

**Neue Untersuchungen zur
Funktionalisierung von Centropolyindanen
an der aromatischen Molekülperipherie**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

vorgelegt der
Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

von
Dipl. Chem.

Jens Linke

aus Herford

2015

ERSTGUTACHTER: Prof. Dr. Dietmar Kuck

ZWEITGUTACHTER: Prof. Dr. Norbert Sewald

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dietmar Kuck von Oktober 2007 bis Juni 2015 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld durchgeführt.

Es wurden keine anderen als die in dieser Arbeit angegebenen Quellen und Hilfen verwendet.

Die Dissertation wurde selbstständig verfasst und hat in der gegenwärtigen oder einer anderen Fassung noch nicht einer anderen Fakultät oder Hochschule vorgelegen.

Die Dissertation wurde von der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld genehmigt.

Jens Linke, Neue Untersuchungen zur Funktionalisierung von Centropolyindanen an der aromatischen Molekülperipherie

© Juni 2015

Nach der aktuell gültigen Promotionsordnung der Fakultät für Chemie gedruckt auf alterungsbeständigem Papier nach DIN-ISO 9706 und dauerhaft haltbar gebunden.

Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker; er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.

(Marie Curie)

Mein besonderer Dank gilt Herr Prof. Dr. Dietmar Kuck für die Überlassung des Themas und für zahlreiche Anregungen, Unterstützungen und sein tiefes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Norbert Sewald für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für ihre Unterstützung und Anregungen bei den präparativen Arbeiten und Belangen des Laboralltages danke ich Dieter Barth und Thomas Geisler.

Herrn Dr. Altmeyer und der Abteilung SAE der Universität danke ich für die Finanzierung meines Lebensunterhalts und die vielen schönen Stunden während meiner Tätigkeiten in dieser Abteilung und bei der Betreuung der Praktika Umweltchemie.

Bei der Firma Peter Lacke und der dort ansässigen Abteilung Glaslacke möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken, wo während ich neben meiner Doktorarbeit einen Einblick in den Arbeitsalltag in der Industrie bekommen konnte.

Ein weiterer Dank gilt allen analytischen Abteilungen der Universität Bielefeld. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich den Herren Dipl.-Ing. P. Mester und G. Lipinski, für die Erstellung der Massenspektren danke ich Herrn Dr. Jens Sproß, Herrn Heinz-Werner Patruck und Frau Sandra Heitkamp. Vor allem der letztgenannten gilt man besonderer Dank für die Extra-Zeit und Mühen, die sie aufwenden musste, um meine Centrohexasindand-Derivate zu detektieren. Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammler danke ich für die Anfertigungen der Röntgenstrukturanalysen.

Ferner gilt mein Dank den folgenden Personen, die mich während meiner Doktorarbeit tatkräftig unterstützt haben:

- allen Mitgliedern des Arbeitskreises OC I für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die gute Atmosphäre.
- Bei meiner Forschungspraktikantin Natalia Bader sowie bei den Auszubildenden Christina Derksen, Hanna März und Evelyn Schulde möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und zahlreichen Ergebnisse bedanken.

- dem TSR-Team, meinen Tanzpartnerinnen und Freunden aus der Tanzschule Roemkens danke ich für die Unterstützung außerhalb der Chemie und dafür meine Motivation während der Doktorarbeit aufrechterhalten zu haben.
- Jens Linke, der ein netter sympathischer Mensch mit viel Durchhaltevermögen ist; und ein Namensvetter an der Universität hatte für einige amüsante Situationen gesorgt.
- meiner Familie, die mich mein ganzes Studium nach ihren Kräften unterstützt hat.
- allen anderen, die mir in den letzten Jahren geholfen haben.

Inhaltverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Centropolyindane – Allgemeines	2
1.2. Synthese von Centropolyindanen	9
1.3. Aufgabenstellung	15
2. Monofunktionalisierung von Centropolyindanen	19
2.1. Bisheriger Kenntnisstand und Motivation	19
2.2. Monoformylierung des Fenestrindans	20
2.3. Monoformylierung des Centrohexaindans	25
2.4. Monoacetylierung des Fenestrindans	28
2.5. Monoacetylierung des Centrohexaindans	31
2.6. Zusammenfassung Kapitel 2	34
3. Nitrierung von Centropolyindanen	35
3.1. Bisheriger Kenntnisstand und Motivation	35
3.2. Synthesestrategie	38
3.3. Vollständige Nitrierung der peripheren Aromaten-Positionen am Tetramethyl- tribenzotriquinacen 32	40
3.4. Umsetzung / Schützen der Amino-Tribenzotriquinacene	46
4. Bromierung von Centropolyindanen	51
4.1. Bisheriger Kenntnisstand und Motivation	51
4.2. Bromierung des 4b,8b,12b,12d-Tetramethyltribenzotriquinacens 32	54
4.3. Funktionalisierung der peripheren Aromaten-Positionen des 12d-Methyl-4b,8b,12b- tripropyltribenzotriquinacens 56	59
4.4. Zusammenfassung Kapitel 4	69

5.	Vollständige Funktionalisierung aller zwölf peripheren Aromaten-Positionen des Centrohexasindans 5	70
5.1.	Ziel und Hindernisse.....	70
5.2.	Vollständige zwölfache Bromierung des Centrohexasindans 5	72
5.3.	Vollständige zwölfache Iodierung des Centrohexasindans 5	86
5.4.	Zwölfache Umsetzungen der zwölfach halogenierten Centrohexasindane	92
5.5.	Zusammenfassung Kapitel 5	102
6.	Zusammenfassung	103
7.	Experimenteller Teil	106
7.1.	Allgemeine Methoden	106
7.2.	Synthesen.....	108
8.	Literaturverzeichnis	141
	Anhang A: Röntgenstrukturdaten des Dodecabromcentrohexasindans 66	144
	Anhang B: Röntgenstrukturdaten des Dodecaiodcentrohexasindans 68	155

1. Einleitung

Die Centropolyindane^[1-3] gehören zu der Familie der Centropolyquinane^[4] und stellen eine Erweiterung dieser interessanten Grundkörper dar. Allen Verbindungen liegt die dreidimensionale Verknüpfung von Cyclopentanringen zugrunde, wobei jeder von ihnen mindestens ein gemeinsames zentrales Kohlenstoffatom aufweist. Bei Spiro-Verbindungen sind die Ringe nur durch das zentrale Kohlenstoffatom verbunden. Teilen sich die Cyclopentaneinheiten auch eine oder mehrere C-C-Bindungen, so werden diese Ringverknüpfungen mit *mono-*, *di-*, *tri-* oder *tetrafusio* bezeichnet (**Abb. 1**). Des Weiteren wird die Anzahl der beteiligten Fünfringe durch *bi-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-* oder *hexacyclo* benannt.^[5]

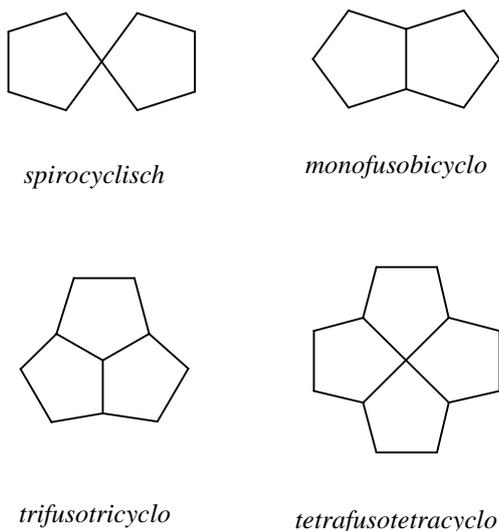


Abbildung 1: Beispiele für Centropolyquinane und deren Nomenklatur.

Werden statt einfachen Cyclopentaneinheiten Indaneinheiten über die Fünfringe miteinander verknüpft, bezeichnet man diese als Centropolyindane.^[1,2]

1.1. Centropolyindane – Allgemeines

Das Triptindan **1**, ein Propellan-Derivat, stellt den ersten Vertreter der Familie der Centropolyindane dar. Es wurde von *Thompson* 1967 erstmals beschrieben.^[6] Bei diesem sind die drei Cyclopentan-Ringe miteinander *monofusotricyclisch* verknüpft.

Kuck gelang 1984 die Synthese der anderen möglich beiden Centrotriindane **2** und **3** (**Abb. 2**, siehe auch **Abschnitt 1.2**).^[7] Im Arbeitskreis von *Kuck* gelang auch die Synthese aller höheren Mitglieder der Centropolyindan-Familie, des Fenestrindans **4** (**Abb. 2**) und des Centrohexasindans **5** (CHI; **Abb. 3**).^[1,8] Durch die Benzoannelierung der Centropolyquinane wurde eine höhere Stabilität dieser neuen Grundkörper erreicht.

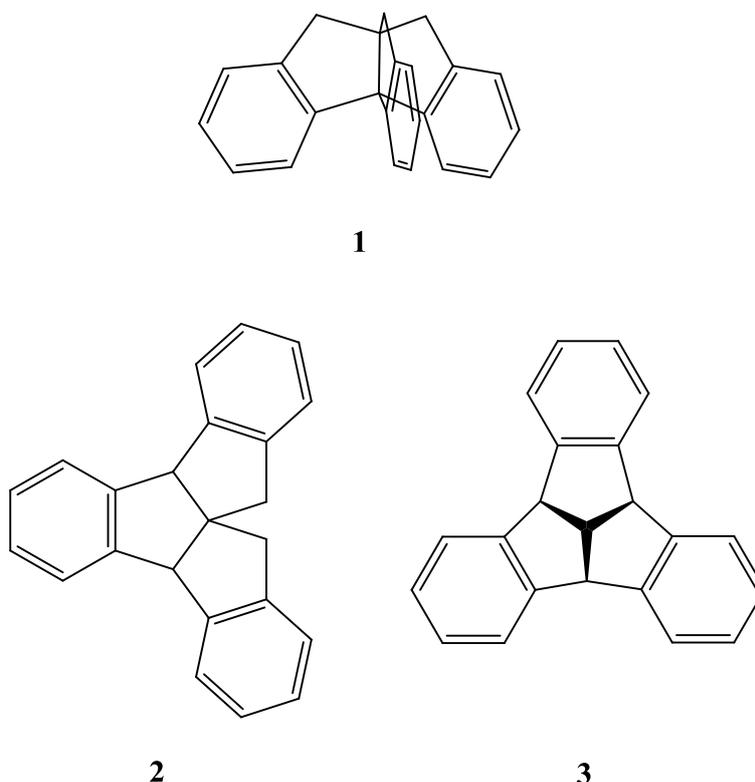


Abbildung 2: Centrotriindane (*monofusotricyclisch 1*, *difusotricyclisch 2* und *trifusotricyclisch 3*).

Weiterhin wurde durch die Einführung von Aromaten die Möglichkeit geschaffen, weitere Synthesen an der Molekülperipherie durchzuführen. Vor allem beim

Tribenzotriquinacen (TBTQ) **3** und seinen Derivaten, sowie beim Fenestrindan **4** und seinen Abkömmlingen sind zusätzlich noch die Brückenköpfe zwischen den Indaneinheiten einer Fülle von Derivatisierungsreaktionen zugänglich.

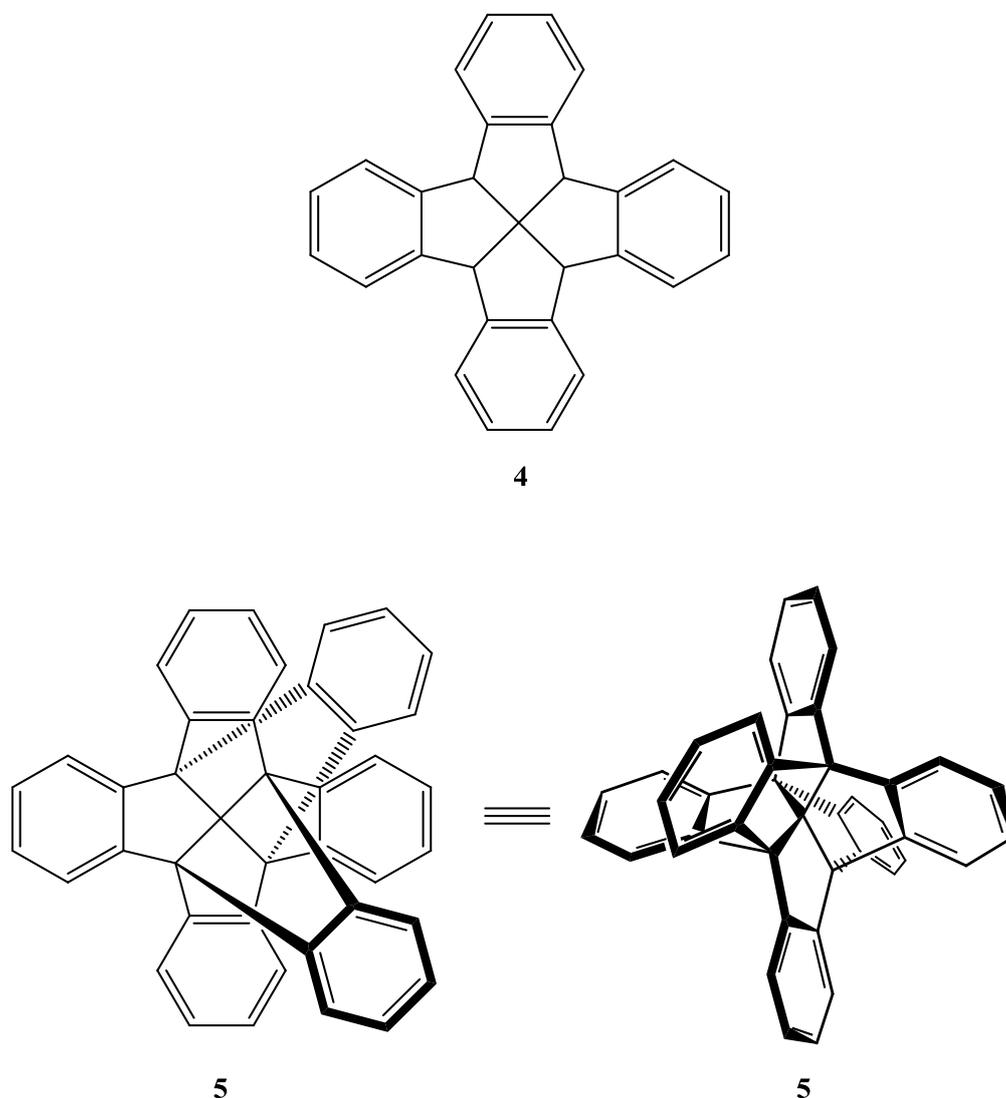


Abbildung 3: Fenestrindan **4** und Centrohexasindan (CHI, **5**; in zwei verschiedenen dreidimensionalen Darstellungen).

Die Centropolyindane zeichnen sich durch ihre hohe molekulare Symmetrie aus, wodurch sie zu interessanten Bausteinen für die Konstruktion größerer symmetrischer Molekülstrukturen werden. Die Indaneinheiten sind formal jeweils entlang den Achsen des kartesischen Koordinatensystem angeordnet. Das Triptindan **1** und das Tribenzotriquinacen **3** sind C_{3v} -symmetrisch aufgebaut, wobei je eine Indaneinheit auf der x-, y- bzw. z-Achse liegt.^[9] Mit

Hilfe von **Abb. 4** wird dies verdeutlicht. Ausgehend vom Centrohexasindan **5** lassen sich alle Centrotriindane als Ausschnitte dieses größten Centropolyindans auffassen.

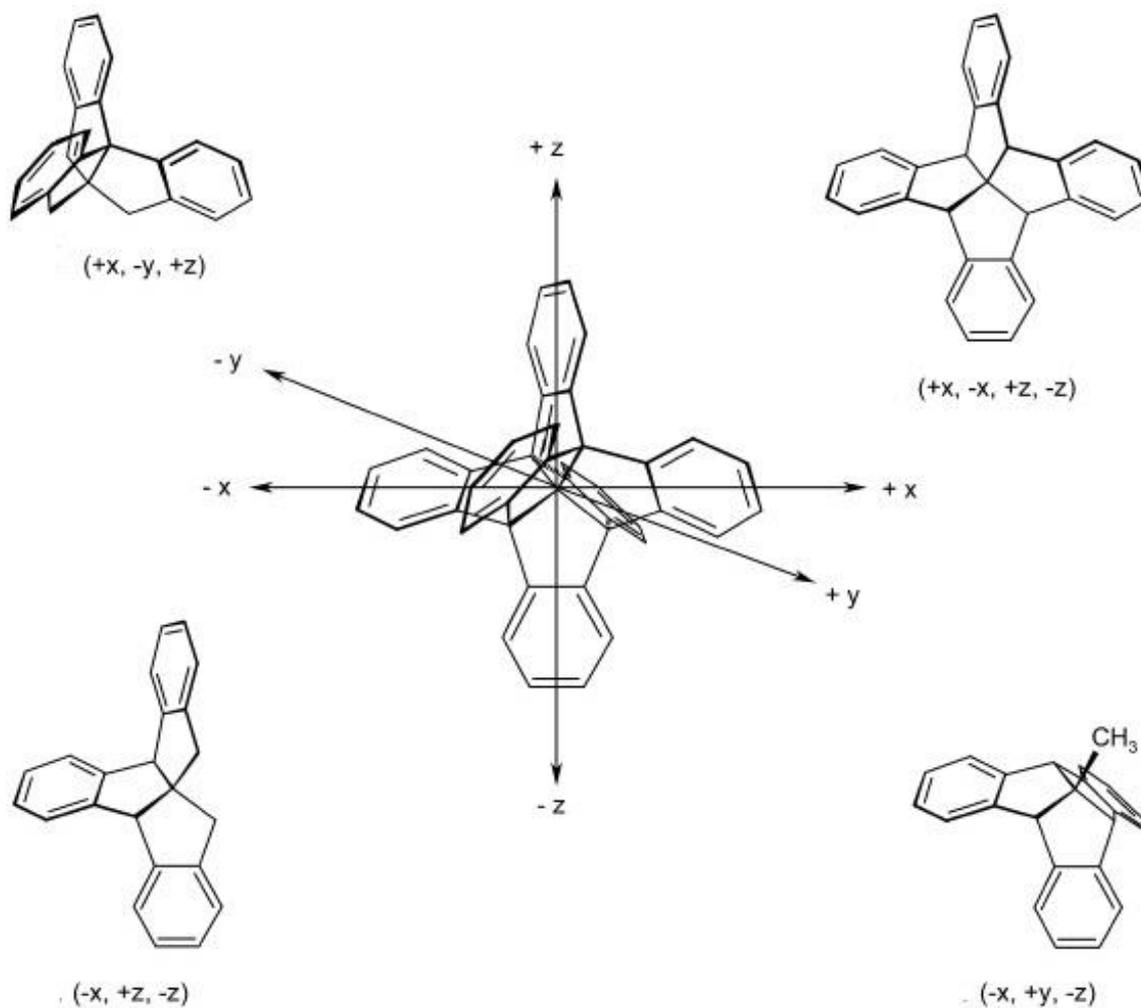


Abbildung 4: Orientierung der Indaneinheiten der Centropolyindane im kartesischen Koordinatensystem (nach *Kuck*^[9]).

(links oben Triptindan **1**, rechts oben Fenestrindan **4**, Mitte Centrohexasindan **5**, links unten Centrotriindan **2** und rechts unten 12d-Methyltribenzotriquinacen **8**, vergl. **3**)

Beim Fenestrindan befinden sich alle Indaneinheiten auf der x- und z-Achse. Dadurch stehen die beiden Spirobiindan-Einheiten orthogonal zueinander und bilden insgesamt eine formal D_{2d} -symmetrische Struktur.

Das größte Mitglied der Centropolyindan-Familie - das Centrohexasindan **5** - besitzt T_d -Symmetrie. Hier sind, ähnlich wie im Fenestrindan, alle Spirobiindan-Einheiten orthogonal

zueinander auf jeder Achse angeordnet. Bei dieser Art der dreidimensionalen Verknüpfung bleibt die ideale Tetraedersymmetrie am zentralen Kohlenstoffatom erhalten. Die Struktur und insbesondere die hohe Symmetrie des Centrohexasindan-Moleküls (T_d) konnten mittels Röntgenstrukturanalyse (**Abb. 5**) nachgewiesen werden.^[10]

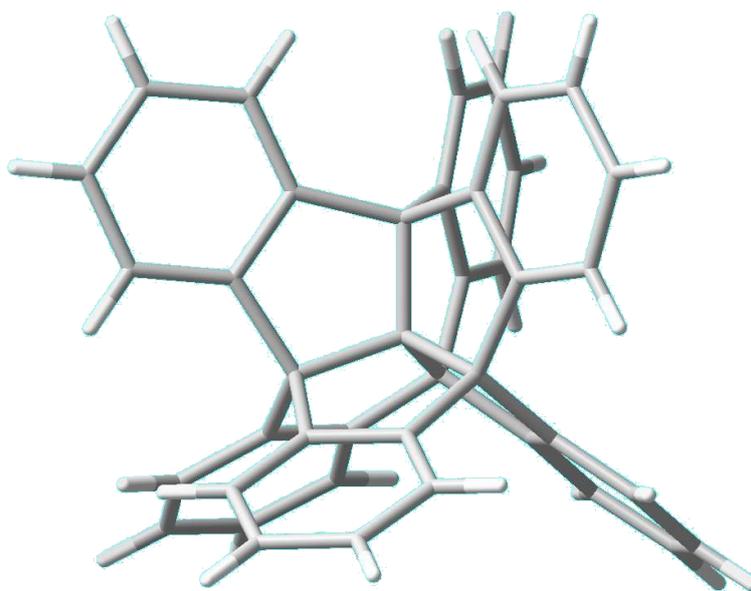


Abbildung 5: Röntgenstruktur des Centrohexasindans.^[9]

Besonders bei den Tribenzotriquinacenen ist in den letzten Jahren die Erweiterung der Molekülperipherie vorangetrieben worden. So wurden von *Cao, Kuck* et al. verschiedene disubstituierte Derivate des 4b,8b,12b,12d-Tetramethyltribenzotriquinacens beschrieben, z.B. der C_1 -symmetrische und damit chirale Dialdehyd **6**.^[11] Weiterhin gelang diesen Autoren ausgehend von dem entsprechenden C_s -symmetrischem Isomer erstmals die intramolekulare, cyclophanartige Verknüpfung zweier Tribenzotriquinaceneinheiten zu **7** (**Abb. 6**).

Vom 12d-Methyl-4b,8b,12b-tripropyltribenzotriquinacene^[12] konnten *Cao, Kuck* et al. über das 2-Formyl-Derivat 2,3-difunktionalisierte Tribenzotriquinacene herstellen und die Enantiomere voneinander trennen. Sie wurden u.a. hinsichtlich ihrer chiroptischen Eigenschaften charakterisiert und ihrer absoluten Konfiguration zugeordnet.^[13]

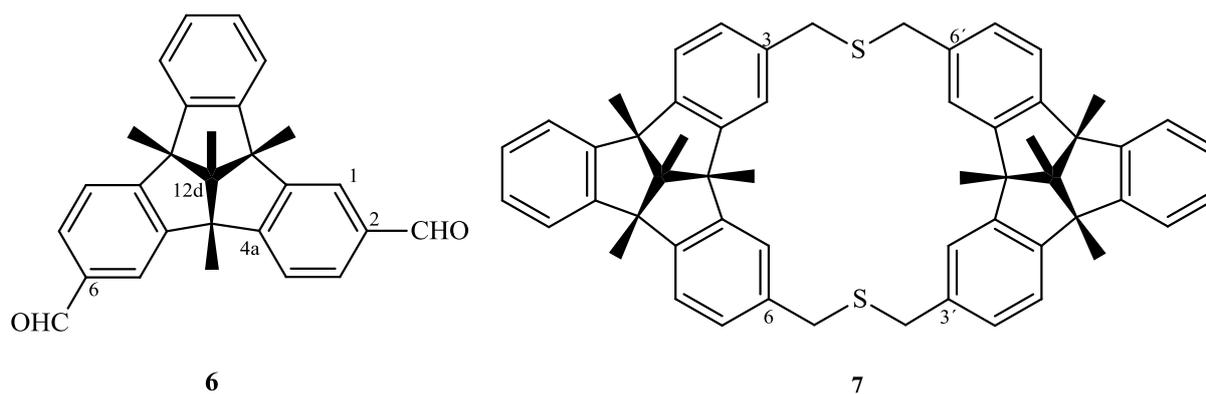


Abbildung 6: Tetramethyl-TBTQ-2,6-dialdehyd **6** und ein Bis-TBTQ-Cyclophan **7**.

Ausgehend von ähnlich bifunktionalisierten Methyltripropyltribenzotriquinacenen gelang den Arbeitsgruppen *Chow*, *Cao* und *Kuck* im Herbst 2014 sogar die Synthese eines (verzerrten) Quadrats aus Tribenzotriquinacenen-Einheiten, welche über Platin-diacetylen-Kanten koordiniert sind. Dabei sitzen die Tribenzotriquinacenen-Einheiten auf den Ecken des Quadrats und der nicht-substituierte Aromat bildet die vier Spitzen (**Abb. 7**).^[14]

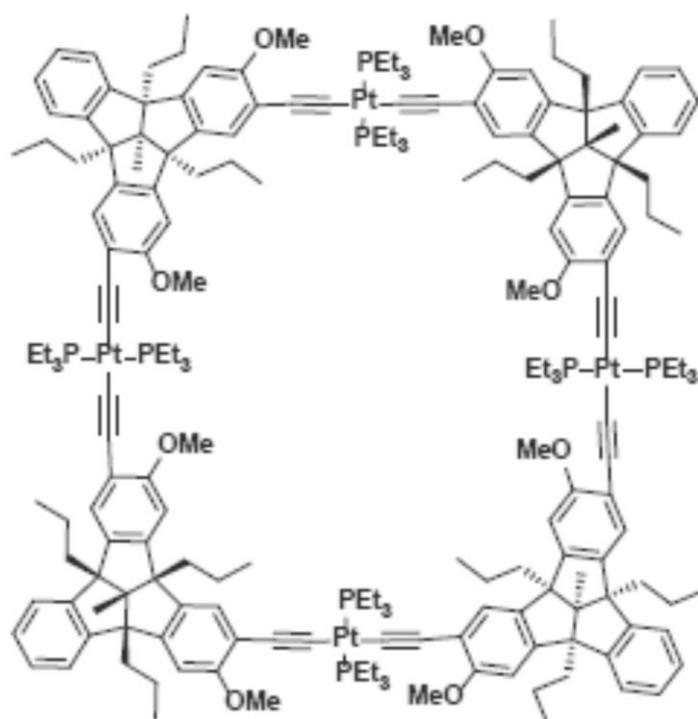
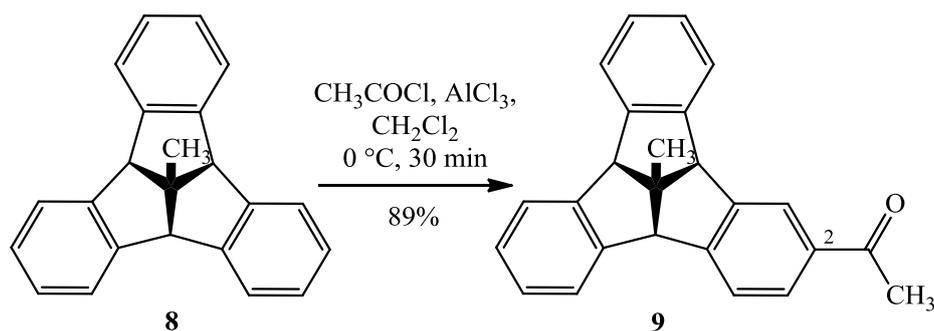


Abbildung 7: Tetramerer Platin-Tribenzotriquinacene-Komplex von *Xu* et al.^[14]

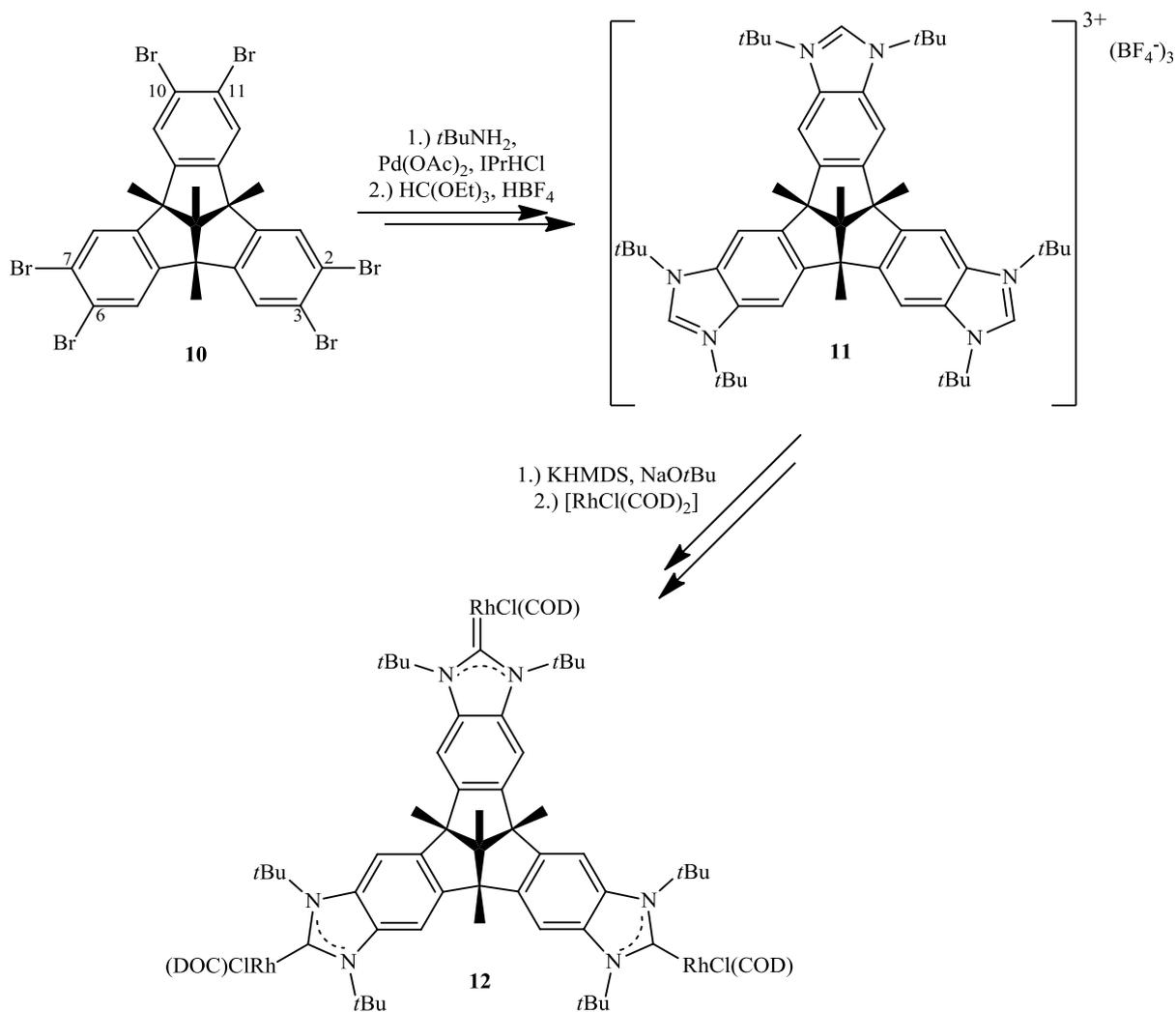
Das Motiv der Monofunktionalisierung wurde von *Greschner* in seiner Diplomarbeit aufgegriffen. Ihm gelang u.a. die Mono-Acetylierung des Methyltribenzotriquinacens (**Schema 1**).^[15]



Schema 1: Monoacetylierung des 12d-Methyltribenzotriquinacens **8**.^[15]

Ausgehend vom Tribenzotriquinacen-Phenon **9** gelang es *Greschner* im Rahmen seiner Doktorarbeit, an Position C-2 funktionalisierten Tribenzotriquinacene mit Enzymen zu enantiomerenreinen Verbindungen umzusetzen.^[16]

Auf der Grundlage des Hexabromtetramethyltribenzotriquinacens^[17,18] gelang es *Candela Segarra* als Teil ihrer Doktorarbeit im Arbeitskreis von *Prof. Eduardo Peres*, über das Tris-Azolium-Salz **11** TBTQ-basierte Rhodiumcarben-Komplexe **12** darzustellen (**Schema 2**).^[19]



Schema 2: Synthese des dreifachen Rhodiumcarben-Komplexes **12** des 4b,8b,12b,12d-Tetramethyltribenzotriquinacens als Kern ausgehend vom Hexabrom-Derivat **10**.^[19]
(IPrHCl = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazoliumchlorid)

In jüngerer Vergangenheit gelang es *Hopf* et al., eine neue Syntheseroute (siehe **Abschnitt 1.2**) für das Tribenzotriquinacen zu etablieren und über diesen Weg ebenfalls monofunktionalisierte Derivate herzustellen.^[20,21]

1.2. Synthese von Centropolyindanen

Die Darstellung der verschiedenen Centropolyindane erfolgt über mehrstufige Synthesen ausgehend von 1,3-Indandion oder seinen Derivaten. Dabei ist ein wichtiger Schritt die von *Kuck* etablierte zwei- oder mehrfache Cyclodehydrierung mit Orthophosphorsäure in aromatischen Lösungsmitteln.^[2,3,22]

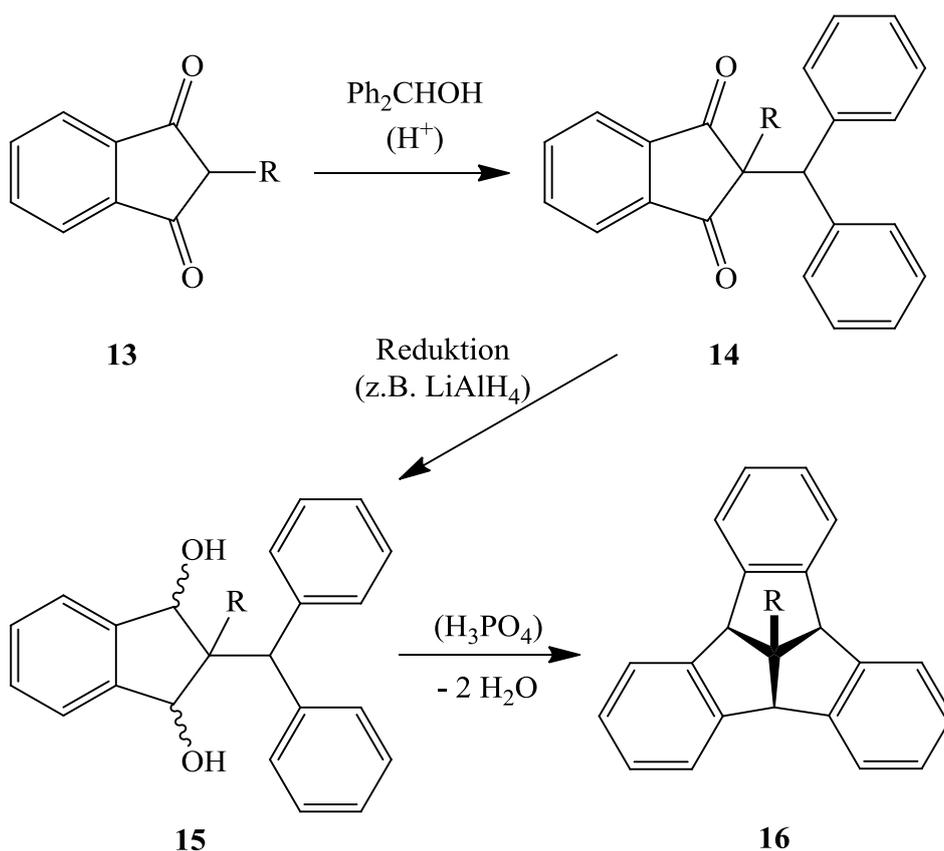
Die kürzlich von *Hopf* et al. entwickelte Synthese verwendet nicht mehr 1,3-Indandione als Ausgangsmaterial, sondern 2-Benzyliden-1,3-diphenylpropan-1,3-dione, aber der entscheidende Schritt ist weiterhin die säurekatalysierte Cyclodehydratisierung.^[23]

1.2.1. Darstellung der Tribenzotriquinacene

Nachdem *Kuck* die Synthese des ersten Tribenzotriquinacens **8** (= **16**, R = CH₃, **Schema 3**) gelungen war, wurde später in seinem Arbeitskreis über die etablierte Methode eine Reihe weiterer Analoga **16**, sowie auch der Stammkohlenwasserstoff **3** (= **16**, R = H) synthetisiert.^[24]

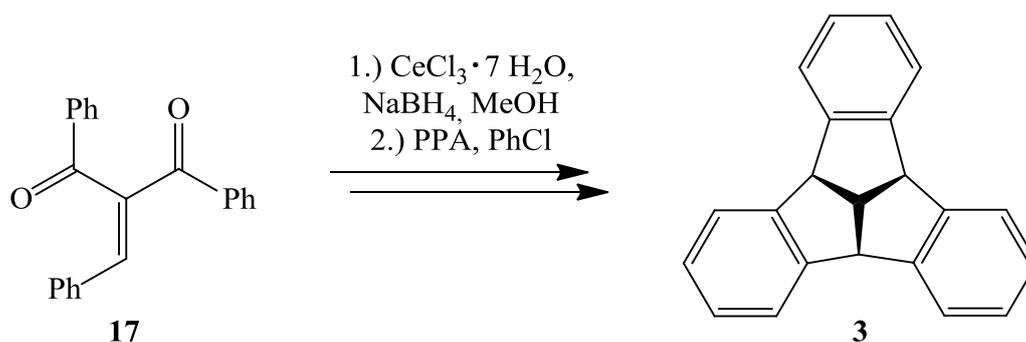
Ausgegangen wird dabei von 1,3-Indandion-Derivaten **13**, welche den zentralen Substituenten des Endproduktes an der 2-Position mitbringen. Diese werden zunächst mit Benzhydrol kondensiert, und anschließend werden die Keto-Gruppen unter Bildung der entsprechenden 1,3-Indandiole reduziert. Durch doppelte säurekatalysierte Cyclodehydratisierung der Dirole kann nun das gewünschte Tribenzotriquinacen erhalten werden (**Schema 3**). Die Ausbeute der Cyclisierung ist bei dieser Syntheseroute im Falle des Stammkörpers allerdings gering (11%).

Als Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom konnten auf diese Weise einfache Alkyl-Gruppen, benzyliche Gruppen oder auch verzweigte Alkyl-Gruppen eingebracht werden.^[24,25] Im Falle der 12d-Methyl-Verbindung **8** erreicht man Ausbeuten bis zu 33%.



Schema 3: Allgemeine Syntheseroute für Tribenzotriquinacene **16**. ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ u.a.)^[24]

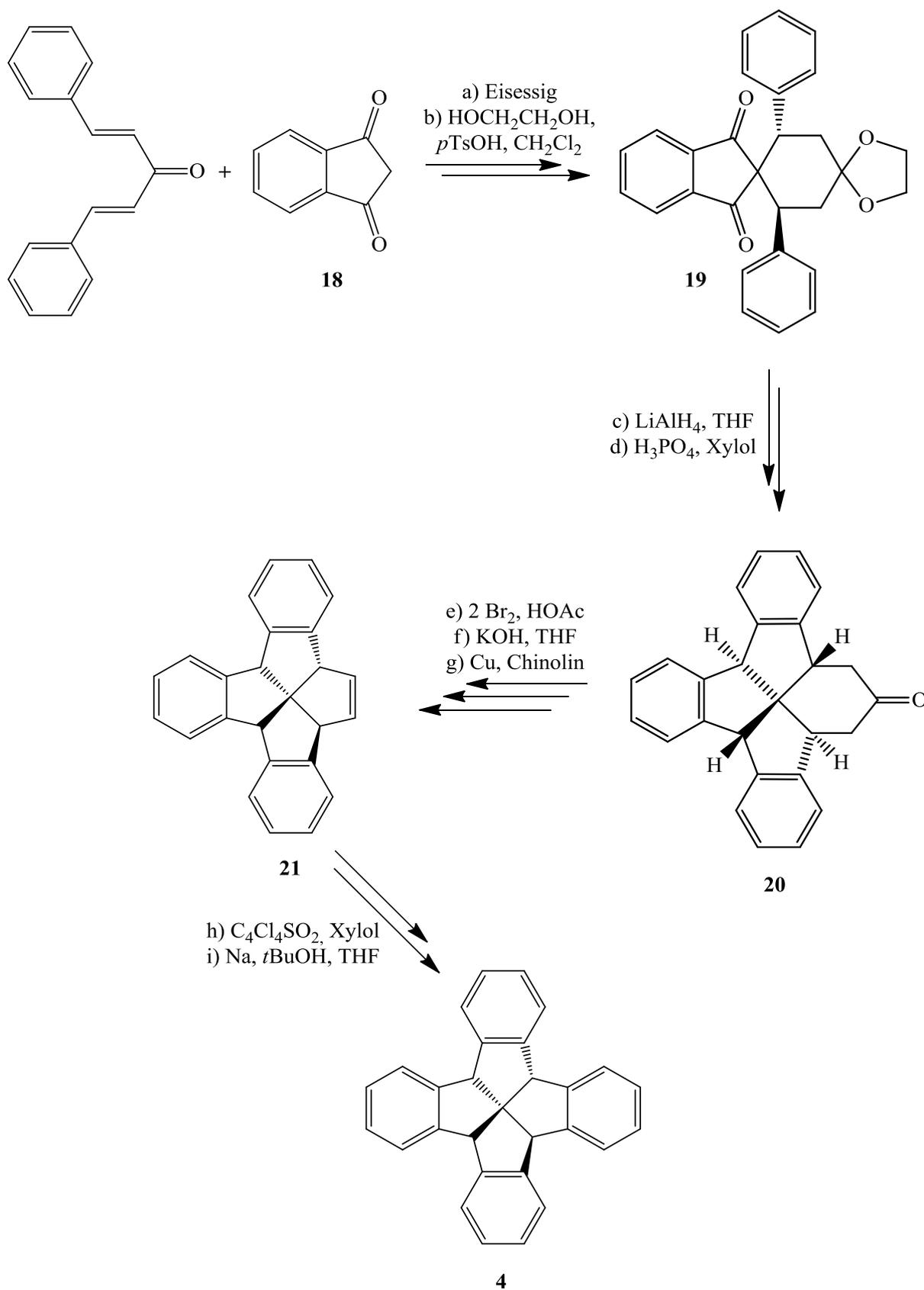
Die bereits erwähnte Synthese von Tribenzotriquinacenen nach *Hopf* et al.^[20] ermöglicht die Darstellung der Stammverbindung **3** mit höherer Gesamtausbeute über alle Stufen (19% gegenüber 5%, **Schema 4**). Die Autoren stellten über diese Route auch Tribenzotriquinacene dar, welche an den inneren aromatischen Positionen funktionalisiert sind. An diesen Stellen ist die Einführung von Substituenten später nur sehr schwer möglich.^{[26],[27]} Trägt in den Ausgangsverbindungen jede aromatische Einheit in *ortho*-Position den gleichen Substituenten, so gelingt es auch, gezielt C_3 -symmetrische Tribenzotriquinacene darzustellen.^[20]



Schema 4: Neue Syntheseroute zum Tribenzotriquinacen **3** nach Hopf et al.^[20]

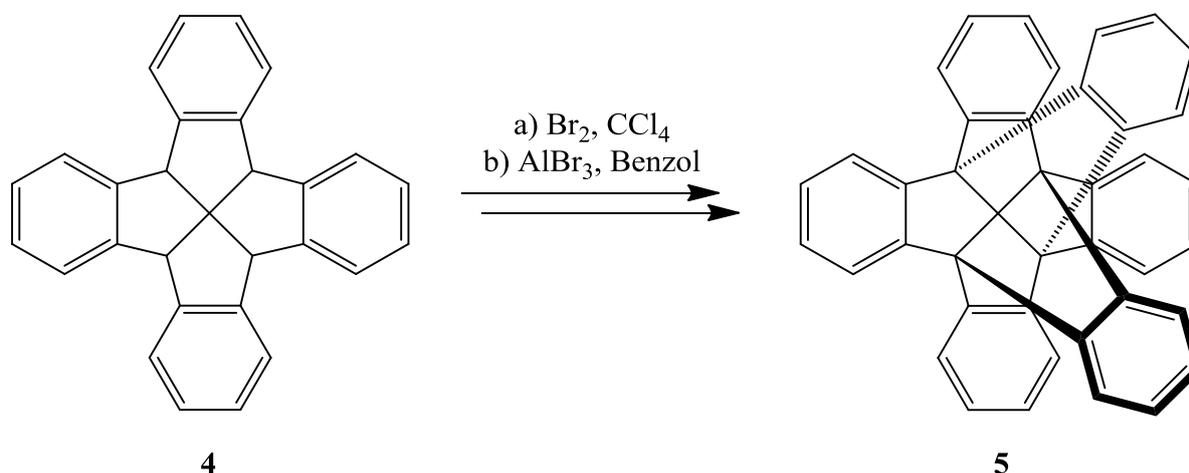
1.2.2. Darstellung der Fenestrindane und Centrohexaindane

Bei dem nächst höheren Vertreter der Centropolyindan-Familie, dem Fenestrindan **4**, startet die Synthese auch wieder bei dem 1,3-Indandion **18**. Die Syntheseroute ist in **Schema 5** dargestellt. Im ersten Schritt (a) wird das 1,3-Indandion mit Dibenzylidenaceton in einer doppelten Michael-Addition umgesetzt. Anschließend wird die äußere Keto-Gruppe mit Ethylenglykol geschützt (b), damit diese in der folgenden Reduktion (c) mit Lithiumaluminiumhydrid nicht zum entsprechenden Alkohol umgewandelt wird. Mit Hilfe der beiden Alkoholgruppen am Indangerüst lässt sich durch doppelte Cyclodehydratisierung (d) ein [5.5.5.6]Fenestran **20** bilden. Durch die Säurekatalyse wird gleichzeitig auch die Schutzgruppe an der Keto-Funktion entfernt. Durch vorsichtige Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen von Brom in Eisessig können die beiden benachbarten Positionen an der Keto-Gruppe bromiert werden (e). Durch Favorskii-Umlagerung (f) kann nun ein [5.5.5.5]Fenestran mit einer Carbonsäure-Funktion erhalten werden, welches durch Decarboxylierung (g) zu einem Tribenzo-[5.5.5.5]fenestren **21** umgewandelt werden kann. Mit Tetrachlorthiophen-*S,S*-dioxid wird die Doppelbindung in einer Diels-Alder-Reaktion umgesetzt (h). Dabei entsteht Schwefeldioxid, so dass die Reaktion irreversibel ist. Durch Reduktion und Aromatisierung mit Natrium und *tert*-Butanol wird das hochsymmetrische [5.5.5.5]Fenestrindan erhalten (i). Bei diesem sind die Cyclopentan-Einheiten über das zentrale Kohlenstoffatom *tetrafusotetracyclisch* verknüpft. Die hohe Symmetrie zeigt sich bei dem Fenestrindan **2** auch im ^1H -NMR-Spektrum, welches neben einem Singulett für die vier Brückenkopfprotonen nur ein [AA'BB']-Spektrum für die vier aromatischen Kerne zeigt.^[1,28]



Schema 5: Syntheseroute für das Fenestrindan **4**.^[1,28]

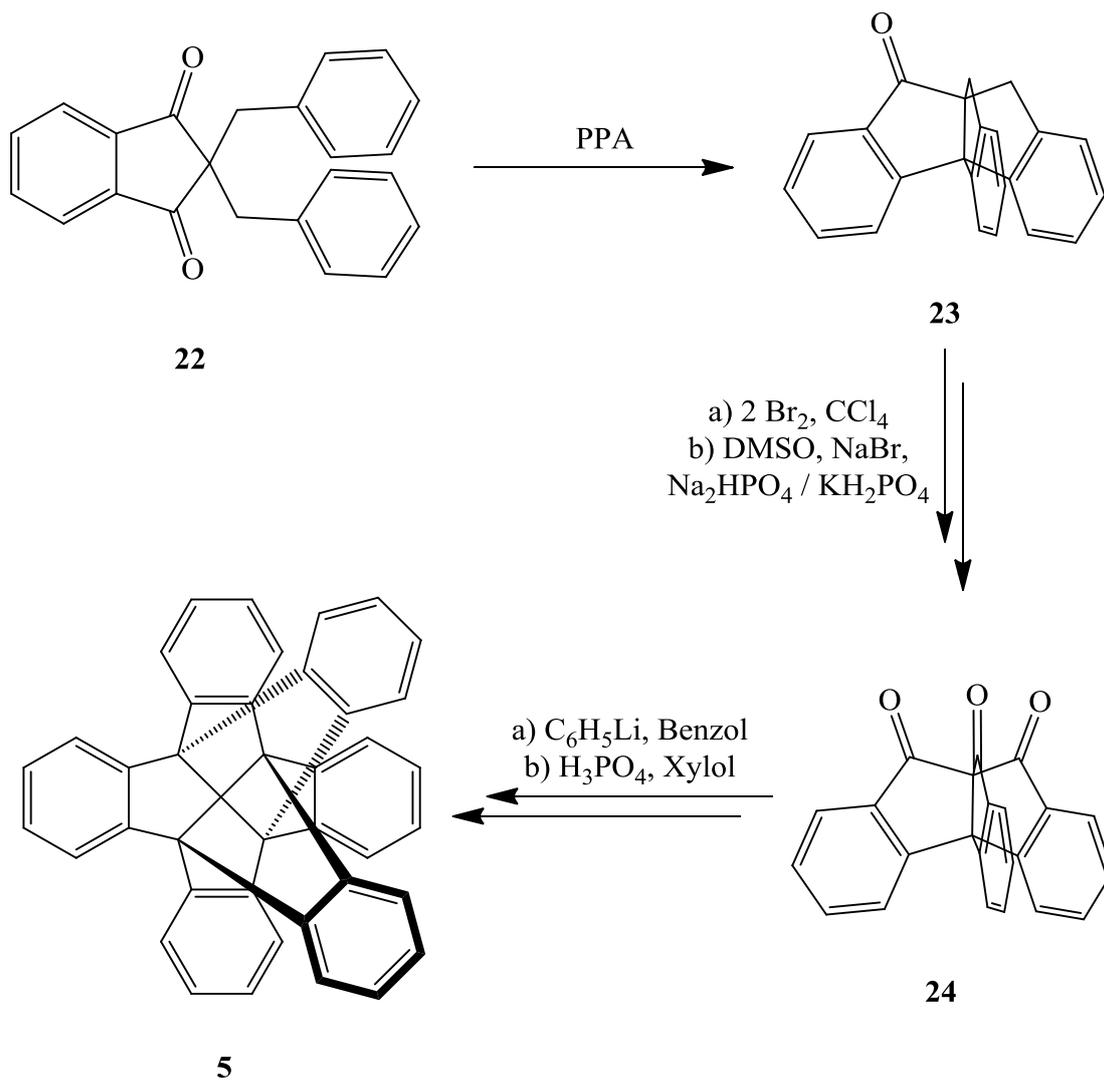
Das Centrohexasindan **5** konnte erstmals aus dem Fenestrindan **4** erhalten werden, indem die Brückenköpfe bromiert und anschließend mit Benzol zum Centrohexasindan **5** umgesetzt wurden (**Schema 6**).^[29,30]



Schema 6: Erste Syntheseroute zum Centrohexasindan **5**.^[29,30]

Wird nach der Bromierung der Brückenköpfe des Fenestrindans **4** anschließend hydrolysiert, entsteht der entsprechende Fenestrindan-tetraalkohol.^[31] Dieser kann durch Hexafluorophosphorsäure mit elektronenreich substituierten Aromaten umgesetzt werden, wodurch Centrohexasindane entstehen welche genau entlang einer Spiroachse Substituenten tragen. Für die Umsetzung mit Hexafluorophosphorsäure sind aber nur wenig funktionelle Gruppen geeignet.^[32]

Eine andere Syntheseroute ist über Propellan-Zwischenstufen möglich. *Paisdor* gelang in seiner Doktorarbeit die Synthese des Triptindans **1** durch Cyclodehydratisierung des 2,2-Dibenzyl-indan-1,3-dions **22** und nachfolgende Reduktion. Werden die beiden Methylenbrücken des Triptindan-9-ons **23** bromiert und anschließend mit Dimethylsulfoxid nach *Swern* weiteroxidiert, wird das symmetrische Triptindan-9,10,11-trion **24** erhalten. Dieses wird dann mit Phenyllithium und anschließend durch dreifache Cyclodehydratisierung zum Centrohexasindan **5** umgesetzt (**Schema 7**).



Schema 7: Synthese des Centrohexasindans **5** über die Propellanroute. ^[8,33]

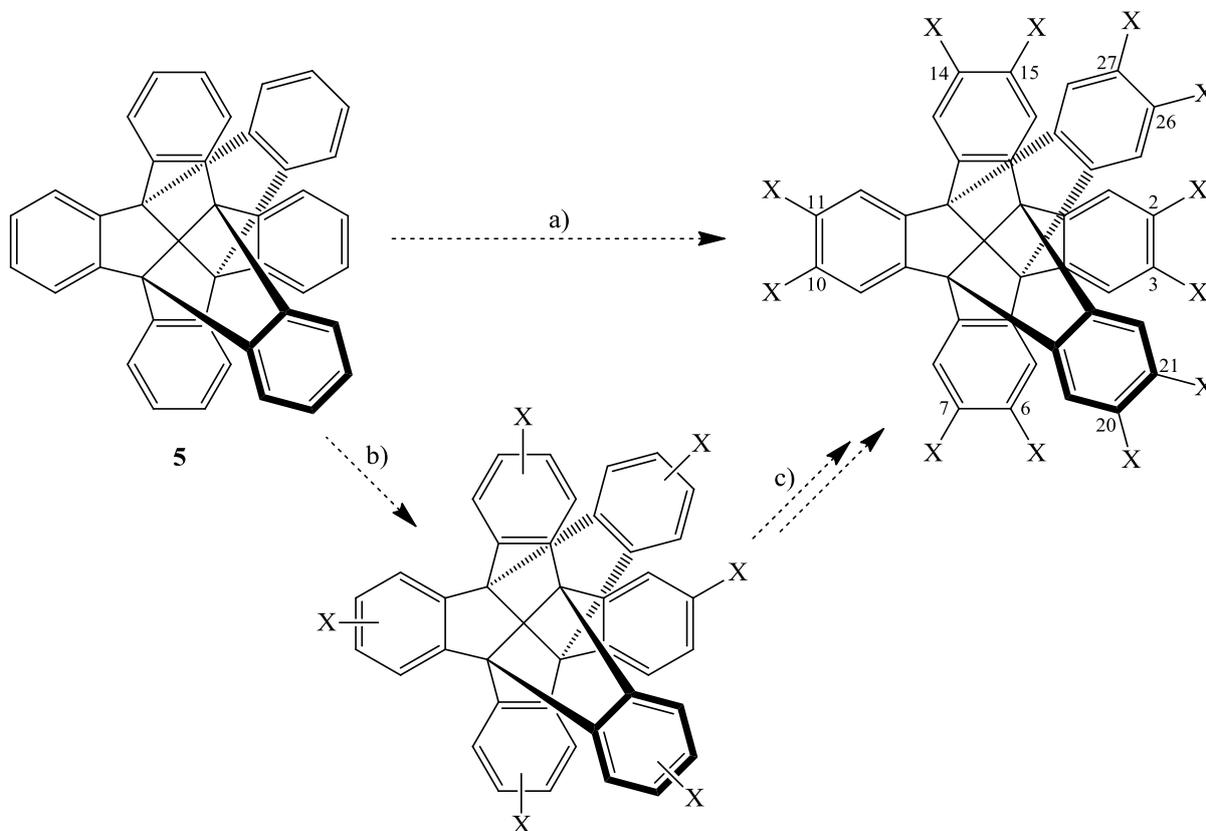
1.3. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die gezielte Funktionalisierung der Molekülperipherie des Centrohexasindans **5**. Besonders reizvoll ist die vollständige Umsetzung aller zwölf peripheren Aromaten-Positionen an diesem hochsymmetrischem Grundkörper. Eine solche „nachträgliche“ Einführung von zwölf funktionellen Gruppen ist bisher nicht gelungen. Allerdings konnte *Harig* im Rahmen seiner Dissertation das entsprechende Dodecamethoxy-Centrohexasindan über die Propellanroute schrittweise aufbauen.^[34] Partiiell substituierte Centrohexasindane konnten in speziellen Fällen über die Fenestran- oder die Propellan-Route synthetisiert werden.^{[32],[35]} Im Rahmen meiner Diplomarbeit gelang es mir, ein Fenestrindan zu synthetisieren, welches in den *ortho*-Positionen vier Methylgruppen enthält.^[36]

Die verschiedenen Syntheserouten lassen nur eine relativ kleine Auswahl funktioneller Gruppen zu, die bereits in den Ausgangsverbindungen eingebracht werden können. Die Einführung aller zwölf peripheren Substituenten – wohl mit Ausnahme der relativ „inerten“ Methoxy-Gruppen – durch „ab-initio“-Synthese über die Fenestran- und Propellan-Routen ist praktisch ausgeschlossen. Damit bleibt nur die vollständige nachträgliche Funktionalisierung aller peripheren aromatischen Positionen am Grundkörper **5** selbst. Um dieses zu erreichen, sind zwei Synthesewege möglich. Zum einen kann versucht werden, direkt alle zwölf äußeren Positionen am Centrohexasindan **5** zu funktionalisieren (**Schema 8**; Weg a), dieses wird über die Halogenierung in dieser Arbeit durchgeführt und in den **Kapiteln 4** und **5** beschrieben. Die andere Synthesestrategie beinhaltet die partielle Funktionalisierung von Centrohexasindanen (**Schema 8**; Weg b). Die neu eingeführten funktionellen Gruppen könnten umgewandelt oder geschützt und anschließend die restlichen äußeren Positionen umgesetzt werden. Durch Wiederholung dieser Schritte sollte so ein einheitliches, vollständig peripher funktionalisiertes Centrohexasindan erhalten werden (**Schema 8**; Weg c).

Beide Wege haben Vor- und Nachteile. Die vollständige Umsetzung kann durch Löslichkeitsprobleme nur zu unvollständig umgesetzten Produkten führen, wenn diese während der Reaktion ausfallen. Auch wird durch Einführen von Substituenten am Aromaten häufig dessen Reaktivität herabgesetzt, so dass eine zweite Umsetzung am gleichen Ring erschwert wird. Diese beiden Probleme können über die partielle Funktionalisierung umgangen werden, da durch das Schützen bzw. Umwandeln der funktionellen Gruppen sowohl die Löslichkeit als auch die Reaktivität am Aromaten günstig beeinflusst werden kann. Dieser Weg wird in dieser Arbeit durch die Nitrierung (**Kapitel 3**) untersucht. Ein

Nachteil bei dieser Route ist, dass in allen Schritten die Refunktionalisierung vollständig verlaufen muss. Andernfalls würden Produktgemische aus Isomeren entstehen, welche nur schwer voneinander getrennt werden könnten.



Schema 8: Mögliche Syntheserouten für die vollständige Funktionalisierung der peripheren Positionen am Centrohexasindan **5**.

Die Herausforderung besteht also darin, neue Methoden zur Funktionalisierung des Centrohexasindans **5** zu finden, welche bei beiden Synthesestrategien die entsprechenden Probleme zu überwinden gestatten. *Tellenbröker* gelang in seinen Arbeiten die partielle Funktionalisierung am Centrohexasindan **5**; dabei wurden meist deutlich verringerte Löslichkeiten dieser Verbindungen beobachtet.^[17,37] Da das Centrohexasindan **5** selbst ein relativ aufwendig zugänglicher Grundkörper ist, werden neue Funktionalisierungsmethoden erst am 4b,8b,12b,12d-Tetramethyltribenzotriquinacen **32** (**Kapitel 4**) untersucht. Dieses Molekül stellt einen Ausschnitt aus dem Centrohexasindan-Gerüst dar, welcher einfacher zugänglich ist und, wie das Centrohexasindan, ebenfalls nur an den peripheren aromatischen Positionen substituiert werden kann. Somit ist es angebracht, neue Synthesen erst an diesem

kleineren Mitglied der Centropolyindan-Familie zu erproben. Erfolgreiche Funktionalisierungen werden dann auf das Centrohexaindan **5** übertragen.

Desweiteren sollen einige der an den Tribenzotriquinacenen etablierten Monofunktionalisierungen auf das Fenestrindan **4** und Centrohexaindan **5** übertragen werden (**Kapitel 2**). Es sei an dieser Stelle betont, dass die nachträgliche Einführung genau eines weiteren Substituenten in die acht (bzw. zwölf) gleichberechtigten peripheren aromatischen Positionen ebenfalls eine interessante Herausforderung darstellt. Während durch die Einführung eines Substituenten am gleichen Aromaten dessen Reaktivität herabgesetzt werden kann, hat dies kaum Einfluss auf die übrigen drei bzw. fünf aromatischen Kerne des Fenestrindans **4** und Centrohexaindans **5**.^[22,38] Somit ist es wichtig, die Reaktion so zu steuern, dass möglichst viel Edukt nur einmal umgesetzt wird, bevor ein weiterer Aromat reagieren kann.

2. Monofunktionalisierung von Centropolyindanen

2.1. Bisheriger Kenntnisstand und Motivation

Es existieren prinzipiell zwei Wege, um peripher mono-funktionalisierte Centropolyindane zu synthetisieren. Der erste Weg beginnt bei substituierten Ausgangsmaterialien, welche die funktionelle Gruppe schon zu Beginn der Synthese besitzen. Auf diese Weise wurden z.B. partiell substituierte Tribenzofenestrane und Fenestrindane synthetisiert.^[39] Der Arbeitsgruppe von *Hopf* gelang vor kurzem die Darstellung von mono-substituierten Tribenzotriquinacenen.^[21] Nachteil dieser Synthesestrategie ist, dass die funktionelle Gruppe sich während der gesamten Syntheseroute inert verhalten muss. Dieses schränkt aufgrund der sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen bei den mehrstufigen Synthesen des Fenestrindans **4** und Centrohexasindans **5** die Auswahl an funktionellen Gruppen stark ein.

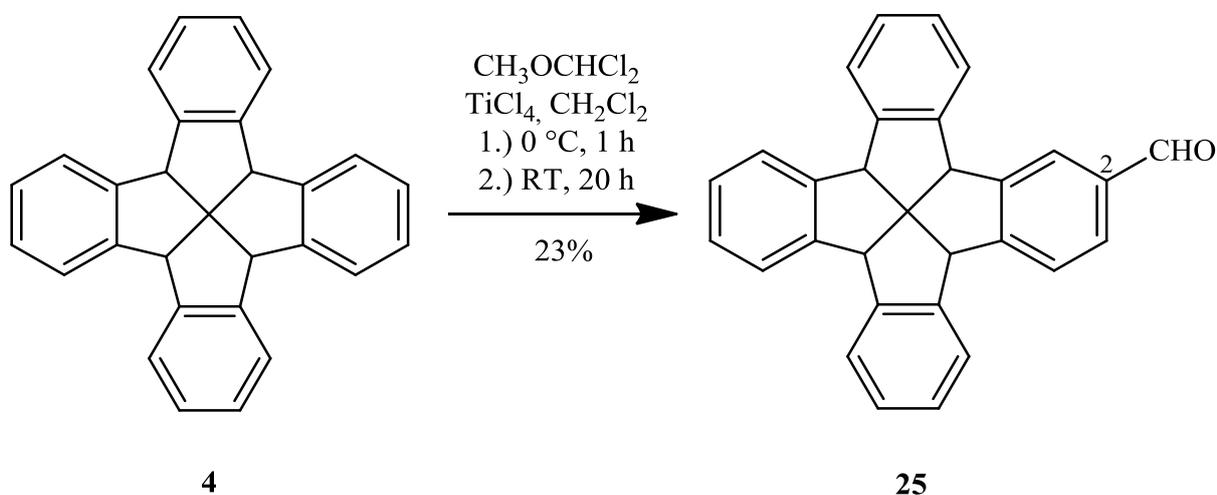
Auf dem zweiten Weg wird an den Centropolyindanen nachträglich genau eine weitere funktionelle Gruppe eingeführt. Da das Tribenzotriquinacen drei chemisch äquivalente aromatische Systeme mit insgesamt sechs peripheren Positionen besitzt, ist es eine synthetische Herausforderung, nur eine dieser zu funktionalisieren bzw. das mono-substituierte Produkt zu isolieren. *Cao et al.* gelang die Monoformylierung des 4b,8b,12b,12d-Tetramethyltribenzotriquinacens und die Umwandlung des Aldehyds in andere funktionellen Gruppen.^[13,40] Durch Baeyer-Villiger-Reaktion und nachfolgende Hydrolyse wurde die Formyl-Gruppe in eine phenolische Hydroxyl-Gruppe umgewandelt. Auch eine Zweitsubstitution an der benachbarten peripheren aromatischen Position ist auf diesem Wege möglich.

In Rahmen seiner Diplomarbeit gelang es *Greschner*, das Monomethyltribenzotriquinacen **8** zum chiralen Monoacetyl-Derivat umzusetzen.^[15] In weiteren Arbeiten synthetisierte er andere einfach substituierte Tribenzotriquinacene, und er konnte durch enzymkatalysierte Umsetzungen die entsprechenden enantiomerenreinen Verbindungen erhalten.^[16]

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die bekannten Monofunktionalisierungen des Tribenzotriquinacens auf die höheren Mitglieder der Centropolyindan-Familie – das Fenestrindan **4** und das Centrohexasindan **5** – übertragen werden.

2.2. Monoformylierung des Fenestrindans

Das Fenestrindan **4** soll entsprechend der Vorschrift der Arbeitsgruppe von *Cao et al.*^[13] zum analogen Monoaldehyd **25** umgesetzt werden (**Schema 9**). Dazu wurde das Edukt in Dichlormethan gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zu der gekühlten Lösung wurden nacheinander Titantetrachlorid und Dichlormethyl-methylether gegeben und zunächst bei 0 °C und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. DC-Kontrolle nach 20 Stunden zeigte zwar noch einen Fleck, der dem Edukt zuzuordnen ist, aber es waren auch zwei weitere Flecken erkennbar. Daher wurde die Reaktion abgebrochen, indem die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegeben wird; es konnte angenommen werden, dass auch schon das zweifach umgesetzte Fenestrindan entstanden ist. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester-Gemisch (3:1) als Fließmittel konnte das gewünschte Monoformylprodukt **25** isoliert sowie ein Teil des nicht umgesetzten Edukts zurückgewonnen werden. Da bei der Reaktion auch zweifach formylierte Produkte entstehen, konnte bei dieser Synthese keine höhere Ausbeute als 23% erreicht werden.



Schema 9: Synthese des 2-Formylfenestrindans **25**.

Durch die Monosubstitution wird die hohe formale Symmetrie (D_{2d}) des Fenestrindan-Grundkörpers aufgehoben, was sich auch anhand der NMR-Spektren erkennen lässt. Sowohl für den substituierten Aromaten als auch für die benachbarten Benzolkerne ist eine deutliche Aufspaltung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum beobachtbar (**Abb. 8**). Das Aldehyd-Proton

zeigt bei 10.04 ppm ein Singulett, die dazu benachbarten aromatischen Protonen liefern ein Singulett bei 8.07 ppm und zwei Dupletts bei 7.72 und 7.83 ppm. Von den restlichen drei aromatischen Kernen ist die Resonanz des *ortho*-Wasserstoffes, welcher der Aldehyd-Gruppe am nächsten liegt, auch signifikant ins Tieffeld verschoben (7.61 ppm), während die restlichen Resonanzen sich zu zwei Multipletts bei 7.34 und 7.57 ppm überlagern. Auch die Signale für die vier Brückenkopf-Protonen liegen nun bei drei leicht unterschiedlichen chemischen Verschiebungen (4.93, 4.94 und 4.96 ppm).

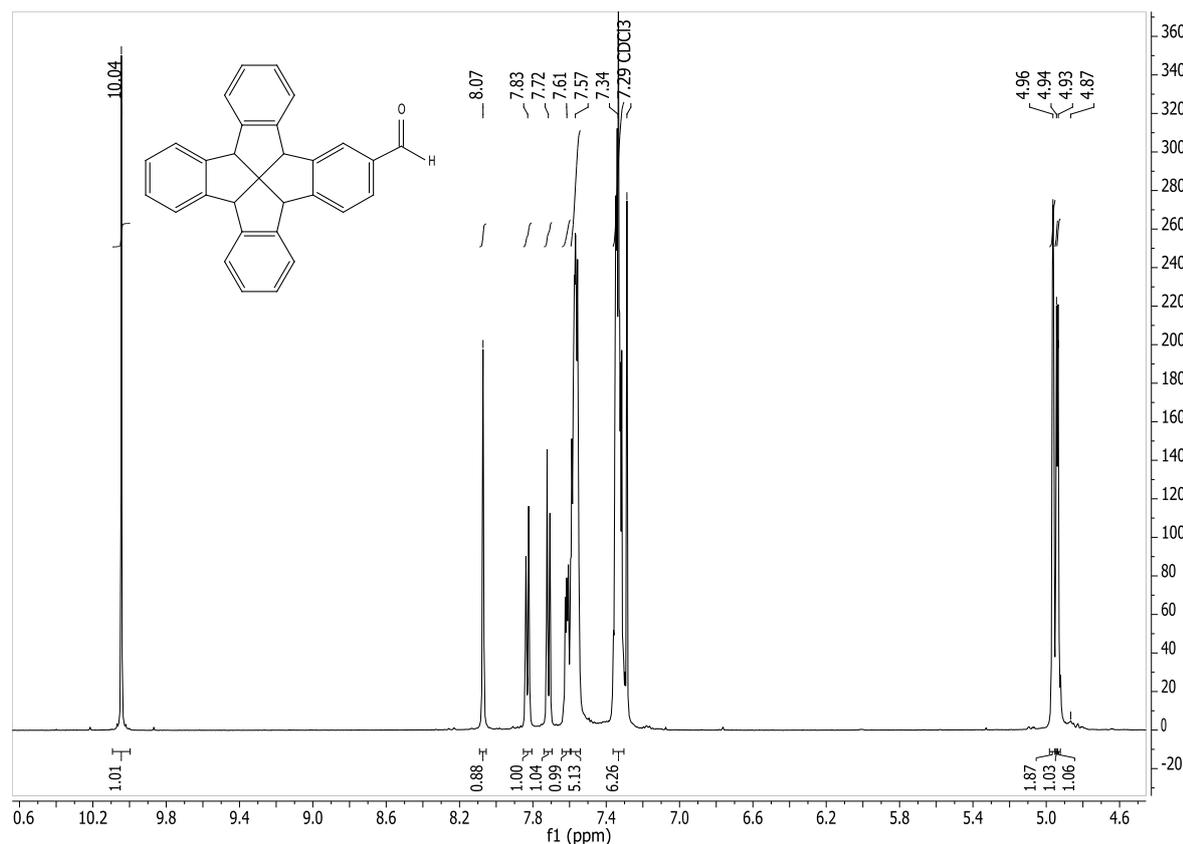
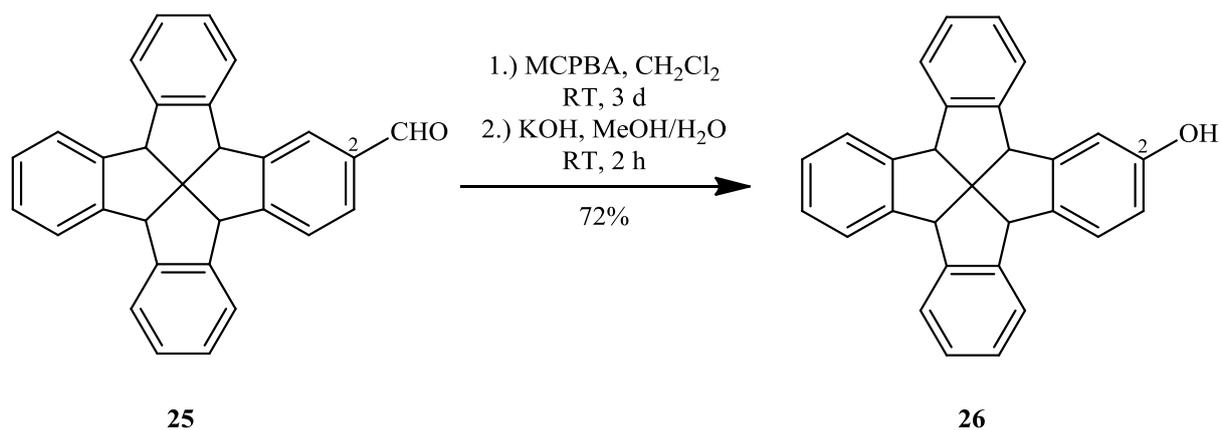


Abbildung 8: ^1H -NMR-Spektrum des 2-Formylfenestrindans **25** (500 MHz, CDCl_3).

Aus dem 2-Formylfenestrindan **25** wurde durch die Umsetzung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan über drei Tage bei Raumtemperatur und nachfolgender basischer Aufarbeitung der entsprechende Fenestrindanmonoalkohol **26** erhalten (**Schema 10**). Die reine Verbindung ließ sich aus dem Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem Cyclohexan/Essigester-Gemisch (3:1) als Fließmittel in 72% Ausbeute isolieren. Auch hier konnte eine geringe Menge an Fenestrindan **4** zurückgewonnen werden.



Schema 10: Synthese des 2-Hydroxyfenestrindans **26**.

Auch bei dieser Verbindung ist im ¹H-NMR-Spektrum die Aufhebung der ursprünglich hohen Symmetrie erkennbar (**Abb. 9**). Die Signale der zur funktionellen Gruppe benachbarten aromatischen Protonen sind, im Vergleich zum Monoformyl-Derivat, deutlich ins höhere Feld verschoben und liegen bei 6.76 und 7.00 ppm.

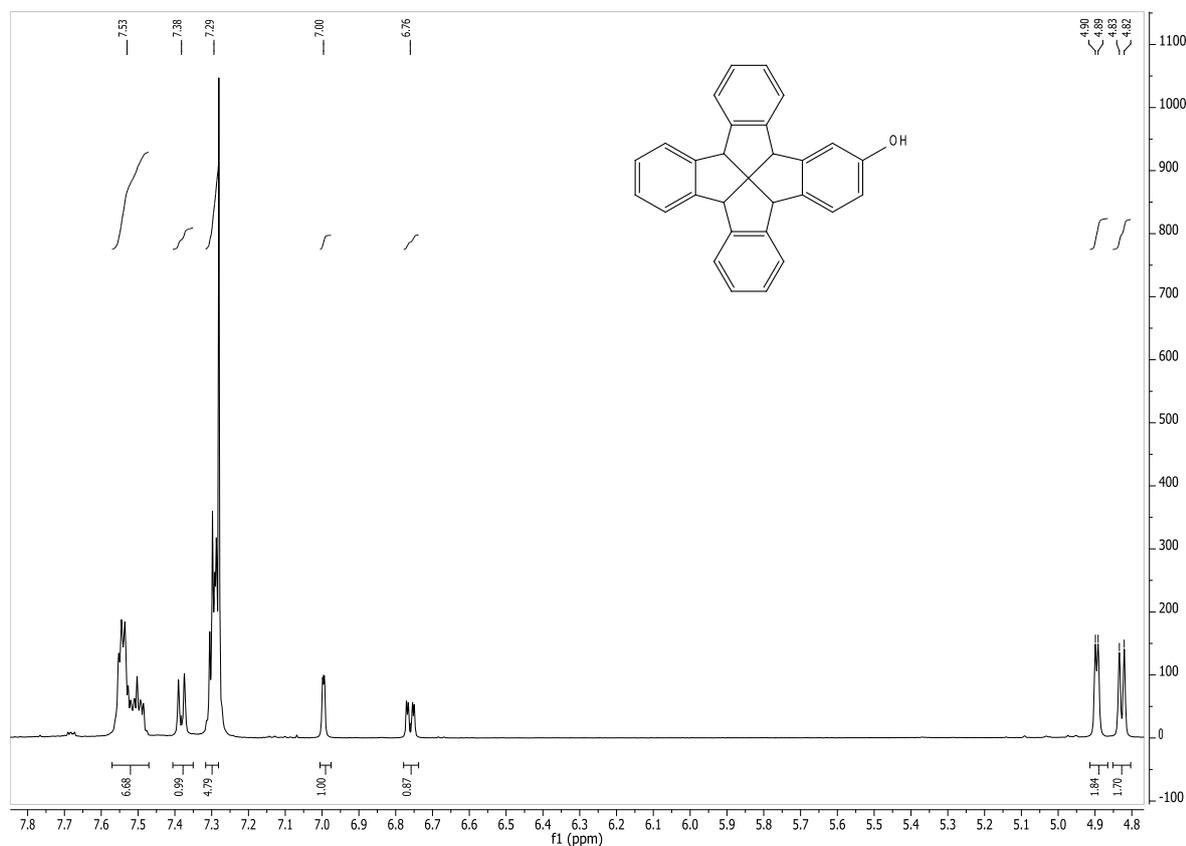
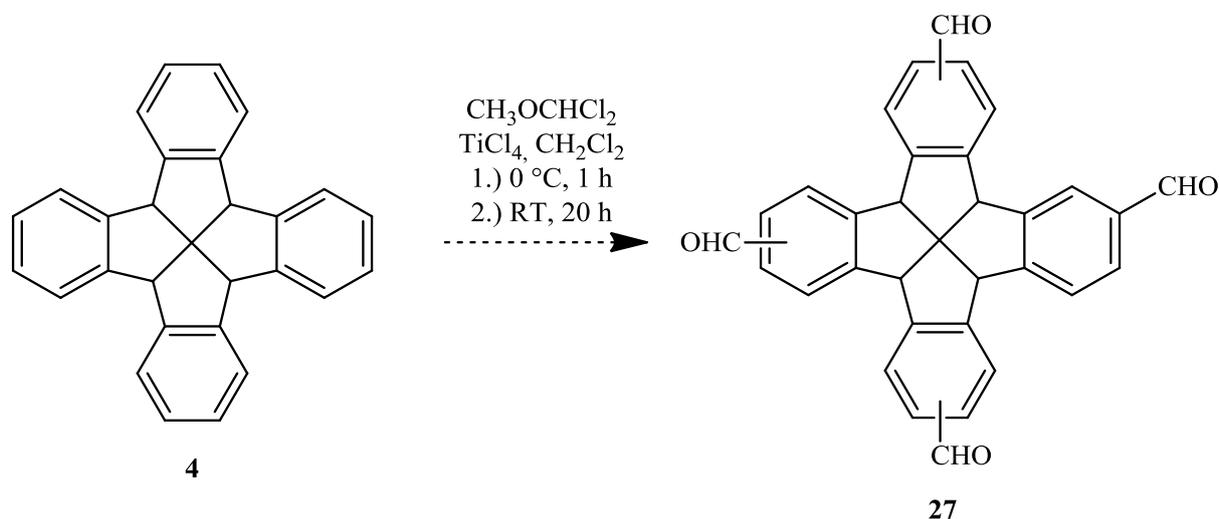


Abbildung 9: ¹H-NMR-Spektrum des 2-Hydroxyfenestrindans **26** (500 MHz, CDCl₃).

Bei beiden monosubstituierten Verbindungen **25** und **26** zeigt sich im EI-Massenspektrum die hohe Stabilität des Fenestrindan-Grundkörpers. Neben den Molekülionenpeaks bei $m/z = 396$ bzw. $m/z = 384$ sind nur die Signale für die Abspaltung der Formyl- bzw. Hydroxylgruppe zu erkennen. Beim Fenestrindan **4** ist im EI-Massenspektrum auch keine Fragmentierung zu beobachten; lediglich das zweifach geladene Molekülion ist zu erkennen.^[1,28]

Neben der Monoformylierung gelang *Cao et al.* auch die dreifache Formylierung des Tribenzotriquinacens und die Umwandlung der Trialdehyde.^[41] Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit die vierfache Formylierung des Fenestrindans **4** erprobt. Dabei wurde unter ähnlichen Bedingungen gearbeitet wie bei der Monoformylierung (**Schema 11**). Als ersten Schritt in dieser Richtung wurde die bekannte Formylierungsreaktion am Fenestrindan **4** mit deutlichem Überschuss an Reagenz durchgeführt.



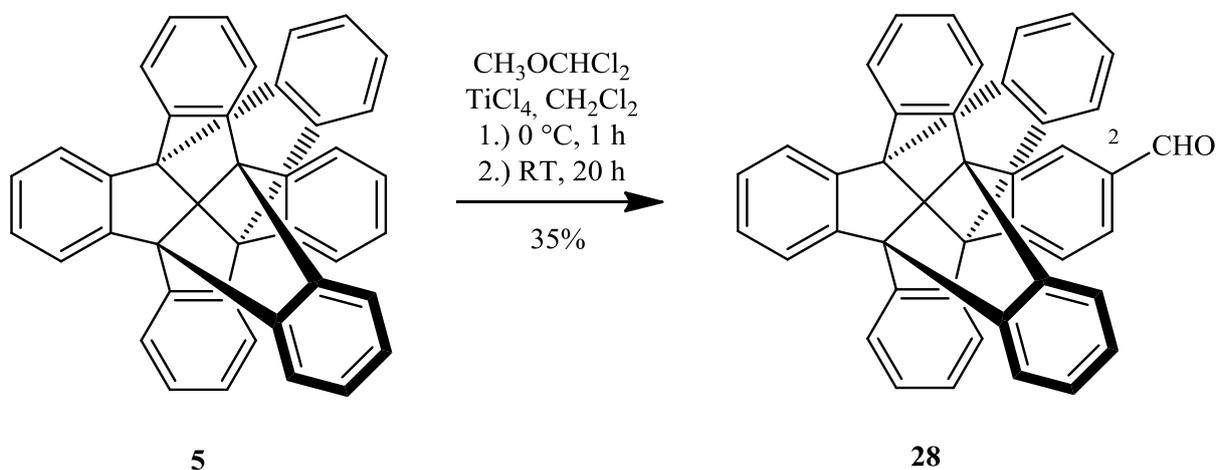
Schema 11: Geplante Synthese der vierfach formylierten Fenestrindane **27**.

Leider konnte hier kein klares Bild der Umsetzung erhalten werden. Die Kontrolle mittels Massenspektrometrie zeigte, dass auch bei deutlichem Überschuss an Formylierungsreagenz stets eine nennenswerte Menge an nur dreifach umgesetztem Produkt entsteht. Die ¹H-NMR-Spektroskopie ist für die Analytik nicht geeignet, da die isomeren vierfach umgesetzten Fenestrindane **4** von den nur dreifach umgesetzten Produkten nicht klar zu unterscheiden sind. Die Signale der Isomeren überlagern sich und können nicht eindeutig zugeordnet werden. Dieses Gemisch aus isomeren dreifach und vierfach formylierten Fenestrindanen konnte leider nicht aufgetrennt werden.

Die Monosubstitution von *Cao et al.*^[13] lässt sich also auf das Fenestrindan **4** übertragen. Die deutlich geringere Ausbeute bei der Formylierung ist nicht verwunderlich, da die zweite Substitution an einem anderen Bezkern beim Fenestrindan wahrscheinlicher ist als bei dem Tribenzotriquinacen. Die dreifache Formylierung des Tribenzotriquinacens lässt sich dagegen nicht auf die vierfache Substitution des Fenestrindans übertragen.

2.3. Monoformylierung des Centrohexaindans

Nachdem die bekannte Monosubstitution nach *Cao et al.*^[13] auch auf das Fenestrindan **4** übertragen werden konnte, wurde diese Funktionalisierungsmethode auch auf das Centrohexaindan **5** angewandt. Das Edukt wurde dazu in Dichlormethan aufgenommen und auf 0 °C abgekühlt. Zu der gekühlten Lösung wurden nacheinander Titantetrachlorid und Dichlormethyl-methylether gegeben und die Mischung wurde bei dieser Temperatur gerührt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde weitere 20 Stunden lang gerührt und die Mischung dann auf Eiswasser gegeben, um die Reaktion zu beenden. Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch aus Cyclohexan/Essigester (Verhältnis 3:1) konnte das gewünschte 2-Monoformylcentrohexaindan **28** mit einer Ausbeute von 35% isoliert werden (**Schema 12**). Die Ausbeute ist sogar etwas höher als beim Fenestrindan, was damit einhergeht, dass keine Reaktion zum zweifach formyliertem Produkt beobachtet werden konnte. Durch die Monoformylierung des Centrohexaindans wird möglicherweise die Löslichkeit weniger stark erhöht als beim Fenestrindan, wodurch eine weitere Reaktion gehemmt wird. Eine Verlängerung der Reaktionszeit lieferte jedoch allerdings auch hier mehrfach formyliertes Centrohexaindan; eine Verbesserung der Ausbeute an gewünschtem 2-Monoformylcentrohexaindan **28** ließ sich daher nicht erreichen.



Schema 12: Synthese des 2-Formylcentrohexaindans **28**.

Durch die Monosubstitution geht auch beim Centrohexaindan die ursprünglich hohe Molekülsymmetrie verloren; im Gegensatz zum Fenestrindan **4** und den Tribenzotriquinacenen besitzt das monofunktionalisierte Centrohexaindan **28** jedoch eine Spiegelebene, welche in dem

substituierten Aromaten liegt. Dadurch liefern nur die aromatischen Protonen am substituierten Ring im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einzelne Signale ($\delta = 7.83, 7.99$ und 8.32 ppm), während alle anderen Protonen paarweise auftauchen, wobei sich diese Resonanzen zu zwei Multipletts bei 7.33 und 7.83 ppm überlagern. Die beiden zur Aldehyd-Gruppe benachbarten *ortho*-Protonen sind auch leicht ins tiefere Feld verschoben und zeigen ein Multiplett bei 7.88 ppm. Das Proton der Aldehydgruppe liefert ein Singulett bei 10.01 ppm. Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt deutlich, dass noch eine höhere Symmetrie (C_s) vorliegt, und liefert nur für etwa die Hälfte (22) aller 42 Kohlenstoffatome eine Resonanz, da jeweils zwei Kohlenstoffatome der nicht-substituierten Aromaten äquivalent sind.

Auch bei dem Monoformylcentrohexaindanen **28** ist im EI-Massenspektrum neben dem Molekülionen-Signal nur das Fragmentation nach der Abspaltung der funktionellen Gruppe zu beobachten.

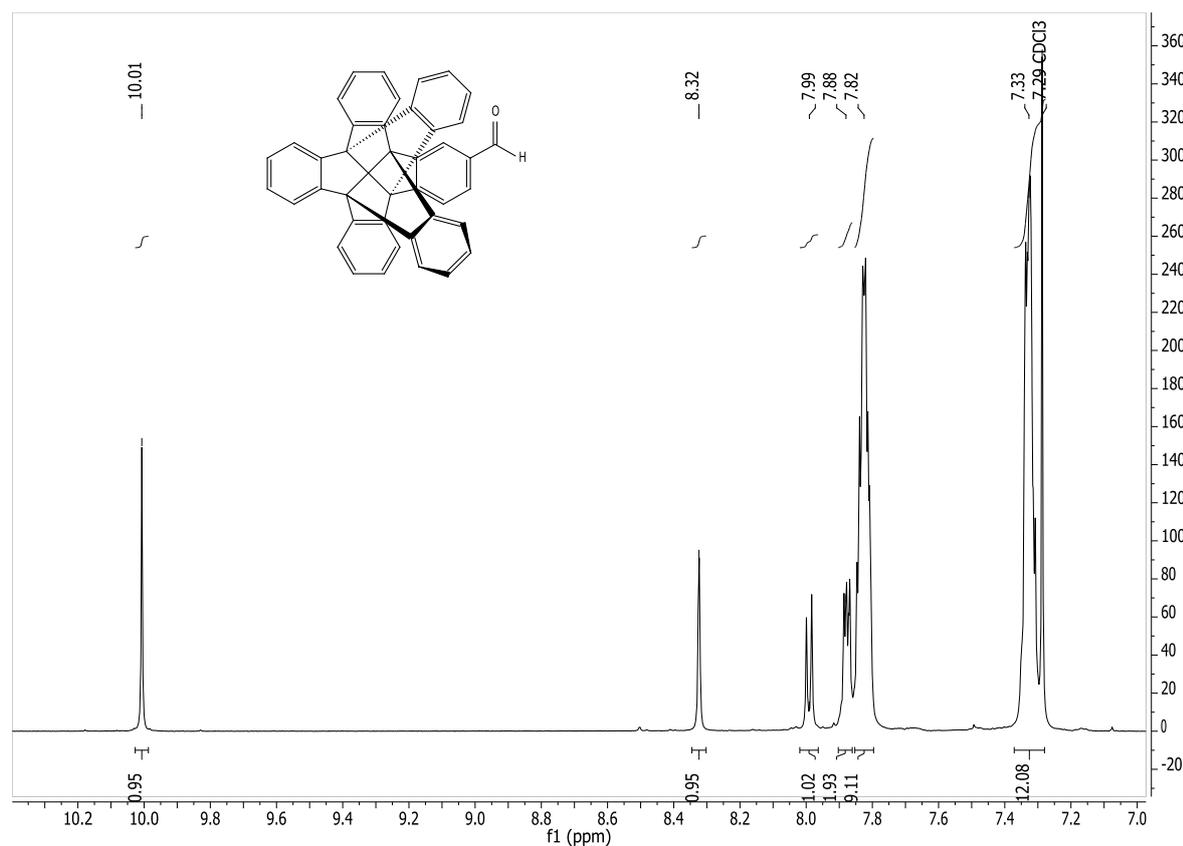
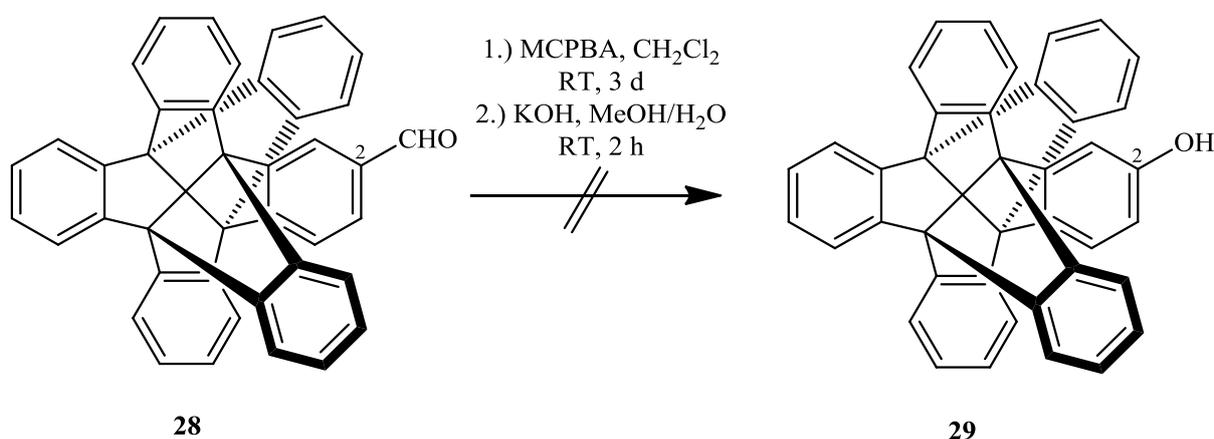


Abbildung 10: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2-Formylcentrohexaindans **28** (500 MHz, CDCl_3).

Mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan wurde das 2-Formylcentrohexaindan **28** drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionsmischung anschließend basisch aufgearbeitet (**Schema 13**). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Produktmischung der Reaktion zeigte deutlich die Umsetzung des Eduktes, aber neben den Signalen des Centrohexaindans **5** gab es keine Hinweise auf das gewünschte 2-Hydroxycentrohexaindan **29**. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester-Gemisch (Verhältnis 3:1) als Fließmittel konnte lediglich etwas Centrohexaindan **5** zurückgewonnen werden. Möglicherweise ist das 2-Hydroxycentrohexaindan **29** so schwer löslich, dass es unter diesen Bedingungen nicht über Kieselgel gereinigt werden kann; es ist jedoch nicht auszuschließen, dass es unter den Reaktionsbedingungen gar nicht entstanden war.

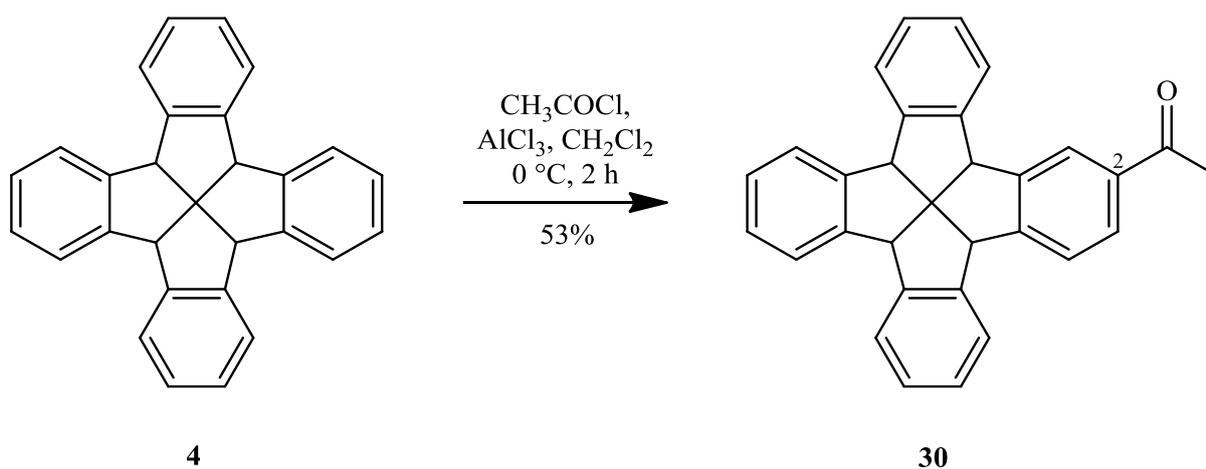


Schema 13: Vergeblicher Versuch zur Synthese von 2-Hydroxycentrohexaindan **29**.

Am Centrohexaindan **5** ist die Monoformylierung erfolgreich durchgeführt worden. Für die weitere Umsetzung zum Phenol gibt es Hinweise. Es konnte aber kein reines Produkt isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Ausbeute ist geringer als bei den Tribenzotriquinacenen. Dieses entspricht aber den Erwartungen, da das Centrohexaindan **5** schlechtere Löslichkeit und geringe Reaktivität besitzt als die strukturell kleineren Mitglieder der Centropolyindan-Familie. Beim Versuch, das Phenol **29** darzustellen, liegt möglicherweise ein Extremfall bezüglich der Löslichkeit derartiger, polarer Derivate des Centrohexaindans vor.

2.4. Monoacetylierung des Fenestrindans

Im Rahmen seiner Diplomarbeit gelang es *Greschner*, am Tribenzotriquinacen-Grundkörper Monoacetylierungen mit guten Ausbeuten durchzuführen.^[15] Diese Methode sollte auch am Fenestrindan **4** erprobt werden. Dafür wurde Aluminiumtrichlorid in Dichlormethan suspendiert und mit Acetylchlorid versetzt. Die Suspension wurde auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur langsam Fenestrindan **4** in Dichlormethan zugegeben. Es wurden DC-Kontrollen im Abstand von 10 Minuten gemacht, um den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Nach 30 Minuten waren noch Edukt und nur ein schwacher Fleck für das gewünschte Produkt sichtbar. Anschließend wurden nach jeweils 30 Minuten Proben entnommen und DC-Kontrollen durchgeführt. Nach insgesamt zwei Stunden Reaktionszeit zeigte sich ein weiterer Fleck für die vermutlich acetylierten Produkte. Die Reaktion wurde daher abgebrochen, indem die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Aus dem Rohprodukt konnte das gewünschte 2-Acetylfenestrindan **30** durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Chloroform-Gemisch (1:1) als Fließmittel mit einer Ausbeute von 53% isoliert werden. Zusätzlich konnte das Fenestrindan **4** zu 39% zurückgewonnen werden (**Schema 14**). Eine Erhöhung der Reaktionszeit lieferte nur mehr zweifach acetylierte Produkte. Es konnte daher keine Steigerung der Ausbeute an monosubstituiertem Produkt **30** erreicht werden.



Schema 14: Synthese des 2-Acetylfenestrindans **30**.

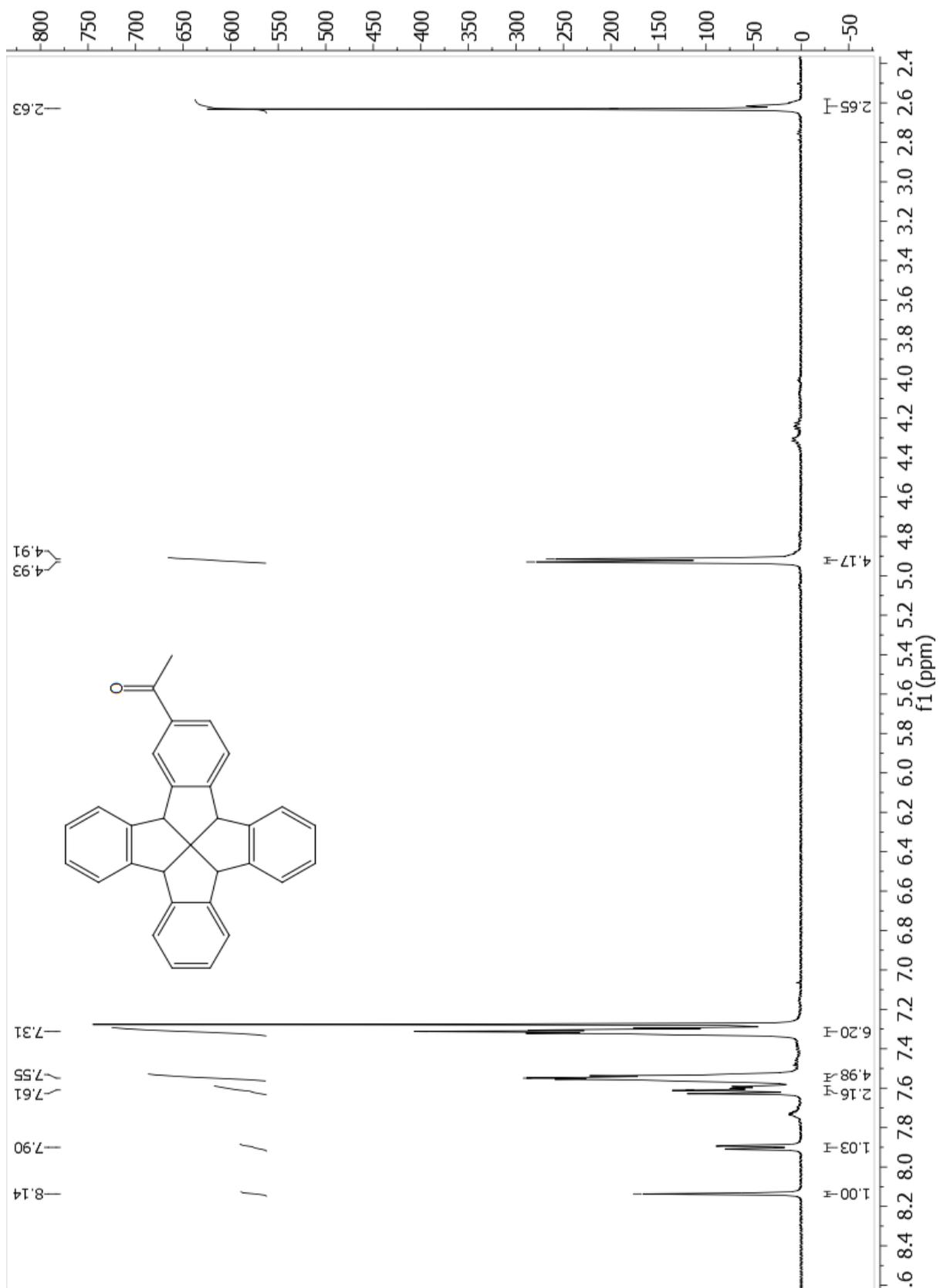


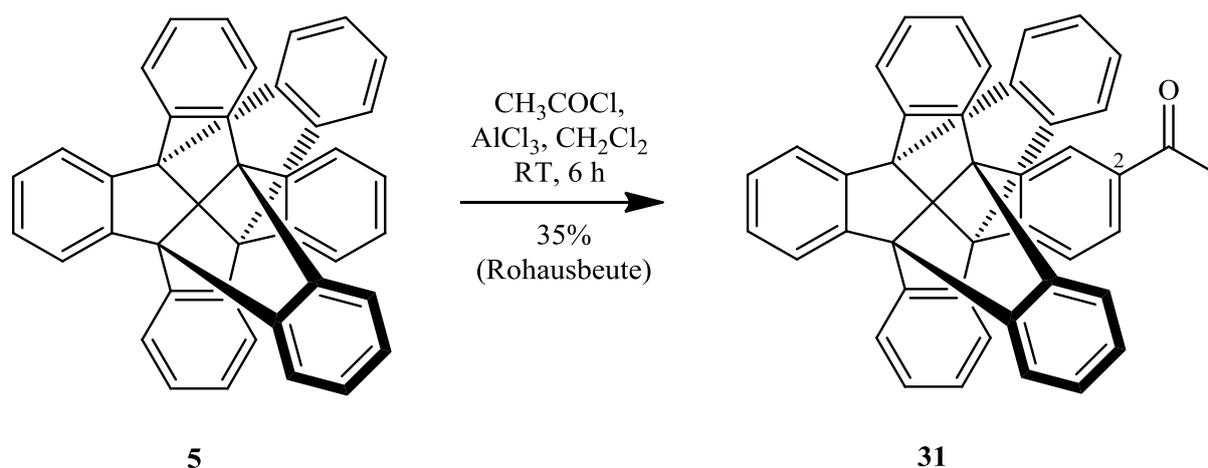
Abbildung 11: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2-Acetylphenestrindans **30** (500 MHz, CDCl_3).

Die Reaktionszeit ist beim Fenestrindan **4** deutlich länger als bei den Tribenzotriquinacenen, und es lässt sich auch nur eine geringe Ausbeute erzielen. Dies ist aber durch die schlechtere Löslichkeit des Fenestrindans verglichen mit den Tribenzotriquinacenen erklärbar. Dieser Faktor wiegt offensichtlich schwerer als die Wahrscheinlichkeit für eine Zweitsubstitution an einem weiteren Aromaten.

Das unsymmetrisch gebaute Monoacetylfenestrindan **30** zeigt ebenfalls eine Verschiebung und Aufspaltung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**Abb. 11**). Zu erkennen sind ein Singulett bei 8.14 ppm und zwei Dubletts bei 7.90 und 7.61 ppm für die Protonen im substituierten Aromaten. Die restlichen Signale im Aromatenbereich liegen so dicht beieinander, dass sie zu zwei Multipletts bei 7.55 ppm und 7.31 ppm überlagern. Auch hier beobachtet man eine geringe zusätzliche Entschirmung eines *ortho*-Protons am zur Acetylgruppe proximalen Benzolkern. Die vier Brückenkopfprotonen geben jeweils paarweise (und zufälligerweise) zwei Singuletts im höheren Feld bei 4.93 ppm und 4.91 ppm. Im EI-Massenspektrum sind neben dem Molekülionensignal bei $m/z = 410$ Peaks für die Abspaltung einer CH_3 -Gruppe ($m/z = 395$) und die nachfolgende Eliminierung von CO ($m/z = 367$) zu beobachten.

2.5. Monoacetylierung des Centrohexasindans

Nachdem die Monoacetylierung erfolgreich auf das Fenestrindan **4** übertragen werden konnte, sollte die Reaktion nun auf das beim Centrohexasindan **5** angewendet werden. Dazu wurde das Edukt **5** bei 0 °C mit Acetylchlorid und Aluminiumtrichlorid in Dichlormethan umgesetzt (Schema 15). Es zeigte sich durch DC- und ¹H-NMR-Kontrolle, dass bei 0 °C nach sechs bzw. acht Stunden nahezu keine Umsetzung stattgefunden hatte. Auch eine Erhöhung der Äquivalente an Acetylchlorid und Aluminiumtrichlorid lieferte keine Verbesserung der Umsetzung. Wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, konnte nach zwei Stunden durch DC-Kontrolle die Entstehung des gewünschten monoacetylierten Produktes **31** beobachtet werden. Nach sechs Stunden war keine Verstärkung des Flecks im DC zu beobachten. Auch bei Erhöhung der Reaktionszeit auf 18 Stunden war neben den Flecken für das Edukt **5** und das monosubstituierte Produkt **31** kein weiterer Fleck zu beobachten. Die ¹H-NMR-Spektren zeigten ebenfalls keine Änderung des Verhältnisses zwischen Edukt und Produkt bei Verlängerung der Reaktionszeit über sechs Stunden hinaus. Auch eine Erhöhung der Menge an Reagenzien bei der Reaktion des Centrohexasindans **5** bei Raumtemperatur lieferte keine Steigerung der Umsetzung. Wurde die Acetylierung bei Rückfluss des Dichlormethans (40 °C) durchgeführt, war nach vier Stunden keine weitere Reaktion im DC zu beobachten.



Schema 15: Synthese des 2-Acetylcentrohexasindans **29**.

EI-Massenspektren des Reaktionsgemisches zeigten erwartungsgemäß ein stark dominierendes Molekülionen-Signal bei $m/z = 558$, daneben aber auch stark den $M^{\bullet+}$ -Peak des Centrohexasindans **5** bei $m/z = 516$.

Aus dem Rohprodukt konnte durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester-Gemisch (3:1) als Fließmittel das 2-Acetylcentrohexasindan **31** mit einer Ausbeute von 35% isoliert werden. Die Ausbeute könnte evtl. durch Verwendung von anderen Lösungsmitteln und damit einer möglichen Temperaturerhöhung bei der Reaktionsführung gesteigert werden. Dieses konnte im Rahmen dieser Arbeit aber nicht mehr durchgeführt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte sich auch, dass es durch die Reinigung nicht gelungen war, das Centrohexasindan **5** vollständig vom gewünschten Produkt **31** abzutrennen (**Abb. 12**). Die Acetylgruppe bewirkt auch nur eine geringe Tieffeld-Verschiebung der benachbarten Protonen. So ist das *ortho*-Proton bei 8.40 ppm als Singulett sichtbar.

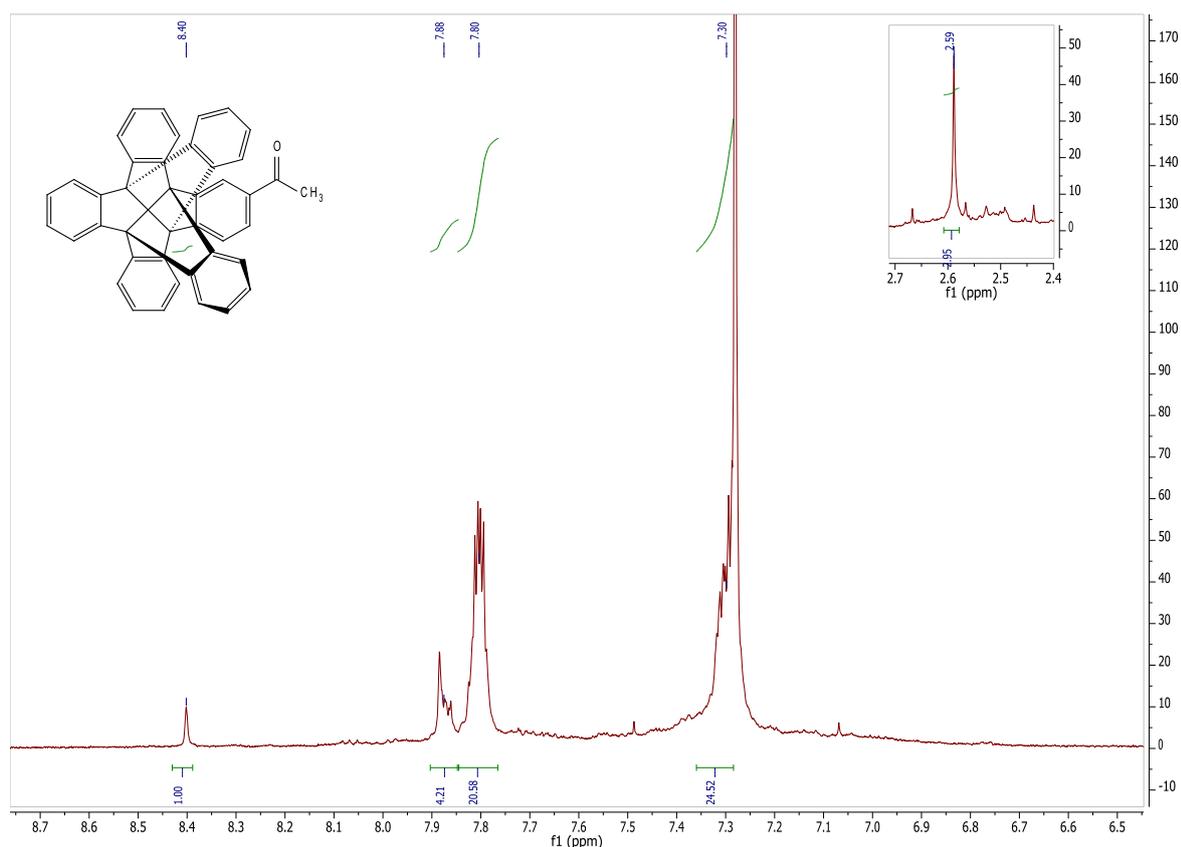


Abbildung 12: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Monoacetyl-Centrohexasindans **31** (500 MHz, CDCl_3).

Die anderen beiden zur Carbonyl-Gruppe benachbarten Protonen sind nur wenig ins Tieffeld verschoben und überlagern sich mit zwei weiteren Protonen zu einem Multiplett bei 7.88 ppm. Die restlichen Wasserstoff-Atome des Centrohexasindan-Grundgerüsts überlagern sich zu zwei weiteren Multipletts bei 7.30 und 7.80 ppm. Die Methylgruppe der Acetyl-Funktion erzeugt ein Singulett bei 2.59 ppm. Leider konnte in dieser Arbeit die Reinigung des Monoacetyl-Centrohexasindans **31** nicht optimiert werden, so dass die Verbindung zwar identifiziert, aber nicht vollständig charakterisiert werden konnte.

Die Monoacetylierung von *Greschner* am Tribenzotriquinacen-Gerüst konnte erfolgreich auf die beiden höheren Mitglieder der Centropolyindanfamilie, das Fenestrindan **4** und das Centrohexasindan **5** (dort mit Schwierigkeiten), übertragen werden. Wie erwartet liegen die Ausbeuten unter denen der Tribenzotriquinacene, was auf die schlechteren Löslichkeiten und Reaktivitäten der verwendeten Edukte zurückgeführt werden kann.

Es ist durchaus von Interesse, die Monofunktionalisierung des Centrohexasindans **5** weiter voranzutreiben, da derartige Derivate (achirale) Bausteine mit stark dreidimensionalem Grundkörper darstellen.

2.6. Zusammenfassung Kapitel 2

Die Monofunktionalisierungen und Umfunktionalisierung von *Cao et al.* ^[13,40] und *Greschner* ^[15,16], welche am Tribenzotriquinacen etabliert sind, konnten auf das Fenestrindan **4** und Centrohexaindan **5** übertragen werden. Dabei fielen die Ausbeuten der Mono-Verbindungen geringer aus als bei den entsprechenden Tribenzotriquinacen-Derivaten. Dieses entsprach den Erwartungen, da bei dem Fenestrindan **4** genau eine von acht und bei dem Centrohexaindan **5** genau eine von zwölf gleichberechtigten Positionen umgesetzt werden sollte. Dabei war es schwer, die Reaktion zeitlich so abzustimmen, dass so viel wie möglich Edukt nur einfach reagierte und möglichst wenig Zweitsubstitution eintrat.

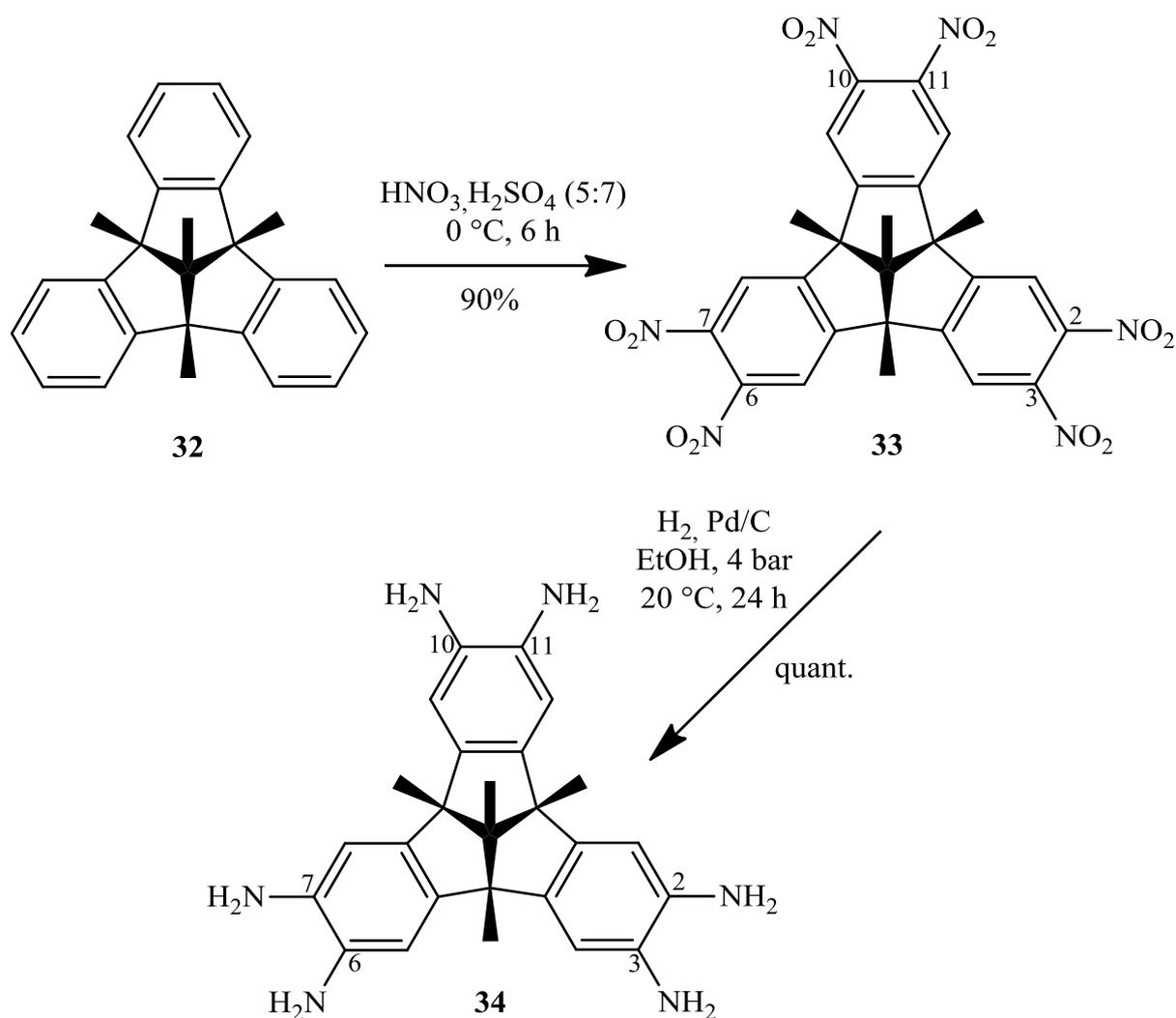
Interessant wäre eine weitere Funktionalisierung in Nachbarschaft zur eingeführten funktionellen Gruppe, um über weitere Schritte (z.B. Cyclisierung) zu Centropolyindanen zu gelangen, die über eine Art Flügel am Grundkörper verfügen. Beim Centrohexaindan-Grundgerüst würde dieser Flügel dann durch eine Spiegelebene gehen, so dass dieser neuartige Grundkörper weiterhin symmetrisch wäre.

Bei den Tribenzotriquinacenen konnten die drei aromatischen Kerne jeweils genau einfach substituiert und die dabei entstehenden zwei Isomere getrennt werden. ^[11,41] Es wurde am Fenestrindan **4** analog versucht, jedes der vier aromatischen Systeme genau einfach zum Formyl-Derivat umzusetzen. Dabei entstand aber ein Gemisch der isomeren vierfach umgesetzten Produkte und den isomeren dreifach umgesetzten Produkte. Die Reaktion konnte nicht so weit vorangetrieben werden, dass nur vierfach umgesetzte Produkte entstanden waren. Eine Trennung des Isomerengemisches gelang nicht. Aufgrund dieser Probleme bei der mehrfachen Formylierung des Fenestrindans **4** wurde nicht versucht, dass Centrohexaindan **5** genau sechsfach umzusetzen, da dort die Trennung eines Isomerengemisches vermutlich eine noch größere Herausforderung wäre.

3. Nitrierung von Centropolyindanen

3.1. Bisheriger Kenntnisstand und Motivation

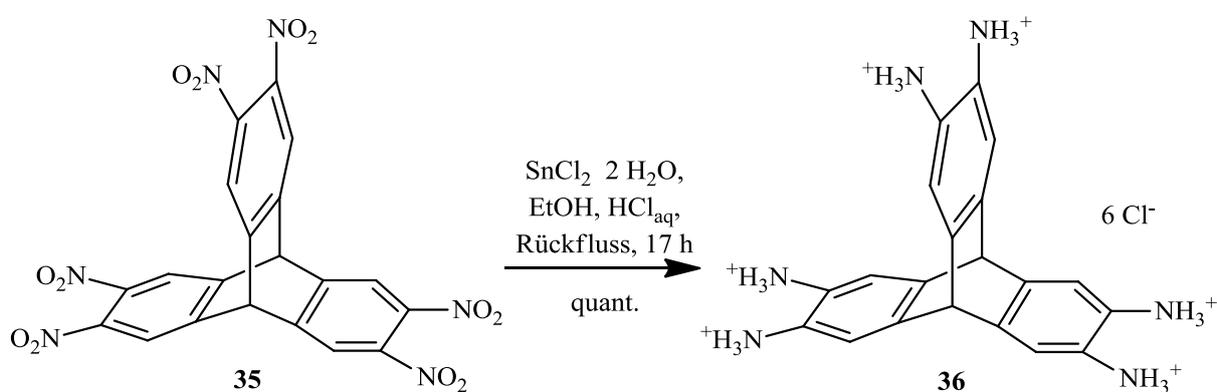
Mehrfach peripher funktionalisierte Centropolyindane sind ein interessantes Synthesemotiv. Sie stellen interessante Grundkörper für den Aufbau größerer geometrisch gleichförmiger Bausteine da, weil sie eine hohe molekulare Symmetrie mitbringen. Zum Beispiel wären nitrierte Derivate der Centropolyindane gute Ausgangsverbindungen für weitere Synthesen. Über die Reduktion zu Amino-Funktionalitäten stehen vielfältige Möglichkeiten zur Erweiterung des Grundkörpers zur Verfügung.



Schema 16: Darstellung des Hexanitro- **33** und Hexaaminotetramethyltribenzotriquinacens **34** nach Tellenbröcker.^[17,18]

Tellenbröker gelang in seiner Diplomarbeit die vollständige periphere Nitrierung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** mit einer Ausbeute von 90%. Während seiner Doktorarbeit optimierte er die nachfolgende Reduktion zur Hexaamino-Verbindung, indem er mit Wasserstoffgas bei 4 bar unter Verwendung von Palladium auf Aktivkohle als Katalysator arbeitete. Damit konnte er eine quantitative Umsetzung der Nitro-Gruppen erreichen, was im Vergleich zu der Reduktion mit Hydrazin und Eisen(III)-chlorid oder mit Zinn in Salzsäure eine deutliche Verbesserung darstellt. Die Hexaamino-Verbindung stellte sich als stark oxidationsempfindlich heraus, so dass sie nicht isoliert werden konnte, sondern direkt weiter umgesetzt werden musste. Weiterhin zeigte *Tellenbröker* in seiner Dissertation mögliche Synthesewege zur Umsetzung der Hexaaminoverbindung. ^[17,18,22]

Vor kurzem publizierten *Mastalerz* et al. die Herstellung des Triptycen-hexaaminonium-Salzes **36**, welches nicht oxidationsempfindlich ist. Dieses lässt sich in einer Stufe aus dem Hexanitro-Derivat des Triptycens mit quantitativer Ausbeute darstellen (**Schema 17**). ^[42]



Schema 17: Darstellung des nicht oxidations-empfindlichen Hexaaminotriptycen-Salzes **36** nach *Mastalerz* et al. ^[42]

Mit der von ihm etablierten Methode zur Nitrierung versuchte *Tellenbröker* auch, das Octanitrotetramethylfenestrindan **37** und das Dodecanitrocentrohexaindan **38** herzustellen (**Abb. 13**). Er erhielt Hinweise für die partielle achtfache Nitrierung des Tetramethylfenestrindans aus NMR- und massenspektrometrischen Analysen. Eine Isolierung

dieser Verbindung gelang jedoch nicht, da wegen der schlechten Löslichkeit auch die unternitrierten Spezies schon während der Reaktion ausfielen und von dem achtfach nitrierten Produkt nicht abgetrennt werden konnten. Auch eine säulenchromatographische Trennung gelang nicht.

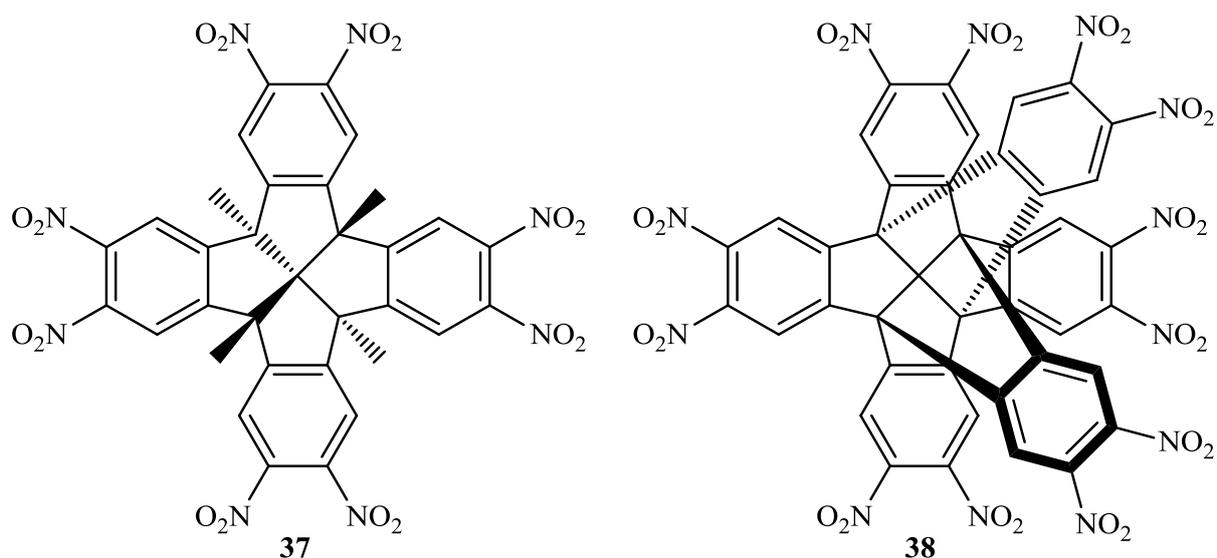
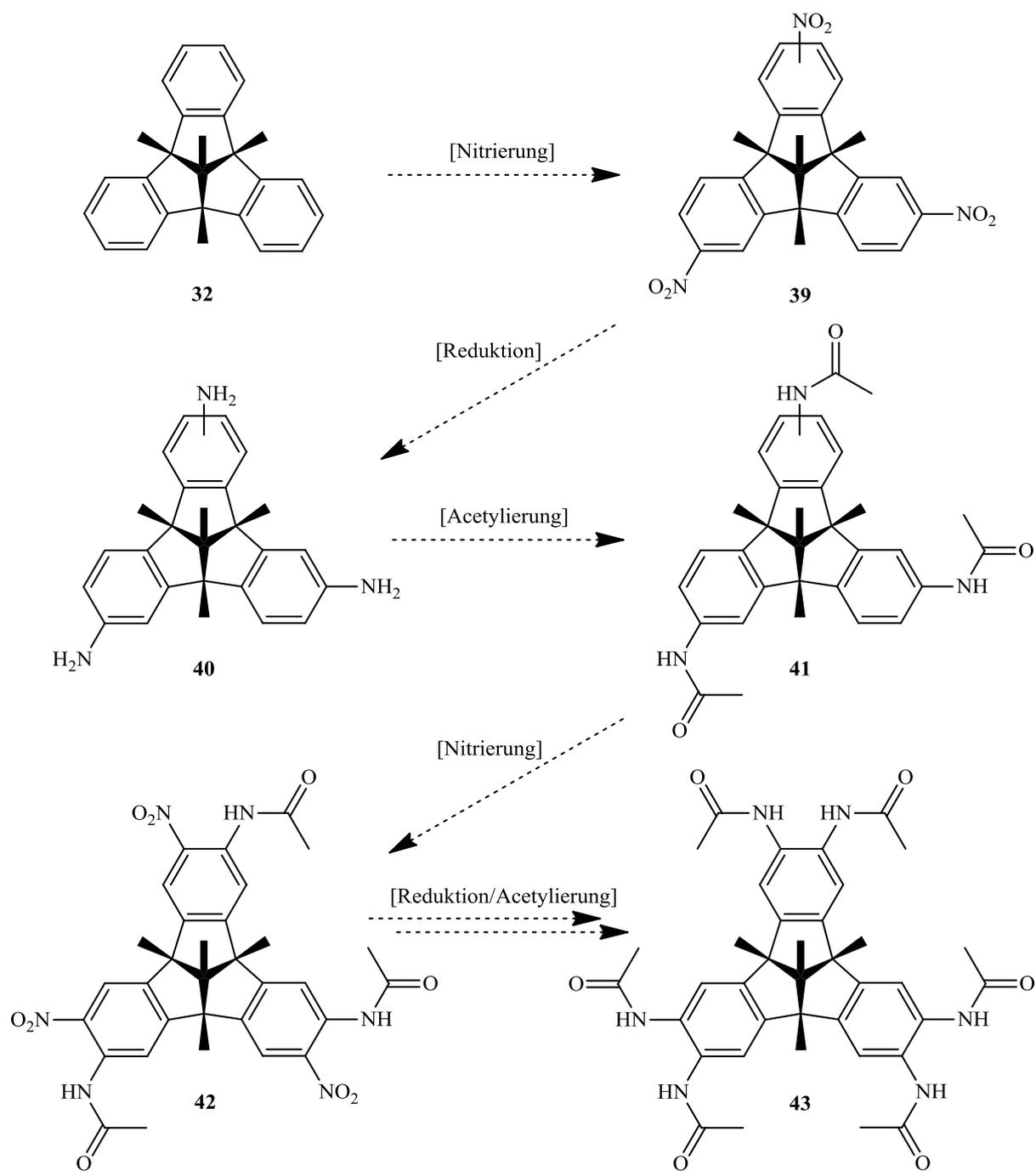


Abbildung 13: Octanitrotetramethylfenestrindan **37** und das Dodecanitrocentrohexaindan **38**.

Schon während seiner Diplomarbeit beschäftigte sich *Tellenbröker* mit der Nitrierung des Centrohexaindans.^[37] Jedoch gelangte er dabei nicht weiter als bis zu den isomeren Hexanitrocentrohexaindanen, bei denen jeder Aromat genau einmal funktionalisiert ist. Es gelang ihm, die vier verschiedenen Konstitutionsisomere zu identifizieren und auch zwei von diesen zu isolieren. In späteren Arbeiten gelang es, mit großem Aufwand die vier Enantiomerenpaare als Racemate voneinander zu trennen.^[10]

3.2. Synthesestrategie

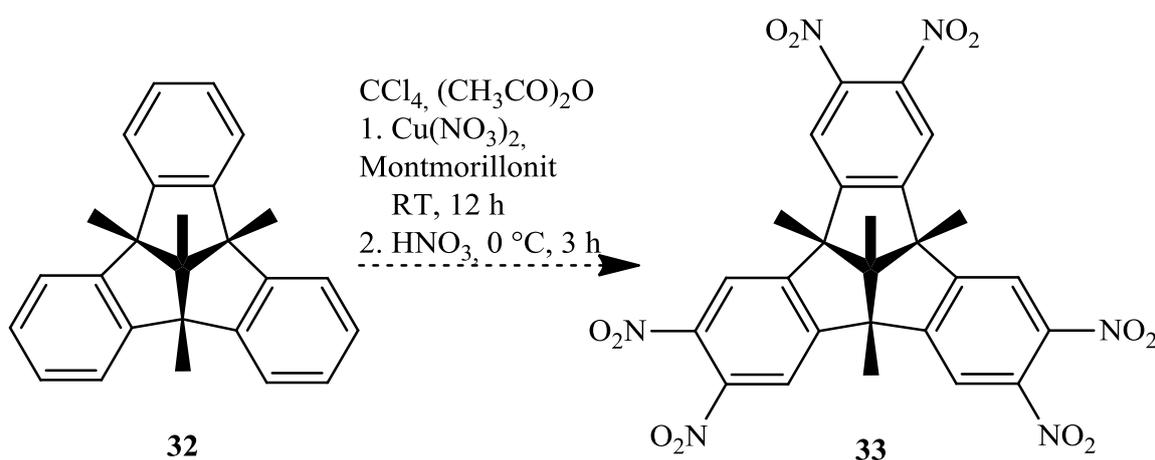
Aufgrund der bekannten schlechten Löslichkeit der höher nitrierten Centrohexaindane und der besseren Verfügbarkeit des Tetramethyltribenzotriquinacens **32**, sowie der besseren Löslichkeit seiner Derivate, wurden in der vorliegenden Arbeit neue Synthesen zuerst bei den Tribenzotriquinacenen getestet und bei Erfolg auf das Centrohexaindan übertragen. Dabei wurden parallel zwei Syntheserouten erprobt. Zum einen wurden neue Nitrierungsmethoden untersucht, um alle peripheren Positionen umzusetzen. Der andere Weg, welcher in **Schema 18** dargestellt ist, führt über teilweise funktionalisierte Produkte (**39-42**), wobei zunächst die Hälfte aller Positionen umgesetzt werden sollten. Dies kann durch NMR-Spektroskopie kontrolliert werden. Danach sollten die Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert^[17] und weiter umgesetzt bzw. geschützt werden. Anschließend sollten dann die restlichen nicht umgesetzten äußeren aromatischen Positionen mit Nitrogruppen funktionalisiert und unter gleichen Bedingungen reduziert und weiter umgesetzt werden. Auf diesem Wege sollte das vollständig peripher funktionalisierte Tribenzoetriquinacen **43** ebenfalls erhalten werden können. Die zweite Synthesestrategie bietet den Vorteil, dass die zu den Aminogruppen eingebrachten Schutzgruppen wahrscheinlich die Löslichkeit verbessern würden und eine vollständige Umsetzung somit erleichtert würde. Ein Schützen durch Umwandeln in Salze – wie von Mastalerz für das Triptycen-System gezeigt^[42] – könnte auch die Tribenzotriquinacene wasserlöslich machen.



Schema 18: Syntheseroute 2 – Plan zur schrittweisen Hexafunktionalisierung des Tetramethyltribenzotriquinacens zum (geschützten) Hexaamino-Derivat **43**.

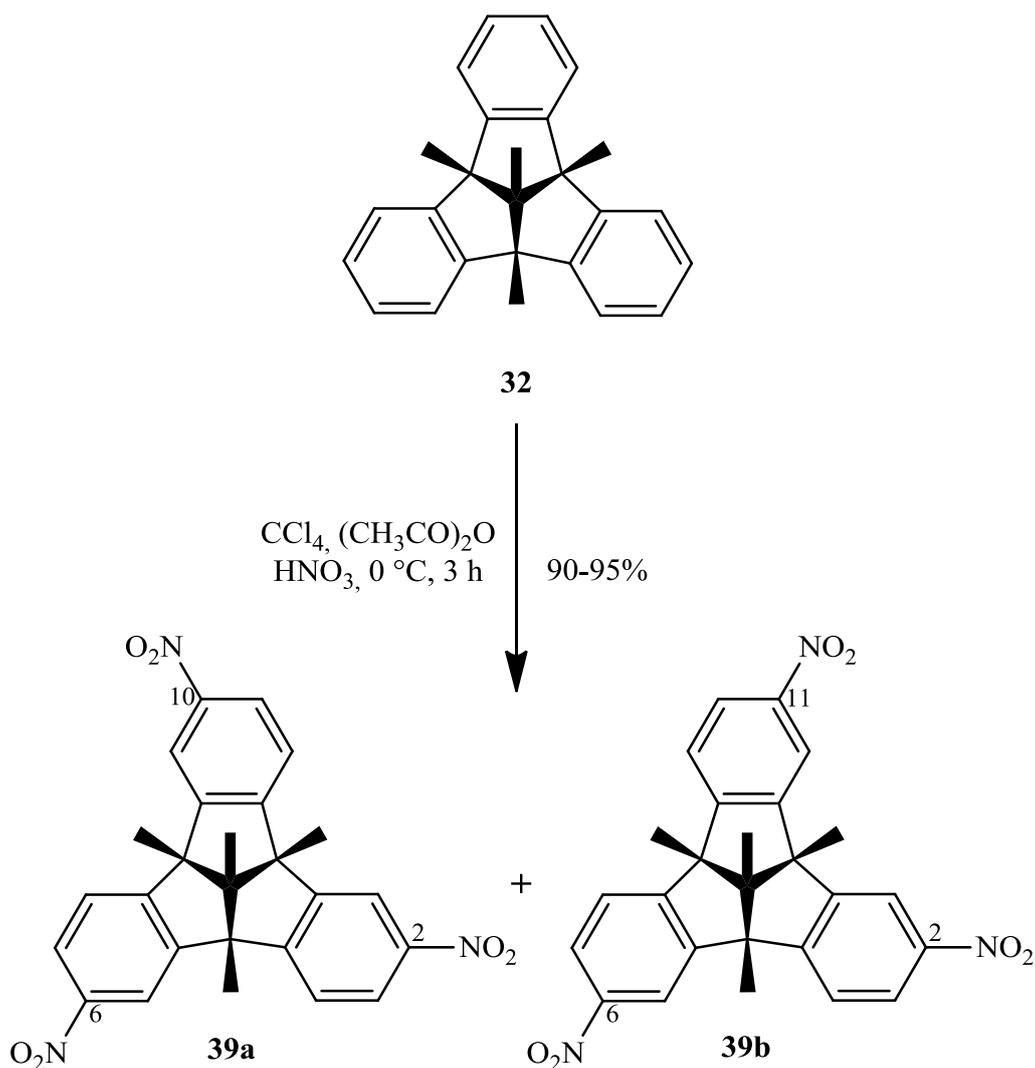
3.3. Vollständige Nitrierung der peripheren Aromaten-Positionen am Tetramethyltribenzotriquinacen 32

Eine von *Laszlo* et al. etablierte Nitrierungsmethode für Aromaten verwendet Kupfernitrat mit Montmorillonit („Claycop“) in einer Mischung aus Tetrachlorkohlenstoff und Essigsäureanhydrid.^[43,44] Hierbei werden auch Zwei- und Mehrfachnitrierungen an einkernigen Aromaten erreicht. In dieser Mischung wird der Aromat 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt, langsam Salpetersäure zutropft und drei Stunden lang bei dieser Temperatur weitergerührt. Dieses Verfahren stellt insofern eine Verbesserung dar, als dabei mildere Reaktionsbedingungen angewendet wurden.



Schema 19: Geplante Nitrierung mit „Claycop“ am Tetramethyltribenzotriquinacen **32**.

Wird das Tetramethyltribenzotriquinacen **32** unter diesen Bedingungen umgesetzt, erhält man lediglich das Gemisch aus den beiden dreifach umgesetzten (C_1 - und C_3 -symmetrischen) Trinitro-Derivaten (siehe **39b/39a** in **Schema 20**). Weitere Umsetzungen zeigten, dass bei dem Tetramethyltribenzotriquinacen **32** das Montmorillonit keinen Einfluss auf den Grad der Substitution hat. Auch konnte gezeigt werden, dass für die Nitrierung am Tetramethyltribenzotriquinacen **32** das Kupfernitrat nicht benötigt wird.

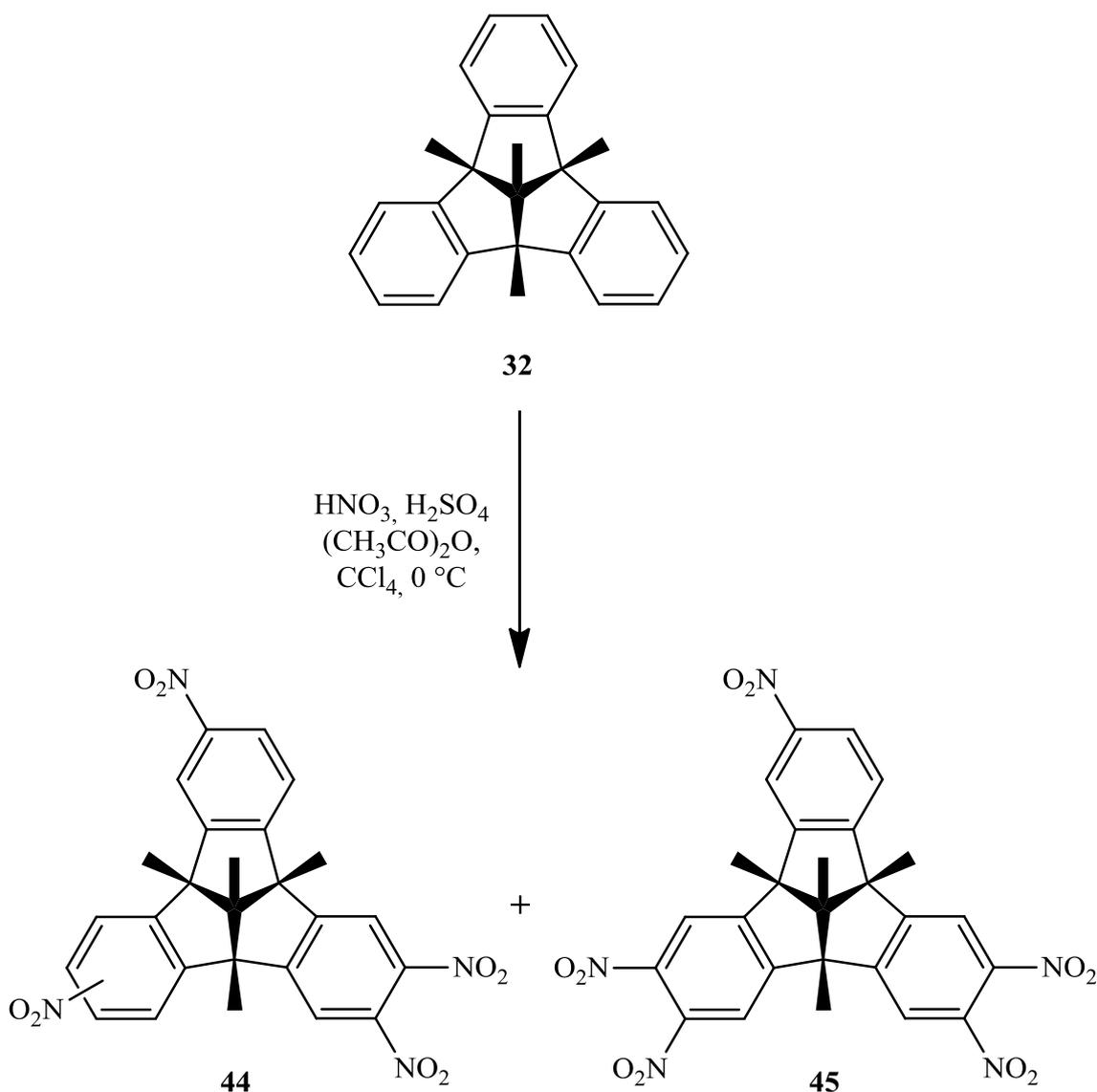


Schema 20: Neue Nitrierung mit Salpetersäure des Tetramethyltribenzotriquinacen **32** zu dem C_1/C_3 -Gemisch (3:1) des Trinitroderivates (**39b/39a**).

Interessanterweise ist – zumindest beim Tribenzotriquinacen – die Verwendung von „Claycop“ nicht erforderlich, um jeweils eine Nitrierung pro aromatischem Kern zu erreichen. Wahrscheinlich ist der größere sterische Anspruch des Tribenzotriquinacens (im Vergleich mit den einfachen aromatischen Systemen in den Arbeiten von *Laszlo et al.*^[43,44]) der Grund dafür, dass keine/kaum Interaktion mit der Oberfläche des Katalysators stattfindet. Der Claycop-Katalysator bietet also keine Verbesserungsmöglichkeit hinsichtlich der Nitrierung der Centropolyindane. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Vorgehensweise vereinfacht. Es stellte sich heraus, dass die dreifache Nitrierung von **32** kann in Tetrachlorkohlenstoff und Essigsäureanhydrid (1:1) durch langsame Zugabe von Salpetersäure bei 0 °C nach drei

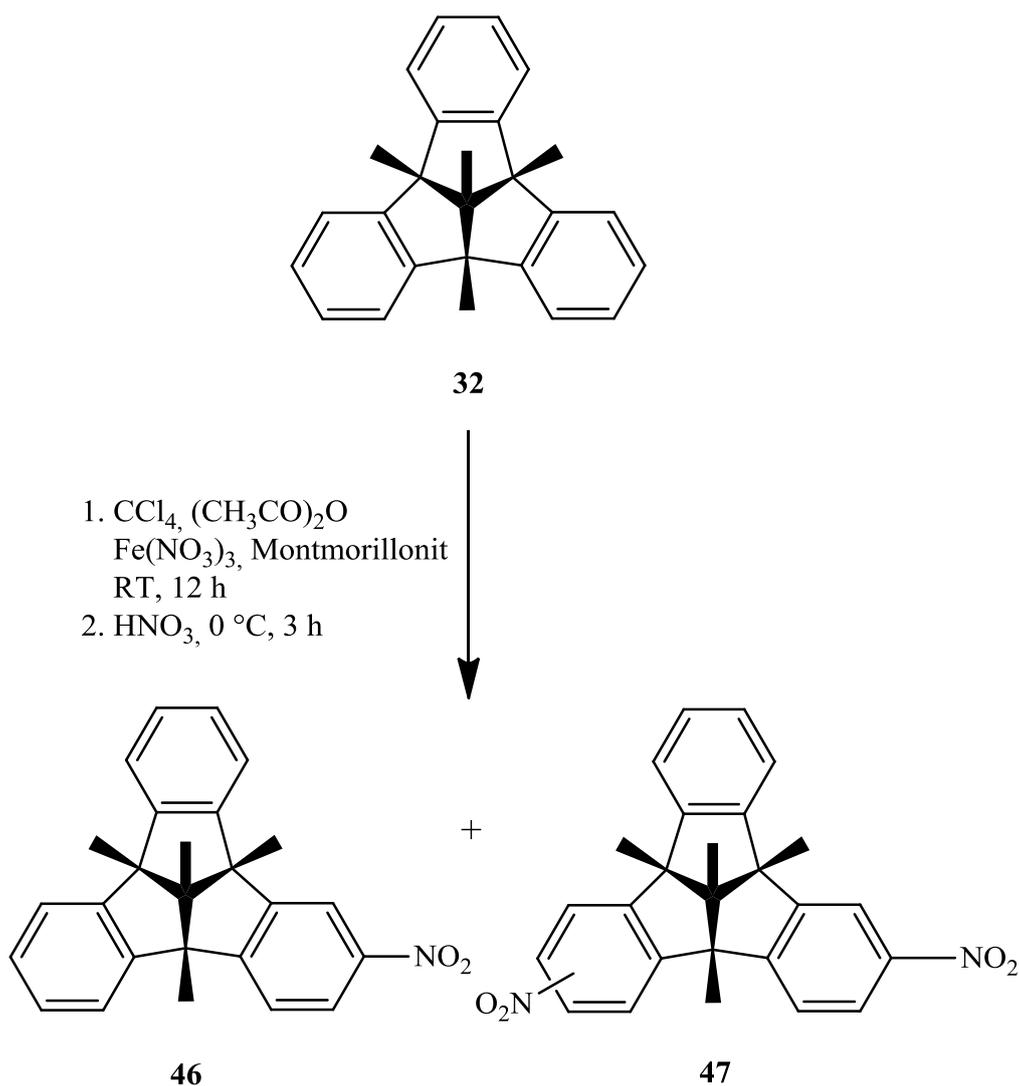
Stunden Reaktionszeit in sehr guten Ausbeuten (90-95%) erfolgt (siehe **Schema 20**). Damit ist diese Synthese zwar schneller als die bisher bekannte.^[17,38] Trotzdem ist festzuhalten, dass unter diesen neuen Bedingungen sich die gewünschte Umsetzung aller sechs peripheren Aromaten-Positionen nicht erreichen lässt.

Es zeigte sich in diesen Versuchen und auch bei denen von *Mughal*,^[12] dass Essigsäureanhydrid ein gutes Lösungsmittel für die Nitrierung von Tribenzotriquinacenen ist. Daher wurde die von *Tellenbröker* etablierte Nitrierungsmethode mit Nitriersäure (rauchende Salpetersäure / konz. Schwefelsäure im Verhältnis 5:7) zusammen mit Essigsäureanhydrid als Solvens durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Nitriersäure beim Kontakt mit Essigsäureanhydrid explosiv reagiert. Indirekte Hinweise auf die Explosivität von Mischungen aus Salpetersäure und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserziehenden Agenzien liegen vor.^[45] Um die stark exotherme Nebenreaktion zu verhindern, wurde die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff mit Essigsäureanhydrid (1:1- oder 3:1-Gemisch) als Lösungsmittel erfolgreich bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C erprobt. Allerdings wird bei der Verwendung dieses Gemisches die Reaktionsgeschwindigkeit merklich herabgesetzt, so dass die Reaktionsdauer mehr als fünf Stunden beträgt. Unter diesen Bedingungen entstehen Gemische aus hauptsächlich isomeren Tetranitro- **44** und dem Pentanitrotribenzotriquinacen **45** (**Schema 21**). Das Hexanitro-Derivat **33** wurde hierbei nicht gefunden. Leider gelang es nicht, das Pentranitro-Derivat zu isolieren.



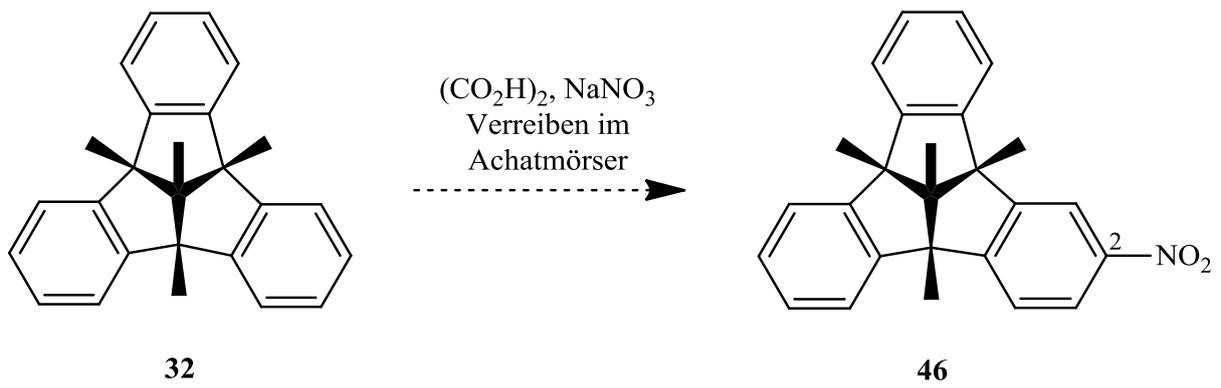
Schema 21: Neue Nitrierung mit Salpetersäure am Tetramethyltribenzotriquinacen **32**.

In dem bereits erwähnten Artikel über die Nitrierung mit Kupfernitrat wurde auch eine Methode zur Mono-Substitution von Aromaten vorgestellt.^[43] Aufgrund dieser Arbeit sollte die Umsetzung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** mit Eisen(III)-nitrat und Montmorillonit in Tetrachlorkohlenstoff und Essigsäureanhydrid und anschließender Zugabe äquimolarer Mengen Salpetersäure bei 0 °C nur die Umsetzung zum Mononitro-Derivat ergeben. Es zeigte sich aber, dass trotz stöchiometrischen Mengen an Nitrierungsreagenz neben dem gewünschten 2-Nitro-Derivat **46** zu einem kleinen Teil auch die zweifachen Analoga (**47**) entstehen (**Schema 22**). Alle Versuche zur säulenchromatographischen Trennung der mono- und bisubstituierten Produkte blieben erfolglos.



Schema 22: Versuch zur Mono-Nitrierung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32**.

Wegen der schlechteren Löslichkeit der höheren Centropolyindane stellt eine lösemittelfreie Variante der Nitrierung eine interessante Alternative dar. Eine 2006 publizierte Methode sollte ebenfalls nur mono-substituierte Produkte geben.^[46] In dieser Arbeit werden einfache aromatische Systeme mit Oxalsäure und Natriumnitrat in einem Achatmörser zehn Minuten lang verrieben. Auf diesen Weg gelangten die Autoren zu den entsprechenden mono-nitrierten Derivaten.^[46]



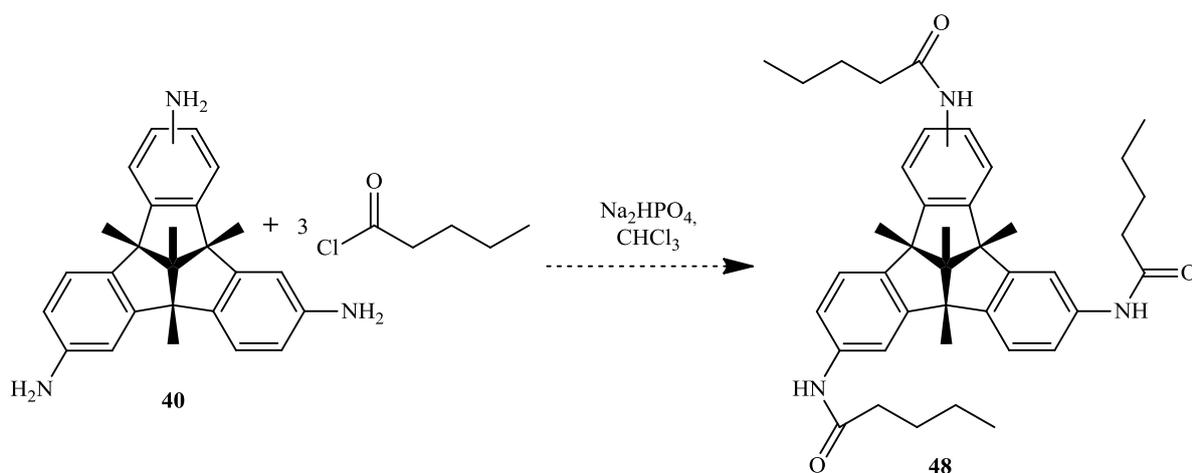
Schema 23: Solvenzfremde Mono-Nitrierung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32**.

Es zeigte sich jedoch, dass das Tetramethyltribenzotriquinacen **32** unter diesen Bedingungen nicht zur Reaktion gebracht werden kann (**Schema 23**).

3.4. Umsetzung / Schützen der Amino-Tribenzotriquinacene

Wie erwähnt, besteht eine andere Möglichkeit, um zu vollständig peripher funktionalisierten Centropolyindanen zu gelangen, in der gezielten partiellen Nitrierung des Grundkörpers. Die Nitro-Derivate werden dann zu den entsprechenden Amino-Verbindungen reduziert und diese werden anschließend durch Acetylierung geschützt. Die Umsetzung mit Säureanhydriden oder Säurechloriden zu den Amido-Verbindungen würden stabilere Verbindungen ergeben, welche zudem auch bessere Löslichkeit aufweisen sollten.

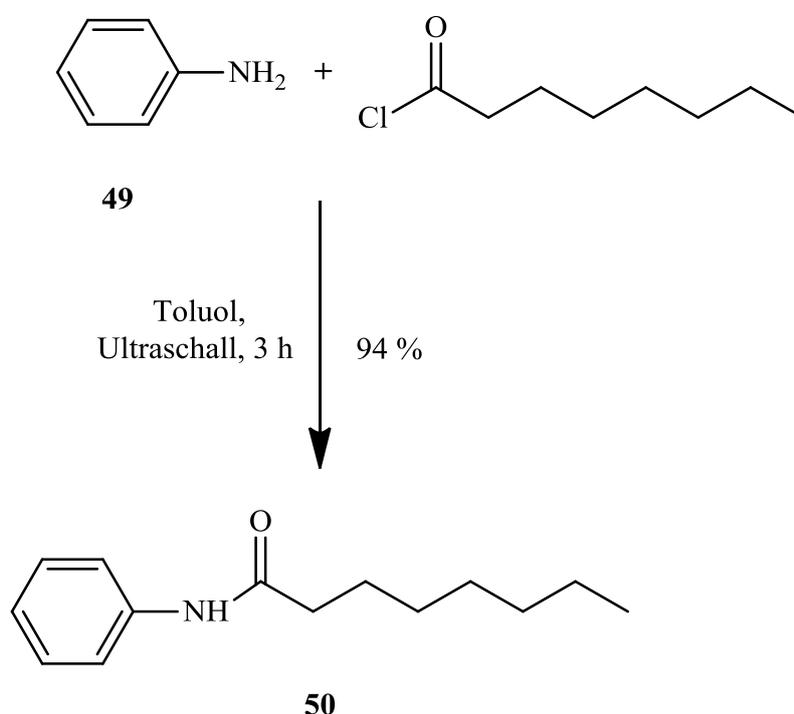
Eine konkrete Vorgehensweise ist die Umsetzung mit Valeriansäurechlorid in Anwesenheit von Dinatriumhydrogenphosphat in Chloroform.^[47] Dafür wird zunächst das C_1/C_3 -Isomerengemisch des Trinitrotetramethyltribenzotriquinacens **39** mit Wasserstoffgas in Ethanol mit Palladium auf Kohle als Katalysator reduziert, und das erhaltene Gemisch der Triamino-Derivate **40** wird dann weiter umgesetzt (Schema 24).



Schema 24: Schützen der Amino-Gruppen vom C_1/C_3 -Isomerengemisch des Triamino-tetramethyltribenzotriquinacens mit Valeriansäurechlorid und Dinatriumhydrogenphosphat.

Die Suspension aus Dinatriumhydrogenphosphat und Triaminotetramethyltribenzotriquinacen **40** (C_1/C_3 -Isomer) in Chloroform wird unter Argon mit Valeriansäurechlorid versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Aufarbeitung konnte hauptsächlich nur das Edukt zurückgewonnen werden und es wurde kein umgesetztes Produkt isoliert.

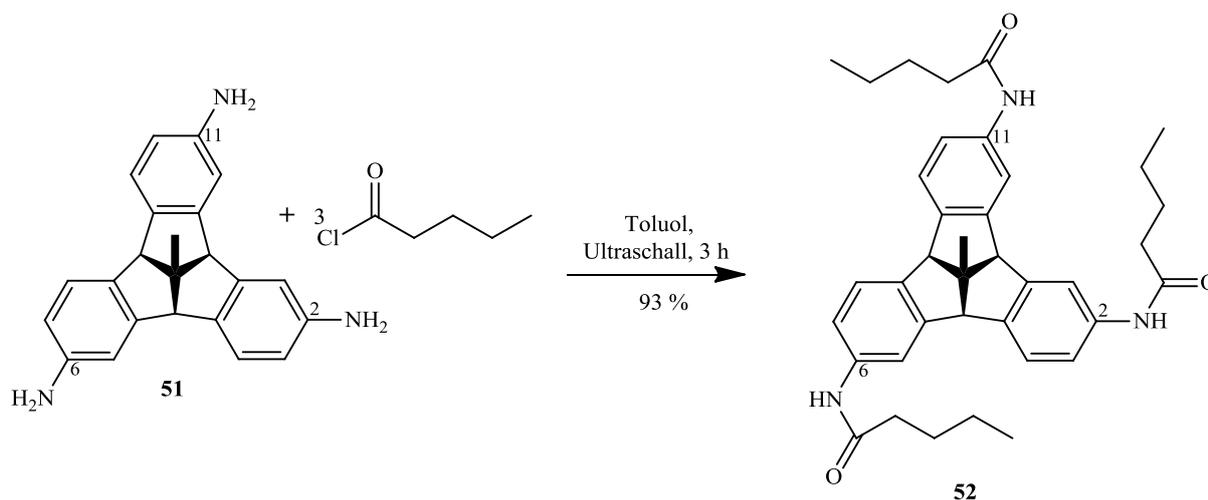
Ein Artikel von *Myint* und *Pasha* beschreibt die Umsetzung von aromatischen Aminen mit Säurechloriden ohne Katalysator.^[48] Hierbei wurde durch Behandlung von einfachen Aromaten im Ultraschallbad die gewünschte Umsetzung erzielt. Zur Einarbeitung in diese Arbeitstechnik wurde Anilin (**49**) mit Octansäurechlorid in Toluol gelöst und drei Stunden lang im Ultraschallbad behandelt. Nach Aufarbeitung konnte in sehr guter Ausbeute das *N*-Phenyloctanamid **50** isoliert werden.



Schema 25: Umsetzung von Anilin **49** mit Octansäurechlorid im Ultraschallbad analog zu Ref. 48.

Nach diesem ermutigendem Ergebnis wurde das *C*₁/*C*₃-Isomerengemisch des Triaminotetramethyltribenzotriquinacens **40** unter gleichen Bedingungen mit Octansäurechlorid im Ultraschallbad umgesetzt. In diesem Fall ließ sich nach Aufarbeitung kein Edukt mehr identifizieren, aber das Isomerengemisch ergab nach der Umsetzung schwer zu interpretierende ¹H-NMR-Spektren (u.a. auch wegen der längeren Kohlenstoffkette des

verwendeten Säurechlorid), so dass nicht festgestellt werden konnte, ob eine vollständige Umsetzung erfolgt war. Dagegen konnte die bereits von *Tellenbröcker* isolierte C_1 -symmetrische Triamino-Verbindung **51** nun auch erfolgreich mit Valeriansäurechlorid in sehr guten Ausbeuten (93%) zum entsprechenden dreifachen Valeriansäureamid **52** umgesetzt werden (**Schema 26**).

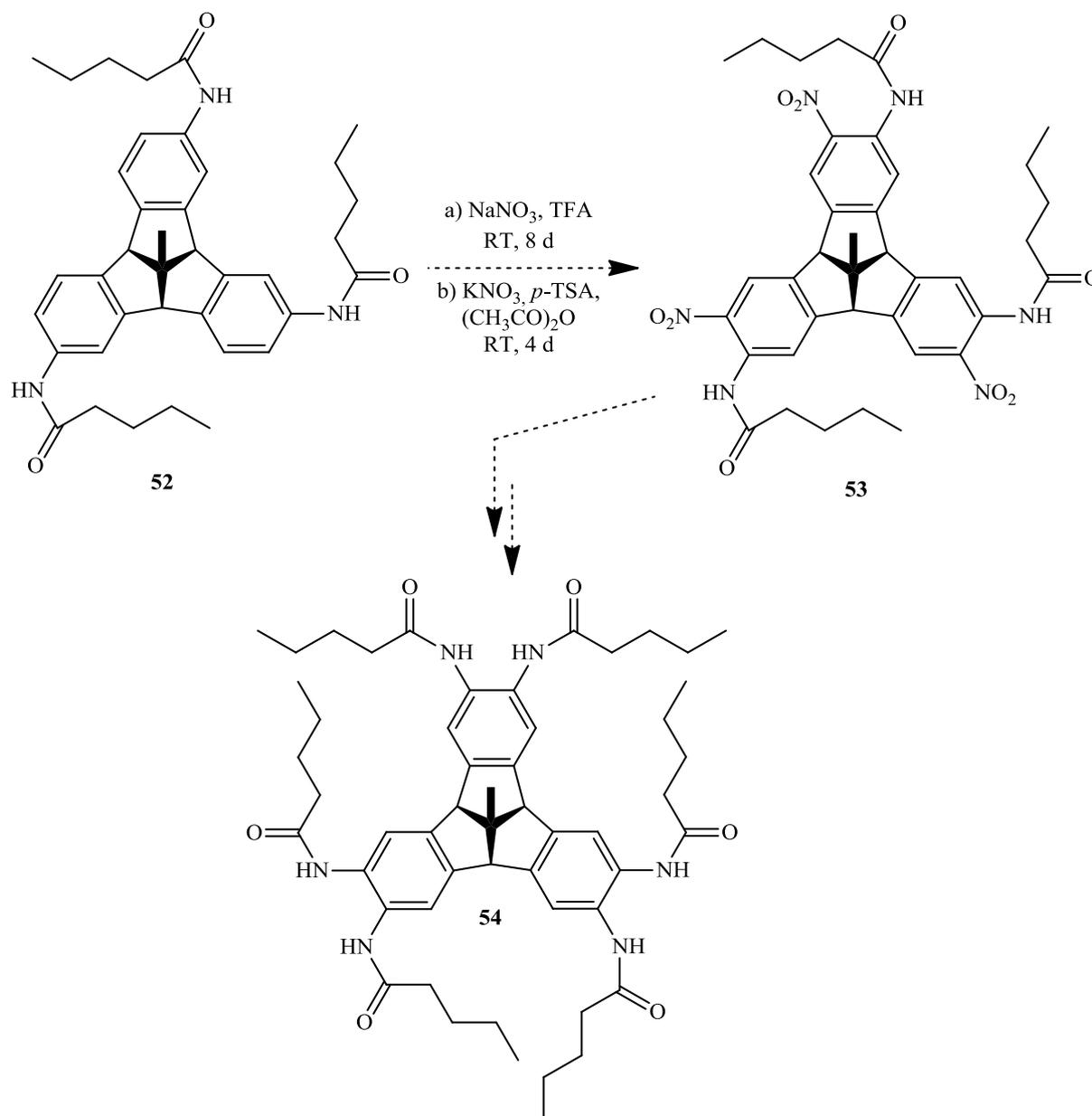


Schema 26: Schützen der Amino-Gruppen des C_1 -symmetrischen 12d-Monomethyltriamino-tribenzotriquinacens **51** mit Valeriansäurechlorid unter Ultraschall.

Die geschützte Triamino-Verbindung **52** wurde mit Natriumnitrat in Trifluoressigsäure behandelt, um unter milden Bedingungen an den verbleibenden peripheren Positionen zu nitrieren. Leider konnte kein vollständig umgesetztes Produkt isoliert werden. Vielmehr zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen die Valeriansäure-Reste teilweise wieder abgespalten werden (**Schema 27**, Route a).

Als weitere milde Nitrierungsmethode gilt die Umsetzung mit Kaliumnitrat in Essigsäureanhydrid mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator (**Schema 27**, Weg b). Nach der Umsetzung der geschützten Triaminoverbindung **52** unter diesen Bedingungen, zeigte sich anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, dass die Besetzung der äußeren aromatischen Positionen zum Teil erfolgt, aber wiederum auch partielle Entschützung stattgefunden hat. Das Produktgemisch wurde mit Wasserstoffgas reduziert und das so erhaltene Produkt wurde dann abermals im Ultraschallbad mit Valeriansäurechlorid in Toluol umgesetzt. Dabei entsteht ein Gemisch, welches kein Anzeichen für das vollständig umgesetzte sechsfach geschützte Hexaamino-Derivat **54** enthielt. Es wurde versucht, durch Verlängerung der Reaktionszeit

(auf bis zu acht Tage) und Erhöhung der Temperatur während der Reaktion den Grad der Nachnitrierung zu verbessern, was aber ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg lieferte. Auch die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Co-Solvenz blieb erfolglos.



Schema 27: Versuche der Umsetzung des geschützten C_1 -symmetrischen Monomethyltrinitro-tribenzotriquinacens **52** zum sechsfach valeroyl-geschützten Hexaamino-Derivat **54**.

Somit konnte in dieser Arbeit kein neuer Weg zu sechsfach amino-substituierten Tribenzotriquinacenen gefunden werden. Auch die schrittweise Umsetzung über geschützte Amino-Verbindungen war nicht erfolgreich. Der Weg zur vollständigen Nitrierung der zwölf peripheren Positionen am Centrohexasindan **5** scheint damit weiterhin verschlossen zu sein.

4. Bromierung von Centropolyindanen

4.1. Bisheriger Kenntnisstand und Motivation

Neben Nitro- und Aminogruppen eignen sich auch Halogen-Substituenten besonders gut zur Funktionalisierung von Aromaten.

In der Familie der Centropolyindane sind das Hexabromtetramethyltribenzotriquinacen **10** und das Octabromtetramethylfenestrindan **55** (Abb. 14) schon länger bekannt.^[18,49] *Tellenbröcker* gelangte unter Verwendung von elementarem Brom unter Friedel-Crafts-Bedingungen zu einem Gemisch von sieben- bis zwölfmal bromierten Centrohexasindanen, konnte jedoch das nur in äußerst geringen Anteilen beobachtete Dodecabromcentrohexasindan nicht isolieren.^[17]

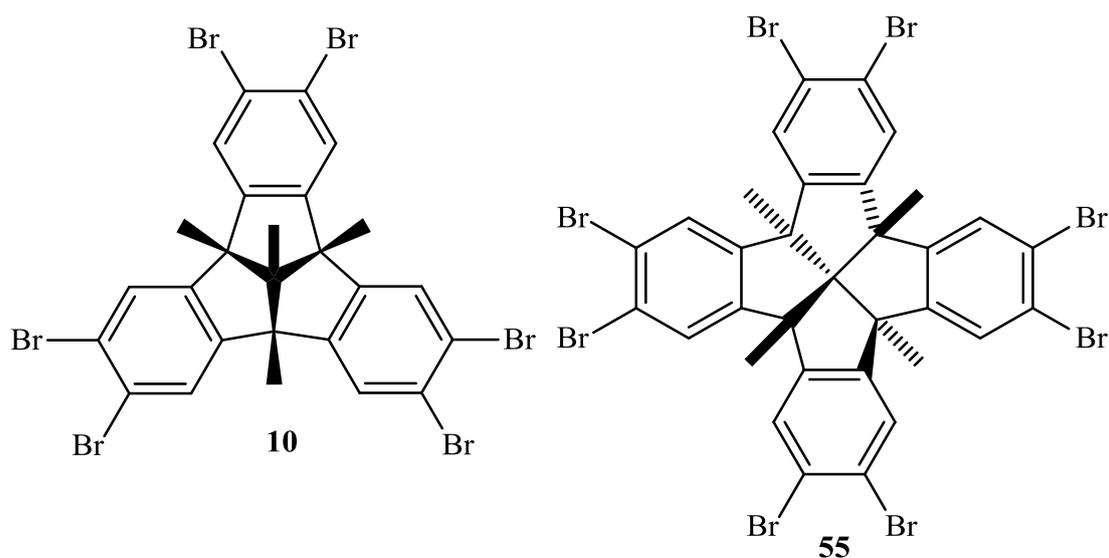


Abbildung 14: Hexabromtetramethyltribenzotriquinacen **10** und Octabromtetramethylfenestrindan **55**.^[18,49]

In jüngerer Vergangenheit gelang *Mughal* die weitgehend gezielte dreifache Iodierung am Methyltripropyltribenzotriquinacen **56** durch Verwendung von *N*-Iodsuccinimid (Schema 28). Dabei beobachtete er aber neben den C_1 - und C_3 -symmetrischen Triiodid-Isomeren in gewissem Umfang auch Tetraiod-Analoga.^[12]

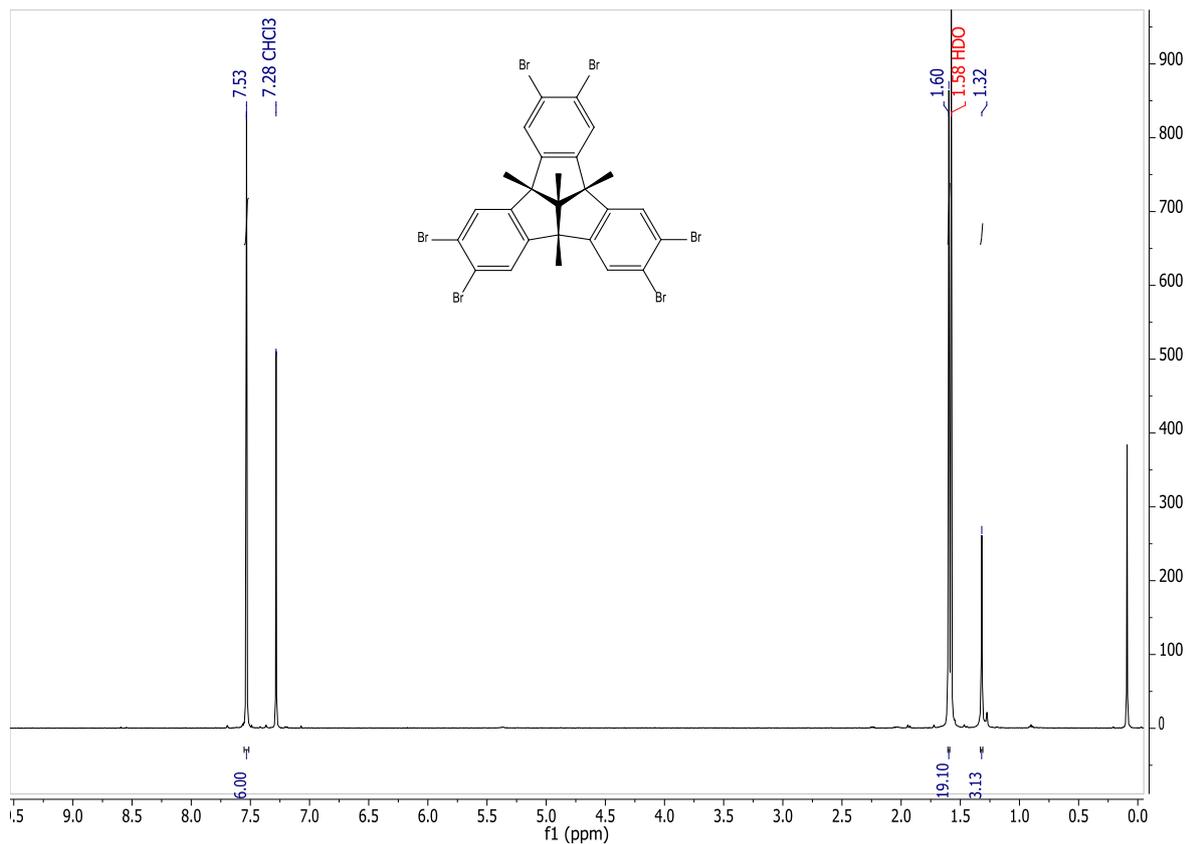


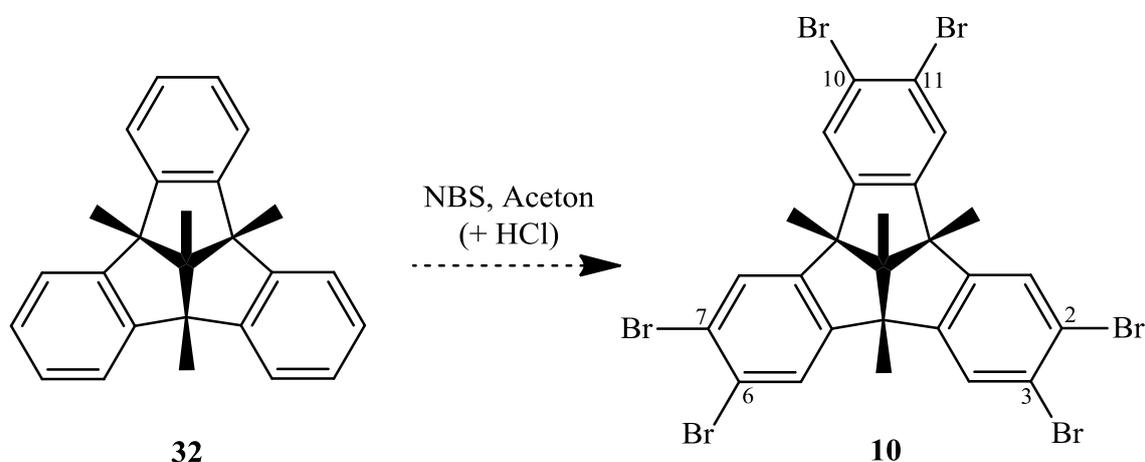
Abbildung 15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Hexabromtetramethyltribenzotriquinacen **10**.
(500MHz, CDCl_3).^[17,18]

Nach erfolgreicher Umsetzung zu den hochbromierten Derivaten des Tribenzotriquinacens und des Centrohexasindans wäre beim Centrohexasindan-Derivat dann z.B. die bekannte Lewis-säurekatalysierte Umsetzung mit Trimethylaluminium zu entsprechenden Methylverbindungen möglich. Auch die *Sonogashira-Hagihara*- oder *Suzuki*-Kupplungen würden eine Vielzahl neuer, interessanter Verbindungen ergeben.^[18]

4.2 Bromierung des 4b,8b,12b,12d-Tetramethyltribenzotriquinacens 32

Die Verwendung von *N*-Bromsuccinimid als Bromierungsreagenz anstelle von elementarem Brom ergab eine größere Variationsmöglichkeit bei der Auswahl des Lösungsmittels und damit auch bei den weiteren Reaktionsbedingungen, wie z.B. der Temperatur. Das Reagenz konnte sowohl für radikalische, als auch für nicht-radikalische Reaktionsführung verwendet werden. Die Lewis-säurekatalysierten Bromierungen mit elementarem Brom und die damit entstehenden Probleme bei der Umsetzung des Centrohexasindans waren bekannt (siehe **Kapitel 4.1**)^[17], so dass auf weitere Umsetzungen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde. Der Fokus wurde somit auf die *Brønsted*-Säure-katalysierten, also nicht-radikalischen Umsetzungen mit *N*-Bromsuccinimid gelegt.

In der Literatur wurde Bromierung in Aceton mit *N*-Bromsuccinimid bei Raumtemperatur an einfachen aromatischen Substraten beschrieben.^[50,51] Diese Methode führte zu keiner Umsetzung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32**. Auch Zugabe von verdünnter Salzsäure und Erhöhung der Temperatur ergaben keine Verbesserung der Umsetzung.

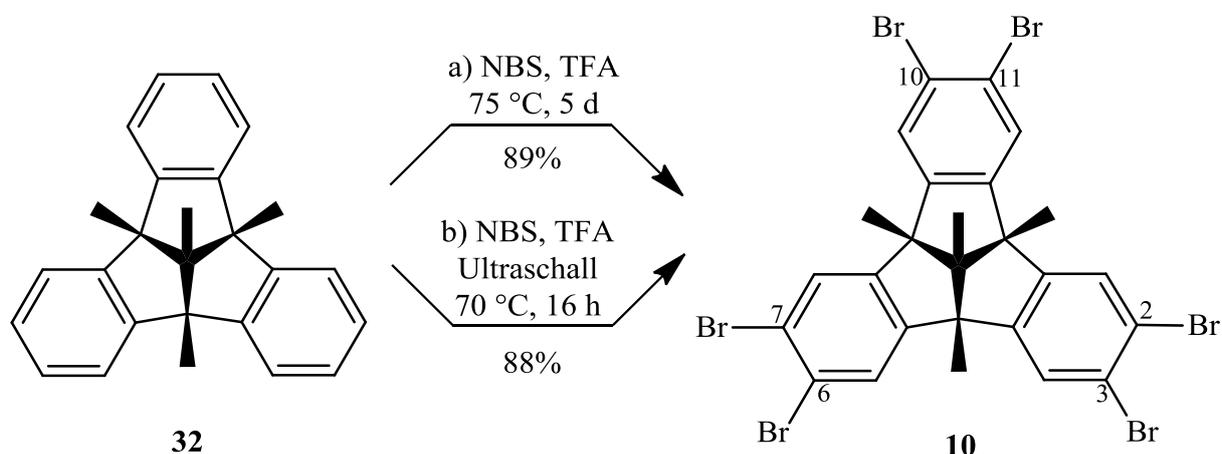


Schema 29: Versuch der Umsetzung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** mit *N*-Bromsuccinimid in Aceton.

Die Verwendung von Trifluoressigsäure mit einem Co-Solvenz bewährte sich in den Arbeiten von *Mughal* bei der Umsetzung vom Tribenzotriquinacen-Kohlenwasserstoff **56** mit *N*-Iodsuccinimid zum entsprechenden Triiodid-Derivat **57**.^[12] In reiner Trifluoressigsäure wurde diese Verbindung bei Raumtemperatur nur sehr langsam mit *N*-Bromsuccinimid

umgesetzt, so dass auch nach drei Tagen durch $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle kaum Bromierungsprodukt nachgewiesen werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion unter Erwärmen auf Rückfluss der Säure durchgeführt. Dabei war im gleichen Zeitraum eine deutlich bessere Umsetzung zu beobachten. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf fünf Tage konnte eine vollständige Umsetzung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** erreicht werden und das Hexabrom-Derivat **10** ließ sich in sehr guten Ausbeuten (89%) isolieren (**Schema 30**, Weg a). Die Ausbeute war vergleichbar mit der bekannten Synthese unter Verwendung von elementarem Brom in Tetrachlorkohlenstoff mit Eisen und Iod als Katalysator.^[17] Allerdings war die Reaktionszeit mit fünf Tagen deutlich länger als bei der klassischen Bromierung (24 Stunden).



Schema 30: Bromierung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** mit *N*-Bromsuccinimid in Trifluoressigsäure.

Um die Reaktionszeit zu verkürzen, wurden Lösungsmittel mit höheren Siedepunkten ausprobiert. Acetonitril war in der Literatur erfolgreich verwendet worden, um einfache aromatische Systeme bei Raumtemperatur mit *N*-Bromsuccinimid umzusetzen.^[52] Wurde es jedoch bei der Bromierung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** eingesetzt, zeigte sich auch bei Erwärmen unter Rückfluss nach 24 Stunden keine Umsetzung.

Essigsäure besitzt im Vergleich mit Trifluoressigsäure einen höheren Siedepunkt (118 °C gegenüber 72 °C), aber dafür eine geringere Säurestärke. Versuche, das Tetramethyltribenzotriquinacens **32** mit *N*-Bromsuccinimid in Essigsäure unter Erhitzen auf Rückfluss umzusetzen,

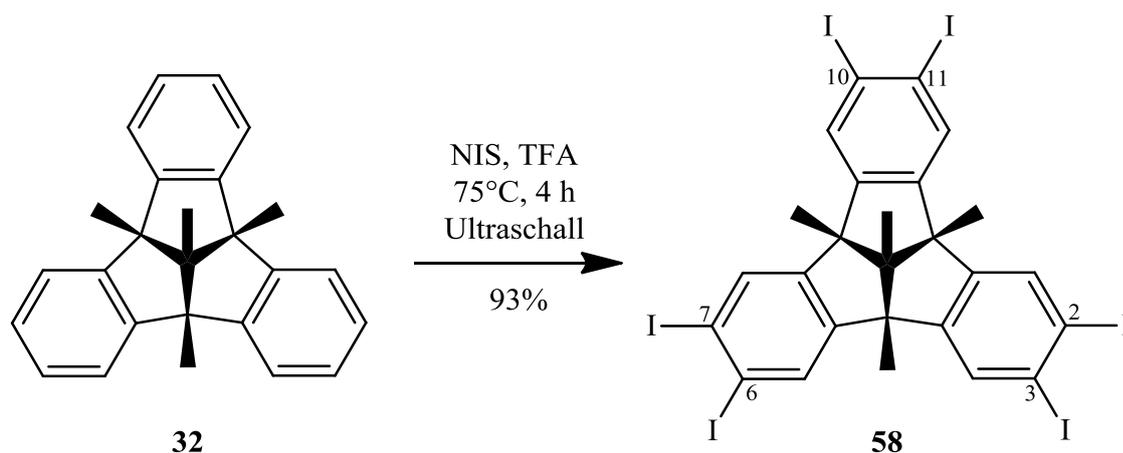
ergaben eine deutlich langsamere Reaktion, so dass durch Austausch der Säure keine Verbesserung der Reaktionszeit erreicht werden konnte.

Die Centropolyindane sind im Vergleich zu einfachen aromatischen Systemen deutlich schlechter löslich. Daher wurden für die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in Trifluoressigsäure verschiedene Lösungsmittel als Co-Solventien getestet. Chloroform besitzt mit 61,2 °C einen Siedepunkt, welcher relativ nahe an dem der Säure liegt. Ein 1:1-Gemisch aus Trifluoressigsäure und Chloroform zeigte eine deutliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese konnte noch durch Änderung des Verhältnisses Chloroform/Trifluoressigsäure auf 3:1 verbessert werden, so dass mit diesem Gemisch eine vollständige Umsetzung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** in drei Tagen erreicht werden konnte.

Für die Synthese wurden zunächst 30 Äquivalente (fünf Äquivalente pro periphere aromatische Position) *N*-Bromsuccinimid verwendet. In einer Testreihe wurde versucht, den großen Überschuss an *N*-Bromsuccinimid zu reduzieren. Durch Kontrolle der Umsetzung mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie zeigte sich aber, dass unter gleichen Bedingungen im selben Zeitrahmen mit sechs Äquivalenten (ein Äquivalent pro Position) die Bromierung sehr langsam war. Mit 18 Äquivalenten (drei Äquivalente pro Position) lief die Reaktion deutlich weiter; die vollständige Umsetzung der peripheren aromatischen Positionen am Tetramethyltribenzotriquinacen **32** gelang jedoch erst mit dem bereits erwähnten Überschuss von 30 Äquivalenten an *N*-Bromsuccinimid.

Bei der Acetylierung des Aminotribenzotriquinacens **51** war erfolgreich mit Ultraschall gearbeitet worden (**Abschnitt 3.4**), so dass diese Technik auch bei der Bromierung zum Einsatz kommen sollte. Dafür wurde ein beheizbares Ultraschallbad verwendet, wofür in der mechanischen Werkstatt der Universität Bielefeld ein entsprechender Deckel gefertigt wurde. Dieser ermöglichte, dass das Gerät über längere Zeit betrieben werden konnte, ohne dass das Wasser aus dem Gerät verdampfte, gleichzeitig aber die Reaktionsmischungen unter Rückfluss gehalten werden konnten. Durch das Arbeiten mit Ultraschall wurde die Reaktivität der Centropolyindane in den Solvenzien verbessert, so dass bei den Versuchen wieder in reiner Trifluoressigsäure gearbeitet werden konnte. Bei Erwärmen auf 70 °C unter Rückfluss gelang es nun, das Tetramethyltribenzotriquinacen **32** mit *N*-Bromsuccinimid in 16 Stunden mit einer Ausbeute von 88% zu der sechsfach-bromierten Spezies **10** umzusetzen (**Schema 30**, Weg b).

Durch Verwendung des beheizbaren Ultraschallbades konnte also die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid optimiert werden, wobei die Reaktionszeit von fünf Tagen auf 16 Stunden verkürzt werden konnte. Anschließend wurde versucht, das Tetramethyltribenzotriquinacen **32** mit *N*-Chlorsuccinimid und *N*-Iodsuccinimid an den peripheren Positionen sechsfach zu chlorieren bzw. zu iodieren. Es zeigte sich, dass mit *N*-Chlorsuccinimid die Reaktion deutlich langsamer lief und auch nach mehreren Tagen (Abbruch der Reaktion nach 7 Tagen) mittels ¹H-NMR-Spektroskopie kaum Umsetzung der Ausgangsverbindung **32** zu beobachten war. Im Gegensatz dazu lief die Reaktion mit *N*-Iodsuccinimid deutlich schneller ab als mit *N*-Iodsuccinimid. Durch Erwärmen unter Rückfluss auf 70 °C konnte in vier Stunden das Tetramethyltribenzotriquinacen **32** mit 30 Äquivalenten (fünf Äquivalente pro Position) *N*-Iodsuccinimid sechsfach iodiert und das entsprechende Hexaiodtetramethyltribenzotriquinacen **58** in sehr guter Ausbeute (93%) isoliert werden (**Schema 31**). In **Tabelle 1** sind die optimierten Ergebnisse der Umsetzung von **32** mit den *N*-Halogen-Succinimiden zusammengefasst.



Schema 31: Iodierung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** mit *N*-Iodsuccinimid im Ultraschallbad in Trifluoressigsäure.

Tabelle 1: Vergleich der Umsetzung von Tetramethyltribenzotriquinacens **32** mit *N*-Chlor-, *N*-Brom- und *N*-Iodsuccinimid im Ultraschallbad bei 70 °C in Trifluoressigsäure

<i>N</i> -Chlorsuccinimid	<i>N</i> -Bromsuccinimid	<i>N</i> -Iodsuccinimid
>> 7 d Abbruch	16 h 88%	4 h 93%

In den letzten Jahren wurden vermehrt Umsetzungen unter Mikrowellen-Bestrahlung beschrieben.^[53] Daher wurde diese Technik auch in der vorliegenden Arbeit erprobt. Hierfür wurde mit einer Labormikrowellen-Apparatur der Firma CEM gearbeitet, welche im sogenannten Open-Vessel-Betrieb die Reaktionsführung unter Rückflusskühlung erlaubte. Wurde das Tetramethyltribenzotriquinacen **32** mit *N*-Bromsuccinimid und Trifluoressigsäure in der „Mikrowelle“ bei max. 50 Watt auf 70 °C erwärmt, konnte nach drei Stunden das gewünschte Hexabromtetramethyltribenzotriquinacen **10** mit einer Ausbeute von 74% erhalten werden. Die Umsetzung mit *N*-Iodsuccinimid lieferte unter gleichen Reaktionsbedingungen innerhalb einer Stunde unter Mikrowellenbestrahlung das Hexaiodtetramethyltribenzotriquinacen **58** in 88% Ausbeute.

Für das Tetramethyltribenzotriquinacen **32** konnte somit eine neue Bromierungsmethode etabliert werden, welche deutlich kürzere Reaktionszeiten erlaubt als die bekannte Synthese mit elementarem Brom in Tetrachlorkohlenstoff (drei Stunden statt 24 Stunden) und dabei ähnliche Ausbeute liefert. Der Zugang zum sechsfach iodiertem Derivat **58**, das vormals durch Verwendung von Periodsäure / Schwefelsäure dargestellt wurde^[17,18], ist noch effizienter. Zusätzlich sind *N*-Bromsuccinimid und Trifluoressigsäure besser zugängliche und einfacher handhabbare Reaktanden. Diese Verbesserungen sind in **Tabelle 2** einander gegenübergestellt.

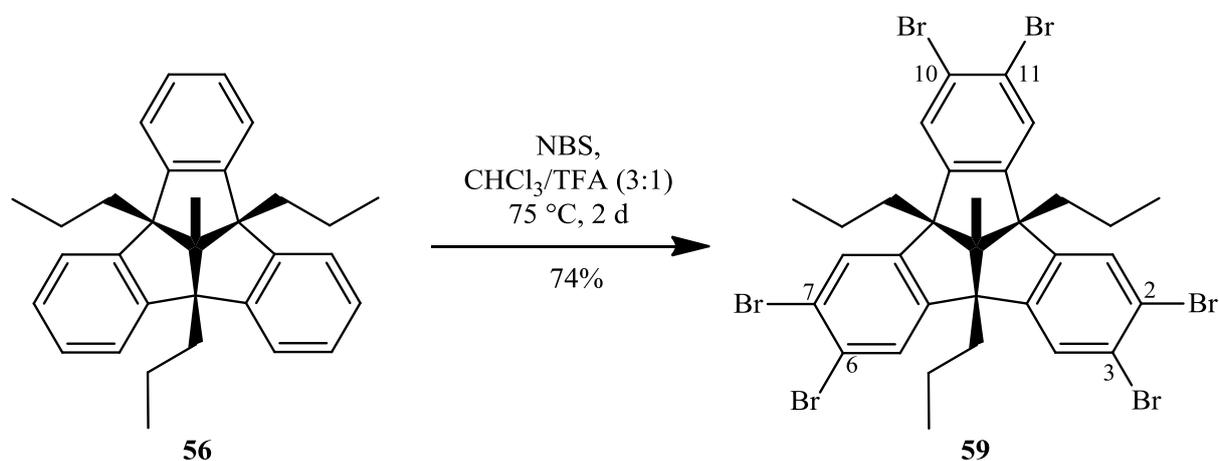
Tabelle 2: Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bromierung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** mit *N*-Bromsuccinimid

TFA, Δ , 5 eq pro Position	5 d (89%)
CHCl ₃ : TFA (3:1), Δ , 5 eq pro Position	3 d (92%)
TFA, 70 °C, Ultraschall, 5 eq pro Position	16 h (88%)
TFA, 70 °C, max. 50 Watt, 5 eq pro Position	3 h (78%)

Ausgehend von der Hexabrom-Verbindung **10** erzeugte *Segarra* et al. das TBTQ-Tris-Imidazolium-Salz **11** und setzte dieses mit Rhodium-Salzen zum dreifachen Rhodium-Carben-Komplex **12** um. Diese Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht.^[19]

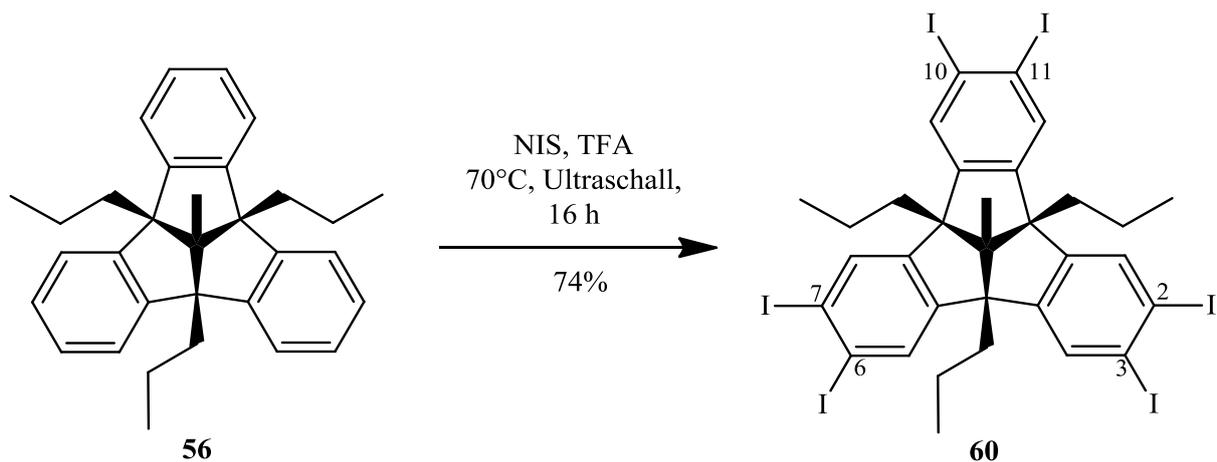
4.3. Funktionalisierung der peripheren Aromaten-Positionen des 12d-Methyl-4b,8b,12b-tripropyltribenzotriquinacens **56**

Mit dem Methyltripropyltribenzotriquinacen **56** konnte *Mughal* erfolgreich mit *N*-Iodsuccinimid die dreifache Iodierung erzielen.^[12] Parallel zu den Versuchen mit Tetramethyltribenzotriquinacen **32** wurde nun auch versucht, die vollständige Bromierung und Iodierung der sechs peripheren aromatischen Positionen zu erreichen. Die Umsetzung des Methyltripropyltribenzotriquinacens **56** gelang mit *N*-Bromsuccinimid durch Erwärmen unter Rückfluss für zwei Tage in einem Chloroform / Trifluoressigsäure-Gemisch (3:1) mit einer Ausbeute von 74% (**Schema 32**).



Schema 32: Umsetzung des Methyltripropyltribenzotriquinacens **56** zu dem sechsfachen bromierten Produkt **59**.

In gleicher Ausbeute (74%) konnte das Hexaiodmethyltripropyltribenzotriquinacen **60** erhalten werden, indem der Kohlenwasserstoff mit *N*-Iodsuccinimid im Ultraschallbad unter Rückfluss auf 70 °C 16 Stunden lang erwärmt wurde (**Schema 33**).



Schema 33: Umsetzung des Methyltripropyltribenzotriquinacens **56** zu dem sechsfachen iodiertem Produkt **60**.

Die sechsfach bromierten bzw. iodierten Methyltripropyltribenzotriquinacene sind hochsymmetrische Moleküle, was sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigte. Es war nur ein Singulett der aromatischen Protonen bei 7.46 ppm für das bromierte Derivat **59** bzw. 7.69 ppm für das iodierte Produkt **60** sichtbar. Die aliphatischen Protonen hatten bei beiden Derivaten die gleichen chemischen Verschiebungen. Die Signale für die Propyl-Gruppen lieferten ein Multipllett bei 2.09 – 2.00 ppm, ein Hexett bei 1.15 ppm und ein Triplett bei 0.95 ppm. Die zentrale Methylgruppe zeigte ein Singulett bei 1.57 ppm (**Abb. 16**). Auch im EI-Massenspektrum wiesen beide Verbindungen Parallelen auf. Neben einem kleinen Molekülionen-Signal bei $m/z = 894$ bzw. 1176 war das stärkste Signal nach der Abspaltung einer Propyl-Gruppe ($m/z = 851$ bzw. 1133 $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$).

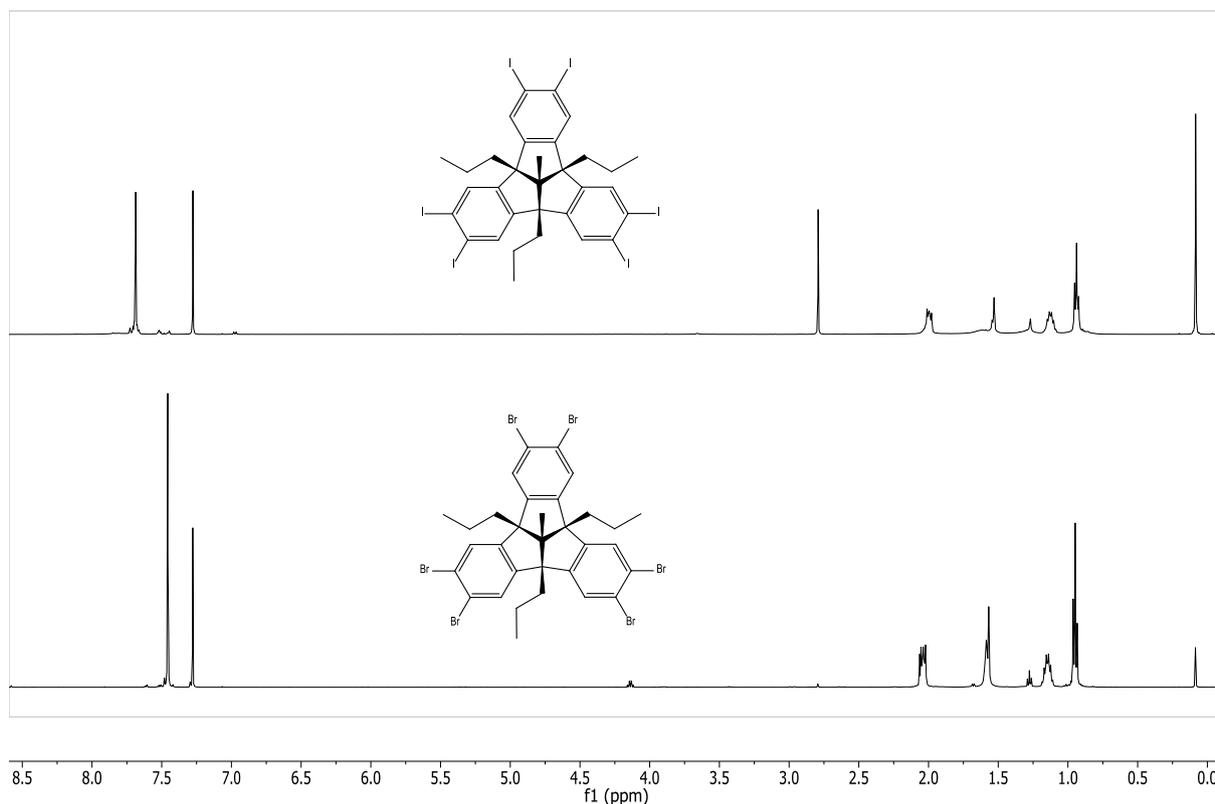
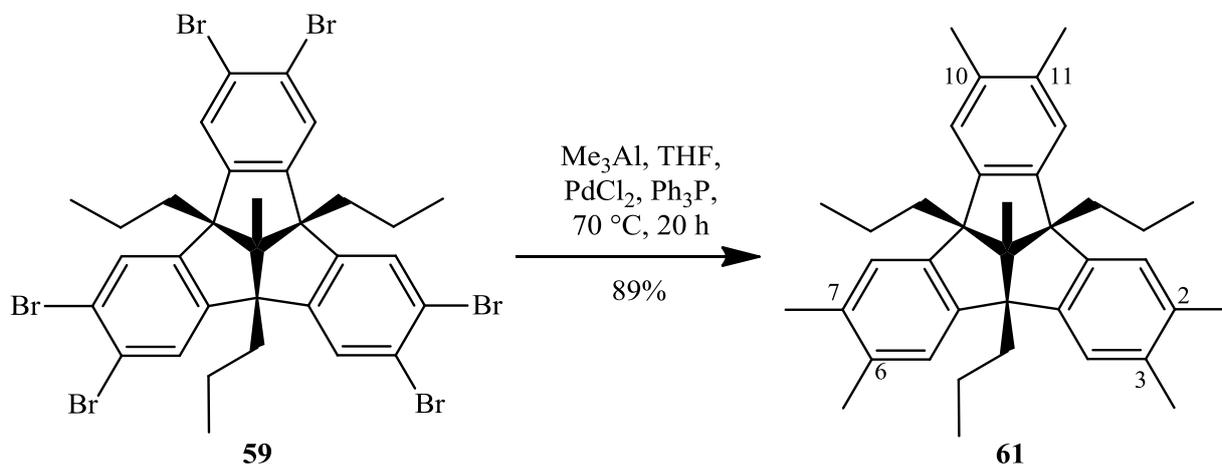


Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektren des Hexaiodmethyltripropyltribenzotriquinacens **60** (oben) und des Hexabromomethyltripropyltribenzotriquinacens **59** (unten; 500 MHz, CDCl_3).

Von den halogenierten Tribenzotriquinacenen und Fenestrindanen war bekannt, dass diese gut für die Bildung von C-C-Bindungen verwendet werden konnten^[9,54]. Ausgehend von den Arbeiten von *Tellenbröcker*^[17] sollten exemplarisch die Methylierung des Hexabromomethyltripropyltribenzotriquinacens **59** und die *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung mit Phenylacetylen am gleichen Edukt **59** untersucht werden. Das Hexaiodmethyltripropyltribenzotriquinacene **60** sollte in einer *Suzuki*-Reaktion zum sechsfachen Phenylderivat umgesetzt werden.

Die Umsetzung zum Heptamethyltripropyltribenzotriquinacene **61** konnte analog der Synthese von *Tellenbröcker*^[9,17,54] durchgeführt werden, wobei anstelle von reinem Trimethylaluminium eine zweimolare Lösung dieser Verbindung in Hexan verwendet wurde. Das Hexabromomethyltripropyltribenzotriquinacene **59** wurde in trockenem Tetrahydrofuran mit Trimethylaluminium, Triphenylphosphin und Palladium(II)-chlorid als Katalysator umgesetzt, indem die Lösung bei 70 °C unter Rückfluss 20 Stunden lang in einer Argonatmosphäre erwärmt wurde. Nach Aufreinigung durch Umkristallisation, Säulenchromatographie an

Kieselgel mit Cyclohexan/Chloroform (1:1) als Fließmittel und Kugelrohrdestillation zum Entfernen von leicht flüchtigen Komponenten konnte das Produkt in guten Ausbeuten (89%) erhalten werden (**Schema 34**).



Schema 34: Methylierung des Hexabrommethyltripropyltribenzotriquinacens **59**.

Das hochsymmetrische Heptamethyltripropyltribenzotriquinacene **61** zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die aromatischen *ortho*-Protonen ein Singulett bei 6.99 ppm. Die peripheren aromatischen sechs Methylgruppen führten zu einem Singulett bei 2.20 ppm. Die Propylgruppen ergaben ein Multiplett bei 2.09 ppm, ein Hexett bei 1.19 ppm und ein Triplett bei 0.91 ppm. Die zentrale Methylgruppe hatte die gleiche chemische Verschiebung wie im Hexabrom-Derivat **59** und lieferte ein Singulett bei 1.55 ppm.

Im EI-Massenspektrum war das Molekülion-Signal bei $m/z = 504$ schwach zu detektieren. Das Signal mit der größten Intensität ($m/z = 461$) entsprach wiederum der Abspaltung eines Propyl-Radikals von den Brückenköpfen. Die Abspaltung von Brückenkopf-Alkylgruppen wird bei den Tribenzotriquinacenen häufig beobachtet.

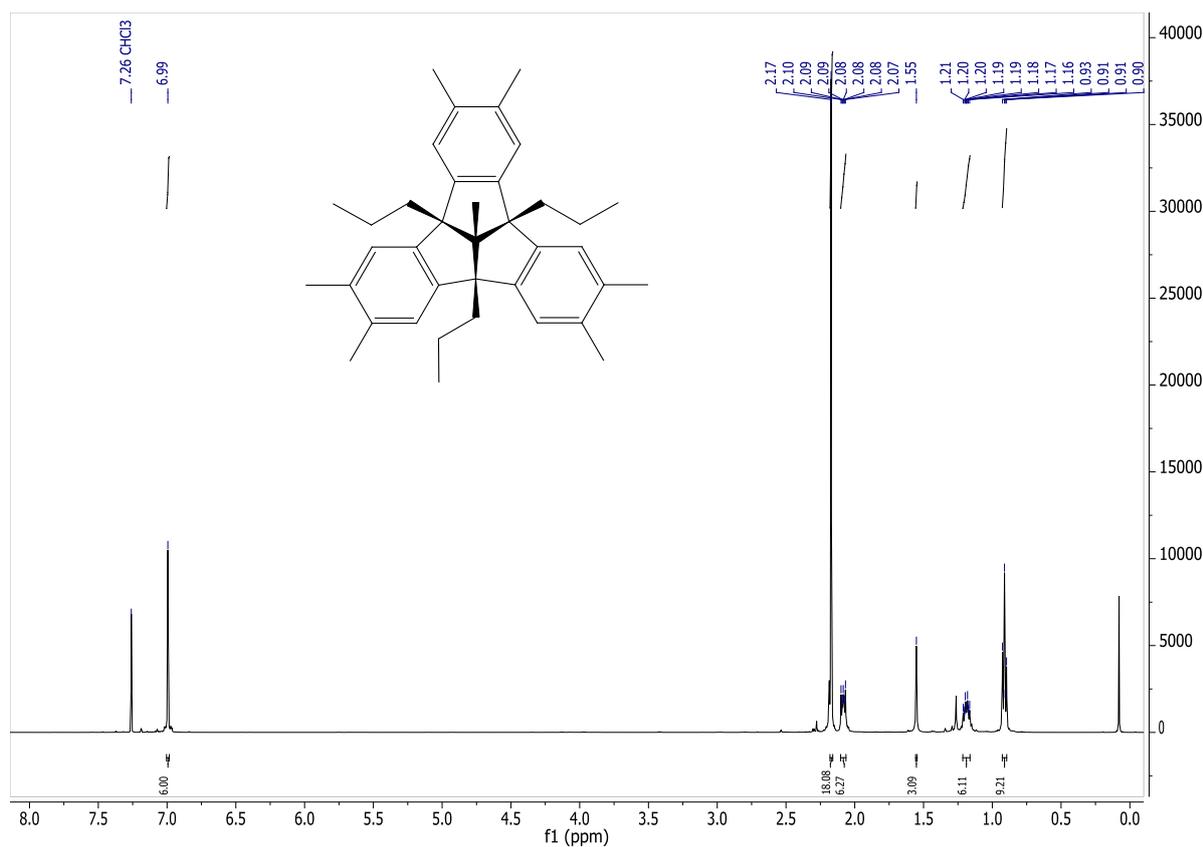
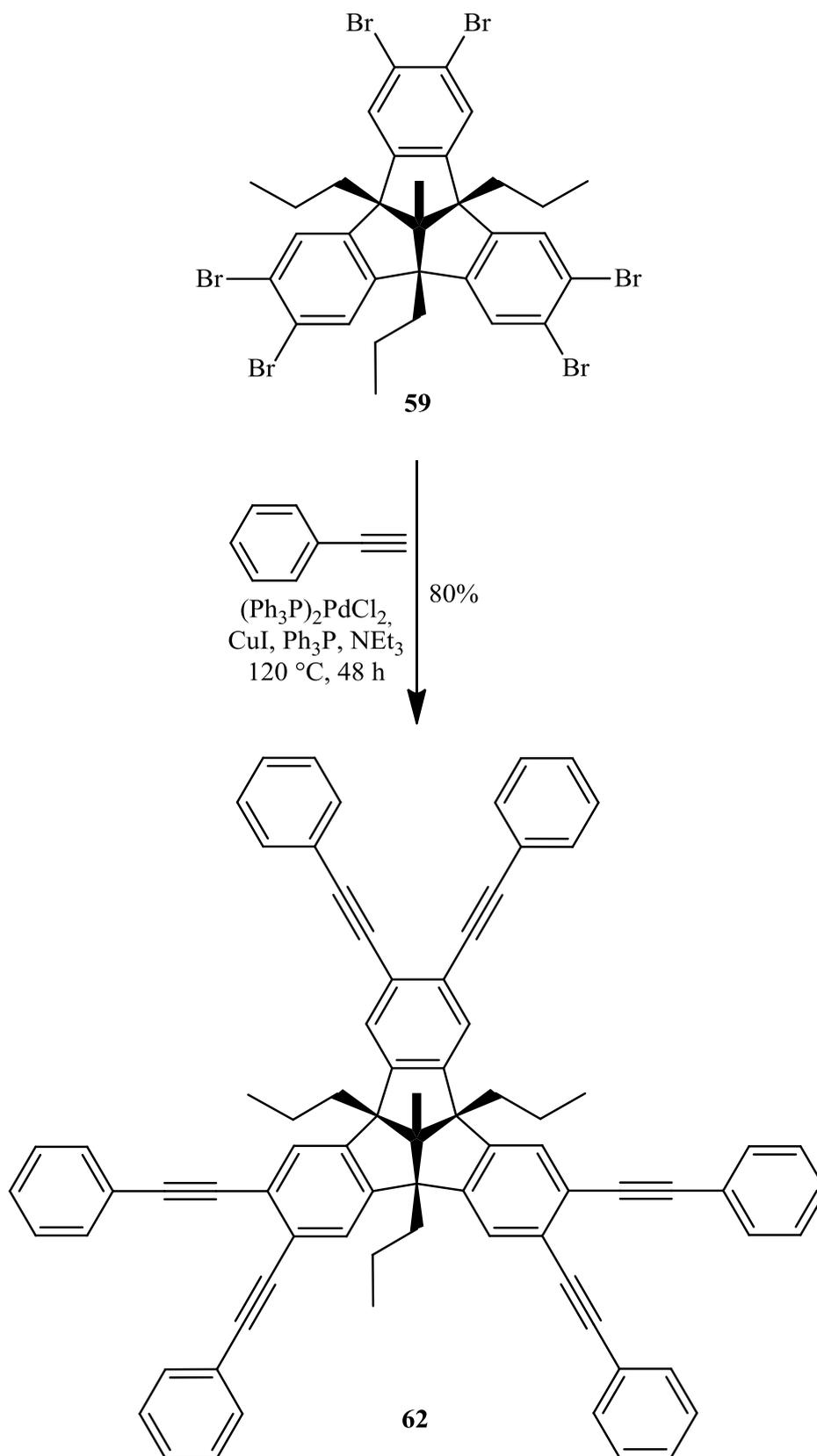


Abbildung 17: ¹H-NMR-Spektrum des Heptamethyltripropyltribenzotriquinacens **61** (500 MHz, CDCl₃).

Die *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion konnte am Hexabromtripropylmonomethyltribenzotriquinacen **59** ebenfalls unter den bekannten Bedingungen durchgeführt werden.^[17,18] Dafür wurde das Edukt mit Phenylacetylen und Triphenylphosphin in Triethylamin auf 120 °C zwei Tage lang erwärmt; als Katalysator diente dafür Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid mit Kupfer(I)-iodid. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation und Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Chloroform (1:1) als Solvenz gereinigt. Dabei konnte das saubere Produkt mit einer Ausbeute von 80% isoliert werden (**Schema 35**).



Schema 35: *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung am Hexabrommethyltripropyltribenzotriquinacen **59** mit Phenylacetylen.

Das Hexaphenylethinyl-Derivat **62** des Tribenzotriquinacens besitzt ebenfalls eine hohe Molekülsymmetrie (C_{3v}). Dementsprechend waren sowohl im $^1\text{H-NMR}$ -, als auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung nur wenige Signale detektierbar. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte, neben den drei Signalen für die Propyl-Gruppen (0.98 ppm, 1.26 ppm und 2.21 ppm) und dem Singulett für die zentrale Methylgruppe (1.67 ppm), für alle 36 aromatische Protonen nur zwei Multipletts bei 7.36 ppm und 7.59 ppm. Die inneren TBTQ- und die äußeren *ortho*-ständigen Protonen sind offenbar zufällig isochron.

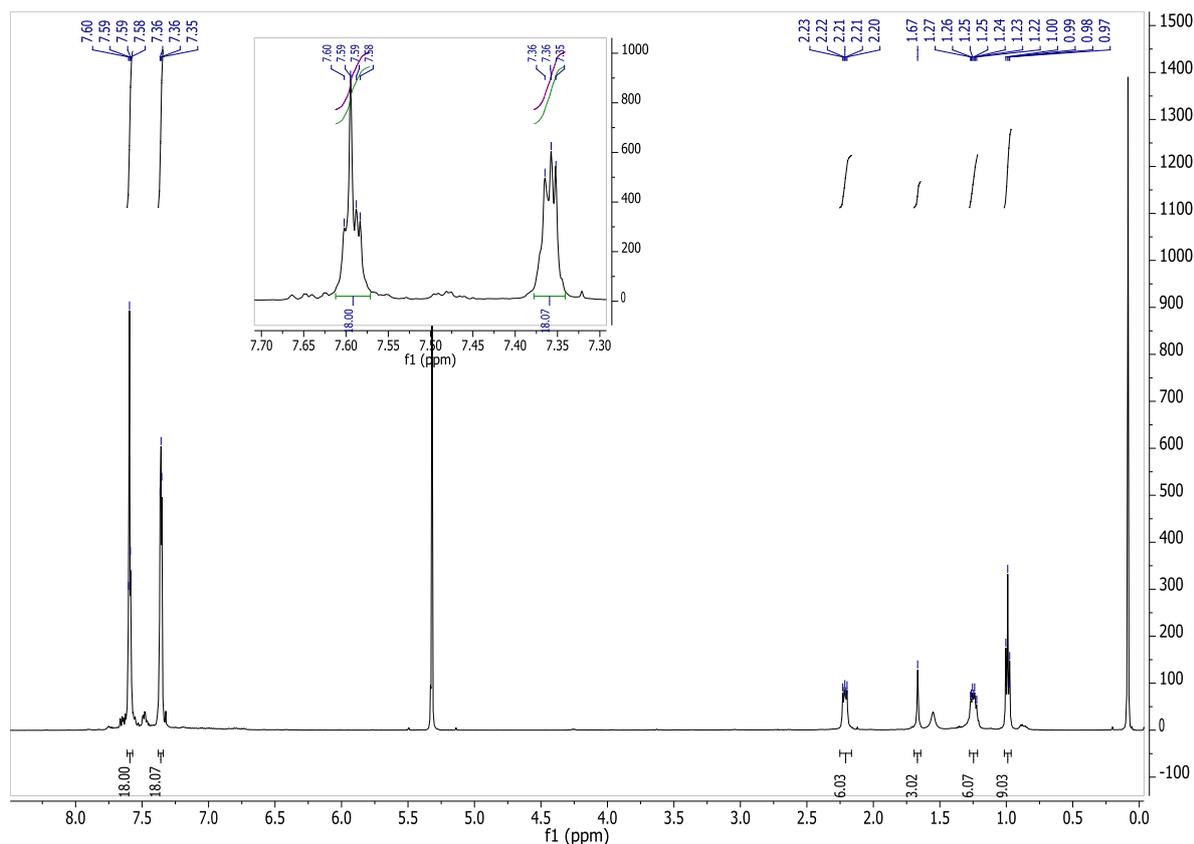


Abbildung 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Methyl-hexaphenylethinyl-tripropyl-tribenzotriquinacens **62** (500 MHz, CD_2Cl_2).

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum waren aufgrund der hohen Symmetrie des Moleküls **62** für die 80 Kohlenstoffatome der Verbindung nur 15 Signale zu detektieren (**Abb. 19**). Davon konnten die Signale bei 15.4 ppm, sowie 20.9 ppm, 30.3 ppm und 41.0 ppm der zentralen Methyl-Gruppe bzw. den Propyl-Gruppen zugeordnet werden. Das Signal bei 72.8 ppm entsprach der Resonanz für das zentrale Kohlenstoffatom des Tribenzotriquinacens-Grundkörpers. Die acetylenischen C-Atome erscheinen bei 89.0 und 93.7 ppm. Die restlichen Signale (> 123.7 ppm) waren den aromatischen Kernen des Grundkörpers und der Phenylethinyl-

Einheiten zuzuordnen. Im ESI-Massenspektrum konnte das Molekülion-Signal mit Anlagerung von Silberionen aus dem Zusatz von Silbertetrafluoroborat bei $m/z = 1127$ detektiert werden.

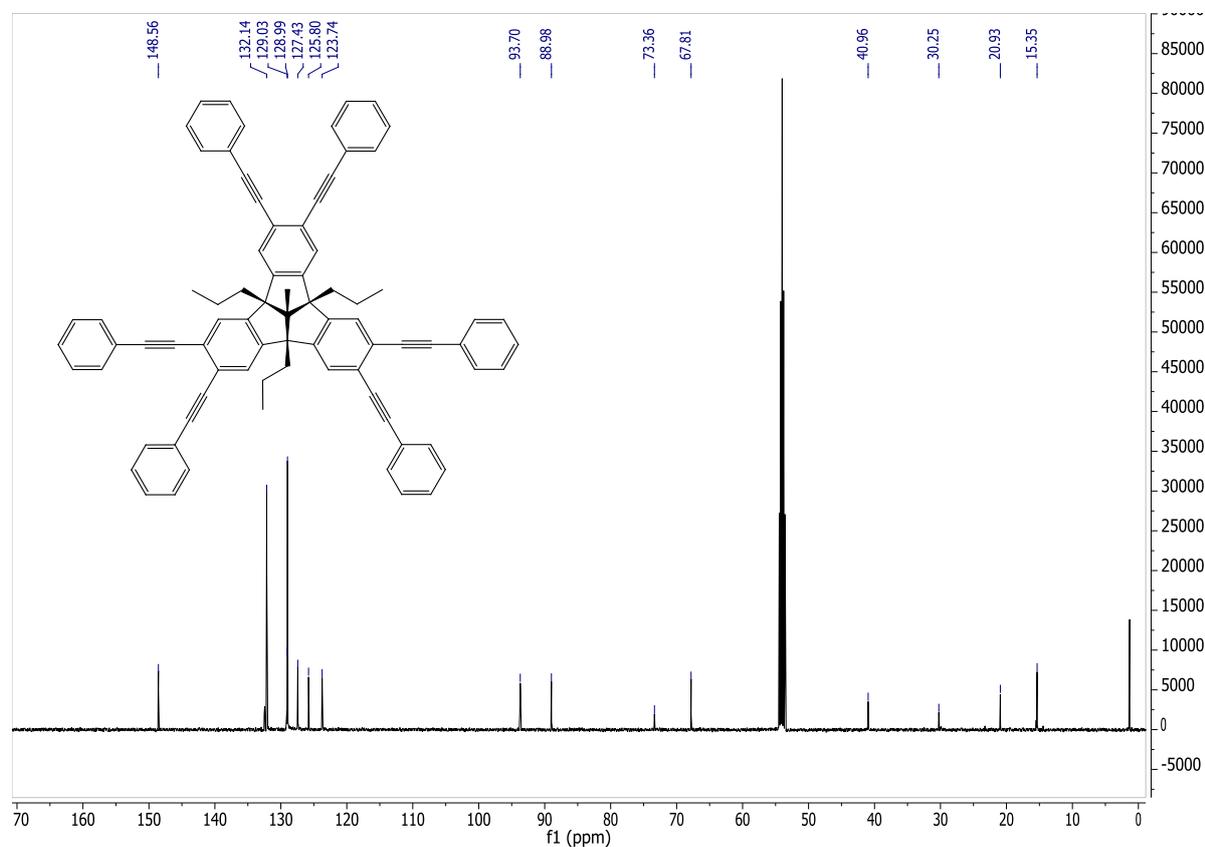
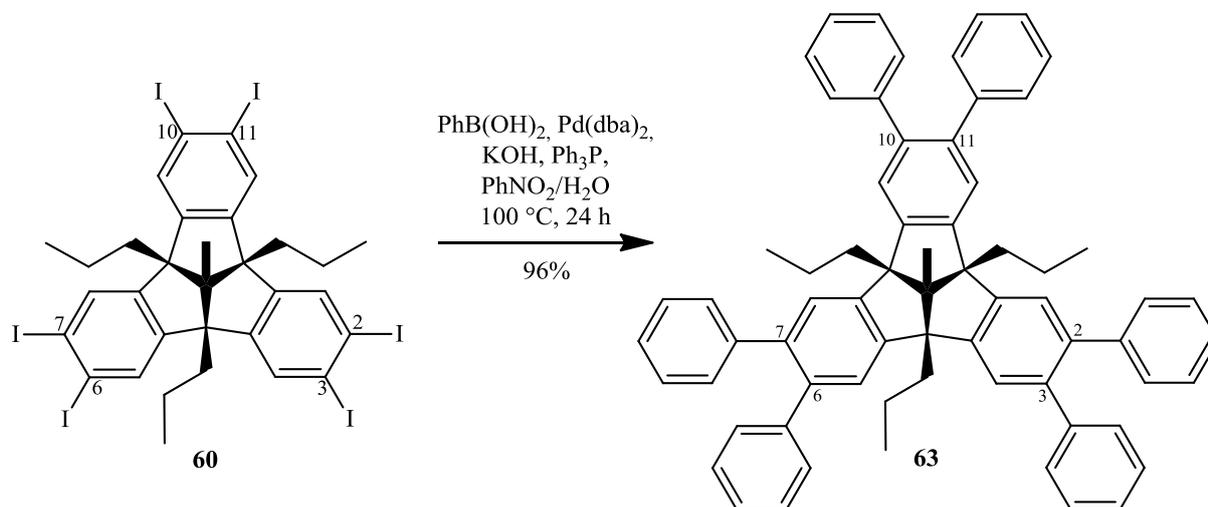


Abbildung 19: ^{13}C -NMR-Spektrum des Methyl-hexaphenylethynyl-tripropyltribenzotriquinacens **62** (500 MHz, CD_2Cl_2).

Ausgehend vom Hexaiodmethyltripropyltribenzotriquinacen **60** wurde die *Suzuki*-Kupplung mit Phenylboronsäure und Palladium-Katalysator analog der für das Tetramethyltribenzotriquinacen **32** etablierten Synthese von *Tellenbröcker* durchgeführt.^[17] Dafür wurde das Edukt **60** mit Phenylboronsäure, Palladiumbis(dibenzylidenacetone), Kaliumhydroxid und Triphenylphosphin in einem Gemisch aus Nitrobenzol und Wasser unter Argon-Atmosphäre bei 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit Methyl-*tert*-butylether versetzt. Nachdem zweimal basisch mit Kaliumhydroxid-Lösung, einmal sauer mit verdünnter Salzsäure und einmal mit Wasser ausgeschüttelt wurde, konnte durch Kugelrohrdestillation das Lösungsmittelgemisch im Hochvakuum entfernt werden. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Chloroform

(1:1) als Solvents gereinigt. Das gewünschte Methylhexaphenyltripropyltribenzotriquinacen **63** konnte mit einer Ausbeute von 96% isoliert werden (Schema 36).



Schema 36: Darstellung des Methylhexaphenyltripropyltribenzotriquinacens **63**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die symmetrische Verbindung **63** neben den drei Signalen für die Propyl-Gruppen bei 0.98 ppm, 1.36 ppm und 2.31 ppm und dem Singulett für die zentrale Methylgruppe bei 1.76 ppm nur drei Signale im tieferen Feld für die aromatischen Protonen. Das scharfe Singulett bei 7.37 ppm konnte den sechs Protonen des Tribenzotriquinacen-Grundkörpers zugeordnet werden. Die neu eingeführten Phenyl-Gruppen gaben zwei Multipletts bei 7.02 – 7.06 ppm und 7.14 – 7.18 ppm. Die 68 Kohlenstoffatome des Hexaphenyl-Derivates **63** zeigten entsprechend der gegebenen Äquivalenzen nur die erwarteten 13 Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum.

Im EI-Massenspektrum war das Molekülion-Signal ($m/z = 876$) wieder nur von geringer relativer Intensität, während der Peak für die Abspaltung einer Propyl-Gruppe ($m/z = 833$) die größte relative Intensität besaß. Auch konnte der Verlust von Propen ($m/z = 791$) mit sehr geringer Intensität beobachtet werden. Desweiteren gibt es Hinweise auf die Anwesenheit des nur fünfachen (und reduzierten) Phenyl-Derivates, welches im NMR-Spektrem nicht beobachtet werden konnte.

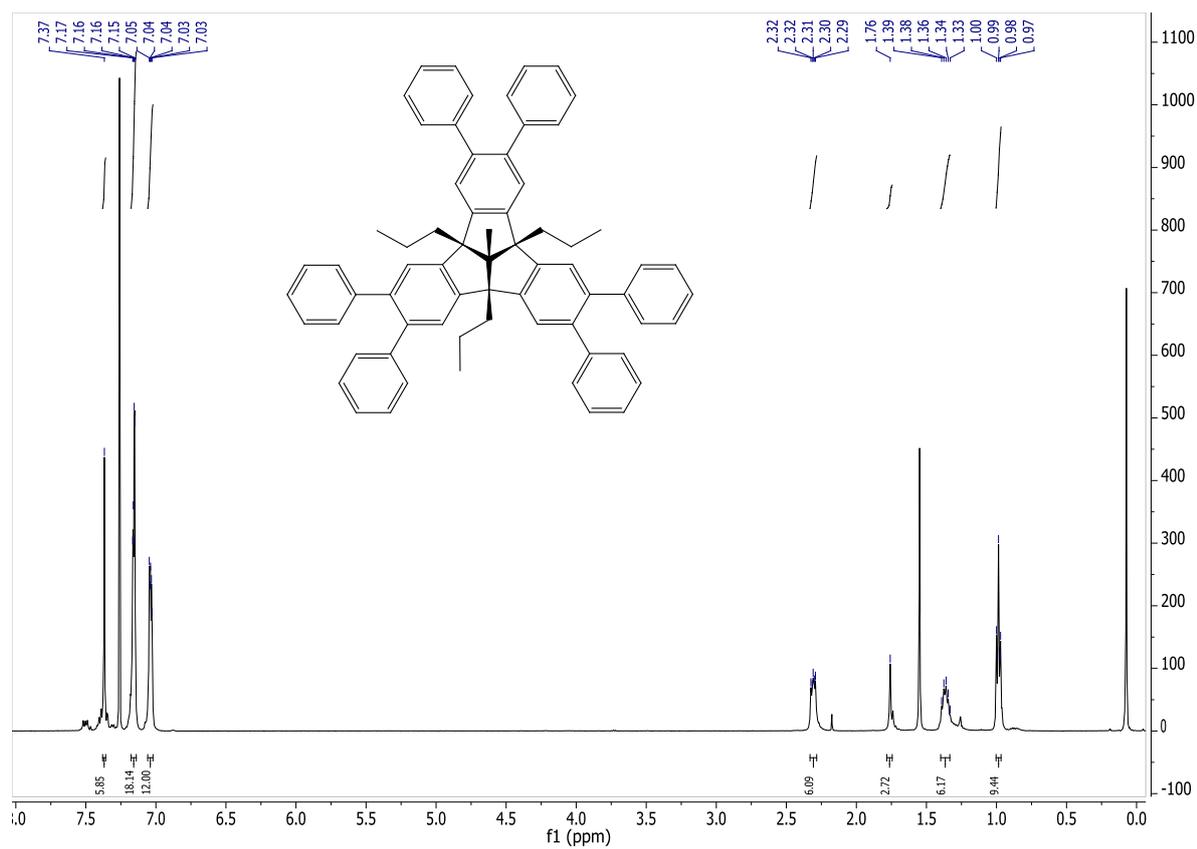


Abbildung 20: ¹H-NMR-Spektrum des Methylhexaphenyltripropyltribenzotriquinacens **63** (500 MHz, CDCl₃).

4.4. Zusammenfassung Kapitel 4

Es konnten neue Methoden für die Bromierung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** etabliert und durch die Verwendung eines beheizbaren Ultraschallbades bzw. einer Mikrowellen-Apparatur die Reaktionsgeschwindigkeit optimiert werden. Dabei wurde die Ausgangsverbindung **32** mit *N*-Bromsuccinimid in Trifluoressigsäure (und Co-Solventien) umgesetzt. Ein weiterer Vorteil dieser Methode gegenüber der bekannten Synthese mit elementarem Brom und Tetrachlorkohlenstoff war die bessere Zugänglichkeit und Handhabbarkeit der Chemikalien. Des Weiteren ergab sich bei dieser Methode eine größere Anzahl an Variationsmöglichkeiten, so dass auf diesem Wege durch die Verwendung von *N*-Iodsuccinimid anstatt *N*-Bromsuccinimid auch die vollständige Iodierung am Tribenzotriquinacen **32** durchgeführt werden konnte. Darüber hinaus konnte mit dieser Vorgehensweise auch das Methyltripropyltribenzotriquinacen **56** vollständig an der Peripherie bromiert bzw. iodiert werden. Mit der entsprechenden Hexabrom-Verbindung **59** wurden erfolgreich die sechsfache Methylierung und *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion durchgeführt und das Heptamethyltripropyltribenzotriquinacen **61** und das Methylhexaphenylethynyltripropyltribenzotriquinacen **62** erhalten. Mit dem Hexaiodmethyltripropyltribenzotriquinacen **60** konnte eine *Suzuki*-Kupplung sechsfach durchgeführt werden und das entsprechende Hexaphenyl-Derivat **63** dargestellt werden.

5. Vollständige Funktionalisierung der zwölf peripheren Aromaten-Positionen des Centrohexasindans 5

5.1. Ziel und Hindernisse

Die vollständige Funktionalisierung aller zwölf peripheren Aromaten-Positionen des Centrohexasindans **5** ist eine sehr interessante Herausforderung, da dieses hoch symmetrische Molekül ein Grundkörper für neuartige größere, symmetrisch aufgebaute Verbindungen darstellen kann. Das Grundgerüst ist entlang den kartesischen Achsen symmetrisch aufgebaut, so dass funktionalisierte Derivate ebenfalls diese Ausrichtung aufweisen würden. Derartige Verbindungen sollten dann durch geeignete Koordinierung zu größeren würfelförmigen Komplexen oder sogar dreidimensionalen Gittern führen können. Eine solche Erweiterung der Molekülperipherie würde Hohlräume schaffen und interessante Einschlussverbindungen bilden.

Die bisherigen Versuche, alle zwölf peripheren Positionen zu funktionalisieren, sind bisher nicht erfolgreich gewesen. Bei der nachträglichen Nitrierung gelangte *Tellenbröcker* nur bis zu den sechsfach funktionalisierten Derivaten, da diese sehr schlecht löslichen Verbindungen während der Reaktion schon ausfielen.^[37]

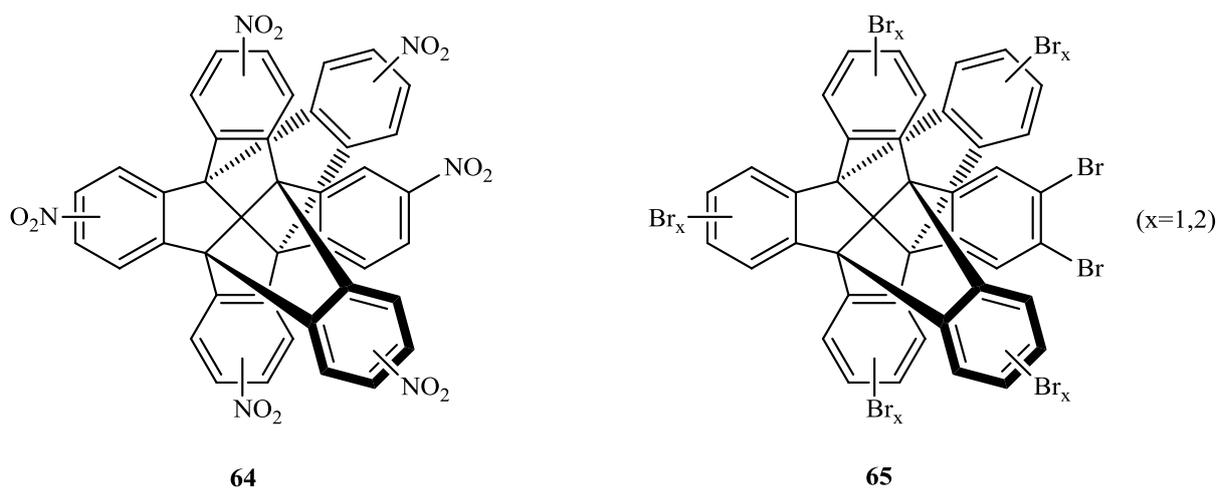


Abbildung 21: Hexanitrocentrohexasindane **64** und sieben- bis zwölfmal bromierte Centrohexasindane **65**.

Auch die vollständige Umsetzung mit elementarem Brom gelang nicht. Es konnten lediglich Spuren der zwölfwachen Spezies in einem Gemisch aus sieben- bis zwölfmal umgesetzten Produkten identifiziert werden; die Isolierung des Dodecabromcentrohexaindans **66** gelang jedoch nicht.^[17]

Die Funktionalisierung mit *N*-Bromsuccinimid stellt eine neuere Methode der Substitution am Aromaten da. Wie in **Kapitel 4** gezeigt wurde, ermöglicht Sie eine vielfältige Variation der Solventien und Säuren; daher versprach sie mehrere neue Möglichkeiten, die vollständige periphere Bromierung des Centrohexaindans zu erzwingen.

Der Grad der Umsetzung lässt sich gut durch die ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgen. Das hochsymmetrische Grundgerüst des Centrohexaindans **5** zeigt für die aromatischen Protonen nur ein [AA'BB']-Spektrum bei 7.33 ppm und 7.84 ppm (in Dichlormethan-d₂; **Abb. 22**). Das gewünschte zwölfwache funktionalisierte Produkt würde dagegen lediglich ein Singulett für die verbleibenden zwölf *ortho*-Protonen liefern. Alle Zwischenprodukte sind weniger symmetrisch und würden dementsprechend in der ¹H-NMR-Spektroskopie mehr Signale zeigen.

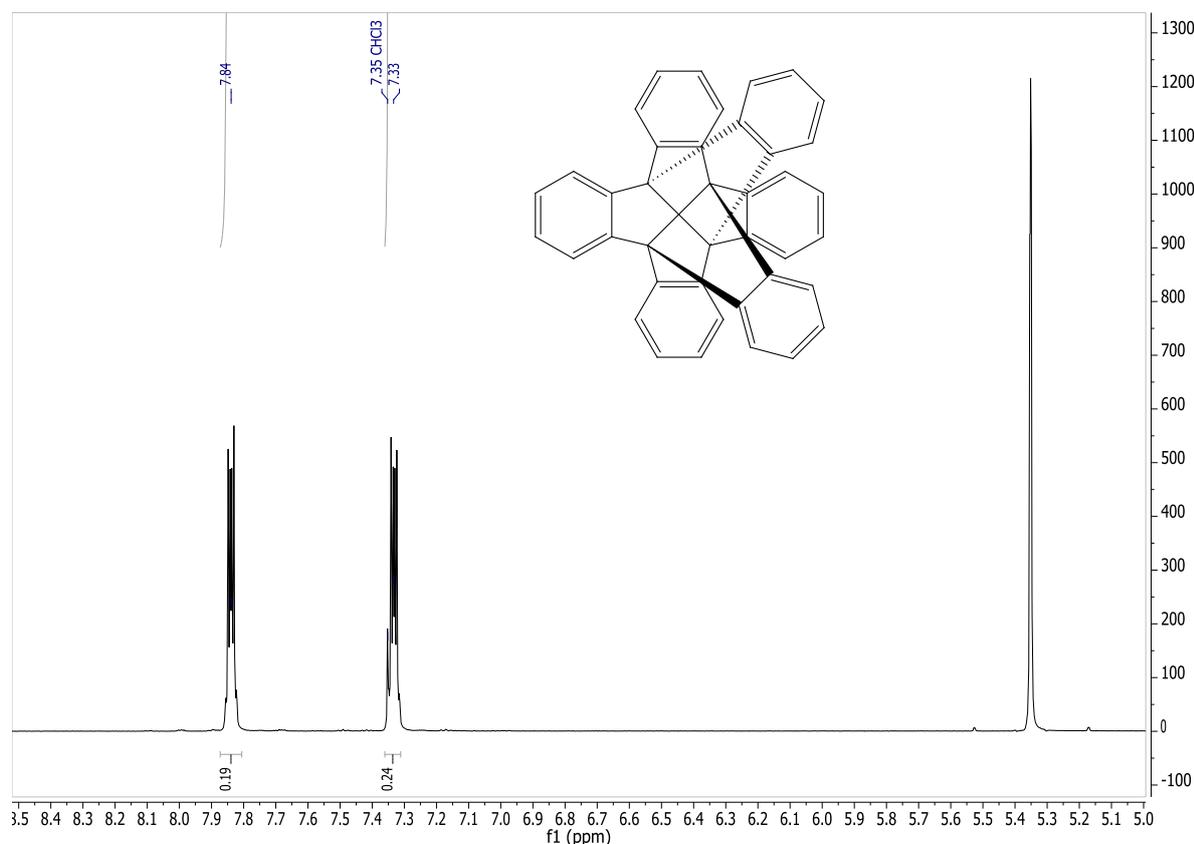
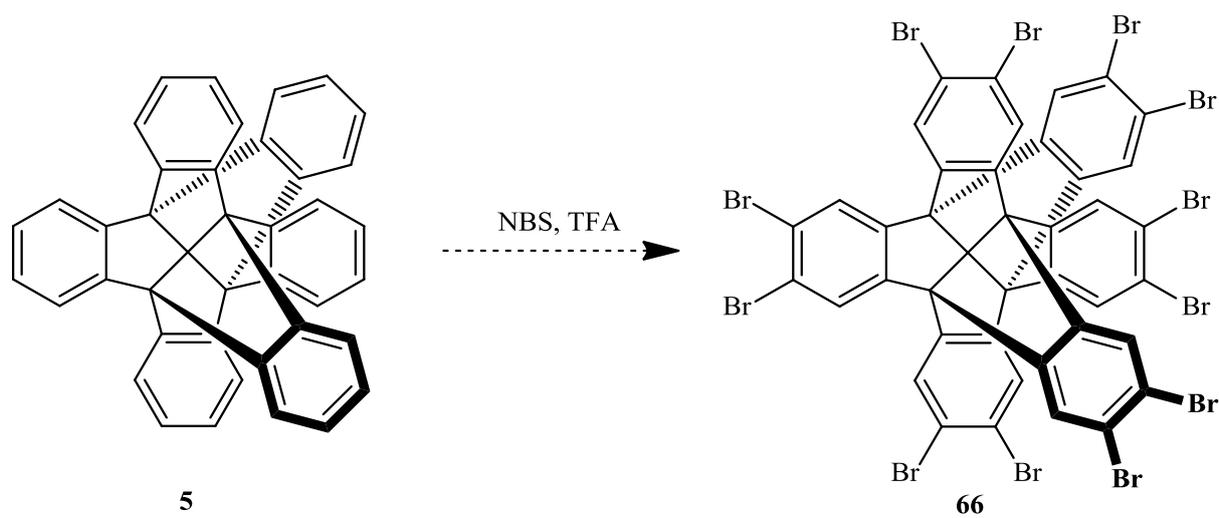


Abbildung 22: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Centrohexaindans **5** (500 MHz, CD₂Cl₂).

5.2. Vollständige zwölfwache Bromierung des Centrohexasindans 5

An den beiden Tribenzotriquinacenen **32** und **56** konnte die vollständige Bromierung der peripheren aromatischen Positionen mit *N*-Bromsuccinimid in Trifluoressigsäure mit guten Ausbeuten durchgeführt werden (**Kapitel 4**). Diese Methode sollte nun auf das Centrohexasindan **5** übertragen werden. Dazu wurde das Edukt **5** mit *N*-Bromsuccinimid in Trifluoressigsäure gelöst und unter Rückfluss erhitzt .



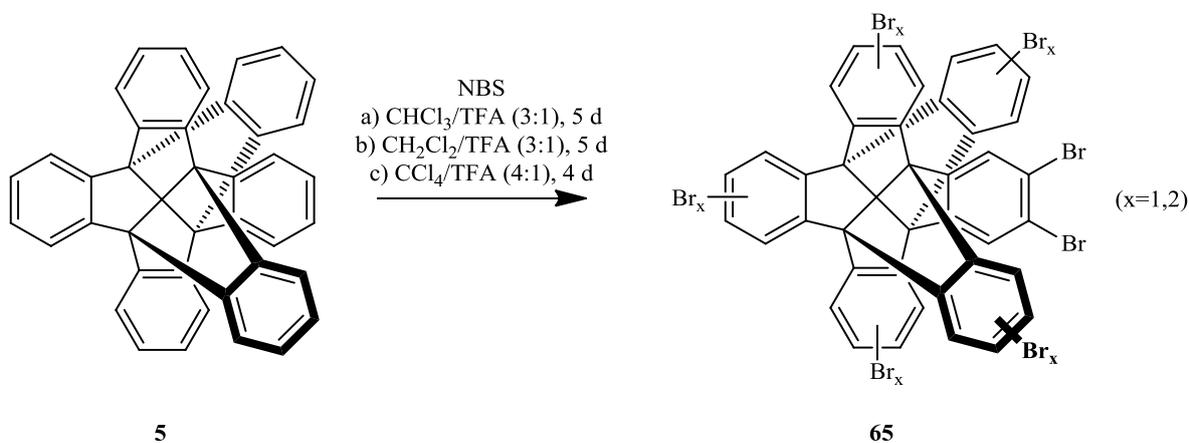
Schema 37: Bromierung des Centrohexasindans **5** mit *N*-Bromsuccinimid in Trifluoressigsäure.

Auch nach Reaktionszeiten von bis zu fünf Tagen konnte keine vollständige Umsetzung durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachtet werden. Ausgehend von den Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte eine Verteilung von vier- bis zehnfach bromierten Produkten abgeschätzt werden. Durch Einsatz verschiedener massenspektrometrischer Ionisierungsmethoden (ESI, MALDI) konnte keine eingehendere Bestimmung der Produktverteilung erreicht werden, da für hochbromierte Spezies keine Signale detektierbar waren.

Bei der Halogenierung der niedrigen Mitglieder der Centropolyindan-Familie stellte die Verwendung von Co-Solventien eine Verbesserung der Reaktionsbedingungen dar. Wegen der schlechteren Löslichkeit des Centrohexasindans **5** sollte dadurch auch bei dieser Verbindung eine Steigerung der Umsetzung erreicht werden können.

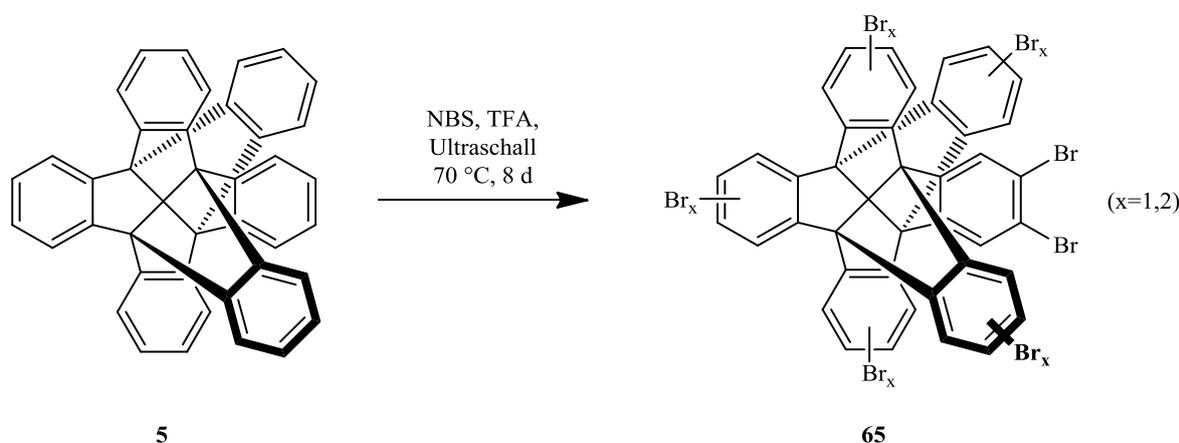
Bei Verwendung von Aceton^[51], Toluol^[55] und Dimethylsulfoxid^[55] als Co-Solventien bei der Bromierung konnte gar keine Umsetzung des Centrohexasindans **5** beobachtet werden. Es zeigte sich, dass diese Solventien selbst gut mit *N*-Bromsuccinimid reagierten. Somit wurde das Reagenz zu schnell abgefangen und konnte nicht mit dem Edukt umgesetzt werden.

Wurden chlorierte Lösungsmittel (Dichlormethan, Chloroform und Tetrachlormethan) verwendet, konnte eine Steigerung der Umsetzung beobachtet werden. Chloroform zeigte als Co-Solvenz beim Tetramethyltribenzotriquinacen **32** eine gute Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe **Abschnitt 4.2**). Auf das Centrohexasindan **5** konnte dieses aber nicht übertragen werden. Die Reaktionszeit blieb bei mindestens fünf Tagen, dafür konnte aber eine etwas bessere Produktverteilung (sechs- bis zehnfach bromierte Centrohexasindane) beobachtet werden. Wurde Dichlormethan mit Trifluoressigsäure im Verhältnis 3:1 als Lösungsmittelgemisch verwendet, konnte nach fünf Tagen Erwärmen unter Rückfluss eine Verteilung von acht- bis zwölfmal bromierten Produkten im ¹H-NMR-Spektrum abgeschätzt werden. Ein vergleichbares Ergebnis konnte mit Tetrachlorkohlenstoff und Trifluoressigsäure (Verhältnis 4:1) nach vier Tagen Reaktionszeit beobachtet werden (**Schema 38**).



elementarem Brom.^[17,18] Auch Co-Solventien brachten keine nennenswerte Änderung bei der Produktverteilung.

Inzwischen konnte bei der Bromierung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** die Verwendung eines beheizbaren Ultraschallbades etabliert werden, wodurch sich die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht ließ. Beim Centrohexasindan **5** könnte das Erwärmen im Ultraschallbad zusätzlich die Löslichkeit der höher bromierten Derivate erhöhen, wodurch ein größerer Anteil an mehrfach bromierten Spezies erhalten werden könnte. Somit wurde das Centrohexasindan **5** mit *N*-Bromsuccinimid in Trifluoressigsäure gelöst und in einem Ultraschallbad unter Rückfluss (70 °C) erwärmt. Da längere Reaktionszeiten zu erwarten waren, wurde das Ultraschallbad mit einem Deckel verschlossen. Dieser besitzt Öffnungen für Rundkolben, womit die Reaktionslösung unter Rückfluss erwärmt werden konnte, ohne dass das Wasser aus dem Ultraschallbad verdampfte (**Schema 38**).



Schema 39: Bromierung des Centrohexasindans **5** mit *N*-Bromsuccinimid und Trifluoressigsäure im Ultraschallbad.

Nach zwei Tagen war nur wenig Umsetzung des Eduktes **5** zu beobachten. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte noch das [AA'BB']-System des unsubstituierten Centrohexasindans **5** und nur wenige Signale im tieferen Feld, welche durch bromierte Spezies entstehen, identifiziert werden (**Abb. 23**). Bei einer Reaktionskontrolle nach fünf Tagen war kein [AA'BB']-System mehr im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen, dafür war im Tieffeld bei 8.75 ppm ein Singulett zu

beobachten. Dieses sprach für einen nennenswerten Anteil an höher bromierten Produkten, da die Protonen von zweifach bromierten aromatischen Kernen nur noch ein Singulett im ^1H -NMR-Spektrum zeigten. Die Reaktion wurde noch einen weiteren Tag im Ultraschallbad unter Rückfluss erwärmt und es zeigte sich im ^1H -NMR-Spektrum, dass das Singulett im tieferen Feld danach noch etwas stärker ausgeprägt war. Nach insgesamt acht Tagen Reaktionsdauer war das Singulett bei 8.75 ppm dominierend, aber die Signale im höheren Feld zeigten deutlich, dass noch nicht vollständig zwölfmal bromierte Produkte vorhanden waren (**Abb. 23**).

Es war anzunehmen, dass die zehnfach bromierten Isomeren und das elfmal funktionalisierte Derivat in erheblichem Maße zu dem Singulett beitragen, da die chemische Verschiebungen bei den Protonen der doppelt bromierten aromatischen Kerne der zehn- bis zwölfmal bromierten Spezies sehr ähnlich sein sollten.

Es gab auch Hinweise für die schlechte Löslichkeit der höher bromierten Centrohexasindane. Die ^1H -NMR-Spektren konnten nicht mehr in deuteriertem Chloroform gemessen werden, da sich die Rohprodukte nicht mehr vollständig darin lösten. In Aceton- d_6 konnten die Proben komplett gelöst werden; sie wurden dazu in diesem Solvent vermessen. Ein Vorteil dieses Lösungsmittels war, dass die Signale der aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum stärker aufgespalten werden, wodurch eine Unterscheidung der verschiedenen stark bromierten Derivate erleichtert wird. Nach vielen erfolglosen Versuchen gelang es, von den hochbromierten Produkten ESI-Massenspektren aufzunehmen. Dazu war es erforderlich, diese Verbindungen im Negativ-Ionen-Modus als Anionen-Addukte sichtbar zu machen. Von den verschiedenen verwendeten Salzen war Lithiumchlorid die Verbindung, mit der die mehrfach bromierten Centrohexasindane **65** am besten identifiziert werden konnten (**Abb. 24**).

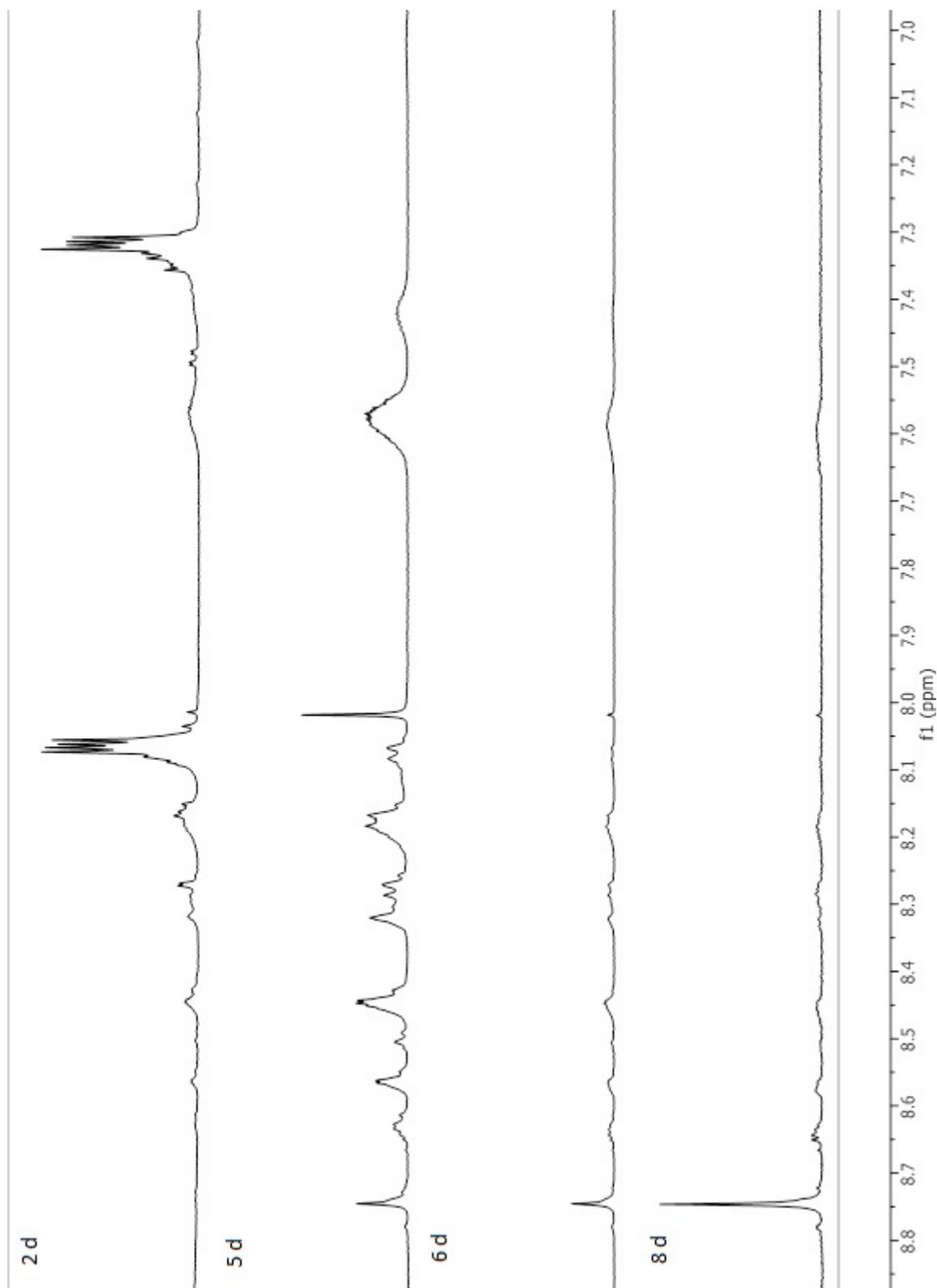


Abbildung 23: Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Aceton- d_6 bei der Bromierung des Centrohexaindans **5** mit *N*-Bromsuccinimid in Trifluoressigsäure nach zwei, fünf, sechs und acht Tagen.

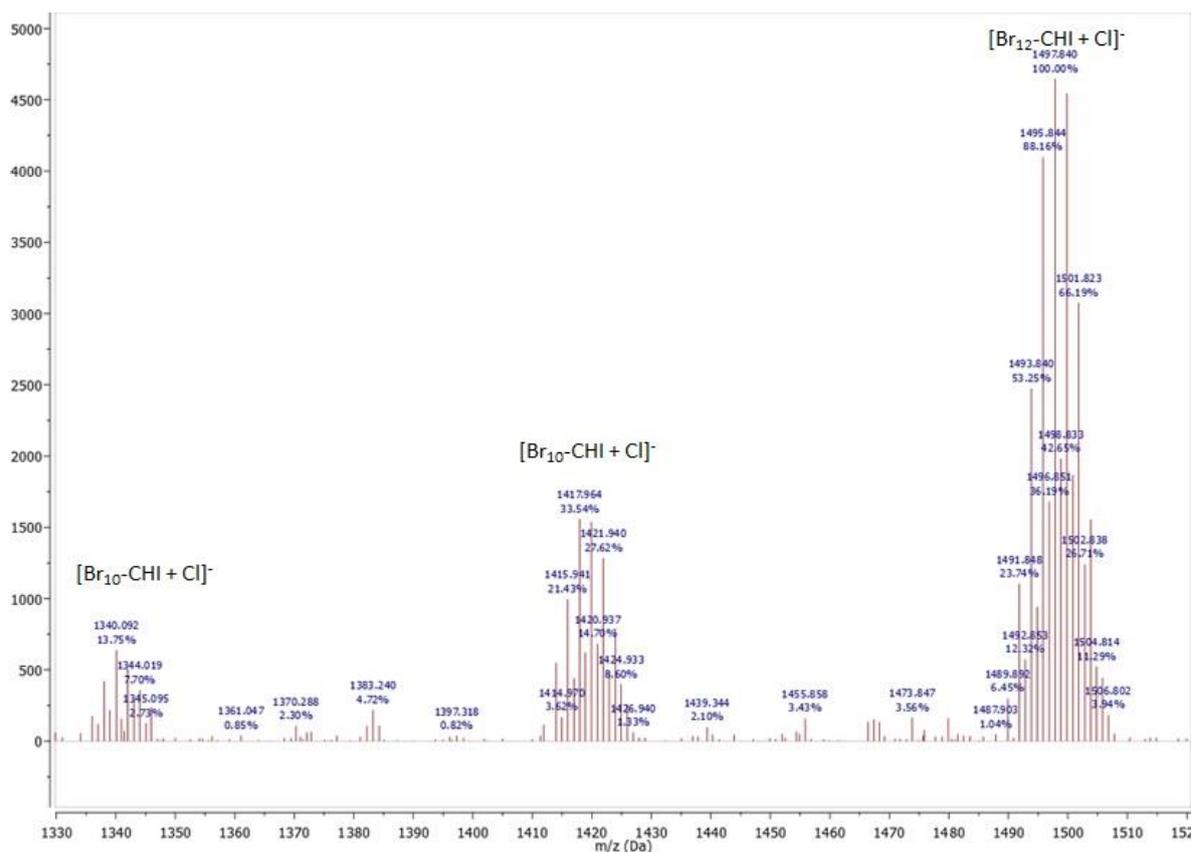


Abbildung 24: (-)-ESI-Massenspektrum des Gemisches aus zehn- bis zwölffach bromierten Centrohexasindanen mit Lithiumchlorid.

Durch die Intensitätsverteilung der Signale konnte bestätigt werden, dass das Dodecabromocentrohexasindan **66** zu großen Teilen entstanden ist. Es lagen im Reaktionsgemisch aber auch noch nennenswerte Mengen der Isomeren des Decabromocentrohexasindans und des Undecabromocentrohexasindans vor. Eine Trennung der unterschiedlich bromierten Derivate gelang leider nicht.

Für die Reaktionsführung im Ultraschallbad wurden auch wieder chlorierte Lösungsmittel als Co-Solventien getestet. Dichlormethan und Chloroform wurden im Verhältnis 3:1 mit Trifluoressigsäure als Lösungsmittelgemische eingesetzt. Es zeigte sich, dass sich bei beiden Gemischen die Reaktionszeit auf vier bzw. fünf Tage reduziert ließ, aber eine vollständige Umsetzung zum zwölffach bromierten Centrohexasindan konnte auch unter diesen Bedingungen nicht erreicht werden. Nach Abschätzungen aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist bei der Verwendung von Co-Solventien der Anteil an dem zwölffachen Produkt sogar geringer, als bei den Reaktionen in reiner Trifluoressigsäure.

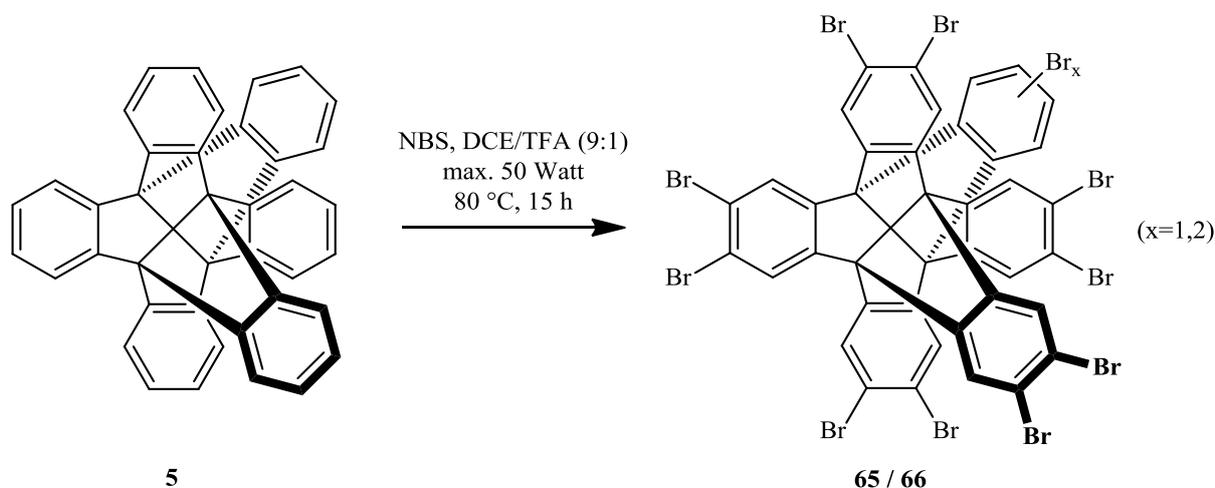
Als neuartige Methode zur Erwärmung von Reaktionslösungen wurde in den letzten Jahren die Bestrahlung mit Mikrowellen öfters in der Literatur erwähnt.^[53] Vorteil dieser Technik ist, dass auch den Reaktanden direkt Energie zugeführt wird und sie diese nicht nur indirekt über das Lösungsmittel bekommen. Dadurch konnte häufig eine deutliche Reduktion der Reaktionszeiten beobachtet werden. Die Bromierung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32** mit *N*-Bromsuccinimid in Trifluoressigsäure ließ sich auf diese Weise ebenfalls deutlich beschleunigen (**Abschnitt 4.2**). Das Centrohexasindan **5** wurde nun mit *N*-Bromsuccinimid in Trifluoressigsäure gelöst und im „Open-Vessel“-Modus in einer Mikrowellen-Apparatur unter Rückfluss erhitzt. Um die Reaktionslösung auf 70 °C zu erwärmen, wurde mit max. 50 Watt eingestrahlt. Die Reaktionskontrolle nach sechs Stunden zeigte schon sehr gute Umsetzung des Centrohexasindans **5**. Die Umsetzung entsprach etwa dem Ergebnis, das bei der Reaktionsführung im Ultraschallbad nach fünf Tagen erreicht werden konnte. Nach insgesamt 22 Stunden Reaktionszeit unter Mikrowellen-Bestrahlung konnte keine weitere Umsetzung beobachtet werden. Es wurde aber wieder nur ein Gemisch aus zehn- bis zwölfmal bromierten Spezies erreicht.

Durch die hohe Energiezufuhr in der Mikrowellen-Apparatur schied Dichlormethan als Co-Solvent aus. Reaktionsmischungen aus Chloroform und Trifluoressigsäure lieferten in der Mikrowelle keine Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit oder des Anteils an höher bromierten Produkten.

Als höhersiedendes Lösungsmittel wurde statt Trifluoressigsäure die analoge Heptafluorbuttersäure für die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in der Mikrowelle verwendet. Dabei wurde die Reaktionslösung mit max. 75 Watt auf 125 °C erwärmt. Durch die erhöhte Temperatur konnte jedoch ebenfalls keine Steigerung bei der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Grad der Umsetzung beobachtet werden.

Ein aktueller Artikel beschäftigte sich mit der Kompatibilität von verschiedenen Lösungsmitteln mit *N*-Bromsuccinimid.^[55] In diesem wurden *N,N*-Dimethylformamid und *N*-Methylpyrrolidon als hochsiedende Lösungsmittel erwähnt, welche für Reaktionen mit diesem Reagenz geeignet wären. Daher wurde versucht, das Centrohexasindan **5** mit *N*-Bromsuccinimid in diesen Solventien bei höheren Temperaturen zu bromieren. Bei beiden Lösungsmitteln konnte aber keine Umsetzung beobachtet werden.

Chlorierte Lösungsmittel erwiesen sich als die besten Co-Solventien bei der Bromierung des Tetramethyltribenzotriquinacens **32**. Als höher siedendes Lösungsmittel wurde daher für die Bromierung des Centrohexasindans **5** 1,2-Dichlorethan im Gemisch mit Trifluoressigsäure verwendet. Es zeigte sich, dass diese Kombination tatsächlich eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Bei einem Verhältnis von 9:1 (1,2-Dichlorethan/Trifluoressigsäure) konnte auch eine Verbesserung bei der Bildung der hochbromierten Centrohexasindane beobachtet werden (**Schema 40**). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes war in Aceton- d_6 fast nur noch ein Singulett im Tieffeld zu erkennen.



Schema 40: Bromierung des Centrohexasindans **5** mit *N*-Bromsuccinimid in einem Gemisch aus 1,2-Dichlorethan und Trifluoressigsäure (9:1) in der Mikrowellen-Apparatur unter Bildung von Undecabromcentrohexasindan **65** ($x = 1$) und Dodecabromcentrohexasindan **66**.

Nach der Aufreinigung des Produktes zeigte sich deutlich, dass die hochbromierten Centrohexasindane eine sehr schlechte Löslichkeit besitzen. Das Gemisch aus Undeca- und Dodecabromcentrohexasindan war in den meisten (deutierten) Lösungsmitteln nicht mehr löslich. Aceton- d_6 war für die Messung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht mehr geeignet. Auch in Dimethylsulfoxid- d_6 und Tetrahydrofuran- d_8 konnten die hochbromierten Derivate nicht mehr vollständig gelöst werden. Lediglich in Pyridin- d_5 war das Gemisch komplett löslich und verlässlich messbar. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten nun das Undeca-Produkt und das Dodeca-Produkt **66** gut unterschieden werden (**Abb. 25**). Die chemische Verschiebung der *ortho*-Protonen an den zweifach bromierten aromatischen Kernen war in Pyridin- d_5 deutlich zu unterscheiden und nur noch zwei Protonen des Undecabromcentrohexasindans hatten etwa

die gleiche Verschiebung (9.03 ppm) wie alle zwölf Protonen (9.04 ppm) des Dodecabromo-Derivats **66**. Von den restlichen elf Protonen des Undeca-Produktes erzeugten acht jeweils paarweise ein Singulett (8.89 ppm, 8.97 ppm, 8.98 ppm und 9.01 ppm) an. Die drei Protonen des nur einfach bromierten Kerns des Undecabromocentrophexaindans liefern erwartungsgemäß ein Doppelduplett bei 7.76 ppm ($^3J = 8.3$ Hz; $^4J = 1.7$ Hz), ein Duplett bei 8.46 ppm ($^3J = 8.3$ Hz) und enges Duplett bei 8.95 ppm ($^4J = 1.7$ Hz).

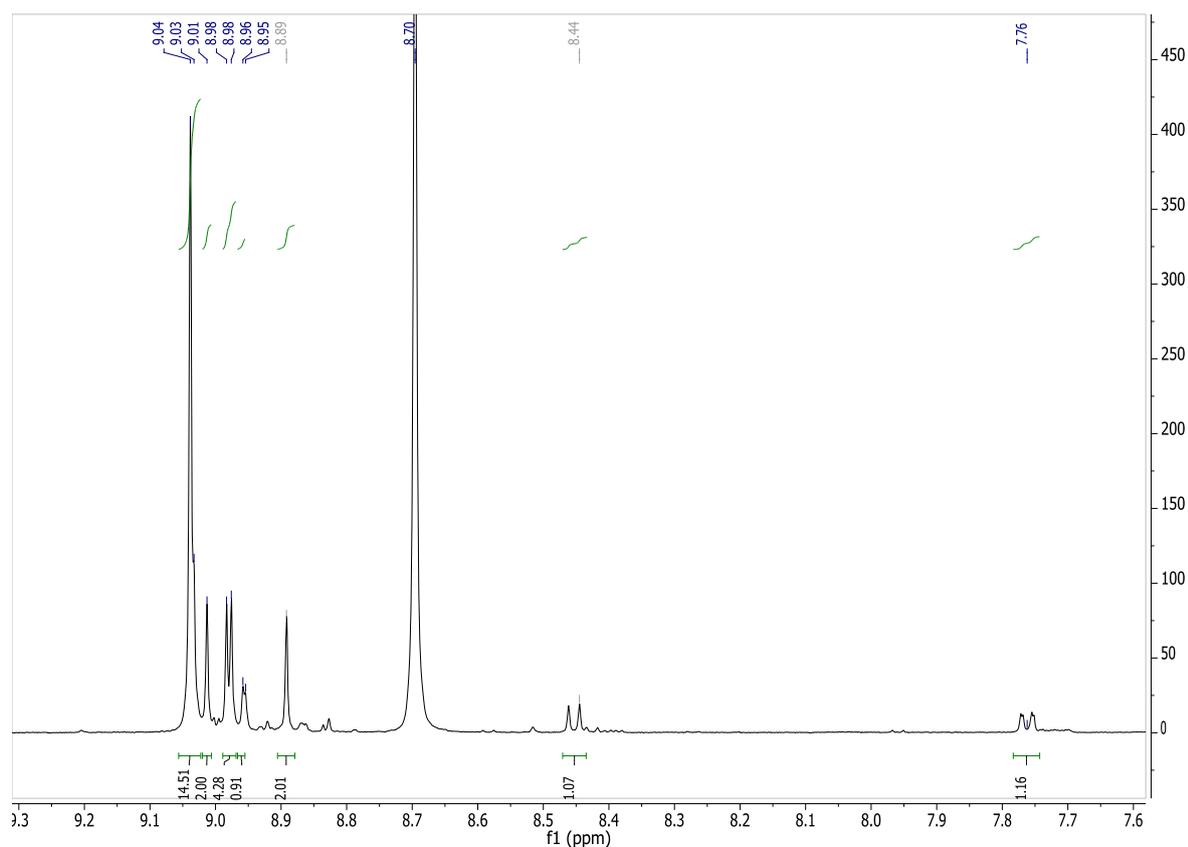
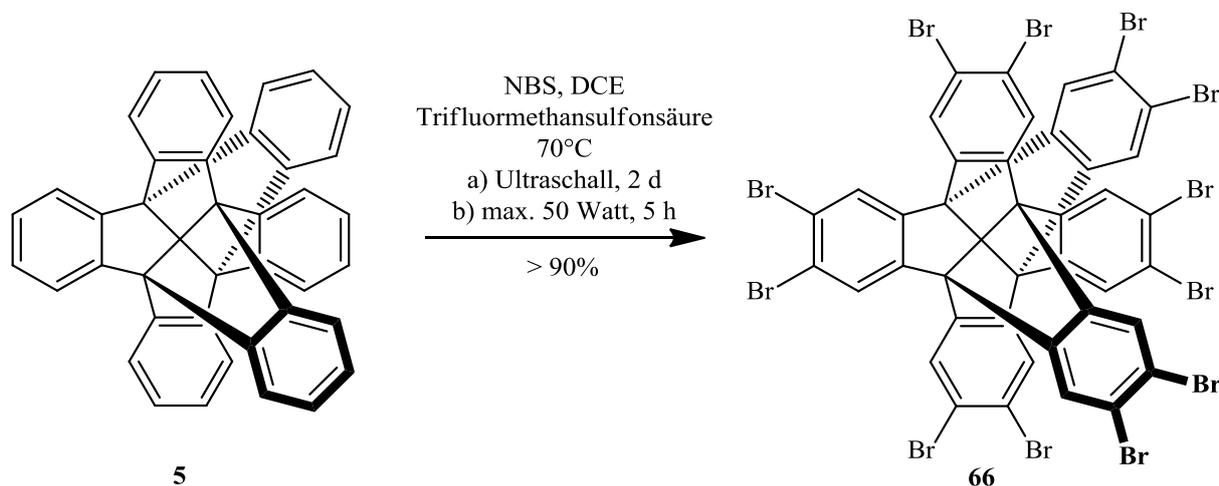


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum eines ca. 1:1-Gemisches aus Undeca- und Dodecabromocentrophexaindans (500 MHz, Pyridin- d_5).

Durch die Verwendung von Pyridin- d_5 war es nun auch möglich, aus den ^1H -NMR-Spektren den Anteil an Dodecabromocentrophexaindan **66** in dem Produktgemisch zu bestimmen. Es konnte in den ersten Synthesen unter Verwendung von 1,2-Dichlorethan und Trifluoressigsäure als Lösungsmittelgemisch ein ca. 1:1-Gemisch aus Undeca- und Dodecabromocentrophexaindan erhalten werden. Dieses stellte eine deutliche Verbesserung zu

den bisherigen Synthesen dar, bei denen das Dodecabromocentrophexaindan **66** nur in sehr geringen Anteilen erhalten worden war. Aber eine Abtrennung des Undeca-Produktes vom Dodeca-Derivat gelang auch unter diesen Bedingungen nicht. Durch Umkristallisation aus Aceton konnte zwar eine Anreicherung des Dodecabromocentrophexaindans **66** erreicht werden, aber ein Teil des Undeca-Produktes kristallisierte immer mit aus. Eine säulenchromatographische Trennung war wegen der sehr schlechten Löslichkeiten der hochbromierten Spezies nicht möglich.

Das System aus 1,2-Dichlorethan und Trifluoressigsäure mit *N*-Bromsuccinimid lieferte also soweit die besten Ergebnisse für vollständige Bromierung des Centrophexaindans **5**. Von den vielen getesteten Lösungsmitteln waren die chlorierten Lösungsmittel am vielversprechendsten, wobei 1,2-Dichlorethan die hochbromierten Spezies während der Reaktion offensichtlich am besten löst. Bei den Säuren wurden solche mit höheren Siedepunkten (z.B. Essigsäure und Heptafluorbuttersäure) getestet. Diese besaßen aber gleiche oder schlechtere Säurestärken im Vergleich zu Trifluoressigsäure. *Kenwright* et al. stellten perbromierte einfache aromatische Systeme her, indem sie die Ausgangsverbindungen mit *N*-Bromsuccinimid in reiner Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemperatur miteinander reagieren ließen.^[56]



Schema 41: Vollständige Bromierung aller peripheren aromatischen Positionen am Centrophexaindan **5** mit *N*-Bromsuccinimid und Trifluormethansulfonsäure in 1,2-Dichlorethan.

Wegen der bekannten Löslichkeitsprobleme wurden Centrohexasindan **5** und *N*-Bromsuccinimid in 1,2-Dichlorethan gelöst und mit Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die Lösung wurde unter Mikrowellenbestrahlung fünf Stunden lang bei max. 50 Watt auf 75 °C unter Rückfluss erwärmt (**Schema 41**). Das Rohprodukt zeigte im ¹H-NMR-Spektrum nur noch ein Singulett bei 9.04 ppm an, so dass anscheinend nur das gewünschte Dodecabromcentrohexasindan **66** erhalten werden konnte. Nach Aufreinigung konnte das Produkt nur noch in sehr kleinen Mengen in Pyridin-d₅ gelöst werden, aber im ¹H-NMR-Spektrum (**Abb. 26**) waren keine Signale mehr für das Undecabromcentrohexasindan zu erkennen.

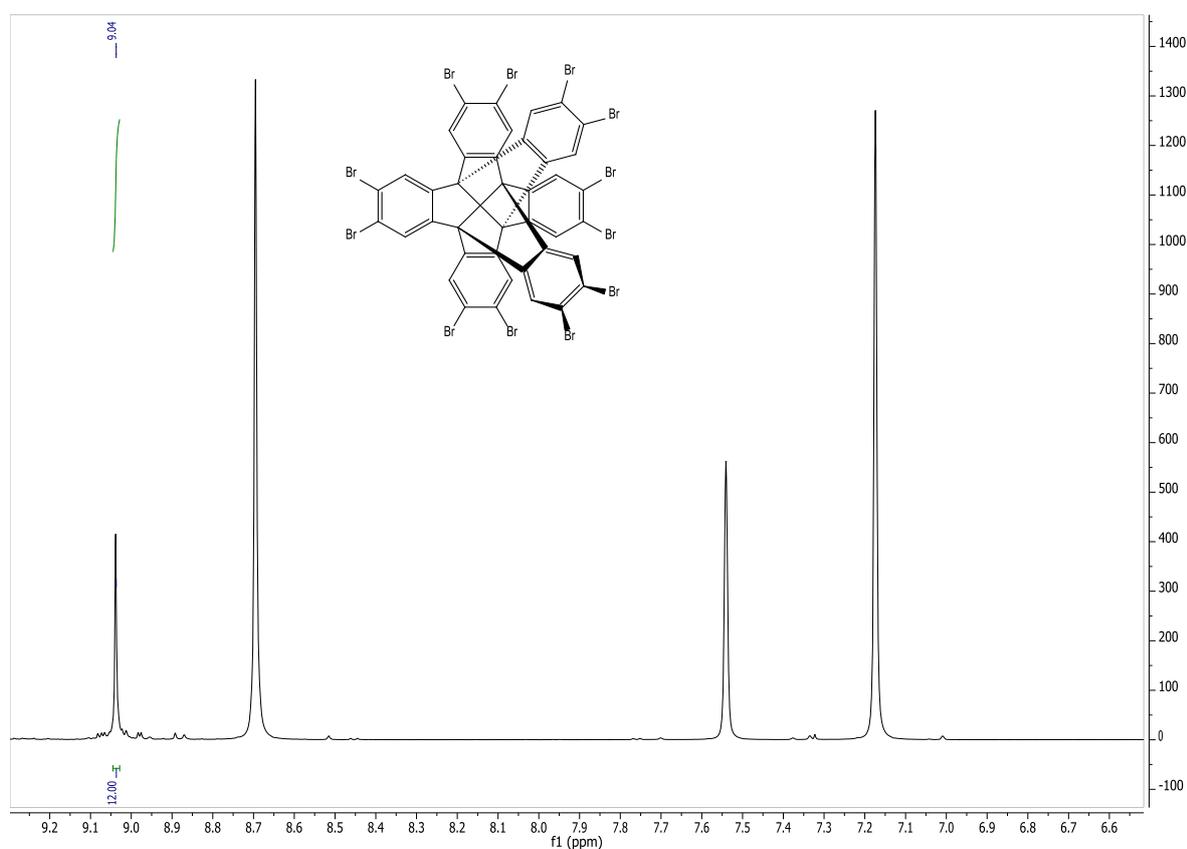


Abbildung 26: ¹H-NMR-Spektrum des Dodecabromcentrohexasindans **66**
(500 MHz, Pyridin-d₅).

Auch im ¹³C-NMR-Spektrum im selben Lösungsmittel zeigte sich nur noch das hochsymmetrische Dodecabromcentrohexasindan **66**. Die 41 Kohlenstoffatome des Produktes **66** ergeben aufgrund der *T_d*-Symmetrie nur noch fünf Signale bei 71.9, 98.3, 126.6, 130.1 und 147.1 ppm (**Abb. 27**).

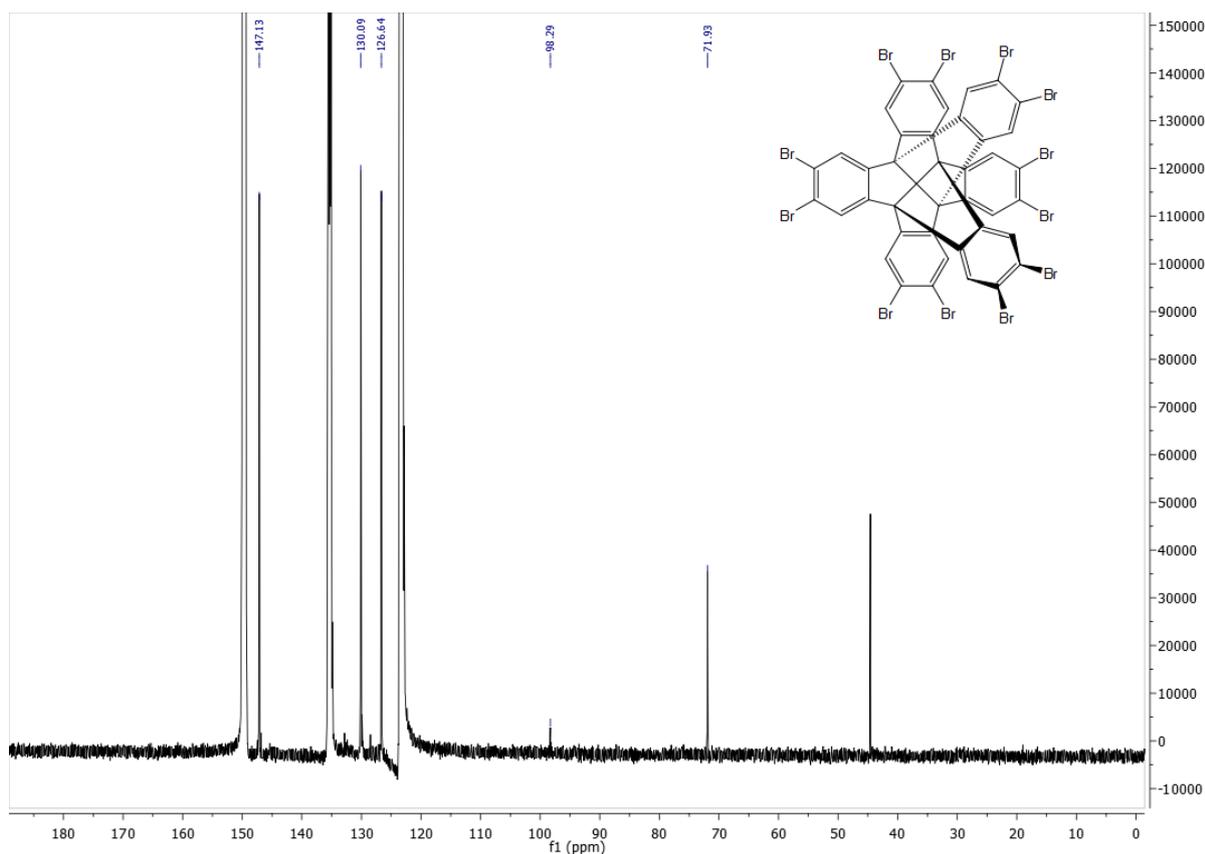


Abbildung 27: ^{13}C -NMR-Spektrum des Dodecabromcentrohexaindans **66** (500 MHz, Pyridin- d_5). Das Signal bei 44.6 ppm deutet auf Überreste von 1,2-Dichlorethan hin.

Die schlechte Löslichkeit des hochbromierten Centrohexaindans **66** erschwerte auch die Aufnahme eines ESI-Massenspektrums. Mit Lithiumchlorid als Hilfssalz gelang aber eine Messung im negativen Modus. Die Isotopenverteilung durch die zwölf Bromatome ist sehr deutlich zu erkennen und entspricht sehr gut dem theoretisch zu erwartendem Muster (**Abb. 28**). Aufgrund des Chlorid-Ions ist die Bandenlage nicht so symmetrisch, wie für zwölf Bromatome zu erwarten wäre. Das gemessene Spektrum entsprach aber exakt den für das Ion $[\mathbf{66} + \text{Cl}]^-$ erwarteten Massen, was durch das simulierte Spektrum oben in **Abb. 28** bestätigt wurde.

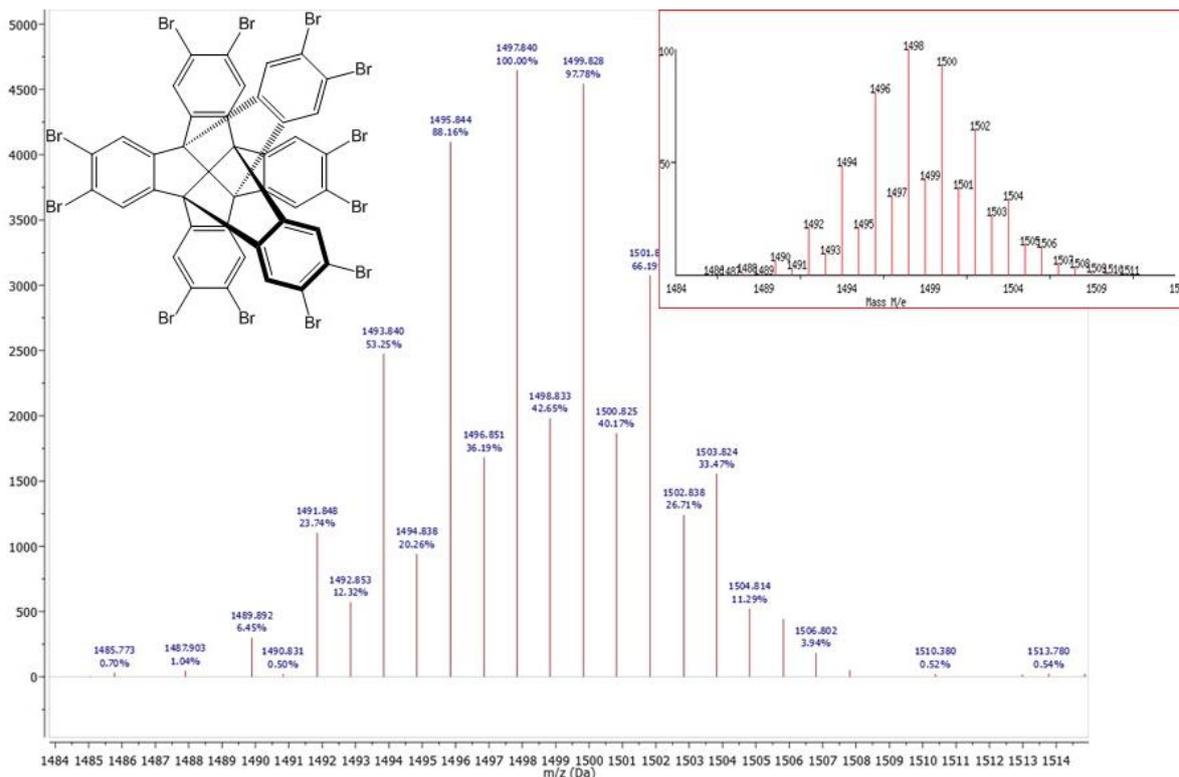


Abbildung 28: (-)-ESI-Massenspektrum des Dodecabromcentrohexaindans **66** mit Lithiumchlorid. Die Peakgruppe entspricht $[M + Cl]^-$. Der Kasten oben zeigt das simulierte Spektrum.

Das Dodecabromcentrohexaindan **66** ist sehr schwer löslich und fällt aus den meisten Lösungsmitteln sehr schnell aus. Es gelang aber, durch Kristallisation aus Pyridin Kristalle zu erhalten, von denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte (**Abb. 29**). Die Kristalle enthielten Pyridin als eingebaute Lösungsmittel-Moleküle, die sich in diesem Fall jedoch nicht lokalisieren ließen. Es ist anzunehmen, dass die Lösemittelmoleküle in den Taschen zwischen den aromatischen Kernen ungeordnet eingebaut werden.

Das Dodecabromcentrohexaindan **66** konnte erstmals in reiner Form durch Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid und Trifluormethansulfonsäure in 1,2-Dichlormethan erhalten werden. Die sehr schlechte Löslichkeit dieser Verbindung erschwerte zwar die Analytik erheblich, aber es konnte einwandfrei nachgewiesen werden, dass das hochsymmetrische, ausschließlich peripher zwölfmal funktionalisierte Centrohexaindan-Derivat **66** vorlag.

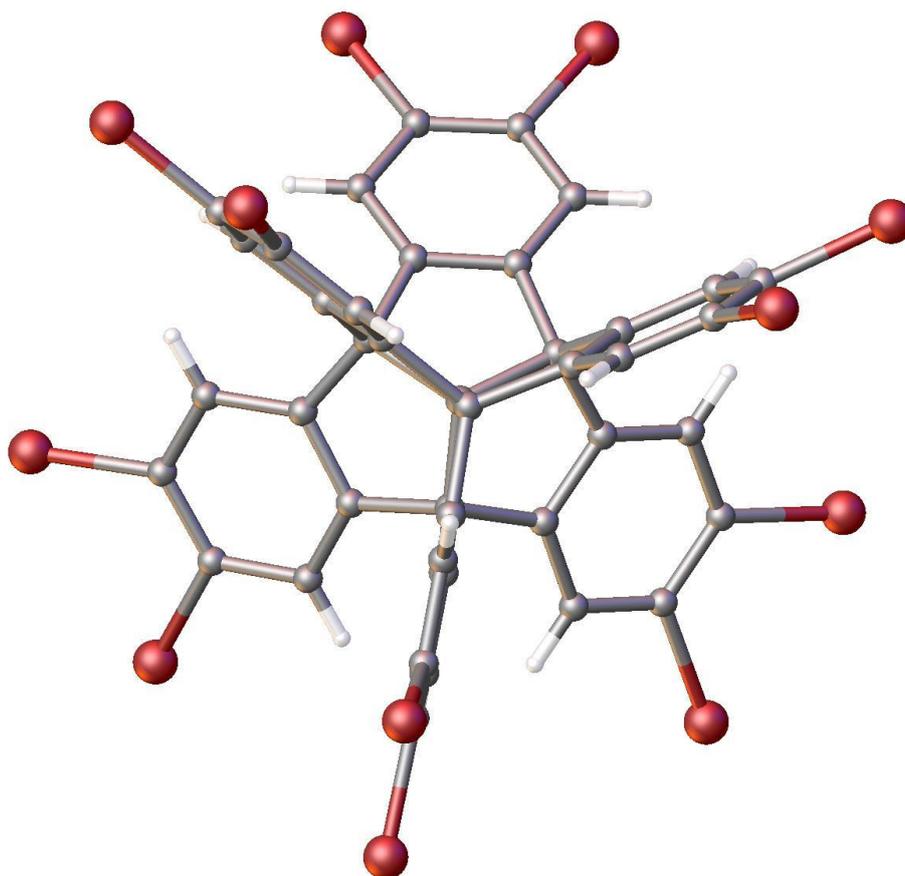


Abbildung 29: Röntgenstruktur des Dodecabromcentrohexaindans **66**.

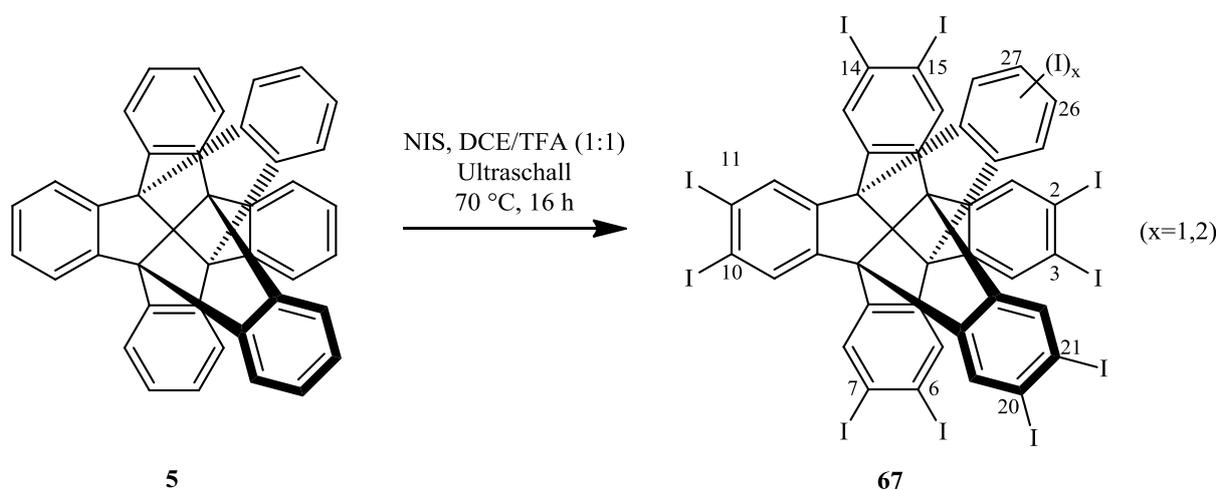
Die Mikrowellen-Apparatur erlaubte nur Reaktionsvolumen von 100 mL. Die vollständige Umsetzung konnte aber auch erfolgreich durch Erhitzen unter Rückfluss im Ultraschallbad erreicht werden, wodurch auch größere Mengen an Centrohexaindan **5** umgesetzt werden konnten. Es konnten Kolben mit bis zu 500 mL Volumen verwendet werden, um das Centrohexaindan **5** mit *N*-Bromsuccinimid und Trifluormethansulfonsäure in 1,2-Dichlorethan zwölfmal zu bromieren. Dazu wurde die Reaktionmischung zwei Tage lang im Ultraschallbad unter Rückfluß auf 70 °C erwärmt.

Sowohl bei der Umsetzung im Ultraschallbad als auch in der Mikrowelle lagen die Ausbeuten über 100%. Bei der Analytik zeigte sich, dass das Dodecabromcentrohexaindan **66** Lösemittel einschließt. Es konnte aber für das Produkt **66** eine Ausbeute von über 90% ohne Solvenzien ermittelt werden.

5.3. Vollständige zwölfwache Iodierung des Centrohexasindans 5

An den Tribenzotriquinacenen **32** und **56** konnten die sechs peripheren aromatischen Positionen mit *N*-Iodsuccinimid erfolgreich iodiert werden. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion mit diesem Reagenz schneller abläuft als mit *N*-Bromsuccinimid (**Kapitel 4**). Zudem erwies sich die Mischung aus 1,2-Dichlorethan und Trifluoressigsäure bei der Bromierung des Centrohexasindans **5** als ein gutes Lösungsmittel, um durch Erhitzen im Ultraschallbad zu hoch bromierten Spezies zu kommen.

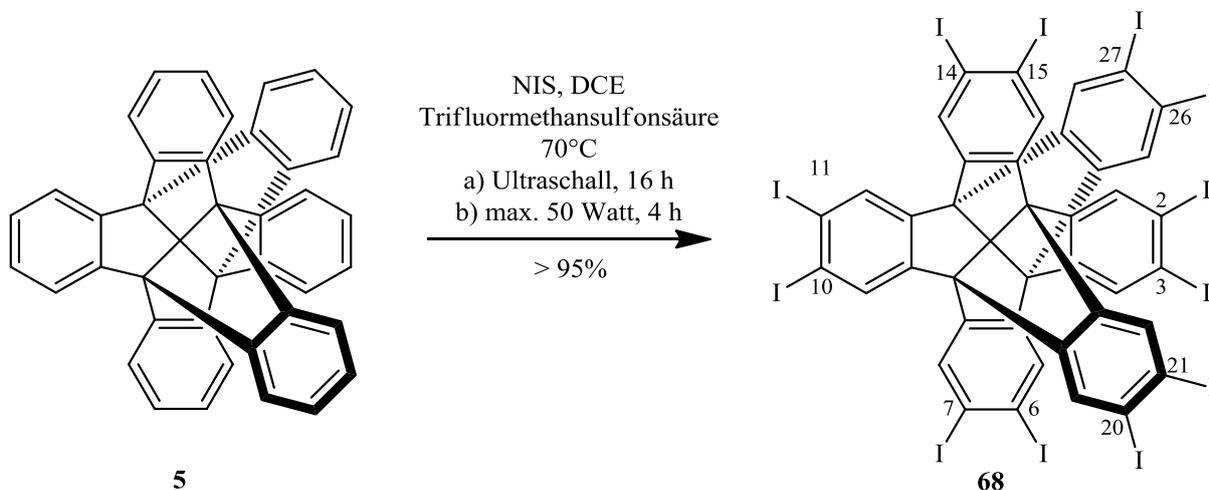
Daher wurde das Centrohexasindan **5** mit *N*-Iodsuccinimid in einer 1:1-Mischung aus 1,2-Dichlorethan und Trifluoressigsäure gelöst und im Ultraschallbad auf 70 °C unter Rückfluss erwärmt (**Schema 42**). Nach sechzehn Stunden konnte keine weitere Umsetzung beobachtet werden. Die Reaktionszeit ist zwar deutlich kürzer als bei der entsprechenden Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid, aber es konnte auch hier nur ein Gemisch aus dem Undeca- und dem Dodecaiod-Derivaten erhalten werden.



Schema 42: Iodierung des Centrohexasindans **5** mit *N*-Iodsuccinimid und einem Gemisch aus 1,2-Dichlorethan und Trifluoressigsäure (1:1) im Ultraschallbad.

Wurde anstelle von Trifluoressigsäure jedoch Trifluormethansulfonsäure verwendet, konnte die vollständige Iodierung aller zwölf peripheren aromatischen Positionen am Centrohexasindan **5** erreicht werden. Die Umsetzung gelang sowohl durch Erhitzen im Ultraschallbad als auch durch Erwärmen in der Mikrowellen-Apparatur (**Schema 43**). Die Iodierung des Centrohexasindans **5** ließ sich deutlich schneller durchführen als die entsprechende Bromierung. Dieses stimmt mit den Ergebnissen der Bromierung und

Iodierung am Tetramethyltribenzotriquinacen **32** überein. Wie auch bei Dodecabrom-Derivat **66** enthält das zwölfwache Iod-Derivat **68** nach der Aufarbeitung Lösungsmiteilschlüsse. Als Ausbeute konnte hier aber auch über 95% ermittelt werden.



Schema 43: Vollständige Iodierung aller peripheren aromatischen Positionen am Centrohexasindan **5** mit *N*-Iodsuccinimid und Trifluormethansulfonsäure in 1,2-Dichlorethan.

Es stellte sich heraus, dass das Dodecaiodcentrohexasindan **68** noch schlechter löslich ist als das entsprechende Dodecabrom-Derivat **66**. Auch in Pyridin ist diese Verbindung **68** nur noch sehr wenig löslich. Dementsprechend konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein schwaches Singulett für das Dodecaiodcentrohexasindan **68** bei 9.31 ppm identifiziert werden (**Abb. 30**).

Durch die Iod-Atome ist das Signal der *ortho*-Protonen noch stärker ins Tieffeld verschoben als beim Dodecabromcentrohexasindan **66** (9.04 ppm). Für das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum war zu erwarten, dass analog der Dodecabrom-Verbindung **66** fünf Signale zu detektieren wären. Durch die Iodatome ist die Lage der Signale so weit verändert, dass anscheinend ein Signal eine ähnliche chemische Verschiebung wie Pyridin hat. Das zentrale C-Atom des Centrohexasindan-Grundgerüsts sollte bei etwa 98 ppm ein schwaches Signal geben, welches aber trotz deutlich längerer Messzeit und auch durch höhere Temperatur nicht zu detektieren war. Somit konnten nur drei Signale bei 73.1 ppm, 112.7 ppm und 149.6 ppm für das Dodecaiodcentrohexasindan **68** identifiziert werden.

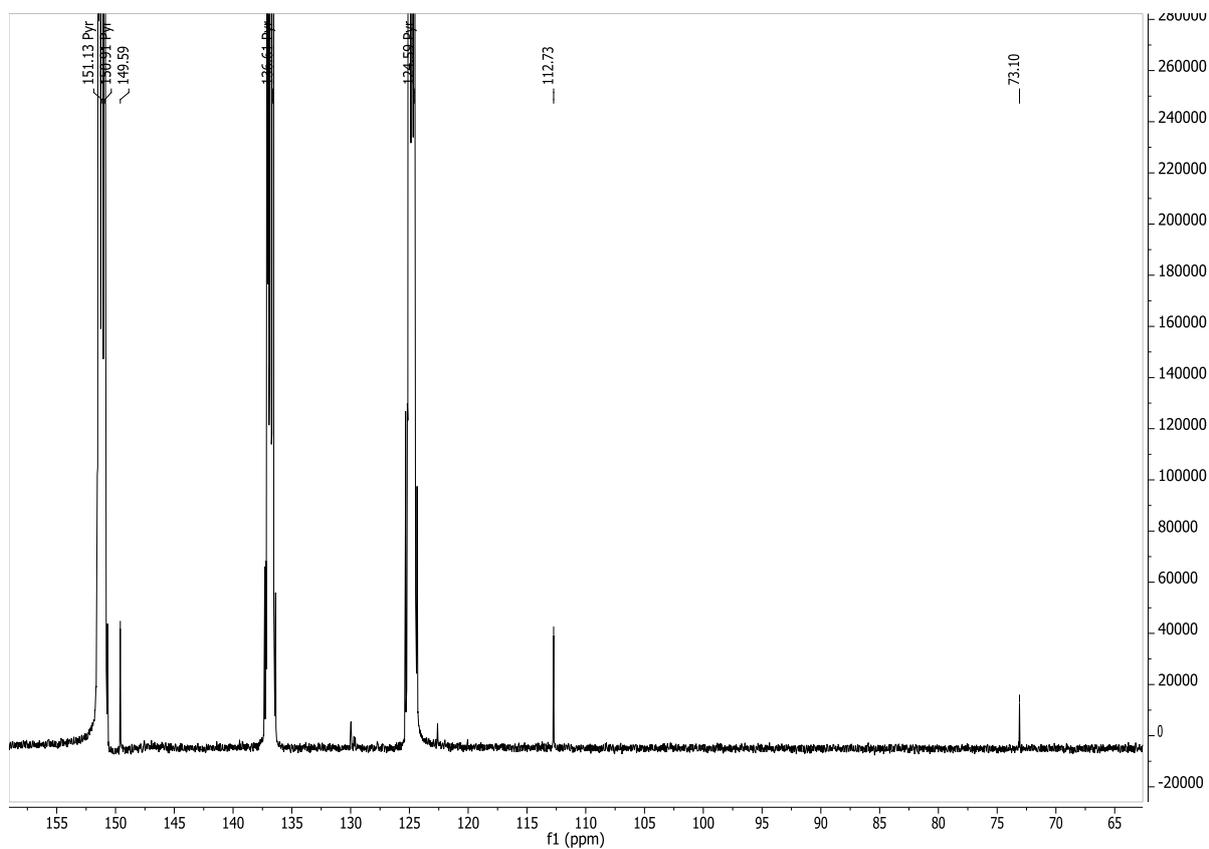
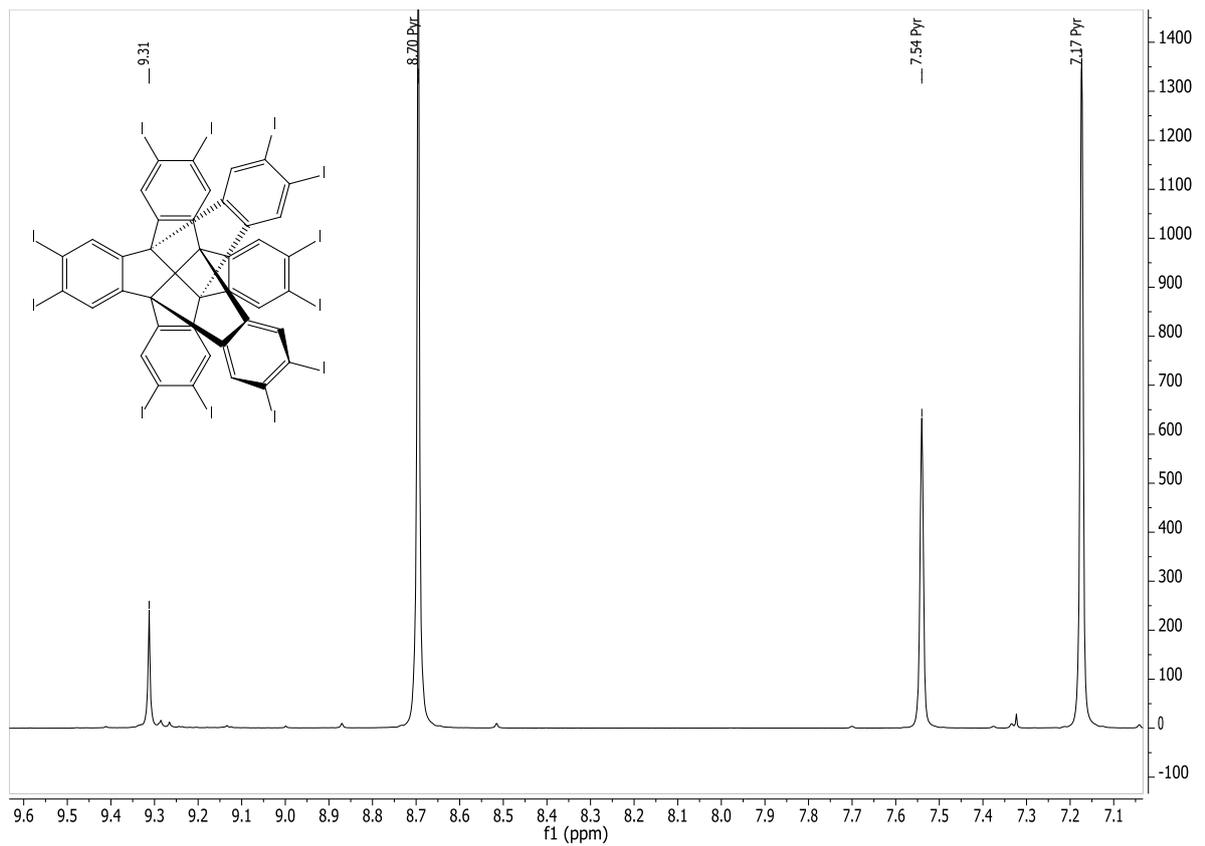


Abbildung 30: Partielles ^1H -NMR-Spektrum (oben) und partielles ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) des Dodecaiodocentrophthalindans **68** (500 MHz, Pyridin- d_5).

Massenspektrometrisch konnte auch in diesem Fall ein ESI-Spektrum mit Lithiumchlorid als Hilfssalz im Negativ-Modus gemessen werden. Das stärkste Signal bei $m/z = 2062$ entspricht erwartungsgemäß $[68 + Cl]^-$. Die Signale für größere Massen kommen durch die Isotopenbeiträge der 41 Kohlenstoff-Atome und dem einzelnen Chlorid-Ion zustande (Abb. 31).

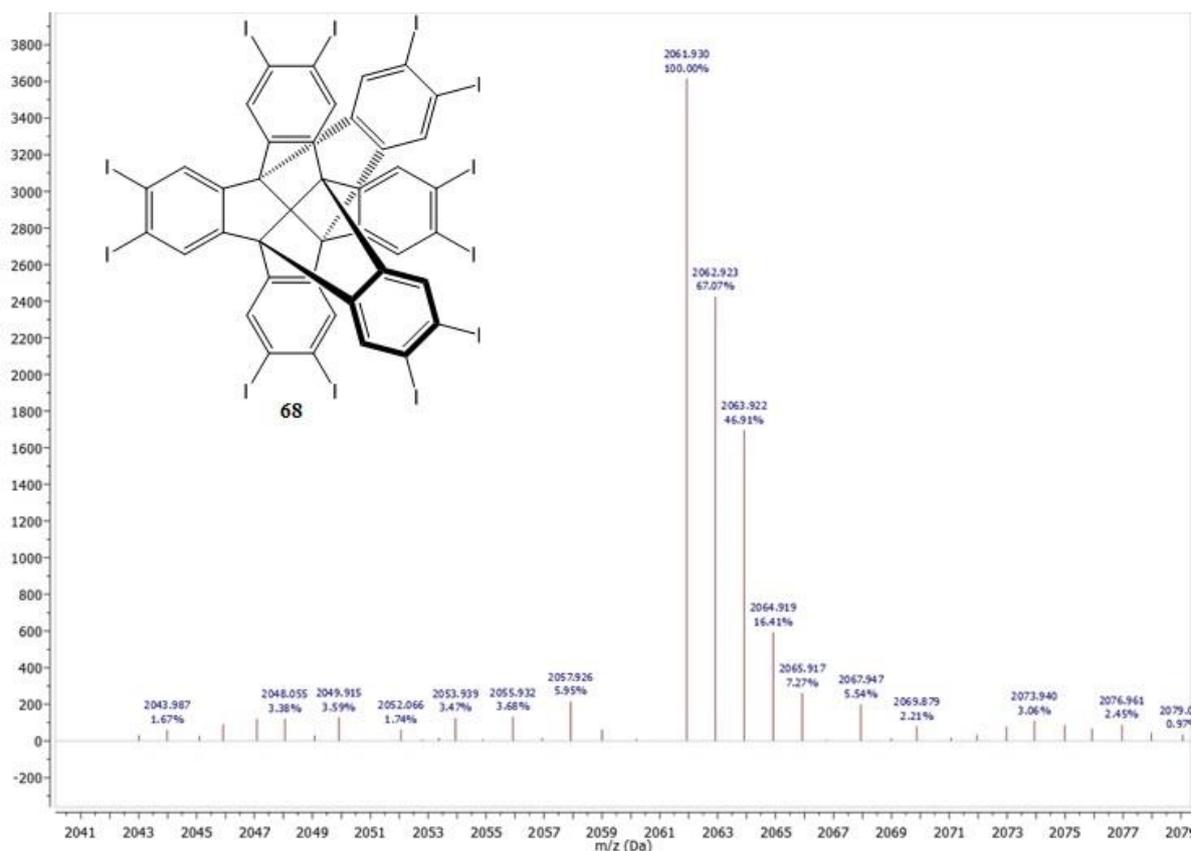


Abbildung 31: (-)-ESI-Massenspektrum des Dodecaiodcentrohexaids **68** mit Lithiumchlorid. Die Peakgruppe entspricht $[M + Cl]^-$.

Beim Dodecabrom-Derivat **66** waren Kristalle erhalten worden, mit denen sich Röntgenstrukturanalysen durchführen ließen. Die deutliche schlechtere Löslichkeit des Dodecaiodcentrohexaids **68** erschwerte es, auf ähnlichem Wege Kristalle zu züchten. Mit großem Aufwand gelang es schließlich, aus Pyridin Kristalle zu erhalten (Abb. 32), indem die

Temperatur der Lösung über Tage sehr langsam abgesenkt wurde. Bei schnellerem Abkühlen fiel das Produkt sofort aus, ohne dass Kristalle wachsen konnten. In diesem Fall konnten auch die Lösungsmiteinschlüsse im Kristallgitter bestimmt werden. Insgesamt sieben Pyridin-Moleküle werden – offensichtlich gezielt – in die Kristallstruktur eingebaut. Dabei liegt je ein Molekül in den vier Höhlungen zwischen jeweils drei aromatischen Kernen. Zwei Pyridin-Moleküle sind zu den Iodatomen hin orientiert und eines lag ohne feste Orientierung des N-Atoms in Nachbarschaft zum Centrohexasäure **68**.

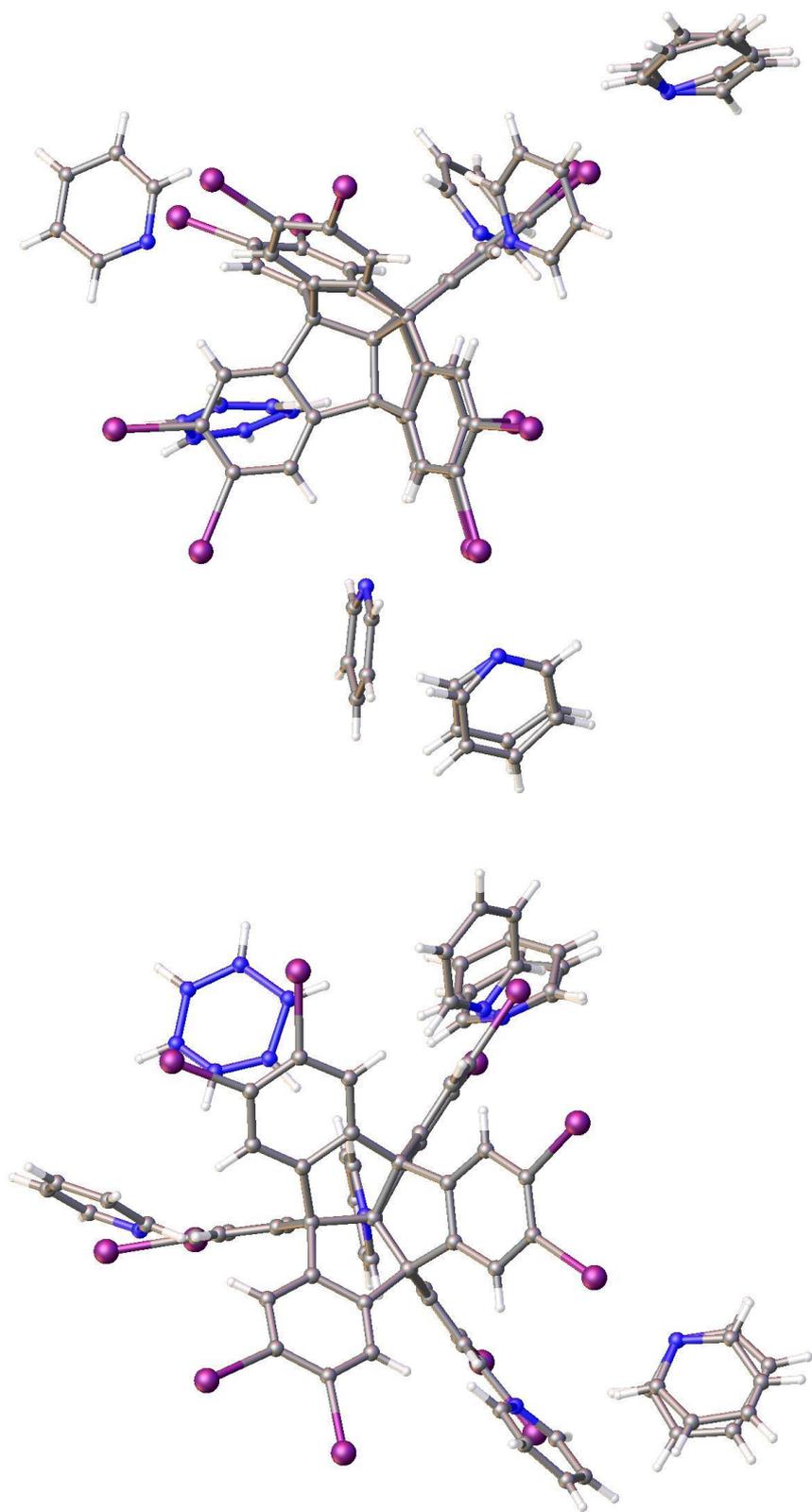
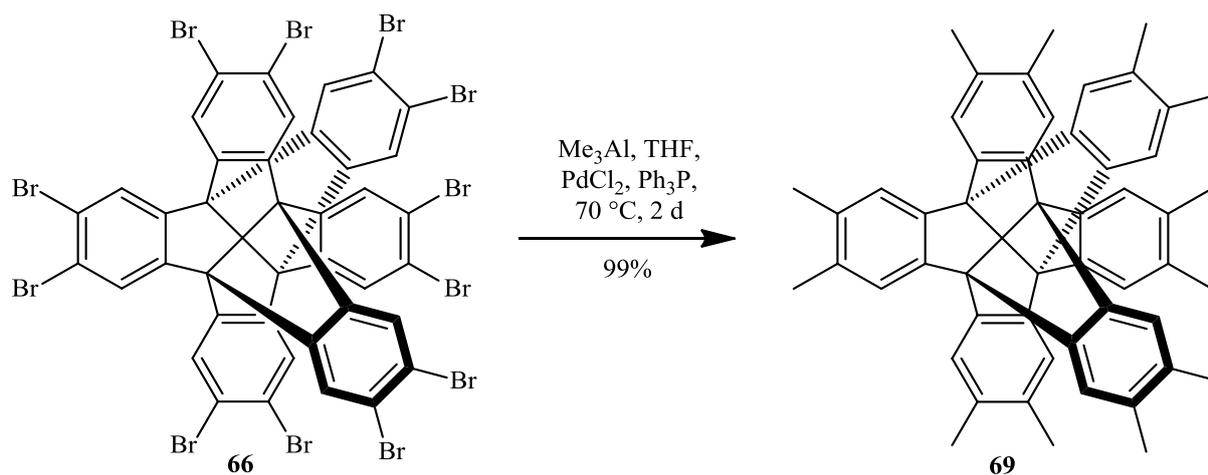


Abbildung 32: Röntgenstruktur des Dodecaiodcentrohexasindans **68** aus zwei verschiedenen Perspektiven

5.4. Zwölffache Umsetzungen der zwölfmal halogenierten Centrohexasindane **66** und **68**

Durch die zwölfmalige Bromierung bzw. Iodierung des Centrohexasindans **5** sollte es nun möglich sein, die Halogen-Atome zur Erweiterung durch C-C-Verknüpfungen oder auch zur Umfunktionalisierung umzusetzen. Im ersteren Fall sollten so weitere hochsymmetrische Kohlenwasserstoffe aufgebaut werden können. Entsprechende Methylierungsreaktionen, eine *Sonogashira-Hagihara*- und eine *Suzuki*-Reaktionen hatte *Tellenbröcker* erfolgreich am Tetramethyltribenzotriquinacen **32** durchgeführt.^[9,17,54] In der vorliegenden Arbeit gelang es bereits, unter diesen Bedingungen das Methyltripropyltribenzotriquinacen **56** zu den entsprechenden Hexamethyl-, Hexa(phenylethynyl)- und Hexaphenyl-Derivaten umzusetzen (**61-63**, **Abschnitt 4.3**). Daher wurde nun auch versucht, das Dodecylbromcentrohexasindan **66** zu dem Dodecylmethyl- bzw. zum Dodecylphenylethynyl-Derivat umzusetzen. Das Dodecyliodcentrohexasindan **68** sollte unter den bekannten *Suzuki*-Bedingungen zum Dodecylphenyl-Derivat umgewandelt werden. Alle neuen zwölfmal substituierten Centrohexasindane sollten besser löslich sein als die halogenierten Ausgangsverbindungen. Es war zu erwarten, dass die extreme Schwerlöslichkeit der Dodecylbrom- und Dodecyliod-Verbindungen **66** und **68** bereits durch die erste, möglicherweise geschwindigkeitsbestimmende C-C-Verknüpfung aufgehoben würde.

Analog zu der Vorschrift von *Tellenbröcker* wurde das Dodecylbromcentrohexasindan **66** mit Palladiumdichlorid und Triphenylphosphin in Tetrahydrofuran suspendiert. Unter Argon wurde langsam Trimethylaluminium als zweimolare Lösung in Toluol zugegeben und die Mischung unter Rückfluss erwärmt (**Schema 44**).



Schema 44: Methylierung des Dodecabromocentrophexaindans **66**.

Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation und Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Chloroform (1:1) als Solvenz gereinigt. Die hohe Symmetrie des Dodecamethylcentrophexaindans **69** ergab auch wieder wenige Signale in der NMR-Spektroskopie. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren nur ein Singulett bei 2.23 ppm für die Methylgruppen und ein Singulett bei 7.45 ppm für die aromatischen H-Atome des Centrophexaindan-Gerüsts zu detektieren (**Abb. 33**). Zu den fünf Signalen des Centrophexaindan-Grundkörpers bei 70.9, 96.2, 123.6, 135.2 und 148.3 ppm war im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erwartungsgemäß nur ein weiteres Signal (19.1 ppm) für die zwölf chemisch äquivalenten Methylgruppen sichtbar.

Im EI-Massenspektrum zeigte erwartungsgemäß das Molekül-Ion das Signal mit der größten Intensität ($m/z = 684$). Allerdings waren mit relativ niedrigen Häufigkeiten auch höhere Massen zu detektieren, welche für jeweils eine weitere Methyl-Gruppe ($m/z = 698, 712, 726$ und 740) am Grundkörper stehen. Auch im ESI-Massenspektrum konnten mit Silbertetrafluoroborat neben dem Addukt des Molekülions mit Silber ($[\text{M} + ^{107}\text{Ag}]^+ = 791.4$), auch entsprechende Signale für höher methylierten Produkte detektiert werden. Dieses bedeutet, dass anscheinend bei der Bromierung auch mehr als zwölf Bromatome an das Centrophexaindan **5** eingeführt werden können. Somit befinden sich dann bis zu 16 Bromatome am Centrophexaindan **5**, wenn in jede der vier „Taschen“ auch ein Bromatom eingebaut worden ist. Aus sterischen Gründen kann nur jeweils ein Bromatom pro Höhlung im Centrophexaindan-Gerüst eingebettet sein. Der Anteil dieser höher umgesetzten Produkte ist aber so gering, dass diese in der NMR-Spektroskopie nicht sichtbar sind bzw. lediglich als leichte Verunreinigung um das Singulett wahrgenommen werden.

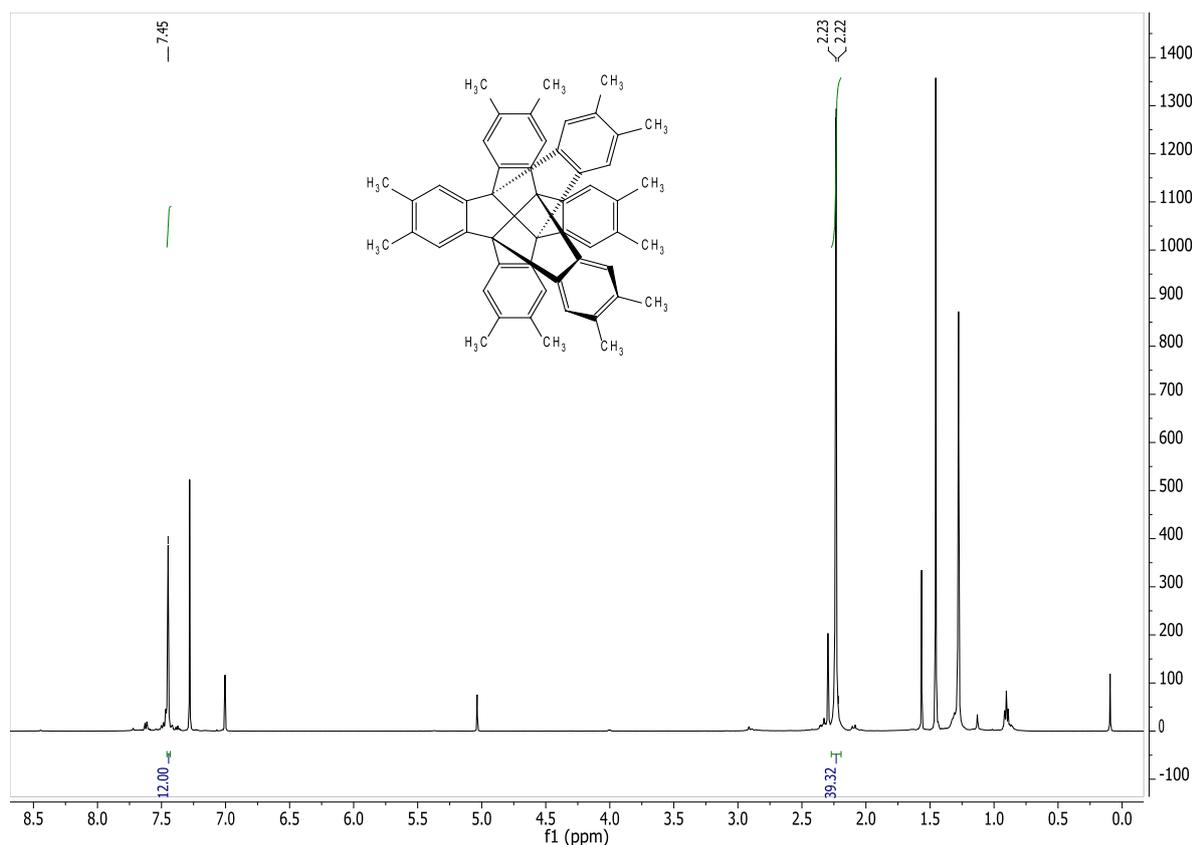
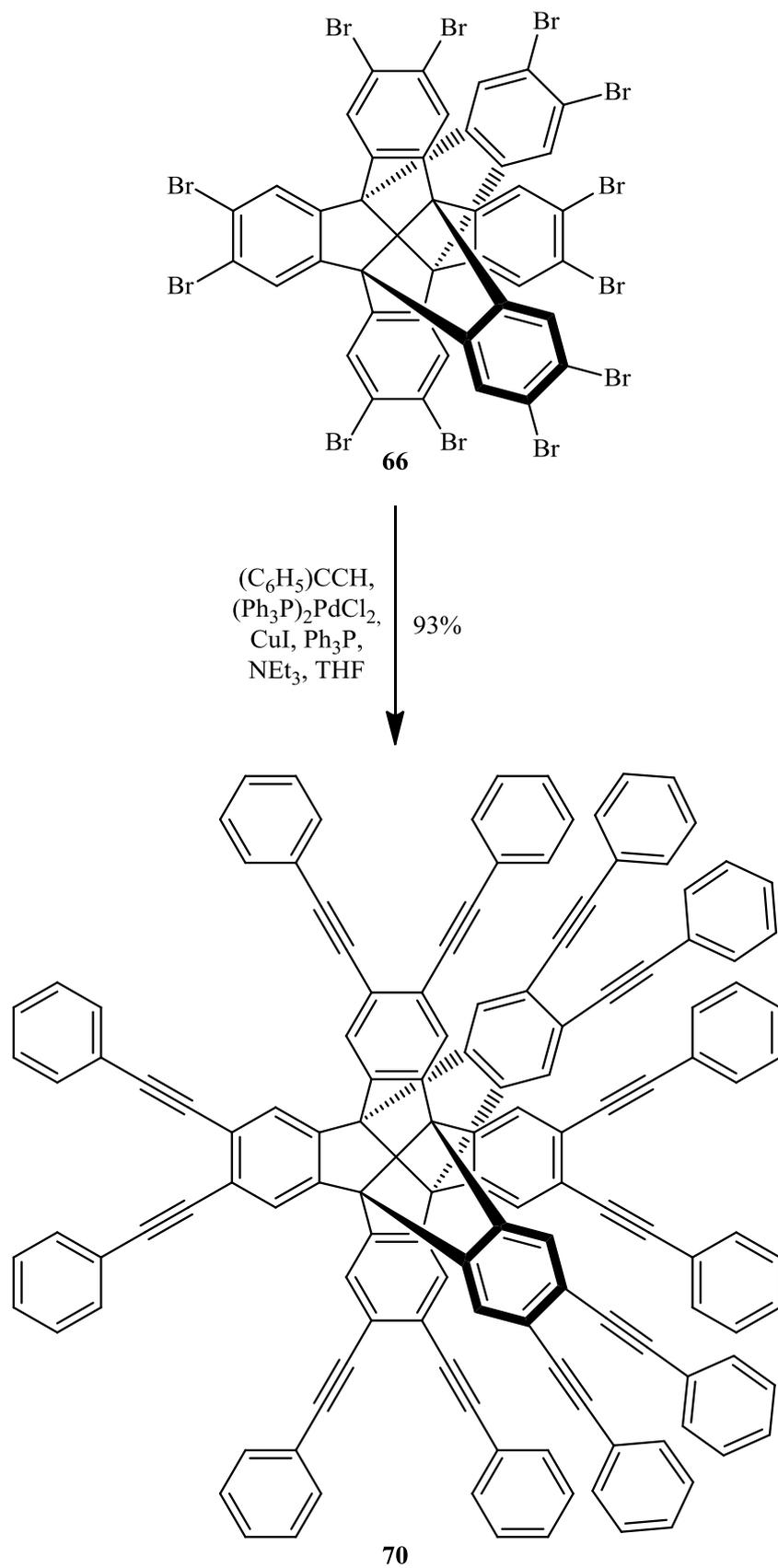


Abbildung 33: ^1H -NMR-Spektrum des Dodecamethylcentrohexaindans **69** (500 MHz, CDCl_3).

Durch die vollständige Umsetzung der Brom-Atome zu Methyl-Gruppen wurde die Löslichkeit des Produktes **69** in der Tat deutlich verbessert, so dass z.B. die Analytik wieder in deuteriertem Chloroform durchgeführt und das Produkt auch über Säulenchromatographie weitgehend gereinigt werden konnte.

Unter den von *Tellenbröker* verwendeten Bedingungen für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung könnte die schlechte Löslichkeit des Dodecabromocentrohexaindans **66** die Reaktion entscheidend erschweren. In neueren Artikeln von *Halper* et al. und *Chanteau* et al. wurden Tetrahydrofuran^{[57],[58]} und in einer US-Patentschrift Pyridin^[59] als geeignete Co-Solventien für diese Art der Funktionalisierung beschrieben. Daher wurden die Reaktionen mit dem Dodecabromo-Derivat **66** in 1:1 Gemischen aus Triethylamin und Tetrahydrofuran bzw. Pyridin durchgeführt. Das Dodecabromocentrohexaindans **66** wurde mit Dichlorobis(triphenylphosphin)palladium(II), Kupfer(I)-iodid, Triphenylphosphin und Phenylacetylen jeweils in dem genannten Lösungsmittelgemischen unter Argon suspendiert und unter Rückfluss erhitzt (**Schema 45**).



Schema 45: Umsetzung des Dodecabromocentrophexaindans **66** zum Dodeca(phenylethynyl)-Derivat **70**.

Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Chloroform (1:1) als Solvenz und Umkristallisation gereinigt. Auch in diesem Fall war das gereinigte Produkt **70** anscheinend wieder deutlich besser löslich als die zwölffach bromierte Ausgangsverbindung **66**.

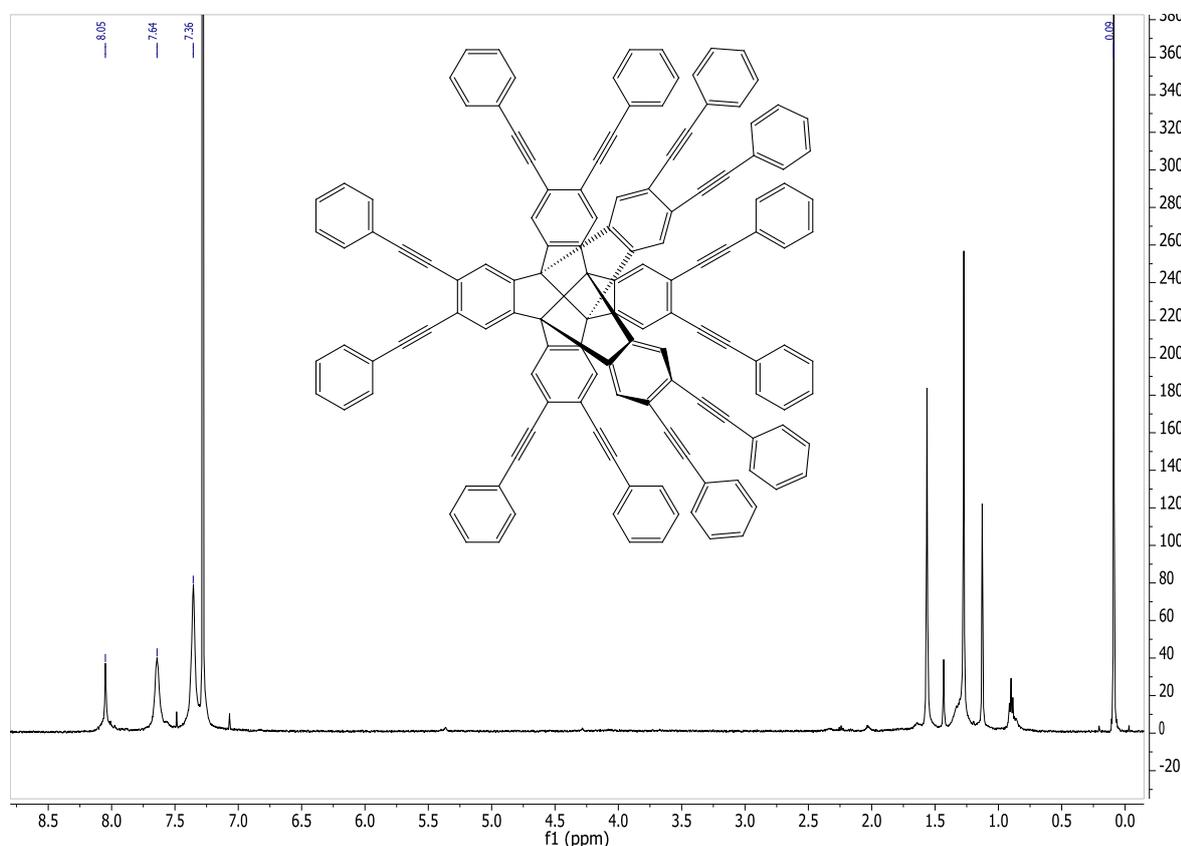


Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektrum des Dodeca(phenylethynyl)-centrohexaindans **70** (500 MHz, CDCl_3).

Auch das hochsymmetrische Dodeca(phenylethynyl)centrohexaindan **70** zeigte der NMR-Analytik nur wenige Signale. Im ^1H -NMR-Spektrum (**Abb. 34**) war nur ein Singulett für die aromatischen Protonen des Centrohexaindan-Grundgerüsts bei 8.05 ppm und zwei verbreiterte Singulettts bei 7.36 und 7.64 ppm für die neu eingeführten Phenylethynyl-Gruppen zu detektieren. Im ESI-Massenspektrum konnte das Molekülion wiederum als Addukt mit Silber durch Zusatz von Silbertetrafluorborat als Hilfssalz sichtbar gemacht werden (**Abb. 35**).

Da das ^1H -NMR-Spektrum leichte Verunreinigungen aufgezeigt hatte, wurden weitere Reinigungsschritte versucht. Umkristallisation und Kugelrohr-Destillation zeigten keine

Verbesserung der Reinheit. Eine weitere Säulenchromatographie führte dazu, dass kein Produkt mehr isoliert werden konnte. Das gereinigte Dodeca(phenylethynyl)centrohexaindan **70** war anscheinend so schwer löslich, dass es nicht mehr vom Kieselgel abzutrennen war.

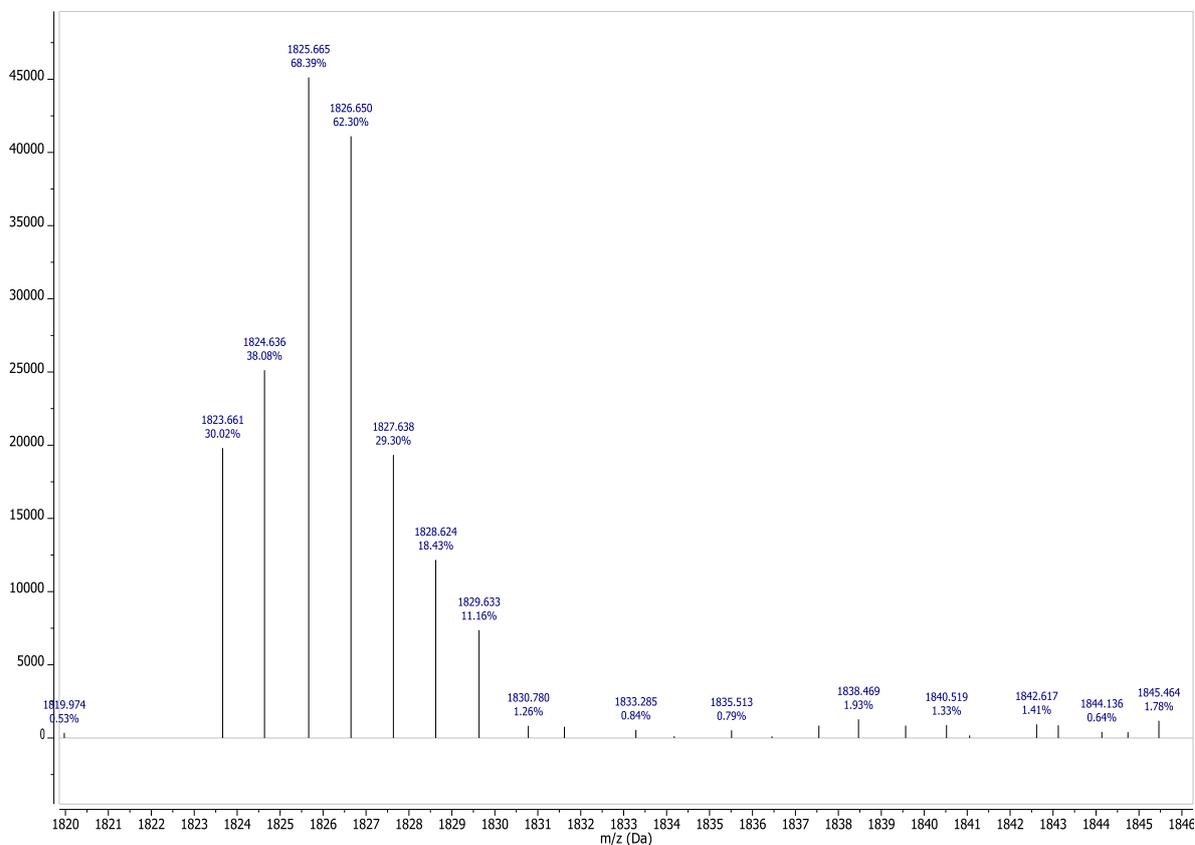
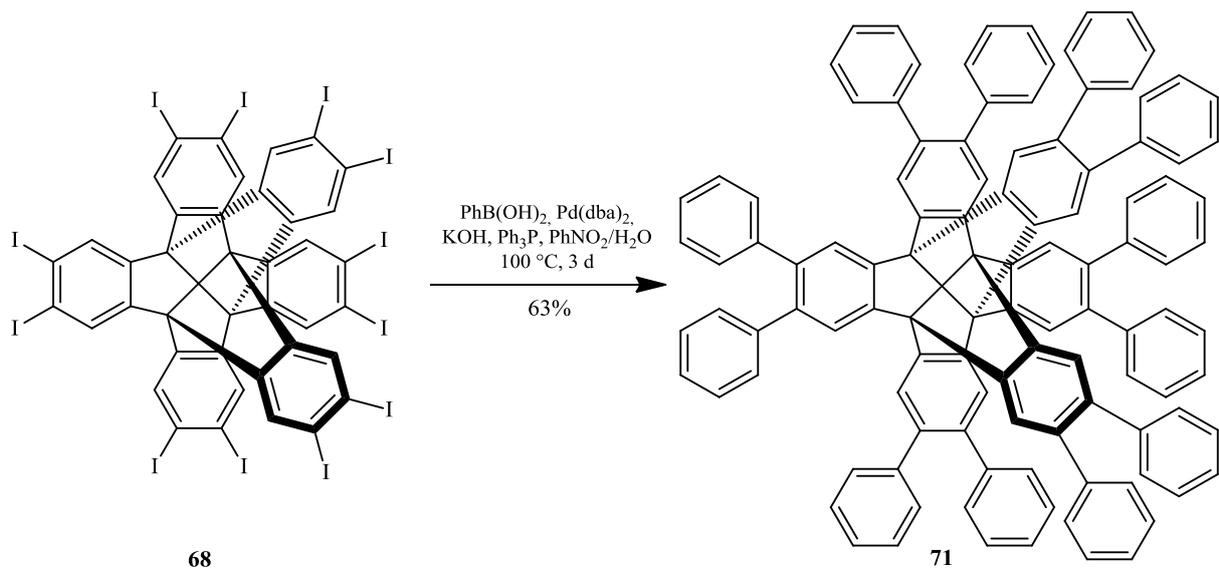


Abbildung 35: (+)-ESI-Massenspektrum des Dodeca(phenylethynyl)centrohexaindans **70** mit Silbertetrafluoroborat. Die Peakgruppe entspricht $[M + Ag]^+$.

Die Umsetzung zum zwölffachen Phenyl-Derivat wurde analog der Reaktion des Methyltripropyltribenzotriquinacens **56** zum entsprechenden Dodecaphenyl-Derivat **71** (**Abschnitt 4.3**) durchgeführt. Das Dodecaiodcentrohexaindan **68** wurde mit Phenylboronsäure, Palladiumbis(dibenzylidenaceton), Kaliumhydroxid und Triphenylphosphin in einem Gemisch aus Nitrobenzol und Wasser unter Argon auf 100 °C erhitzt (**Schema 46**). Die Mischung wurde mit Methyl-*tert*-butylether verdünnt und dann zweimal basisch, einmal sauer und einmal neutral ausgeschüttelt. Durch Kugelrohrdestillation konnte das Lösungsmittelgemisch im Hochvakuum entfernt werden. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation und anschließender Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Chloroform 1:1) gereinigt.



Schema 46: *Suzuki*-Reaktion am Dodecaiodcentrohexasindan **68** zum Dodecaphenyl-Derivat **71**.

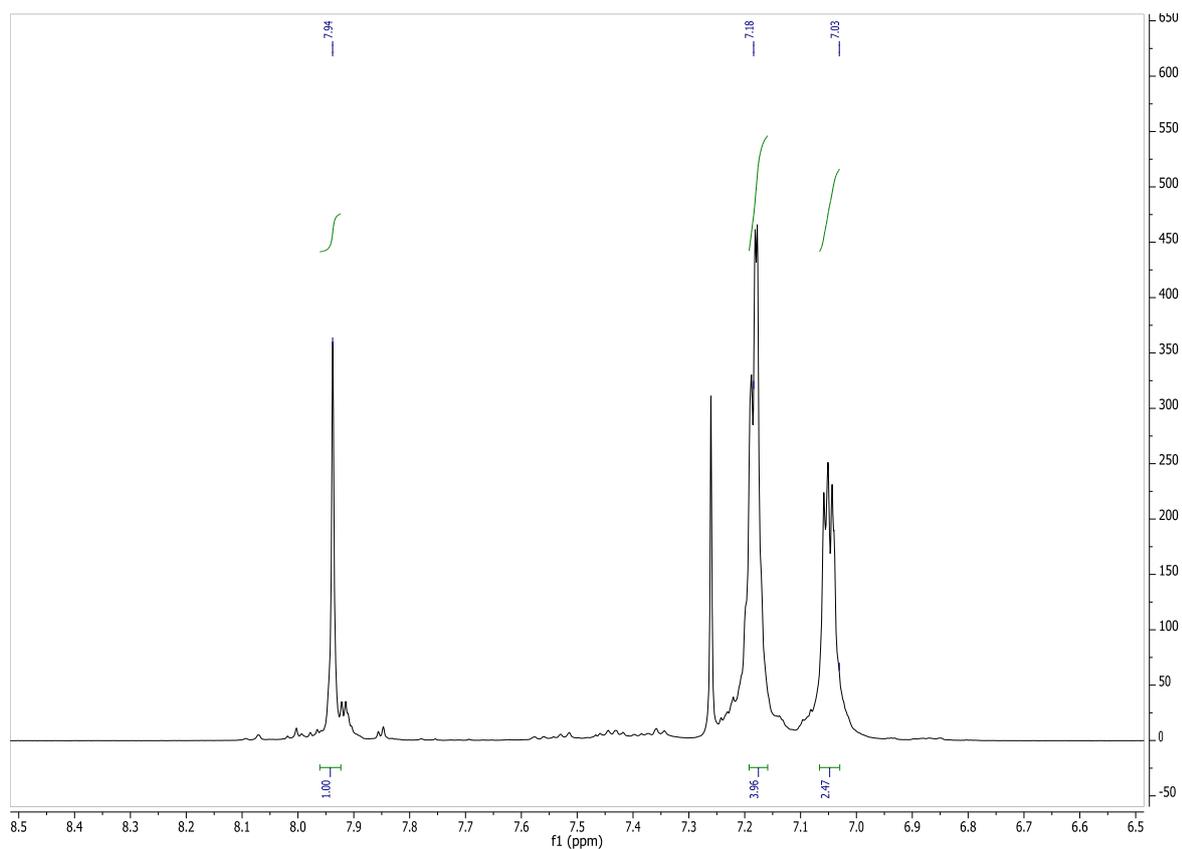


Abbildung 36: Partielles ^1H -NMR-Spektrum des Dodecaphenylcentrohexasindans **71** (500 MHz, CDCl_3).

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigte das hochsymmetrische Dodecaphenylcentrohexaindan **71** nur ein Singulett bei 7.94 ppm für die zwölf *ortho*-Protonen des Centrohexaindan-Grundkörpers. Die Phenyl-Gruppen lieferten zwei Multipletts bei 7.03 und 7.18 ppm.

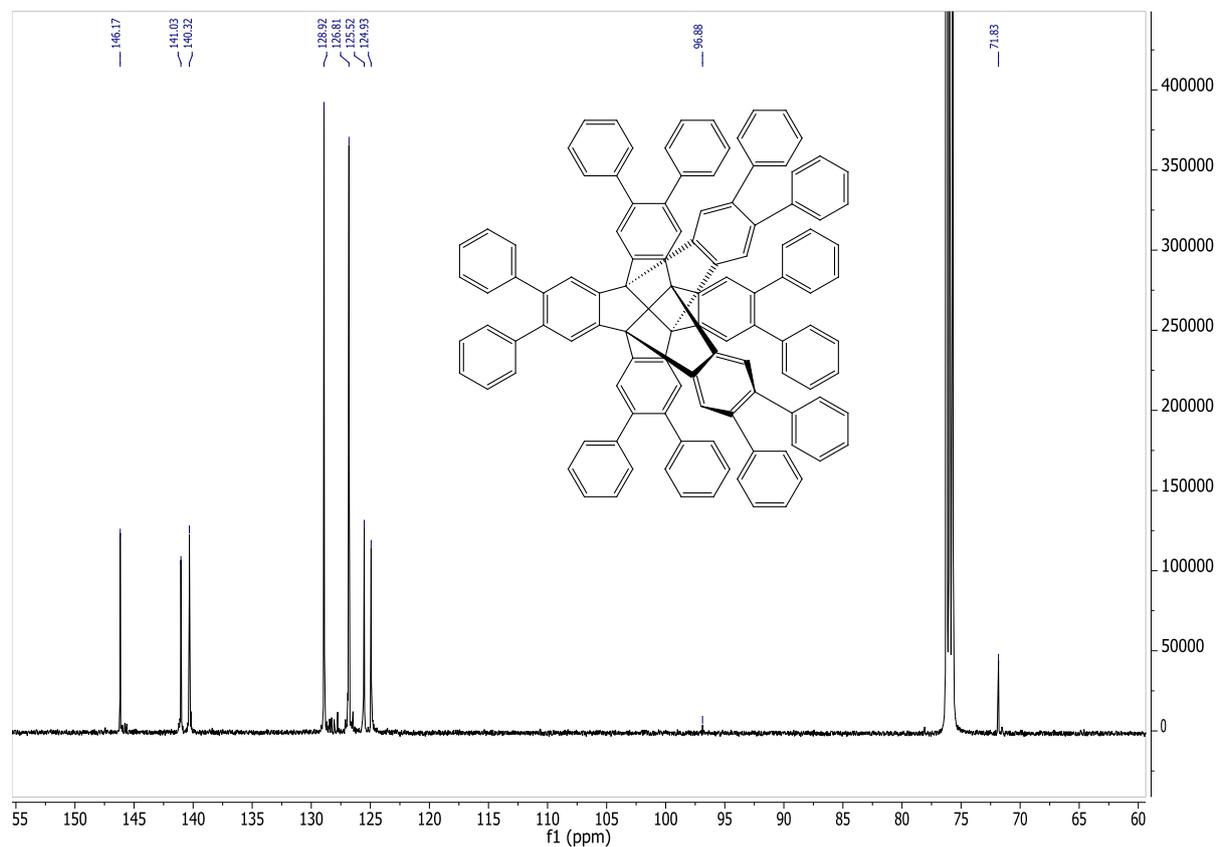


Abbildung 37: Partielles ^{13}C -NMR-Spektrum des Dodecaphenylcentrohexaindans **71** (500 MHz, CDCl_3).

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (**Abb. 37**) wurde die hohe Symmetrie der Verbindung **71** deutlich sichtbar. Die 113 Kohlenstoff-Atome von **71** geben nur neun Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Signale bei 71.8, 96.9 und 146.2 ppm können den 17 inneren quartären Kohlenstoffatomen des Centrohexaindan-Grundgerüsts zugeordnet werden. Die Kohlenstoff-Atome der exocyclischen C-C-Verknüpfung zeigen Resonanzen bei 140.3 und 141.0 ppm. Anhand der stärkeren Intensitäten können die Signale bei 126.8 und 128.9 ppm den *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatomen der äußeren Phenylgruppen zugeordnet werden. Den Signalen bei 124.9 und 125.5 ppm werden schließlich den tertiären Kohlenstoffatomen des Centrohexaindan-Grundgerüsts und den *para*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen zugeordnet.

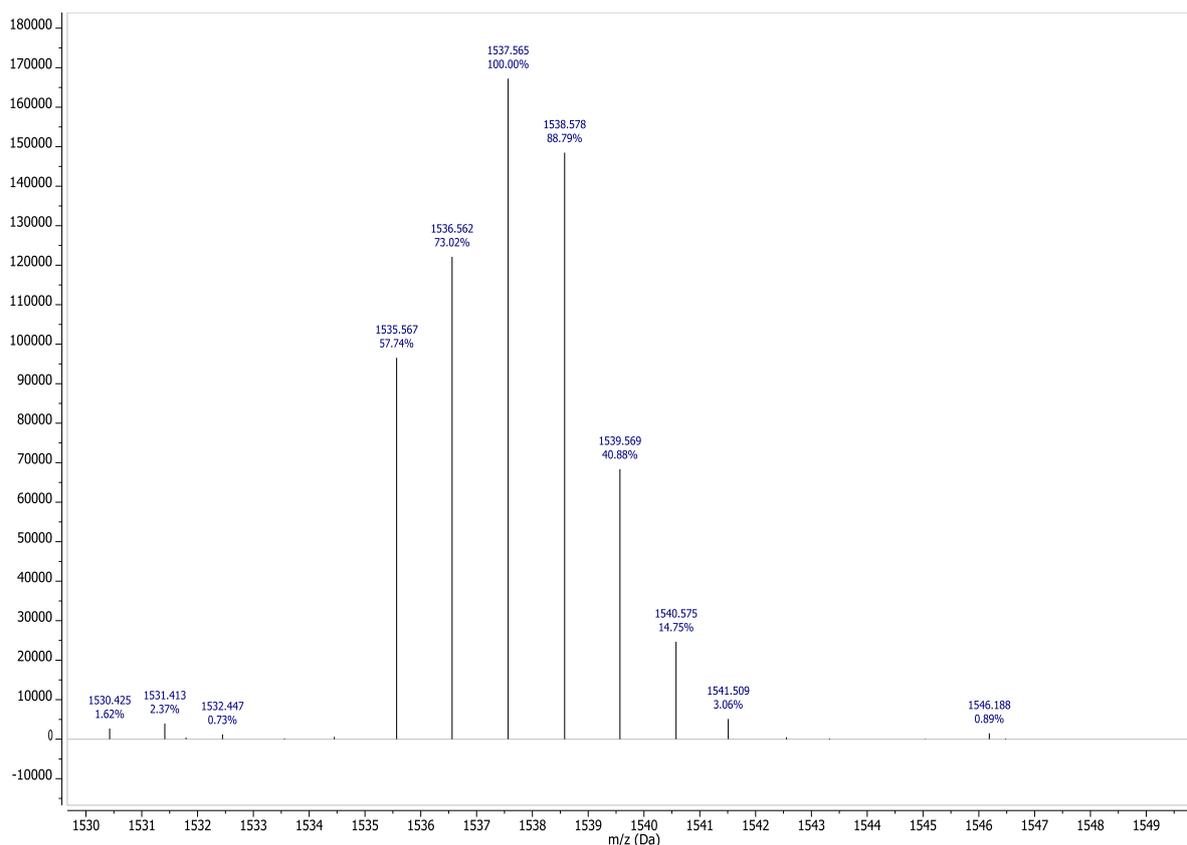
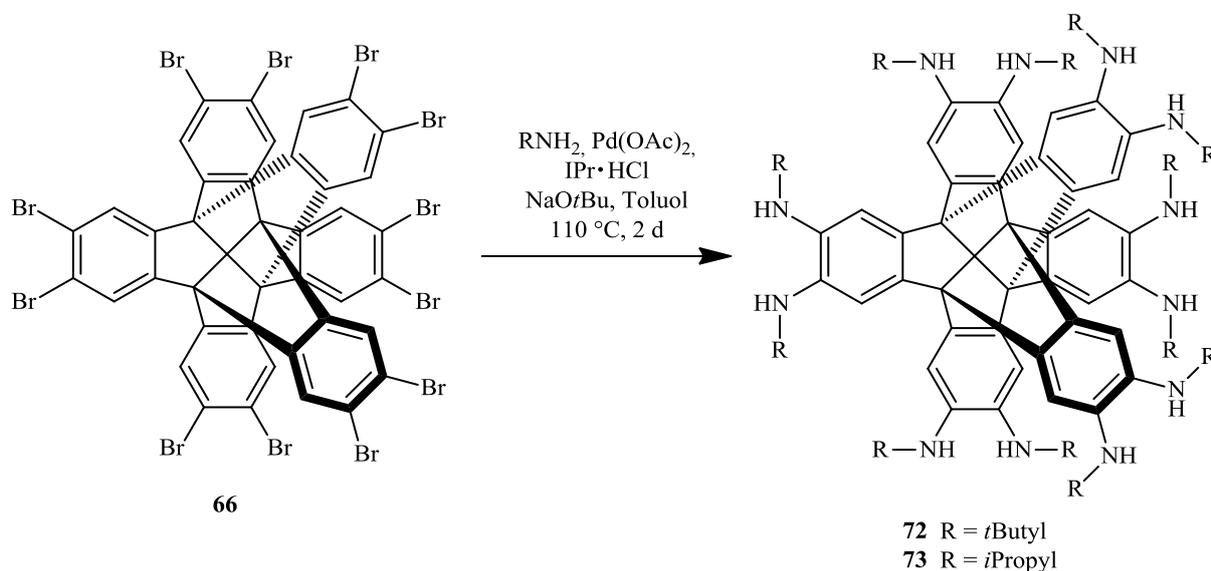


Abbildung 38: ESI-Massenspektrum des Dodecaphenylcentrohexaindans **71**.

Im ESI-Massenspektrum (**Abb. 38**) konnte das Molekülion als $[M + Ag]^+$ -Addukt ($m/z = 1535$) gemessen werden, indem die Probe in einem Chloroform/Methanol-Gemisch gelöst und Silbertetrafluoroborat zugegeben wurde.

Nachdem erfolgreich C-C-Verknüpfungen mit den zwölfmal halogenierten Centrohexaindanen durchgeführt werden konnten, sollte nun versucht werden, am Dodecabrom-Derivat **66** auch eine C-N-Verknüpfungen zu realisieren. Dazu wurde die von *Segarra* am Hexabromtetramethyltribenzotriquinacen **10** beschriebene Umsetzung zum Hexa-*tert*-butylamin-Derivat auf das Dodecabromocentrohexaindan **66** übertragen.^[19] Palladium(II)-acetat, 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazoliumchlorid, *tert*-Butylamin und Natrium-*tert*-butanolat wurden in bei Raumtemperatur unter Argon in Toluol gelöst und das zusammen mit Natrium-*tert*-butanolat in Toluol gelöste Edukt **66** wurde hinzugegeben. Die Mischung wurde zwei Tage lang unter Rückfluss auf 110 °C erwärmt (**Schema 47**). Die Reinigung des Produktgemisches erfolgte durch Filtration über Celite (Fließmittel: Toluol) und anschließender Säulenchromatographie über Kieselgel (Fließmittel: Cyclohexan/Chloroform

1:1). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten charakteristische Signale für das entsprechende Amin-Derivat **72** identifiziert werden. Im ESI-Massenspektrum zeigte sich aber, dass auch teilweise schon die *tert*-Butylgruppe abgespalten bzw. auch nur elf und weniger umgesetztes Produkt gebildet worden war.



Schema 47: Umsetzung des Dodecabromocentrophthalazins **66** zu den Dodecamin -Derivaten **72** und **73**.

Die Umsetzung wurde unter den gleichen Bedingungen auch mit Isopropylamin anstelle von *tert*-Butylamin durchgeführt. Auch hier konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum charakteristische Signale für **73** gefunden werden. Aber auch hier zeigte sich im ESI-Massenspektrum, dass ein Gemisch mit entschütztem Produkt und nicht vollständig umgesetztem Edukt vorlag.

Eine zwölfwache C-N-Verknüpfung über eine *Buchwald-Hartwig*-Reaktion am Centrophthalazin ist anscheinend möglich, erfordert jedoch aber noch erhebliche Optimierung sowohl bei der Synthese als auch bei der Aufreinigung.

5.5. Zusammenfassung Kapitel 5

In diesem Kapitel konnte ein Weg aufgezeigt werden, auf dem es möglich ist, das Centrohexasindan **5** erstmals nachträglich an allen zwölf peripheren aromatischen Positionen zu funktionalisieren. Mit *N*-Bromsuccinimid und Trifluormethansulfonsäure und unter Verwendung von 1,2-Dichlorethan als Solvenz gelang es, das Centrohexasindan **5** in das entsprechende Dodecabrom-Derivat **66** zu überführen. Wurde anstelle von *N*-Bromsuccinimid *N*-Iodsuccinimid verwendet, konnte auf diesem Weg die zwölffache Iodierung des Centrohexasindans **5** erreicht werden. Beide Arten der Umsetzung erforderten den Einsatz eines beheizbaren Ultraschallbades oder einer Mikrowellenapparatur. Von beiden zwölfmal halogenierten Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden, welche die hohe Symmetrie des Centrohexasindan-Grundkörpers belegen.

Die zwölfmal halogenierten Derivate **66** und **68** konnten erfolgreich Palladium-katalysierten C-C-Verknüpfungen an den peripheren Positionen unterworfen werden. So gelang es, das Dodecamethylcentrohexasindan **69** durch Umsetzung mit Trimethylaluminium zu synthetisieren. Auch eine *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion lief am Dodecabrom-Derivat **66** zwölfmal ab und lieferte das Dodeca(phenylethynyl)centrohexasindan **70**. Ähnlich fand auch die *Suzuki*-Reaktion am Dodecaiod-Derivat **68** zwölfmal statt, wodurch das Dodecaphenylcentrohexasindan **71** dargestellt werden konnte. Eine mehrfache *Buchwald-Hartwig*-Reaktion am Dodecabromcentrohexasindan **66** ermöglicht prinzipiell auch C-N-Verknüpfungen an der Molekülperipherie.

Somit konnte gezeigt werden, dass eine Erweiterung der Molekülperipherie des Centrohexasindans möglich ist. Ausgehend von den Dodecabrom- und Dodecaiodderivaten gelang es, weitere Substituenten zwölfmal am Grundkörper anzubauen. Diese neuen Verbindungen stellen wiederum interessante hochsymmetrische Gebilde dar, an welchen weitere Umsetzungen (z.B. Cyclisierungen) oder Funktionalisierungen denkbar sind.

Die Erweiterung der Molekülperipherie des Centrohexasindans stellt einen bemerkenswerten Fortschritt der Chemie der Centropolyindane dar. Durch die zwölfmalige, T_d -symmetrische Einführung von reaktiven Halogen-Funktionen sollten – wie bereits an einigen Beispielen gezeigt – weitere ungewöhnliche, dreidimensionale Kohlenwasserstoff-Gerüste und vielfach verzweigte Molekülstrukturen zugänglich werden.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte erfolgreich die Molekülperipherie der Centropolyindane in verschiedener Weise erweitert werden. Vom Fenestrindan **4** und Centrohexaindan **5** wurden mehrere monofunktionalisierte Derivate dargestellt. Die vollständige Funktionalisierung aller peripheren aromatischen Positionen gelang am Methyltripropyltribenzotriquinacen **56** und Centrohexaindan **5** durch die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid. Unter Verwendung von *N*-Iodsuccinimid konnten unter ähnlichen Bedingungen die vollständige periphere Iodierung an diesen Grundkörpern erreicht werden. Eine schrittweise Funktionalisierung der äußeren, aromatischen Positionen durch die Nitrierung blieb leider erfolglos.

Es gelang, die Monoformylierung von *Cao et al.*^[13,40] auf die beiden höheren Mitglieder **4** und **5** der Centropolyindan-Familie zu übertragen und anschließend eine Umfunktionalisierung zu den entsprechenden Hydroxy-Verbindungen durchzuführen. Zudem wurde in der vorliegenden Arbeit die Acetylierung nach *Greschner* erfolgreich auf das Fenestrindan **4** und Centrohexaindan **5** angewendet, so dass die entsprechenden Monoacetylderivate **30** bzw. **31** erhalten werden konnten.

Am Methyltripropyltribenzotriquinacen **56** konnten mit *N*-Bromsuccinimid alle sechs peripheren aromatischen Positionen bromiert und mit *N*-Iodsuccinimid entsprechend iodiert werden. Die vom Tetramethyltribenzotriquinacen **32** bekannten C-C-Verknüpfungen konnten auf das Hexabrom-Derivat **59** übertragen werden und es wurden so die entsprechenden Hexamethyl- und Hexa(phenylethynyl)-Derivate **61** und **62** synthetisiert.^[17,54] Aus dem Hexaiod-Derivat **60** wurde durch eine *Suzuki*-Reaktion das entsprechende Hexaphenyl-Derivat **63** dargestellt.

Im Falle des Centrohexaindans **5** gelang es, durch Synthesen im beheizbaren Ultraschallbad und einer Mikrowellen-Apparatur die entsprechenden – extrem schwer löslichen – zwölf-fachen Brom- und Iod-Derivate **66** und **68** darzustellen. Weiterhin konnten diese Derivate unter den bekannten Bedingungen auch in die entsprechenden Dodecamethyl-, Dodeca(phenylethynyl)- und Dodecaphenylcentrohexaindanen **69**, **70** und **71** umgewandelt werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass aus dem Dodecabrom-Derivat **66** durch die Umsetzung nach *Segarra et al.*^[19] das Dodeca-*tert*-butylamin-Derivat **72** dargestellt werden kann. Im letzteren Fall ist noch Optimierung erforderlich.

Die am Centrohexaindan durchgeführten Reaktionen sind in den Abbildungen **39** und **40** zusammengefasst.

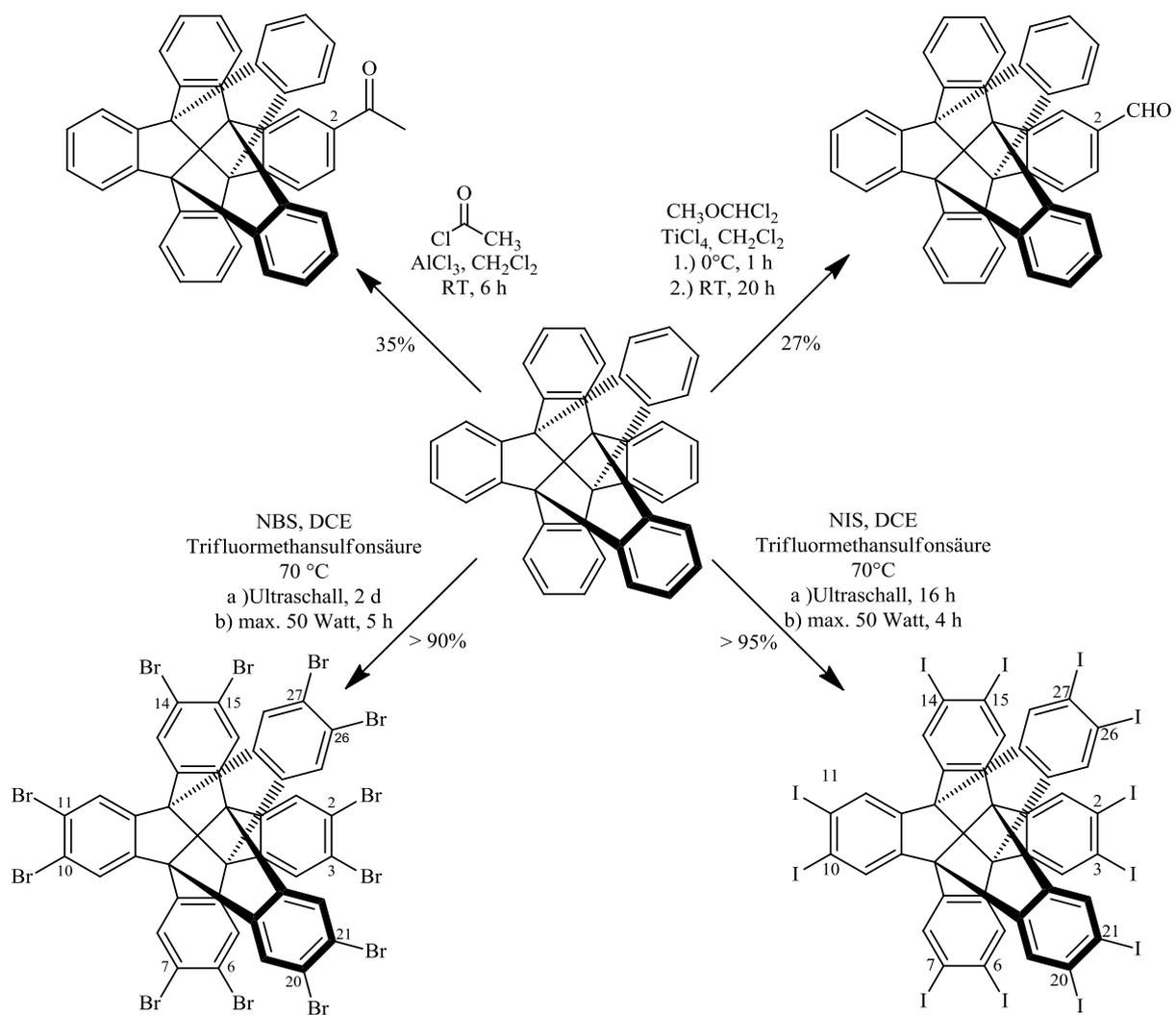


Abbildung 39: Funktionalisierungen am Centrohexasindan **5**.

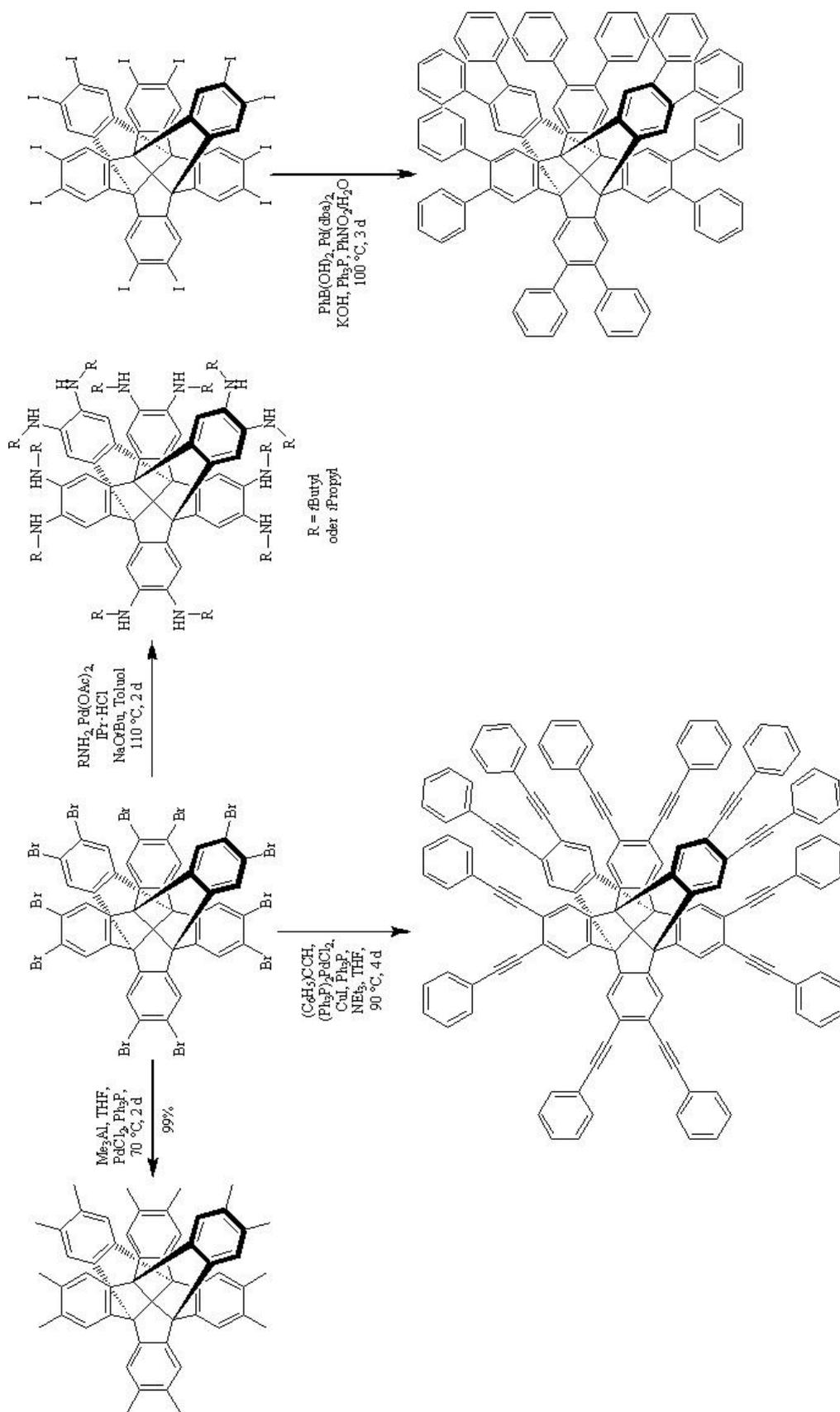


Abbildung 40: Vollständige C-C-Verknüpfungen bzw. Umfunktionalisierungen der zwölffachen Brom- und Iod-Derivate des Centrohexasindans **66** und **68**.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeine Methoden

7.1.1. Geräte und Materialien

Schmelzpunkte

Büchi Melting Point B-540.

NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektroskopie:

Bruker DRX 500 (500.1 MHz), interner Standard CDCl₃ (7.24 ppm).

¹³C-NMR-Spektroskopie:

Bruker DRX 500 (125.8 MHz), interner Standard CDCl₃ (77.0 ppm).

Massenspektrometrie

EI-Messungen: Micromass Co.VG Autospec X.

ESI-Messungen: Bruker Daltonik Esquire 3000.

Säulenchromatographie

Kieselgel 0.063-0.200 mm (Macherey, Nagel & Co), sofern nicht anders angegeben.

Infrarotspektroskopie

Nicolet 380 FT-IR.

Dünnschichtchromatographie

Kieselgel 60 F254, DC-Alufolie (Merck KGaA), Fließmittel Cyclohexan : Ethylacetat (3:1), wenn nicht anders angegeben.

Beheizbares Ultraschallbad

Bandelin Sonorex RK100H

Mikrowellenapparatur

CEM Discover

Lösungsmittel

Aceton	„pro analysi“.
Chloroform	„Analytical reagent grade“.
Cyclohexan	technisch, destilliert
Dichlormethan	„Analytical reagent grade“.
1,2-Dichlorethan	„pure“.
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	„pro analysi“.
1,4-Dioxan	„pro analysi“.
Ethanol	technisch
Essigsäureethylester	„pro analysi“.
Hexachloraceton	„zur Synthese“.
Heptafluorbuttersäure	„pro analysi“.
Pyridin	„Karl Fischer Reagent“.
1,1,2,2-Tetrachlorethan	98%
Tetrachlorkohlenstoff	„Analytical reagent grade“.
Tetrahydrofuran	„zur Synthese“.
Toluol	„pro analysi“.
Trifluoressigsäure	„zur Synthese“.
Wasser	entionisiert

7.2. Synthesen

7.2.1. Übersicht

- 7.2.2. 2-Formyl-4b,8b,12b,16b-tetrahydrodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen (2-Formylfenestrindan, **25**) 111
- 7.2.3. 2-Hydroxy-4b,8b,12b,16b-tetrahydrodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen (2-Hydroxyfenestrindan, **26**) 112
- 7.2.4. 2-Formyl-4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen (2-Formylcentrohexaindan, **28**) 113
- 7.2.5. 2-Hydroxy-4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']dibenzodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen (2-Hydroxycentrohexaindan, **29**) 115
- 7.2.6. (4b,8b,12b,16b-Tetrahydrodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen-2-yl)ethanon (2-Acetylphenestrindan, **30**) 116
- 7.2.7. (4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2''])Dibenzodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-*cd*]pentalen-2-yl)ethanon (2-Acetylcentrohexaindan, **31**) 117
- 7.2.8. Neue Synthese für das C_1, C_3 -Gemisch (3:1) des 4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,6,10(11)-trinitro-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden (Trinitrotetramethyltribenzotriquinacen, **39**) 118
- 7.2.9. Versuche zur Darstellung des 4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2-nitro-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]indens (Mononitrotetramethyltribenzotriquinacen, **46**) 119
- 7.2.10. *N*-Phenyloctanamid **50** 119
- 7.2.11. *N,N',N''*-(12d-Methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden-2,6,11-triyl)tripentanamid **52** 120
- 7.2.12. Neue Synthesen für das 2,3,6,7,10,11-Hexabrom-4b,8b,12b,12d-tetramethyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden (Hexabromtetramethyltribenzotriquinacen, **10**) 122
- 7.2.13. Neue Synthesen für das 2,3,6,7,10,11-Hexaiod-4b,8b,12b,12d-tetramethyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden (Hexaiodtetramethyltribenzotriquinacen, **58**) 123

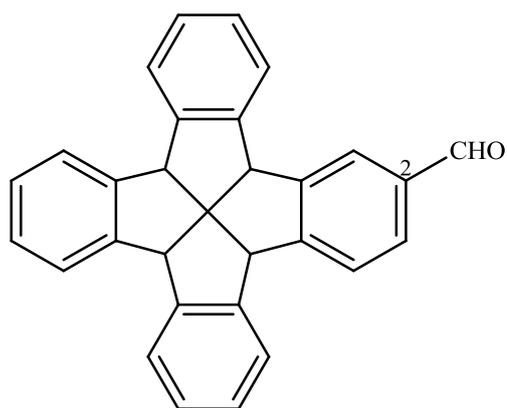
- 7.2.14. 2,3,6,7,10,11-Hexabrom-12d-methyl-4b,8b,12b-tripropyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden
(Hexabrommethyltripropyltribenzotriquinacen, **59**) 125
- 7.2.15. 2,3,6,7,10,11-Hexaiodo-12d-methyl-4b,8b,12b-tripropyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden
(Hexaiodmethyltripropyltribenzotriquinacen, **60**) 126
- 7.2.16. 2,3,6,7,10,11,12d-Heptamethyl-4b,8b,12b-tripropyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden
(Heptamethyltripropyltribenzotriquinacen, **61**) 127
- 7.2.17. 12d-Methyl-2,3,6,7,10,11-hexakis(phenylethinyl)-4b,8b,12b-tripropyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden
(Hexaphenylethinyltripropyltribenzotriquinacen, **62**) 128
- 7.2.18. 12d-Methyl-2,3,6,7,10,11-hexaphenyl-4b,8b,12b-tripropyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden
(Hexaphenylmethyltripropyltribenzotriquinacen, **63**) 130
- 7.2.19. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecabrom-4b,12b[1',2']:8b,16b
[1'',2'']dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen
(Dodecabromcentrohexaindan, **66**) 131
- 7.2.20. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecaiiod-4b,12b[1',2']:8b,16b
[1'',2'']dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen
(Dodecaiiodcentrohexaindan, **68**) 133
- 7.2.21. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecamethyl-4b,12b[1',2']:8b,16b
[1'',2'']dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen
(Dodecamethylcentrohexaindan, **69**) 134
- 7.2.22. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodeca(phenylethinyl)-4b,12b[1',2']:
8b,16b[1'',2'']dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen
(Dodecaphenylethinylcentrohexaindan, **70**) 135
- 7.2.23. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecaphenyl-4b,12b[1',2']: 8b,16b[1'',2'']-
dibenzodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen
(Dodecaphenylcentrohexaindan, **71**) 137

- 7.2.24. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodeca(*tert*-butylamino)-
4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']-dibenzodibenzo[*a,f*]dibenzo-[2,3:4,5]pentaleno-
[1,6-*cd*]pentalen (Dodeca-*tert*-butylaminocentrohexaindan, **72**) 138
- 7.2.25. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodeca(isopropyl)-4b,12b[1',2']: 8b,16b[1'',2'']-
dibenzodibenzo[*a,f*]dibenzo-[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen (Dodeca-
isopropylaminocentrohexaindan, **73**) 139

7.2.2. 2-Formyl-4b,8b,12b,16b-tetrahydrodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-*cd*]pentalen (2-Formylfenestrindan, 25)

Eine Lösung aus 101.1 mg (274 μmol) Fenestrindan **4** in 5.0 mL trockenem Dichlormethan wird bei 0 °C unter Argon gerührt. Dazu werden vorsichtig 0.03 mL (273 μmol) Titan-tetrachlorid gegeben. Zu dieser gelblichen Lösung werden tropfenweise 0.02 mL (225 μmol) Dichlormethyl-methylether hinzugegeben, wodurch sich die Lösung rötlich färbt. Es wird auf Raumtemperatur auftauen gelassen und über Nacht (20 h) weitergerührt. Die Lösung wird mit Wasser versetzt und dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Aus dem Rohprodukt kann das gewünschte mono-substituierte Fenestrindan durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 3:1) als farbloser Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	25.2 mg (23%)
Schmelzpunkt:	253-255 °C (Zers.)
Summenformel:	C ₃₀ H ₂₀ O
Molmasse:	396.48 g/mol
R_f-Wert:	0.37
Exakte Masse (EI):	
	berechnet 396.15087
	ermittelt 396.15088



25

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10.0 (s, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.83 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.63 – 7.60 (m, 1H), 7.60 – 7.54 (m, 5H), 7.34 (m, 6H), 4.96 (s, 2H), 4.94 (s, 1H), 4.93 (s, 1H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 192.0 (CHO), 151.4 (C_q), 145.4 (C_q), 144.1 (C_q), 144.0 (C_q), 143.7 (C_q), 143.7 (C_q), 143.2 (C_q), 142.9 (C_q), 136.4 (CH), 130.3 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 125.4 (CH), 125.2 (CH), 124.8 (CH), 124.7 (CH), 124.6 (CH), 124.5 (CH), 72.2 (C_q), 62.1 (CH), 61.6 (CH).

MS (EI): m/z (%): 396 (100, M^+), 367 (35, $[M - CHO]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1689, 1600, 1475, 1455, 1427, 1391, 1223, 1206, 821, 796, 754, 735, 718, 661, 595, 440, 433, 421.

7.2.3. 2-Hydroxy-4b,8b,12b,16b-tetrahydrodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-*cd*]pentalen (2-Hydroxyfenestrindan, 26)

Es werden 25.1 mg (63.3 μmol) Fenestrindan-Monoaldehyd **22** in 5.0 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und 12.2 mg (70.7 μmol) *meta*-Chlorperbenzoesäure zugegeben. Es wird auf Raumtemperatur auftauen gelassen und drei Tage bei dieser Temperatur weitergerührt.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 6.0 mL Methanol/Wassergemisch (3:1) aufgenommen. Nach Zugabe von Kaliumhydroxid wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 5 mL dest. Wasser zugegeben und dreimal mit 15 mL Ethylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Aus dem Rohprodukt kann der gewünschte Fenestrindan-Monoalkohol durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 3:1) als farbloses Pulver isoliert werden.

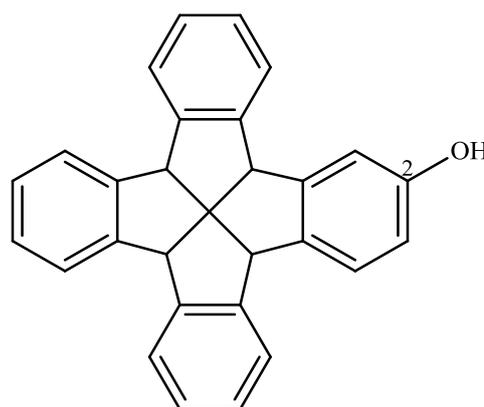
Ausbeute: 17.5 mg (45.6 μmol ; 72%)

Schmelzpunkt: 248 °C

Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}$

Molmasse: 384.47 g/mol

R_f -Wert: 0.48



26

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.79 – 7.74 (m, 1H), 7.56 – 7.53 (m, 7H), 7.41 – 7.34 (m, 4H), 7.31 (s, 1H), 7.00 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.77 (dd, *J* = 8.2, 2.5 Hz, 1H), 4.90 (s, 1H), 4.89 (s, 1H), 4.84 (s, 1H) 4.83 (s, 1H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 154.4 (C_q), 144.8 (C_q), 143.4 (C_q), 142.9 (C_q), 142.7 (C_q), 126.7 (CH), 126.6 (CH), 126.5 (CH), 123.6 (CH), 123.5 (CH), 113.9 (CH), 110.2 (CH), 61.1 (CH), 61.0 (CH).

MS (EI): *m/z* (%): 384 (100, M⁺), 367 (7, [M – OH]⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2953, 2926, 2860, 2360, 2342, 1736, 1653, 1596, 1538, 1489, 1417, 1374, 1317, 1294, 1253, 1196, 1092, 890, 870, 793, 669, 527, 483, 454, 443, 419, 401.

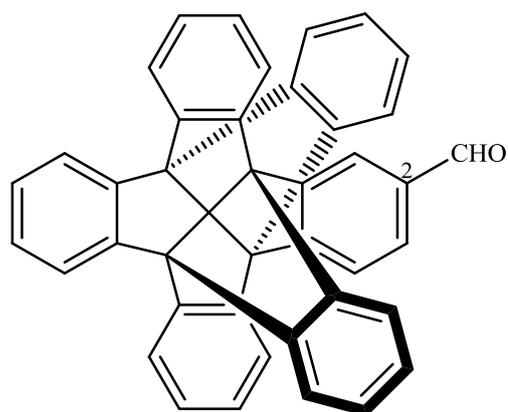
7.2.4. 2-Formyl-4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo-[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen (2-Formylcentrohexaindan, 28)

Eine Lösung aus 104.2 mg (201.7 μmol) Centrohexaindan **5** in 5.0 mL trockenem Dichlormethan wird bei 0 °C unter Argon gerührt. Dazu werden vorsichtig 0.03 mL (273 μmol) Titan-tetrachlorid gegeben. Zu dieser gelblichen Lösung werden tropfenweise 0.02 mL (0.225 mmol) Dichlormethyl-methylether hinzugegeben, wodurch sich die Lösung rötlich färbt. Es wird auf Raumtemperatur auftauen gelassen und über Nacht (20 h) weitergerührt. Die Lösung wird mit dest. Wasser versetzt und dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Aus dem Rohprodukt kann das gewünschte mono-substituierte Centrohexaindan durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 3:1) als farbloser Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 38.4 mg (70.6 μmol ; 35%)
Schmelzpunkt: > 410 $^{\circ}\text{C}$
Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{O}$
Molmasse: 544.64 g/mol
R_f-Wert: 0.74
(Cyclohexan/Essigester 1:1)

Exakte Masse (EI):

berechnet 544.18217
ermittelt 544.18153



28

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10.01 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 7.99 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.88 (m, 2H), 7.83 (m, 9H), 7.37 – 7.29 (m, 10H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 190.6 (CHO), 154.0 (C_q), 147.3 (C_q), 147.0 (C_q), 146.8 (CH), 146.4 (C_q), 146.1 (C_q), 136.0 (C_q), 130.5 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 123.7 (CH), 123.4 (CH), 123.1 (CH), 123.0 (CH), 122.9 (CH), 122.9 (C_q), 122.8 (CH), 72.1 (C_q).

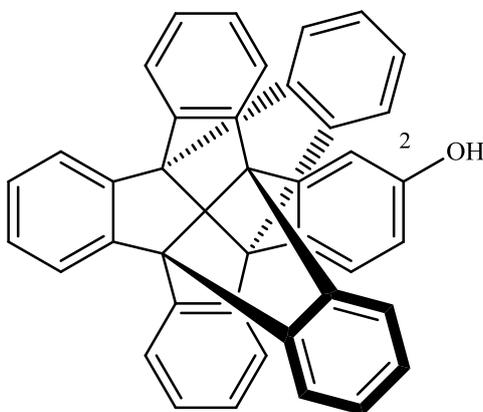
MS (EI): m/z (%): 544 (100, M^+), 515 (18, $[\text{M} - \text{CHO}]^+$).

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2957, 2921, 2852, 2360, 2342, 1726, 1465, 1377, 1260, 1158, 1120, 1073, 1024, 925, 793, 744, 709, 699, 669, 639, 618, 481, 401.

7.2.5. 2-Hydroxy-4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']dibenzodibenzo[*a,f*]dibenzo-[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen (2-Hydroxycentrohexaindan, 29)

Es werden 21.3 mg (39.1 μmol) Centrohexaindan-Monoaldehyd **28** in 5.0 mL Dichlormethan, „trocken“ gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und 7.2 mg (41.7 μmol) *meta*-Chlorperbenzoesäure zugegeben. Es wird auf RT auftauen gelassen und drei Tage bei dieser Temperatur weitergerührt.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 6.0 mL Methanol/Wasser-Gemisch (3:1) aufgenommen. Nach Zugabe von Kaliumhydroxid wird zwei Stunden bei RT gerührt. Es werden 5 mL Wasser zugegeben und dreimal mit 15 mL Ethylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Im Rohprodukt können Centrohexaindan **5** und Hinweise auf das Edukt gefunden werden. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Fließmittel: Cyclohexan/Essigester 3:1) kann ein Teil des Centrohexaindans **5** zurückgewonnen werden, dass gewünschte Produkt kann aber nicht rein isoliert werden.



29

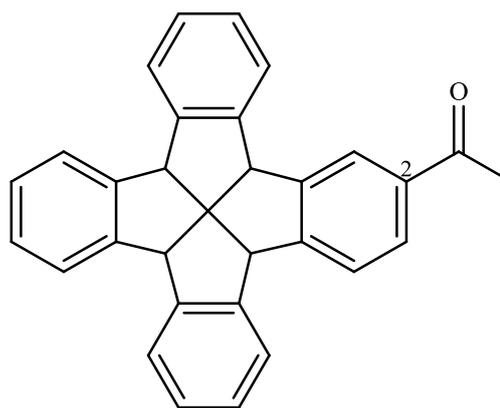
Summenformel: $\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{O}$

Molmasse: 532.63 g/mol

7.2.6. (4b,8b,12b,16b-Tetrahydrodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno-[1,6-*cd*]pentalen-2-yl)ethanon (2-Acetylfenestrindan, 30)

Es werden 38.6 mg Aluminiumchlorid (289 μmol) in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 0.02 mL (282 μmol) Acetylchlorid versetzt. Die Lösung wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu der abgekühlten Lösung werden langsam 20.3 mg (55.1 μmol) Fenestrindan **4** in 5.0 mL Dichlormethan zugetropft und unter Eiskühlung weitergerührt. Nach zwei Stunden wird die Lösung auf Eiswasser gegeben und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird eingengt. Das Rohprodukt wird in Cyclohexan/Chloroform-Gemisch (1:1) aufgenommen und in diesem Fließmittel durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt. Das Monoacetyl-Derivat kann als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute:	12.1 mg (29.5 μmol ; 53%)
Schmelzpunkt:	262 °C
Summenformel:	C ₃₁ H ₂₂ O
Molmasse:	410.51 g/mol
R_f-Wert:	0.28 (Cyclohexan/Chloroform 1:1)
Exakte Masse:	berechnet 410.16584 ermittelt 410.16652



30

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.14 (s, 1H), 7.90 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.55 (m, 5H), 7.31 (m, 6H), 4.93 (s, 2H), 4.91 (s, 2H), 2.63 (s, 3H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 196.8 (COCH₃), 148.7 (C_q), 143.9 (C_q), 143.1 (C_q), 142.9 (C_q), 142.8 (C_q), 142.8 (C_q), 142.4 (C_q), 142.1 (C_q), 136.0 (C_q), 127.4 (CH), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 123.7 (CH), 123.6 (CH), 123.5 (CH), 123.4 (CH), 71.2 (C_q), 61.1 (CH), 61.0 (CH), 60.7 (CH), 25.8 (COCH₃).

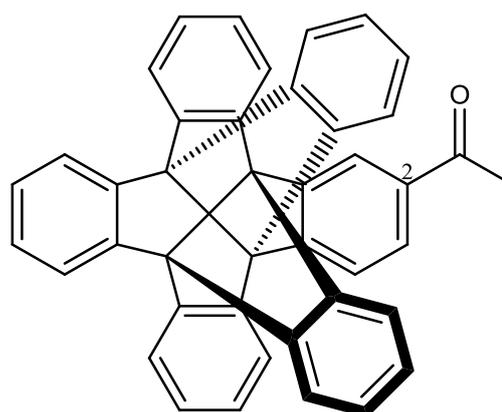
MS (EI): m/z (%): 410 (100, M⁺), 395 (23, [M - CH₃]⁺), 367 (39, [M - CO - CH₃]⁺).

IR: $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2960, 2919, 2850, 2359, 2340, 1731, 1676, 1600, 1567, 1473, 1456, 1417, 1355, 1286, 1258, 1087, 1013, 861, 794, 755, 737, 696, 643, 628, 597, 490, 441, 418, 409.$

**7.2.7. (4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']Dibenzodibenzo[a,f]dibenzo[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-cd]pentalen-2-yl)ethanon
(2-Acetylcentrohexaindan, 31)**

Es werden 94.5 mg Aluminiumchlorid (70.9 mmol) in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 0.02 mL (282 μmol) Acetylchlorid versetzt. Die Lösung wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu der abgekühlten Lösung werden langsam 20.3 mg (39.1 μmol) Centrohexaindan **5** in 5.0 mL Dichlormethan zugetropft und auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Nach sechs Stunden wird die Lösung auf Eiswasser gegeben und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird eingengt. Das Rohprodukt wird in Cyclohexan/Chloroform-Gemisch (1:1) aufgenommen und in diesem Fließmittel durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt. Das Monoacetyl-Derivat kann als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 7.6 mg (13.7 μmol ; 35%)
Schmelzpunkt: > 410 °C
Summenformel: C₄₃H₂₆O
Molmasse: 558.67 g/mol
R_f-Wert: 0.36



31

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.40 (s, 1H), 7.87 (m, 4H), 7.79 (m), 7.30 (m), 2.59 (s, 3H).

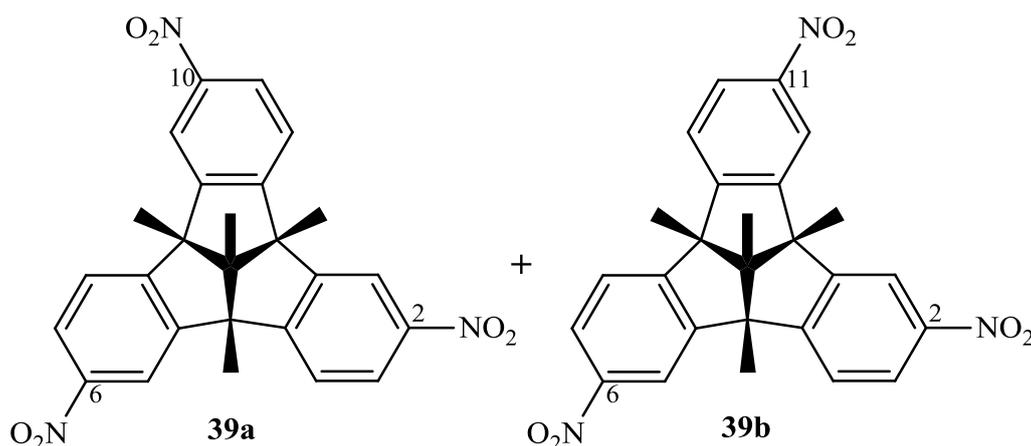
MS (EI): m/z (%): 558 (63, M⁺), 543 (55, [M - CH₃]⁺), 516 (100, [M - CO - CH₃]⁺).

7.2.8. Neue Synthese für das C_1,C_3 -Gemisch (3:1) des 4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,6,10(11)-trinitro-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo-[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden (Trinitrotetramethyltribenzotriquinacen, 39)

Es werden 18.8 mg (55.9 μmol) Tetramethyltribenzotriquinacen **32** in 4.0 mL Tetrachlorkohlenstoff und 2.0 mL Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und langsam 1.0 mL (24.0 mmol) rauchende Salpetersäure zugegeben. Die Lösung wird bei dieser Temperatur drei Stunden lang gerührt und anschließend vorsichtig auf Eiswasser gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das C_1,C_3 -Gemisch im Verhältnis 3:1 als schwach gelblicher Feststoff erhalten.

Da die Verbindung literaturbekannt ist, wird zur Analytik nur das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

Ausbeute: 23.7 mg (50.3 μmol ; 90%)



Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$

Molmasse: 471.46 g/mol

7.2.9. Versuche zur Darstellung des 4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2-nitro-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]indens (Mononitrotetramethyltribenzotriquinacen, 46)

a) 200 mg Clayfen (Eisen(III)-nitrat-nonahydrat auf Montmorillonit K10) werden in 3.0 mL Tetrachlorkohlenstoff und 1.5 mL Essigsäureanhydrid suspendiert. Zu dieser Suspension werden 24.8 mg (73.7 μmol) Tetramethyltribenzotriquinacen gegeben und zwölf Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Analytik einer Probe zeigt noch viel nicht umgesetztes Edukt, etwas gewünschtes Mono-Produkt und einen kleinen Teil höher substituierte Produkte. Die Suspension wird auf 0 °C abgekühlt, mit 0.01 mL rauchende Salpetersäure (239 μmol) versetzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur weitergerührt. Es entstand ein Gemisch aus mono- und mehrfach-substituierten Produkten aus dem das mono-Nitrotetramethyltribenzotriquinacen nicht isoliert werden konnte.

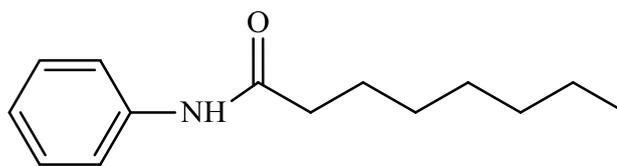
b) Es werden 22.7 mg (67.5 μmol) Tetramethyltribenzotriquinacen, 45.8 mg (539 μmol) Natriumnitrat und 303 Oxalsäure-Dihydrat in einem Achatmörser 15 Minuten lang verrührt. Das Feststoffgemisch wird auf dest. Wasser gegeben und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es konnte nur Edukt isoliert werden und es ist keine Umsetzung feststellbar.

7.2.10. *N*-Phenyloctanamid 50

Es werden 0.5 mL (5.48 mmol) Anilin in 5.0 mL Toluol gelöst und 0.94 mL (5.49 mmol) Octansäurechlorid zugegeben. Die Lösung wird drei Stunden lang im Ultraschallbad behandelt und mit dest. Wasser versetzt. Es wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit dest. Wasser gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Da die Verbindung literaturbekannt ist, wird zur Analytik nur das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

Ausbeute: 1.131 g (5.157 mmol; 94%)



50

Summenformel: C₁₄H₂₁NO

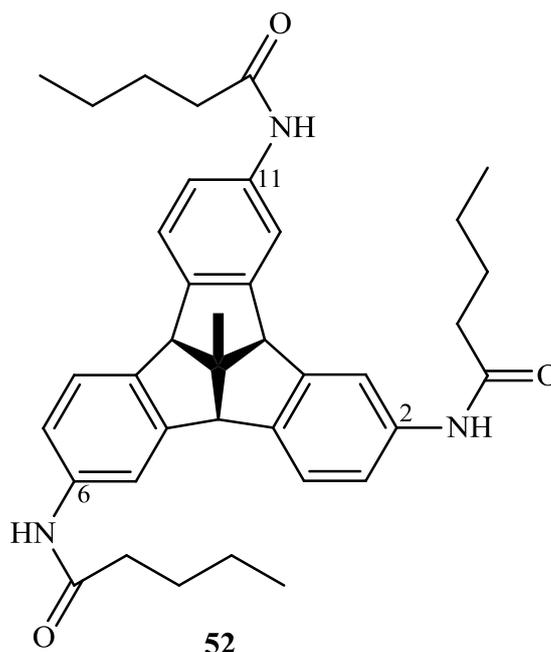
Molmasse: 219.31 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.54 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.33 (t, *J* = 7.9 Hz, 3H), 7.11 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 2.37 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.77 – 1.72 (quin, 2H), 1.39 – 1.27 (m, 8H), 0.90 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H).

7.2.11. *N,N',N''*-(12d-Methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrobenzo[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-*ab*]inden-2,6,11-triyl)tripentanamid 52

Es werden 20.8 mg Triamino-monomethyltribenzotriquinacen **51** (*C_I*-Isomer; 61.3 μmol) in 5.0 mL Toluol gelöst und 0.02 mL (183 μmol) Valeriansäurechlorid zugegeben. Die Lösung wird drei Stunden im Ultraschallbad behandelt und dann mit Wasser versetzt. Es wird dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit dest. Wasser gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittelgemisch vorsichtig im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 33.7 mg (56.9 μmol ; 93%)
Schmelzpunkt: 205 $^{\circ}\text{C}$
Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_3$
Molmasse: 591.78 g/mol
R_f-Wert: 0.29
(Cyclohexan / Essigester 1:1)



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.76 (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.42 – 7.35 (dd, $J = 16.0, 8.2$ Hz, 2H), 7.35 – 7.31 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.26 – 7.21 (s, 2H), 7.16 – 7.12 (2s, 2H), 4.40 – 4.34 (2s, 3H), 2.39 – 2.33 (t, 6H), 1.76 – 1.69 (p, $J = 7.7$ Hz, 6H), 1.64 (s, 3H), 1.46 – 1.37 (h, $J = 7.4$ Hz, 6H), 0.98 – 0.94 (t, $J = 7.2$ Hz, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 170.7 (C_q), 145.1 (C_q), 144.7 (C_q), 140.2 (C_q), 136.3 (C_q), 123.5 (CH), 114.8 (CH), 62.3 (CH), 61.8 (CH), 61.4 (CH), 61.0 (C_q), 36.3 (CH_2), 26.7 (CH_2), 21.3 (CH_2), 12.8 (CH_3).

MS (ESI) m/z (%): 614.3 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$.

IR: $\tilde{\nu}$ cm^{-1}) = 3647, 3293, 2953, 2869, 2359, 2340, 1730, 1656, 1596, 1537, 1488, 1429, 1360, 1313, 1247, 1230, 1214, 1197, 1155, 1119, 1025, 932, 886, 860, 794, 768, 729, 620, 576, 525, 483, 469, 457, 419, 409.

7.2.12. Neue Synthesen für das 2,3,6,7,10,11-Hexabrom-4b,8b,12b,12d-tetramethyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden (Hexabromtetramethyltribenzotriquinacen, 10)

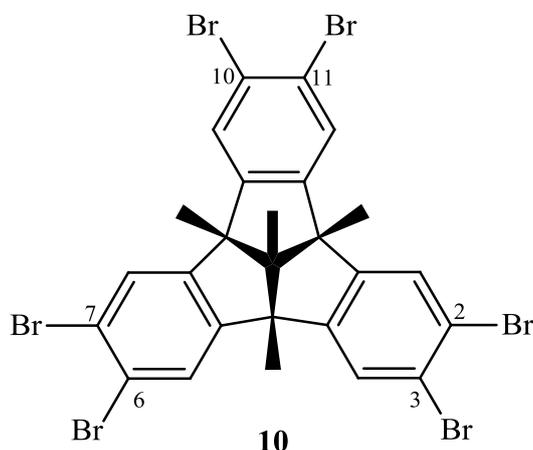
a) Es werden 22.0 mg (65.4 μmol) Tetramethyltribenzotriquinacen **32** und 156.3 mg (878 μmol) *N*-Bromsuccinimid in 10 mL Trifluoressigsäure gelöst und unter Rückfluss fünf Tage lang auf 90 °C erwärmt. Unter Eiskühlung wird die Lösung mit Wasser versetzt und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Hexabrom-Derivat als farbloses Pulver erhalten.

b) Es werden 101.1 mg (300 μmol) Tetramethyltribenzotriquinacen **32** und 1.606 g (9.02 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 45 mL Chloroform gelöst und mit 15 mL Trifluoressigsäure versetzt. Die Lösung wird drei Tage lang unter Rückfluss (70 °C) erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf Eis gegeben und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Hexabrom-Derivat wird als farbloses Pulver erhalten.

c) Es werden 22.4 mg (66.6 μmol) Tetramethyltribenzotriquinacen **32** und 431.7 mg (2.43 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 15 mL Trifluoressigsäure gelöst und unter Rückfluss im Ultraschallbad 16 Stunden lang auf 70 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Chloroform aufgenommen und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Hexabrom-Derivat kann als farbloses Pulver isoliert werden.

d) Es werden 10.7 mg (31.8 μmol) Tetramethyltribenzotriquinacen **32** und 140.7 mg (790 μmol) *N*-Bromsuccinimid in 5.0 mL Trifluoressigsäure gelöst. Die Lösung wird in der Mikrowelle bei max. 50 Watt unter Rückfluss drei Stunden lang auf 70 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Chloroform aufgenommen, einmal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Hexabrom-Derivat wird als farbloses Pulver erhalten.

- Ausbeute:**
- a) 47.1 mg (58.1 μmol ; 89%)
 - b) 224.8 mg (277 μmol ; 92%)
 - c) 47.5 mg (58.6 μmol ; 88%)
 - d) 20.1 mg (24.8 μmol ; 78%)



Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Br}_6$

Molmasse: 809.85 g/mol

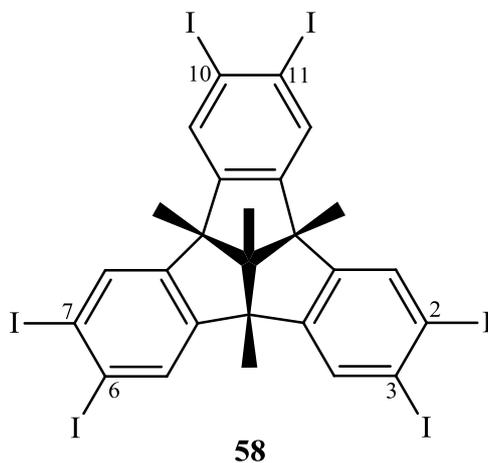
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.53 (s, 6H), 1.59 (s, 9H), 1.31 (s, 3H).

7.2.13. Neue Synthesen für das 2,3,6,7,10,11-Hexaiod-4b,8b,12b,12d-tetramethyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden (Hexaiodotetramethyltribenzotriquinacen, 58)

a) Es werden 15.4 mg (45.8 μmol) Tetramethyltribenzotriquinacen **32** und 311.3 mg (1.38 mmol) *N*-Iodsuccinimid in 40 mL Trifluoressigsäure gelöst. Die Lösung wird vier Stunden lang unter Rückfluss im Ultraschallbad auf 70 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Hexaiod-Derivat wird als farbloses (schwach rosa) Pulver erhalten.

b) Es werden 26.8 mg (79.7 μmol) Tetramethyltribenzotriquinacen **32** und 397.6 mg (1.77 mmol) *N*-Iodsuccinimid in 40 mL Trifluoressigsäure gelöst. Die Lösung wird eine Stunde lang unter Rückfluss in der Mikrowellen-Apparatur bei max. 50 Watt auf 70 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Chloroform aufgenommen und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Hexaiod-Derivat wird als farbloses (schwach rosa) Pulver erhalten.

Ausbeute: a) 36.1 mg (33.1 μmol ; 72%)
b) 31.8 mg (29.1 μmol ; 88%)



Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{I}_6$

Molmasse: 1091.85 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.76 (s, 6H), 1.57 (s, 9H), 1.28 (s, 3H).

**7.2.14. 2,3,6,7,10,11-Hexabrom-12d-methyl-4b,8b,12b-tripropyl-
4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden
(Hexabrommethyltripropyltribenzotriquinacen, 59)**

Es werden 198.4 mg (472 μmol) Methyltripropyltribenzotriquinacen **32** und 2.548 g (14.30 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 45 mL Chloroform gelöst und mit 15 mL Trifluoressigsäure versetzt. Die Lösung wird 2 Tage lang unter Rückfluß (70 °C) erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf Eis gegeben und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als farbloses Pulver erhalten.

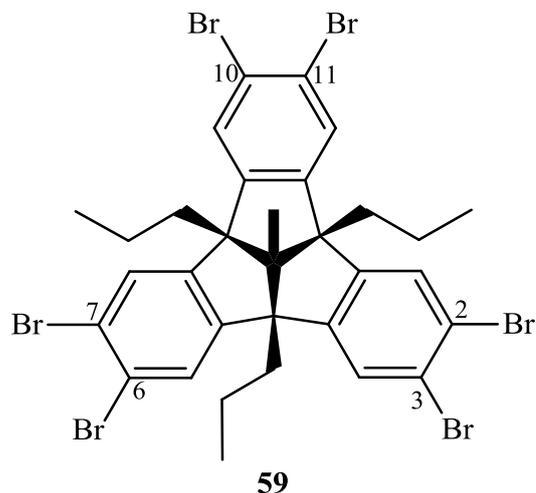
Ausbeute: 312.0 mg (349 μmol ; 74%)

Schmelzpunkt: 363-365 °C (Zers.)

Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Br}_6$

Molmasse: 894.00 g/mol

R_f-Wert: 0.74



¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.46 (s, 6H), 2.09 – 2.00 (m, 6H), 1.57 (s, 3H), 1.20 – 1.09 (h, 6H), 0.95 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 147.9 (C_q), 128.3 (CH), 124.0 (C_q), 73.2 (C_q), 66.5 (C_q), 40.3 (CH_2), 20.3 (CH_2), 15.0 (CH_3), 14.9 (CH_3).

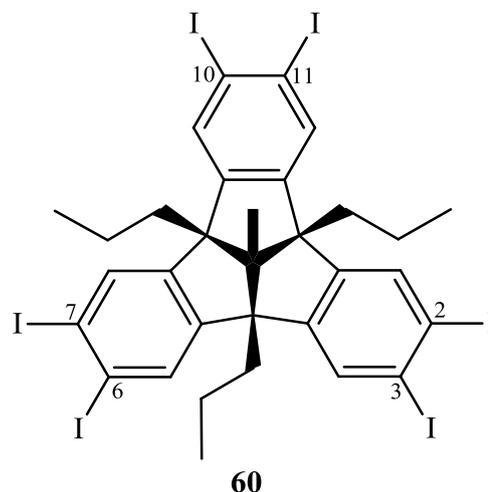
MS (EI) m/z (%): 894 (6, M^+), 851 (100, $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$), 808 (14, $[\text{M} - 2\text{C}_3\text{H}_7]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2955, 2868, 1737, 1451, 1374, 1353, 1295, 1226, 1181, 1100, 1050, 936, 900, 879, 867, 850, 815, 789, 773, 735, 681, 640, 628, 585, 538, 504, 490, 450, 409.

**7.2.15. 2,3,6,7,10,11-Hexaiodo-12d-methyl-4b,8b,12b-tripropyl-
4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden
(Hexaiodmethyltripropyltribenzotriquinacen, 60)**

Es werden 95.3 mg (227 μmol) Methyltripropyltribenzotriquinacen **32** und 1.4715 g (8.27 mmol) *N*-Iodsuccinimid in 100 mL Trifluoressigsäure gelöst und 16 Stunden lang unter Rückfluss im Ultraschallbad auf 70 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Ethylacetat aufgenommen, einmal mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als farbloses (schwach rosanes) Pulver erhalten.

Ausbeute: 198.1 mg (168 μmol ; 74%)
Schmelzpunkt: 374 °C
Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{I}_6$
Molmasse: 1176.01 g/mol
R_f-Wert: 0.74



¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.69 (s, 6H), 2.09 – 2.00 (m, 6H), 1.57 (s, 3H), 1.20 – 1.09 (h, 6H), 0.95 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 148.0 (C_q), 133.1, 105.7 (C_q), 71.8 (C_q), 65.2 (C_q), 39.0 (CH_2), 28.6, 19.3 (CH_2), 13.9 (CH_3).

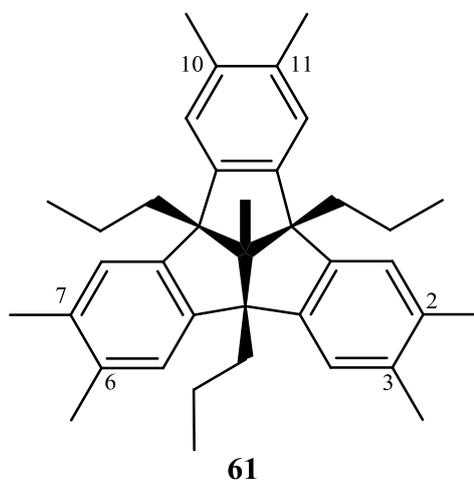
MS (EI) m/z (%): 1176 (9, M^+), 1133 (100, $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$), 1090 (7, $[\text{M} - 2\text{C}_3\text{H}_7]^+$), 1007 (69), 963 (4), 879 (16).

IR: $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2952, 2923, 2364, 1736, 1719, 1701, 1449, 1375, 1340, 1259, 1228, 1217, 1196, 1080, 898, 879, 867, 841, 799, 756, 677, 669, 495, 446.$

7.2.16. 2,3,6,7,10,11,12d-Heptamethyl-4b,8b,12b-tripropyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden (Heptamethyl-tripropyltribenzotriquinacen, 61)

Eine Lösung von 51.7 mg (57.8 μmol) Hexabrommethyltripropyltribenzotriquinacen **59**, 3.6 mg (20.3 μmol) Palladium(II)-chlorid und 11.5 mg (43.8 μmol) Triphenylphosphin in 10 mL Tetrahydrofuran (Extra dry) wird unter Argonatmosphäre 30 min bei 50 °C gerührt. Es werden 1.1 mL (2.2 mmol) einer zweimolaren Lösung von Trimethylaluminium in Hexan hinzugegeben und 20 Stunden lang unter Rückfluss (70 °C) erwärmt. Die abgekühlte Mischung wird mit feuchtem Tetrahydrofuran und 2 M Salzsäure vorsichtig hydrolysiert. Es wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem Rohprodukt kann analysenreines Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Chloroform 1:1) und anschließender Kugelrohrdestillation isoliert werden.

Ausbeute:	26.0 mg (51.5 μmol ; 89%)
Schmelzpunkt:	246 °C
Summenformel:	$\text{C}_{38}\text{H}_{48}$
Molmasse:	504.79 g/mol
R_f-Wert:	0.75 (Cyclohexan/Chloroform 1:1)
Exakte Masse:	berechnet 504.37505 ermittelt 504.37564



¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.99 (s, 6H), 2.17 (s, 18H), 2.10 – 2.06 (m, 6H), 1.55 (s, 3H), 1.21 – 1.16 (m, 6H), 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H).

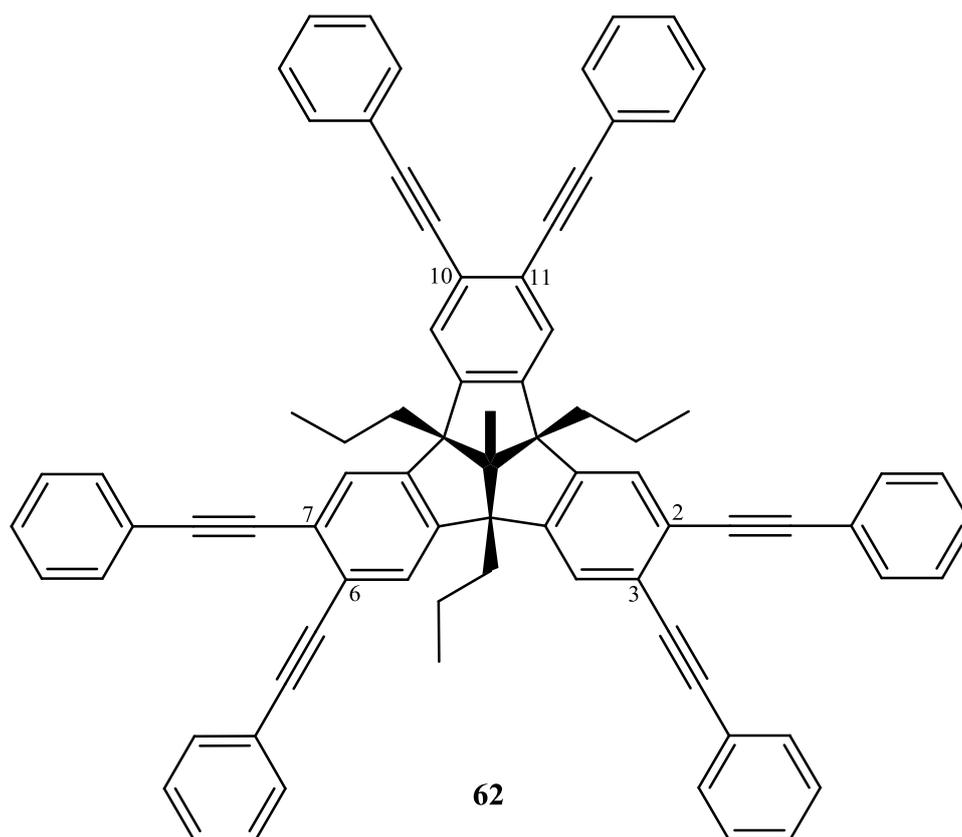
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 146.0 (C_q), 135.3 (C_q), 124.3 (CH), 72.6 (C_q), 66.7 (C_q), 41.0 (CH_2), 20.7 (CH_2), 20.2 (CH_3), 15.3 (CH_3), 15.2 (CH_3).

MS (EI) m/z (%): 504 (7, $[\text{M}]^+$), 460 (100, $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$), 403 (6), 389 (7), 359 (6).

IR: $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3009, 2955, 2914, 2866, 2359, 2342, 1490, 1452, 1380, 1371, 1260, 1093, 1016, 994, 881, 875, 859, 798, 705, 688, 669, 625, 511, 471, 427, 407.$

7.2.17. 12d-Methyl-2,3,6,7,10,11-hexakis(phenylethynyl)-4b,8b,12b-tri-propyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden (Hexaphenylethynyltripropyltribenzotriquinacen, 62)

Eine Mischung aus 51.9 mg (58.1 μmol) Hexabrommethyltripropyltribenzotriquinacen **59**, 7.7 mg (11.0 μmol) Bis-(triphenylphosfin)palladium(II)chlorid, 115 μL (1.05 mmol) Phenylacetylen, 8.3 mg (43.6 μmol) Kupfer(I)iodid und 15.5 mg (59.1 μmol) Triphenylphosfin in 5 mL Triethylamin wird unter Argonatmosphäre drei Tage lang auf 120 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf eisgekühlte 2 M Salzsäure gegeben und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan kann das Hexaphenylethynyl-Derivat **62** analysenrein isoliert werden.



Ausbeute: 47.3 mg (46.3 mmol; 80%)

Schmelzpunkt: > 410 °C

Summenformel: C₈₀H₆₀

Molmasse: 1021.33 g/mol

R_f-Wert: 0.54

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.57 – 7.61 (m, 18H), 7.34 – 7.38 (m, 18H), 2.16 – 2.25 (m, 6H), 1.67 (s, 3H), 1.22 – 1.28 (m, 6H), 0.99 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 148.6 (Cq), 132.1 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 127.4 (CH), 125.8 (Cq), 123.7 (Cq), 93.7 (Cq), 89.0 (Cq), 73.4 (Cq), 67.8 (Cq), 41.0 (CH₂), 20.9 (CH₂), 15.4 (CH₃).

MS (ESI) *m/z* (%): 1127.5 [M + ¹⁰⁷Ag]⁺.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2960, 2867, 2364, 2341, 1738, 1594, 1495, 1472, 1440, 1403, 1374, 1258, 1088, 1067, 1014, 906, 895, 871, 795, 747, 721, 682, 553, 540, 526, 505, 484, 457, 444, 405.

**7.2.18. 12d-Methyl-2,3,6,7,10,11-hexaphenyl-4b,8b,12b-tripropyl-
4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden
(Hexaphenylmethyltripropyltribenzotriquinacen, 63)**

Es werden 52.5 mg (44.6 μ mol) Hexaiodmethyltripropyltribenzotriquinacen **60**, 180.0 mg (1.48 mmol) Phenylboronsäure, 10.0 mg (17.4 μ mol) Palladiumbis(dibenzylidenaceton), 436.0 mg (7.77 mmol) Kaliumhydroxid und 49.4 mg (188 μ mol) Triphenylphosphin unter Argon in einer Mischung aus 6.5 mL Nitrobenzol und 2.0 mL Wasser suspendiert. Die Suspension wird drei Tage lang unter Rückfluss auf 100 °C erwärmt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 40 mL *tert.*-Butylmethylether verdünnt, zweimal mit 15 mL 2 M Kaliumhydroxid, einmal mit 15 mL 2 M Salzsäure und einmal mit 15 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum durch Kugelrohrdestillation entfernt. Aus dem Rohprodukt kann das gewünschte Hexaphenylmethyltripropyltribenzotriquinacen durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Chloroform 1:1) als farbloser Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 37.4 mg (42.6 μ mol; 96%)

Schmelzpunkt: 205 °C

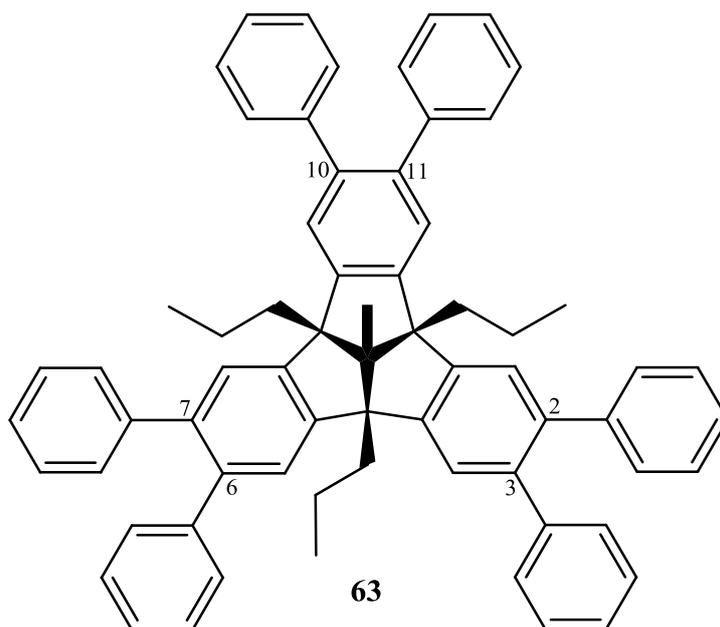
Summenformel: C₆₈H₆₀

Molmasse: 877.20 g/mol

R_f-Wert: 0.73

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.37 (s, 6H), 7.18 – 7.14 (m, 18H), 7.06 – 7.02 (m, 12H), 2.33 – 2.28 (m, 6H), 1.76 (s, 3H), 1.40 – 1.33 (m, 6H), 0.99 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 147.6 (Cq), 142.0 (Cq), 140.3 (Cq), 130.1 (CH), 127.8 (CH), 126.4 (CH), 125.5 (CH), 73.6 (Cq), 67.3 (Cq), 41.2 (CH₂), 20.9 (CH₂), 15.4 (CH₃), 15.3 (CH₃).



MS (EI) m/z (%): 877 (13, M^+), 833 (100, $[M - C_3H_7]^+$), 791 (7).

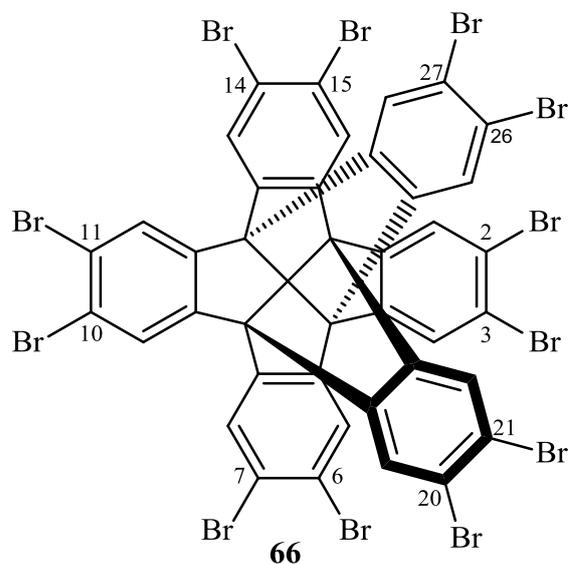
IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3021, 2959, 2868, 1740, 1599, 1474, 1442, 1375, 1259, 1217, 1072, 1015, 902, 877, 795, 765, 695, 620, 588, 575, 549, 509, 456, 420.

**7.2.19. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecabrom-4b,12b[1',2']:8b,16b
[1'',2'']dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]-
pentalen (Dodecabromcentrohexaindan, 66)**

a) Es werden 40.2 mg (77.7 μ mol) Centrohexaindan **5** und 936.5 mg (5.26 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 40 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und mit 0.4 mL Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die Lösung wird zwei Tage lang bei 70 °C unter Rückfluss im Ultraschallbad behandelt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in dest. Wasser suspendiert und über Faltenfilter filtriert. Der Filter wird mit einer Mischung aus Ethanol, tech. und dest. Wasser (1:5) dreimal nachgewaschen.

b) Es werden 10.2 mg (19.7 μmol) Centrohexaindan **5** und 242.0 mg (1.36 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 20 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und mit 0,2 mL Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die Lösung wird 10 Stunden lang bei 70 °C und max. 50 Watt unter Rückfluss in der Mikrowelle erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Wasser suspendiert und über Faltenfilter filtriert. Der Filter wird dreimal mit dest. Wasser und einmal mit Wasser/Ethanol, tech. (3:1) gewaschen. Das gereinigte Produkt enthält geringe Mengen Lösemittel/Wasser-Einschlüsse.

Ausbeute: > 90%
Schmelzpunkt: > 410 °C
Summenformel: C₄₁H₁₂Br₁₂
Molmasse: 1463.38 g/mol
R_f-Wert: nicht bestimmbar



¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅): δ [ppm] = 9.04 (s, 12H).

¹³C-NMR (125 MHz, Pyridin-d₅): δ [ppm] = 147.1 (C_q), 130.1 (CH), 126.6 (C_q), 98.3 (C_q), 71.9 (C_q).

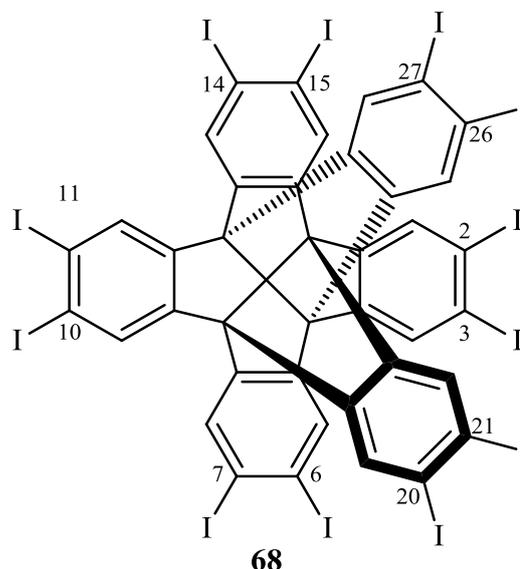
MS (ESI): 1489.9/1491.8/1493.8/1495.8/1497.8/1499.8/1501.8/1503.8/1505.8
 (6/24/53/88/100/98/66/33/10, [M + Cl]⁻)

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2360, 2342, 1717, 1452, 1359, 1269, 1630, 1103, 964, 886, 874, 678, 669, 657, 514, 496, 401.

**7.2.20. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecaiod-4b,12b[1',2']:8b,16b
[1'',2'']dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]-
pentalen (Dodecaiodcentrohexaindan, 68)**

Es werden 45.3 mg (87.6 μmol) Centrohexaindan **5** und 1.3181 g (5.86 mmol) *N*-Iodsuccinimid in 70 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und mit 0.5 mL Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die Lösung wird 18 Stunden lang bei 70 °C unter Rückfluß im Ultraschallbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in dest. Wasser suspendiert und über Faltenfilter filtriert. Der Filter wird mit dest. Wasser gewaschen.

Ausbeute: > 95%
Schmelzpunkt: > 410 °C
Summenformel: C₄₁H₁₂I₁₂
Molmasse: 2027.9 g/mol
R_f-Wert: nicht bestimmbar



¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-*d*₅): δ [ppm] = 9.31 (s, 12H).

¹³C-NMR (125 MHz, Pyridin-*d*₅): δ [ppm] = 148.1 (C_q), 111.2 (C_q), 71.6 (C_q).

MS (ESI): 2061.9 [M + ³⁵Cl]⁻

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2359, 2342, 1714, 1438, 1342, 1255, 1157, 1085, 1058, 951, 877, 859, 752, 666, 484.

**7.2.21. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecamethyl-4b,12b[1',2']:8b,16b
[1'',2'']dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]-
pentalen (Dodecamethylcentrohexaindan, 69)**

Eine Mischung von 46.3 mg (31.6 μmol) Dodecabromcentrohexaindan **66**, 10.9 mg (61.5 μmol) Palladium(II)-chlorid und 36.1 mg (137.6 μmol) Triphenylphosphin in 25 mL Tetrahydrofuran (Extra dry) wird unter Argonatmosphäre 30 min bei 50 °C gerührt. Es werden 1.4 mL (2.8 mmol) einer zweimolaren Lösung von Trimethylaluminium in Toluol hinzugegeben und zwei Tage lang unter Rückfluss (70 °C) erwärmt. Die abgekühlte Mischung wird mit feuchtem Tetrahydrofuran und 2 M Salzsäure vorsichtig hydrolysiert. Es wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem Rohprodukt kann das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Chloroform) und anschließender Kugelrohrdestillation isoliert werden.

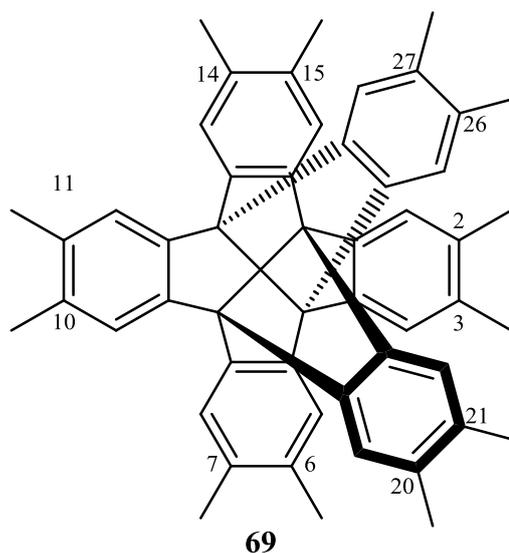
Ausbeute: 21.5 mg (31.4 μmol ; 99 %)

Schmelzpunkt: >410 °C

Summenformel: C₅₃H₄₈

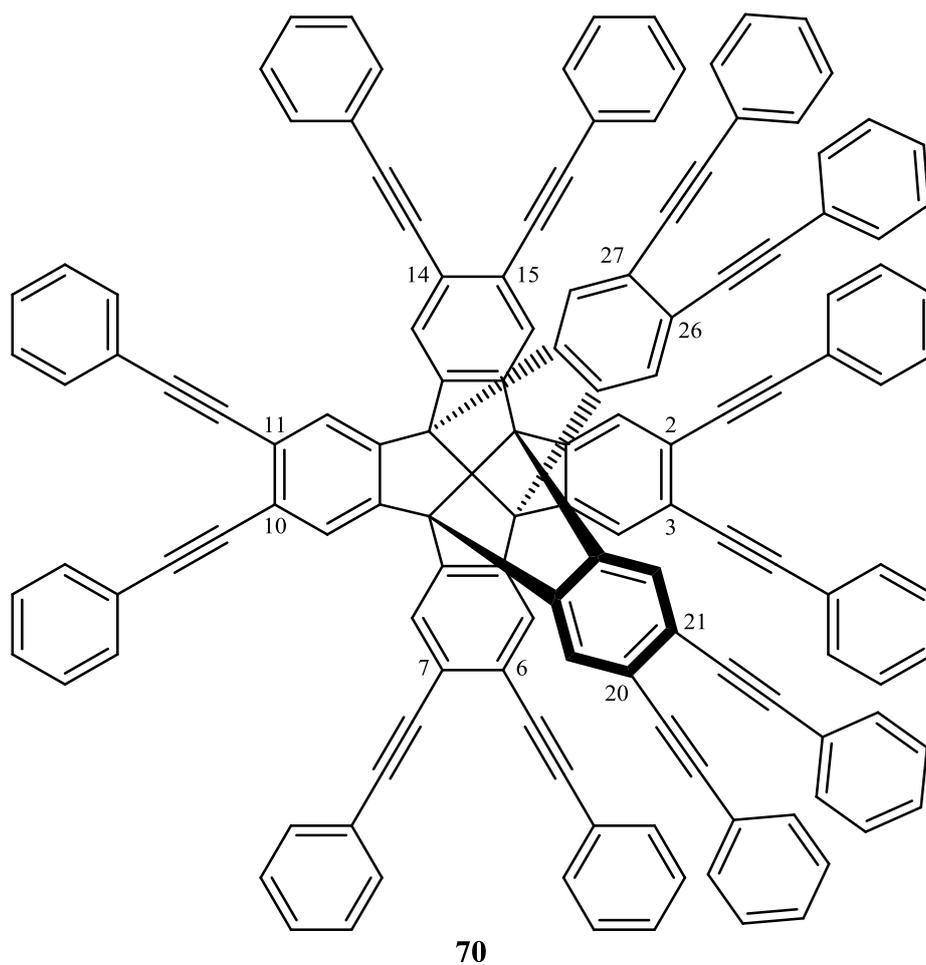
Molmasse: 684.95 g/mol

R_f-Wert: 0.85 (Chloroform)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.45 (s, 12H), 2.22 (s, 36H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.3 (C_q), 135.2 (C_q), 123.6 (CH), 96.2 (C_q), 70.9 (C_q), 19.1 (CH₃).



Schmelzpunkt: >410 °C

Summenformel: C₁₃₇H₇₂

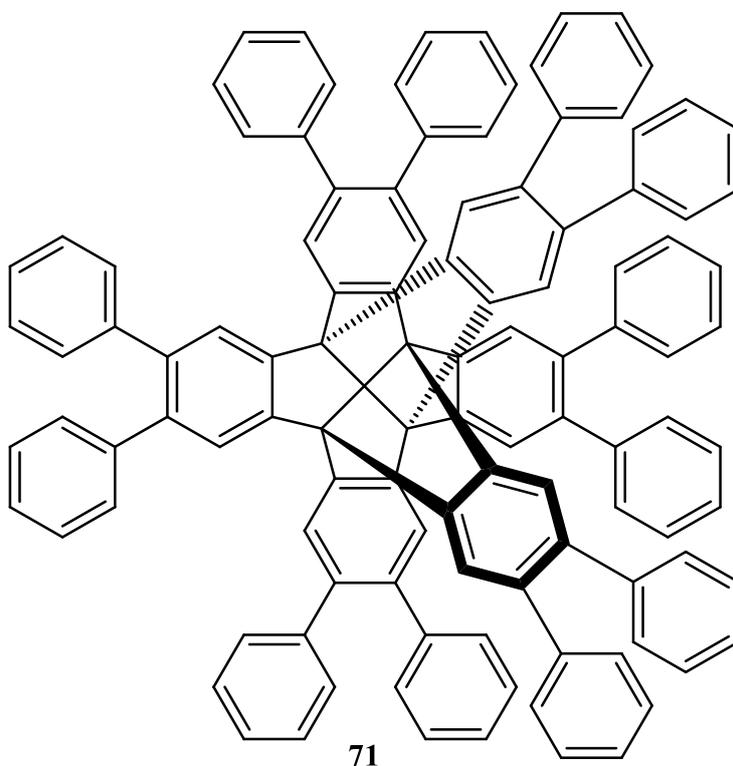
Molmasse: 1718.04 g/mol

¹H-NMR (500 MHz): δ [ppm] = 8.05 (s, 12H), 7.65 (s, 24H), 7.36 (s, 36H).

MS (ESI): 1825.8 [M + ¹⁰⁷Ag]⁺.

7.2.23. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecaphenyl-4b,12b[1',2']: **8b,16b-**
[1'',2'']-dibenzodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]-
pentalen (Dodecaphenylcentrohexaindan, 71)

Es werden 30.6 mg (15.1 μmol) Dodecaiodcentrohexaindan **68**, 130.4 mg (1.06 mmol) Phenylboronsäure, 3.4 mg (5.91 μmol) Palladiumbis(dibenzylidenaceton), 263.4 mg (4.69 mmol) Kaliumhydroxid und 36.6 mg (139.5 μmol) Triphenylphosphin unter Argon in einer Mischung aus 13 mL Nitrobenzol und 4 mL Wasser suspendiert. Die Suspension wird drei Tage lang unter Rückfluss auf 100 °C erwärmt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 20 mL *tert.*-Butylmethylether verdünnt, zweimal mit 10 mL 2 M Kaliumhydroxid, einmal mit 10 mL 2 M Salzsäure und einmal mit 10 mL dest. Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum durch Kugelrohrdestillation entfernt. Aus dem Rückstand kann durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Chloroform 1:1) das Dodecaphenylcentrohexaindan **71** isoliert werden



Ausbeute: 13.5 mg (9.44 μmol ; 63%)

Schmelzpunkt: > 410 °C

Summenformel: C₁₁₃H₇₂

Molmasse: 1429.78 g/mol

R_f-Wert: 0.53 (Cyclohexan/Chloroform 1:1)

¹H-NMR (500 MHz): δ [ppm] = 7.94 (s, 6H), 7.19 – 7.17 (m, 18H), 7.06 – 7.04 (m, 12H).

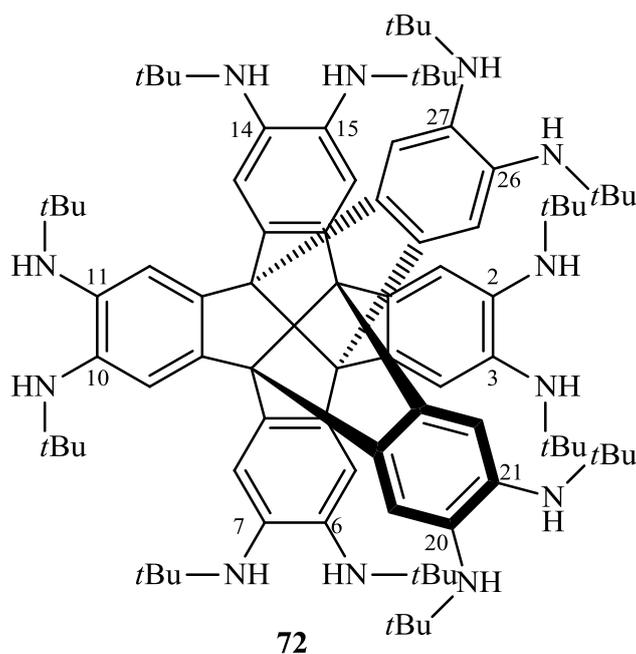
¹³C-NMR (125 MHz): 146.2 (C_q), 141.0 (C_q), 140.3 (C_q), 128.9 (CH), 126.8 (CH), 125.5 (CH), 124.9 (CH), 96.9 (C_q), 71.8 (C_q).

MS (ESI): *m/z* (%): 1536.6 [M + ¹⁰⁷Ag]⁺.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2961, 2360, 2341, 1471, 1442, 1375, 1259, 1072, 1018, 892, 796, 762, 697, 669, 636, 573, 517, 483.

**7.2.24. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodeca(*tert*-butylamino)-4b,12b-[1',2']:8b,16b[1'',2'']-dibenzodibenzo[*a,f*]dibenzo-[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-*cd*]pentalen
(Dodeca-*tert*-butylaminocentrohexaindan, 72)**

Es werden 31.3 mg (21.4 μmol) Dodecabromcentrohexaindan **66**, 4.6 mg (20.5 μmol) Palladium(II)-acetat, 7.9 mg (18.5 μmol) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazoliumchlorid und 123.0 mg (1.28 mmol) Natrium-*tert*-butanolat in 10 mL Toluol suspendiert. Unter Argonatmosphäre werden 0.06 mL (572 μmol) *tert*-Butylamin zugegeben und die Mischung wird im Ultraschallbad zwei Tage lang auf 80 °C unter Rückfluss erwärmt. Die abgekühlte Lösung wird über Celite 535 filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Fließmittel: Cyclohexan/Chloroform 1:1) gereinigt. In der Produktmischung kann das gewünschte Produkt **72** nachgewiesen, aber nicht isoliert werden.



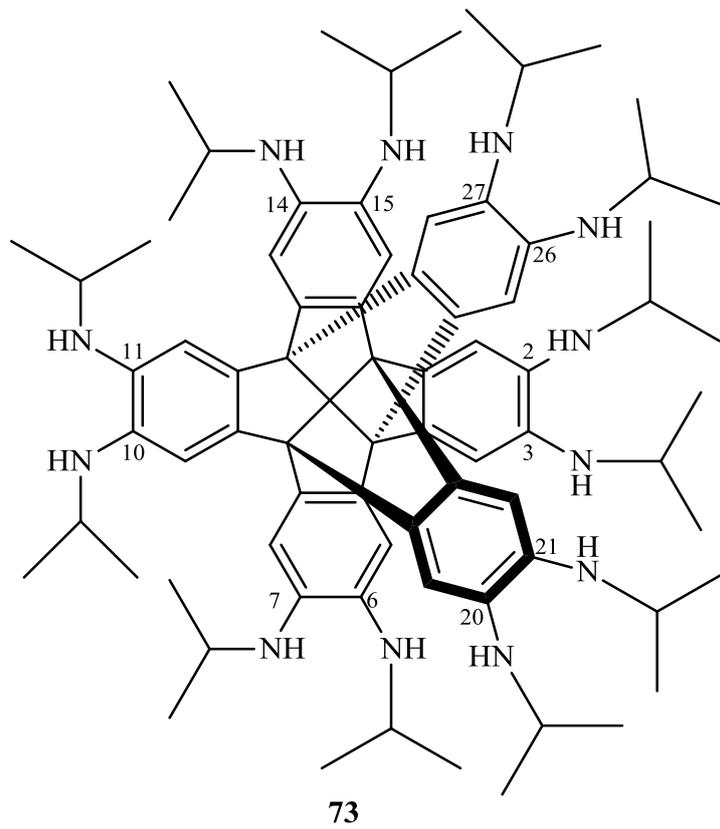
Summenformel: C₈₉H₁₃₂N₁₂

Molmasse: 1370.08 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.50 ppm (s, 12H), 1.56 ppm (s, 108H).

**7.2.25. 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodeca(isopropyl)-4b,12b[1',2']:
8b,16b[1'',2'']-dibenzodibenzo[a,f]dibenzo-[2,3:4,5]pentaleno-
[1,6-cd]pentalen (Dodeca-isopropylaminocentroxindan, 73)**

Es werden 20.4 mg (13.9 μmol) Dodecabromcentroxindan **66**, 2.9 mg (12.9 μmol) Palladium(II)-acetat, 6.1 mg (14.4 μmol) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazoliumchlorid und 58.6 mg (610 μmol) Natrium-*tert*-butanolat in 10 mL Toluol suspendiert. Unter Argonatmosphäre werden 0.04 mL (466 μmol) Isopropylamin zugegeben und die Mischung wird im Ultraschallbad zwei Tage lang auf 80 °C unter Rückfluss erwärmt. Die abgekühlte Lösung wird über Celite 535 filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Fließmittel: Cyclohexan/Essigester 3:1) gereinigt. In der Produktmischung kann das gewünschte Produkt **73** nachgewiesen, aber nicht isoliert werden.



Summenformel: $C_{77}H_{108}N_{12}$

Molmasse: 1201.76 g/mol

8. Literaturverzeichnis

- [1] D. Kuck, *Chem. Ber.* **1993**, *127*, 409–425.
- [2] D. Kuck in Carbon Rich Compounds I, *Topics in Current Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, **1998**, pp. 167-220.
- [3] L. Zhou, X.-P. Cao, B. Neumann, H.-G. Stammeler, D. Kuck, *Synlett* **2005**, 2771–2775.
- [4] a) L. A. Paquette *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1979**, pp. 41–165; b) L. A. Paquette, A. M. Doherty, *Polyquinane chemistry: Syntheses and Reactions*; Springer-Verlag, Berlin, New York, **1987**.
- [5] P. Gund, T. M. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4458–4465.
- [6] H. W. Thompson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 621–625.
- [7] D. Kuck, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 515–516; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 508-509.
- [8] D. Kuck, A. Schuster, B. Paisdor, D. Gestmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 721.
- [9] D. Kuck, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 749–775.
- [10] D. Kuck, D. Barth, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [11] T. Wang, Q.-Q. Hou, Q.-F. Teng, X.-J. Yao, W.-X. Niu, X.-P. Cao, D. Kuck, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12412–12424.
- [12] E. U. Mughal, Dissertation, Universität Bielefeld, **2013**.
- [13] W.-X. Niu, T. Wang, Q.-Q. Hou, Z.-Y. Li, X.-P. Cao, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*(19), 6704–6707.
- [14] W.-R. Xu, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, in Druck.
- [15] W. Greschner, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2012**.
- [16] W. Greschner, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [17] J. Tellenbröker, Dissertation, Universität Bielefeld, **1999**.
- [18] J. Tellenbröker, D. Kuck, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1000–1004 ; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 919-922.
- [19] C. Segarra, J. Linke, E. Mas-Marzá, D. Kuck, E. Peris, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10572.
- [20] G. Markopoulos, L. Henneicke, J. Shen, Y. Okamoto, P. G. Jones, H. Hopf, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13057–13060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12884 –12887.

- [21] R. Saravanakumar, G. Markopoulos, L. Bahrin, P. Jones, H. Hopf, *Synlett* **2013**, *24*, 453–456.
- [22] D. Kuck, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4885–4925.
- [23] D. Kuck, *Naturwissenschaftliche Rundschau* **2013**, 138–139.
- [24] D. Kuck, T. Lindenthal, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1449–1460.
- [25] S. Klotzbach, T. Scherpf, F. Beuerle, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12454–12457.
- [26] C. A. Dullaghan, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, D. Kuck, C. Fusco, R. Curci, *Organometallics* **2000**, *19*, 2233–2236.
- [27] Y. Kirchwehm, A. Damme, T. Kupfer, H. Braunschweig, A. Krüger, *Chem. comm.* **2012**, *48*, 1502–1504.
- [28] D. Kuck, H. Bögge, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8107–8109.
- [29] A. Schuster, Dissertation, Universität Bielefeld, **1991**.
- [30] D. Kuck, R. A. Krause, D. Gestmann, F. Posteher, A. Schuster, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5247–5258.
- [31] D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3472–3475.
- [32] J. Tellenbröker, D. Barth, B. Neumann, H.-G. Stammler, D. Kuck, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 570.
- [33] B. Paisdor, Dissertation, Universität Bielefeld, **1989**.
- [34] a) M. Harig, Dissertation, Universität Bielefeld, **2002**; b) M. Harig, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 1647–1655;
- [35] D. Kuck, T. Hackfort, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Polish J. Chem.* **2007**, 875–892.
- [36] J. Linke, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2007**.
- [37] J. Tellenbröker, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **1995**.
- [38] J. Tellenbröker, D. Kuck, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 329–337.
- [39] a) B. Bredenkötter, Dissertation, Universität Bielefeld, **2000**; b) B. Bredenkötter, B. Neumann, H.-G. Stammler, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 53–65;
- [40] W.-X. Niu, E.-Q. Yang, Z.-F. Shi, X.-P. Cao, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1422–1434.
- [41] T. Wang, Y.-F. Zhang, Q.-Q. Hou, W.-R. Xu, X.-P. Cao, H.-F. Chow, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1062–1069.
- [42] M. Mastalerz, S. Sieste, M. Cenić, I. M. Oppel, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6389–6393.
- [43] A. Cornelis, P. Laszlo, *Synthesis* **1985**, 909–918.

- [44] B. Gigante, A. O. Prazeres, M. J. Marcelo-Curto, A. Cornelis, P. Laszlo, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3445–3447.
- [45] Dr. R.Schenk. Verfahren zur Darstellung von Tetranitromethan aus Essigsäureanhydrid und Salpetersäureanhydrid, *D-Patent* (DE000000211198A).
- [46] S. Beheshti, E. Kianmehr, M. Yahyae, K. Tabatabai, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1056–1058.
- [47] J. P. Michael, C.B. de Koning, G. D. Hosken, T. V. Stanbury, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9635–9648.
- [48] Y. Y. Myint, M. A. Pasha, *Oriental J. Chem.* **2003**, 663–666.
- [49] J. Tellenbröcker, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *8*, 1483–1489.
- [50] S. Bartoli, A. Cipollone, A. Squarcia, A. Madami, D. Fattori, *Synthesis* **2009**, 1305–1308.
- [51] B. Andersh, D. L. Murphy, R. J. Olson, *Synth Comm* **2000**, *30*, 2091–2098.
- [52] G. A. Kubiczak, F. Oesch, J. T. Borlakoglu, H. Kunz, L. W. Robertson, *J. Agric. Food Chem.* **1989**, *37*, 1160–1164.
- [53] F. Fischer, *Chemie in unserer Zeit* **2002**, *36*, 240–244.
- [54] D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, J. Tellenbröcker, C. P. Exner, M. Penk, H. Bögge, A. Müller, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3587–3613.
- [55] S. Shimizu, Y. Imamura, T. Ueki, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 354–358.
- [56] A. M. Kenwright, G. Sandford, A. J. Tadeusiak, D. S. Yufit, J. A. Howard, P. Kilickiran, G. Nelles, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9819–9827.
- [57] S. R. Halper, S. M. Cohen, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4661–4669.
- [58] S. H. Chanteau, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8750–8766.
- [59] T. M. Keller. Aromatic acetylenes as carbon precursors, *US-Patent* (5,980,853).

Anhang A: Röntgenstrukturdaten des Dodecabromcentrohexaindans 66

Table 3: Crystal data and structure refinement for dodecabromcentrohexaindane 66

Identification code	linke03
Empirical formula	C ₄₁ H ₁₂ Br ₁₂
Formula weight	1463.43
Temperature/K	99.99(10)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	13.1914(5)
b/Å	15.0915(3)
c/Å	15.3764(6)
α /°	74.415(3)
β /°	65.201(4)
γ /°	84.567(2)
Volume/Å ³	2676.08(17)
Z	2
ρ_{calc} /mm ³	1.816
μ /mm ⁻¹	10.859
F(000)	1356.0
Crystal size/mm ³	0.148 × 0.078 × 0.0236
2 Θ range for data collection	6.08 to 144.7°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18

Reflections collected	47806
Independent reflections	10504[R(int) = 0.0460]
Data/restraints/parameters	10504/0/478
Goodness-of-fit on F ²	1.061
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0653, wR ₂ = 0.1736
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0759, wR ₂ = 0.1795
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	2.29/-1.52

Table 4: Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for dodecabromocentrophexaindane 66. U_{eq} is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised U_{IJ} tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(\text{eq})$
Br1	6031.5(8)	6321.8(6)	638.1(7)	53.5(2)
Br2	3891.5(8)	6532.4(5)	-48.1(6)	49.5(2)
Br3	-1658.5(8)	5122.5(7)	4089.3(8)	59.0(3)
Br4	-1926.3(7)	3997.0(7)	6373.1(7)	54.2(2)
Br5	2803.5(9)	2850.1(8)	7621.5(7)	62.7(3)
Br6	5255.4(11)	3889.2(9)	5890.4(8)	72.1(3)
Br7	2462.7(9)	889.5(7)	157.2(7)	56.9(2)
Br8	958.6(7)	2793.5(6)	96.7(6)	46.2(2)
Br9	1339.3(12)	-1627.5(7)	5014.0(12)	87.8(4)
Br10	-117.3(9)	-709.4(7)	6948.3(8)	68.3(3)
Br11	7058.4(9)	47.4(8)	1791.4(9)	68.6(3)
Br12	8184.9(9)	1898.4(12)	1892.0(16)	114.0(7)

C1	2846(5)	2706(4)	3414(5)	29.2(13)
C2	3956(5)	3146(4)	3230(4)	27.3(12)
C3	4008(6)	4066(4)	2487(4)	29.5(13)
C4	4873(6)	4732(5)	2037(5)	34.3(14)
C5	4801(6)	5471(4)	1308(5)	36.5(15)
C6	3926(6)	5563(4)	1022(5)	37.0(15)
C7	3048(6)	4914(4)	1491(5)	32.6(14)
C8	3111(6)	4165(4)	2232(5)	30.6(13)
C9	2270(5)	3362(4)	2814(5)	30.5(13)
C10	1187(5)	3581(4)	3599(5)	28.7(13)
C11	355(6)	4172(5)	3470(6)	36.7(15)
C12	-569(6)	4289(5)	4290(6)	37.5(15)
C13	-675(6)	3820(5)	5249(6)	42.9(17)
C14	150(6)	3216(5)	5376(5)	34.9(15)
C15	1072(5)	3103(4)	4554(5)	30.0(13)
C16	2074(5)	2482(4)	4525(5)	29.6(13)
C17	2780(6)	2773(4)	4977(5)	32.7(14)
C18	2482(6)	2682(5)	5984(5)	39.5(16)
C19	3220(7)	2993(5)	6245(5)	43.6(17)
C20	4238(7)	3411(6)	5542(6)	46.7(18)
C21	4549(6)	3507(5)	4534(6)	39.1(15)
C22	3784(6)	3178(4)	4274(5)	33.0(14)
C23	3121(6)	1794(4)	3073(5)	32.8(14)
C24	2717(6)	1975(5)	2244(5)	34.2(14)

C25	2817(6)	1395(5)	1648(6)	38.8(16)
C26	2303(6)	1663(5)	984(5)	36.8(15)
C27	1702(5)	2471(5)	951(5)	33.8(14)
C28	1623(5)	3059(5)	1540(5)	32.7(14)
C29	2168(5)	2814(4)	2167(5)	30.3(13)
C30	2428(6)	1076(5)	3980(6)	36.9(15)
C31	2276(7)	164(5)	4059(6)	43.4(17)
C32	1538(8)	-374(5)	4945(8)	53(2)
C33	959(6)	-8(5)	5737(6)	46.0(19)
C34	1081(6)	928(5)	5687(6)	41.6(16)
C35	1817(6)	1466(5)	4783(5)	36.1(15)
C36	4380(6)	1715(5)	2748(5)	34.7(14)
C37	5051(7)	1001(6)	2414(6)	44.8(17)
C38	6166(7)	1068(6)	2176(6)	48.5(19)
C39	6655(6)	1828(7)	2204(7)	52(2)
C40	5973(6)	2543(6)	2543(6)	46.5(18)
C41	4848(6)	2475(5)	2811(5)	34.3(14)

Table 5: Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for linke03. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+\dots+2hka \times b \times U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br1	52.6(5)	42.7(4)	46.2(5)	0.2(4)	-4.3(4)	-21.8(4)
Br2	67.7(5)	32.8(4)	34.5(4)	-1.0(3)	-11.2(4)	-6.6(3)
Br3	45.0(5)	50.9(5)	80.0(7)	-23.6(5)	-23.8(5)	17.4(4)

Br4	36.4(4)	62.0(5)	56.0(5)	-33.7(4)	-1.0(4)	5.8(4)
Br5	72.5(6)	85.7(7)	30.1(4)	-21.3(4)	-18.0(4)	5.1(5)
Br6	90.9(8)	85.1(7)	52.8(6)	-14.6(5)	-36.4(6)	-30.4(6)
Br7	74.6(6)	56.2(5)	52.1(5)	-30.7(4)	-27.9(5)	4.0(4)
Br8	45.5(4)	58.5(5)	34.9(4)	-12.7(3)	-15.1(3)	-5.4(3)
Br9	102.1(9)	30.5(5)	117.6(11)	-5.0(5)	-36.2(8)	-22.0(5)
Br10	57.1(5)	60.2(6)	64.3(6)	25.4(5)	-21.4(5)	-28.8(4)
Br11	63.4(6)	81.9(7)	79.6(7)	-58.4(6)	-32.3(5)	38.2(5)
Br12	35.8(5)	130.2(12)	197.1(18)	-109.7(13)	-31.3(8)	23.8(6)
C1	32(3)	24(3)	23(3)	-9(2)	-1(3)	-2(2)
C2	31(3)	23(3)	20(3)	-6(2)	-2(2)	-4(2)
C3	39(3)	24(3)	18(3)	-5(2)	-5(3)	-3(2)
C4	30(3)	37(3)	26(3)	-7(3)	0(3)	-10(3)
C5	50(4)	22(3)	26(3)	-7(2)	-4(3)	-6(3)
C6	46(4)	24(3)	28(3)	-10(3)	-1(3)	-1(3)
C7	38(3)	26(3)	28(3)	-9(3)	-6(3)	-1(3)
C8	40(3)	21(3)	20(3)	-6(2)	-1(3)	-5(2)
C9	30(3)	33(3)	23(3)	-10(3)	-2(3)	-4(2)
C10	28(3)	24(3)	27(3)	-14(2)	0(3)	-1(2)
C11	38(3)	32(3)	39(4)	-12(3)	-11(3)	-3(3)
C12	27(3)	28(3)	53(4)	-15(3)	-9(3)	2(2)
C13	36(4)	41(4)	44(4)	-19(3)	-2(3)	-5(3)
C14	34(3)	30(3)	30(3)	-11(3)	1(3)	-9(3)
C15	27(3)	23(3)	31(3)	-9(2)	-1(3)	1(2)

C16	30(3)	26(3)	30(3)	-14(3)	-7(3)	6(2)
C17	38(3)	30(3)	25(3)	-5(3)	-9(3)	2(3)
C18	41(4)	46(4)	25(3)	-11(3)	-7(3)	7(3)
C19	56(4)	45(4)	28(4)	-18(3)	-13(3)	18(3)
C20	58(5)	49(4)	36(4)	-18(3)	-19(4)	2(4)
C21	43(4)	36(4)	39(4)	-9(3)	-17(3)	-3(3)
C22	38(3)	30(3)	29(3)	-9(3)	-10(3)	3(3)
C23	34(3)	29(3)	35(4)	-17(3)	-9(3)	2(3)
C24	36(3)	31(3)	32(3)	-16(3)	-6(3)	-2(3)
C25	40(4)	36(4)	39(4)	-20(3)	-8(3)	-3(3)
C26	37(3)	41(4)	28(3)	-18(3)	-2(3)	-2(3)
C27	31(3)	46(4)	20(3)	-6(3)	-6(3)	-13(3)
C28	31(3)	35(3)	28(3)	-10(3)	-5(3)	-2(3)
C29	31(3)	30(3)	22(3)	-9(2)	-1(2)	-8(2)
C30	41(4)	31(3)	39(4)	-5(3)	-17(3)	-6(3)
C31	53(4)	27(3)	55(5)	-11(3)	-26(4)	0(3)
C32	59(5)	30(4)	74(6)	2(4)	-38(5)	-7(3)
C33	39(4)	34(4)	54(5)	12(3)	-20(4)	-14(3)
C34	36(4)	37(4)	39(4)	-1(3)	-7(3)	-6(3)
C35	34(3)	37(4)	31(3)	0(3)	-9(3)	-10(3)
C36	35(3)	39(4)	28(3)	-12(3)	-8(3)	1(3)
C37	48(4)	52(4)	40(4)	-24(4)	-17(3)	7(3)
C38	51(4)	52(5)	45(4)	-28(4)	-17(4)	18(4)
C39	29(3)	71(6)	62(5)	-37(5)	-15(4)	13(4)

C40	38(4)	56(5)	46(4)	-23(4)	-11(3)	0(3)
C41	36(3)	36(3)	27(3)	-14(3)	-6(3)	4(3)

Table 6: Bond Lengths for dodecabromocentrohexaindane 66.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Br1	C5	1.904(7)	C13	C14	1.395(11)
Br2	C6	1.899(7)	C14	C15	1.376(9)
Br3	C12	1.887(7)	C15	C16	1.539(8)
Br4	C13	1.886(7)	C16	C17	1.525(10)
Br5	C19	1.905(7)	C16	C35	1.511(9)
Br6	C20	1.898(8)	C17	C18	1.399(10)
Br7	C26	1.885(7)	C17	C22	1.377(10)
Br8	C27	1.890(7)	C18	C19	1.358(12)
Br9	C32	1.902(8)	C19	C20	1.395(12)
Br10	C33	1.900(8)	C20	C21	1.396(11)
Br11	C38	1.915(7)	C21	C22	1.401(10)
Br12	C39	1.874(8)	C23	C24	1.529(10)
C1	C2	1.549(9)	C23	C30	1.504(10)
C1	C9	1.537(10)	C23	C36	1.524(9)
C1	C16	1.537(9)	C24	C25	1.390(9)
C1	C23	1.560(8)	C24	C29	1.400(10)
C2	C3	1.529(8)	C25	C26	1.403(11)
C2	C22	1.538(9)	C26	C27	1.391(11)

C2	C41	1.521(8)	C27	C28	1.397(9)
C3	C4	1.405(9)	C28	C29	1.386(10)
C3	C8	1.378(10)	C30	C31	1.374(10)
C4	C5	1.381(10)	C30	C35	1.410(10)
C5	C6	1.381(11)	C31	C32	1.380(12)
C6	C7	1.399(10)	C32	C33	1.370(14)
C7	C8	1.398(9)	C33	C34	1.414(11)
C8	C9	1.530(9)	C34	C35	1.395(10)
C9	C10	1.512(8)	C36	C37	1.394(10)
C9	C29	1.506(9)	C36	C41	1.396(10)
C10	C11	1.393(10)	C37	C38	1.366(12)
C10	C15	1.401(10)	C38	C39	1.388(13)
C11	C12	1.377(10)	C39	C40	1.403(11)
C12	C13	1.408(12)	C40	C41	1.369(11)

Table 7: Bond Angles for dodecabromocentrohexaindane 66.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C2	C1	C23	108.2(5)	C18	C19	C20	122.0(7)
C9	C1	C2	110.1(5)	C20	C19	Br5	120.8(6)
C9	C1	C16	110.3(5)	C19	C20	Br6	122.5(6)
C9	C1	C23	109.3(5)	C19	C20	C21	120.8(7)
C16	C1	C2	109.9(5)	C21	C20	Br6	116.7(6)
C16	C1	C23	109.0(5)	C20	C21	C22	116.7(7)

C3	C2	C1	102.8(5)	C17	C22	C2	111.3(6)
C3	C2	C22	117.1(5)	C17	C22	C21	121.7(7)
C22	C2	C1	102.9(5)	C21	C22	C2	126.9(6)
C41	C2	C1	104.6(5)	C24	C23	C1	102.9(5)
C41	C2	C3	114.2(5)	C30	C23	C1	103.8(5)
C41	C2	C22	113.0(6)	C30	C23	C24	113.1(6)
C4	C3	C2	126.8(6)	C30	C23	C36	115.4(6)
C8	C3	C2	111.8(5)	C36	C23	C1	103.9(5)
C8	C3	C4	121.2(6)	C36	C23	C24	115.5(6)
C5	C4	C3	117.0(7)	C25	C24	C23	126.9(7)
C4	C5	Br1	116.5(6)	C25	C24	C29	122.0(7)
C4	C5	C6	122.4(6)	C29	C24	C23	111.1(5)
C6	C5	Br1	120.9(5)	C24	C25	C26	117.4(7)
C5	C6	Br2	122.0(5)	C25	C26	Br7	117.4(5)
C5	C6	C7	120.6(6)	C27	C26	Br7	122.2(6)
C7	C6	Br2	117.3(6)	C27	C26	C25	120.4(6)
C8	C7	C6	117.4(7)	C26	C27	Br8	119.8(5)
C3	C8	C7	121.4(6)	C26	C27	C28	121.8(6)
C3	C8	C9	112.3(6)	C28	C27	Br8	118.4(6)
C7	C8	C9	126.3(6)	C29	C28	C27	117.9(6)
C8	C9	C1	102.7(5)	C24	C29	C9	112.1(6)
C10	C9	C1	103.7(5)	C28	C29	C9	127.5(6)
C10	C9	C8	115.1(5)	C28	C29	C24	120.3(6)
C29	C9	C1	104.0(5)	C31	C30	C23	127.9(7)

C29	C9	C8	113.0(5)	C31	C30	C35	120.6(7)
C29	C9	C10	116.1(5)	C35	C30	C23	111.2(6)
C11	C10	C9	128.3(6)	C30	C31	C32	119.3(8)
C11	C10	C15	120.1(6)	C31	C32	Br9	117.8(7)
C15	C10	C9	111.6(6)	C33	C32	Br9	121.6(6)
C12	C11	C10	119.3(7)	C33	C32	C31	120.7(7)
C11	C12	Br3	118.1(6)	C32	C33	Br10	122.0(6)
C11	C12	C13	120.6(7)	C32	C33	C34	122.1(7)
C13	C12	Br3	121.3(5)	C34	C33	Br10	115.9(7)
C12	C13	Br4	120.6(6)	C35	C34	C33	116.6(7)
C14	C13	Br4	119.3(6)	C30	C35	C16	112.0(6)
C14	C13	C12	120.1(6)	C34	C35	C16	127.2(7)
C15	C14	C13	119.1(7)	C34	C35	C30	120.8(7)
C10	C15	C16	111.5(5)	C37	C36	C23	127.5(7)
C14	C15	C10	120.9(6)	C37	C36	C41	120.6(7)
C14	C15	C16	127.6(6)	C41	C36	C23	111.9(6)
C1	C16	C15	102.6(5)	C38	C37	C36	117.5(7)
C17	C16	C1	103.0(5)	C37	C38	Br11	116.8(6)
C17	C16	C15	113.9(5)	C37	C38	C39	122.9(7)
C35	C16	C1	103.6(5)	C39	C38	Br11	120.2(6)
C35	C16	C15	114.2(5)	C38	C39	Br12	122.3(6)
C35	C16	C17	117.0(6)	C38	C39	C40	119.0(7)
C18	C17	C16	126.5(6)	C40	C39	Br12	118.6(6)
C22	C17	C16	112.7(6)	C41	C40	C39	118.7(7)

C22	C17	C18	120.8(7)	C36	C41	C2	111.3(6)
C19	C18	C17	118.0(7)	C40	C41	C2	127.5(7)
C18	C19	Br5	117.3(6)	C40	C41	C36	121.2(7)

Table 8: Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA}\times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2\times 10^3$) for dodecabromocentrohexaindane 66.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
H4	5468	4677	2221	41
H7	2444	4979	1316	39
H11	423	4484	2837	44
H14	77	2894	6007	42
H18	1800	2417	6460	47
H21	5230	3776	4059	47
H25	3209	851	1687	47
H28	1218	3597	1513	39
H31	2666	-87	3522	52
H34	691	1172	6230	50
H37	4750	498	2356	54
H40	6278	3052	2585	56

Anhang B: Röntgenstrukturdaten des Dodecaiodcentrohexaindans 68

Table 9: Crystal data and structure refinement for dodecaiodcentrohexaindane 68.

Identification code	linke02
Empirical formula	C ₇ H ₄₇ I ₁₂ N ₇
Formula weight	2581.00
Temperature/K	100.01(10)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	15.9305(6)
b/Å	17.6564(10)
c/Å	27.6404(13)
α /°	90
β /°	98.932(4)
γ /°	90
Volume/Å ³	7680.3(6)
Z	4
ρ_{calc} /mg/mm ³	2.232
μ /mm ⁻¹	38.357
F(000)	4752.0
Crystal size/mm ³	0.1008 × 0.0414 × 0.0297
2 Θ range for data collection	5.616 to 133.962°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 21, -33 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	127545

Independent reflections	13647[R(int) = 0.1738]
Data/restraints/parameters	13647/120/808
Goodness-of-fit on F ²	1.013
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0544, wR ₂ = 0.1170
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0913, wR ₂ = 0.1354
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.81/-1.52

Table 10: Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for dodecaiodocentrophexaindane 68. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{II} tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
I1	3371.0(4)	3648.4(4)	2791.3(3)	30.87(17)
I2	3831.5(5)	5400.0(5)	2170.4(3)	38.6(2)
I3	5019.9(5)	8870.8(5)	3313.6(3)	41.7(2)
I4	5627.3(5)	8857.1(5)	4654.4(3)	38.4(2)
I5	5115.5(4)	5306.9(5)	6000.5(3)	30.92(17)
I6	4164.7(5)	3612.7(5)	5388.4(3)	35.05(18)
I7	-1112.7(5)	8235.5(6)	2779.9(3)	45.7(2)
I8	539.6(5)	8127.5(6)	1998.5(3)	49.8(2)
I9	145.0(5)	8754.3(6)	5545.9(3)	53.6(3)
I10	2335.4(5)	8653.0(5)	6174.6(3)	42.9(2)
I11	-1636.0(4)	5297.0(5)	4427.3(3)	34.94(19)
I12	-352.8(5)	3602.9(5)	4325.1(3)	33.93(18)
C1	2225(6)	6550(6)	4135(4)	18(2)

C2	2243(6)	5697(6)	4138(4)	21(2)
C3	2555(6)	5482(6)	3658(4)	19(2)
C4	2718(6)	4777(7)	3483(4)	24(2)
C5	3085(6)	4722(6)	3048(3)	22(2)
C6	3268(7)	5388(7)	2804(4)	26(2)
C7	3072(7)	6094(7)	2976(4)	26(2)
C8	2718(6)	6144(6)	3404(3)	19(2)
C9	2483(6)	6854(6)	3654(4)	20(2)
C10	3247(6)	7351(6)	3834(4)	23(2)
C11	3727(6)	7787(7)	3549(4)	25(2)
C12	4392(7)	8203(7)	3785(4)	30(3)
C13	4621(6)	8197(7)	4284(4)	27(2)
C14	4156(6)	7767(6)	4574(4)	23(2)
C15	3471(6)	7351(6)	4345(4)	22(2)
C16	2861(6)	6855(6)	4580(4)	20(2)
C17	3239(6)	6134(6)	4828(3)	19(2)
C18	3857(6)	6064(7)	5235(4)	23(2)
C19	4126(6)	5357(7)	5397(4)	26(2)
C20	3766(7)	4715(6)	5165(4)	25(2)
C21	3145(6)	4773(6)	4756(4)	23(2)
C22	2881(6)	5486(6)	4590(4)	19(2)
C23	1318(6)	6838(6)	4175(4)	23(2)
C24	1060(7)	7257(6)	3695(4)	25(2)
C25	273(7)	7551(6)	3504(4)	27(2)

C26	114(7)	7848(8)	3036(4)	35(3)
C27	760(8)	7812(7)	2745(4)	33(3)
C28	1543(7)	7514(7)	2925(4)	32(3)
C29	1705(6)	7250(6)	3399(4)	22(2)
C30	1456(6)	7321(6)	4635(4)	22(2)
C31	850(7)	7732(7)	4842(4)	28(3)
C32	1091(7)	8142(7)	5268(4)	31(3)
C33	1927(7)	8091(7)	5506(4)	28(2)
C34	2511(7)	7681(7)	5305(4)	26(2)
C35	2297(6)	7309(6)	4873(4)	21(2)
C36	825(6)	6124(6)	4217(3)	21(2)
C37	-16(6)	6049(7)	4278(3)	23(2)
C38	-350(6)	5350(7)	4302(4)	29(3)
C39	121(7)	4700(6)	4263(4)	25(2)
C40	973(6)	4766(6)	4198(4)	23(2)
C41	1322(6)	5464(6)	4175(3)	20(2)
N1	2100(7)	3121(7)	4119(4)	49(3)
C42	2288(10)	2673(9)	4495(6)	60(4)
C43	2204(10)	1894(9)	4444(7)	66(5)
C44	1927(11)	1569(10)	3985(7)	67(5)
C45	1696(11)	2065(10)	3602(6)	58(4)
C46	1805(8)	2830(9)	3687(5)	47(3)
N2	3363(8)	8016(8)	2328(4)	53(3)
C47	3738(9)	7823(9)	1953(5)	50(4)

C48	3585(9)	8186(9)	1507(5)	48(4)
C49	3075(10)	8782(10)	1449(6)	64(5)
C50	2666(11)	9013(11)	1830(7)	78(6)
C51	2859(11)	8611(11)	2259(7)	73(5)
N3	4762(8)	7906(8)	5768(4)	53(3)
C52	5443(9)	7672(8)	6050(5)	50(4)
C53	5938(10)	8169(10)	6376(6)	61(4)
C54	5690(12)	8885(11)	6412(6)	68(5)
C55	4987(10)	9124(9)	6099(5)	54(4)
C56	4556(9)	8638(9)	5802(5)	50(4)
N4	-1191(6)	7900(6)	4243(4)	44(3)
C57	-1099(7)	8650(7)	4193(5)	44(3)
C58	-1726(8)	9125(8)	3985(5)	54(4)
C59	-2527(8)	8824(8)	3834(6)	60(4)
C60	-2648(7)	8065(8)	3887(5)	51(4)
C61	-1979(7)	7624(8)	4092(5)	54(4)
N5A	3652(8)	2154(7)	2395(4)	56(3)
C62A	4320(20)	1990(20)	2170(20)	49(5)
C63A	4331(11)	1430(12)	1835(8)	46(5)
C64A	3611(12)	984(13)	1720(9)	53(5)
C65A	2921(13)	1140(13)	1939(9)	57(6)
C66A	2957(11)	1736(12)	2257(9)	52(5)
N5B	3652(8)	2154(7)	2395(4)	56(3)
C62B	4340(40)	1970(40)	2200(40)	49(5)

C63B	4410(20)	1303(19)	1966(16)	46(5)
C64B	3780(20)	770(20)	1937(17)	53(5)
C65B	3110(20)	912(17)	2180(18)	57(6)
C66B	3100(20)	1588(16)	2421(17)	52(5)
N6A	6992(8)	9974(9)	5199(5)	77(4)
C67A	7786(14)	10220(30)	5179(11)	66(6)
C68A	8337(16)	10500(20)	5559(14)	53(5)
C69A	8030(20)	10720(20)	5984(14)	56(6)
C70A	7220(20)	10520(30)	6011(11)	60(6)
C71A	6725(19)	10170(30)	5623(12)	73(6)
N6B	6992(8)	9974(9)	5199(5)	77(4)
C67B	7797(12)	9990(20)	5124(10)	66(6)
C68B	8410(13)	10370(20)	5414(13)	53(5)
C69B	8216(17)	10743(17)	5829(14)	56(6)
C70B	7400(18)	10740(20)	5906(11)	60(6)
C71B	6806(17)	10330(30)	5599(12)	73(6)
C72	-453(15)	5632(14)	2869(9)	103(7)
C73	-1090(20)	5394(17)	2629(11)	135(10)
C74	-1050(20)	5190(18)	2156(12)	145(11)
C75	-330(20)	5286(17)	1942(12)	140(10)
C76	460(20)	5556(18)	2239(12)	149(11)
C77	314(19)	5614(16)	2757(11)	131(9)
N7A	-453(15)	5632(14)	2869(9)	103(7)
N7B	-1090(20)	5394(17)	2629(11)	135(10)

N7C	-1050(20)	5190(18)	2156(12)	145(11)
N7D	-330(20)	5286(17)	1942(12)	140(10)
N7E	460(20)	5556(18)	2239(12)	149(11)
N7F	314(19)	5614(16)	2757(11)	131(9)

Table 11: Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for dodecaiodo-centrohexaiodane 68. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: - $2\pi^2[h^2a^*U_{11}+\dots+2hka \times b \times U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I1	36.9(4)	27.3(4)	29.3(4)	-6.8(3)	7.9(3)	4.1(3)
I2	53.9(4)	37.6(5)	29.2(4)	-0.1(3)	22.1(3)	10.8(4)
I3	44.2(4)	45.4(5)	39.6(4)	2.3(4)	19.2(3)	-15.5(4)
I4	30.9(4)	40.6(5)	43.3(4)	2.4(4)	4.4(3)	-10.5(3)
I5	26.1(3)	38.2(5)	27.9(4)	8.2(3)	2.5(3)	1.9(3)
I6	36.4(4)	28.1(4)	40.9(4)	10.3(3)	6.6(3)	6.8(3)
I7	35.9(4)	63.4(6)	36.9(4)	11.7(4)	3.0(3)	17.6(4)
I8	50.5(5)	70.1(7)	29.4(4)	17.7(4)	8.1(3)	16.0(4)
I9	45.2(5)	69.0(7)	48.1(5)	-19.9(5)	11.9(4)	22.7(4)
I10	49.7(4)	46.0(5)	32.8(4)	-13.4(4)	6.0(3)	8.8(4)
I11	26.1(3)	45.5(5)	35.6(4)	0.1(3)	12.5(3)	-7.7(3)
I12	43.6(4)	31.5(4)	28.7(4)	-1.0(3)	11.9(3)	-13.5(3)
C1	20(5)	11(6)	25(5)	5(4)	12(4)	3(4)
C2	31(5)	17(6)	17(5)	0(4)	9(4)	8(4)
C3	19(5)	18(6)	20(5)	2(4)	6(4)	-5(4)

C4	24(5)	33(7)	19(5)	2(5)	9(4)	5(5)
C5	25(5)	28(7)	13(5)	-4(4)	4(4)	-4(5)
C6	31(5)	33(7)	14(5)	-4(5)	2(4)	1(5)
C7	30(5)	24(6)	23(5)	10(5)	7(4)	6(5)
C8	18(4)	28(6)	13(5)	-5(4)	3(4)	0(4)
C9	17(4)	24(6)	23(5)	1(4)	9(4)	-2(4)
C10	23(5)	22(6)	26(5)	-3(4)	13(4)	2(4)
C11	21(5)	36(7)	20(5)	-3(5)	11(4)	9(5)
C12	30(5)	20(6)	47(7)	0(5)	25(5)	-7(5)
C13	22(5)	24(7)	36(6)	-8(5)	6(4)	-3(5)
C14	19(5)	25(6)	26(5)	3(5)	9(4)	2(4)
C15	23(5)	22(6)	23(5)	0(4)	9(4)	0(4)
C16	19(5)	20(6)	22(5)	-2(4)	4(4)	3(4)
C17	21(5)	20(6)	18(5)	2(4)	11(4)	1(4)
C18	28(5)	23(6)	21(5)	5(4)	10(4)	0(5)
C19	17(5)	40(7)	21(5)	8(5)	6(4)	-2(5)
C20	31(5)	25(7)	20(5)	5(5)	10(4)	3(5)
C21	25(5)	28(7)	19(5)	1(4)	9(4)	-6(5)
C22	22(5)	19(6)	20(5)	3(4)	13(4)	5(4)
C23	26(5)	21(6)	22(5)	1(4)	6(4)	6(4)
C24	34(6)	20(6)	23(5)	4(5)	9(4)	8(5)
C25	28(5)	26(7)	27(6)	0(5)	8(4)	0(5)
C26	24(5)	52(9)	30(6)	0(6)	7(4)	6(5)
C27	43(6)	38(8)	18(5)	3(5)	6(5)	7(6)

C28	29(6)	46(8)	23(6)	6(5)	8(4)	9(5)
C29	25(5)	19(6)	25(5)	4(4)	13(4)	7(4)
C30	26(5)	21(6)	21(5)	7(4)	11(4)	1(4)
C31	28(5)	29(7)	30(6)	-5(5)	9(4)	11(5)
C32	33(6)	32(7)	30(6)	2(5)	15(5)	10(5)
C33	37(6)	22(7)	29(6)	-3(5)	15(5)	-1(5)
C34	26(5)	27(7)	26(6)	4(5)	5(4)	1(5)
C35	20(5)	17(6)	26(5)	-1(4)	5(4)	-5(4)
C36	26(5)	23(6)	16(5)	3(4)	9(4)	-4(4)
C37	20(5)	30(7)	17(5)	0(4)	1(4)	4(5)
C38	22(5)	44(8)	22(5)	-1(5)	7(4)	-8(5)
C39	30(5)	23(6)	23(5)	1(5)	5(4)	-3(5)
C40	28(5)	22(6)	22(5)	2(4)	11(4)	-5(5)
C41	16(4)	36(7)	9(4)	5(4)	1(3)	2(4)
N1	50(6)	43(8)	51(7)	4(6)	-4(5)	3(6)
C42	68(10)	46(10)	58(10)	16(8)	-17(8)	-7(8)
C43	55(9)	35(10)	103(14)	35(9)	-2(9)	-5(7)
C44	68(10)	35(10)	100(14)	-11(9)	22(10)	3(8)
C45	77(10)	51(11)	49(9)	-4(8)	17(8)	-12(8)
C46	48(7)	43(9)	52(9)	10(7)	14(6)	-4(7)
N2	69(8)	52(8)	44(7)	10(6)	23(6)	0(7)
C47	52(8)	38(9)	61(9)	2(7)	9(7)	2(7)
C48	52(8)	62(11)	33(7)	4(7)	12(6)	-9(8)
C49	59(9)	67(12)	68(11)	34(9)	17(8)	6(9)

C50	76(11)	86(14)	85(13)	50(11)	54(10)	29(10)
C51	74(11)	71(13)	92(13)	1(10)	65(10)	-5(10)
N3	61(7)	50(9)	45(7)	-6(6)	-1(6)	-5(6)
C52	57(8)	30(8)	58(9)	1(7)	-6(7)	6(7)
C53	52(8)	56(12)	66(10)	24(8)	-16(7)	-9(8)
C54	92(13)	57(12)	52(10)	-10(8)	3(9)	-10(10)
C55	73(10)	42(9)	47(8)	-16(7)	10(7)	-9(8)
C56	44(7)	51(10)	56(9)	7(8)	13(6)	2(7)
N4	37(6)	47(8)	48(7)	1(5)	9(5)	18(5)
C57	33(6)	53(10)	47(8)	-10(7)	8(5)	3(6)
C58	55(9)	43(9)	66(10)	12(7)	18(7)	12(7)
C59	47(8)	64(12)	72(11)	14(9)	17(7)	19(8)
C60	29(6)	60(11)	64(9)	5(8)	5(6)	-3(7)
C61	45(8)	51(10)	70(10)	12(8)	25(7)	6(7)
N5A	91(9)	41(8)	35(6)	-5(5)	9(6)	14(7)
N5B	91(9)	41(8)	35(6)	-5(5)	9(6)	14(7)
N6A	67(9)	70(11)	88(11)	-11(9)	-7(8)	0(8)
N6B	67(9)	70(11)	88(11)	-11(9)	-7(8)	0(8)

Table 12: Bond Lengths for dodecaiodocentrophexaindane 68.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
I1	C5	2.099(11)	C34	C35	1.358(15)
I2	C6	2.089(10)	C36	C37	1.382(14)
I3	C12	2.120(10)	C36	C41	1.424(15)

I4	C13	2.113(11)	C37	C38	1.349(16)
I5	C19	2.111(10)	C38	C39	1.384(17)
I6	C20	2.109(11)	C39	C40	1.401(14)
I7	C26	2.087(11)	C40	C41	1.357(15)
I8	C27	2.114(11)	N1	C42	1.304(18)
I9	C32	2.095(10)	N1	C46	1.318(18)
I10	C33	2.108(11)	C42	C43	1.39(2)
I11	C38	2.133(10)	C43	C44	1.40(2)
I12	C39	2.096(11)	C44	C45	1.38(2)
C1	C2	1.506(14)	C45	C46	1.38(2)
C1	C9	1.548(13)	N2	C47	1.318(18)
C1	C16	1.562(14)	N2	C51	1.32(2)
C1	C23	1.552(13)	C47	C48	1.38(2)
C2	C3	1.535(13)	C48	C49	1.32(2)
C2	C22	1.529(14)	C49	C50	1.38(2)
C2	C41	1.543(13)	C50	C51	1.38(2)
C3	C4	1.375(15)	N3	C52	1.302(18)
C3	C8	1.407(14)	N3	C56	1.339(19)
C4	C5	1.420(13)	C52	C53	1.41(2)
C5	C6	1.409(16)	C53	C54	1.33(2)
C6	C7	1.386(16)	C54	C55	1.37(2)
C7	C8	1.393(14)	C55	C56	1.31(2)
C8	C9	1.506(14)	N4	C57	1.342(14)
C9	C10	1.519(14)	N4	C61	1.351(14)

C9	C29	1.500(14)	C57	C58	1.361(15)
C10	C11	1.408(15)	C58	C59	1.386(16)
C10	C15	1.404(15)	C59	C60	1.365(16)
C11	C12	1.369(16)	C60	C61	1.369(15)
C12	C13	1.371(16)	N5A	C62A	1.342(15)
C13	C14	1.398(15)	N5A	C66A	1.337(16)
C14	C15	1.384(15)	C62A	C63A	1.364(18)
C15	C16	1.525(14)	C63A	C64A	1.387(18)
C16	C17	1.525(14)	C64A	C65A	1.363(18)
C16	C35	1.528(13)	C65A	C66A	1.366(18)
C17	C18	1.381(14)	C62B	C63B	1.357(19)
C17	C22	1.396(15)	C63B	C64B	1.382(19)
C18	C19	1.373(16)	C64B	C65B	1.36(2)
C19	C20	1.383(16)	C65B	C66B	1.369(19)
C20	C21	1.386(15)	N6A	C67A	1.345(17)
C21	C22	1.383(15)	N6A	C71A	1.356(18)
C23	C24	1.519(14)	C67A	C68A	1.351(19)
C23	C30	1.518(15)	C68A	C69A	1.396(19)
C23	C36	1.500(15)	C69A	C70A	1.35(2)
C24	C25	1.383(15)	C70A	C71A	1.376(19)
C24	C29	1.411(14)	C67B	C68B	1.345(18)
C25	C26	1.382(16)	C68B	C69B	1.400(19)
C26	C27	1.404(15)	C69B	C70B	1.349(19)
C27	C28	1.373(16)	C70B	C71B	1.375(19)

C28	C29	1.377(15)	C72	C73	1.20(3)
C30	C31	1.399(14)	C72	C77	1.31(3)
C30	C35	1.398(14)	C73	C74	1.37(4)
C31	C32	1.385(16)	C74	C75	1.38(4)
C32	C33	1.394(16)	C75	C76	1.47(4)
C33	C34	1.364(15)	C76	C77	1.49(4)

Table 13: Bond Angles for dodecaiodocentrophexaindane 68.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C2	C1	C9	110.1(8)	C28	C27	C26	121.1(10)
C2	C1	C16	109.3(8)	C27	C28	C29	120.0(10)
C2	C1	C23	110.1(8)	C24	C29	C9	110.7(9)
C9	C1	C16	109.2(8)	C28	C29	C9	128.7(9)
C9	C1	C23	108.8(8)	C28	C29	C24	120.2(9)
C23	C1	C16	109.2(8)	C31	C30	C23	127.9(9)
C1	C2	C3	104.5(8)	C35	C30	C23	112.9(9)
C1	C2	C22	104.9(8)	C35	C30	C31	119.1(10)
C1	C2	C41	104.5(8)	C32	C31	C30	120.1(10)
C3	C2	C41	115.4(8)	C31	C32	I9	117.4(8)
C22	C2	C3	112.5(8)	C31	C32	C33	119.1(10)
C22	C2	C41	113.6(8)	C33	C32	I9	123.3(8)
C4	C3	C2	129.2(9)	C32	C33	I10	121.7(8)
C4	C3	C8	121.1(9)	C34	C33	I10	118.1(8)

C8	C3	C2	109.6(9)	C34	C33	C32	120.2(10)
C3	C4	C5	119.1(10)	C35	C34	C33	121.5(10)
C4	C5	I1	119.2(8)	C30	C35	C16	110.9(9)
C6	C5	I1	121.4(7)	C34	C35	C16	129.2(9)
C6	C5	C4	119.4(10)	C34	C35	C30	119.8(10)
C5	C6	I2	123.8(8)	C37	C36	C23	128.2(10)
C7	C6	I2	115.3(8)	C37	C36	C41	119.6(10)
C7	C6	C5	120.9(9)	C41	C36	C23	112.2(8)
C6	C7	C8	119.3(10)	C38	C37	C36	119.3(10)
C3	C8	C9	112.6(8)	C37	C38	I11	116.4(8)
C7	C8	C3	120.2(10)	C37	C38	C39	122.2(9)
C7	C8	C9	127.2(10)	C39	C38	I11	121.4(8)
C8	C9	C1	102.9(8)	C38	C39	I12	123.7(8)
C8	C9	C10	112.8(8)	C38	C39	C40	119.3(10)
C10	C9	C1	103.1(8)	C40	C39	I12	117.0(8)
C29	C9	C1	104.8(7)	C41	C40	C39	119.5(10)
C29	C9	C8	114.6(9)	C36	C41	C2	109.4(9)
C29	C9	C10	116.5(9)	C40	C41	C2	130.3(10)
C11	C10	C9	127.6(9)	C40	C41	C36	120.2(9)
C15	C10	C9	113.2(9)	C42	N1	C46	119.4(14)
C15	C10	C11	119.2(10)	N1	C42	C43	120.9(16)
C12	C11	C10	118.3(10)	C42	C43	C44	120.8(15)
C11	C12	I3	114.2(8)	C45	C44	C43	116.4(15)
C11	C12	C13	122.7(10)	C46	C45	C44	118.7(15)

C13	C12	I3	123.1(8)	N1	C46	C45	123.7(14)
C12	C13	I4	123.1(8)	C51	N2	C47	115.7(13)
C12	C13	C14	120.0(10)	N2	C47	C48	123.0(14)
C14	C13	I4	116.9(8)	C49	C48	C47	120.0(14)
C15	C14	C13	118.5(10)	C48	C49	C50	119.6(15)
C10	C15	C16	110.4(9)	C51	C50	C49	115.9(16)
C14	C15	C10	121.3(9)	N2	C51	C50	125.7(15)
C14	C15	C16	128.3(9)	C52	N3	C56	117.1(13)
C15	C16	C1	104.0(8)	N3	C52	C53	121.1(14)
C15	C16	C35	112.9(9)	C54	C53	C52	119.7(14)
C17	C16	C1	103.2(8)	C53	C54	C55	117.9(16)
C17	C16	C15	115.9(8)	C56	C55	C54	119.5(16)
C17	C16	C35	115.0(8)	C55	C56	N3	124.5(15)
C35	C16	C1	103.6(7)	C57	N4	C61	115.8(10)
C18	C17	C16	128.5(10)	N4	C57	C58	124.5(11)
C18	C17	C22	119.9(10)	C57	C58	C59	118.2(12)
C22	C17	C16	111.6(9)	C60	C59	C58	118.8(12)
C19	C18	C17	119.6(10)	C59	C60	C61	119.3(12)
C18	C19	I5	117.0(8)	N4	C61	C60	123.3(12)
C18	C19	C20	120.5(10)	C66A	N5A	C62A	115.6(14)
C20	C19	I5	122.5(8)	N5A	C62A	C63A	124.3(16)
C19	C20	I6	122.4(8)	C62A	C63A	C64A	118.3(15)
C19	C20	C21	120.6(10)	C65A	C64A	C63A	118.5(15)
C21	C20	I6	116.9(8)	C64A	C65A	C66A	119.0(16)

C22	C21	C20	118.7(10)	N5A	C66A	C65A	124.1(15)
C17	C22	C2	110.9(9)	C62B	C63B	C64B	120.4(19)
C21	C22	C2	128.4(10)	C65B	C64B	C63B	117.7(19)
C21	C22	C17	120.6(9)	C64B	C65B	C66B	118(2)
C24	C23	C1	103.1(8)	C67A	N6A	C71A	112.0(17)
C30	C23	C1	103.2(8)	N6A	C67A	C68A	126(2)
C30	C23	C24	116.3(9)	C67A	C68A	C69A	119.3(19)
C36	C23	C1	103.6(8)	C70A	C69A	C68A	115.5(18)
C36	C23	C24	113.7(9)	C69A	C70A	C71A	120.9(19)
C36	C23	C30	114.7(8)	N6A	C71A	C70A	124.8(19)
C25	C24	C23	128.5(9)	C67B	C68B	C69B	119.5(17)
C25	C24	C29	118.7(10)	C70B	C69B	C68B	117.9(17)
C29	C24	C23	112.3(9)	C69B	C70B	C71B	119.6(18)
C26	C25	C24	121.6(10)	C73	C72	C77	127(3)
C25	C26	I7	117.9(8)	C72	C73	C74	117(3)
C25	C26	C27	118.3(10)	C73	C74	C75	123(3)
C27	C26	I7	123.5(8)	C74	C75	C76	120(3)
C26	C27	I8	121.5(8)	C75	C76	C77	108(3)
C28	C27	I8	117.2(8)	C72	C77	C76	122(3)

Table 14: Torsion Angles for dodecaiodocentrophexaindane 68.

A	B	C	D	Angle/°
I1	C5	C6	I2	0.0(12)

I1	C5	C6	C7	179.7(8)
I2	C6	C7	C8	-178.1(7)
I3	C12	C13	I4	0.3(14)
I3	C12	C13	C14	177.4(8)
I4	C13	C14	C15	177.4(8)
I5	C19	C20	I6	0.1(11)
I5	C19	C20	C21	-176.9(7)
I6	C20	C21	C22	-178.4(7)
I7	C26	C27	I8	-1.5(16)
I7	C26	C27	C28	-176.4(10)
I8	C27	C28	C29	-175.6(9)
I9	C32	C33	I10	-1.1(14)
I9	C32	C33	C34	179.9(8)
I10	C33	C34	C35	-179.5(8)
I11	C38	C39	I12	-0.4(13)
I11	C38	C39	C40	-177.7(7)
I12	C39	C40	C41	-177.5(7)
C1	C2	C3	C4	177.4(10)
C1	C2	C3	C8	1.0(10)
C1	C2	C22	C17	-2.0(10)
C1	C2	C22	C21	-178.6(9)
C1	C2	C41	C36	-3.0(10)
C1	C2	C41	C40	-178.9(10)
C1	C9	C10	C11	-178.3(10)

C1	C9	C10	C15	1.9(11)
C1	C9	C29	C24	4.6(12)
C1	C9	C29	C28	-168.5(12)
C1	C16	C17	C18	178.2(9)
C1	C16	C17	C22	-1.8(10)
C1	C16	C35	C30	-3.0(11)
C1	C16	C35	C34	177.9(11)
C1	C23	C24	C25	171.3(11)
C1	C23	C24	C29	-0.9(12)
C1	C23	C30	C31	178.9(11)
C1	C23	C30	C35	-3.6(11)
C1	C23	C36	C37	177.7(10)
C1	C23	C36	C41	-3.7(11)
C2	C1	C9	C8	-4.5(10)
C2	C1	C9	C10	-121.9(9)
C2	C1	C9	C29	115.7(9)
C2	C1	C16	C15	121.9(8)
C2	C1	C16	C17	0.4(9)
C2	C1	C16	C35	-119.8(8)
C2	C1	C23	C24	-117.1(9)
C2	C1	C23	C30	121.6(9)
C2	C1	C23	C36	1.7(10)
C2	C3	C4	C5	-173.7(9)
C2	C3	C8	C7	174.9(9)

C2	C3	C8	C9	-4.1(11)
C3	C2	C22	C17	111.0(9)
C3	C2	C22	C21	-65.6(13)
C3	C2	C41	C36	-117.1(9)
C3	C2	C41	C40	66.9(14)
C3	C4	C5	I1	178.1(7)
C3	C4	C5	C6	-0.6(14)
C3	C8	C9	C1	5.3(10)
C3	C8	C9	C10	115.6(9)
C3	C8	C9	C29	-107.9(10)
C4	C3	C8	C7	-1.8(15)
C4	C3	C8	C9	179.2(9)
C4	C5	C6	I2	178.6(7)
C4	C5	C6	C7	-1.7(15)
C5	C6	C7	C8	2.2(15)
C6	C7	C8	C3	-0.4(15)
C6	C7	C8	C9	178.4(9)
C7	C8	C9	C1	-173.6(9)
C7	C8	C9	C10	-63.3(13)
C7	C8	C9	C29	73.2(13)
C8	C3	C4	C5	2.3(14)
C8	C9	C10	C11	71.4(14)
C8	C9	C10	C15	-108.4(10)
C8	C9	C29	C24	116.6(10)

C8	C9	C29	C28	-56.5(16)
C9	C1	C2	C3	2.3(10)
C9	C1	C2	C22	120.9(8)
C9	C1	C2	C41	-119.3(8)
C9	C1	C16	C15	1.3(10)
C9	C1	C16	C17	-120.1(8)
C9	C1	C16	C35	119.6(8)
C9	C1	C23	C24	3.8(11)
C9	C1	C23	C30	-117.6(9)
C9	C1	C23	C36	122.5(9)
C9	C10	C11	C12	179.4(10)
C9	C10	C15	C14	179.4(10)
C9	C10	C15	C16	-1.1(12)
C10	C9	C29	C24	-108.6(10)
C10	C9	C29	C28	78.3(15)
C10	C11	C12	I3	-177.2(8)
C10	C11	C12	C13	1.7(17)
C10	C15	C16	C1	-0.2(11)
C10	C15	C16	C17	112.4(10)
C10	C15	C16	C35	-111.8(10)
C11	C10	C15	C14	-0.4(16)
C11	C10	C15	C16	179.1(9)
C11	C12	C13	I4	-178.5(8)
C11	C12	C13	C14	-1.5(17)

C12	C13	C14	C15	0.2(16)
C13	C14	C15	C10	0.7(16)
C13	C14	C15	C16	-178.7(10)
C14	C15	C16	C1	179.3(10)
C14	C15	C16	C17	-68.1(14)
C14	C15	C16	C35	67.6(14)
C15	C10	C11	C12	-0.8(15)
C15	C16	C17	C18	65.1(13)
C15	C16	C17	C22	-114.8(9)
C15	C16	C35	C30	108.9(10)
C15	C16	C35	C34	-70.2(14)
C16	C1	C2	C3	-117.7(8)
C16	C1	C2	C22	0.9(9)
C16	C1	C2	C41	120.7(8)
C16	C1	C9	C8	115.6(8)
C16	C1	C9	C10	-1.9(10)
C16	C1	C9	C29	-124.2(9)
C16	C1	C23	C24	122.9(9)
C16	C1	C23	C30	1.5(10)
C16	C1	C23	C36	-118.4(9)
C16	C17	C18	C19	-178.8(9)
C16	C17	C22	C2	2.4(10)
C16	C17	C22	C21	179.3(8)
C17	C16	C35	C30	-114.9(10)

C17	C16	C35	C34	65.9(14)
C17	C18	C19	I5	177.0(7)
C17	C18	C19	C20	-1.8(14)
C18	C17	C22	C2	-177.5(8)
C18	C17	C22	C21	-0.6(13)
C18	C19	C20	I6	178.9(7)
C18	C19	C20	C21	1.8(15)
C19	C20	C21	C22	-1.2(14)
C20	C21	C22	C2	176.9(9)
C20	C21	C22	C17	0.6(13)
C22	C2	C3	C4	64.1(14)
C22	C2	C3	C8	-112.3(10)
C22	C2	C41	C36	110.8(9)
C22	C2	C41	C40	-65.1(13)
C22	C17	C18	C19	1.2(14)
C23	C1	C2	C3	122.3(8)
C23	C1	C2	C22	-119.1(8)
C23	C1	C2	C41	0.7(10)
C23	C1	C9	C8	-125.3(8)
C23	C1	C9	C10	117.2(9)
C23	C1	C9	C29	-5.1(11)
C23	C1	C16	C15	-117.5(9)
C23	C1	C16	C17	121.0(8)
C23	C1	C16	C35	0.7(10)

C23	C24	C25	C26	-173.1(12)
C23	C24	C29	C9	-2.3(13)
C23	C24	C29	C28	171.4(11)
C23	C30	C31	C32	179.6(11)
C23	C30	C35	C16	4.3(12)
C23	C30	C35	C34	-176.5(10)
C23	C36	C37	C38	179.3(10)
C23	C36	C41	C2	4.3(11)
C23	C36	C41	C40	-179.3(9)
C24	C23	C30	C31	67.0(14)
C24	C23	C30	C35	-115.6(10)
C24	C23	C36	C37	-71.2(13)
C24	C23	C36	C41	107.4(10)
C24	C25	C26	I7	177.6(9)
C24	C25	C26	C27	3.2(19)
C25	C24	C29	C9	-175.4(10)
C25	C24	C29	C28	-1.7(17)
C25	C26	C27	I8	172.5(9)
C25	C26	C27	C28	-2(2)
C26	C27	C28	C29	0(2)
C27	C28	C29	C9	175.0(12)
C27	C28	C29	C24	2.5(19)
C29	C9	C10	C11	-64.2(14)
C29	C9	C10	C15	116.0(10)

C29	C24	C25	C26	-1.2(18)
C30	C23	C24	C25	-76.7(15)
C30	C23	C24	C29	111.1(11)
C30	C23	C36	C37	66.1(14)
C30	C23	C36	C41	-115.3(9)
C30	C31	C32	I9	179.0(8)
C30	C31	C32	C33	-4.9(18)
C31	C30	C35	C16	-178.0(10)
C31	C30	C35	C34	1.3(16)
C31	C32	C33	I10	-177.0(9)
C31	C32	C33	C34	4.1(18)
C32	C33	C34	C35	-0.5(18)
C33	C34	C35	C16	177.0(10)
C33	C34	C35	C30	-2.1(17)
C35	C16	C17	C18	-69.7(13)
C35	C16	C17	C22	110.3(9)
C35	C30	C31	C32	2.3(17)
C36	C23	C24	C25	59.9(15)
C36	C23	C24	C29	-112.4(11)
C36	C23	C30	C31	-69.1(14)
C36	C23	C30	C35	108.3(10)
C36	C37	C38	I11	177.4(7)
C36	C37	C38	C39	-0.6(16)
C37	C36	C41	C2	-177.0(9)

C37	C36	C41	C40	-0.5(14)
C37	C38	C39	I12	177.6(8)
C37	C38	C39	C40	0.3(16)
C38	C39	C40	C41	0.0(15)
C39	C40	C41	C2	175.7(9)
C39	C40	C41	C36	0.2(14)
C41	C2	C3	C4	-68.5(14)
C41	C2	C3	C8	115.1(10)
C41	C2	C22	C17	-115.6(9)
C41	C2	C22	C21	67.8(12)
C41	C36	C37	C38	0.8(14)
N1	C42	C43	C44	1(3)
C42	N1	C46	C45	-1(2)
C42	C43	C44	C45	-4(2)
C43	C44	C45	C46	4(2)
C44	C45	C46	N1	-2(2)
C46	N1	C42	C43	2(2)
N2	C47	C48	C49	4(2)
C47	N2	C51	C50	4(3)
C47	C48	C49	C50	-3(3)
C48	C49	C50	C51	3(3)
C49	C50	C51	N2	-3(3)
C51	N2	C47	C48	-4(2)
N3	C52	C53	C54	3(3)

C52	N3	C56	C55	-1(2)
C52	C53	C54	C55	-5(3)
C53	C54	C55	C56	4(3)
C54	C55	C56	N3	-2(2)
C56	N3	C52	C53	0(2)
N4	C57	C58	C59	3(2)
C57	N4	C61	C60	2(2)
C57	C58	C59	C60	-2(2)
C58	C59	C60	C61	0(2)
C59	C60	C61	N4	-1(2)
C61	N4	C57	C58	-3(2)
N5A	C62A	C63A	C64A	-1(8)
C62A	N5A	C66A	C65A	5(5)
C62A	C63A	C64A	C65A	1(5)
C63A	C64A	C65A	C66A	1(4)
C64A	C65A	C66A	N5A	-5(4)
C66A	N5A	C62A	C63A	-2(8)
C62B	C63B	C64B	C65B	-5(10)
C63B	C64B	C65B	C66B	2(7)
N6A	C67A	C68A	C69A	-16(7)
C67A	N6A	C71A	C70A	-6(7)
C67A	C68A	C69A	C70A	11(6)
C68A	C69A	C70A	C71A	-5(6)
C69A	C70A	C71A	N6A	3(8)

C71A	N6A	C67A	C68A	12(6)
C67B	C68B	C69B	C70B	-4(5)
C68B	C69B	C70B	C71B	5(5)
C72	C73	C74	C75	-4(5)
C73	C72	C77	C76	24(5)
C73	C74	C75	C76	6(5)
C74	C75	C76	C77	5(4)
C75	C76	C77	C72	-18(4)
C77	C72	C73	C74	-11(5)

Table 15: Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA}\times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2\times 10^3$) for dodecaiodocentrohexasulfide 68.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
H4	2589	4343	3647	29
H7	3177	6530	2806	31
H11	3596	7791	3209	30
H14	4304	7759	4913	28
H18	4090	6494	5398	28
H21	2910	4342	4596	28
H25	-159	7549	3695	32
H28	1963	7490	2726	39
H31	285	7730	4693	34
H34	3068	7656	5466	32
H37	-349	6476	4302	27

H40	1297	4334	4172	28
H42	2481	2879	4802	72
H43	2334	1584	4717	79
H44	1901	1047	3940	80
H45	1470	1887	3293	70
H46	1661	3160	3425	57
H47	4125	7425	1992	60
H48	3839	8012	1247	58
H49	2993	9044	1153	77
H50	2284	9415	1798	94
H51	2612	8774	2525	88
H52	5606	7167	6036	60
H53	6435	7998	6566	73
H54	5985	9213	6641	82
H55	4817	9628	6098	65
H56	4073	8811	5599	60
H57	-570	8860	4308	53
H58	-1619	9637	3946	64
H59	-2974	9134	3698	72
H60	-3179	7850	3786	61
H61	-2072	7109	4129	64
H62A	4807	2288	2250	59
H63A	4809	1346	1688	55
H64A	3600	587	1498	64

H65A	2433	845	1873	68
H66A	2468	1858	2385	62
H62B	4788	2316	2221	59
H63B	4897	1205	1826	55
H64B	3799	324	1758	64
H65B	2677	561	2181	68
H66B	2680	1660	2616	62
H67A	7972	10193	4877	79
H68A	8912	10536	5537	63
H69A	8368	10991	6231	68
H70A	7000	10619	6296	72
H71A	6165	10065	5655	88
H67B	7943	9718	4859	79
H68B	8960	10382	5340	63
H69B	8635	10986	6046	68
H70B	7240	11013	6164	72
H71B	6256	10294	5672	88
H72	-511	5853	3167	123
H73	-1592	5350	2758	162
H74	-1523	4976	1970	174
H75	-341	5180	1612	168
H76	966	5671	2123	179
H77	779	5638	3006	157