und 9.**

Zur Trennung des erhaltenen Produktgemisches hätte wiederum die zeitintensive Reinigung mittels HPLC durchgeführt werden müssen, weswegen aus zeitlichen Gründen dieser Ansatz nicht weiterverfolgt wurde.

### 3.4.3 Radikalische Bromierung von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**)

Im nächsten Schritt erfolgte die Bromierung der Seitenketten von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**). Diese wurde analog zum entsprechenden Schritt der Corannulensynthese (vgl. Abschnitt 3.1) durchgeführt (Schema 17).



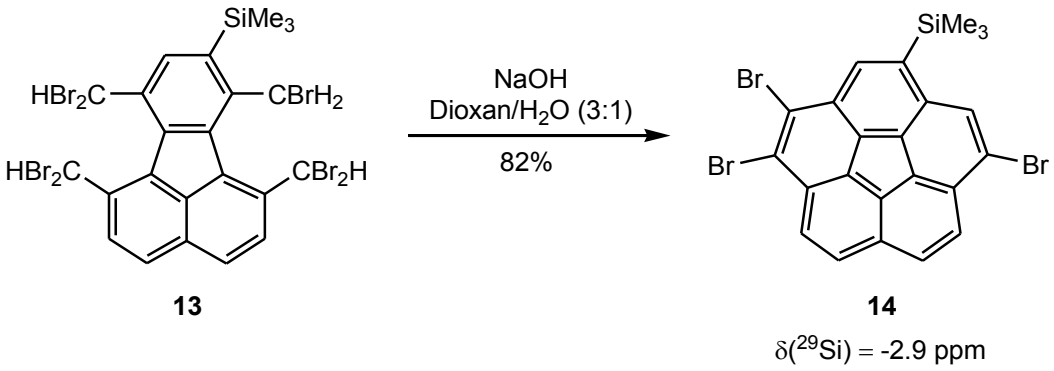

**Schema 17: Radikalische Bromierung von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (11) .**

Bei dem hierbei erhaltenen Hauptprodukt handelt es sich nicht um die angestrebte Verbindung **12**, sondern um die nur siebenfach bromierte Verbindung **13** (44%). Um eine einheitliche Produktbildung zu erreichen, wurde in den weiteren Syntheseversuchen sowohl die Anzahl der Äquivalente für NBS und den Radikalstarter DPBO erhöht, als auch die Reaktionszeit verlängert. Alle diese Maßnahmen führten dazu, dass nur noch ein sehr geringer Anteil der oben aufgeführten Verbindungen isoliert werden konnte. Stattdessen bildete sich die Ausgangsverbindung 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**) sowie 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit unterschiedlich stark bromierten Seitenketten.

Durch Verkürzung der Reaktionszeit auf 24 Stunden konnte die Bildung von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetrakis(dibromomethyl)fluoranthen (**12**) nahezu unterbunden werden und man erhält 7-Brommethyl-8-trimethylsilyl-1,6,10-tris(dibrommethyl)methylfluoranthen (**13**) in 50% Ausbeute.

Die Trennung der beiden Komponenten **12** und **13** erfolgte über eine Silicagelsäule mit Cyclohexan als mobile Phase. Analytisch reine Verbindungen erhält man allerdings erst durch Aufreinigung mittels HPLC, da sich vorher ein letzter Rest von 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**) bzw. 1,6,7,10-Tetrakis(dibromomethyl)-fluoranthen (**2**) auf der konventionellen Silicasäule nicht abtrennen lässt (vgl. Abschnitt 3.4.2). Wird mittels HPLC aufgereinigtes 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**) eingesetzt, ist eine Trennung auf einer Silicagelsäule ausreichend, um Verbindung **13** analytisch rein zu erhalten. Die Versuche, die Verbindungen zu kristallisieren, blieben bislang erfolglos.

Im nächsten Syntheseschritt erfolgte die Kondensation der bromierten Seitenketten von 7-Brommethyl-8-trimethylsilyl-1,6,10-tris(dibrommethyl)methylfluoranthen (**13**) zum entsprechenden Corannulenderivat (Schema 18). Die Durchführung entspricht der Vorschrift des unsilylierten Derivats **2** (vgl. Abschnitt 3.1).




**13** **14**

$\delta(^{29}Si) = -2.9$ ppm

**Schema 18: Cyclisierung von 7-Brommethyl-8-trimethylsilyl-1,6,10-tris(dibrommethyl)methylfluoranthen (13).**

4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (**14**) konnte in 82% Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden und wurde mittels Säulenchromatographie mit Cyclohexan als Eluent gereinigt. Um Verbindung **14** analytisch rein zu erhalten, müssen die entsprechenden Vorstufen nicht zwingend durch eine Aufreinigung mittels HPLC vom überschüssigen Tetramethylfluoranthen (**1**) bzw. 1,6,7,10-Tetrakis(dibromomethyl)-fluoranthen (**2**) getrennt werden, da dieses bei der Cyclisierung zu 1,2,5,6-Tetrabromcorannulen (**3**) umgesetzt wird. Verbindung **3** ist sehr schlecht löslich in vielen organischen Lösungsmitteln und kann daher vor der Aufarbeitung durch Filtration aus dem Produktgemisch entfernt werden. Durch Umkristallisation von **14** aus Dichlormethan/Ethanol konnten farblose Kristalle erhalten werden, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Lösung des Datensatzes

gestaltete sich problematisch, so dass die folgende Diskussion lediglich auf eine vorläufige Lösung basiert. Um einen besseren Datensatz zu erhalten, wäre es am sinnvollsten eine weitere Messung der Kristalle mit Synchrotronstrahlung durchzuführen. Die Struktur von Verbindung **14** konnte vorerst in der monoklinen Raumgruppe P $2_1$/n gelöst werden. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 18 gezeigt.

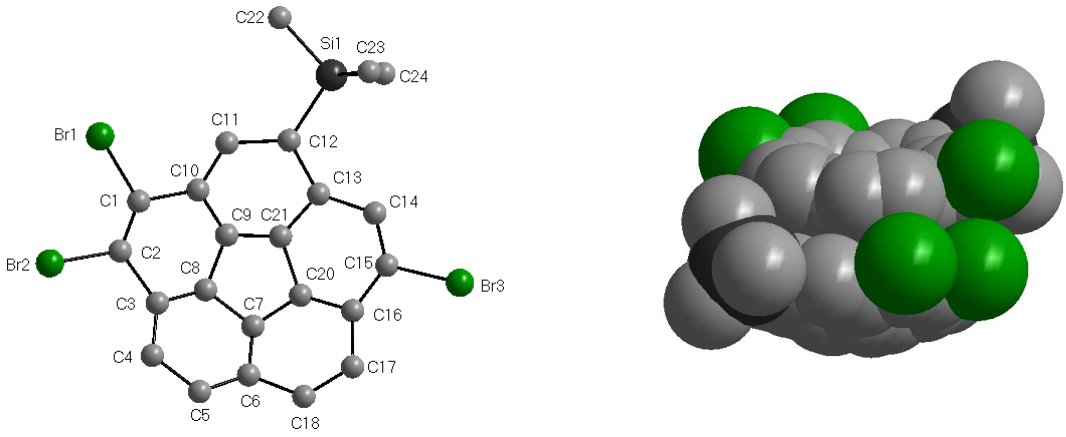



**Abbildung 18: Molekülstruktur von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (14).**

Die Schalentiefe beträgt 0.82 Å und ist damit niedriger als für Corannulen (0.875 Å) und deutlich niedriger als für Tetrabromcorannulen (0.905 Å). Im Kristallgitter sind die Moleküle in parallelen Säulen angeordnet, wobei sie in nebeneinanderliegenden Säulen in entgegengesetzte Richtung orientiert sind (konkav/konvex). Die übereinanderliegenden Moleküle sind um 180° verdreht und liegen innerhalb einer Säule nicht parallel, sondern in einem Winkel von 30° verdreht zueinander. Der mittlere Abstand zwei übereinanderliegender Moleküle beträgt 3.61 Å.

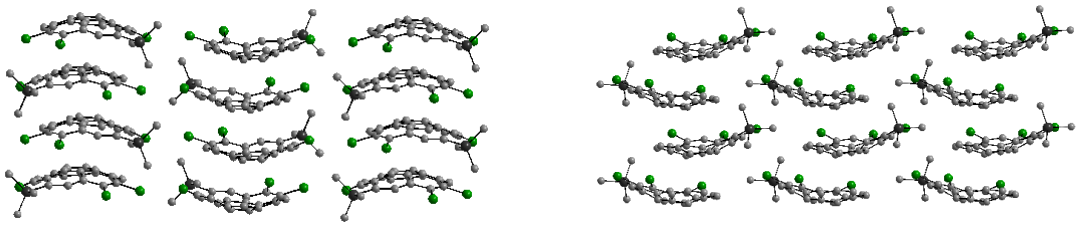
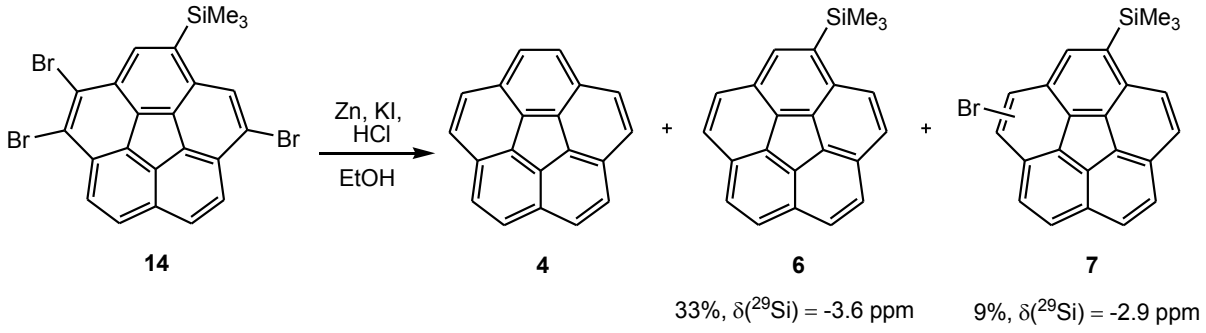


**Abbildung 19: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (14). Links: Sicht entlang der kristallographischen a-achse; rechts: Sicht entlang der kristallographischen c-Achse.**

### 3.4.4 Reduktion von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (**14**) mit Zink

Die Reduktion von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (**14**) mit Zink erfolgte analog zum letzten Schritt in der Corannulensynthese (vgl. Abschnitt 3.1). Es wurde ein Gemisch aus drei Komponenten erhalten, die nach einer ersten Reinigung auf einer konventionellen Silicasäule nur mittels HPLC getrennt werden konnten. Es entsteht neben Corannulen (**4**) das gewünschte Zielmolekül Trimethylsilylcorannulen (**6**), sowie Bromtrimethylsilylcorannulen (**7**) (Schema 19).




**Schema 19: Reduktion von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (14) mit Zink.**

Trimethylsilylcorannulen (**6**) ist ein hellgelbes, viskoses Öl und zeigt im $^{29}$Si-NMR-Spektrum ein Signal bei δ = -3.6 ppm. Die Berechnung der $^{29}$Si-NMR-Verschiebung mit dem Programm Gaussian 09 mit der Methode B3LYP/cc-pVDZ ergab einen Wert von δ = -2.0 ppm und liegt damit in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Verbindung **7** ist ein hellgelber Feststoff und zeigt im $^{29}$Si-NMR-Spektrum ein Signal von δ = -2.9 ppm. Allerdings wurde zu wenig Substanz erhalten, um ein 2D-NMR-Spektrum aufzunehmen und die absolute Konfiguration zu bestimmen.

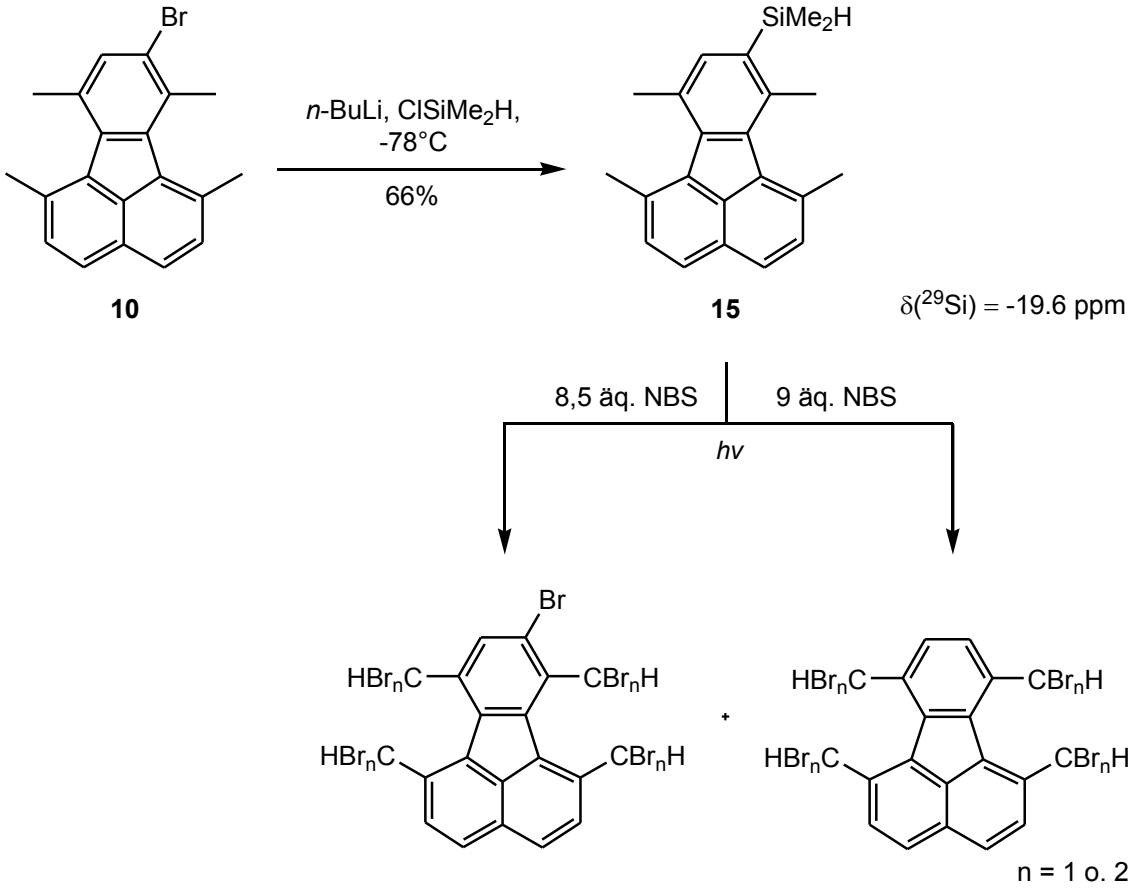
Durch Variation der Reaktionslaufzeit konnte die Ausbeute von Trimethylsilylcorannulen (**6**) von anfangs 8% auf 33% gesteigert werden. Die Kristallisation der Verbindungen **6** und **7** gelang nicht, die Identität der Verbindungen konnte aber ebenfalls massenspektroskopisch bestätigt werden.

# 3.5 Einführung weiterer funktioneller Gruppen

## 3.5.1 Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit Dimethylchlorsilan

Im Hinblick auf die eventuelle Verknüpfung zweier Corannulenmoleküle über eine Siloxanbrücke wurde 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit *n*-BuLi und Dimethylchlorsilan umgesetzt (Schema 20).

Man erhält 8-Dimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**15**) in 66% Ausbeute als gelbes, viskoses Öl (Schema 20). Die Aufreinigung erfolgt wiederum über eine Säulenchromathographie auf einer konventionellen Silicasäule mit anschließender Abtrennung des Tetramethylfluoranthens (**1**) mittels HPLC (reversed phase, $CH_3CN$). Die Versuche, das silylierte Fluoranthen **15** zu kristallisieren, blieben bislang erfolglos.




**Schema 20: Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (10) mit Dimethylchlorsilan und anschließender versuchter radikalischer Bromierung mit NBS.**

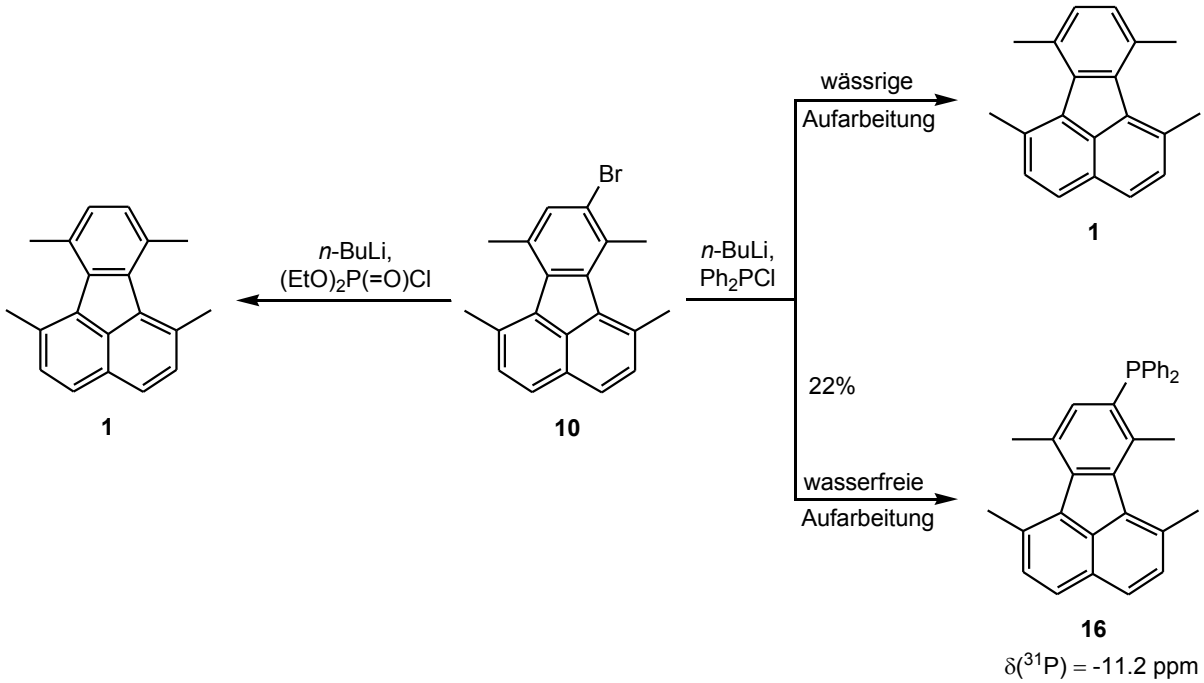
Im nächsten Schritt sollte 8-Dimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**15**) analog zu den vorhergegangenen Synthesen radikalisch bromiert werden (Schema 20). In diesem Fall konnten allerdings keine Reaktionsbedingungen gefunden werden, die keine komplette Abspaltung der Silylgruppe zur Folge hatte. Es bildete sich jeweils 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**) sowie 3-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit unterschiedlich stark bromierten Seitenketten.

### 3.5.2 Phosphorhaltige Verbindungen

Mit 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) wurde ein interessanter Baustein für mögliche Corannulenderivate synthetisiert, die durch konventionelle Methoden bis jetzt noch nicht zugänglich waren. So sollte im weiteren Verlauf dieser Arbeit versucht werden, weiter funktionelle Gruppen einzuführen, wie z. B. organophosphor- bzw. organozinnhaltige Substituenten.

Da die konventionellen Methoden zur Einführung einer solchen Gruppe direkt am Corannulen aufgrund der Erfahrungen mit den Silylverbindungen als nicht erfolgsversprechend angesehen wurden, sollte die Synthese analog zu dem in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Weg durchgeführt werden.

Als einfachster Vertreter eines Phosphinchlorids wurde Diphenylphosphin gewählt und die Reaktion mit *n*-Buli unter Standardbedingungen durchgeführt. Allerdings führte die Aufarbeitung der Reaktion unter wässrigen Bedingungen zu einer Abspaltung der Phosphingruppe. Erst durch eine wasserfreie Aufarbeitung konnte die Zielverbindung 8-Diphenylphosphin-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**16**) erhalten werden (Schema 21). Aufgrund der Bildung mehrerer Nebenprodukte und der damit verbundenen erschwerten Aufreinigung mittels mehrerer säulenchromatographischer Trennversuche konnte nur eine geringe Ausbeute von 22% erreicht werden.

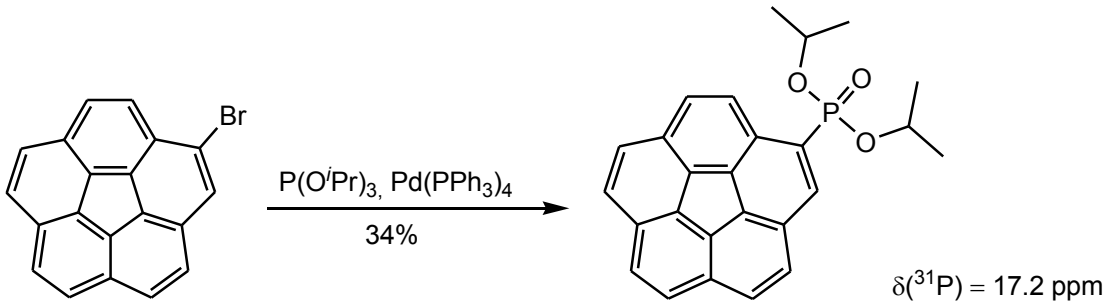



**Schema 21: Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (10) mit Organophosphorreagenzien.**

Verbindung **16** ist ein gelber Feststoff und zeigt im $^{31}$P-NMR-Spektrum ein Signal bei δ= -11.2 ppm. Eine Kristallisation Phosphin-Fluoranthens **16** gelang nicht, die Identität der Verbindung konnte aber ebenfalls massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Um eine praktikablere Möglichkeit zu finden, eine phosphorhaltige Gruppe einzuführen, wurde 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit *n*-BuLi und Diethylchlorophosphonat umgesetzt (Schema 21). Trotz wasserfreier Aufarbeitung konnte lediglich 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**4**) isoliert werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung eines Phosphonsäureesters ist die übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Phosphiten (*Michaelis-Arbuzow*-Reaktion).[87, 88] Dazu wurde Monobromcorannulen (**5**) mit Triisopropylphosphit und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium als Katalysator zur Reaktion gebracht (Schema 22). Nach fünf Tagen in der Siedehitze konnte ein gelber Feststoff isoliert werden, der sich nach säulenchromatographischer Trennung als Corannulenphosphonsäurediisopropylesters (**17**) herausstellte.



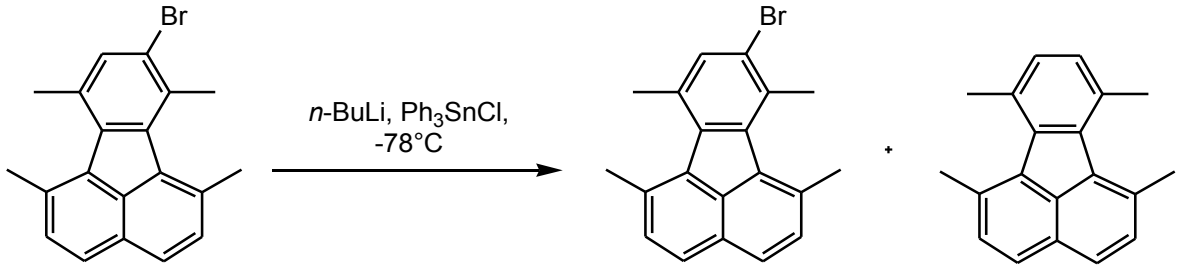

**5** **17**

**Schema 22: Kreuzkupplungsvariante der Michaelis-Arbuzow-Reaktion von Monobromcorannulen (5).**

Das $^{31}$P-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei δ= 17.2 ppm und liegt damit im typischen Bereich dieser Verbindungsklasse.[89] Eine Kristallisation des Corannulenphosphonsäurediisopropylesters (**17**) gelang nicht, die Identität der Verbindung konnte aber massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

### 3.5.3 Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit Triphenylzinnchlorid

Die Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) mit Triphenylzinnchlorid erfolgte durch eine vorherige Lithiierung durch *n*-BuLi bei -78°C (Schema 23).




**10** **10** **1**

**Schema 23: Umsetzung von 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (10) mit Triphenylzinnchlorid.**

Die ersten Roh-NMR-Spektren wiesen zuerst auf einen positiven Reaktionsverlauf hin. Im $^{119}$Sn-NMR-Spektrum konnte eine Verschiebung von δ = -97.0 ppm nachgewiesen werden, die sich deutlich von der des Edukts ($Ph_3SnCl$, δ = -48.0 ppm)[90] unterscheidet. Nach Auftrennungsversuchen mittels HPLC konnte lediglich 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) und 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**)

isoliert werden. Augenscheinlich ist der sterische Anspruch der Fluoranthes zu hoch, um zusätzlich zu den Phenylgruppen ans Zinn binden zu können. Weitere Versuche mit sterisch weniger anspruchsvollen Zinnreagenzien, wie beispielsweise Tri-*n*-butylzinnchlorid waren im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der begrenzten Zeit nicht möglich.

## 3.6 Synthese eines potentiellen „Buckycatchers“

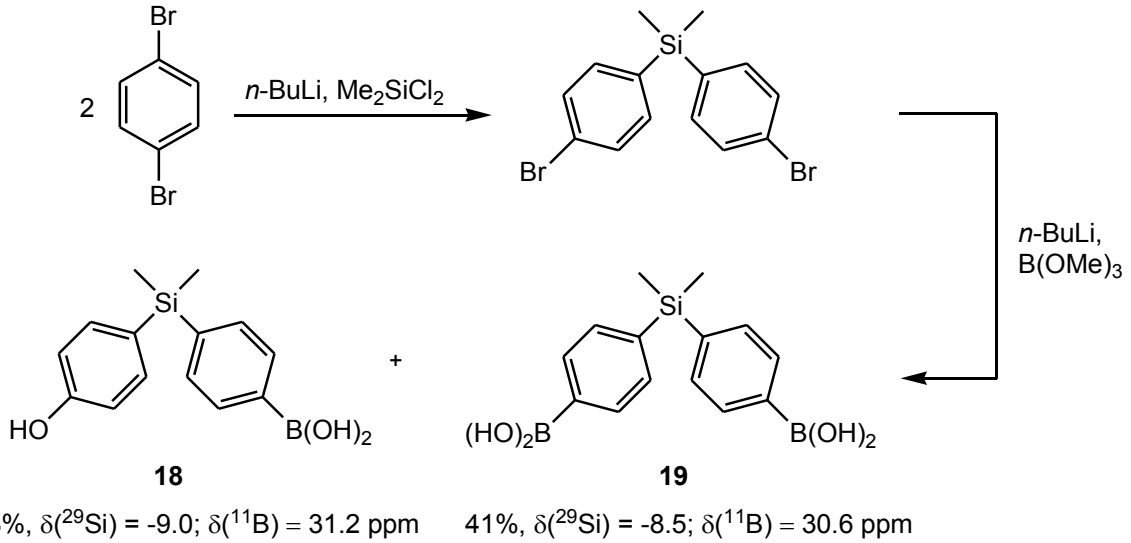
Die Verknüpfung zweier Corannulenmoleküle war ein lange angestrebtes Ziel (vgl. Abschnitt 1.2.4). Nachdem ihre Anwendung als Host für Fullerene bekannt wurde, wurde weiter intensiv nach möglichen Verknüpfungseinheiten und somit neuer Derivate solcher „Buckycatcher“ geforscht. Bisher wurde noch kein siliciumhaltiger „Buckycatcher“ veröffentlicht.

### 3.6.1 Synthese der Borsäuren

Eine der besten Möglichkeiten zur Verknüpfung von Aromaten stellt die Suzuki-Kupplung dar. Diese Methode hat sich auch schon häufig im Zusammenhang mit Corannulen bewährt.[91] Die für diese Reaktion benötigten Borsäuren sind oft kommerziell erwerbbar und somit weniger zeit- und kostenintensiv als andere Verfahren.

Die in dieser Arbeit verwendeten Borsäuren wurden allerdings selbst synthetisiert und anschließend mit Monobromcorannulen (**5**) zur Reaktion gebracht.

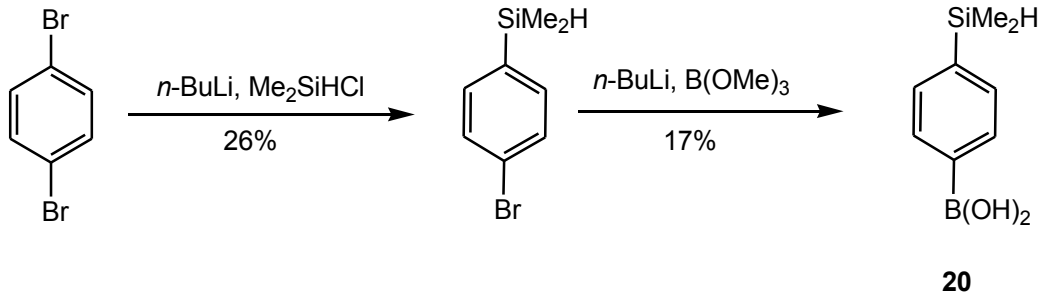
Der erste Baustein wurde durch die Umsetzung von 1,4-Dibrombenzol mit *n*-BuLi und Dimethyldichlorsilan analog zur Vorschrift von Feng *et al*.[92] erhalten. Mittels *n*-BuLi und Borsäuretrimethylester wurde im zweiten Schritt die Borsäure generiert (Schema 24).




**Schema 24: Darstellung von Bis(4-borsäurephenyl)dimethylsilan (19).**

Die Ausbeute für Bis(4-borsäurephenyl)dimethylsilan (**19**) betrug 41% gegenüber 18% Ausbeute des Nebenprodukts 4-((4-Hydroxyphenyl)dimethylsilyl)phenylborsäure (**18**). Beide Verbindungen zeigen ähnliche Verschiebungen im $^{29}$Si- bzw. $^{11}$B-NMR-Spektrum bei δ = -8.5 und δ = -9.0 bzw. δ = 30.6 bzw. δ = 31.2 ppm und liegen damit im Bereich vergleichbarer Verbindungen.[89]

Als zweite Borsäure wurde eine Monoborsäure ausgewählt, die in *para*-Stellung eine Dimethylsilylgruppe trägt. Das Silan-H eignet sich sehr gut, um Silanole zu generieren, die dann später zu Siloxaneinheiten verknüpft werden können.[93, 94] Die Darstellung ist an die Synthese von Collin *et al.*[95] angelehnt und erfolgt über eine Monosilylierung von 1,4-Dibrombenzol mit anschließender Lithiierung des zweiten Bromatoms und Umsetzung mit Borsäuretrimethylester (Schema 25).



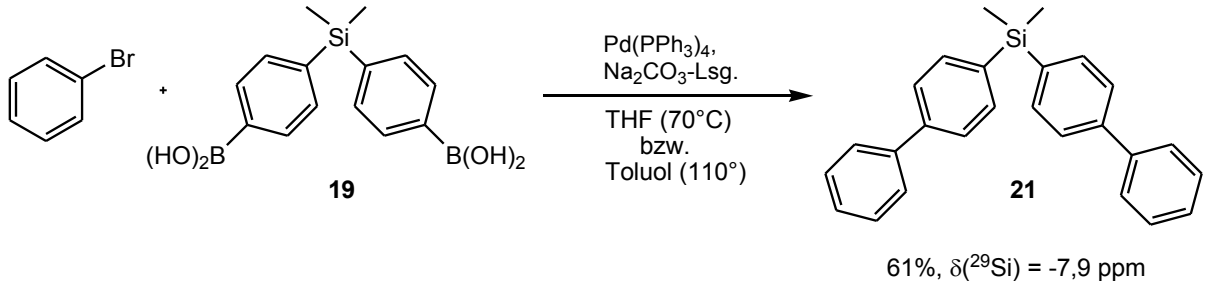

**Schema 25: Darstellung von 4-Dimethylsilyl-phenylborsäure (20).**

Beide Reaktionen lieferten mäßige Ausbeuten. Für die Zwischenstufe konnte lediglich 26% und für die 4-Dimethylsilyl-phenylborsäure (**20**) lediglich 17% (bezogen auf die Teilreaktion) erhalten werden. In beiden Fällen tragen die aufwendigen

Aufreinigungen sicherlich zur Ausbeuteverringerung bei. Die Destillation des Zwischenprodukts führte zu größeren Ausbeuteverlusten, genauso wie die Säulenchromatographie der Borsäure, da diese mittels Dünnschichtchromatographie sehr schlecht zu detektieren ist.

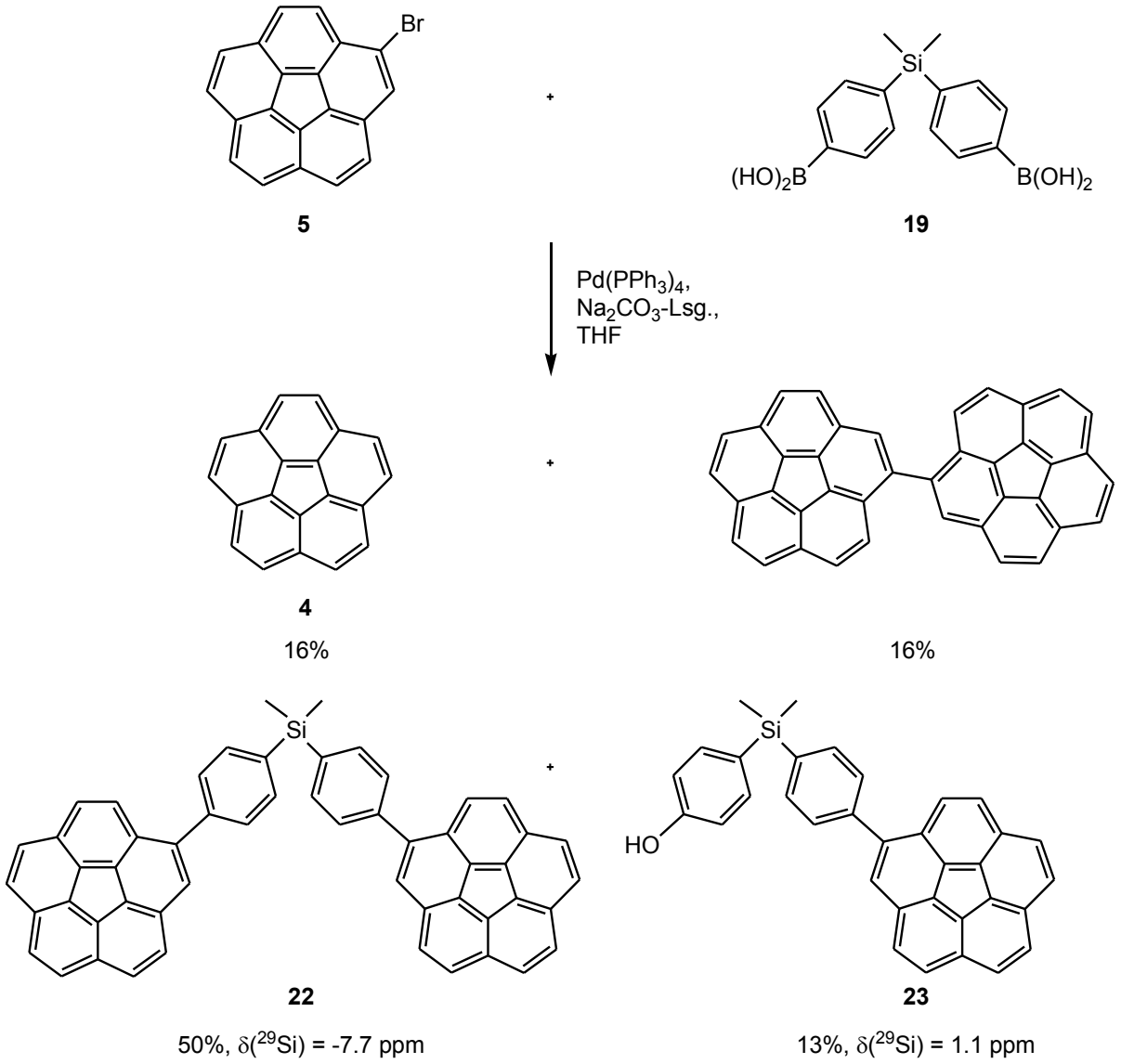
### 3.6.2 Suzuki-Kupplungen

Da für die praktische Durchführung von Suzuki-Kupplungen viele verschiedene Reaktionsbedingungen veröffentlicht wurden[95-97], wurden als erstes wiederum Testreaktionen durchgeführt (Schema 26). Dafür wurde Brombenzol als Edukt verwendet und das Lösungsmittel und die damit im Zusammenhang stehende Reaktionstemperatur variiert.




**Schema 26: Suzuki-Kupplung von Brombenzol mit Bis(4-borsäurephenyl)dimethylsilan (19).**

Beide Reaktionsbedingungen führten zum gewünschten Produkt Bis([1,1'-biphenyl]-4-yl)dimethylsilan (**21**), allerdings löste sich die Borsäure in der Siedehitze ausschließlich in THF. Diese Tatsache gab den Ausschlag zugunsten der ersteren Bedingungen, die anschließend für die Reaktion von Monobromcorannulen (**5**) und der Borsäure **19** angewendet wurden (Schema 27).




**5** **19**

**4** **22** **23**

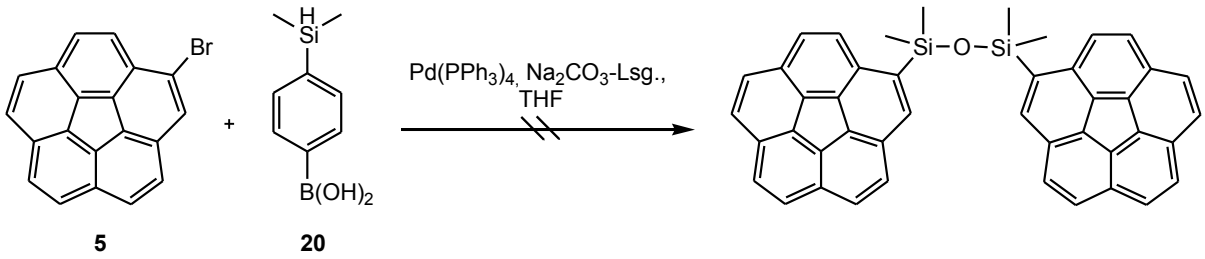
16% 16%

50%, $\delta(^{29}Si)$ = -7.7 ppm 13%, $\delta(^{29}Si)$ = 1.1 ppm

**Schema 27: Suzuki-Kupplung von Monobromcorannulen (5) mit Bis(4-borsäurephenyl)dimethylsilan (19).**

Durch säulenchromatographische Trennung des erhaltenen Feststoffgemisches konnten vier verschiedene Komponenten identifiziert werden. Neben Corannulen (**4**), Bicorannulenyl und der monogekoppelten Spezies 4-((4-Corannulenylphenyl)-dimethylsilyl)phenol (**23**) konnte die Zielverbindung Bis(4-corannulenylphenyl)-dimethylsilan (**22**) als Hauptprodukt isoliert werden. Silan **22** ist ein gelber Feststoff und zeigt im $^{29}$Si-NMR-Spektrum ein Signal bei δ= -7.7 ppm. Trotz Variation von Lösungsmittel und Temperatur konnten keine Kristalle erhalten werden.

Die zweite Borsäure 4-Dimethylsilyl-phenylborsäure (**20**) wurde ebenfalls einer Suzuki-Kupplung mit Monobromcorannulen (**5**) unterworfen.




**5** **20**

**Abbildung 20 Suzuki-Kupplung von Monobromcorannulen (5) mit 4-Dimethylsilyl-phenylborsäure (20).**

Jedoch konnte durch NMR-Spektroskopie und Massespektroskopie hauptsächlich Corannulen im Rohprodukt nachgewiesen werden. Im $^{29}$Si-NMR-Spektrum konnten Signale bei δ = 6.9 und -8.1 ppm gefunden werden. Ersteres stellt eine deutliche Tieffeldverschiebung zum Signal das für die Borsäure **20** gefunden wurde dar (δ = -8.3 ppm) und liegt im zu erwarteten Bereich einer Silanol- bzw. Siloxaneinheit. Trotz mehrerer säulenchromatographischer Trennversuche konnte außer Corannulen allerdings keine definierte Substanz isoliert werden. Weitere Modifizierungen der Reaktionsbedingungen konnten im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht mehr vorgenommen werden.

### 3.6.3 Versuchte Co-Kristallisation von Bis(4-corannulenylphenyl)-dimethylsilan (**22**) mit $C_{60}$

Um herauszufinden, ob Verbindung **22** eine Wechselwirkung mit Fullerenen eingeht, wurden jeweils 20 mg von Bis(4-corannulenylphenyl)dimethylsilan (**22**) und $C_{60}$ in 7 ml Deuterobenzol gelöst. Anschließend wurde die Silan-Lösung mit der $C_{60}$-Lösung vorsichtig überschichtet (Abbildung 21).

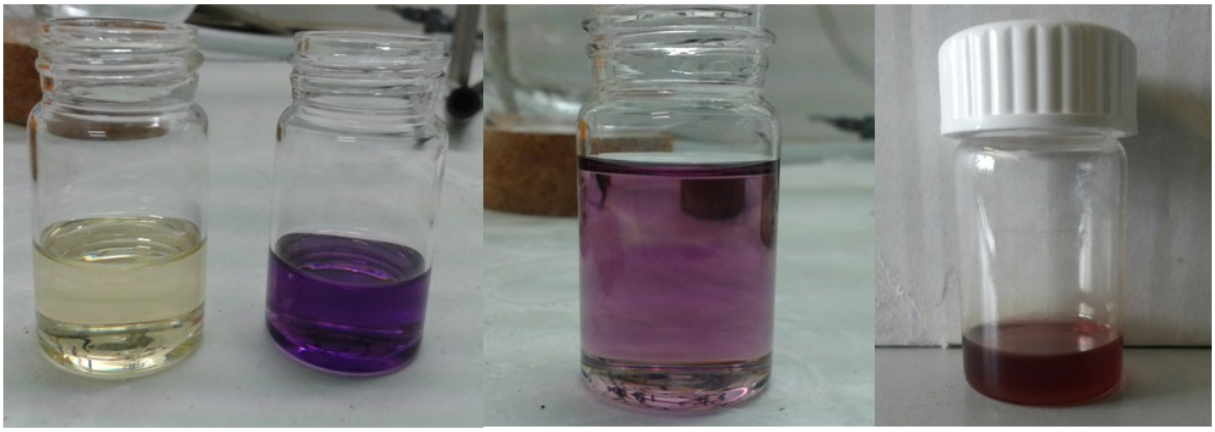


**Abbildung 21: Versuchte Co-Kristallisation von Bis(4-corannulenylphenyl)dimethylsilan (22) und $C_{60}$. Links: Silan-Lösung und $C_{60}$-Lösung vor dem Überschichten; Mitte: beide Lösungen kurz nach der Überschichtung; rechts: eingedampfte Lösung nach vier Wochen.**

Durch diese Vorgehensweise konnten Rabideau *et al.* rote Kristalle erhalten, die röntgenographisch untersucht werden konnten (vgl. Abschnitt 1.2.4). Durch langsames Abdampfen des Gemisches konnten auch im Rahmen dieser Arbeit rote Kristalle erhalten werden, eine Röntgenstrukturanalyse war aber nicht möglich. Beruhend auf der Tatsache, dass $C_{60}$ sehr schlecht in Deuterobenzol löslich ist und die Lösung auf ein Viertel des Gesamtvolumens eingedampft ist, ohne das $C_{60}$ bzw. Graphit ausgefallen ist, deutet darauf hin, dass eine Wechselwirkung zwischen beiden Verbindungen existiert.

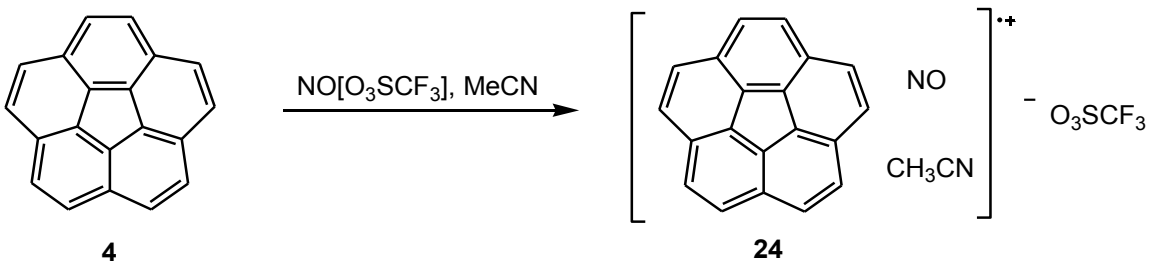
## 3.7 Versuchte Darstellung von Corannulenradikalkationen

### 3.7.1 Umsetzung von Corannulen mit Nitrosyltriflat

Schon 1967 unternahmen Barth *et al*. den Versuch, Corannulenradikalkationen durch elektrochemische Oxidation zu generieren.[98] Nach kürzester Zeit jedoch polymerisierte das generierte Oxidationsprodukt und schied sich an den Elektroden ab, wodurch eine weitere Untersuchung unmöglich wurde. Galue *et al.* untersuchten die photochemisch induzierte Bildung von Corannulenradikalkationen mittels IR-Spektroskopie und quantenmechanischen Berechnungen.[99] Bis zum jetzigen Zeitpunkt konnte jedoch noch kein Corannulenradikalkation synthetisiert und strukturell untersucht werden.

Da sich Nitrosyltriflat als oxidierendes Reagenz schon in anderen Bereichen zur Bildung von Radikalkationen hervorgetan[100] hat, wurde es mit Corannulen (**4**) umgesetzt, um ein definiertes Radikalkation zu generieren.

Die Umsetzung erfolgte unter Luftausschluss in Acetonitril (Schema 28). Es bildete sich ein blauer Feststoff. Sowohl die Umkristallisation in Acetonitril als auch die Sublimation bei 200°C führte nicht zu den gewünschten Kristallen dieser Verbindung, sondern endete schließlich in der Entfärbung bzw. Zersetzung des Produkts.




**4** **24**

**Schema 28: Umsetzung von Corannulen (4) mit Nitrosyltriflat.**

Eine massenspektroskopische Untersuchung zeigte, dass es sich hierbei um ein Molekül mit zwei Stickstoffatomen handelt. Das Verteilungsmuster für den gefundenen Massenpeak bei 321.2 stimmt sehr gut mit der simulierten Verteilung für Verbindung **24** überein (Abbildung 22).

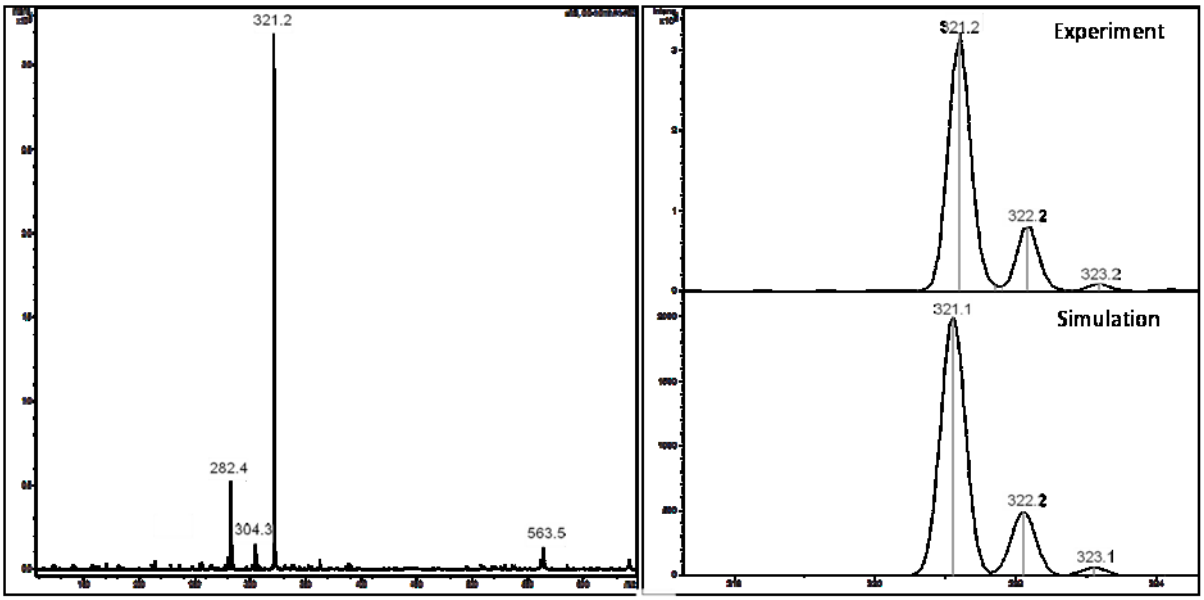



**Abbildung 22: Gemessenes ESI-Spektrum und Vergleich des gemessenen und durch das Programm mmas_v5.5.0 simulierten Verteilungsmuster.**

Leider kann aufgrund des Massenspektrums kein weiterer Rückschluss auf die endgültige Struktur gezogen werden. Allerdings stellt es zusammen mit der blauen Farbe des erhaltenen Produkts einen guten Indikator dafür dar, dass sich ein Radikalkation gebildet hat.

### 3.7.2 Umsetzung von Corannulen mit Nitrosylantimonhexafluorid

In früheren Arbeiten in der Arbeitsgruppe Beckmann wurden Tellurenylkationen mit Hilfe von Nitrosylhexafluoroantimonat in Propionitril dargestellt.[100] Da mit Nitrosyltriflat keine Kristalle erhalten werden konnten, stellt dieses besser kristallisierende Reagenz eine gute Alternative dar. Die Vorgehensweise zur Synthese von Tellurenylkationen wurde adaptiert und auf Corannulen (**4**) übertragen. Bei der tropfenweisen Zugabe von in Propionitril gelöstem Corannulen zu einer Lösung von Hexafluoroantimonat in Propionitril erfolgte ein sofortiger Farbumschlag nach dunkelgrün (Abbildung 23).

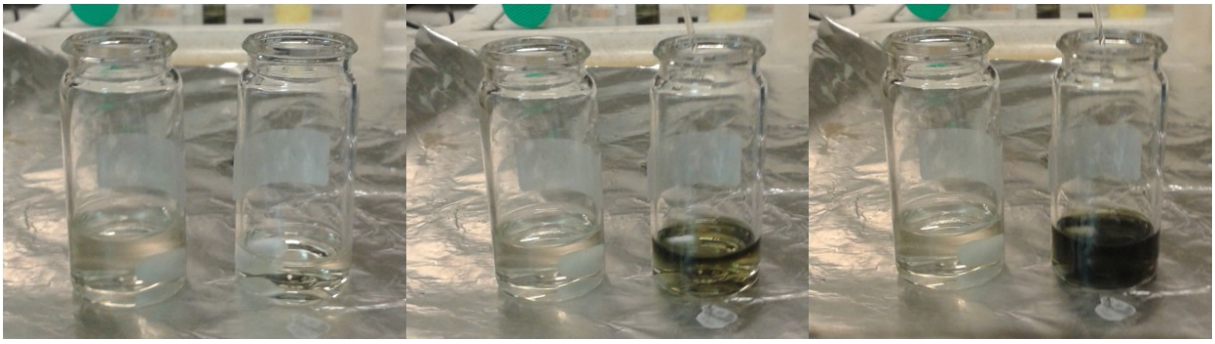


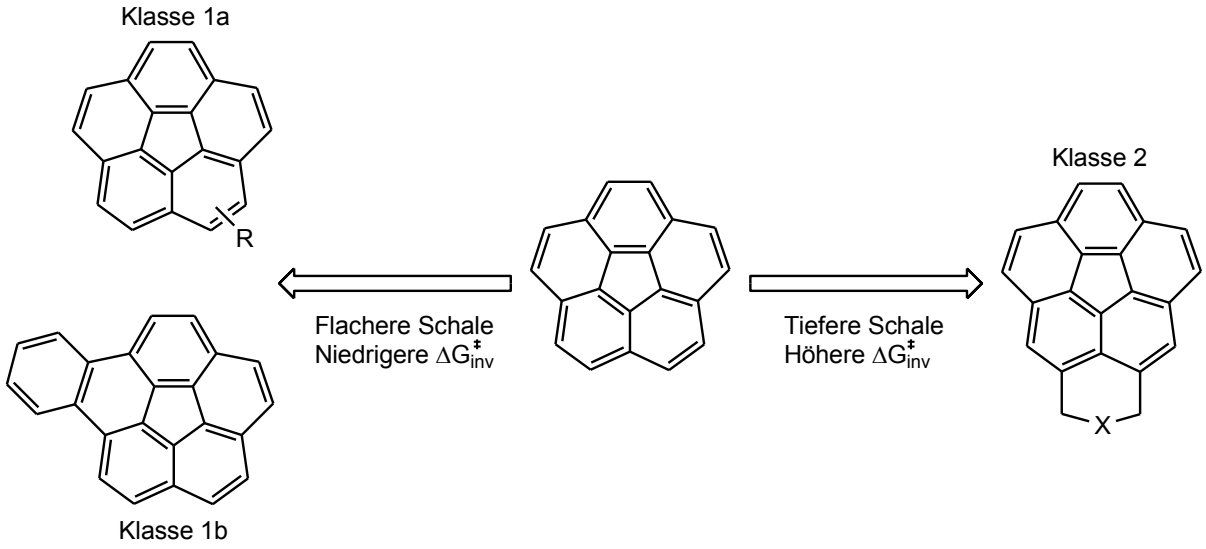
**Abbildung 23: Übersicht des Farbverlaufs der Reaktion von Corannulen (4) mit Hexafluoroantimonat.**

Trotz Variation von Lösungsmittel und Temperatur konnten bisher keine Kristalle erhalten werden. Eine massenspektroskopische Untersuchung des erhaltenen grünen Feststoffs führte zu keinem interpretierbaren Ergebnis. So konnte zwar das Anion $SbF_6^-$ im negativen ESI-Spektrum nachgewiesen, im positiven ESI-Spektrum jedoch lediglich Peaks wesentlich höherer Masse (Peak höchster Masse: 536 g/mol , Basisipeak: 390 g/mol) als der erwarteten von 280 g/mol gefunden werden.

# 3.8 Theoretische Untersuchungen

## 3.8.1 Einfluss auf die Inversionsbarriere

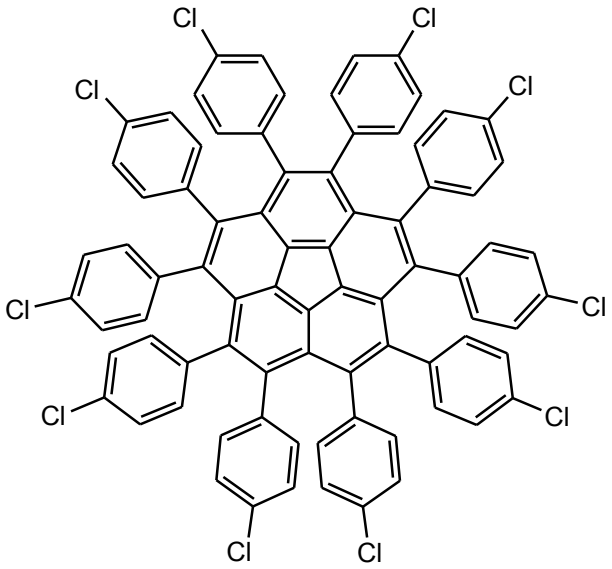
Der Einfluss auf die Inversionsbarriere, die Schalentiefe und ihre direkte Abhängigkeit zueinander durch Substituenten an den äußeren Kohlenstoffatomen des Corannulens ist Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen.[101-105] Generell können die Substitutionsmuster mit einigen Ausnahmen in zwei Klassen eingeteilt werden (Schema 29).[105]




**Schema 29: Einfluss des Substitutionsmusters der äußeren Kohlenstoffatome von Corannulen auf die Schalentiefe und die Inversionsenergie $\Delta G^{\ddagger}_{inv}$.[35]**

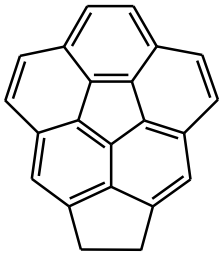
Die Abnahme der Schalentiefe der Vertreter der Klasse 1 führt im Allgemeinen zu einer geringere Inversionsbarriere bzw. kleineren Werten für $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$ Ausnahmen bilden Metallkomplexe von Corannulenderivaten[45] und sym-Pentamanisyl-corannulen. Bei letzterem führt die Arylierung der äußeren C-Atome zu einer Zunahme der Schalentiefe und einer Zunahme der Inversionsenergie. Es wird angenommen, dass attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen der endo-Methylgruppen für diesen Effekt verantwortlich sind.[104]

Für die Verbindungen des Typs der Klasse 2 gilt im Umkehrschluss, dass eine größere Schalentiefe zu höheren Werten für $\Delta G^{\ddagger}_{inv}$ führt. Beispiele für Extrema beider Klassen sind in Schema 30 gezeigt.




Klasse 1

Bd: 0.284 Å (exp.), [0.41 Å (ber.)];
$\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$: 2.5 kcal/mol (ber.)

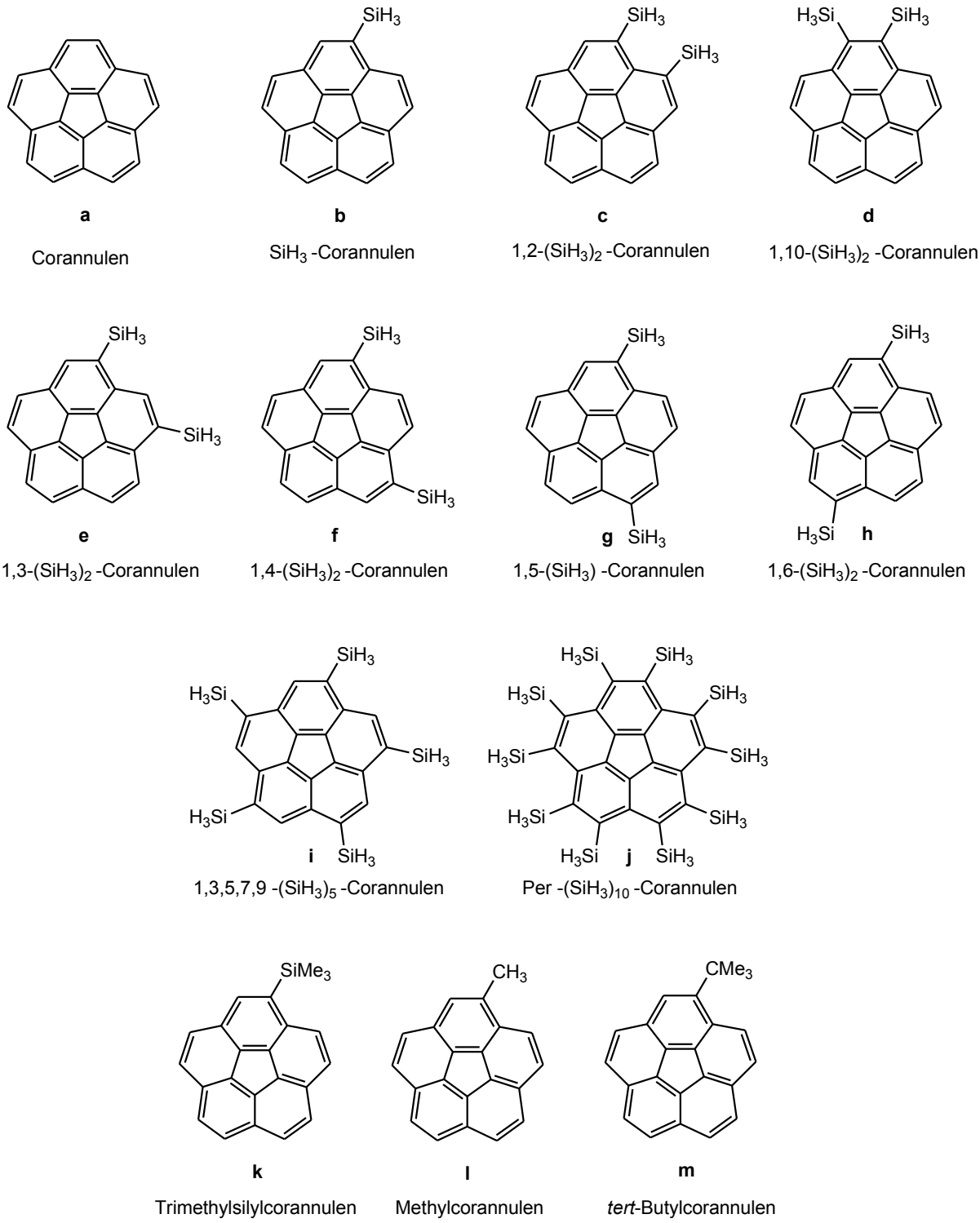


Klasse 2

Bd: 1.08 (exp.);
$\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$: 27.6 kcal/mol (exp.)

**Schema 30:** **Beispiel für die Extrema der Klassen 1 und 2.**
**Links: *p*-Chloro-decaphenylcorannulen[106], rechts: Cyclopentacorannulen[107, 108].**

Zur theoretischen Untersuchung der Verbindungsklasse der silylierten Corannulene wurden in dieser Arbeit Schalentiefen und Inversionsenergien verschieden substituierter Corannulenderivate **a-j**, des synthetischen Zielmoleküls **k** und der Vergleichsverbindungen **l** und **m** berechnet (Schema 31).




**Schema 31: Übersicht der in dieser Arbeit theoretisch untersuchten Verbindungen.**

### 3.8.2 Berechnung der Schalentiefen

In der Literatur werden zur Berechnung von Corannulenderivaten sowohl MP2 als auch DFT Methoden in Kombination mit unterschiedlichen Basissätzen verwendet. Siegel *et al.* untersuchten eine Reihe von Multiethynylcorannulenderivaten mittels Röntgenstrukturanalyse und theoretischen Berechnungen. Beim Vergleich der experimentellen Daten mit den berechneten Werten für Bindungslängen und Winkel fiel auf, dass die Ergebnisse für die Kombination M06-2X/cc-pVDZ wesentlich geringer von den gemessenen Werten abwichen als die für B3LYP/cc-pVDZ. Dieser Effekt verstärkte sich noch, je mehr Substituenten eingeführt wurden.[51]

Auch die Untersuchung von Pentaarylcorannulenderivaten führte zu dem Schluss, dass vor allem die berechneten Werte für die Schalentiefe beim Vergleich der beiden oben erwähnten Methoden durch die Kombination M06-2X/cc-pVDZ besser repräsentiert wird.[104]

Um einen Vergleich der verschiedenen Rechenmethoden anstellen zu können, wurden jeweils die Schalentiefen für Corannulen berechnet. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

**Tabelle 1: Übersicht der berechneten Schalentiefen von Corannulen (a) (in Å).**

| B3LYP | | | M06-2X | | | MP2 | Exp. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6-311+G(2d,p) | cc-pVDZ | cc-pVTZ | 6-311+G(2d,p) | cc-pVDZ | cc-pVTZ | 6-311+G(2d,p) | |
| 0.8884 | 0.8717 | 0.8763 | 0.8993 | 0.8837 | 0.8834 | 0.9142 | 0.875 |

Es ist demzufolge nicht einfach möglich ausgehend von diesen Daten einen Rückschluss zu ziehen, welche Rechenmethode für die Voraussage der strukturellen Charakteristika der in diesem Abschnitt untersuchten Verbindungen am ehesten zutreffend ist. Trotzdem kann ein genereller Trend aufgezeigt werden. Generell liegen die mit dem Hybridfunktional M06-2X berechneten Werte höher, als die für das Funktional B3LYP. Der mit der Methode B3LYP/cc-pVTZ berechnete Wert für die Schalentiefe von 0.876 Å stimmt am besten mit dem experimentell bestimmten Wert für Corannulen überein (0.875 Å)[33]. Der mittels MP2 berechnete Wert ist wesentlich höher als die anderen und weicht am deutlichsten vom Experiment ab.

Für alle weiteren Moleküle wurden daher die Funktionale B3LYP und M06-2X jeweils in Kombination mit den Basissätzen 6-311+G(2d,p) sowie cc-pVTZ und die Kombination MP2/6-311+G(2d,p) verwendet und verglichen.

In Tabelle 2 sind die Werte für die Schalentiefe der Verbindungen **a**-**j** zusammengefasst.

**Tabelle 2: Übersicht der berechneten Schalentiefen der Verbindungen a-j (in Å).**

| | B3LYP | | M06-2X | | MP2 |
|---|---|---|---|---|---|
| Verb. | 6-311+g(2d,p) | cc-pVTZ | 6-311+g(2d,p) | cc-pVTZ | 6-311+g(2d,p) |
| a | 0.8884 | 0.8763 | 0.8993 | 0.8834 | 0.9142 |
| b | 0.8825 | 0.8702 | 0.8994 | 0.8859 | 0.9134 |
| c | 0.8631 | 0.8514 | 0.8832 | 0.8705 | 0.8938 |
| d | 0.8404 | 0.8272 | 0.8582 | 0.8425 | |
| e | 0.8756 | 0.8640 | 0.8962 | | 0.9109 |
| f | 0.8752 | 0.8638 | 0.8946 | 0.8808 | 0.9115 |
| g | 0.8764 | 0.8648 | 0.8978 | 0.8850 | 0.9119 |
| h | 0.8769 | 0.8654 | 0.8994 | 0.8877 | |
| i | 0.8564 | 0.8443 | 0.8940 | | |
| j | 0.5185 | 0.4963 | 0.5717 | | |

Für die fehlenden Funktional/Basissatz-Kombinationen konnte im zur Verfügung stehenden zeitlichen Rahmen kein Energieminimum gefunden werden.

Der Unterschied in den Schalentiefen zwischen dem unsubstituierten Corannulen **a** und dem monosilylierten Derivat **b** beträgt bei beiden Basissätzen für das Funktional B3LYP ca. – 0.06 Å wohingegen die Berechnungen mit dem Funktional M06-2X sogar eine minimale Erhöhung der Schalentiefe durch den Einfluss der Substitution ergeben. Dies steht im Gegensatz zu der Aussage, dass eine Substitution der äußeren Kohlenstoffatome zu einer Abflachung des Moleküls führt (vgl Abschnitt 3.8.1). Dies bekräftigt die bei der Betrachtung der Schalentiefen im Bezug auf Corannulen getätigte Aussage, dass zur Diskussion eher die Werte für B3LYP in Betracht gezogen werden sollten.

Der Verlauf der berechneten Schalentiefen, abhängig von der Rechenmethode, wird in Abbildung 24 dargestellt.

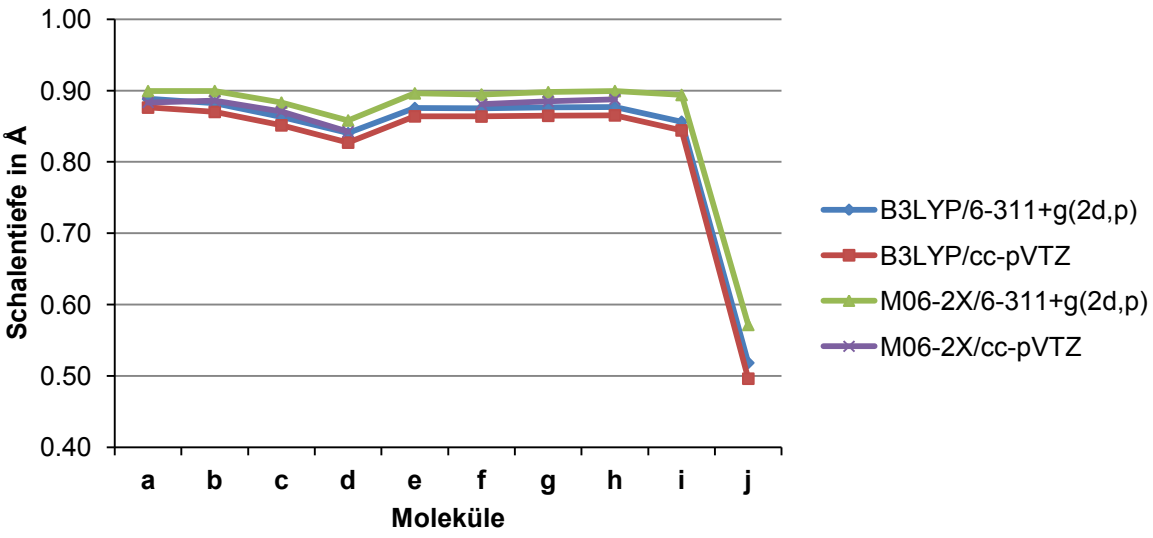



**Abbildung 24: Graphische Darstellung der mit verschiedenen Methoden berechneten Schalentiefen der Verbindungen a-j in Abhängigkeit der Rechenmethode.**

Die Berechnungen stehen im Einklang mit der Feststellung, dass die peri-Substitution der äußeren Kohlenstoffatome aufgrund des sterischen Anspruchs der Substituenten zu einer stärkeren Abflachung des Moleküls führt.[105] Die Werte für 1,2-$(SiH_3)_2$-Corannulen (**c**) und 1,10-$(SiH_3)_2$-Corannulen (**d**) sind niedriger als für die anderen disubstituierten Spezies **e**-**h**, die alle ungefähr im Bereich von 0.864 Å liegen (B3LYP/cc-pVTZ). Der Wert für **c** ist sogar niedriger als für das pentasubstituierte Derivat **i**.

### 3.8.3 Berechnung der Inversionsenergien

Beim Vergleich verschiedener Rechenmethoden zur Bestimmung von Inversionsenergien verschiedener Corannulenderivate konnte festgestellt werden, dass mittels MP2-Berechnungen die am ehesten mit dem Experiment übereinstimmbaren Werte erhalten werden konnten.[105]

Aus diesem Grund wurden anfangs MP2-Berechnungen der entsprechenden Moleküle durchgeführt. Allerdings dauerte bereits die Optimierung des Grundzustandes eines disubstituierten Corannulenderivats 44 Tage. Unter diesen Voraussetzungen war eine Berechnung aller angestrebten Moleküle in der begrenzten Zeit nicht möglich.

Ein Vergleich der berechneten Werte für Corannulen zeigt, dass der Wert für die Inversionsenergie, der mittels M06-2X/6-311+g(2d,p) berechnet wurde, dem durch

temperaturabhängige NMR-Spektroskopie bestimmten Wert am ehesten gerecht wird (Tabelle 3).

**Tabelle 3: Übersicht der berechneten Inversionsenergien $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$ für a (in kcal/mol).**

| B3LYP | | | M06-2X | | | Exp. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 6-311+g(2d,p) | cc-pVDZ | cc-pVTZ | 6-311+g(2d,p) | cc-pVDZ | cc-pVTZ | |
| 10.19 | 9.29 | 9.49 | 10.94 | 10.15 | 10.07 | 11.5 |

Insgesamt zeigt sich der gleiche Trend wie auch beim Vergleich der Schalentiefen. Der höchste Wert wird mit der Kombination M06-2X/6-311+g(2d,p) und der niedrigste mit B3LYP/ cc-pVDZ ermittelt.

In Tabelle 4 sind die berechneten Werte für die Inversionsenergie der Verbindungen **a**-**j** angegeben.

**Tabelle 4: Übersicht der berechneten Inversionsenergien $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$ für a-j (in kcal/mol).**

| | B3LYP | NIMG | | NIMG | M06-2X | NIMG |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Verb. | 6-311+g(2d,p) | | cc-pVTZ | | 6-311+g(2d,p) | 1 |
| a | 10.19 | 1 | 9.49 | 1 | 10.94 | 1 |
| b | 10.04 | 1 | 9.32 | 1 | 10.47 | 2 |
| c | 9.28 | 1 | 8.64 | 1 | 9.73 | 1 |
| d | 8.40 | 1 | 7.73 | 1 | 9.03 | 1 |
| e | 9.79 | 1 | 9.11 | 1 | 10.67 | 1 |
| f | 9.82 | 1 | 9.14 | 1 | 10.50 | 1 |
| g | 9.79 | 1 | 9.10 | 1 | 10.81 | 1 |
| h | 9.79 | 1 | 9.10 | 1 | 10.06 | 3 |
| i | 9.15 | 1 | 8.55 | 1 | 10.65 | 4 |
| j | 8.62 | 1 | 8.58 | 1 | 10.27 | 3 |

NIMG: Anzahl der imaginären Frequenzen.

Der Trend setzt sich fort und die höchsten Werte wurden durch die Methode M06-2X/6-311+g(2d,p) erhalten. Bei der Berechnung der planaren Übergangszustände für die Moleküle **b**, **h**, **i**, **j** konnten jedoch trotz mehrerer Versuche nur Übergangszustände höherer Ordnung gefunden werden. Bei den zusätzlichen imaginären Frequenzen handelt es sich ausschließlich um Rotationsschwingungen um die Si-C-Bindung der Silylgruppen, die sich nur leicht auf die berechnete Energie auswirken sollten. Betrachtet man den Verlauf der Kurven für die Energien in Abhängigkeit der Basissätze, fällt allerdings auf, dass der Wert für

1-$SiH_3$-Corannulen (**b**) sich noch sehr gut in die Reihe einfügt, wohingegen die Werte für 1,6-$(SiH_3)_2$-Corannulen (**h**) zu niedrig und der für die Moleküle **i** und **j** eindeutig zu hoch zu sein scheinen (Abbildung 25).

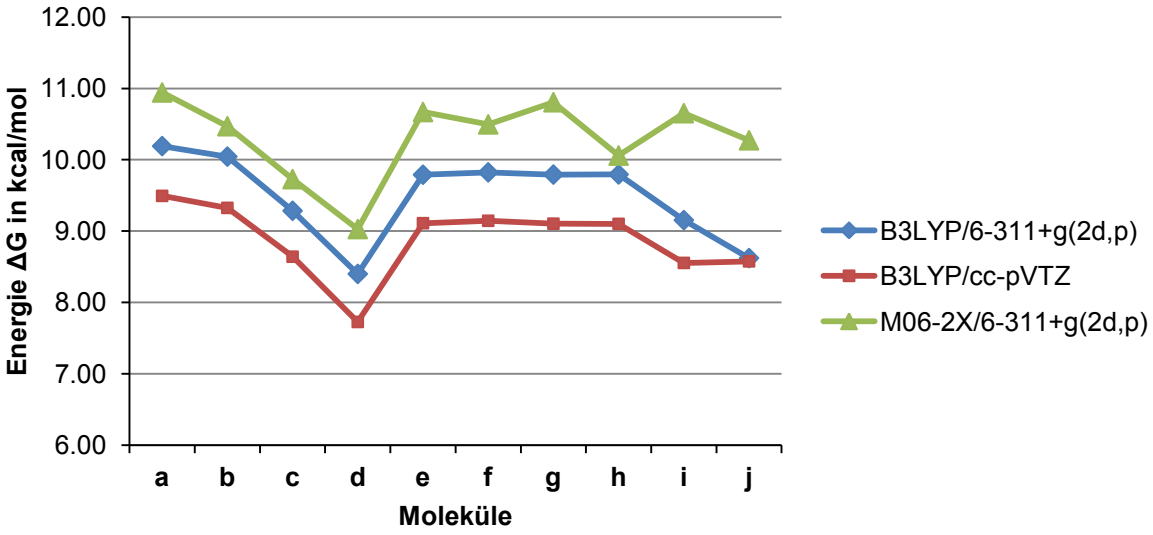



**Abbildung 25: Graphische Darstellung der berechneten Inversionsenergien $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$ der Verbindungen a-j in Abhängigkeit der Rechenmethode.**

Überraschenderweise zeigen die Kurven ein Minimum für 1,10-$(SiH_3)_2$-Corannulen (**d**) und nicht wie erwartet für Per-$(SiH_3)_{10}$-Corannulen (**j**) auf. Wie in Abschnitt 3.8.1 erwähnt, müsste eigentlich davon ausgegangen werden, dass das Derivat mit der geringsten Schalentiefe auch die geringste Inversionsenergie aufweist. In diesem Fall scheint es sich um eine Ausnahme des allgemeingültigen Zusammenhangs von Schalentiefe und Inversionsenergie zu handeln. In den nächsten Abschnitten wird näher darauf eingegangen.

### 3.8.4 Zusammenhang von Schalentiefe und Inversionsenergie

Siegel *et al.* untersuchten verschiedene Corannulenderivate und entwickelten einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Schalentiefe und der Energie für die Inversion $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$.[105] Das Energieprofil der Inversion von Corannulenen kann am besten durch ein Doppelpotential beschrieben werden.

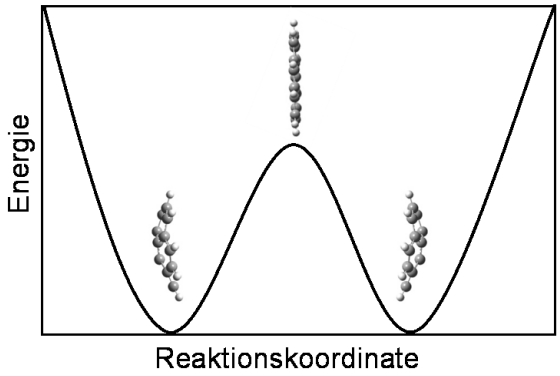



**Abbildung 26: Energieprofil für die Inversion von Corannulen.[105]**

Die Korrelation von Schalentiefe und Inversionsenergie wird am einfachsten durch die Gleichung 1 ausgedrückt.[105]

(1) $$E = ax^4 – bx^2$$

Die Ableitung dieser Gleichung führt zum Minimum und somit zur quartären Beziehung von Inversionsenergie und Schalentiefe im Gleichgewicht.

(2) $$\Delta E = –a(x_{eq})^4$$

Setzt man die experimentell bestimmten Werte für Corannulen ein, so kann die Inversionsenergie für beliebige Corannulenderivate berechnet werden.[35]

(3) $$\Delta G^{\ddagger}_{inv} = (bd/0.875)^4 \text{ x } 11.5 \text{ kcal/mol}$$

Um zu überprüfen, ob diese Aussagen auch auf die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle zutreffen, wurden die mit Gleichung 2 und 3 berechneten Inversionsenergien mit den quantenchemisch berechneten verglichen und in Abbildung 27 graphisch dargestellt. Die aufgeführten Daten beschränken sich auf die Methode B3LYP/6-311+g(2d,p), da sie sich bei der Berechnung der zu untersuchenden Parameter als guter Kompromiss für die Genauigkeit der Schalentiefen und Inversionsenergien herausgestellt haben. Zusätzlich zeigen die Graphen für alle drei Methoden einen sehr ähnlichen Verlauf.

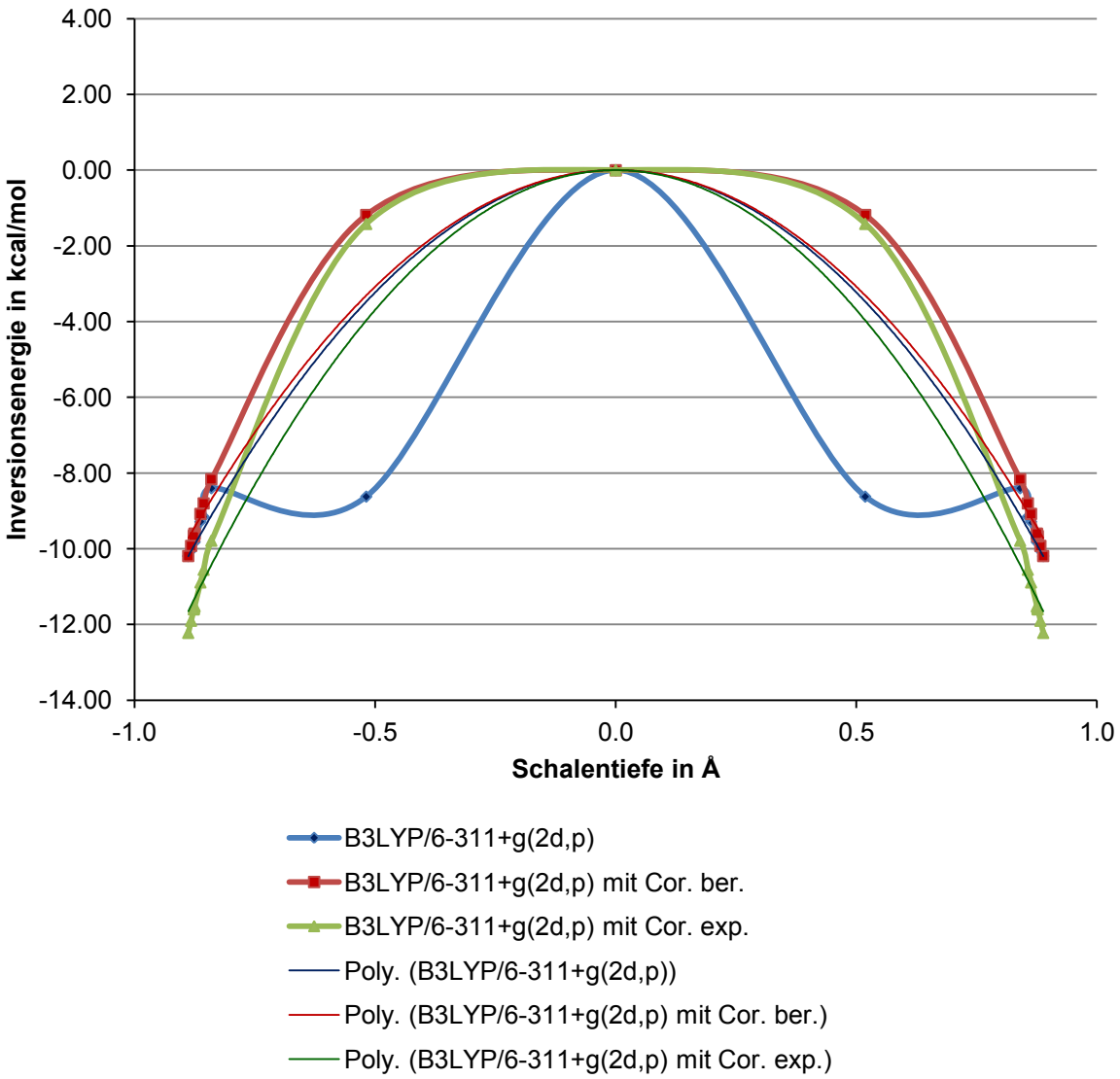



**Abbildung 27 Graphische Darstellung der der quartären Korrelation von Schalentiefe und Inversionsenergie (Gleichung 2 und 3).**

Die Graphen der mit Gleichung 2 berechneten Energiewerte, sowohl für die berechneten Werte für Corannulen (B3LYP/6-311+g(2d,p), rote Linie) als auch für die experimentell ermittelten Daten (grün), zeigen sehr ähnliche Verläufe und den erwarteten quartären Zusammenhang. Für letztere sind die Werte für die Inversionsenergie aufgrund der deutlich größeren Werte für die Schalentiefe und $\Delta G^{\ddagger}_{inv}$ dementsprechend höher. Die Kurve der theoretisch ermittelten Werte (blau) zeigt allerdings eine starke Abweichung des erwarteten Verlaufs. Dies hängt mit dem deutlich zu hohen Wert für das Per-$(SiH_3)_{10}$-Corannulen (**j**) zusammen (vgl. Abschnitt 3.8.3). Die Ausgleichskurven für alle drei Graphen verlaufen wiederum sehr ähnlich, was den Schluss zulässt, dass auch die berechneten niedrigen Werte für Verbindung **j** sich nicht besonders gut in den jeweiligen Kontext einfügen lassen.

Wie zu Beginn des Abschnitts beschrieben, lässt sich der Verlauf des Reaktionsprofils für Corannulen und seiner Derivate als Doppelpotential beschreiben und kann durch Gleichung 1 ($E = ax^4-bx^2$) beschrieben werden. Eine graduelle Änderung des Reaktionsprofils für eine Serie von Corannulenderivaten kann als eine Addition der strukturellen Störung des unsubstituierten Corannulens verstanden werden. Die Variable a bleibt für alle Derivate konstant (Inversionsenergie für Corannulen), wohingegen die Variable b als ein Maß für die Größe der Störung verstanden werden kann. Sie wird für jede Verbindung individuell bestimmt. Wenn der Wert für b besonders groß ist (große Schalentiefe, hoher Wert für $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$), zeigt die Potentialkurve einen relativ tiefen Verlauf und umgekehrt.[105] In Abbildung 28 sind die Graphen für ausgewählte Verbindungen dargestellt.

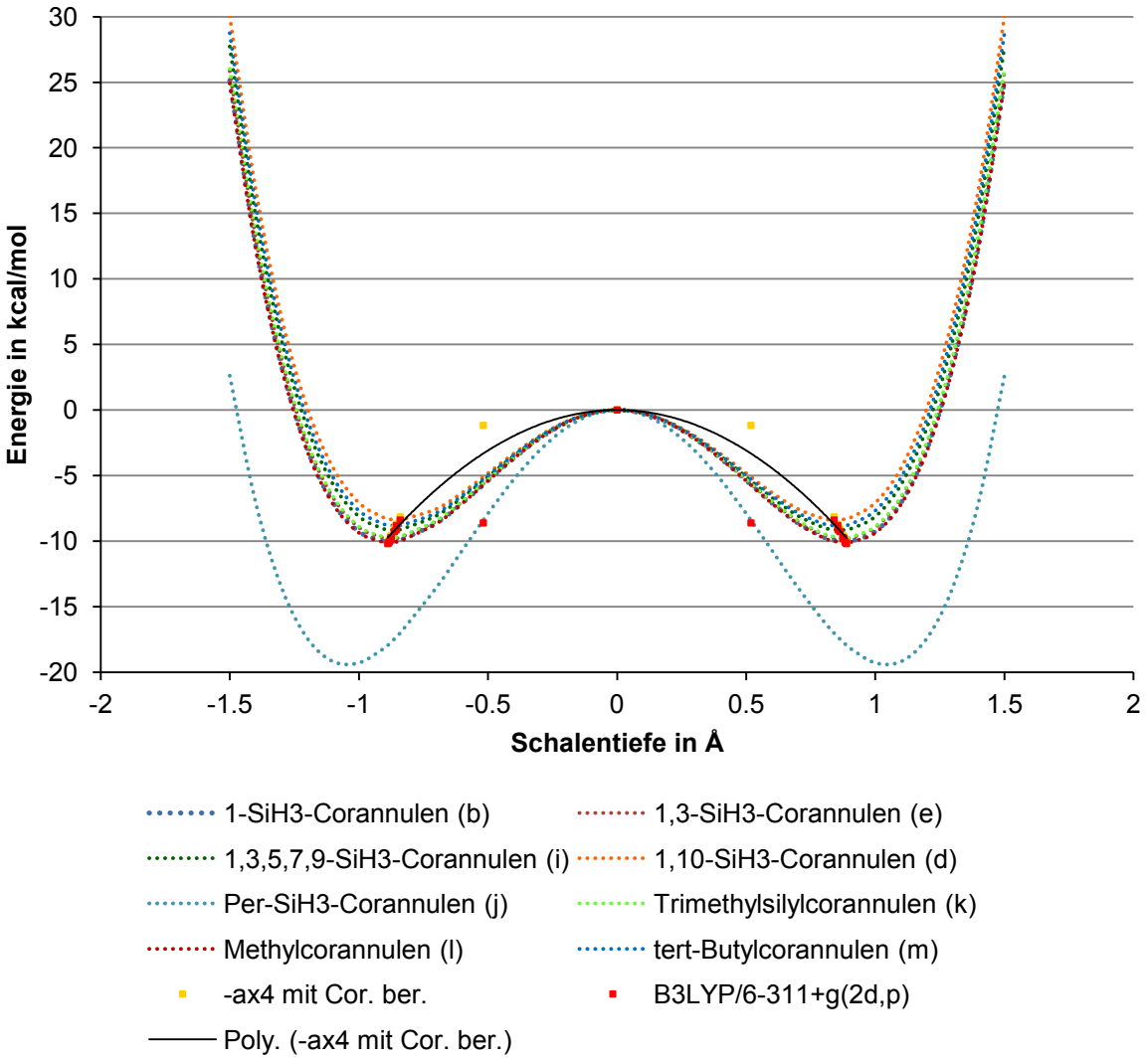



**Abbildung 28: Graphische Darstellung der Beziehung $E = ax^4-bx^2$.**

Mit Ausnahme von Verbindung **j** (hellblau) werden erwartungsgemäß die Doppelpotentialgraphen für alle anderen Verbindungen an ihrem Minimum (Gleichgewichtszustand) von der quartären Kurve der Inversionsenergien (repräsentiert durch die Ausgleichskurve für die mit den theoretisch ermittelten Daten berechneten Werte für Gleichung 2) geschnitten. Wie oben vorausgesagt, ist der Graph für 1,10-$(SiH_3)_2$-Corannulen (**d**) am flachsten (kleinster Wert für b) und die Kurve für Methylcorannulen (**l**) am tiefsten (größter Wert für b). Aus dem Graphen für Per-$(SiH_3)_{10}$-Corannulen (**j**), lässt sich schließen, dass der Zusammenhang zwischen Inversionsenergie und Schalentiefe für diese Verbindung nicht zu gelten scheint.

### 3.8.5 Betrachtung anderer Moleküle

Um einen direkten Vergleich der silyl- bzw kohlenstoffsubstituierten Corannulene durchführen zu können, wurden die Werte für die Schalentiefe und die Inversionsbarriere zusätzlich zum synthetischen Zielmolekül Trimethylsilylcorannulen (**k**), auch Methylcorannulen (**l**) und *tert*-Butylcorannulen (**m**) mit verschiedenen Basissätzen berechnet. In Tabelle 5 werden wegen des besseren Vergleichs nur die Werte für B3LYP/cc-pVTZ zusammen mit den Werten für andere Beispiele aus der Literatur aufgeführt.

**Tabelle 5: Übersicht der berechneten Schalentiefen (in Å) und der Inversionsenergien $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$(in kcal/mol) für ausgewählte Verbindungen.**

| | B3LYP/cc-pVDZ | | | B3LYP/cc-pVTZ | |
|---|---|---|---|---|---|
| Verbindung | bd | $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$ | X-ray | bd | $\Delta G^{\ddagger}_{inv}$ |
| Corannulen (**a**) | 0.877[105] | 9.2[105] | 0.875[33] | 0.876 | 9.49 |
| Methylcorannulen(**l**) | 0,871[105] | 9.1[105] | | 0.872 | 9.38 |
| 1-$SiH_3$-Corannulen (**b**) | 0.868 | 9.09 | | 0.870 | 9.32 |
| Trimethylsilylcorannulen (**k**) | 0.861 | 8.85 | | 0.863 | 9.06 |
| *tert*-Butylcorannulen (**m**) | | | | 0.855 | 8.13 |
| 2,9-Dimethylcorannulen | 0.866[105] | 9.0[105] | | | |
| 1,6-$(SiH_3)_2$-Corannulen (**h**) | | | | 0.865 | 9.10 |
| 3,8-Dimethylcorannulen | 0.865[105] | 9.0[105] | | | |
| 1,3,5,7,9-$(SiH_3)_5$-Corannulen (**i**) | | | | 0.844 | 8.55 |
| 1,3,5,7,9-Methylcorannulen | 0.85[27] | 8.7[27] | | | |
| 1,3,5,7,9-*tert*-Butylcorannulen[i] | 0.677[109] | 4.5[109] | 0.72[109] | | |
| Per-$(SiH_3)_{10}$-Corannulen (**j**) | | | | 0.496 | 8.58 |
| Permethyliertes Corannulen | 0.58[27] | 2.2[27] | | | |

[i]Dieses Molekül wurde mit der Methode PBE0/6-311(d,p) berechnet.

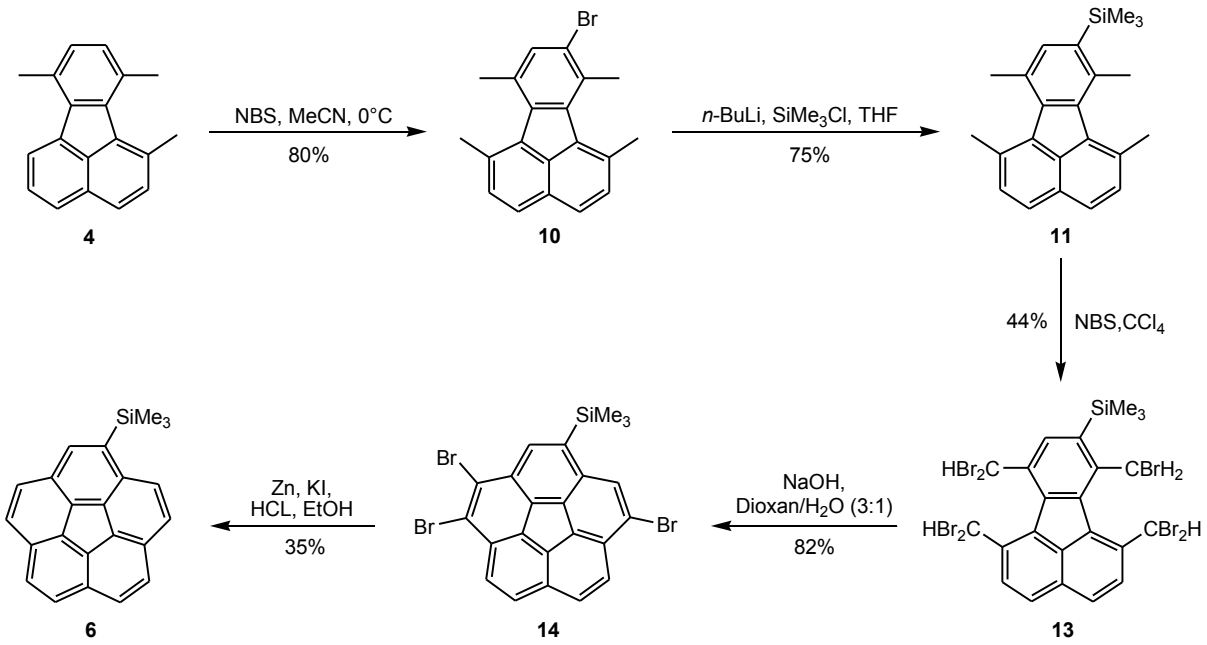
Der Unterschied zwischen Methylcorannulen (**l**) und der monosilylierten Verbindung **b** ist sehr gering. Vergleicht man allerdings Trimethylsilylcorannulen (**k**) und *tert*-Butylcorannulen (**m**), so ist der Unterschied größer. Die *tert*-Butylgruppe scheint einen größeren Effekt auf das Corannulengerüst zu haben, was sich in einer niedrigeren Schalentiefe und damit einhergehender geringeren Inversionsenergie niederschlägt. Die disubstituierten Corannulenderivate, sowohl für Kohlenstoff als auch Silicium, zeigen ebenfalls sehr ähnliche Werte. Bei den pentasubstituierten Corannulenen ist 1,3,5,7,9-*tert*-Butylcorannulen erwartungsgemäß die Verbindung mit den niedrigsten Ergebnissen, sowohl für die Schalentiefe, als auch für $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$ Allerdings deutet sich an dieser Stelle schon an, dass bei zunehmender Substitution

am Corannulen der Unterschied zwischen $SiH_3$- bzw. Methylsubstitution größer wird. Zwar ist der Vergleich zweier unterschiedlicher Basissätze nicht unproblematisch, allerdings kann aus den Ergebnissen für die anderen Derivate davon ausgegangen werden, dass die Werte für 1,3,5,7,9-Methylcorannulen bei der Berechnung mit B3LYP/cc-pVTZ eher größer werden.

Zwischen Permethylcorannulen und Per-$(SiH_3)_{10}$-Corannulen (**j**) ist der Unterschied noch deutlicher zu sehen. Die Schalentiefe unterscheidet sich um 0.1 Å und die Inversionsenergie sogar um 6.3.kcal/mol. Für Permethylcorannulen errechnet sich aus der im letzten Abschnitt dargestellten quartären Gleichung eine Inversionsenergie von 1.76 kcal/mol (mit den mit B3LYP/cc-pVDZ berechneten Werten für Corannulen). Dieser Wert liegt im gleichen Bereich, wie der berechnete von 2.2 kcal/mol. Für Per-$(SiH_3)_{10}$-Corannulen (**j**) jedoch ergäbe sich ein Wert von 0.97 kcal/mol. Dieser steht im deutlichen Gegensatz zum berechneten Wert von 8.58 kcal/mol (vgl. Abschnitt 3.8.3). Augenscheinlich ist der sterische Anspruch der $SiH_3$-Gruppen so viel größer als der der Methylgruppen, dass sich dies zugunsten einer 4-mal höheren Inversionsenergie niederschlägt.

# 4 Zusammenfassung

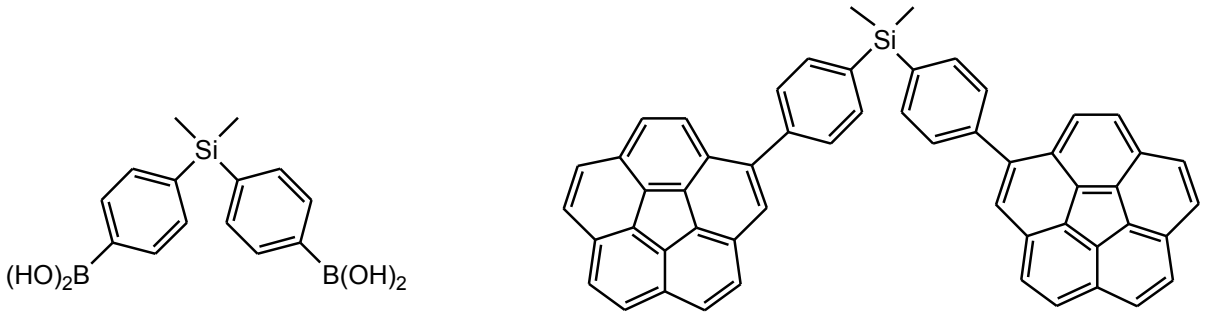
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde Trimethylsilylcorannulen (**6**) über die Zwischenstufen 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**), 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**), 7-Brommethyl-8-trimethylsilyl-1,6,10-tris(dibrommethyl)methylfluoranthen (**13**) und 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribrom-corannulen (**14**) synthetisiert (Schema 32). Die einzelnen Zwischenprodukte konnten isoliert und charakterisiert werden.




**Schema 32 Syntheseroute zu Trimethylsilylcorannulen (6).**

Zusätzlich konnten die Fluoranthene 8-Dimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethyl-fluoranthen (**15**) und 8-Diphenylphosphin-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**16**) sowie der Corannulenphosphonsäurediisopropylester (**17**) dargestellt und mittels NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Borsäuren Bis(4-borsäurephenyl)-dimethylsilan (**19**) und 4-Dimethylsilyl-phenylborsäure (**20**) und der potentielle „Buckycatcher“ Bis(4-corannulenylphenyl)-dimethylsilan (**22**) synthetisiert und erste Hinweise darauf gefunden, dass dieser Wechselwirkungen mit $C_{60}$-Molekülen eingeht.




**19** **22**

**Schema 33** **Bis(4-borsäurephenyl)-dimethylsilan (19) und Bis(4-corannulenylphenyl)-dimethylsilan (22)**

Im letzten Teil der Arbeit wurden die Schalentiefen und Inversionsenergien verschieden substituierter Silylcorannulenderivate mit den DFT-Methoden B3LYP und M06-2X und der Möller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) und den Basissätzen 6-311+G(2d,p), cc-pVDZ und cc-pVTZ berechnet. Ein Vergleich beider Parameter mit den berechneten Schalentiefen und Inversionsenergien verschiedener Methylderivate zeigte, dass der Unterschied mit steigender Substitution der äußeren Kohlenstoffatome des Corannulens zwischen beiden Spezies größer wird und sich in geringeren Schalentiefen und Inversionsenergien für die jeweiligen Silylspezies ausdrückt. Für Per-$(SiH_3)_{10}$-Corannulen gilt die allgemeingültige Korrelation zwischen Schalentiefe und Inversionsenergie nicht mehr und die berechneten Inversionsenergien sind viermal so hoch wie erwartet.

# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Allgemeine Angaben

**Arbeitstechnik**

Die Darstellung und Handhabung oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte mittels konventioneller *Schlenk*-Techniken unter Inertgasatmosphäre (Argon des Reinheitsgrads 4.6) in unter Hochvakuum (bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) ausgeheizten Glasapparaturen. Flüssigkeiten, Lösungen und Lösungsmittel wurden unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

**Lösungsmittel und Chemikalien**

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach herkömmlichen Methoden getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert.

- Diethylether wurde über Kaliumhydroxid vorgetrocknet und anschließend von Natrium/Benzophenon abdestilliert.
- Tetrahydrofuran, Toluol, *n*-Hexan, und Acetonitril wurden direkt dem Lösungsmittelreinigungssystem SPS-800 von *M. Braun* entnommen.
- Deuterierte Lösemittel ($CDCl_3$, $CDOD_3$, DMSO-$d_6$, $D_2O$) wurden von der *Chemotrade Chemiehandels-GmbH* und *Euriso-Top* bezogen.

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

**Spektroskopie/Analytik**

Sämtliche NMR-Spektren ($^{1}$H-NMR, $^{13}$C- {$^{1}$H {-NMR, $^{31}$P- {$^{1}$H {-NMR, $^{31}$P-NMR, $^{11}$B-{$^{1}$H {-NMR und $^{29}$Si- {$^{1}$H {-NMR) wurden mit den Spektrometern AVANCE DPX-200, AVANCE NB-360 von *Bruker*, oder JNM-LA 400 FT von *Jeol* aufgenommen. Die $^{31}$P-{$^{1}$H {-MAS-NMR-Spektren wurden auf einem JEOL Eclipse Plus 400 MHz NMR-Spektrometer gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm, die $^{n}J$-Koplungskonstanten in Hz. Als interne Referenz dienten die Lösungsmittelsignale bzw. die externen Standards Tetramethylsilan ($^{29}$Si-NMR), Bortrifluoridetherat ($^{11}$B-NMR) und Orthophosphorsäure ($^{31}$P-NMR). Die Multiplizitäten wurden mit *s* (Singulett), *d* (Doublett), *t* (Triplett), *q* (Quartett) und *m* (Multiplett) aufgeführt. Alle NMR-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

EI-Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 8200 oder Mat 95 Massenspektrometer mit einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV gemessen. ESI-Massenspektren wurden auf einem Esquire-Massenspektrometer aufgenommen.

Kristallstrukturen wurden auf einem Siemens P4-Diffraktometer, Stoe IPDS I oder IPDS II aufgenommen. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit den Programmen SHELXS-97[110], WinGX 2002[111] und Olex[112]. Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogramm DIAMOND 3[113] erstellt.

Säulenchromatographische Trennungen wurden mittels Kieselgel 60 (230-400 mesh, 40-63 µm, Merck-Schuchardt) durchgeführt.

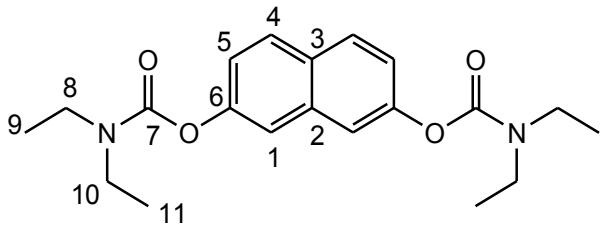
**HPLC**

Die Aufreinigung der entsprechenden Verbindungen wurden auf einem Gerät der Firma Septech mit GP-900 Controller und einem UVIS-205 Absorbance detektor der Firma Linear und einer *reversed phase* Hibrar 250-25 Säule (Li-Chrosphor 100, RP 18 (12µm)) der Firma Merck vorgenommen. Als Eluent wurde jeweils Acetonitril (HPLC grade) verwendet.

## 5.2 Synthese von Corannulen

### 5.2.1 Darstellung von 2,7-Bis(diethylcarbamyloxy)naphtalin

50.0 g (312 mmol) Dihydroxynaphtalin in 700 ml Pyridin werden für ca. 30 min mittels eines Eisbades gekühlt. Anschließend werden 119 ml (937 mmol) Diethylcarbamylchlorid zur Reaktionslösung getropft, wobei eine Braunfärbung derselben eintritt. Nach Beendigung der Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Tage auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung wiederum mittels eines Eisbades gekühlt und vorsichtig mit 250 ml 25%iger Salzsäure versetzt. Es bildet sich hellbrauner Feststoff. Das Reaktionsgemisch wird nun portionsweise in 200 ml 25%-ige Salzsäure gegeben und dann mit 300 ml dest. Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird über eine Fritte abgesaugt, gemörsert und dann in destilliertem Wasser gerührt. Anschließend wird er abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Eine Umkristallisation ist nicht notwendig. Man erhält das Produkt als beigen Feststoff in quantitativer Ausbeute.




**Ausbeute:** 112 g (311 mmol) [100%]

**$^{1}$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.82 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.9 Hz, 2H, H-4), 7.55 (d, $^{4}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 2.2 Hz, 2H, H-1), 7.26 (dd, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.9 Hz, $^{4}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 2.2 Hz, 2H, H-5), 3.36-3.50 (m, 8H, H-8, H-10), 1.19-1.31 (m, 12H, H-9, H-11) ppm.

**$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (50.32 Hz, $CDCl_3$):** δ = 154.0 (s, C-7), 149.5 (s, C-6), 134.2 (s, C-2) 128,7 (s, C-4), 128.7 (s, C-3), 120.9 (s, C-5), 117.8 (s, C-1), 42.0, 41.7 (s, C-8, C-10), 14.0, 13.8 (s, C-9, C-11) ppm.

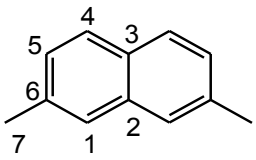
## 5.2.2 Darstellung von 2,7-Dimethylnaphtalin

a) Darstellung von MeMgI

14.5 g (600 mmol) Magnesiumspäne werden vorgelegt, mit trockenem Diethylether bedeckt und durch Zutropfen von 0.20 ml Dibromethan aktiviert. Nach der Zugabe von weiteren 50 ml trockenem Diethylether wird das verbleibende Lösungsmittel im Tropftrichter mit 31.4 ml (502 mmol) Methyliodid versetzt. Das Gemisch wird nun langsam zur Reaktionslösung getropft und diese anschließend für eine Stunde zum Sieden erhitzt.

b) Darstellung von 2,7-Dimethylnaphtalin

Zweimal werden jeweils 20.0 g (55.8 mmol) 2,7-Bis(diethylcarbamyloxy)naphtalen und 0.50 g (0.92 mmol) $NiCl_2$(dppp) in 150 ml trockenem Diethylether suspendiert. Anschließend wird die zuvor frisch hergestellte MeMgI-Lösung mittels eines dünnen Teflonschlauchs vom überschüssigen Magnesium getrennt und ebenfalls aufgeteilt. Unter starkem Rühren wird nun die Grignardlösung tropfenweise zur Reaktionslösung gegeben. Während der Zugabe ändert sich die Farbe der Lösung von rot über hellbraun zu grün. Anschließend wird die Lösung über Nacht bei 30°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mittels eines Eisbades gekühlt und vorsichtig tropfenweise mit jeweils 100 ml 25%-iger Salzsäure versetzt. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit 25%-iger Salzsäure (3 x 100 ml), destilliertem Wasser (150 ml) und Brine-Lösung (200 ml) gewaschen. Anschließend wird über $Na_2SO_4$ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine Umkristallisation ist nicht notwendig. Man erhält das Produkt als beigen Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute.




**Ausbeute:** 17.0 g (109 mmol) [98%]

**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.75 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.3 Hz, 2H, H-4), 7.57 (s, 2H, H-1), 7.30 (dd, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.3 Hz, $^4J(^1H\text{-}^1H)$ = 1.3 Hz, 2H, H-5), 2.55 (s, 6H, H-7) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$-NMR (50. 32 Hz, $CDCl_3$):** δ = 136.4 (s, C-6), 135.9 (s, C-2), 129.9 (s, C-3) 127.9 (s, C-5), 127.2 (s, C-4), 126.2 (s, C-1), 21.7 (s, C-7) ppm.

### 5.2.3 Darstellung von Dimethylacenaphtenchinon

1.5 l trockenes Dichlormethan werden auf -16°C gekühlt und mit 53.0 g (398 mmol) $AlCl_3$ versetzt. Anschließend wird eine Lösung aus 17.0 ml (199 mmol) Oxalylchlorid und 20.7 g (133 mmol) 2,7-Dimethylnaphtalin in 120 ml trockenem Dichlormethan zum Reaktionsgemisch getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird für weitere vier Stunden bei -16° C gerührt und anschließend die Reaktion zur Beendigung in 2 l Eiswasser gegeben. Nach 15 min werden die Phasen im Scheidetrichter getrennt und die organische Phase dreimal mit jeweils 1 l dest. Wasser gewaschen, über $Na_2SO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Rückstand wird nun mittels Säulenchromatographie mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Dichlormethan (1:1) als mobile Phase gereinigt. Man erhält einen gelben Feststoff, der beide Isomere im Verhältnis 41:10 beinhaltet.

**Ausbeute (beide Isomere):** 14.3 g (69.5 mmol) [51%]

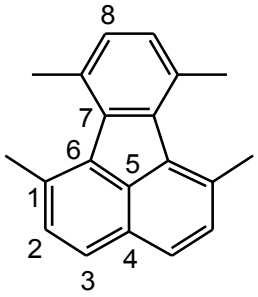
### 5.2.4 Darstellung von 1,6, 7, 10-Tetramethylfluoranthen (**1**)

a) Zu einer Suspension aus 14.3 g (68.0 mmol) Dimethylacenaphtenchinon in 360 ml Methanol werden nacheinander zuerst 36.0 ml 3-Pentanon und anschließend 84 ml einer 20%-KOH-Lösung in Methanol gegeben. Nach 12h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktion durch Zugabe von 200 ml destilliertem Wasser beendet und das Lösungsgemisch in einen Scheidetrichter überführt. Zunächst werden 200 ml Dichlormethan hinzugefügt und das Gemisch anschließend mit 150 ml 10%iger Salzsäure gewaschen. Nun werden die Phasen getrennt und die organische Phase zweimal mit dest. Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt ohne Aufreinigung weiter eingesetzt.

b) Das Rohprodukt aus Synthese a wird mit 360 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Anschließend werden 70 ml 2,5-Norbornadien hinzugegeben und die Reaktionslösung auf 130°C erhitzt. Mittels DC-Kontrolle wird der Verlauf der Reaktion beobachtet und diese zu einem geeigneten Zeitpunkt (ca. 24h) nach Herunterkühlen der Lösung auf Raumtemperatur durch Zugabe von dest. Wasser beendet. Die Lösung wird einige Zeit gerührt, bis ein großer Teil des

Essigsäureanhydrids hydrolysiert ist. Anschließend wird sie mit Toluol versetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 10%iger Natronlauge gewaschen. Anschließend wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Cyclohexan als Eluent säulenchromatographisch gereinigt.

**Ausbeute:** 7.60 g (29.4 mmol) [44%]



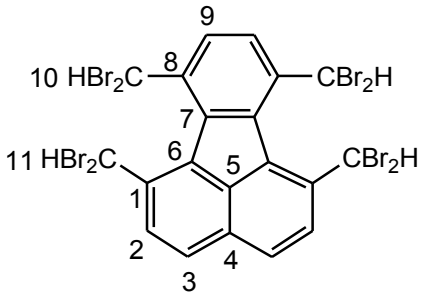

**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.78 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.2 Hz, 2H, H-3), 7.46 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.2 Hz, 2H, H-2), 7.23 (s, 2H, H-8), 2.95 (s, 6H, -$CH_3$), 2.87 (s, 6H, -$CH_3$) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$-NMR (50.32 Hz, $CDCl_3$):** δ = 139.9 (s, C-Ar), 134.9 (s, C-Ar), 133.7 (s, C-Ar), 131.9 (s, C-Ar), 131.8 (s, C-Ar), 130.7 (s, C-Ar), 129.6 (s, C-Ar), 126.6 (s, C-Ar), 126.1 (s, C-Ar), 25.1 (s, -$CH_3$), 24.3 (s, -$CH_3$) ppm.

### 5.2.5 Darstellung von 1,6,7,10-Tetrakis(dibromomethyl)fluoranthen (**2**)

3.80 g (14.7 mmol) 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**) werden in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Anschließend werden 23.5 g (132 mmol) N-Bromsuccinimid und 168 mg (0,70 mmol) Dibenzoylperoxid hinzugefügt und die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt. Zusätzlich wird sie mit einer 3Watt-Lichtquelle bestrahlt. Mittels DC-Kontrolle wird der Verlauf der Reaktion überwacht. Sobald die Reaktion beendet ist, wird die Reaktionslösung mit dest. Wasser versetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wird dreimal mit jeweils 200 ml dest. Wasser gewaschen, über $Na_2SO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird nun mittels Säulenchromatographie mit Cyclohexan als Eluent gereinigt. Man erhält das Produkt als gelben Feststoff.

**Ausbeute:** 8.20 g (9.30 mmol) [63%]




**$^{1}$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 8.26 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.6 Hz, 2H, H-2), 8.21 (s, 2H, H-9), 7.95 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.6 Hz, 2H, H-3), 7.21 (s, 2H, H-10), 7.09 (s, 2H, H-11) ppm.

**$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (50.32 Hz, $CDCl_3$):** δ = 138.0 (s, C-Ar), 136.6 (s, C-Ar), 132.4 (s, C-9), 131.9 (s, C-Ar), 131.6 (s, C-2), 130.2 (s, C-Ar), 130.1 (s, C-Ar), 129.2 (s, C-3), 127.7 (s, C-Ar ), 39.0 (s, C-10), 38.4 (s, C-11) ppm.

### 5.2.6 Darstellung von 1,2,5,6-Tetrabromcorannulen (**3**)

Zu 8.00 g (9.00 mmol) 1,6,7,10-Tetrakis(dibromomethyl)fluoranthen in einem Lösungsmittelgemisch aus 400 ml Dioxan und 160 ml dest. Wasser werden 6.00 g (150 mmol) festes Natriumhydroxid gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wird die Lösung mit 50 ml 25%iger Salzsäure versetzt und der entstandene Feststoff abfiltriert und getrocknet. Eine Umkristallisation ist für einen positiven Verlauf der folgenden Reaktionen nicht erforderlich.

**Rohausbeute:** 4.00 g (7.00 mmol) [79%]

### 5.2.7 Darstellung von Corannulen (**4**)

5.00 ml 4%ige Salzsäure werden zu einer Suspension aus 0.50 g (0.90 mmol) Tetrabromcorannulen (**3**), 6.00 g (91.7 mmol) Zinkpulver und 2.15 g (13.0 mmol) Kaliumiodid in 100 ml Ethanol gegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt und der Fortschritt der Reaktion mittels DC-Kontrolle überwacht. Alle 8 bis 12h werden dieselben Mengen an Salzsäure, Zinkpulver und Kaliumiodid hinzugegeben und die Reaktion mittels DC-Kontrolle überwacht. Zur Beendung der Reaktion wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht, das überschüssige Zinkpulver abfiltriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Die organische Phase wird dreimal mit jeweils 100 ml dest. Wasser gewaschen und die wässrige Phase einmal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen werden über $Na_2SO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wir nun mit Cyclohexan als mobile Phase säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält die Verbindung als farblosen Feststoff.

**Ausbeute:** 200 mg (0.80 mmol) [91%]

**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.82 (s, 10H) ppm.

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR (50.32 Hz, $CDCl_3$):** δ = 135.7 (s, C-Ar), 130.8 (s, C-Ar), 127.0 (s, C-Ar) ppm.

## 5.3 Darstellung von Monobromcorannulen (**5**)

320 mg (1.28 mmol) Corannulen (**4**) werden in 24 ml trockenem Dichlormethan gelöst und anschließend mit 502 mg (2.43 mmol) Iodmonobromid versetzt. Nach Rühren über Nacht werden weiter 50 ml Dichlormethan zur Reaktionslösung gegeben und diese mit 5%iger $NaSO_3$-Lösung solange gewaschen, bis eine Gelbfärbung der Lösung eintritt. Nun werden die Phasen getrennt und die organische Phase noch zweimal mit je 50 ml dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über $Na_2SO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Cyclohexan als Laufmittel über eine kurze Silicasäule filtriert und anschließend mittels HPLC mit Acetonitril als mobiler Phase chromatographiert. Man erhält die Verbindungen als farblose bzw. hellgelbe Feststoffe.

a) Corannulen

**Ausbeute:** 43.0 mg (0.17 mmol) [13%]

b) Monobromcorannulen

**Ausbeute:** 214 mg (0.65 mmol) [51%]

**Schmp.:** 201°C

**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.94 (s, 1H, H-Ar), 7.57-7.87 (m, 8H, H-Ar) ppm.

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR (50.32 Hz, $CDCl_3$):** δ = 135.6 (s, C-Ar), 135.4 (s, C-Ar), 134.7 (s, C-Ar), 134.4 (s, C-Ar), 131.7 (s, C-Ar), 130.8 (s, C-Ar), 130.5 (s, C-Ar), 129.9 (s, C-Ar),

129.3 (s, C-Ar), 127.9 (s, C-Ar), 127.6 (s, C-Ar), 127.1 (s, C-Ar), 126.9 (s, C-Ar), 126.3 (s, C-Ar), 125.8 (s, C-Ar), 121.2 (s, C-Ar) ppm.

**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 328 $[M]^+$, berechnet für **5** ($C_{20}H_9Br$) = 328 g/mol.

c) Dibromcorannulen

**Ausbeute:** 33.0 mg (0.08 mmol) [6%]

**EI MS (70 eV, 172 ºC):** *m/z* = 406 $[M]^+$, berechnet für $C_{20}H_8Br_2$ = 406 g/mol.

## 5.4 Umsetzung von Monobromcorannulen (**5**) mit *tert*-Butyllithium

Zu einer Lösung aus 250 mg (0.76 mmol) Monobromcorannulen (**5**) in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran werden bei -78°C langsam 0.52 ml (0.84 mmol) einer *tert*-Butyllithiumlösung (1.6 M in Pentan) getropft. Nach zwei Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur werden 0.11 ml (0.84 mmol) Trimethylchlorsilan hinzugegeben und die Reaktionsmischung über 12h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Zugabe von 30 ml dest. Wasser werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase anschließend zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $Na_2SO_4$ getrocknet und im Vakuum bis zur Trockne eingeengt.

**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 322 $[M]^+$, berechnet für Trimethylsilylcorannulen (**6**) ($C_{23}H_{18}Si$) = 322 g/mol, *m/z* = 400 $[M]^+$, berechnet für Bromtrimethylsilylcorannulen (**7**) ($C_{23}H_{17}BrSi$) = 400 g/mol.

## 5.5 Alternative Route zu silylierten Corannulenen

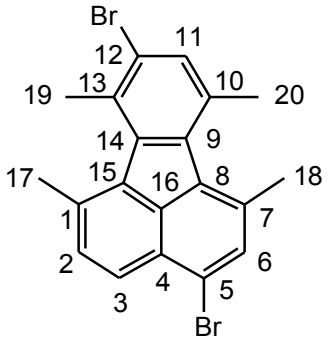
### 5.5.1 Bromierung von 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**)

4.26 g (16.5 mmol) 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**) werden in 400 ml trockenem Acetonitril gelöst und die Lösung anschließend mittels eines Eisbades gekühlt. Nun wird tropfenweise eine Lösung aus 2.93 g (16.5 mmol) N-Bromsuccinimid in 120 ml Acetonitril hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 150 ml dest. Wasser beendet und die Lösung mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit dest. Wasser und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und

anschließend über $Na_2SO_4$ getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent: Cyclohexan) ergeben die Verbindungen als gelbe Feststoffe.

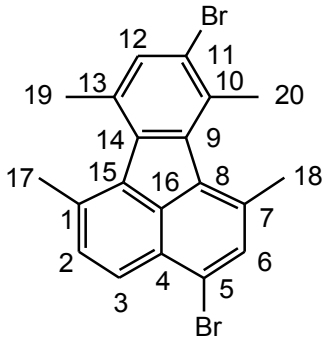
a) 3,8-Dibrom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**8**) /3,9-Dibrom-1,6,7,10-tetramethyl-fluoranthen (**9**) (im Verhältnis 2:1)

**Ausbeute:** 100 mg (0.24 mmol) [2%]




**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.85 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8,4 Hz, 1H, H-3), 7.54 (s, 1H, H-6), 7.39 (s, 1H, H-11), 7.37 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.4 Hz, 1H, H-2), 2.72 (s, 3H, H-18), 2.68 (s, 3H, H-17), 2,64 (s, 6H, C-19, C-20) ppm.

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR (90.61 Hz, $CDCl_3$):** δ = 141.5 (s, C-Ar), 138.4 (s, C-Ar), 134.6 (s, C-6), 134.5 (s, C-Ar), 134.1 (s, C-11), 133.3 (s, C-Ar), 133.0 (s, C-Ar), 132.7 (s, C-2), 131.7 (s, C-Ar), 130.9 (s, C-Ar), 129.4 (s, C-Ar), 126.7 (s, C-Ar), 126.0 (s, C-Ar), 125.7 (s, C-3), 124.8 (s, C-Ar), 121.4 (s, C-Ar), 24.6 (s, C-18), 24.5 (s, C-17), 24.3 (s, C-19, C-20) ppm.




**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.84 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.4 Hz, 1H, H-3), 7.56 (s, 1H, H-6), 7.40 (s, 1H, H-12), 7.35 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.4 Hz, 1H, H-2), 2.77 (s, 3H, H-17), 2.66 (s, 3H, H-19), 2.64 (s, 3H, H-18), 2.62 (s, 3H, C-20) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$-NMR (90.61 MHz, $CDCl_3$):** δ = 141.2 (s, C-Ar), 138.8 (s, C-Ar), 134.5 (s, C-Ar), 134.3 (s, C-6), 134.1 (s, C-12), 133.8 (s, C-Ar), 133.2 (s, C-Ar), 133.0 (s, C-2), 132.6 (s, C-Ar), 131.0 (s, C-Ar), 129.3 (s, C-Ar), 126.1 (s, C-Ar), 125.5 (s, C-3), 125.4 (s, C-Ar), 125.0 (s, C-Ar), 121.8 (s, C-Ar), 24.9 (s, C-17), 24.4 (s, C-20), 24.3 (s, C-18), 23.9 (s, C-19) ppm.

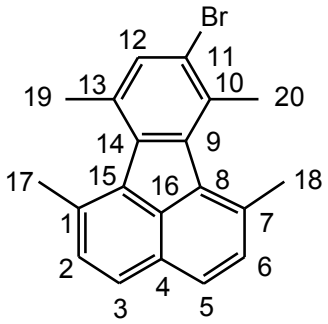
**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 414 $[M]^+$, berechnet für **8/9** ($C_{20}H_{16}Br_2$) = 414 g/mol.

b) 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**)

Umkristallisation aus DCM/EtOH ergeben gelbe Kristalle.

**Ausbeute:** 4.45 g (13.2 mmol) [80%]

**Schmp.:** 120°C




**$^1H$-NMR (360.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.71 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.2 Hz, 1H, H-3), 7.70 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.2 Hz, 1H, H-5), 7.44 (s, 1H, H-12), 7.37 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.2 Hz, 1H, H-2), 7.37 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.2 Hz, 1H, H-6), 2.83 (s, 3H, H-18), 2.75 (s, 3H, H-17), 2.72 (s, 3H, H-20), 2.71 (s, 3H, C-19) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$-NMR (90.61 MHz, $CDCl_3$):** δ = 141.8 (s, C-Ar), 139.1 (s, C-Ar), 134.4 (s, C-Ar), 133.8 (s, C-Ar), 133.7 (s, C-Ar), 133.4 (s, C-Ar), 132.5 (s, C-Ar), 132.3 (s, CAr), 131.9 (s, C-Ar), 131.6 (s, C-Ar), 130.8 (s, C-Ar), 129.2 (s, C-Ar), 126.6 (s, C-Ar), 126.5 (s, C-Ar), 126.4 (s, C-Ar), 125.6 (s, C-Ar), 25.0 (s, $-CH_3$), 24.7 (s, $-CH_3$) 24.4 (s, $-CH_3$), 24.0 (s, $-CH_3$) ppm.

**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 336 $[M]^+$, berechnet für **10** ($C_{20}H_{17}Br$) = 336 g/mol.

c) 1,6,7,10-Tetramethylfluoranthen (**1**)

**Ausbeute:** 380 mg (1.50 mmol) [9%]

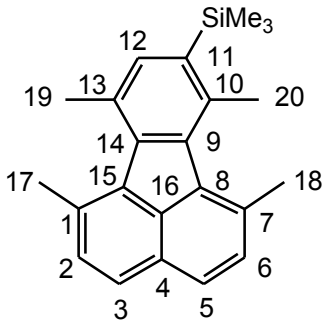
## 5.5.2 Darstellung von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**)

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 1.20 g (3.50 mmol) 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) in 50 ml Tetrahydrofuran werden langsam 2.10 ml (5.30 mmol) n-Butyllithium gegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur werden 0.88 ml (7.00 mmol) Trimethylchlorsilan dazugetropft. Nach weiteren 1.5h Rühren bei -78°C wird die Reaktion durch Zugabe von 50 ml Wasser beendet und die Reaktionsmischung über Nacht aufgetaut.

Nun wird die Lösung mit 50 ml Dichlormethan extrahiert und die organische Phase zweimal mit je 50 ml dest. Wasser und einmal mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über $Na_2SO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration über eine Kieselgelsäule (Eluent: Cyclohexan) und anschließender Trennung auf der HPLC (Eluent: Acetonitril) erhält man die Verbindung als gelben Feststoff. Lösen einer kleinen Menge in $CDCl_3$ und Abdampfen des Lösungsmittels ergeben gelbe Einkristalle.

**Ausbeute:** 0.90 g (2.70 mmol) [75%]

Schmp.:114°C




**$^{1}$H-NMR (360.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.72 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.2 Hz, 1H, H-5), 7.71 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.2 Hz, 1H, H-3), 7.40 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.2 Hz, 1H, H-2), 7.39 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.0 Hz, 1H, H-6), 7.38 (s, 1H, H-12), 2.90 (s, 3H, H-18), 2.82 (s, 3H, H-20), 2.81 (s, 3H, H-19), 2.79 (s, 3H, H-17), 0.48 (s, 9H, -$SiMe_3$) ppm.

**$^{13}$C{$^{1}$H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 140.7 (s, C-Ar), 140.1 (s, C-Ar), 138.8 (s, C-9), 137.5 (s, C-Ar), 135.2 (s, C-Ar), 135.2 (s, C-Ar), 134.5 (s, C-Ar), 133.7 (s, C-Ar), 132.0 (s, C-Ar ), 131.9 (s, C-Ar), 131.7 (s, C-Ar), 131.6 (s, C-Ar), 128.3 (s, C-Ar), 126.5 (s, C-Ar), 126.3 (s, C-Ar), 125.9 (s, C-Ar), 24.9 (s, -$CH_3$), 24.8 (s, -$CH_3$), 24.3 (s, -$CH_3$), 0.4 (s, $^{1}J(^{13}C\text{-}^{29}Si)$ = 52 Hz, -$SiMe_3$) ppm.

**$^{29}$Si{$^{1}$H}-NMR (71.55 MHz, $CDCl_3$):** δ = -4.2 ppm.

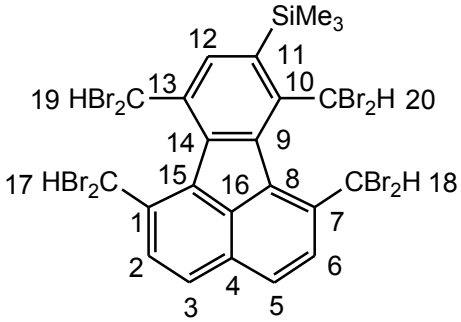
**EI MS (70 eV, 151 ºC):** *m/z* = 330 $[M]^+$, berechnet für **11** ($C_{23}H_{26}Si$) = 330 g/mol.

### 5.5.3 Umsetzung von 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**) mit NBS

1.27 g (3.80 mmol) 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**11**) werden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Anschließend werden 6.15 g (34.6 mmol) N-Bromsuccinimid und 44.0 mg (0.19 mmol) Dibenzoylperoxid hinzugefügt und die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt. Zusätzlich wird sie mit einer XX-Watt-Lichtquelle bestrahlt. Nach 48h wird die Reaktionslösung mit dest. Wasser versetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wird dreimal mit jeweils 100 ml dest. Wasser gewaschen, über $Na_2SO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird nun mittels Säulenchromatographie mit Cyclohexan als Eluent gereinigt.

a) 8-Trimethylsilyl-1,6,7,10-tetrakis(dibromomethyl)fluoranthen (**12**)

**Ausbeute:** 0.20 g (0.20 mmol) [5%]




**$^1$H-NMR (360.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 8.55 (s, 1H, H-12), 8.28 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.6 Hz, 1H, H-2), 8.25 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.6 Hz, 1H, H-6), 7.96 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.6 Hz, 1H, H-5), 7.95 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.4 Hz, 1H, H-3), 7.22 (s, 1H, H-17), 7.18 (s, 1H, H-18), 7.13 (s, 1H, H-19), 7.08 (s, 1H, H-20), 0.76 (s, 9H, -$SiMe_3$) ppm.

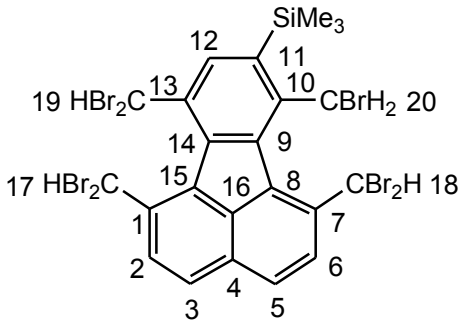
**$^{13}$C{$^1$H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 145.2 (s, C-11), 142.5 (s, C-12), 142.1 (s, C-13), 136.7 (s, C-Ar), 136.4 (s, C-Ar), 136.3 (s, C-Ar), 133.3 (s, C-14), 132.5 (s, C-9), 132.0 (s, C-2), 131.5 (s, C-6), 130.2 (s, C-4), 129.2 (s, C-5), 128.9 (s, C-3), 128.7 (s, C-15), 127.4 (s, C-8), 40.9 (s,C-19), 40.3 (s, C-17), 38.9 (s, C-18), 38.6 (s, C-20), 4.1 (s, -$SiMe_3$) ppm.

**$^{29}$Si{$^1$H}-NMR (71.55 MHz, $CDCl_3$):** δ = -0.4 ppm.

**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 954 $[M]^+$, berechnet für **12** ($C_{23}H_{18}Br_8Si$) = 954 g/mol.

b) 7-Brommethyl-8-trimethylsilyl-1,6,10-tris(dibrommethyl)methylfluoranthen (**13**)

**Ausbeute:** 1.48 g (1.70 mmol) [44%]




**$^1$H-NMR (360.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 8.35 (s, 1H, H-12), 8.27 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.6 Hz, 1H, H-6), 8.24 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.6 Hz, 1H, H-2), 7.94 (dd, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.6 Hz, $^4J(^1H\text{-}^1H)$ = 3.9 Hz, 2H, H-3, H-5), 7.56 (s, 1H, H-18), 7.19 (s, 1H, H-17), 7.08 (s, 1H, H-19), 4.93 (s, 2H, H-20), 0.65 (s, 9H, -$SiMe_3$) ppm.

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 145.0 (s, C-11), 140.3 (s, C-12), 139.0 (s, C-10), 138.0 (s, C-9), 136.6 (s, C-Ar), 136.1 (s, C-Ar), 136.0 (s, C-Ar), 133.3 (s, C-14), 132.0 (s, C-6), 131.3 (s, C-2), 130.4 (s, C-Ar), 130.1 (s, C-Ar), 129.2 (s, C-Ar), 129.1 (s, C-3), 128.5 (s, C-5), 128.0 (s, C-Ar), 41.4 (s, C-18), 39.2 (s, C-17), 39.1 (s, C-19), 34.7 (s, C-10), 1.6 (s, -$SiMe_3$) ppm.

**$^{29}$Si{$^1$H}-NMR (71.55 MHz, $CDCl_3$):** δ = -1.2 ppm.

**EI MS (70 eV, 228 ºC):** *m/z* = 876 $[M]^+$, berechnet für **13** ($C_{23}H_{19}Br_7Si$) = 876 g/mol.

### 5.5.4 Darstellung von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (**14**)

Zu einer Suspension aus 1.38 g (1.35 mmol) 7-Brommethyl-8-trimethylsilyl-1,6,10-tris(dibrommethyl)methylfluoranthen (**13**) in einem Lösungsmittelgemisch aus 50 ml Dioxan und 20 ml Wasser werden 2.20 g (55.0 mmol) festes Natriumhydroxid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde zum Sieden erhitzt und nach Erkalten auf Raumtemperatur mit 25 ml 25%-iger Salzsäure versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält das Produkt als ockerfarbenen Feststoff.

**Ausbeute:** 620 mg (1.10 mmol) [82%]

**Schmp.:** > 230°C

**$^{1}$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 8.10 (s, 1H, H-Ar), 8.05 (s, 1H, H-Ar), 7.90 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.6 Hz, 1H, H-Ar), 8.84 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.6 Hz, 2H, H-Ar), 7.80 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.6 Hz, 1H, H-Ar), 0.53 (s, 9H, -$SiMe_3$) ppm.

**$^{13}$C{$^{1}$H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 142.8 (s, C-Ar), 136.3 (s, C-Ar), 135,5 (s, C-Ar), 134.6 (s, C-Ar), 134.2 (s, C-Ar), 133.9 (s, C-Ar), 133.6 (s, C-Ar), 133.4 (s, C-Ar), 131.8 (s, C-Ar), 131.1 (s, C-Ar), 130.3 (s, C-Ar), 130.2 (s, C-Ar), 130.0 (s, C-Ar), 128.8 (s, C-Ar), 128.1 (s, C-Ar), 127.8 (s, C-Ar), 127.3 (s, C-Ar), 124.1 (s, C-Ar), 124.0 (s, C-Ar), 122.0 (s, C-Ar), 0.5 (s, -$SiMe_3$) ppm.

**$^{29}$Si{$^{1}$H}-NMR (71.55 MHz, $CDCl_3$):** δ = -2.9 ppm.

**EI MS (70 eV, 207 ºC):** *m/z* = 556 $[M]^+$, berechnet für **14** ($C_{23}H_{15}Br_3Si$) = 556 g/mol.

### 5.5.5 Umsetzung von 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen (**14**) mit Zink

2.60 ml 4%ige Salzsäure werden zu einer Suspension aus 0.26 g (0.50 mmol) 4-Trimethylsilyl-1,2,6-tribromcorannulen, 3.10 g (48.0 mmol) Zinkpulver und 1.10 g (7.00 mmol) Kaliumiodid in 50 ml Ethanol gegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt und der Fortschritt der Reaktion mittels DC-Kontrolle überwacht. Alle 8 bis 12h werden dieselben Mengen an Salzsäure, Zinkpulver und Kaliumiodid hinzugegeben. Nach fünf Tagen wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht. Das überschüssige Zinkpulver wird abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Die organische Phase wird dreimal mit jeweils 100 ml dest. Wasser gewaschen und die wässrige Phase einmal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $Na_2SO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wir nun mit Cyclohexan als mobile Phase säulenchromatographisch vorgereinigt. Eine Trennung der einzelnen Substrate mittels HPLC und Acetonritril als Eluent führt zu farblosen bzw. gelben Feststoffen

a) Corannulen (**4**)

**Ausbeute:** 18.0 mg (0.07 mmol) [15%]

b) Trimethylsilylcorannulen (**6**)

**Ausbeute:** 50.0 mg (0.16 mmol) [33%]

**$^{1}$H-NMR (360.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 8.05 (s, 1H, H-Ar), 8.01 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.0 Hz, 1H, H-Ar), 7.84 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.0 Hz, 1H, H-Ar), 7.81 (m, 6H, H-Ar), 0.56 (s, 9H, -$SiMe_3$) ppm.

**$^{13}$C{$^{1}$H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 141.0 (s, C-Ar), 136.4 (s, C-Ar), 136.1 (s, C-Ar), 135.9 (s, C-Ar), 135.4 (s, C-Ar), 134.2 (s, C-Ar), 133.3 (s, C-Ar), 131.0 (s, C-Ar), 130.8 (s, C-Ar), 130.4 (s, C-Ar), 129.8 (s, C-Ar), 127.6 (s, C-Ar), 127.2 (s, C-Ar), 127.0 (s, C-Ar), 126.9 (s, C-Ar), 126.8 (s, C-Ar), 126.7 (s, C-Ar), 0.6 (s, -$SiMe_3$) ppm.

**$^{29}$Si{$^{1}$H}-NMR (71.55 MHz, $CDCl_3$):** δ = -3.6 ppm.

**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 322 $[M]^+$, berechnet für **6** ($C_{23}H_{18}Si$) = 322 g/mol.

c) Brom- Trimethylsilylcorannulen (**7**)

**Ausbeute:** 40.0 mg (0.10 mmol) [9%]

**$^{1}$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 8.14 (s, 1H, H-Ar), 7.98 (s, 1H, H-Ar), 7.90 (s, 1H, H-Ar), 7.88 (s, 1H, H-Ar), 7.78 (m, 4H, H-Ar), 0.51 (s, 9H, -$SiMe_3$) ppm.

**$^{29}$Si{$^{1}$H}-NMR (71.55 MHz, $CDCl_3$):** δ = -3.4 ppm.

**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 400 $[M]^+$, berechnet für **7** ($C_{23}H_{17}BrSi$) = 400 g/mol.

## 5.6 Einführung weiterer funktioneller Gruppen

### 5.6.1 Darstellung von 8-Dimethylsilyl-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**15**)

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 0.70 g (1.20 mmol) 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) in einem Gemisch aus 20 ml Tetrahydrofuran und 7 ml Hexan werden langsam 0.75 ml (1.90 mmol) *n*-Butyllithium gegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur werden 0.87 ml (2.50 mmol) Dimethylchlorsilan dazugetropft. Nach weiteren 1,5 h Rühren bei -78°C wird die Reaktion durch Zugabe von 50 ml Wasser beendet und die Reaktionsmischung über Nacht aufgetaut.

Nun wird die Lösung mit 50 ml Dichlormethan extrahiert und die organische Phase zweimal mit je 50 ml dest. Wasser und einmal mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über $Na_2SO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration über eine Kieselgelsäule

(Eluent: Cyclohexan) und anschließender Trennung auf der HPLC (Eluent: Acetonitril) erhält man die Verbindung als gelbes, viskoses Öl.

**Ausbeute:** 260 mg (0.80 mmol) [66%]

**$^{1}$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.83 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.2 Hz, 2H), 7.62 (s, 1H), 7.50 (dd, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.2 Hz, $^{4}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 3.0 Hz, 2H), 5.00 (sept, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 4.0 Hz, $^{1}J(^{29}Si\text{-}^{1}H)$ = 188 Hz, 1H), 0.77 (d, 6H, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 3.7 Hz, -$SiHMe_2$) ppm.

**$^{13}$C{$^{1}$H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 141.1 (s, C-Ar), 140.0 (s, C-Ar), 137.7 (s, C-Ar), 136.6 (s, C-Ar), 135.1 (s, C-Ar), 134.5 (s, C-Ar), 133.7 (s, C-Ar), 132.2 (s, C-Ar), 131.9 (s, C-Ar), 131.8 (s, C-Ar), 131.7 (s, C-Ar), 128.6 (s, C-Ar), 126.6 (s, C-Ar), 126.4 (s, C-Ar), 126.0 (s, C-Ar), 125.3 (s, C-Ar), 25.0 (s, -$CH_3$), 24.8 (s, -$CH_3$), 24.3 (s, -$CH_3$), 23.8 (s, -$CH_3$), -3.0 (s, $^{1}J(^{13}C\text{-}^{29}Si)$ = 52 Hz, -$SiMe_3$) ppm.

**$^{29}$Si{$^{1}$H}-NMR (71.55 MHz, $CDCl_3$):** δ = -19.6 ($^{1}J(^{29}Si\text{-}^{13}C$ = 52 Hz) ppm.

**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 316 $[M]^+$, berechnet für **15** ($C_{22}H_{24}Si$) = 316 g/mol.

### 5.6.2 Darstellung von 8-Diphenylphosphin-1,6,7,10-tetramethyl-fluoranthen (**16**)

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 0.20 g (0.60 mmol) 8-Brom-1,6,7,10-tetramethylfluoranthen (**10**) in 85 ml Tetrahydrofuran werden langsam 0.36 ml (0.90 mmol) n-Butyllithium gegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur werden 0.34 ml (1.80 mmol) Diphenylphosphinchlorid über eine halbe Stunde dazugetropft. Nach weiteren 1,5h Rühren bei -78°C wird die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand über eine Kieselgelsäule (Eluent: Cyclohexan) chromatographiert. Man erhält die Verbindung als gelben Feststoff.

**Ausbeute:** 58.0 mg (0.13 mmol) [22%]

**$^{1}$H-NMR (360.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.68 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.2 Hz, 2H, H-Ar), 7.38 (m, 12H), 6.61 (s, 1H, H-Ar), 2.83 (s, 3H, -$CH_3$), 2.73 (s, 3H, -$CH_3$), 2.67 (s, 3H, -$CH_3$), 2.58 (s, 3H, -$CH_3$) ppm.

**$^{13}$C{$^{1}$H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 137.3 (s, C-Ar), 137.1 (s, C-Ar), 136.0 (s, C-Ar), 134.7 (s, C-Ar), 134.3 (s, C-Ar), 133.1 (s, C-Ar), 133.0 (s, C-Ar), 132.7 (s, C-Ar), 132.6 (s, C-Ar), 132.4 (s, C-Ar), 132.2 (s, C-Ar), 132.0 (s, C-Ar), 131.8 (s, C-Ar),

131.4 (s, C-Ar), 131.2 (s, C-Ar), 129.9 (s, C-Ar), 129.4 (s, C-Ar), 129.3 (s, C-Ar), 129.1 (s, C-Ar), 129.0 (s, C-Ar), 128.7 (s, C-Ar), 128.4 (s, C-Ar), 127.0 (s, C-Ar), 126.9 (s, C-Ar), 126.7 (s, C-Ar), 126.6 (s, C-Ar), 24.8 (s, -$CH_3$), 24.7 (s, -$CH_3$), 24.2 (s, -$CH_3$).

**$^{31}P\{^1H\}$-NMR (145.78 MHz, $CDCl_3$):** δ = -11.2 ppm.

**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 442 $[M]^+$, berechnet für **16** ($C_{32}H_{27}P$) = 442 g/mol.

### 5.6.3 Synthese des Corannulenphosphonsäurediisopropylesters (**17**)

70.0 mg (0.21 mmol) Monobromcorannulen (**5**) werden mit 12.0 ml (48.6 mmol) Triisopropylphosphit und 0.03 g (0.03 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ für fünf Tage zum Sieden erhitzt. Überschüssiges Triisopropylphosphit wird am Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat) gereinigt. Man erhält das gewünschte Produkt als gelben Feststoff.

**Ausbeute:** 0.03 g (0.07 mmol) [34 %]

**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 8.62 (d, $^3J$(1H-$^{31}$P) = 18 Hz, 1H, H-Ar), 8.22 (d, $^3J$(1H-$^1$H) = 10 Hz, 1H, H-Ar), 7.81-7.86 (m, 7H, H-Ar), 4.69-4.85 (m, 2H, -CH), 1.45 (d, $^3J$($^1$H-$^1$H) = 6.0Hz, 6H, -$CH_3$), 1.17 (d, $^3J$($^1$H-$^1$H) = 6.0 Hz, 6H, -$CH_3$) ppm.

**$^{31}P\{^1H\}$-NMR (145.78 MHz, $CDCl_3$):** δ = 17.6 ppm.

**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 414 $[M]^+$, berechnet für **17** ($C_{26}H_{23}O_3P$) = 414 g/mol.

## 5.7 Synthese eines potentiellen Buckycatchers

### 5.7.1 Darstellung von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan

Diese Reaktion wurde nach der Vorschrift von Feng *et al.*[92] durchgeführt. Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff.

**Ausbeute:** 3.90 g (10.6 mmol) [85%]

**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.49 (d, $^3J$($^1$H-$^1$H) = 8.1 Hz, 4H, H-Ar), 7.34 (d, $^3J$($^1$H-$^1$H) = 8.1 Hz, 4H, H-Ar), 0.53 (s, 6H, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 136.4 (s, C-Ar), 135.7 (s, C-Ar), 134.5 (s, C-Ar), 131.1 (s, C-Ar), 130.9 (s, C-Ar), 124.2 (s, C-Ar), -2.6 (s, $^1J$($^{13}$C-$^{29}$Si) = 54 Hz, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{29}$Si{$^{1}$H}-NMR (71.55 MHz, $CDCl_3$):** δ = -7.0 ppm.

### 5.7.2 Umsetzung von Bis(4-bromphenyl)dimethylsilan mit $B(OMe)_3$

3.90 g (10.6 mmol) Bis(4-bromophenyl)dimethylsilan werden in einer Mischung aus 70 ml Diethylether und 20 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -78°C heruntergekühlt und tropfenweise mit 12.8 ml (31.8 mmol) *n*-Butyllithiumlösung (2.5 M in Hexan) versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen auf -10°C wird das Reaktionsgemisch wieder auf -78°C gekühlt und 18.0 ml (159 mmol) Borsäuretrimethylester werden hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht wird für weitere 8 h gerührt und anschließend die Reaktion durch Zugabe von 90 ml 4%iger Salzsäure beendet. Nach weiteren 48h wird die Reaktionslösung nochmals mit 4%iger Salzsäure (170 ml) versetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wird zweimal mit dest. Wasser und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über $Na_2SO_4$ und Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Rückstand mit einem Laufmittelgemisch aus Essigsäureethylester und Hexan (1:1) säulenchromathographisch aufgetrennt. Man erhält die Verbindungen **18** und **19** als farblose Feststoffe.

a) 4-((4-Hydroxyphenyl)dimethylsilyl)phenylborsäure (**18**)

**Ausbeute:** 0.50 g (1.95 mmol) [18%]

**$^{1}$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 8.19 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.0 Hz, 2H, H-Ar), 7.67 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.0 Hz, 2H, H-Ar), 7.43 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.0 Hz, 2H, H-Ar), 6.88 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.0 Hz, 2H, H-Ar), 2.08 (s, 1H, -OH), 0.58 (s, 6H, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{13}$C{$^{1}$H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 156.7 (s, C-Ar), 144.3 (s, C-Ar), 142.4 (s, C-Ar), 135.9 (s, C-Ar), 134.6 (s, C-Ar), 133.7 (s, C-Ar), 133.4 (s, C-Ar), 132.7 (s, C-Ar), 132.4 (s, C-Ar), 130.6 (s, C-Ar), 128.6 (s, C-Ar), 115.1 (s, C-Ar), -2.4 (s, $^{1}J(^{13}C\text{-}^{29}Si)$ = 45 Hz, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{29}$Si{$^{1}$H}-NMR (71.55 MHz, $CDCl_3$):** δ = -9,0 ppm.

**$^{11}$B{$^{1}$H}-NMR (115.54 MHZ, $CDCl_3$):** δ = 31.2 ppm.

**ESI MS:** *m/z* = 300 [M - H]-, berechnet für $C_{16}H_{21}BO_3Si$ = 299 g/mol.[i]

b) Bis(4-borsäurephenyl)dimethylsilan (**19**)

**Ausbeute:** 1.30 g (4.30 mmol) [41%]

**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CD_3OD$):** δ = 7.63 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.0 Hz, 4H, H-Ar), 7.42 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.0 Hz, 4H, H-Ar), 0.45 (s, 6H, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR (50.32 MHz, $CD_3OD$):** δ = 141.1 (s, C-Ar), 134.1 (s, C-Ar), 133.9 (s, C-Ar), -2.49 (s, $^1J(^{13}C\text{-}^{29}Si)$ = 54 Hz, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{29}$Si{$^1$H}-NMR (71.55 MHz, $CD_3OD$):** δ = -8.53 ppm.

**$^{11}$B{$^1$H}-NMR (115.54 MHZ, $CD_3OD$):** δ = 30.6 ppm.

**ESI MS:** *m/z* = 379 $[M + Na]^+$, berechnet für $C_{18}H_{26}B_2O_4Si$ = 379 g/mol.[i]

### 5.7.3 Darstellung von 4-Bromphenyldimethylsilan

6.00 g (25.4 mmol) 1,4-Dibrombenzol werden in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf -78° C gekühlt. Anschließend werden tropfenweise 10.2 ml (25.4 mmol) *n*-Buli (2.5 M in Hexan) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 1.5h bei der gleichen Temperatur gehalten. Nach der Zugabe von 5.53 ml (50.9 mmol) Dimethylchlorsilan wird die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Durch Zugabe von 100 ml dest. Wasser wird die Reaktion beendet und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen erst zweimal mit je 100 ml dest. Wasser und anschließend mit 150 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocken über $Na_2SO_4$ und Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Rohprodukt als hellbraunes Öl. Die Aufreinigung erfolgt durch Destillation im Vakuum und ergibt ein farbloses Öl.

**Ausbeute:** 1.40 g (6.50 mmol) [26 %]

**Siedepunkt:** 55°C, 2.4 * $10^0$ mbar

[i] Die Massenspektren wurden in Methanolgemischen aufgenommen und die entsprechenden Borsäurefunktionen bei der Messung verestert. Die erhaltenen Massen entsprechen folglich den entsprechenden Estern der jeweiligen Verbindung.

**$^{1}$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.52 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.2 Hz, 2H, H-Ar), 7.42 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.2 Hz, 2H, H-Ar), 4.45 (sept, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 3.7 Hz, $^{1}J(^{1}H\text{-}^{29}Si)$ = 190 Hz, 1H, H-Si), 0.37 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 4.0 Hz, 6H, -$SiMe_2H$) ppm.

**$^{13}$C{$^{1}$H}-NMR (50.32 MHz, $CD_3OD$):** δ = 136.1 (s, C-Ar), 135.5 (s, C-Ar), 131.0 (s, C-Ar), 124.0 (s, C-Ar), -3.9 (s, $^{3}J(^{13}C\text{-}^{29}Si)$ = 52 Hz, -Me) ppm.

### 5.7.4 Darstellung von 4-Dimethylsilylphenylborsäure (**20**)

1.24 g (5.76 mmol) 1,4-Dibrombenzol werden in einem Gemisch aus 40 ml trockenem Diethylether und 10 ml trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Nach zweistündigem Rühren bei dieser Temperatur werden 0.92 ml Trimethylborat langsam hinzugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Zugabe von 60 ml verd. HCl wird die Lösung für 24h gerührt und anschließend mit dreimal 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen und über $Na_2SO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

**$^{1}$H-NMR (200.13 MHz, $CD_3OD$):** δ = 7.76 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.0 Hz, 4H, H-Ar), 7.50 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 8.0 Hz, 4H, H-Ar), 4.37 (sept, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 3.7 Hz, $^{1}J(^{1}H\text{-}^{29}Si)$ = 190 Hz, 1H, H-Si), 0.32 (d, $^{3}J(^{1}H\text{-}^{1}H)$ = 4.0 Hz, 6H, -$SiMe_2H$) ppm.

**$^{13}$C{$^{1}$H}-NMR (50.32 MHz, $CD_3OD$):** δ = 138.3 (s, C-Ar), 133.6 (s, C-Ar), 133.0 (s, C-Ar), -1.2 (s, -$SiMe_2H$) ppm.

**$^{29}$Si{$^{1}$H}-NMR (71.55 MHz, $CD_3OD$):** δ = -8.30 ppm.

**$^{11}$B{$^{1}$H}-NMR (115.54 MHZ, $CD_3OD$):** δ = 32.2 ppm.

**ESI MS:** *m/z* = 231 $[M + Na]^+$, berechnet für $C_{10}H_{17}BO_2Si$ = 231 g/mol.[i]

### 5.7.5 Darstellung von Bis([1,1'-biphenyl]-4-yl)dimethylsilan (**21**)

Zu einer Suspension aus 150 mg (0.50 mmol) Bis(4-borsäurephenyl)-dimethylsilan (**19**), 0.10 ml (1.00 mmol) Brombenzol und 116 mg (0.10 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium in 6 ml Tetrahydrofuran werden 2.9 ml einer wässrigen

[i] Die Massenspektren wurden in Methanolgemischen aufgenommen und die entsprechenden Borsäurefunktionen bei der Messung verestert. Die erhaltenen Massen entsprechen folglich den entsprechenden Estern der jeweiligen Verbindung.

einmolaren $Na_2CO_3$-Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 24h zum Sieden erhitzt und nach anschließendem Erkalten auf Raumtemperatur mit 10 ml dest. Wasser versetzt. Nach Zugabe von 20 ml Dichlormethan werden die Phasen getrennt und die organische Phase mit dest Wasser gewaschen, über $Na_2SO_4$ getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Nach einer säulenchromathographischen Trennung mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan/Hexan (1:5) als mobiler Phase erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

**Ausbeute:** 111 mg (0.30 mmol) [61%]

**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.63-7.71 (m, 12H, H-Ar), 7.35-7.52 (m, 6H, H-Ar), 0.67 (s, 6H, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 141.9 (s, C-Ar), 141.0 (s, C-Ar), 136.9 (s, C-Ar), 134.7 (s, C-Ar), 133.5 (s, C-Ar), 128.8 (s, C-Ar), 127.4 (s, C-Ar), 127.2 (s, C-Ar), 126.6 (s, C-Ar), -2.31 (s, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{29}$Si{$^1$H}-NMR (71.55 MHz, $CD_3OD$):** δ = -7,9 ppm.

**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 364 $[M]^+$, berechnet für **21** ($C_{26}H_{24}Si$) = 364 g/mol.

### 5.7.6 Umsetzung von Monobromcorannulen mit Bis(4-borsäurephenyl)-dimethylsilan (**19**)

Zu einer Suspension aus 70.0 mg (0.24 mmol) Bis(4-borsäurephenyl)-dimethylsilan (**19**), 160 mg (0.48 mmol) Monobromcorannulen (**5**) und 28.0 mg (0.02 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium in 6 ml Tetrahydrofuran werden 1.4 ml einer wässrigen 1 molaren $Na_2CO_3$-Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 15h zum Sieden erhitzt und nach anschließendem Erkalten auf Raumtemperatur mit 10 ml dest. Wasser versetzt. Nach Zugabe von 20 ml Dichlormethan werden die Phasen getrennt und die organische Phase mit dest Wasser gewaschen, über $Na_2SO_4$ getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Nach einer säulenchromathographischen Trennung zuerst mit Cyclohexan und später mit einem Laufmittelgemisch aus Essigsäureethylester/Cyclohexan (1:6) als mobiler Phase erhält man das Produkt als gelben Feststoff.

a) Corannulen (**4**)

**Ausbeute:** 10.0 mg (0.04 mmol) [16%]

b) Bicorannulenyl

**Ausbeute:** 20.0 mg (0.04 mmol) [16%]

**EI MS (70 eV, 200 ºC):** *m/z* = 498 $[M]^+$, berechnet für $C_{40}H_{18}$ = 498 g/mol.

c) Bis(4-corannulenylphenyl)dimethylsilan (**22**)

**Ausbeute:** 170 mg (0.24 mml) [50%]

**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.75-7.90 (m, 13H, H-Ar), 0.72 (s, 6H, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 141.6 (s, C-Ar), 140.5 (s, C-Ar), 137.4 (s,C-Ar), 136.3 (s, C-Ar), 136.2 (s, C-Ar), 135.8 (s, C-Ar), 135.4 (s, C-Ar), 135.3 (s, C-Ar), 134.6 (s, C-Ar), 133.5 (s, C-Ar), 130.9 (s, C-Ar), 130.8 (s, C-Ar), 130.7 (s, C-Ar), 130.6 (s, C-Ar), 129.5 (s, C-Ar), 129.4 (s, C-Ar), 127.4 (s, C-Ar), 127.3 (s, C-Ar), 127.2 (s, C-Ar), 127.1 (s, C-Ar), 127.0 (s, C-Ar), 126.9 (s, C-Ar), 126.8 (s, C-Ar), 126.0 (s, C-Ar), -2.22 (s, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{29}$Si {$^1$H}-NMR (71.55 MHz, $CDCl_3$):** δ = -7.70 ppm.

**EI MS (70 eV, 307 ºC):** *m/z* = 708 $[M]^+$, berechnet für **22** ($C_{54}H_{32}Si$) = 708 g/mol.

d) 4-((4-Corannulenylphenyl)dimethylsilyl)phenol (**23**)

**Ausbeute:** 15.0 mg (0.03 mmol) [13%]

**$^1$H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$):** δ = 7.70-7.87 (m, 13H, H-Ar), 7.49 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.4 Hz, 2H, H-Ar), 8.43 (d, $^3J(^1H\text{-}^1H)$ = 8.4 Hz, 2H, H-Ar), 5.53 (s, 1H, -OH), 0.60 (s, 6H, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$):** δ = 156.1 (s,C-Ar), 141.7 (s, C-Ar), 140.2 (s, C-Ar), 138.0 (s, C-Ar), 136.3 (s,C-Ar), 136.2 (s, C-Ar), 136.1 (s, C-Ar), 135.9 (s, C-Ar), 135.7 (s, C-Ar), 135.4 (s, C-Ar), 135.3 (s, C-Ar), 134.5 (s, C-Ar), 133.0 (s, C-Ar), 130.9 (s, C-Ar), 130.8 (s, C-Ar), 130.7 (s, C-Ar), 129.5 (s, C-Ar), 129.3 (s, C-Ar), 128.8 (s, C-Ar), 127.3 (s, C-Ar), 127.2 (s, C-Ar), 127.1 (s, C-Ar), 127.1 (s, C-Ar), 127.0 (s, C-Ar), 126.9 (s, C-Ar), 125.9 (s, C-Ar), 115.1 (s, C-Ar), -2.2 (s, -$SiMe_2$-) ppm.

**$^{29}$Si{$^1$H}-NMR (71.55 MHz, $CDCl_3$):** δ = 1.1 ppm.

**EI MS (70 eV, 307 ºC):** *m/z* = 461 $[M]^+$, berechnet für **23** ($C_{34}H_{24}OSi$) = 461 g/mol.

### 5.7.7 Umsetzung 4-Dimethylsilylphenylborsäure (**20**) mit Monobromcorannulen (**5**)

Zu einer Suspension aus 80.0 mg (0.44 mmol) 4-Dimethylsilylphenylborsäure (**20**), 70.0 mg (0.21 mmol) Monobromcorannulen und 14.0 mg (0.01 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium in 5 ml Tetrahydrofuran werden 0.6 ml einer wässrigen 1 molaren $Na_2CO_3$-Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 15h zum Sieden erhitzt und nach anschließendem Erkalten auf Raumtemperatur mit 10 ml dest. Wasser versetzt. Nach Zugabe von 20 ml Dichlormethan werden die Phasen getrennt und die organische Phase mit dest Wasser gewaschen, über $Na_2SO_4$ getrocknet und bis zur Trockne eingeengt.

## 5.8 Versuchte Darstellung von Corannulenradikalkationen

### 5.8.1 Umsetzung von Corannulen mit NOTf (**24**)

Zu einer Lösung aus 59.0 mg (0.36 mmol) Nitrosyltriflat in 20 ml Acetonitril werden 100 mg (4.00 mmol) Corannulen gegeben und über Nacht gerührt. Die nun schwarze Lösung wird über eine Umkehrfritte filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingeengt. Man erhält das Produkt als blauen Feststoff.

**ESI MS:** *m/z* = 321 $[M]^+$, berechnet für $[C_{22}H_{13}N_2O]^+$ = 321 g/mol.

### 5.8.2 Umsetzung von Corannulen mit $NOSbF_6$

Die Umsetzung erfolgt in der Glovebox. 18.0 mg (0.07 mmol) Coranulen werden in 2 ml Propionitril gelöst und zu einer Lösung aus 20.0 mg (0.07 mmol) Nitrosylhexafluoroantimonat in 2 ml Propionitril getropft. Die dunkelgrüne Mischung wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als dunkelgrün-schwarzen Feststoff.

## 5.9 Theoretische Methoden

Die quantenmechanischen Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 09[114] durchgeführt und mit dem Programm GaussView[115] ausgewertet. Als Rechenmethoden wurden sowohl Berechnungen nach der Möller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung[116] (MP2) als auch DFT-Berechnungen mit den

Hybridfunktionalen B3LYP[117-119] und M06-2X[120] angewendet. Es wurden die Basissätze 6-311+g(2d,p), cc-pVDZ und cc-pVTZ verwendet.

Die Energie der Inversionsbarrieren $\Delta G^{\ddagger}_{inv.}$ wurde aus den jeweiligen Differenzen der absoluten Energien (inklusive Nullpunktsenergiekorrekturen) gebildet.

# 6 Anhang

**Fehlordnungen**

In zwei Kristallstrukturen traten Fehlordnungen in der Struktur auf. Die Lösung der fehlgeordneten Strukturen wird im Folgenden genauer beschrieben.

Die Fehlordnung der Bromatome in Verbindung **5** wurde durch die folgende geteilte Besetzung gelöst: Br1 0.50 und Br1‘ 0.50.

In Verbindung **10** wurde die Fehlordnung der Brom- bzw. H-Atome durch eine geteilte Besetzung von 0.899 für Br1 und H15 und 0.101 für Br1‘ und H10 gelöst.

**Kristalldaten**

| | **5** | **10** |
|---|---|---|
| Summenformel | $C_{20}H_8Br$ | $C_{20}H_{17}Br$ |
| Molekulargewicht, g·mol$^{-1}$ | 328.17 | 337.24 |
| Kristallsystem | *orthorhombisch* | *orthorhombisch* |
| Kristallgröße, mm | 0.9 × 0.4 × 0.1 | 0.5 × 0.5 × 0.4 |
| Raumgruppe | Pnma | $R2_12_12_1$ |
| a, Å | 7.472(9) | 11.559(3) |
| b, Å | 18.371(8) | 17.422(7) |
| c, Å | 9.549(4) | 27.4630(16) |
| α, ° | 90 | 90 |
| β, ° | 90 | 90 |
| γ, ° | 90 | 90 |
| Zellvolumen, Å$^3$ | 1310.7(18) | 1502.9(8) |
| Z | 4 | 4 |
| $\rho_{ber.}$ g·cm$^{-3}$ | 1.663 | 1.491 |
| T, K | 173 | 173 |
| μ(Mo Kα), mm$^{-1}$ | 3.124 | 2.726 |
| F(000) | 652.0 | 688.0 |
| 2Θ-Meßbereich, ° | 4.81 bis 55.11 | 5.86 bis 45.07 |
| h, k, l-Werte | -9 ≤ h ≤ 9 | -12 ≤ h ≤ 12 |
| | -6 ≤ k ≤ 23 | -18 ≤ k ≤ 18 |
| | -12 ≤ l ≤ 3 | -2 ≤ l ≤ 8 |
| gemessene Reflexe | 2102 | 5051 |
| Vollständigkeit zu $\theta_{max}$, % | 98.2 | 99.4 |
| unabh. Reflexe | 1536 | 1963 |
| Reflexe mit I > 2σ(I) | 734 | 1357 |
| Anzahl verfein. Parameter | 103 | 204 |
| GooF ($F^2$) | 1.071 | 1.039 |
| $R_1$(F) (I > 2σ(I)) | 0.1073 | 0.0562 |
| $wR_2F_2$ (alle Daten) | 0.3258 | 0.1233 |
| Flack-Parameter | - | -0.02(3) |
| Restelektronendichte, e·Å$^{-3}$ | 0.80/-0.57 | 0.38/-0.42 |

| | **11** | **14** |
|---|---|---|
| Summenformel | $C_{23}H_{26}Si$ | |
| Molekulargewicht, g·mol$^{-1}$ | 330.53 | |
| Kristallsystem | *monoklin* | *monoklin* |
| Kristallgröße, mm | 1.0 × 0.9 × 0.9 | |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | $P2_1/n$ |
| a, Å | 11.592(3) | 11.3388(18) |
| b, Å | 12.812(4) | 7.2812(12) |
| c, Å | 12.559(4) | 23.747(4) |
| α, ° | 90 | 90 |
| β, ° | 95.37(3) | 94.506(6) |
| γ, ° | 90 | 90 |
| Zellvolumen, Å$^3$ | 1862.8(10) | 1954.5(6) |
| Z | 4 | 4 |
| $\rho_{ber.}$ g·cm$^{-3}$ | 1.179 | |
| T, K | 173 | |
| μ(Mo Kα), mm$^{-1}$ | 0.127 | |
| F(000) | 712.0 | |
| 2Θ-Meßbereich, ° | 5.57 bis 55.02 | |
| h, k, l-Werte | -14 ≤ h ≤ 15 | |
| | -16 ≤ k ≤ 16 | |
| | -16 ≤ l ≤ 16 | |
| gemessene Reflexe | 16949 | |
| Vollständigkeit zu $\theta_{max}$, % | 99.9 | |
| unabh. Reflexe | 4289 | |
| Reflexe mit I > 2σ(I) | 3686 | |
| Anzahl verfein. Parameter | 224 | |
| GooF ($F^2$) | 1.036 | |
| $R_1(F)$ (I > 2σ(I)) | 0.0425 | |
| $wR_2F_2$ (alle Daten) | 0.1182 | |
| Flack-Parameter | - | |
| Restelektronendichte, e·Å$^{-3}$ | 0.54/-0.24 | |

# 7 Literaturverzeichnis


[1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* **1985**, *318*, 162-3.

[2] W. Kraetschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* **1990**, *347*, 354-8.

[3] S. A. Hawks, J. C. Aguirre, L. T. Schelhas, R. J. Thompson, R. C. Huber, A. S. Ferreira, G. Zhang, A. A. Herzing, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17413-25.

[4] J. A. Teprovich, Jr., M. S. Wellons, R. Lascola, S.-J. Hwang, P. A. Ward, R. N. Compton, R. Zidan, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 582-9.

[5] C. Carrillo-Carrion, B. Lendl, B. M. Simonet, M. Valcarcel, *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *83*, 8093-100.

[6] U. Sagman, *Perspect. Fullerene Nanotechnol.* **2002**, 145-53.

[7] S. Oriana, S. Aroua, J. O. B. Soellner, X.-J. Ma, Y. Iwamoto, Y. Yamakoshi, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2013**, *49*, 9302-4.

[8] S. Chen, X. Du, G. Ye, J. Cao, H. Sun, Z. Xiao, L. Ding, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11170-6.

[9] G. N. Sastry, D. Umadevi, S. Panigrahi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2574-81.

[10] S. Iijima, *Nature (London)* **1991**, *354*, 56-8.

[11] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature (London)* **1993**, *363*, 603-5.

[12] R. C. Haddon, S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105-13.

[13] L. Brus, *Acc. Chem. Res.* **2014**, Ahead of Print.

[14] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science (Washington, DC, U. S.)* **2004**, *306*, 666-9.

[15] M. A. Petrukhina, L. T. Scott, Editors, *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Curved π-Conjugated Stable Open-Shell Systems Possessing Three-Dimensional Molecular/Electronic Spin Structures*, **2012**, 95 pp.

[16] P. W. Rabideau, A. Sygula, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235-42.

[17] B. Wen, K. K. Wang, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 893-905.

[18] L. T. Scott, H. E. Bronstein, D. V. Preda, R. B. M. Ansems, M. S. Bratcher, S. Hagen, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 209-19.

[19] V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2006**, *106*, 4868-84.

[20] L. T. Scott, E. A. Jackson, Q. Zhang, B. D. Steinberg, M. Bancu, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 107-10.

[21] R. G. Lawton, W. E. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1730-45.

[22] W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380-1.

[23] L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082-4.

[24] L. T. Scott, P.-C. Cheng, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10963-8.

[25] T. J. Seiders, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2754-5.

[26] A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7800-3.

[27] T. J. Seiders, K. K. Baldridge, E. L. Elliott, G. H. Grube, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7439-40.

[28] T. J. Seiders, E. L. Elliott, G. H. Grube, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7804-13.

[29] A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6323-4.
[30] A. Sygula, S. D. Karlen, R. Sygula, P. W. Rabideau, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3135-7.
[31] A. M. Butterfield, B. Gilomen, J. S. Siegel, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, Ahead of Print.
[32] A. Borchardt, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1921-3.
[33] J. C. Hanson, C. E. Nordman, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1976**, *B32*, 1147-53.
[34] M. Fedurco, M. M. Olmstead, W. R. Fawcett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 390-2.
[35] J. S. Siegel, Y.-T. Wu, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2006**, *106*, 4843-67.
[36] L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1920-1.
[37] S. N. Spisak, A. V. Zabula, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8090-4, S/1-S/5.
[38] A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, V. M. Grigoryants, M. A. Petrukhina, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 6476-84, S/1-S/6.
[39] A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science (Washington, D. C.)* **1994**, *265*, 1065-7.
[40] A. V. Zabula, A. S. Filatov, S. N. Spisak, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Science (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *333*, 1008-11.
[41] Y. Morita, S. Nishida, T. Kobayashi, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Nakasuji, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1397-400.
[42] A. Ueda, S. Nishida, K. Fukui, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji, Y. Morita, *Angew Chem Int Ed Engl* **2010**, *49*, 1678-82.
[43] A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2971-4, S/1-S/14.
[44] A. S. Filatov, M. A. Petrukhina, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2234-46.
[45] P. A. Vecchi, C. M. Alvarez, A. Ellern, R. J. Angelici, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *Organometallics* **2005**, *24*, 4543-52.
[46] E. L. Elliott, G. A. Hernandez, A. Linden, J. S. Siegel, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 407-13.
[47] M. A. Petrukhina, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1550-2.
[48] P. A. Vecchi, C. M. Alvarez, A. Ellern, R. J. Angelici, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4497-500.
[49] B. D. Steinberg, E. A. Jackson, A. S. Filatov, A. Wakamiya, M. A. Petrukhina, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10537-45.
[50] A. S. Filatov, L. T. Scott, M. A. Petrukhina, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4607-21.
[51] Y.-T. Wu, D. Bandera, R. Maag, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10729-39.
[52] J. Mack, P. Vogel, D. Jones, N. Kaval, A. Sutton, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2448-52.
[53] J. L. Atwood, J. W. Steed*, Vol. 1-2*, Marcel Dekker, **2004**.
[54] T. Kawase, H. Kurata, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2006**, *106*, 5250-73.
[55] A. Sygula, R. Fronczek Frank, R. Sygula, W. Rabideau Peter, M. Olmstead Marilyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3842-3.
[56] M. A. Petrukhina, L. T. Scott, Editors, *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Molecular Clips and Tweezers with Corannulen Pincers*, **2012**, 1pp.

[57] D. Lentz, B. M. Schmidt, B. Topolinski, M. Yamada, S. Higashibayashi, M. Shionoya, H. Sakurai, *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 13872-80.
[58] L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 291-300.
[59] G. Xu, A. Sygula, Z. Marcinow, P. W. Rabideau, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9931-4.
[60] K. K. Baldridge, K. I. Hardcastle, T. J. Seiders, J. S. Siegel, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *8*, 53-5.
[61] R. Gershoni-Poranne, D. Pappo, E. Solel, E. Keinan, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5146-9.
[62] A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4999-5001.
[63] M. N. Eliseeva, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15169-72.
[64] A. Sygula, R. Sygula, R. Fronczek Frank, W. Rabideau Peter, *J Org Chem* **2002**, *67*, 6487-92.
[65] A. Sygula, R. Sygula, L. Kobryn, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3927-9.
[66] C. Dallaire, I. Kolber, M. Gingras, *Org. Synth.* **2002**, *78*, 42-50.
[67] C. S. Jones, E. Elliott, J. S. Siegel, *Synlett* **2004**, 187-91.
[68] A. Sygula, G. Xu, Z. Marcinow, P. W. Rabideau, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3637-44.
[69] M. A. Brook, *Silicon in Organic Organometallic, and Polymer Chemistry*, **2000**.
[70] A. S. Filatov, M. A. Petrukhina, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1590-6.
[71] M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, H. Suezawa, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1757-88.
[72] W. B. Jennings, B. M. Farrell, J. F. Malone, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 885-94.
[73] M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130-58.
[74] E. Guzman-Percastegui, J. G. Alvarado-Rodriguez, J. Cruz-Borbolla, N. Andrade-Lopez, R. A. Vazquez-Garcia, R. N. Nava-Galindo, T. Pandiyan, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3742-57.
[75] T. Steiner, *Acta Crystallographica* **1998**, *B54*, 456-63.
[76] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4715-18.
[77] P. Babin, B. Bennetau, M. Theurig, J. Dunogues, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 135-8.
[78] L. J. Goossen, A.-R. S. Ferwanah, *Synlett* **2000**, 1801-3.
[79] E. Shirakawa, T. Kurahashi, H. Yoshida, T. Hiyama, *Chem. Commun. (Cambridge)* **2000**, 1895-6.
[80] D. Haebich, F. Effenberger, *Synthesis* **1979**, 841-76.
[81] I. Hemeon, R. D. Singer, *Sci. Synth.* **2002**, *4*, 219-24.
[82] K. Suzuki, T. Nagasawa, *Handb. Reagents Org. Synth.: Reagents Silicon-Mediated Org. Synth.* **2011**, 745-6.
[83] M. Matsunami, N. Sakai, T. Morimoto, H. Maekawa, I. Nishiguchi, *Synlett* **2007**, 769-74.
[84] J. S. Siegel, M. Mattarella, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5799-802.
[85] L. Roesch, G. Altnau, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 47-53.
[86] A. Borchardt, K. Hardcastle, P. Gantzel, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 273-6.
[87] A. L. Schwan, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 218-24.
[88] T. Hirao, T. Masunaga, N. Yamada, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 909-13.
[89] A. Schütrumpf, *Dissertation* **2013**.
[90] A. G. Davies, P. G. Harrison, J. D. Kennedy, T. N. Mitchell, R. J. Puddephatt, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1136-41.

[91] D. Pappo, T. Mejuch, O. Reany, E. Solel, M. Gurram, E. Keinan, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1063-6.
[92] D. Wang, Y. Niu, Y. Wang, J. Han, S. Feng, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2329-37.
[93] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, R. C. Foitzik, *Silicon Chem.* **2003**, *2*, 27-36.
[94] V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, S. Nagendran, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2004**, *104*, 5847-910.
[95] J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11013-22.
[96] Y. You, C.-G. An, J.-J. Kim, S. Y. Park, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6241-6.
[97] X. Deng, A. Mayeux, C. Cai, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5279-83.
[98] J. Janata, J. Gendell, C.-Y. Ling, W. E. Barth, L. Backes, H. B. Mark, Jr., R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3056-8.
[99] H. Alvaro Galue, A. Rice Corey, D. Steill Jeffrey, J. Oomens, *J Chem Phys* **2011**, *134*, 054310.
[100] O. Mallow, *Dissertation* **2013**.
[101] P. U. Biedermann, S. Pogodin, I. Agranat, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3655-62.
[102] T. C. Dinadayalane, S. Deepa, A. S. Reddy, G. N. Sastry, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8111-4.
[103] T. C. Dinadayalane, U. D. Priyakumar, G. N. Sastry, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2001**, *543*, 1-10.
[104] T. Hayama, K. K. Baldridge, Y.-T. Wu, A. Linden, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1583-91.
[105] T. J. Seiders, K. K. Baldridge, G. H. Grube, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 517-25.
[106] Q. Zhang, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15664-7.
[107] A. Sygula, H. E. Folsom, R. Sygula, A. H. Abdourazak, Z. Marcinow, F. R. Fronczek, P. W. Rabideau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2571-2.
[108] A. Sygula, A. H. Abdourazak, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 339-43.
[109] Y. Sevryugina, A. Y. Rogachev, E. A. Jackson, L. T. Scott, M. A. Petrukhina, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6615-8.
[110] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Programm for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
[111] L. Farrugia, WinGX, V. 1.70.01, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-8.
[112] O. V. Dolomanov, A. J. Blake, N. R. Champness, M. Schroder, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 1283-4.
[113] DIAMOND, *K. Brandenburg, C. I. G. Berndt* **2002**, *V2.1d*.
[114] M. J. T. Frisch, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R.

L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian 09, Rev. B.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, **2010**.

[115] T. K. R. Dennington II, J. Millam, K. Eppinnett, W.L. Hovell, R. Gilliland, GaussView, Version 3.09, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, **2003**.

[116] C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618-22.

[117] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-52.

[118] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785-9.

[119] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-6.

[120] J. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-44.