

# **Synthese, elektronische Struktur und Cycloadditionen von polycyclischen Hetarenen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der  
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie  
der Universität GH Essen

vorgelegt von  
**MICHAEL EDGAR WEIß**  
aus Münster

2000

Prüfungsvorsitzender:

Prof. Dr. R. Boese

Referent:

Prof. Dr. P. Rademacher

Korreferent:

Prof. Dr. F.-G. Klärner

Tag der Disputation:

12.09.00

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis März 2000 am Institut für Organische Chemie der Universität GH Essen durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. P. Rademacher

gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung sowie für die Unterstützung mit Institutsmitteln.

Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner danke ich für die Übernahme des Korreferats und die Ermöglichung der Druckversuche.

Bei Herrn Prof. Dr. R. Boese bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes sowie die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Für die Erstellung zahlreicher Analysen, die Beantwortung fachspezifischer Fragen sowie sonstiger Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich Frau U. Nüchter, Frau U. Seelbach, Herrn H. Bandmann, Herrn D. Bläser, Herrn W. Karow, Herrn K. Kowski, Herrn R. Poppek, Herrn Dr. T. Schaller und Herrn W. Sicking.

Weiterhin gilt mein Dank allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie für das angenehme Arbeitsklima. Dies gilt insbesondere für Frau B. Olenik, Frau I. Reiter, Herrn K. Kowski und Herrn R. Poppek für die herzliche Aufnahme bei den „Spezial-Amigos“.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Arbeitsplan</b>	<b>3</b>
<b>3 Verwendete Methoden</b>	<b>5</b>
3.1 Der Druckeffekt auf chemische Reaktionen	5
3.2 Photoelektronenspektroskopie	7
3.3 Röntgenstrukturanalyse	9
3.4 Theoretische Methoden	10
<b>4 Synthese der Hetarene</b>	<b>11</b>
<b>5 Elektronische Struktur</b>	<b>15</b>
5.1 Monocyclische Stammsysteme	15
5.2 Bicyclische Verbindungen	17
5.3 Tricyclische Verbindungen	22
5.4 Tetracyclische Verbindungen	33
5.5 Diskussion	41
<b>6 Geometrische Struktur</b>	<b>46</b>
<b>7 Cycloadditionen</b>	<b>54</b>
7.1 Bicyclische Verbindungen	55
7.2 Tricyclische Verbindungen	61
7.3 Tetracyclische Verbindungen	69
7.4 Diskussion	72

<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>74</b>
<b>9 Experimenteller Teil</b>	<b>78</b>
9.1 Verwendete Geräte und Materialien	78
9.1.1 Analytische Gaschromatographie (GC)	78
9.1.2 Dünnschichtchromatographie (DC)	78
9.1.3 Elementaranalysen	78
9.1.4 Hochdruckversuche	79
9.1.5 Infrarotspektroskopie (IR)	79
9.1.6 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)	79
9.1.7 Massenspektrometrie (MS)	80
9.1.8 Photoelektronenspektroskopie (PES)	80
9.1.9 Präparative Säulenchromatographie (SC)	81
9.1.10 Quantenchemische Rechnungen	81
9.1.11 Röntgenstrukturanalyse (RSA)	81
9.1.12 Schmelzpunkte	81
9.2 Synthese der Hetarene	82
9.2.1 Benzo[1,2-c]thiophen (5)	82
9.2.2 Naphtho[2,3-c]thiophen (8)	86
9.2.3 Naphtho[1,2-c]thiophen (11)	90
9.2.4 Benzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen (12)	96
9.2.5 Phenanthro[9,10-c]thiophen (15)	100
9.2.6 Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (17)	103
9.2.7 Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (18)	107
9.3 Cycloadditionen	109
9.3.1 Cycloaddition von Benzo[c]thiophen (5)	109
9.3.2 Cycloaddition von Naphtho[2,3-c]thiophen (8)	114
9.3.3 Cycloaddition von Naphtho[1,2-c]thiophen (11)	121
9.3.4 Cycloaddition von Phenanthro[9,10-c]thiophen (15)	125

9.3.5 Cycloaddition von Naphtho[1,2-c:3,4-c']dithiophen (16)	129
9.3.6 Cycloaddition von Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c"]trithiophen (18)	130
9.4 Röntgenstrukturanalysen	131
9.4.1 Allgemeine Daten und Meßparameter	131
9.4.2 Benzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen (12)	133
9.4.3 Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b"]trithiophen (17)	135
9.3.4 Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c"]trithiophen (18)	139
<b>10 Photoelektronenspektren</b>	<b>143</b>
<b>11 Literatur</b>	<b>150</b>

## 1 Einleitung und Problemstellung

1825 entdeckte Faraday<sup>[1]</sup> in den kondensierten Anteilen des Leuchtgases das Benzol, den Grundkörper vieler aromatischer Verbindungen, und legte so den Grundstein zu einem großen Zweig der organischen Chemie. Die Bezeichnung „Aromaten“ hat sich bis heute behauptet, obwohl sie nichts über die chemische Eigenschaften aussagt, sondern lediglich auf einige Benzolabkömmlinge zurückgeht, die sich durch ihren aromatischen Geruch auszeichneten. Bis heute sind etwa zwei Millionen aromatische Verbindungen bekannt, die aufgrund ihrer Vielfalt eine weite Anwendungsbreite finden<sup>[2, 3]</sup>.

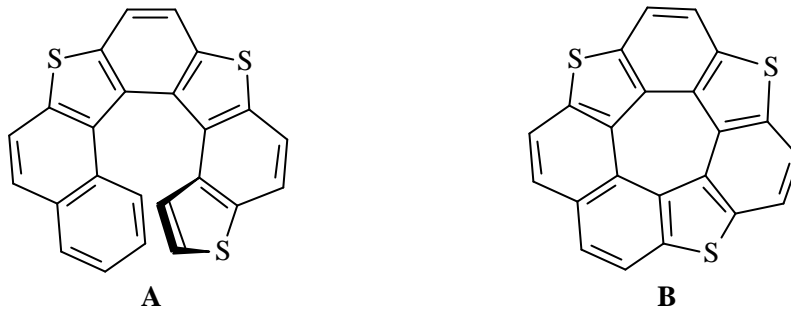
Die Verknüpfung mehrerer Ringe über gemeinsame Bindungen (Anellierung) ergibt die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH). Diese kommen beim Korrosionsschutz, als Ausgangsstoffe für hochwertige Ruße und als Edukte der industriellen Synthesechemie zum Einsatz<sup>[4]</sup>. Viele Vertreter sind allerdings auch Bestandteile von Umweltverunreinigungen<sup>[5]</sup> und wirken karzinogen<sup>[6]</sup>.

Durch den Ersatz von Kohlenstoff durch Heteroatome, wie zum Beispiel Schwefel oder Stickstoff, gelangt man zu den Heteroaromaten. Der Austausch eines Kohlenstoffatoms gegen ein Heteroatom, das dem  $\pi$ -System ein Elektron zur Verfügung stellt, führt zu den elektronenarmen Aromaten (Sechsringe), während der Austausch eines C=C-Fragmentes durch ein Heteroatom, das dem  $\pi$ -System zwei Elektronen beisteuert, zu den elektronenreichen Aromaten (Fünfringe) führt. Die Einführung eines Schwefelatoms bewirkt aufgrund der Konjugation des nichtbindenden S(3p)-Orbitals nur eine geringe Störung des  $\pi$ -Systems, so daß die schwefelhaltigen Heterocyclen ähnliche chemische Eigenschaften wie die PAHs zeigen.

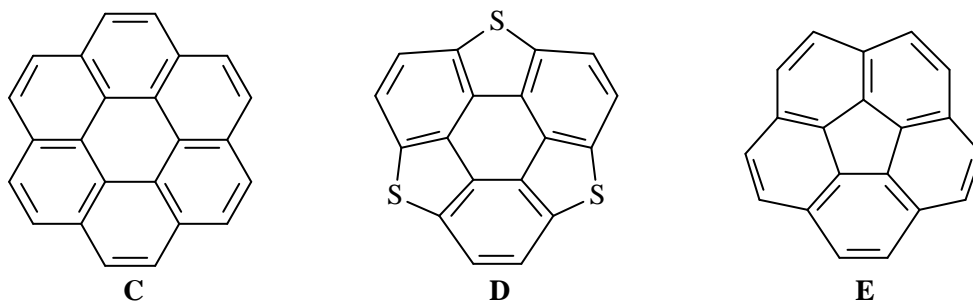
Viele in der Natur vorkommenden schwefelhaltigen Heteroaromaten finden als Farbstoffe, Pharmazeutika und Pestizide Verwendung<sup>[7]</sup>. Auf der Suche nach neuen Pharmaka und organischen Leitern ist das Interesse an schwefelhaltigen Heterarenen in den letzten Jahren wieder von steigendem Interesse. Bei der Anwendung als Halbleiter stehen besonders die Polymere der c-anellierten Verbindungen im Vordergrund<sup>[8 - 15]</sup>.

Im pharmazeutischen Bereich sind Thiophenderivate als potentielle anti-Krebsmittel schon länger bekannt<sup>[16]</sup>, während einige schwefelhaltige Heterocyclen seit 1998 auch als wirksame Substanzen gegen HIV eingeschätzt werden<sup>[17]</sup>.

Ein weiterer Aspekt ist die Synthese von Verbindungen mit ungewöhnlicher Struktur. Vorreiter auf diesem Gebiet war die Gruppe um Wynberg, die sowohl die Synthese vom Heterohelicen **A**<sup>[18]</sup> als auch die vom Heterocirculen **B**<sup>[19]</sup> beschrieb.



Triphenyleno[1,12-bcd:4,5-b'c'd':8,9-b''c''d'']trithiophen (**D**) gehört auch zur Gruppe der Heterocirculene. Ersetzt man beim Coronen (**C**) drei C=C-Fragmente durch Schwefelatome so gelangt man zu Verbindung **D**, deren Synthese erstmalig 1999 von Otsubo et al.<sup>[20]</sup> beschrieben wurde. **D** zeigt wie Corannulen (**E**) starke Abweichungen von der Planarität und ist der erste Heteroaromat mit schüsselförmiger Struktur.



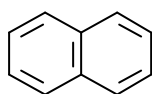
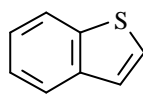
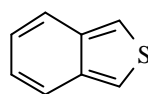
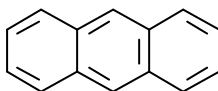
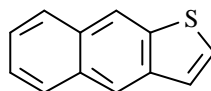
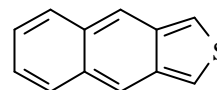
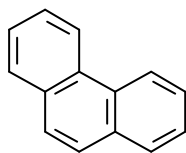
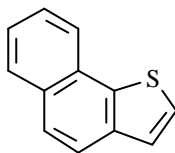
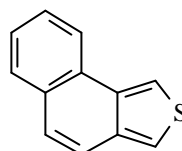
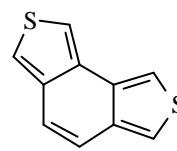
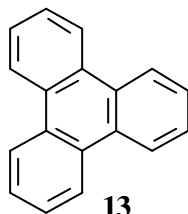
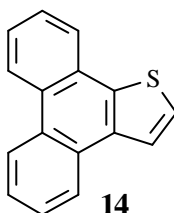
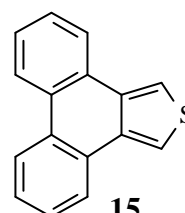
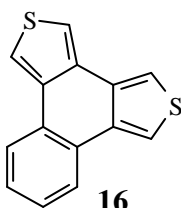
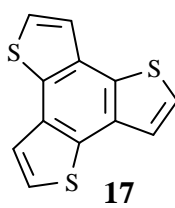
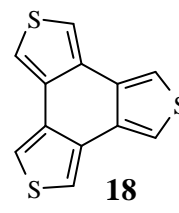
Obwohl in der Literatur bereits eine große Anzahl von schwefelhaltigen Heterarenen beschrieben ist, fehlt bisher ein systematischer Überblick, um den Einfluß des Austausches eines C=C-Fragmentes durch ein Schwefelatom auf die elektronische und geometrische Struktur sowie die Reaktivität zu zeigen.





## 2 Arbeitsplan

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die elektronischen und geometrischen Strukturen der Arene **1 - 18** sowie ihre Reaktivität bei Cycloadditionen untersucht werden.

**1****2****3****4****5****6****7****8****9****10****11****12****13****14****15****16****17****18**

Zur Untersuchung der elektronischen Strukturen werden He(I)-Photoelektronenspektren aufgenommen und auf der Basis der Koopmans-Näherung<sup>[21]</sup> mit Hilfe der semiempirischen Rechenmethoden AM1<sup>[22]</sup> und PM3<sup>[23]</sup> und der HF/DFT-Hybridmethode Becke3LYP mit dem Basissatz 6-31G\*<sup>[24]</sup> interpretiert. Dabei soll die Abhängigkeit der elektronischen Struktur von der Größe des  $\pi$ -Systems, der Topologie der Verbindung sowie der Art der Anellierung bestimmt werden. Außerdem soll gezeigt werden, welchen Einfluß die unterschiedlichen semiempirischen Parametrisierungen im Vergleich zur Becke3LYP-Methode, die insbesondere bei Schwefelverbindungen zuverlässige Ergebnisse liefert, auf die Güte der Berechnungen haben.

Die Bestimmung der geometrischen Struktur soll an Hand von ausgewählten Verbindungen durch Röntgenstrukturanalyse erfolgen. Die erhaltenen Geometrieparameter werden den Werten aus den theoretischen Methoden gegenübergestellt.

Außerdem soll die Reaktivität der Arene gegenüber Dienophilen bei [4+2]-Cycloadditionen untersucht werden, wobei hier der Einfluß von hohem Druck von besonderem Interesse ist. Um eine Vergleichbarkeit der Reaktivität zu gewährleisten, werden alle Arene mit N-Phenylmaleinimid, das sich durch eine hohe Reaktivität und die Ausbildung stabiler Addukte auszeichnet, unter gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Zur Untersuchung des Einflusses von hohem Druck werden die Reaktionen unter verschiedenen Drücken durchgeführt und mit geeigneten Methoden (wie z. B. <sup>1</sup>H-NMR) untersucht. Hierbei soll geprüft werden, ob die experimentell beobachteten Regioselektivitäten mit den theoretischen Berechnungen in Einklang stehen.

Um die Auswirkungen der Substitution von C=C-Fragmenten durch Schwefelatome sowie die Abhängigkeit von der Art der Anellierung auf die elektronische und geometrische Struktur als auch die Reaktivität zu diskutieren, werden sämtliche heteroaromatische Verbindungen untereinander und mit dem jeweiligen carbocyclischen Grundkörper sowie den Stammsystemen Benzol und Thiophen verglichen.

### 3 Verwendete Methoden

#### 3.1 Der Druckeffekt auf chemische Reaktionen

Die Anwendung von hohem Druck zur Steuerung von Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, ist ein verbreitetes Verfahren. Das bekannteste Beispiel ist die großtechnische Synthese von Ammoniak bei ~200 bar und 380 - 450 °C nach F. Haber und C. Bosch, die 1918 bzw. 1931 für ihre Arbeiten mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden<sup>[25]</sup>.

In Lösungen, die nur gering kompressibel sind, bewirkt hoher Druck ebenfalls eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Lage des Gleichgewichtes. Hier basiert der Druckeffekt auf der Abhängigkeit des Reaktions- bzw. Aktivierungsvolumens ( $\Delta V$ ,  $\Delta V^\ddagger$ ) vom Druck, die in den Gleichungen 1 und 2 beschrieben ist.

$$\Delta V = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{-\partial \ln K_p}{\partial p} \right)_T \cdot RT \quad (\text{Gl. 1})$$

$$\Delta V^\ddagger = \left( \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{-\partial \ln k_p}{\partial p} \right)_T \cdot RT \quad (\text{Gl. 2})$$

mit:  $\Delta V$ ,  $\Delta V^\ddagger$  = Reaktions- bzw. Aktivierungsvolumen;  
 $\Delta G$ ,  $\Delta G^\ddagger$  = Gibbs-Reaktions- bzw. Gibbs-Aktivierungsenergie;  

$p$  = Druck;  

$T$  = Temperatur;  

$K_p$ ,  $k_p$  = Gleichgewichts- bzw. Geschwindigkeitskonstante;  

$R$  = Gaskonstante.

Da das Aktivierungsvolumen selbst eine druckabhängige Größe ist, wird bei der Auftragung von  $\ln k_p$  gegen den Druck  $p$  ein nichtlinearer Verlauf beobachtet. Der typische Kurvenverlauf für eine beschleunigte ( $\Delta V^\ddagger < 0$ ) und eine verzögerte ( $\Delta V^\ddagger > 0$ ) Reaktion ist in Abb. 1.1 dargestellt.

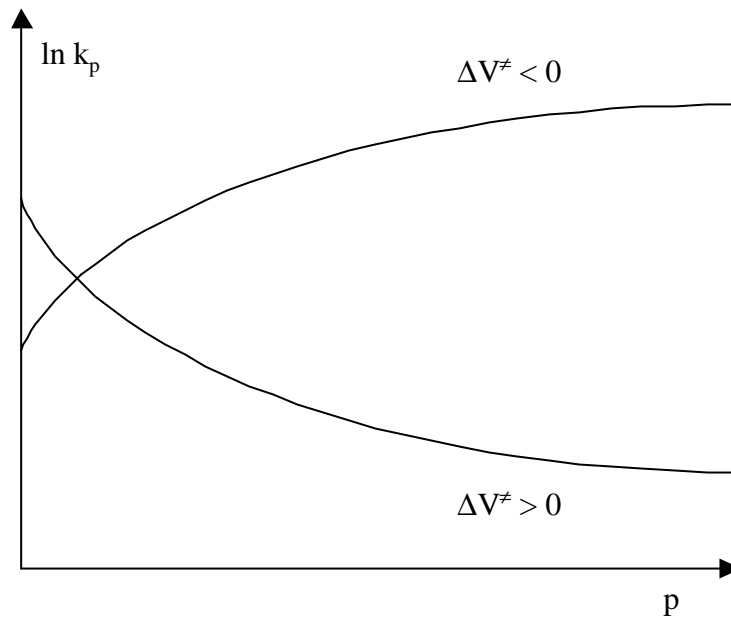


Abb. 1.1: Nichtlinearer Verlauf von  $\ln k_p$  als Funktion von  $p$ .

Eine theoretische Beziehung, die den Kurvenverlauf  $\ln k_p$  in Abhängigkeit vom Druck zeigt, ist bisher noch nicht bekannt. Aus diesem Grund greift man auf empirische Gleichungen zurück, die auf unterschiedlichen mathematischen Ansätzen beruhen<sup>[26]</sup>.

Außer der Art der Reaktion und der Struktur des Übergangszustandes ist auch die molekulare Packung zur Beschreibung des Reaktions- bzw. Aktivierungsvolumens von enormer Bedeutung<sup>[27]</sup>. Es wurde gezeigt, daß der Verlust von Leerraum zwischen den Molekülen dabei der wichtigste Faktor sein kann<sup>[28]</sup>. Zur Beschreibung einer Reaktion sind Kenntnisse über die Packung der beteiligten Moleküle notwendig. Dabei hat sich der Packungskoeffizient  $\eta$  als nützlich erwiesen, der, wie in Gleichung 3 gezeigt, als Quotient aus dem van-der-Waals-Volumen  $V_W$  und dem partiellen Molvolumen  $V_M$  definiert ist.

$$\eta = \frac{V_W}{V_M} \quad (\text{Gl. 3})$$

Präparativ verwertbare Druckeffekte findet man meist erst ab 5 kbar. Mit der Verfügbarkeit von Apparaturen, die Drücke bis 20 kbar erreichen, wurde in der organischen Chemie ein wachsendes Interesse an Reaktionen in komprimierten Lösungen hervorgerufen<sup>[29 - 31]</sup>.

### 3.2 Photoelektronenspektroskopie

Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie<sup>[32, 33]</sup>, einer Methode, die sich hervorragend zur Untersuchung von Orbitalwechselwirkungen, zur Konformationsanalyse und für Thermolyseprozesse in der Gasphase eignet<sup>[34, 35]</sup>, lässt sich die elektronische Struktur von Molekülen bestimmen. Die Basis dieser Methode bildet der photoelektrische Effekt<sup>[36]</sup>, bei dem ein Molekül M durch Bestrahlung mit monochromatischem Licht unter Emission eines Photoelektrons zu seinem Radikalkation  $M^{+\bullet}$  ionisiert wird.

Photoelektrischer Effekt:  $M + h\nu \rightarrow M^{+\bullet} + e^{-}$

Bei der Ionisation ist nach dem Franck-Condon-Prinzip<sup>[37]</sup> der vertikale Übergang vom Grundzustand des Moleküls in den n-ten Schwingungszustand des Radikalkations unter Erhalt der Geometrie am wahrscheinlichsten. Demnach entspricht das Maximum der Ionisationsbande im PE-Spektrum dem vertikalen Ionisationspotential, während andere Übergänge aufgrund ihrer geringeren Wahrscheinlichkeit als Schwingungsfinestruktur zu erkennen sind.

Gemäß dem Einsteinschen Frequenzgesetz wird die gesamte eingestrahlte Energie ( $h\nu$ ) bis auf den Teil, der zur Ionisation (IP) notwendig ist, in kinetische Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) des Photoelektrons umgewandelt.

Einsteinsches Frequenzgesetz:  $h\nu = \text{IP} + E_{\text{kin}}$

Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgt mit Hilfe von Koopmans-Theorem<sup>[21]</sup>, nach dem sich Ionisationspotentiale (IP) und negative Orbitalenergien ( $-\epsilon$ ) aus SCF-Methoden in Beziehung setzen lassen.

Koopmans-Theorem:  $\text{IP} = -\epsilon^{\text{SCF}}$

Mit dem zur Verfügung stehenden PE-Spektrometer UPG 200 der Firma LEYBOLD-HERAEUS können PE-Spektren im Bereich von 6.0 bis 21.0 eV aufgenommen werden. Den schematischen Aufbau zeigt Abbildung 3.1.

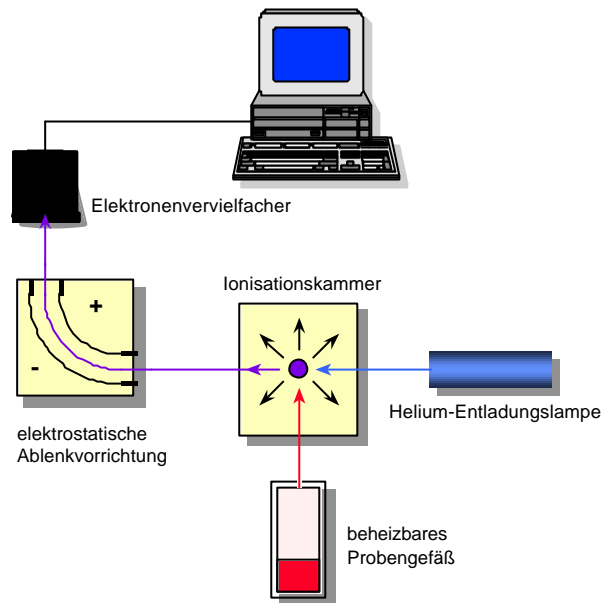


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des PE-Spektrometers

Dazu wird eine Probe aus dem beheizbaren Probengefäß in die Ionisationskammer verdampft, wo sie mit monochromatischer Strahlung aus der Helium-Entladungslampe (He(I): 21.21 eV, 58.46 nm; He(II): 40.81 eV, 30.38 nm) ionisiert wird. Die entstehenden Photoelektronen werden in einem elektrostatischen Analysator gemäß ihrer kinetischen Energie abgelenkt. Für ein bestimmtes angelegtes Potential gelangen nur Photoelektronen mit definierter kinetischer Energie in den Vervielfacher. Abschließend werden die elektronisch verstärkten Impulse in Abhängigkeit vom angelegten Potential registriert. Die Energieskala wird mit den genau bekannten Ionisationspotentialen von Argon und Xenon geeicht.

### 3.3 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse (RSA)<sup>[38]</sup> wird zur Bestimmung der räumlichen Anordnung der Atome im Festkörper und zur Ermittlung von Kristallgittern eingesetzt.

Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ( $\lambda = 50 - 230 \text{ pm}$ ) und die Gitterkonstanten von Kristallen in der gleichen Größenordnung liegen, können Röntgenstrahlen an Kristallgittern gebeugt werden. Dieser Vorgang, bei dem die Strahlung ohne Änderung der Wellenlänge am Kristallgitter durch Interferenz zu zahlreichen Reflexen abgelenkt wird, wurde 1912 von M. v. Laue entdeckt und bildet die Grundlage der Röntgenstrukturanalyse.

Läßt man auf einen Einkristall Röntgenstrahlung einwirken, so tritt nur dann Interferenz auf, wenn, wie in der Braggschen Gleichung<sup>[39]</sup> beschrieben, der Gangunterschied zwischen zwei Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches von der Wellenlänge  $\lambda$  ist.

Braggsche Gleichung: 
$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Dabei ist  $\theta$  der Reflexionswinkel,  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand und h, k und l sind die Millerschen Indices, welche die Orientierung im Raum beschreiben.

Aus dem registrierten Interferenzmuster aller Gitteratome des Kristalls lassen sich mit Hilfe des Programms Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10 die gewünschten Strukturparameter bestimmen. Aus der Symmetrie des Beugungsbildes läßt sich das Kristallsystem und die Raumgruppe bestimmen, während die Lage der Reflexe Informationen über den Beugungswinkel und die Gitterkonstanten liefert. Der Inhalt der Elementarzelle und somit die Struktur des Moleküls im Kristall läßt sich aus der Intensität der Reflexe ableiten.

Die primären Ergebnisse der RSA sind die Atom-Lagekoordinaten, aus denen Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel bestimmt werden können.



### 3.4 Theoretische Methoden

Die verwendeten theoretischen Modelle lassen sich grundsätzlich in Kraftfeld-, semiempirische und *ab initio*-Methoden unterteilen.

Die Kraftfeldrechnungen gehören zu den molekül-mechanischen Verfahren<sup>[40]</sup> und beschreiben die Energie eines Moleküls als Funktion der Geometrieparameter. In einem Kraftfeld, das aus Potentialfunktionen besteht, werden Standardwerte für Bindungslängen, -winkel, Torsionswinkel und nicht-bindende Wechselwirkungen festgelegt. Die Struktur eines Moleküls wird so berechnet, daß die Abweichungen der Atomkoordinaten von den Standardwerten so gering wie möglich gehalten werden.

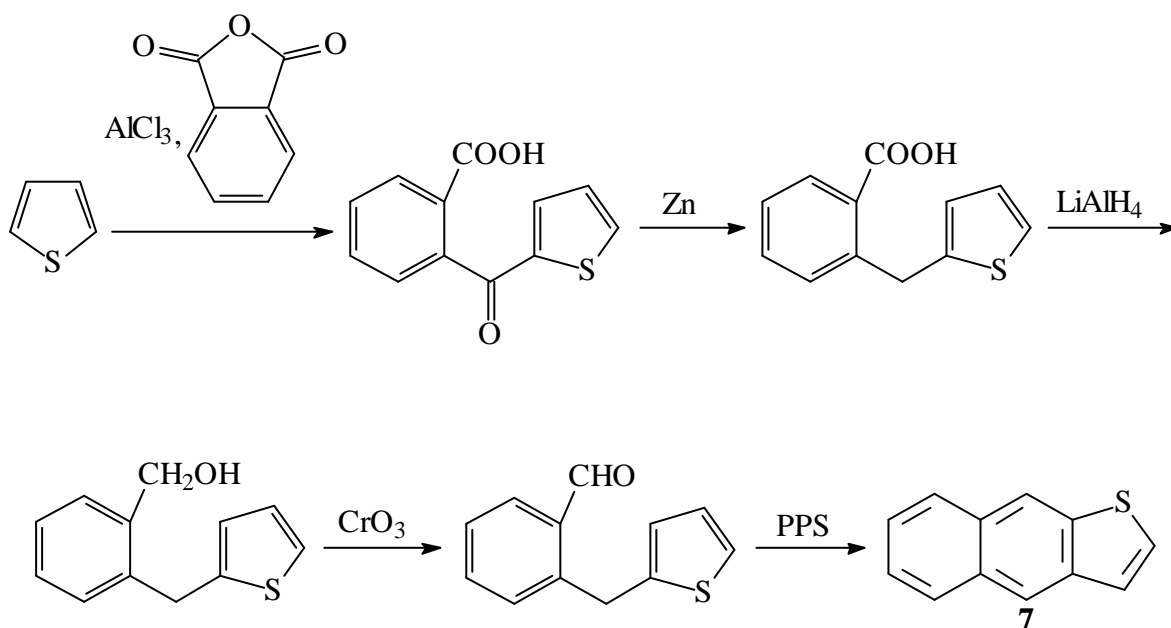
Demgegenüber ist die theoretische Grundlage der quantenchemischen Modelle die Schrödinger-Gleichung<sup>[41]</sup>, die nur für Eielektronensysteme geschlossen lösbar ist. Dies führte zur Entwicklung der semiempirischen und *ab initio*-Methoden, die beide auf der MO-Theorie<sup>[42]</sup> beruhen. Mit den semiempirischen Methoden ist durch die Einführung mehrerer Näherungen und Beschränkungen die Berechnung großer Moleküle mit geringem Rechenaufwand durchführbar. Der damit verbundenen geringen Rechengenauigkeit wird durch eine empirische Parametrisierung entgegengewirkt. Damit ist die Güte der Berechnung von den gemachten Näherungen und der Parametrisierung abhängig. Sowohl AM1 (Austin Model 1) als auch PM3 (Parametric Method 3) gehören zu den semiempirischen Methoden. Beide basieren auf dem MNDO-Formalismus (Modified Neglect of Diatomic Overlap)<sup>[43]</sup> und unterscheiden sich nur durch die Art der Parametrisierung. Während AM1 eine Erweiterung der MNDO-Parametrisierung benutzt, kann PM3 als Neuparametrisierung der AM1-Methode betrachtet werden. Mit den *ab initio*-Methoden erreicht man eine höhere Rechengenauigkeit, obwohl auch hier Näherungen zu Grunde gelegt werden. Die Ergebnisse sind sowohl von der Methode als auch vom Basissatz abhängig, wobei eine unendlich große Basis natürlich die besten Ergebnisse liefern würde. Da die Rechenzeit exponentiell mit dem Basissatz zunimmt, wird dieser so gewählt, daß ein akzeptables Verhältnis zwischen Güte der Berechnung und Rechenzeit realisiert ist.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verknüpfung von verschiedenen theoretischen Modellen. Ein Beispiel für eine sogenannte Hybridmethode ist die Becke3LYP-Methode, die insbesondere bei Schwefelverbindungen zuverlässige Ergebnisse liefert. Sie basiert auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT), in die durch Parametrisierung die Hartree-Fock-Methode impliziert ist.

## 4 Synthese der Hetarene

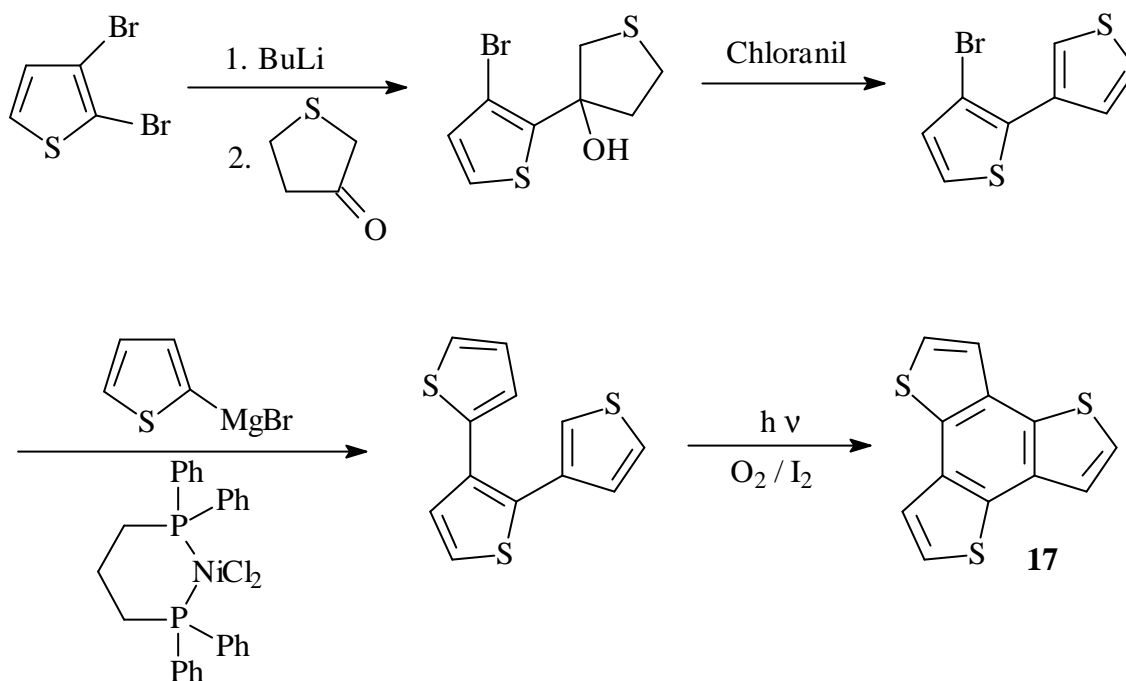
Die Verbindungen **1** – **4**, **6**, **9** und **13** sind käuflich zu erwerben und werden ebenso wie die b-anellierten Hetarene **10** und **14**, deren Ionisationspotentiale bereits früher bestimmt wurden, hier nicht weiter behandelt.

Naphtho[2,3-b]thiophen (**7**) wurde nach einer Vorschrift von R.N. Castle et al.<sup>[44]</sup> durch B. Kettler<sup>[45]</sup> im Rahmen ihrer ersten Staatsexamensarbeit hergestellt. Hierbei geht man von Thiophen aus, das in einer Friedel-Crafts-Acylierung mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Ketosäure umgesetzt wird, welche nach Reduktion mit Zink in ammoniakalischer Lösung 2-(2-Carboxybenzyl)thiophen liefert. Die folgende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt den Alkohol, der mit Chromtrioxid in Pyridin zum Aldehyd oxidiert wird. Die abschließende Cyclisierung mit Polyphosphorsäure (PPS) ergibt Verbindung **7**.



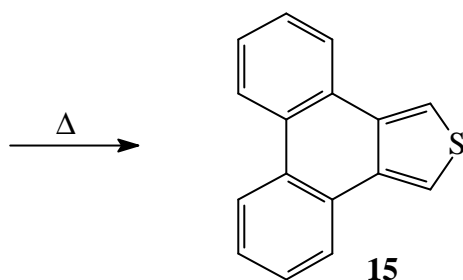
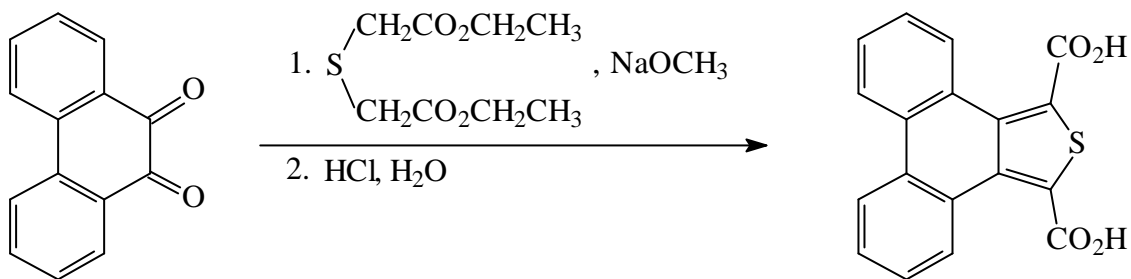
Bei der Synthese des Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (**17**) geht man vom 2,3-Dibromthiophen aus, das nach Lithiierung in 2-Position mit Tetrahydrothiophen-3-on in einer nucleophilen Addition zum 3-(3-Brom-2-thienyl)tetrahydrothiophen-3-ol<sup>[46]</sup> umgesetzt wird. Die folgende Dehydratisierung und Dehydrierung mit Tetrachlor-p-benzochinon (p-Chloranil) liefert 3-Brom-2,3'-bithiophen<sup>[46]</sup>, das mit 2-Thienylmagnesiumbromid in einer Nickel(II)phosphin-

katalysierten Grignard-Kupplung zum Terthiophen<sup>[47]</sup> umgesetzt wird. Die abschließende photochemische Cyclisierung in Gegenwart von Sauerstoff und katalytischen Mengen Iod ergibt **17**<sup>[48]</sup>.

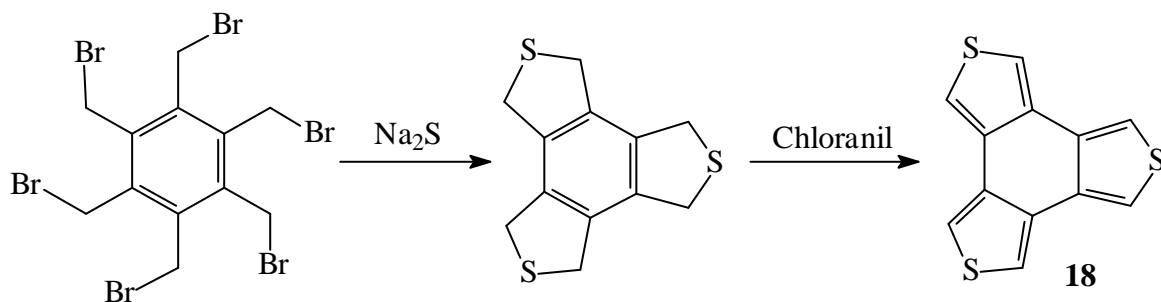


Während die b-anellierten Hetarene, ausgehend vom schwefelhaltigen Cyclus, durch den Aufbau von Carbocyclen synthetisiert werden, geht man bei der Darstellung der c-anellierten Hetarene vom Carbocyclus aus und baut die Thiophenringe auf.

Zur Darstellung von Phenanthro[9,10-c]thiophen (**15**)<sup>[49, 50]</sup> wird Phenanthrenchinon durch eine doppelte Aldolkondensation mit Thiodiessigsäureethylester in Gegenwart von Natriummethanolat zum Phenanthro[9,10-c]thiophen-1,3-dicarbonsäurediethylester umgesetzt. Die folgende Hydrolyse mit wässriger Salzsäure ergibt die Dicarbonsäure, die durch thermische Decarboxylierung zu **15** umgewandelt wird.

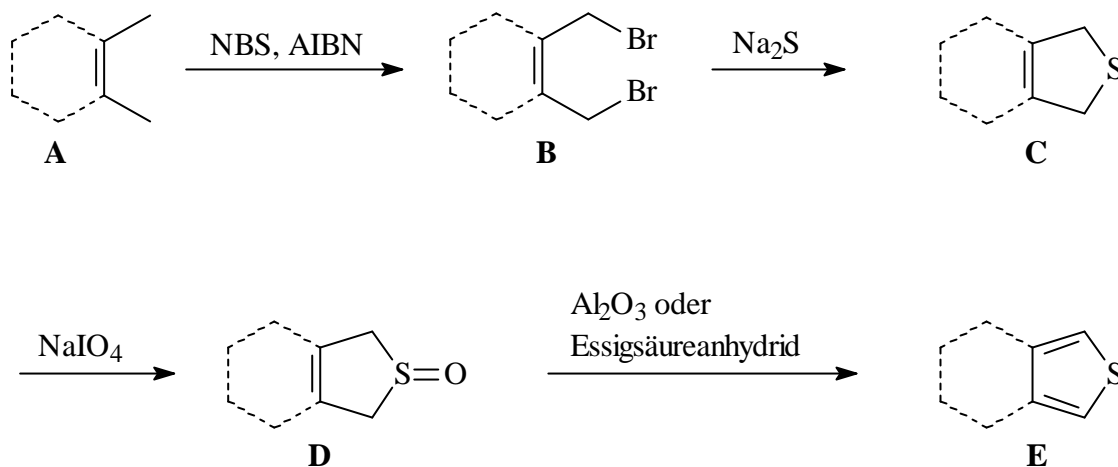


Nach Hart und Sasaoka<sup>[51]</sup> erhält man Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (**18**) in einer zweistufigen Synthese. Im ersten Schritt setzt man Hexakis(brommethyl)benzol in einer nucleophilen Substitution mit Natriumsulfidnonahydrat zu 1,3,4,6,7,9-Hexahydrobenzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen um. Die anschließende Dehydrierung durch Reaktion mit p-Chloranil ergibt **18**.



Die weiteren  $\epsilon$ -anellierten Heteroaromaten **5**, **8**, **11**, **12** und **16** werden nach dem folgenden allgemeinen Syntheschema dargestellt. Ausgehend vom methylsubstituierten Aromaten **A** wird durch radikalische Substitution mit N-Bromsuccinimid (NBS) in Gegenwart von Azoisobutyronitril (AIBN) die Bis(brommethyl)verbindung **B** erhalten, die in einer nucleophilen Substitution mit Natriumsulfid zum cyclischen Thioether **C** umgesetzt wird. Die folgende Oxidation

mit Natriumperiodat liefert das Sulfoxid **D**, welches durch Dehydratisierung mit Aluminiumoxid oder Essigsäureanhydrid das gewünschte Heteren **E** ergibt.



Während die Synthesen der Verbindungen **5**<sup>[52 - 54]</sup>, **8**<sup>[54]</sup>, **11**<sup>[55]</sup> und **12**<sup>[56]</sup> bereits in der Literatur beschrieben sind, erfolgte die Synthese von **16** erstmalig durch S. Jansch<sup>[57]</sup>. Bei **5** und **8** handelt es sich um sehr reaktive Verbindungen, die nicht über längere Zeit gelagert werden können, so daß sie bei Bedarf in den benötigten Mengen in situ erzeugt wurden.

## 5 Elektronische Struktur

In diesem Abschnitt werden die elektronischen Strukturen der Verbindungen **1 - 18** diskutiert. Die Interpretation der PE-Spektren erfolgt mit Hilfe von Literaturdaten, den semiempirischen Methoden AM1 und PM3 sowie der *ab initio*-Methode Becke3LYP mit dem Basissatz 6-31G\*.

Um eine Aussage über die Auswirkung der Substitution machen zu können, werden die untersuchten Verbindungen sowohl untereinander als auch mit dem jeweiligen carbocyclischen Grundkörper verglichen.

### 5.1 Monocyclische Stammsysteme

Die elektronischen Strukturen der monocyclischen Stammsysteme Benzol (**1**) und Thiophen (**2**) waren bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die Tabellen 5.1 und 5.2 geben eine Übersicht über die gemessenen Ionisationspotentiale sowie deren Zuordnung.

Tab. 5.1: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Benzol (**1**),  $D_{6h}$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP $_{\nu}$ <sup>a)</sup>
9.26 / 650, 1150	$\pi_3 / e_{1g}$	9.75	9.65	6.70	9.02
	$\pi_2 / e_{1g}$	9.75	9.65	6.70	9.02
11.51 / 650, 950	$\sigma / e_{2g}$	12.38	11.89	9.26	11.58
	$\sigma / e_{2g}$	12.38	11.89	9.26	11.58
12.4	$\pi_1 / a_{2u}$	13.24	13.38	9.78	12.10
14.00	$\sigma / e_{1u}$	14.64	14.16	11.35	13.67
	$\sigma / e_{1u}$	14.64	14.16	11.35	13.67

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -232.248650$  au) und dem Radikalkation ( $E = -231.917581$  au) bei gleicher Geometrie.

Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 2.32$  eV.

Tab. 5.2: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Thiophen (**2**), C<sub>2v</sub>.

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
8.88 / 500, 800	$\pi_3 / a_2$	9.89	9.56	6.34	8.71
9.51	$\pi_2 / b_1$	9.54	9.22	6.75	9.12
11.99	$n_s / a_1$	12.01	11.67	9.27	11.64
12.4	$\pi_1 / b_1$	13.70	13.83	10.16	12.53
13.12	$\sigma / b_2$	13.40	13.33	10.45	12.82
13.84	$\sigma / a_1$	14.02	13.16	10.61	12.98
14.17	$\sigma / b_2$	14.49	13.83	11.21	13.58

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -552.682764$  au) und dem Radikalkation ( $E = -553.002633$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 2.37$  eV.

Die in unserem Arbeitskreis ermittelten IPs stimmen sehr gut mit den gemittelten Literaturwerten (Benzol<sup>[33, 58 - 68]</sup>: 9.25,  $\pi_3 / e_{1g}$ ,  $\pi_2 / e_{1g}$ ; 11.51,  $\sigma / e_{2g}$ ; 12.28,  $\pi_1 / a_{2u}$ ; Thiophen<sup>[58, 69 - 77]</sup>: 8.87,  $\pi_3 / a_2$ ; 9.49,  $\pi_2 / b_1$ ; 12.02,  $n_s / a_1$ ; 12.57,  $\pi_1 / b_1$ ; 13.17,  $\sigma / b_2$ ) überein.

Im Vergleich zum Benzol (**1**), dessen Molekülorbitale (MOs)  $\pi_3 / e_{1g}$  und  $\pi_2 / e_{1g}$  aufgrund der hohen Symmetrie entartet sind, treten beim Thiophen (**2**) keine entarteten Orbitale auf. Der Mittelwert der Ionisationspotentiale (IPs) aus den MOs  $\pi_3 / a_2$  und  $\pi_2 / b_1$  (9.20 eV) des Thiophens (**2**) zeigt gegenüber der Ionisation aus den entarteten MOs des Benzols (**1**) nur eine geringe Abweichung von 0.06 eV, so daß bei diesem Orbitalpaar im Vergleich zum Benzol das eine Orbital stabilisiert und das andere destabilisiert wird.

Die semiempirischen Rechenmethoden AM1 und PM3 geben die Sequenz der  $\pi$ - und  $n_s$ -MOs übereinstimmend wieder. Die Abweichungen zwischen berechneten Orbitalenergien und Ionisationspotentialen liegen bei den semiempirischen Methoden im Bereich bis 13 eV außer für das MO  $\pi_1$  (AM1: 1.4 eV; PM3: 1.3 eV) des Thiophens (**2**) innerhalb der Toleranzgrenze von  $\pm 1$  eV, während die größte Abweichung bei den korrigierten Werten nach der *ab initio*-Methode im Bereich bis 14 eV unterhalb von 0.4 eV liegt.

## 5.2 Bicyclische Verbindungen

Der carbocyclische Grundkörper der bicyclischen Hetarene ist das Naphthalin (**3**), das zur Punktgruppe  $D_{2h}$  gehört. Im Bereich bis 11 eV können vier Ionisationen  $\pi$ -Orbitalen zugeordnet werden (8.15,  $\pi_5 / a_u$ ; 8.88,  $\pi_4 / b_{3u}$ ; 9.98,  $\pi_3 / b_{2g}$ ; 10.87,  $\pi_2 / b_{1g}$ ). Die letzte  $\pi$ -Ionisation liegt bereits im  $\sigma$ -Bereich des PE-Spektrums (11.05,  $\sigma / a_g$ ; 11.36,  $\sigma / b_{3g}$ ; 11.83,  $\sigma / b_{2u}$ ; 12.5,  $\pi_1 / b_{3u}$ ; 13.4,  $\sigma / b_{1u}$ ). Eine Aufstellung der Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen gibt Tabelle 5.3. Auch hier stimmen die gemessenen IPs sehr gut mit den gemittelten Literaturwerten<sup>[58 - 66, 78 - 80]</sup> (8.15,  $\pi_5 / a_u$ ; 8.88,  $\pi_4 / b_{3u}$ ; 10.08,  $\pi_3 / b_{2g}$ ; 10.86,  $\pi_2 / b_{1g}$ ; 11.4,  $\sigma / b_{3g}$ ; 11.8,  $\sigma / b_{2u}$ ; 12.4,  $\pi_1 / b_{3u}$ ) überein.

Während die *ab initio*- und PM3-Methode die richtige Reihenfolge der Orbitale wiedergeben, zeigt die AM1-Methode Abweichungen in der Orbitalsequenz. Beide semiempirischen Rechenmethoden zeigen zwischen Orbitalenergien und Ionisationspotentialen Abweichungen, die bei  $\pi_2$  (AM1: 1.16 eV, PM3: 1.10 eV) und  $\pi_1$  (AM1: 1.71 eV, PM3: 1.46 eV) größere Differenzen aufweisen.

Tab. 5.3: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV]/Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Naphthalin (**3**),  $D_{2h}$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
8.15 / 1300, 1400	$\pi_5 / a_u$	8.83	8.71	5.79	7.69
8.88	$\pi_4 / b_{3u}$	9.44	9.34	6.54	8.44
9.98 / 500, 1450	$\pi_3 / b_{2g}$	10.67	10.66	7.65	9.55
10.87	$\pi_2 / b_{1g}$	11.97	12.03	8.79	10.69
11.05	$\sigma / a_g$	12.11	11.61	8.92	10.82
11.36	$\sigma / b_{3g}$	12.43	11.85	9.13	11.03
11.83	$\sigma / b_{2u}$	13.04	12.61	9.97	11.87
12.5	$\pi_1 / b_{3u}$	13.96	14.21	10.49	12.39
13.4	$\sigma / b_{1u}$	13.79	13.60	10.84	12.74

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -385.892726$  au) und dem Radikalkation ( $E = -385.610184$  au) bei gleicher Geometrie.

Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.90$  eV.



Um die Auswirkung der Position der Heteroatome auf die elektronische Struktur zu diskutieren, ist die Kenntnis der Molekülorbitale des carbocyclischen Grundkörpers notwendig. Abbildung 5.1 zeigt die Strukturen der  $\pi$ -Orbitale des Naphthalins (**3**), wie sie mit der PM3-Methode berechnet werden.

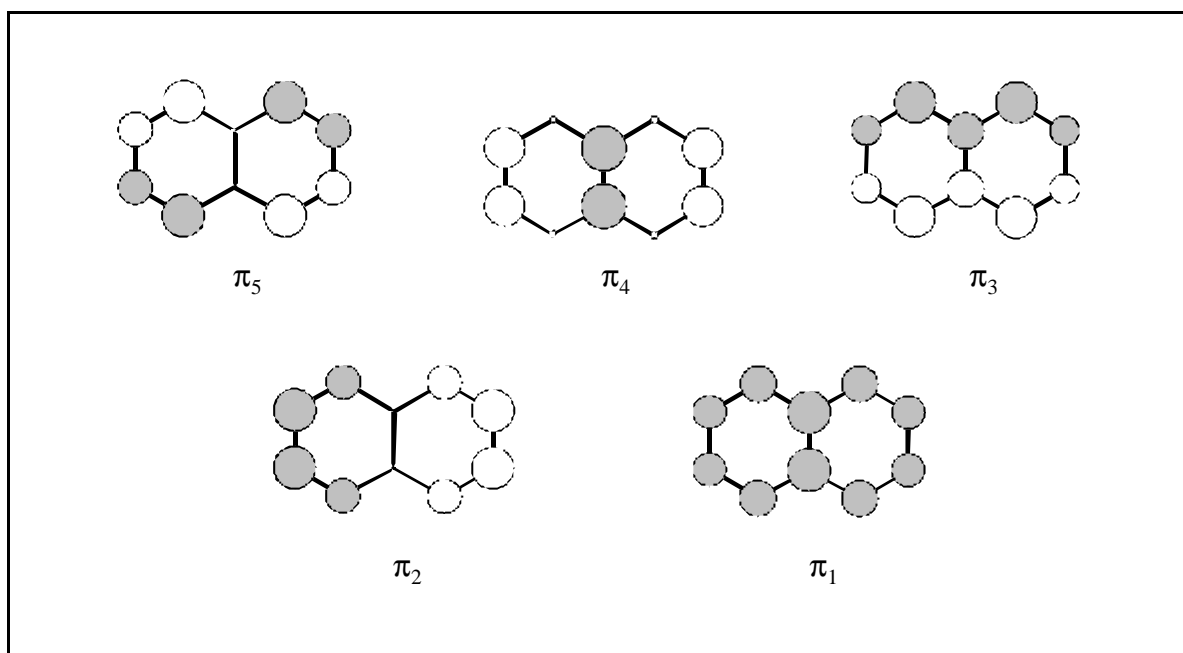


Abb. 5.1:  $\pi$ -Orbitale des Naphthalins (**3**) nach PM3.

Durch den Ersatz eines C=C-Fragmentes durch ein Schwefelatom, gelangt man zu den  $\pi$ -isoelektronischen Benzothiophenen **4** und **5**. Im PE-Spektrum des Benzo[b]thiophens (**4**), das zur Punktgruppe  $C_s$  gehört, sind die Ionisationen aus den ersten vier  $\pi$ -Orbitalen im Bereich bis etwa 11 eV (Tabelle 5.4) zu finden, während die Ionisation aus dem  $\pi_1$ -Orbital im  $\sigma$ -Bereich des PE-Spektrums liegt. Ein Vergleich mit den gemittelten Literaturdaten<sup>[58, 75 - 76, 78, 81]</sup> (8.19,  $\pi_5 / a''$ ; 8.75,  $\pi_4 / a''$ ; 10.06,  $\pi_3 / a''$ ; 11.09,  $\pi_2 / a''$ ; 11.43,  $n_s / a'$ ; 12.14,  $\sigma_{\text{C}} / a'$ ) zeigt beim Benzo[b]thiophen (**4**) nur geringe Abweichungen von weniger als 0.1 eV.

Der Vergleich der Ionisationen aus den  $\pi$ -Orbitalen des Naphthalins (**3**) mit denen des Benzo[b]thiophens (**4**) zeigt keinen signifikanten Unterschied der elektronischen Struktur. Lediglich die MOs  $\pi_2$  und  $\pi_1$  werden bei **4** um 0.32 bzw. 0.6 eV gegenüber dem Carbocyclus stabilisiert.

Sowohl AM1 als auch PM3 vertauschen gegenüber B3LYP die Lage der  $n_S$ - und  $\pi_2$ -MOs. Die Abweichungen zwischen Orbitalenergien nach AM1 und PM3 sowie den Ionisationspotentialen liegen außer bei dem  $\pi_1$ -MO innerhalb der Toleranzgrenze von  $\pm 1$  eV. Die mit Hilfe des Radikalkations korrigierten Werte der *ab initio*-Methode liefern Abweichungen zwischen 0.3 und 0.6 eV.

Tab. 5.4: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $v$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Benzo[b]thiophen (**4**),  $C_s$ .

IP / $v$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
8.17 / 1100	$\pi_5 / a''$	8.80	8.43	5.88	7.84
8.75	$\pi_4 / a''$	9.53	9.27	6.37	8.33
10.06	$\pi_3 / a''$	10.71	10.59	7.65	9.61
11.19	$\pi_2 / a''$	12.11	12.08	8.91	10.87
11.48	$n_S / a'$	11.94	11.52	9.05	11.01
12.16	$\sigma / a'$	12.64	12.14	9.60	11.56
12.5	$\sigma / a'$	13.08	12.59	9.91	11.87
13.1	$\sigma / a'$	13.75	13.23	10.58	12.54
	$\pi_1 / a''$	14.37	14.59	10.78	12.74
14.05	$\sigma / a'$	15.04	14.47	11.53	13.49

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -706.653621$  au) und dem Radikalkation ( $E = -706.365675$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.96$  eV.

Das Benzo[c]thiophen (**5**) ist eine sehr reaktive Verbindung und wird zur Aufnahme des PE-Spektrums aus 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid und Aluminiumoxid direkt im Spektrometer dargestellt. Das Spektrum (Tabelle 5.5) weist im Vergleich mit denen des Naphthalins (**3**) und des Benzo[b]thiophens (**4**) prägnante Unterschiede auf. Während die Ionisationen aus den MOs  $\pi_4$  und  $\pi_3$  im Vergleich zum Naphthalin (**3**) nahezu die gleiche Lage besitzen, wird das MO  $\pi_5$  um 0.38 eV destabilisiert während die MOs  $\pi_2$  und  $\pi_1$  um 0.47 bzw. 1.0 eV im Vergleich zum Carbocyclus stabilisiert werden.

Der Vergleich mit den gemittelten Literaturwerten<sup>[75, 77, 82]</sup> (7.75,  $\pi_5 / a_2$ ; 8.90  $\pi_4 / b_2$ ; 9.90,  $\pi_3 / a_2$ ; 11.33,  $\pi_2 / b_1$ ) zeigt auch bei **5** eine sehr gute Übereinstimmung.

Tab. 5.5: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Benzo[c]thiophen (**5**),  $C_{2v}$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.77 / 1200, 1400	$\pi_5 / a_2$	8.62	8.34	5.37	7.30
8.91 / 500, 800	$\pi_4 / b_2$	9.36	9.05	6.62	8.55
9.93 / 900	$\pi_3 / a_2$	10.84	10.61	7.58	9.51
11.34	$\pi_2 / b_1$	12.03	12.06	8.97	10.90
11.9	$\sigma / a_1$	12.51	11.57	9.09	11.02
12.0	$n_s / a_1$	12.02	11.90	9.49	11.42
12.4	$\sigma / b_2$	12.98	12.42	9.77	11.70
13.49	$\pi_1 / b_1$	14.34	14.56	10.76	12.69

<sup>a)</sup> Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -706.635747$  au) und dem Radikalkation ( $E = -706.367843$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.93$  eV.

Das in Abb. 5.2 gezeigte Korrelationsdiagramm zeigt den Einfluß der Art der Substitution auf die Ionisationspotentiale aus den einzelnen  $\pi$ - und  $n_s$ -Orbitalen. Gegenüber dem Stammsystem Naphthalin (**3**) ergibt sich beim Benzo[b]thiophen (**4**) infolge der starken Wechselwirkung des S(3p)-Orbitals mit den  $\pi$ -MOs des carbocyclischen Fragmentes nur eine geringe Störung des  $\pi$ -Systems, während die c-Anellierung des Thiophenrings in **5** größere Abweichungen bewirkt. Die Orbitale, die in **3** (Abb. 5.1) in der 2,3-Position die größten Eigenvektoren besitzen, sind in **5** stabilisiert, während die Orbitale mit den kleinsten Eigenvektoren destabilisiert sind.

Die Störung des  $\pi$ -Systems in Abhängigkeit von der Art der Anellierung zeigt sich auch in der Reaktivität. Während **4** ein stabiles aromatisches System darstellt, ist das Benzo[c]thiophen (**5**) wie oben erwähnt sehr reaktiv.

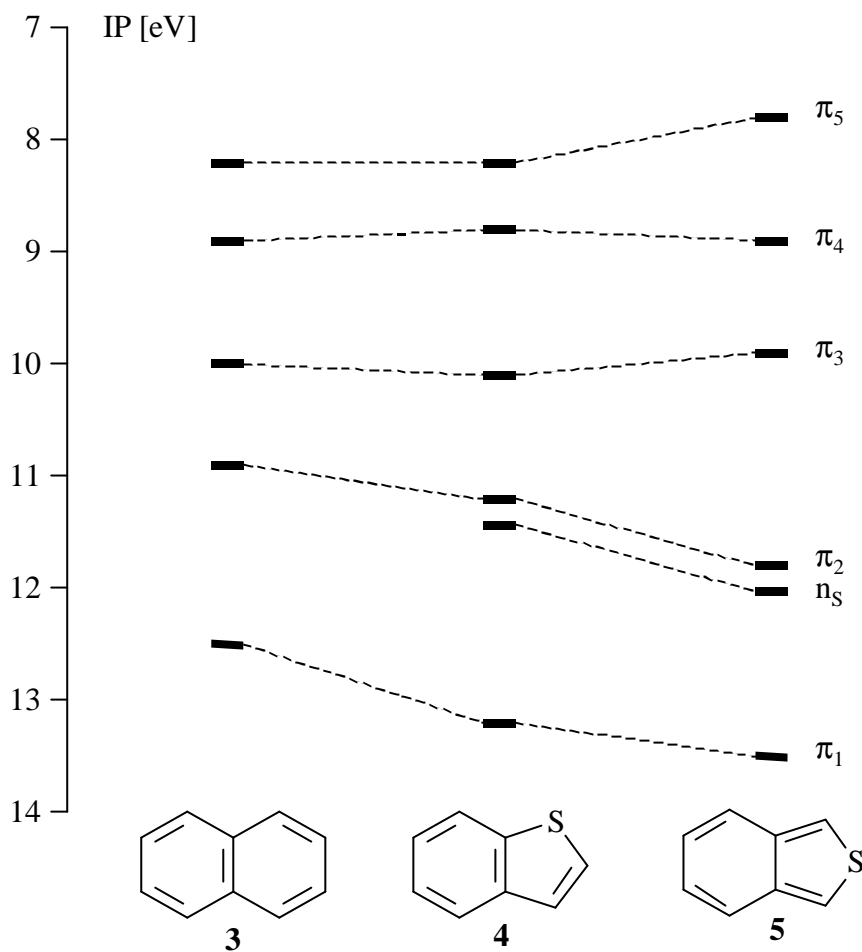


Abb. 5.2: Vergleich der gemessenen Ionisationspotentiale IP [eV] aus  $\pi$ - und  $n_S$ -MOs der bicyclischen Verbindungen Naphthalin (3), Benzo[b]thiophen (4) und Benzo[c]thiophen (5).

Eine mögliche Erklärung liefert die Valenzbindungstheorie. Dabei zeigen die verschiedenen Valenzstrichformeln die Elektronenverteilung im Grenzorbital und somit die Auswirkungen auf das HOMO. Während man für Benzo[b]thiophen (4) zwei ladungsfreie Kekulé-Strukturen formulieren kann, ist das Benzo[c]thiophen (5) nur durch eine o-chinoide Kekulé-Struktur beschreibbar.

### 5.3 Tricyclische Verbindungen

Bei den tricyclischen Arenen unterscheidet man zwischen den linear und angular anellierten Verbindungen. Das Stammsystem der linear anellierten Arene ist das Anthracen (**6**), dessen Ionisationspotentiale und berechnete Orbitalenergien in Tabelle 5.6 aufgeführt sind. Die Ionisationen aus den  $\pi$ -Orbitalen  $\pi_3 - \pi_7$  sind im Bereich bis 10.5 eV zu finden, während den beiden noch fehlenden  $\pi$ -Ionisationen ( $\pi_1, \pi_2$ ) zwei Banden im  $\sigma$ -Bereich des PE-Spektrums zugeordnet werden.

Tab. 5.6: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Anthracen (**6**),  $D_{2h}$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.44 / 1450, 2800	$\pi_7 / b_{2g}$	8.25	8.12	5.23	6.88
8.56	$\pi_6 / b_{1g}$	9.28	9.18	6.46	8.11
9.20	$\pi_5 / a_u$	9.91	9.85	6.91	8.56
10.24	$\pi_4 / b_{2g}$	11.08	11.10	8.03	9.68
10.5 sh	$\pi_3 / b_{3u}$	11.23	11.24	8.17	9.82
11.0	$\sigma / a_g$	12.03	11.53	8.83	10.48
11.54	$\sigma / b_{3g}$	12.47	11.84	9.38	11.03
11.9	$\pi_2 / b_{1g}$	12.99	13.15	9.74	11.39
12.7	$\sigma / b_{2u}$	12.52	13.00	10.51	12.16
13.1	$\pi_1 / b_{3u}$	14.26	14.57	10.77	12.42

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -539.530519$  au) und dem Radikalkation ( $E = -539.277925$  au) bei gleicher Geometrie.

Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.65$  eV.

Ein Vergleich mit den gemittelten Literaturwerten<sup>[59 - 62, 79, 83 - 88]</sup> (7.44,  $\pi_7 / b_{2g}$ ; 8.55,  $\pi_6 / b_{1g}$ ; 9.20,  $\pi_5 / a_u$ ; 10.23,  $\pi_4 / b_{2g}$ ; 10.4,  $\pi_3 / b_{3u}$ ; 11.03,  $\sigma / a_g$ ; 11.89,  $\pi_2 / b_{1g}$ ) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die Abweichungen betragen bis auf die Ionisation aus dem  $\pi_3$ -Orbital (0.1 eV) weniger als 0.05 eV. Dieses liegt daran, daß das Maximum der Bande dieses Ionisationspotentials ( $\pi_3$ ) im PE-Spektrum nicht eindeutig zu bestimmen und nur als Schulter zu erkennen ist.

Die Sequenz der Orbitale wird von allen theoretischen Methoden richtig wiedergegeben, während die Abweichungen von den gemessenen Werten stark variieren. Die mit Hilfe des Radikalkations

nach B3LYP berechneten IPs werden zwischen 0.5 und 0.7 eV zu niedrig erhalten. Demgegenüber finden die semiempirischen Methoden Abweichungen bei  $\pi_2$  (AM1: 1.25 eV; PM3: 1.1 eV) und  $\pi_1$  (AM1: 1.5 eV; PM3: 1.3 eV), die außerhalb der Toleranzgrenze von  $\pm 1$  eV liegen.

Um den Einfluß der Eigenvektoren auf die elektronische Struktur zu diskutieren, ist die Kenntnis der Molekülorbitale des carbocyclischen Grundkörpers notwendig. Abbildung 5.3 zeigt die Strukturen der  $\pi$ -Orbitale des Anthracens (**6**), wie sie mit der PM3-Methode berechnet werden.

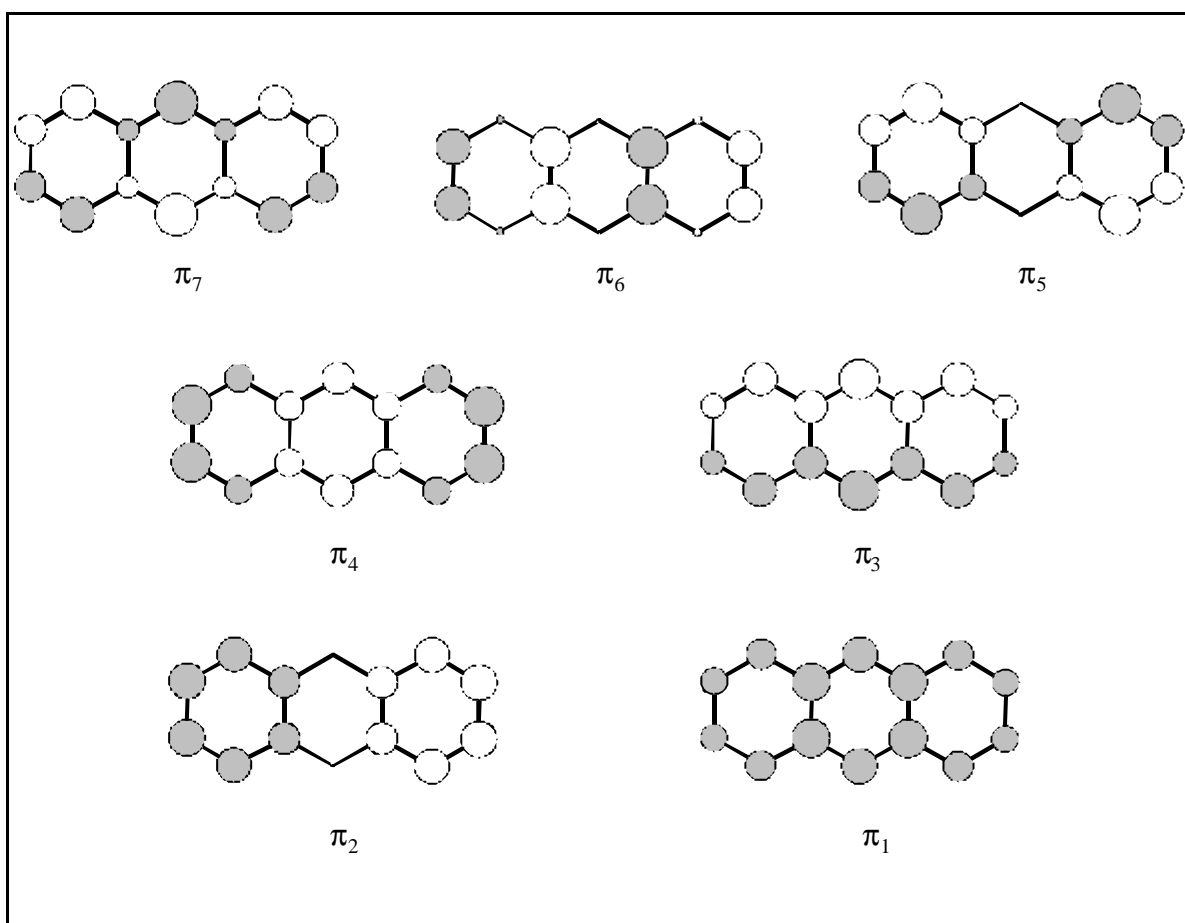


Abb. 5.3:  $\pi$ -Orbitale des Anthracens (**6**) nach PM3.

Durch den Austausch eines C=C-Fragmentes gegen ein Schwefelatom gelangt man zu den beiden  $\pi$ -isoelektronischen Naphthothiophenen **7** und **8**.

Das Naphtho[2,3-b]thiophen (**7**) besitzt als einziges Symmetrieelement eine horizontale Spiegelebene und gehört demnach zur Punktgruppe  $C_s$ . Genau wie beim Grundkörper **6** sind die ersten fünf  $\pi$ -Ionisationen im Bereich bis 10.5 eV, die  $\pi_1$ -,  $\pi_2$ - und  $n_S$ -Ionisationen im  $\sigma$ -Bereich des PE-Spektrums zu finden (Tabelle 5.7).

Tab. 5.7: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Naphtho[2,3-b]thiophen (**7**),  $C_s$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.55 / 1450, 2700	$\pi_7 / a''$	8.35	8.00	5.36	7.04
8.45 / 1300	$\pi_6 / a''$	9.35	9.14	6.34	8.02
9.20 / 1100	$\pi_5 / a''$	9.85	9.69	6.90	8.58
10.27	$\pi_4 / a''$	11.14	11.09	8.07	9.75
10.5 sh	$\pi_3 / a''$	11.36	11.27	8.21	9.89
11.2	$\sigma / a'$	12.38	11.87	8.93	10.61
	$\sigma / a'$	12.86	12.28	9.30	10.98
11.7	$n_S / a'$	11.92	11.48	9.59	11.27
12.11	$\pi_2 / a''$	13.21	13.34	9.91	11.59
12.4	$\sigma / a'$	13.01	13.63	9.97	11.65
13.1	$\sigma / a'$	14.23	14.07	10.82	12.50
	$\pi_1 / a''$	14.58	14.84	10.99	12.67
13.8	$\sigma / a'$	14.57	14.42	11.16	12.84

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -860.294838$  au) und dem Radikalkation ( $E = -860.036339$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.68$  eV.

Der Austausch eines terminalen Benzolrings durch einen über die b-Seite anellierten Thiophenring führt nur zu geringen Änderungen in der elektronischen Struktur. Das  $\pi_7$ -Orbital wird um 0.11 eV stabilisiert, während das  $\pi_6$ -Orbital um den gleichen Betrag destabilisiert wird.

Die Abweichungen von den experimentell ermittelten Werten liegen bei der *ab initio*-Methode im Bereich von 0.4 bis 0.7 eV, während man mit semiempirischen Methoden bei  $\pi_2$  (AM1: 1.25 eV; PM3: 1.1 eV), und  $\pi_1$  (AM1: 1.5 eV; PM3: 1.3 eV) die größten Abweichungen findet.

Das Naphtho[2,3-c]thiophen (**8**) ist wie Verbindung **5** extrem reaktiv und wird zur Aufnahme des PE-Spektrums unter Wasserabspaltung aus 1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophen-2-oxid in Gegenwart von Aluminiumoxid direkt im Spektrometer dargestellt. Das Spektrum weist im Vergleich mit **6** und **7** prägnante Unterschiede auf (Tabelle 5.8).

Tab. 5.8: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Naphtho[2,3-c]thiophen (**8**),  $C_{2v}$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.11 / 1400, 1250	$\pi_7 / a_2$	7.97	7.72	4.85	6.51
8.60 / 950	$\pi_6 / b_1$	9.24	8.93	6.54	8.20
9.05	$\pi_5 / a_2$	9.85	9.64	6.70	8.36
10.17	$\pi_4 / b_1$	11.16	11.01	8.01	9.67
10.4	$\pi_3 / a_2$	11.18	11.13	8.28	9.94
11.2	$\sigma / a_1$	12.00	11.40	8.89	10.55
11.7	$\sigma / b_2$	12.74	12.07	9.40	11.06
	$n_s / a_1$	12.29	11.91	9.48	11.14
12.1	$\sigma / a_1$	13.04	13.78	9.83	11.49
	$\pi_2 / a_2$	13.19	13.34	9.95	11.61
13.4	$\pi_1 / a_2$	14.52	14.78	10.95	12.61
	$\sigma / b_2$	14.50	14.60	11.02	12.68

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -860.268909$  au) und dem Radikalkation ( $E = -860.029903$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.66$  eV.

Gegenüber dem Carbocyclus **6** werden die Ionisationen aus den  $\pi_7$ -,  $\pi_5$ - und  $\pi_3$ -Orbitalen, bei denen die Werte der Eigenvektoren am kleinsten sind, um 0.33, 0.15 bzw. 0.1 eV destabilisiert. Die Orbitale  $\pi_6$  und  $\pi_4$  zeigen keine nennenswerten Änderungen und die Orbitale  $\pi_2$  und  $\pi_1$  werden um 0.2 und 0.3 eV im Vergleich zu **6** stabilisiert.

Sowohl die B3LYP- als auch die PM3-Methode geben die gemessenen Werte gut wieder, wobei beide Methoden bei  $\pi_1$  die größten Abweichungen (B3LYP: 0.8 eV; PM3: 1.1 eV) berechnen. Die AM1-Methode liefert für das  $\pi_6$ -Orbital lediglich eine Abweichung von 0.3 eV und für die Orbitale  $\pi_2$  und  $\pi_1$  1.2 und 1.4 eV, welche außerhalb der Toleranzgrenze von  $\pm 1$  eV liegen.



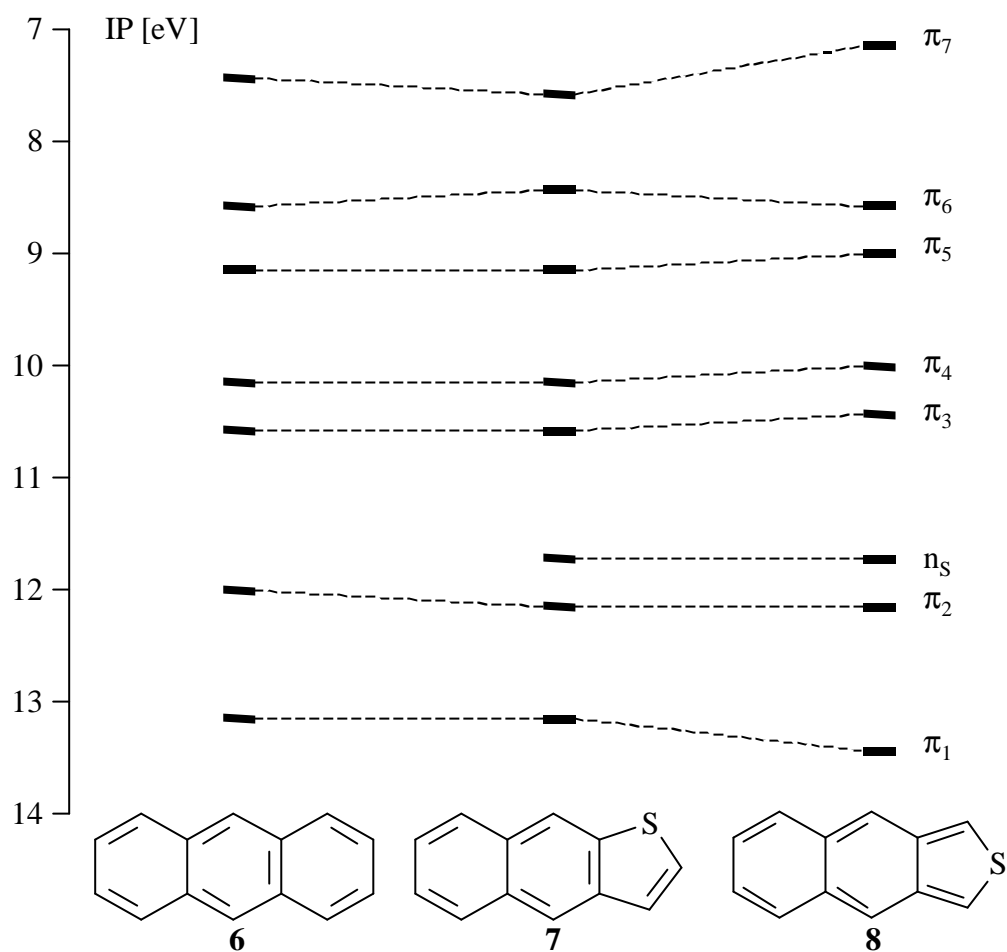


Abb. 5.4: Vergleich der gemessenen Ionisationspotentiale IP [eV] aus  $\pi$ - und  $n_s$ -MOs der tricyclischen Verbindungen **6** - **8**.

Den Einfluß der Anellierung auf die  $\pi$ - und  $n_s$ -Orbitale zeigt das in Abbildung 5.4 dargestellte Korrelationsdiagramm. Wie bei den Bicyclen ergibt sich für **7** gegenüber dem Stammsystem infolge der starken Wechselwirkung des  $S(3p)$ -Orbitals nur eine geringe Störung des  $\pi$ -Systems, während die  $\epsilon$ -Anellierung des Thiophenrings größere Abweichungen bewirkt. Auch hier zeigt sich eine Destabilisierung der Orbitale, die in **6** die kleinsten Eigenvektoren an der Stelle zeigen, an der das Schwefelatom eingeführt wird.

Die Störung des  $\pi$ -Systems zeigt sich auch in der Reaktivität. Während **6** und **7** stabile aromatische Systeme darstellen, ist Verbindung **8** sehr reaktiv.

Das Stammsystem der angular anellierten Verbindungen ist das Phenanthren (**9**), dessen Ionisationspotentiale sowie berechneten Orbitalenergien in Tabelle 5.9, und  $\pi$ -Orbitale, wie sie mit der PM3-Methode berechnet werden, in Abbildung 5.5 aufgeführt sind.

Tab. 5.9: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Phenanthren (**9**),  $\text{C}_{2v}$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.89 / 1400, 2200	$\pi_7 / b_1$	8.74	8.66	5.73	7.42
8.30	$\pi_6 / a_2$	8.98	8.88	6.03	7.72
9.27 / 1200	$\pi_5 / a_2$	10.04	10.00	7.06	8.75
9.87 / 1200	$\pi_4 / b_1$	10.59	10.60	7.65	9.34
10.54	$\pi_3 / b_1$	11.56	11.62	8.47	10.16
11.02	$\sigma / b_2$	11.88	11.44	8.76	10.45
11.53	$\sigma / a_1$	12.36	11.78	9.00	10.69
12.06	$\pi_2 / a_2$	12.97	13.15	9.67	11.36
12.3 sh	$\sigma / b_2$	12.93	13.42	9.73	11.42
	$\sigma / a_1$	12.97	13.98	9.84	11.53
13.1	$\sigma / b_2$	14.39	14.57	10.63	12.32
	$\pi_1 / b_1$	14.29	14.64	10.79	12.48

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -539.538655$  au) und dem Radikalkation ( $E = -539.266219$  au) bei gleicher Geometrie.

Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.69$  eV.

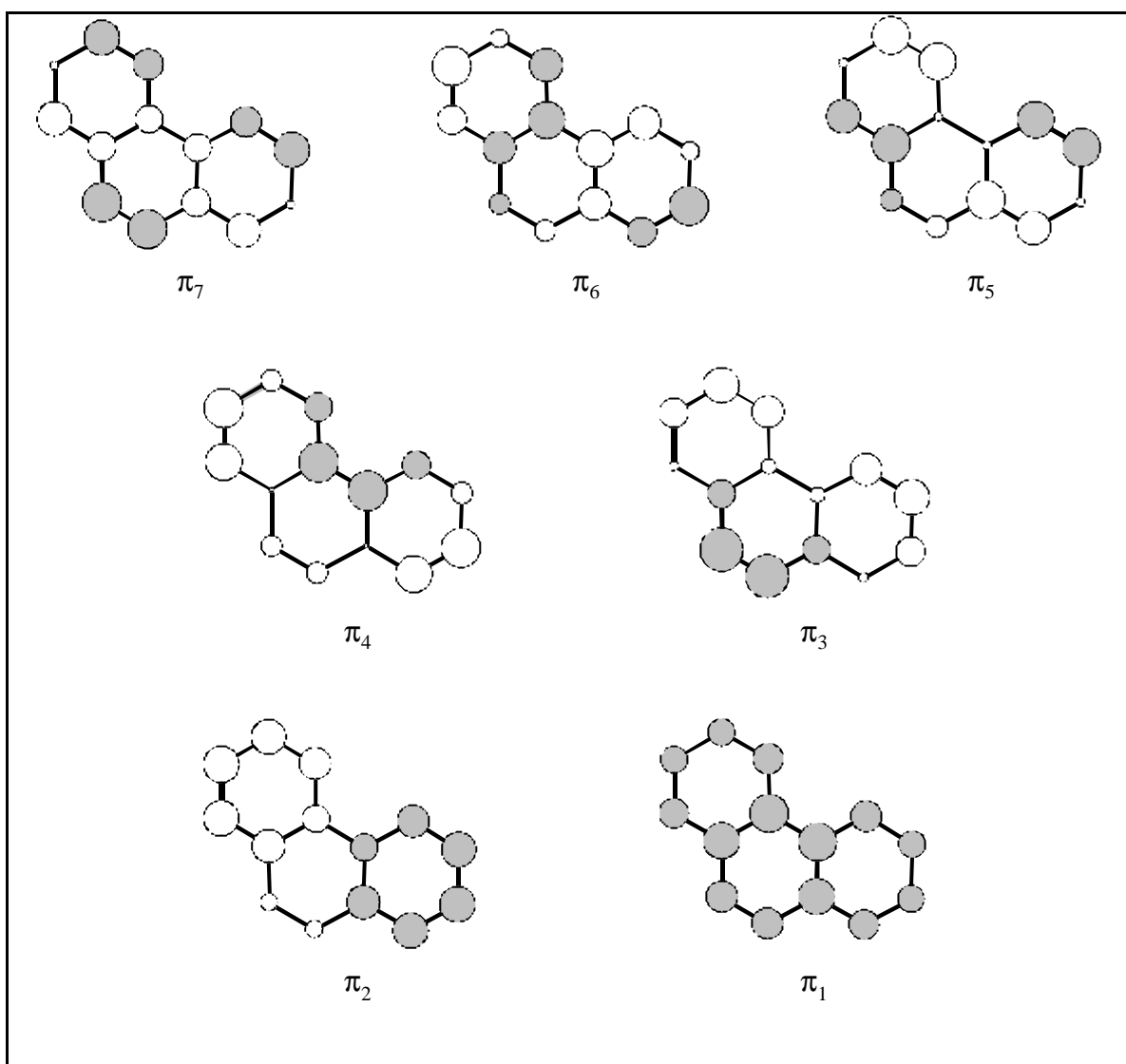


Abb. 5.5:  $\pi$ -Orbitale des Phenanthrens (**9**) nach PM3.

Die Ionisationen aus den ersten fünf  $\pi$ -Orbitalen sind im Bereich bis 10.6 eV zu finden. Im Vergleich mit Anthracen (**6**) wird das  $\pi_6$ -Orbital um 0.26 eV destabilisiert und die Orbitale  $\pi_7$  und  $\pi_4$  um 0.45 bzw. 0.37 eV stabilisiert.

Ein Vergleich mit den gemittelten Literaturwerten<sup>[59 -62, 79, 83 - 84, 88]</sup> (7.87,  $\pi_7$  / b<sub>1</sub>; 8.17,  $\pi_6$  / a<sub>2</sub>; 9.28,  $\pi_5$  / a<sub>2</sub>; 9.90,  $\pi_4$  / b<sub>1</sub>; 10.59,  $\pi_3$  / b<sub>1</sub>, 12.09,  $\pi_2$  / a<sub>2</sub>; 13.12,  $\pi_1$  / b<sub>1</sub>) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Werte. Die Abweichungen liegen bis auf die Ionisation aus dem  $\pi_6$ -Orbital (0.13 eV) im Bereich von  $\pm 0.05$  eV.

Ähnlich wie bei den vorangegangenen Verbindungen hat der Austausch eines Benzolrings durch einen b-anellierten Thiophenring nur einen geringen Einfluß auf die elektronische Struktur. Wie in Tabelle 5.10 aufgelistet, sind die ersten fünf  $\pi$ -Ionisationen von Naphtho[1,2-b]thiophen (**10**), im Bereich bis 11 eV, die  $\pi_1$ -,  $\pi_2$ - und  $n_S$ -Ionisationen im  $\sigma$ -Bereich des PE-Spektrum zu finden.

Tab. 5.10: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Naphtho[1,2-b]thiophen (**10**),  $C_s$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.88 / 1200	$\pi_7 / a''$	8.71	8.42	5.73	7.45
8.25	$\pi_6 / a''$	9.03	8.79	5.95	7.67
9.29	$\pi_5 / a''$	9.95	9.80	7.09	8.81
9.86	$\pi_4 / a''$	10.73	10.62	7.62	9.34
10.63	$\pi_3 / a''$	11.62	11.59	8.54	10.26
11.14	$n_S / a'$	11.79	11.41	8.83	10.55
12.0	$\sigma / a'$	12.70	13.17	9.66	11.38
	$\pi_2 / a''$	13.12	13.24	9.82	11.54
12.65	$\sigma / a'$	13.36	13.98	10.25	11.97
13.59	$\pi_1 / a''$	14.62	14.91	11.02	12.74

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -860.299099$  au) und dem Radikalkation ( $E = -860.025615$  au) bei gleicher Geometrie.

Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.72$  eV.

Sämtliche Rechenmethoden zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten, wobei die größten Abweichungen (AM1: 1.32 eV; PM3: 1.12 eV) bei den semiempirischen Rechnungen gefunden werden.

Die c-anellierte Verbindung zu **9** und **10** ist das Naphtho[1,2-c]thiophen (**11**), dessen gemessene und berechnete Werte in Tabelle 5.11 aufgeführt sind.

Tab. 5.11: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Naphtho[1,2-c]thiophen (**11**), C<sub>s</sub>.

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.73 / 1200	$\pi_7 / a''$	8.66	8.40	5.50	7.20
8.27 / 1150	$\pi_6 / a''$	8.94	8.63	6.02	7.72
9.25 / 1150	$\pi_5 / a''$	10.02	9.84	7.02	8.72
9.94	$\pi_4 / a''$	10.64	10.49	7.65	9.35
10.7	$\pi_3 / a''$	11.60	11.53	8.53	10.23
11.26	$\sigma / a'$	12.29	11.55	8.99	10.69
	$\sigma / a'$	12.69	12.06	9.16	10.86
11.77	$n_s / a'$	12.05	11.75	9.53	11.23
12.0 sh	$\pi_2 / a''$	13.20	13.31	9.89	11.59
12.66	$\sigma / a'$	13.74	13.71	10.25	11.95
13.2	$\sigma / a'$	14.19	14.16	10.71	12.41
13.5	$\sigma / a'$	14.79	14.36	10.95	12.65
	$\pi_1 / a''$	14.54	14.79	10.97	12.67

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -860.287959$  au) und dem Radikalkation ( $E = -860.023582$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.70$  eV.

Gegenüber dem Grundkörper **9** wird das  $\pi_7$ -Orbital um 0.16 eV destabilisiert, was im Vergleich zu **5** und **8**, bei denen das HOMO gegenüber dem Carbocyclus um 0.38 bzw. 0.33 eV destabilisiert wird, nur eine geringe Abweichung darstellt. Die Orbitale  $\pi_6$ ,  $\pi_5$ ,  $\pi_4$  und  $\pi_2$  zeigen nur geringe Änderungen von weniger als 0.1 eV und die Orbitale  $\pi_3$  und  $\pi_1$  werden um 0.16 bzw. 0.4 eV stabilisiert.

Während **11** im Vergleich mit **9** nur geringe Abweichungen in der elektronischen Struktur zeigt, wirkt sich der weitere Austausch eines C=C-Fragmentes gegen ein Schwefelatom stärker aus. Einen Überblick über die experimentellen und berechneten Werte für Benzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen (**12**) gibt die Tabelle 5.12. Die Orbitale  $\pi_7$ ,  $\pi_6$  und  $\pi_5$  werden gegenüber dem Grundkörper **9** um 0.23, 0.46 und 0.12 eV destabilisiert. Bemerkenswert ist die starke Destabilisierung des  $\pi_6$ -Orbitals um 0.46 eV, die doppelt so groß wie die Destabilisierung des HOMOs ist. Die Ionisationen aus den Orbitalen  $\pi_1 - \pi_3$  werden um 0.4, 0.3 und 0.18 eV stabilisiert gefunden, und lediglich das Orbital  $\pi_4$  zeigt keine Abweichung.

Tab. 5.12: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Benzo[1,2-c:3,4-c'']-dithiophen (**12**), C<sub>2v</sub>.

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.66	$\pi_7 / b_1$	8.68	8.24	5.52	7.25
7.84 / 1400	$\pi_6 / a_2$	8.90	8.42	5.79	7.52
9.15 / 700	$\pi_5 / a_2$	10.07	9.73	7.01	8.74
9.85	$\pi_4 / b_1$	10.63	10.38	7.66	9.39
10.72	$\pi_3 / b_1$	11.68	11.49	8.60	10.33
11.36	$n_8 / a_1$	12.11	11.67	9.28	11.01
11.56	$\sigma / b_2$	12.77	11.78	9.33	11.06
11.88	$n_8 / b_2$	12.21	11.94	9.61	11.34
12.4	$\sigma / a_1$	13.43	13.62	10.01	11.74
	$\pi_2 / a_2$	13.49	13.58	10.13	11.86
13.16	$\sigma / b_2$	14.21	14.29	10.91	12.64
13.53	$\pi_1 / b_1$	14.75	14.88	11.09	12.82
	$\sigma / a_1$	14.95	14.33	11.16	12.89

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -1181.038398$  au) und dem Radikalkation ( $E = -1180.772220$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.73$  eV.

Die B3LYP-Methode liefert sowohl für **11** als auch für **12** gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Werten mit Abweichungen von 0.4 bis 0.8 eV, während die semiempirischen Methoden größere Abweichungen finden. Bei **11** werden von beiden Methoden die Orbitale  $\pi_2$  und  $\pi_1$  zu tief (AM1: 1.3, 1.3 eV; PM3: 1.2, 1.3 eV) berechnet und von PM3 eine abweichende Orbitalsequenz gefunden. Bei Verbindung **12** berechnet AM1 eine abweichende Orbitalsequenz und ergibt wiederum bei  $\pi_2$  und  $\pi_1$  die größten Abweichungen (1.2, 1.3 eV). PM3 findet hier zwar die gleiche Orbitalsequenz wie die B3LYP-Methode, liefert aber größere Abweichungen bei den Orbitalenergien.

Das in Abbildung 5.6 dargestellte Korrelationsdiagramm zeigt die Auswirkung der Anellierung auf die  $\pi$ - und  $n_S$ -Orbitale der tricyclischen Verbindungen **9** - **12**. Wie bei den vorherigen Verbindungen ergibt die b-Anellierung keine signifikante Störung des  $\pi$ -Systems. Im Gegensatz zu den linear anellierten Verbindungen bewirkt die einfache c-Anellierung wie in **11** ebenfalls nur eine geringe Abweichung. Der Austausch eines weiteren C=C-Fragmentes gegen ein Schwefelatom zeigt jedoch einen stärkeren Einfluß. Hervorzuheben sind die starke Destabilisierung des  $\pi_6$ -Orbitals um 0.46 eV und die Stabilisierung des  $\pi_2$ -Orbitals um 0.4 eV. Die Störung des  $\pi$ -Systems zeigt sich auch in der Reaktivität. Während **9**, **10** und **11** stabile aromatische Systeme darstellen, ist Verbindung **12** recht reaktiv und kann nur unter Schutzgas gelagert werden.

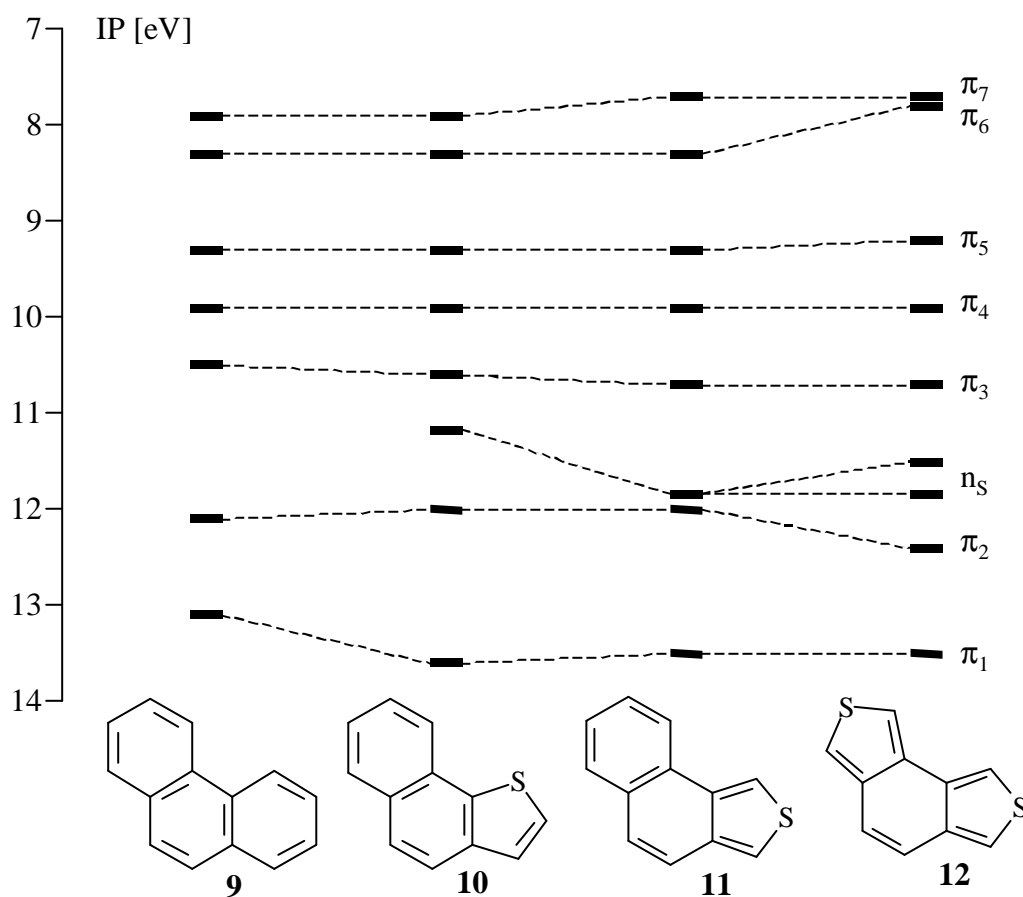


Abb. 5.6: Vergleich der gemessenen Ionisationspotentiale IP [eV] aus  $\pi$ - und  $n_S$ -MOs der tricyclischen Verbindungen **9** - **12**.

## 5.4 Tetracyclische Verbindungen

Das Triphenylen (**13**) gehört zur Punktgruppe  $D_{3h}$ . Aufgrund der hohen Symmetrie sind die Orbitale  $\pi_9/\pi_8$ ,  $\pi_6/\pi_5$  sowie  $\pi_3/\pi_2$  entartet. Eine Aufstellung der Ionisationspotentiale, Orbitalenergien und Zuordnungen gibt Tabelle 5.13. Die Molekülorbitale sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Im Bereich bis 10 eV können vier Ionisationen  $\pi$ -Orbitale zugeordnet werden. Die übrigen  $\pi$ -Ionisationen liegen bereits im  $\sigma$ -Bereich des PE-Spektrums. Ein Vergleich der gemessenen IPs mit den gemittelten Literaturwerten<sup>[60-61, 83, 86, 89]</sup> (7.87,  $\pi_9, \pi_8/e''$ ; 8.64,  $\pi_7/a_1''$ ; 9.66,  $\pi_6, \pi_5/e''$ ; 10.06,  $\pi_4/a_2''$ ; 11.98,  $\pi_3, \pi_2/e''$ ; 13.29,  $\pi_1/a_2''$ ) zeigt nur geringe Abweichungen.

Tab. 5.13: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Triphenylen (**13**),  $D_{3h}$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.89 / 1300, 650	$\pi_9 / e''$	8.77	8.65	5.85	7.38
	$\pi_8 / e''$	8.77	8.66	5.85	7.38
8.64 / 1200	$\pi_7 / a_1''$	9.53	9.42	6.38	7.91
9.68 / 1400	$\pi_6 / e''$	10.50	10.48	7.55	9.08
	$\pi_5 / e''$	10.50	10.49	7.55	9.08
10.07	$\pi_4 / a_2''$	10.84	10.85	7.90	9.43
10.68	$\sigma / e'$	11.90	11.46	8.71	10.24
	$\sigma / e'$	11.90	11.49	8.71	10.24
11.98	$\pi_3 / e''$	13.05	13.20	9.74	11.27
	$\pi_2 / e''$	13.05	13.21	9.74	11.27
12.6	$\sigma / e'$	13.32	14.24	10.21	11.74
13.6	$\pi_1 / a_2''$	14.52	14.86	10.99	12.52

- a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -693.180970$  au) und dem Radikalkation ( $E = -692.909860$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.53$  eV.



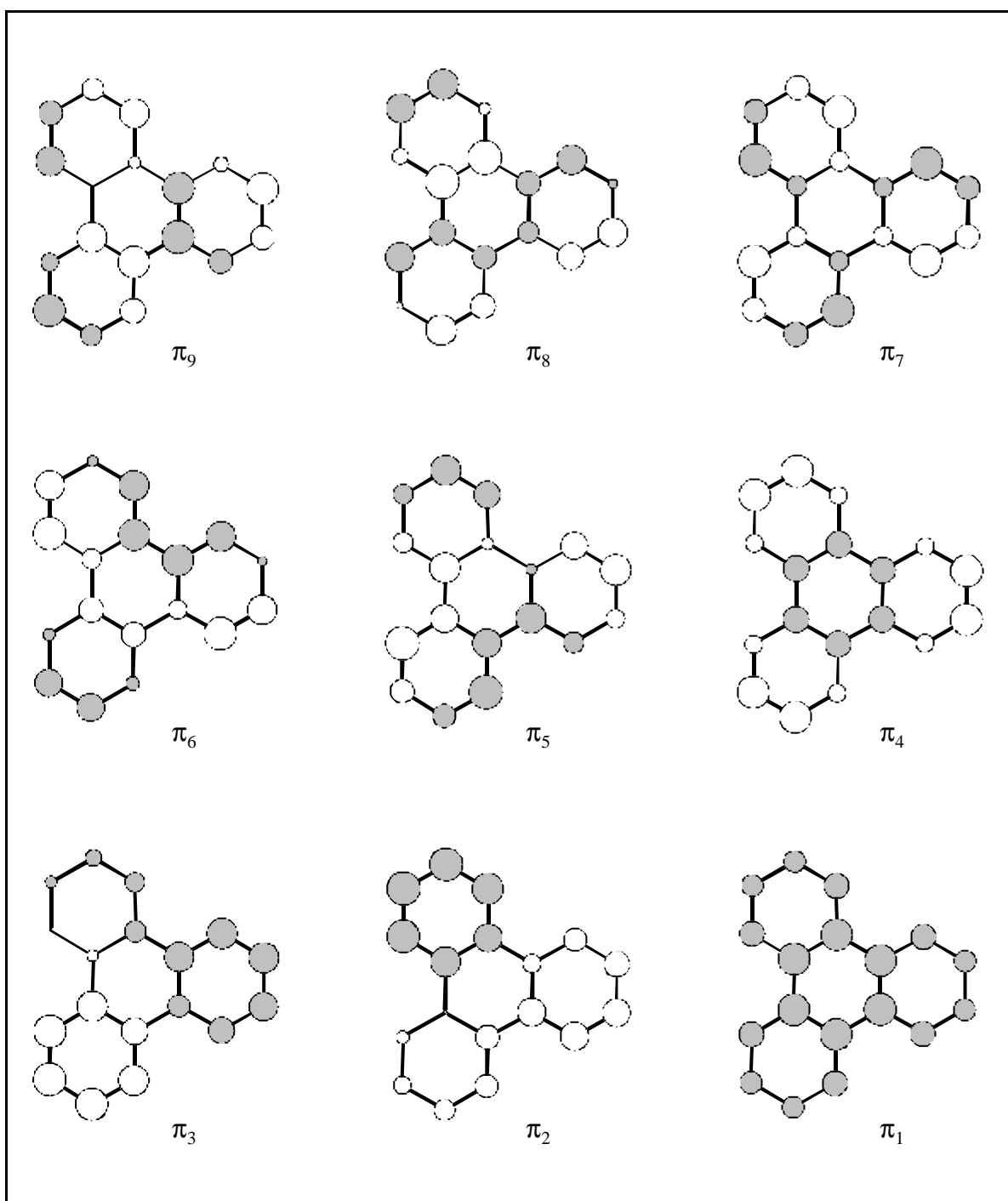


Abb. 5.7:  $\pi$ -Orbitale des Triphenylens (**13**) nach PM3.

Der Austausch eines peripheren Benzolrings durch einen über die b-Seite anellierten Thiophenring führt zu Phenanthro[9,10-b]thiophen (**14**). Da **14** als einziges Symmetrieelement eine horizontale Spiegelebene besitzt und demnach zur Punktgruppe  $C_s$  gehört, findet man hier keine Entartung der Molekülorbitale. Um mit dem Carbocyclus vergleichen zu können, muß man die Schwerpunkte der in **13** entarteten Orbitale berechnen. Demnach ergeben sich für die

Orbitalpaare  $\pi_9/\pi_8$ ,  $\pi_6/\pi_5$  sowie  $\pi_3/\pi_2$  Mittelwerte von 7.88, 9.74 und 12.1 eV, die um 0.01, 0.06 und 0.1 eV von **13** abweichen. Die verbleibenden Ionisationen aus den Orbitalen  $\pi_7$ ,  $\pi_4$  und  $\pi_1$  zeigen außer der Abweichung von 0.2 eV für  $\pi_1$  keine Änderung der elektronischen Struktur.

Tab. 5.14: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Phenanthro[9,10-b]-thiophen (**14**),  $C_s$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.66 / 1300	$\pi_9 / a''$	8.72	8.47	5.63	7.18
8.09	$\pi_8 / a''$	8.82	8.57	5.95	7.50
8.66 / 1200	$\pi_7 / a''$	9.51	9.31	6.44	7.99
9.68	$\pi_6 / a''$	10.45	10.37	7.55	9.10
9.8 sh	$\pi_5 / a''$	10.59	10.50	7.60	9.15
10.09	$\pi_4 / a''$	10.94	10.84	7.93	9.48
10.83	$n_s / a'$	11.77	11.43	8.78	10.33
11.3	$\sigma / a'$	12.27	12.44	9.02	10.57
12.0	$\pi_3 / a''$	13.09	13.20	9.79	11.34
	$\sigma / a'$	13.04	13.27	9.81	11.36
12.2	$\pi_2 / a''$	13.26	13.41	9.95	11.50
	$\sigma / a'$	13.17	13.76	10.04	11.59
12.7	$\sigma / a'$	13.65	14.01	10.53	12.08
13.4	$\sigma / a'$	14.35	14.69	10.95	12.50
13.8	$\pi_1 / a''$	14.80	15.11	11.20	12.75
	$\sigma / a'$	14.79	15.25	11.20	12.75

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -1013.944122$  au) und dem Radikalkation ( $E = -1013.680479$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.55$  eV.

Phenanthro[9,10-c]thiophen (**15**) zeigt gegenüber **14** eine höhere Symmetrie und ebenfalls keine entarteten  $\pi$ -Orbitale wie **13**. Im Bereich bis 10 eV können sechs  $\pi$ -Ionisationen bestimmt werden (Tabelle 5.15). Die übrigen  $\pi$ -Ionisationen liegen bereits im  $\sigma$ -Bereich des PE-Spektrums und sind durch Überlagerung der Banden nicht eindeutig zuzuordnen. Die Mittelwerte der Orbitalpaare  $\pi_9/\pi_8$ ,  $\pi_6/\pi_5$  sowie  $\pi_3/\pi_2$  ergeben Werte von 7.87, 9.72 und 12.2 eV, die im Vergleich zu **13** vernachlässigbare Differenzen zeigen. Bei diesen Orbitalpaaren wird im Vergleich zum Carbocyclus das eine Orbital stabilisiert und das andere destabilisiert. Die größte Abweichung gegenüber **13** und **14** zeigt das  $\pi_7$ -Orbital, das um 0.15 bzw. 0.17 eV destabilisiert wird.

Tab. 5.15: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Phenanthro[9,10-c]-thiophen (**15**),  $C_{2v}$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP $_{\nu}$ <sup>a)</sup>
7.65 / 1300	$\pi_9 / a_2$	8.71	8.48	5.62	7.17
8.08	$\pi_8 / b_1$	8.80	8.49	5.94	7.49
8.49 / 1100	$\pi_7 / a_2$	9.51	9.30	6.28	7.83
9.63	$\pi_6 / b_1$	10.45	10.35	7.53	9.08
9.8 sh	$\pi_5 / a_2$	10.67	10.50	7.59	9.14
10.12	$\pi_4 / b_1$	10.77	10.70	7.94	9.49
10.92	$\sigma / b_2$	12.10	11.61	8.94	10.49
	$\sigma / a_1$	12.38	11.62	8.97	10.52
11.5	$n_s / a_1$	12.12	11.83	9.31	10.86
12.2	$\pi_3 / a_2$	13.11	13.15	9.78	11.33
	$\sigma / a_2$	13.11	13.34	9.99	11.54
	$\pi_2 / b_1$	13.32	13.48	10.01	11.56
12.9	$\sigma / b_2$	14.18	14.14	10.68	12.23
	$\sigma / a_1$	14.54	14.30	10.71	12.26
13.8	$\pi_1 / b_1$	14.73	15.01	11.14	12.69

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -1013.935855$  au) und dem Radikalkation ( $E = -1013.672669$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.55$  eV.

Der weitere Austausch eines peripheren Benzolrings gegen einen Thiophenring liefert Naphtho[1,2-c:3,4-c']dithiophen (**16**), dessen Ionisationspotentiale und berechnete Werte in Tabelle 5.16 aufgeführt sind. Im Bereich bis 10.2 eV liegen die Ionisationen aus sechs  $\pi$ -MOs ( $\pi_4 - \pi_9$ ), wobei sich die Banden der Orbitale  $\pi_9 / \pi_8$  und  $\pi_6 / \pi_5$  teilweise überlagern. Oberhalb von 11 eV ist durch Überlagerung eine genaue Bestimmung der Bandenmaxima nicht durchführbar. Die Mittelwerte der Orbitalpaare  $\pi_9 / \pi_8$  und  $\pi_6 / \pi_5$  liefern Werte von 7.89 bzw. 9.72 eV, die im Vergleich zu **13** vernachlässigbare Abweichungen zeigen. Die größten Differenzen gegenüber **13** zeigen das  $\pi_7$ -Orbital, das um 0.24 eV destabilisiert, und das  $\pi_4$ -Orbital, das um 0.14 eV stabilisiert wird.

Tab. 5.16: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Naphtho[1,2-c:3,4-c']dithiophen (**16**),  $C_{2v}$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.76 / 1200	$\pi_9 / b_1$	8.73	8.32	5.66	7.23
8.02	$\pi_8 / a_2$	8.79	8.35	5.79	7.36
8.40 / 1200	$\pi_7 / a_2$	9.51	9.19	6.19	7.76
9.64	$\pi_6 / a_2$	10.55	10.31	7.54	9.11
9.8 sh	$\pi_5 / b_1$	10.63	10.42	7.60	9.17
10.21	$\pi_4 / b_1$	10.81	10.57	7.99	9.56
11.3	$n_5 / a_1$	12.13	11.64	9.19	10.76
	$\sigma / a_1$	12.51	11.80	9.21	10.78
11.8	$\sigma / a_2$	12.75	11.90	9.41	10.98
	$n_5 / b_2$	12.28	11.97	9.63	11.20
12.2	$\pi_3 / b_1$	13.28	13.26	9.93	11.50
	$\pi_2 / a_2$	13.54	13.65	10.19	11.76
12.9	$\sigma / a_2$	13.62	13.66	10.51	12.08
	$\sigma / b_2$	13.74	13.87	10.67	12.24
13.4	$\sigma / b_2$	14.04	14.02	11.04	12.61
	$\sigma / a_2$	14.74	14.60	11.10	12.67
13.8	$\pi_1 / b_1$	14.90	15.09	11.25	12.82
	$\sigma / b_2$	14.90	15.41	11.35	12.92

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -1334.690043$  au) und dem Radikalkation ( $E = -1334.424471$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.57$  eV.

Der Austausch der drei äußeren Benzolringe des Triphenylens (**13**) gegen b-anellierte Thiophenringe führt zum Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (**17**), das zur Punktgruppe  $C_{3h}$  gehört. Aufgrund der hohen Symmetrie sind hier ebenfalls die MOs  $\pi_9 / \pi_8$ ,  $\pi_6 / \pi_5$  sowie  $\pi_3 / \pi_2$  entartet.

Die Ionisationen aus den Orbitalen  $\pi_9 - \pi_4$  sind im PE-Spektrum unterhalb von 10.5 eV zu finden (Tabelle 5.17). Oberhalb von 11 eV sind auch hier die Werte der Banden nicht exakt bestimmbar.

Gegenüber **13** wird das Orbitalpaar  $\pi_9 / \pi_8$  um 0.22 eV destabilisiert, das  $\pi_7$ -Orbital um 0.09 eV stabilisiert, und das Orbitalpaar  $\pi_6 / \pi_5$  sowie das MO  $\pi_4$  zeigen keine signifikanten Differenzen.

Tab. 5.17: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Benzo-[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (**17**),  $C_{3h}$ .

IP / $\nu$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.67 / 1300, 900	$\pi_9 / e''$	8.77	8.27	5.70	7.29
	$\pi_8 / e''$	8.77	8.28	5.70	7.29
8.73 / 650	$\pi_7 / a''$	9.51	9.05	6.54	8.13
9.71 / 1400	$\pi_6 / e''$	10.64	10.36	7.60	9.19
	$\pi_5 / e''$	10.64	10.36	7.60	9.19
10.08	$\pi_4 / a''$	11.15	10.84	7.99	9.58
11.3	$n_s / e'$	12.15	11.66	9.29	10.88
	$n_s / e'$	12.15	11.66	9.29	10.88
11.7	$n_s / a'$	12.19	11.87	9.52	11.11
12.3	$\pi_3 / e''$	13.48	13.55	10.15	11.74
	$\pi_2 / e''$	13.48	13.56	10.15	11.74
13.2	$\sigma / a'$	14.56	13.87	11.03	12.62
	$\sigma / a'$	14.56	13.87	11.03	12.62
	$\sigma / e'$	14.54	13.83	11.11	12.70
13.92	$\pi_1 / a''$	15.29	15.47	11.50	13.09

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -1655.463772$  au) und dem Radikalkation ( $E = -1655.195968$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.59$  eV.

Das Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (**18**) gehört wie Triphenylen zur Punktgruppe  $D_{3h}$  und weist dementsprechend dieselbe Entartung der  $\pi$ -Orbitale auf. Im Bereich bis 10.3 eV werden vier  $\pi$ -Ionisationen gefunden (Tabelle 5.18). Die verbleibenden  $\pi$ - und  $n$ -Ionisationen sind teilweise von  $\sigma$ -Banden überlagert und werden oberhalb von 11 eV gefunden.

Ein Vergleich der gemessenen IPs mit den Literaturwerten<sup>[90]</sup> (7.76,  $\pi_9, \pi_8 / e''$ ; 8.3,  $\pi_7 / a_1''$ ; 9.61,  $\pi_6, \pi_5 / e''$ ; 10.23,  $\pi_4 / a_2''$ ) zeigt nur geringe Abweichungen.

Gegenüber **13** wird das Orbitalpaar  $\pi_9 / \pi_8$  um 0.13 eV und das  $\pi_7$ -Orbital um 0.50 eV destabilisiert. Das Orbitalpaar  $\pi_6 / \pi_5$  zeigt vernachlässigbare Abweichungen, während das Molekülorbital  $\pi_4$  um 0.18 eV stabilisiert wird.

Tab. 5.18: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV] / Feinstruktur  $v$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach AM1, PM3 und B3LYP von Benzo-[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (**18**),  $D_{3h}$ .

IP / $v$	Zuordnung	$-\epsilon_{\text{PM3}}$	$-\epsilon_{\text{AM1}}$	B3LYP / 6-31G*	
				$-\epsilon$	IP <sub>v</sub> <sup>a)</sup>
7.76 / 1200	$\pi_9 / e''$	8.78	8.20	5.79	7.36
	$\pi_8 / e''$	8.78	8.20	5.79	7.36
8.14 / 1100	$\pi_7 / a_1''$	9.51	9.07	5.91	7.48
9.66 / 1200	$\pi_6 / e''$	10.75	10.36	7.59	9.16
	$\pi_5 / e''$	10.75	10.36	7.59	9.16
10.25	$\pi_4 / a_2''$	10.59	10.35	8.03	9.60
11.3	$n_5 / a_1'$	12.07	11.52	9.18	10.75
11.8	$n_5 / e'$	12.41	11.89	9.65	11.22
	$n_5 / e'$	12.41	11.90	9.65	11.22
12.0	$\sigma / e'$	13.40	12.50	9.90	11.47
	$\sigma / e'$	13.40	12.52	9.90	11.47
12.2	$\pi_3 / e''$	13.61	13.60	10.23	11.80
	$\pi_2 / e''$	13.61	13.60	10.23	11.80
13.1	$\sigma / e'$	14.13	14.04	10.81	12.38
13.9	$\sigma / e'$	15.18	14.96	11.20	12.75
	$\sigma / e'$	15.18	14.96	11.20	12.75
	$\pi_1 / a''$	15.06	15.15	11.36	12.93

a) Berechnung des ersten vertikalen IPs: Energiedifferenz zwischen dem Molekül ( $E = -1655.443276$  au) und dem Radikalkation ( $E = -1655.172993$  au) bei gleicher Geometrie. Höhere IPs:  $\text{IP}_i = -\epsilon_i + 1.57$  eV.

Die B3LYP-Methode liefert sowohl für **17** als auch für **18** gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Werten mit Abweichungen von 0.4 bis 0.8 eV, während die semiempirischen Methoden zu größeren Abweichungen führen. Bei **17** werden von AM1 und PM3 abweichende Orbitalsequenzen gefunden und die Orbitale  $\pi_2$  und  $\pi_1$  zu tief (AM1: 1.3, 1.3 eV; PM3: 1.2, 1.3 eV) berechnet. Bei Verbindung **18** wird ebenfalls von beiden Methoden eine abweichende Orbitalsequenz berechnet. Auch bei den Werten der Ionisationspotentiale ergeben AM1 und PM3 größere Differenzen (1.4, 1.4 eV). Die Destabilisierung des  $\pi_7$ -Orbitals wird von beiden Methoden nicht gefunden. Außerdem werden von der AM1-Methode zwar die richtigen Punktgruppen der Moleküle bestimmt, die Entartung der Orbitale wird aber nicht berechnet.

Zur Verdeutlichung des Einflusses der Anellierung ist in Abbildung 5.8 ein Korrelationsdiagramm für die  $\pi$ - und  $n_s$ -Orbitale der tetracyclischen Verbindungen **13** - **18** dargestellt.

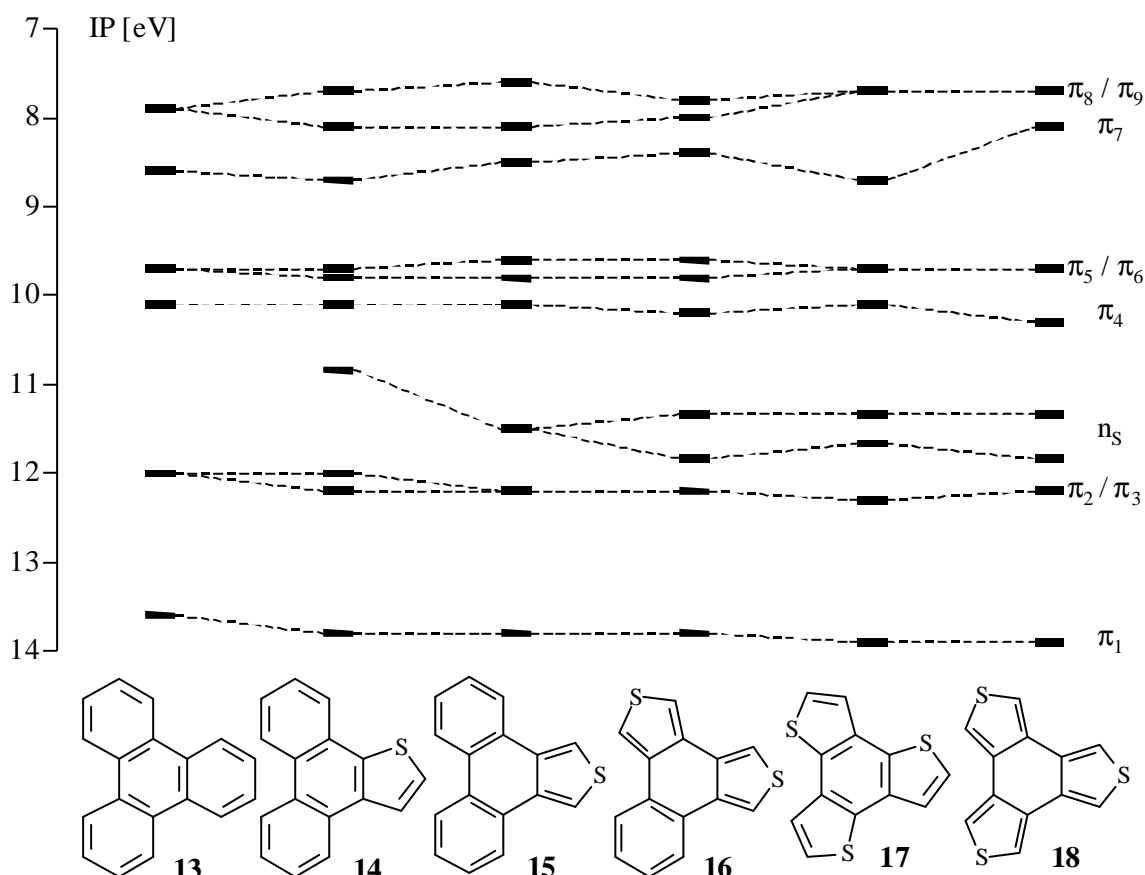


Abb. 5.8: Vergleich der gemessenen Ionisationspotentiale IP [eV] aus  $\pi$ - und  $n_s$ -MOs der tetracyclischen Verbindungen **13** - **18**.

Aufgrund der hohen Symmetrie des carbocyclischen Grundkörpers **13** (Punktgruppe  $D_{3h}$ ) sind die Orbitale  $\pi_9 / \pi_8$ ,  $\pi_6 / \pi_5$  sowie  $\pi_3 / \pi_2$  entartet. Die gleiche Entartung findet man auch bei den Verbindungen **17** ( $C_{3h}$ ) und **18** ( $D_{3h}$ ), während **14**, **15** und **16** eine niedrigere Symmetrie besitzen und dementsprechend keine entarteten Orbitale zeigen. Bei diesen Verbindungen wird bei den im Carbocyclus entarteten Orbitalpaaren das eine Orbital stabilisiert und das andere destabilisiert.

Auch bei den tetracyclischen Verbindungen resultiert aus der b-Anellierung außer der Destabilisierung des Orbitalpaares  $\pi_9 / \pi_8$  von **17** um 0.22 eV keine signifikante Störung des  $\pi$ -Systems, während die c-Anellierung größere Abweichungen ergibt.

Während das  $\pi_7$ -Orbital bei **14** und **17** mit etwa 0.03 eV je Schwefelatom nur leicht stabilisiert wird, bewirkt die c-Anellierung eine nahezu additive Destabilisierung zwischen 0.12 und 0.17 eV je Schwefelatom. Demgegenüber beobachtet man bei **15**, **16** und **18** für das  $\pi_4$ -MO eine Stabilisierung zwischen 0.05 und 0.07 eV pro Schwefelatom.

Betrachtet man die in Abbildung 5.7 dargestellten  $\pi$ -Orbitale des Triphenylens (**13**), so zeigt sich, daß bei  $\pi_7$  an der Stelle, wo bei c-Anellierung das Schwefelatom eingeführt wird, der kleinste mittlere Eigenvektor gefunden wird. Im Gegensatz dazu findet man beim  $\pi_4$ -Orbital dort den größten mittleren Eigenvektor.

## 5.5 Diskussion

Aufgrund der Vielzahl verwandter Verbindungen können alle relevanten Ionisationspotentiale der Verbindungen **1** - **18** ermittelt und  $\pi$ - oder  $n_s$ -Orbitalen zugeordnet werden. Dabei zeigt sich, daß die Spektren sämtlicher Hetarene denen der carbocyclischen Grundkörper ähneln und somit für alle Verbindungen das Schwefel-Doppelbindungs-Modell<sup>[58, 77, 91]</sup>, nach dem die Substitution eines C=C-Fragmentes gegen ein Schwefelatom nur eine geringe Störung des  $\pi$ -Systems bewirkt, angewendet werden kann.

Eine genauere Betrachtung der elektronischen Strukturen zeigt jedoch, daß die Größe des  $\pi$ -Systems, die Topologie der Verbindung sowie die Art der Anellierung einen Einfluß auf die Ionisationspotentiale haben.

Mit steigender Größe des  $\pi$ -Systems nimmt der Effekt des Austausches eines C=C-Fragmentes gegen ein Schwefelatom ab. Dieses läßt sich mit Hilfe der HOMOs zeigen. Während bei **5** das



HOMO um 0.38 eV gegenüber **3** destabilisiert wird, wird das  $\pi_7$ -Orbital in **8** gegenüber **6** lediglich um 0.33 eV destabilisiert. Eine größere Destabilisierung wird nur beim MO  $\pi_7$  (HOMO-2) von **18** gefunden, die allerdings auch von drei Schwefelatomen hervorgerufen wird.

Der Einfluß der Topologie zeigt sich beim Vergleich der linear anellierten tricyclischen Verbindungen **6 - 8** mit den angular anellierten **9 - 11**. Bei den linearen Verbindungen bewirkt die b-Anellierung eine Stabilisierung des  $\pi_7$ -Orbitals von 0.11 eV und die c-Anellierung eine Destabilisierung um 0.33 eV, während die b-Anellierung bei angularer Topologie keine Änderung bzw. eine Destabilisierung von lediglich 0.16 eV zur Folge hat. Dieses zeigt sich auch in den berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  bzw. Hartree-Fock-Energien HF der Verbindungen, die in Tabelle 5.19 aufgeführt sind. Das Phenanthren (**9**) wird um etwa 20 kJ/mol (AM1: 20.83; PM3: 28.23; B3LYP: 0.008136 au  $\approx$  21.38) stabiler berechnet als **6**. Für die b-anellierten Verbindungen ergibt sich ein Unterschied von etwa 10 kJ/mol (AM1: 13.11; PM3: 5.84; B3LYP: 0.004261 au  $\approx$  11.20), während **11** um ca. 50 kJ/mol (AM1: 42.91; PM3: 50.18; B3LYP: 0.019050 au  $\approx$  50.06) stabiler als **8** berechnet wird.

Tab. 5.19: Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  und Hartree-Fock-Energien HF von **1 - 18**.

Verbindung	$\Delta H_f$ AM1 [kJ/mol]	$\Delta H_f$ PM3 [kJ/mol]	HF B3LYP [au]
<b>1</b>	91.88	97.86	-232.248650
<b>2</b>	114.60	128.32	-552.682764
<b>3</b>	169.75	170.06	-385.892726
<b>4</b>	176.87	187.65	-706.653621
<b>5</b>	206.59	225.02	-706.635747
<b>6</b>	263.21	257.78	-539.530519
<b>7</b>	262.12	264.81	-860.294838
<b>8</b>	307.33	324.18	-860.268909
<b>9</b>	242.38	229.55	-539.538655
<b>10</b>	249.01	258.97	-860.299099
<b>11</b>	264.42	274.00	-860.287959
<b>12</b>	290.44	311.63	-1181.038398
<b>13</b>	315.47	284.79	-693.180970
<b>14</b>	319.64	319.11	-1013.944122
<b>15</b>	327.62	323.17	-1013.935855
<b>16</b>	344.01	356.72	-1334.690043
<b>17</b>	340.83	375.35	-1655.463772
<b>18</b>	363.48	386.82	-1655.443276

Außerdem kann, wie in Abbildung 5.9 gezeigt, der als „Interlacing“ der Elektronenenergien bezeichnete Effekt von S,T-Isomeren, der bei der Untersuchung von PAHs gefunden wurde<sup>[83, 92 - 93]</sup>, auch bei den schwefelhaltigen Heterocyclen beobachtet werden. Dabei findet man im Photoelektronenspektrum in den Intervallen zwischen zwei aufeinanderfolgenden  $\pi$ -Ionisationen des S-Isomers abwechselnd zwei bzw. kein Signal des T-Isomeren.



Abb. 5.9: Schematische Darstellung der gemessenen  $\pi$ -Ionisationspotentiale  $IP(\pi)$  [eV] der tricyclischen Verbindungen **6** - **11**.

Gegenüber den Stammsystemen ergeben sich bei der b-Anellierung infolge der starken Wechselwirkung der S(3p)-Orbitale mit den  $\pi$ -MOs der carbocyclischen Fragmente nur geringe Störungen im  $\pi$ -System, während die c-Anellierung größere Abweichungen bewirkt. Dieses zeigt sich zum einen in der Reaktivität der Verbindungen und zum anderen bei den Differenzen der berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta\Delta H_f$  und Hartree-Fock-Energien  $\Delta\Delta H_f$  (Tabelle 5.20).

Tab. 5.20: Differenzen der Bildungsenthalpien  $\Delta\Delta H_f$  und Hartree-Fock-Energien  $\Delta\Delta H_f$ .

Verbindung	$\Delta\Delta H_f$ AM1 [kJ / mol]	$\Delta\Delta H_f$ PM3 [kJ / mol]	$\Delta H_f$ B3LYP [kJ / mol]
<b>4 / 5</b>	29.72	37.37	46.97
<b>7 / 8</b>	45.21	59.37	68.13
<b>10 / 11</b>	15.41	15.03	29.27
<b>14 / 15</b>	7.98	4.06	21.72
<b>17 / 18</b>	22.65	11.47	53.86

Verbindung **4** und **7** sind stabile Verbindungen, die ohne besondere Vorkehrungen gelagert werden können, während **5** und **8** sehr reaktiv sind und nur in situ dargestellt werden. Die theoretischen Methoden zeigen den gleichen Trend. **4** wird gegenüber **5** zwischen 29 und 47 kJ / mol (AM1: 29.72; PM3: 37.37; B3LYP: 46.97) stabiler berechnet, während sich für **7** und **8** ein Unterschied von etwa 55 kJ / mol (AM1: 45.21; PM3: 59.37; B3LYP: 68.13) ergibt. Besonders bemerkenswert ist, daß das Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (**18**) gegenüber dem b-anellierten Benzotrithiophen **17** um etwa den dreifachen Wert (AM1: 22.65; PM3: 11.47; B3LYP: 53.86) destabilisiert ist wie das Phenanthro[9,10-c]thiophen (**15**) gegenüber der isomeren Verbindung **14** (AM1: 7.98; PM3: 4.06; B3LYP: 21.72).

Um eine Aussage über die Anwendbarkeit der semiempirischen Rechenmethoden AM1 und PM3 sowie der Becke3LYP-Methode bezüglich der Zuordnung der Ionisationsbanden machen zu können, wird, wie in Abbildung 5.8 dargestellt, eine lineare Regression zwischen den Ionisationspotentialen (IP) und den berechneten Orbitalenergien ( $-\epsilon$ ) durchgeführt. Die Becke3LYP-Methode mit dem Basissatz 6-31G\*, bzw. die mit Hilfe des Radikalkations berechneten Ionisationspotentiale, liefert durchgehend zu hohe Werte, zeigt aber mit Geradengleichungen von  $y = 0.964x - 1.8626$  und  $y = 0.966x - 0.1883$  sowie Korrelationskoeffizienten  $R^2$  von 0.9920 und 0.9915 die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Damit stellt diese Methode ihre hervorragende Eignung zur Untersuchung von schwefelhaltigen Verbindungen<sup>[94 - 95]</sup> unter Beweis.

Beim Vergleich der semiempirischen Methoden zeigt sich, daß die PM3-Methode (Geradengleichung:  $y = 1.0314x + 0.5443$ ; Korrelationskoeffizient:  $R^2 = 0.9829$ ) bei geringerem Rechenaufwand annähernd so gute Werte wie die B3LYP-Methode liefert, während die AM1-Methode (Geradengleichung:  $y = 1.1096x - 0.3996$ ; Korrelationskoeffizient:  $R^2 = 0.9710$ )

größere Differenzen ergibt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit früheren Arbeiten<sup>[96-97]</sup>, welche die PM3-Methode bei Heterocyclen gegenüber der AM1-Methode bevorzugen.

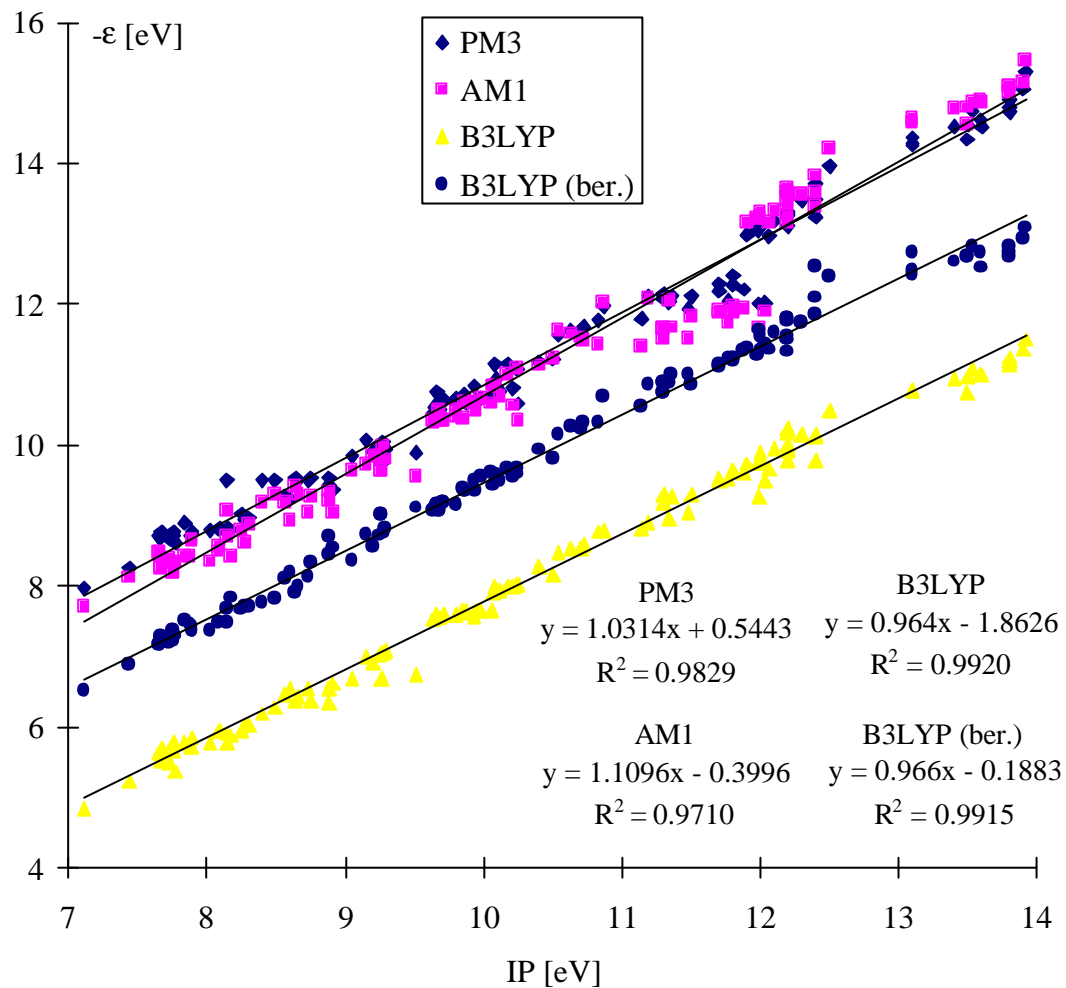


Abb. 5.8: Lineare Regression zwischen den Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] und den gemessenen Ionisationspotentialen IPs [eV] der  $\pi$ - und  $n_s$ -MOs der Verbindungen **1** - **18**.

## 6 Geometrische Struktur

In diesem Abschnitt werden die geometrischen Strukturen von Benzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen (**12**), Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (**17**) und Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (**18**) behandelt. Die erhaltenen Strukturparameter aus den Röntgenstrukturanalysen werden sowohl mit den carbocyclischen Grundkörpern als auch mit den berechneten Werten aus den semiempirischen Methoden AM1 und PM3 sowie der B3LYP-Methode verglichen.

Die Röntgenstrukturanalyse von **12** ergibt die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Einheitszelle. Weitere Einzelheiten wie Kristalldaten, Geometrieparameter, Atomkoordinaten und Strukturverfeinerungen sind in Kapitel 9.4 beschrieben.

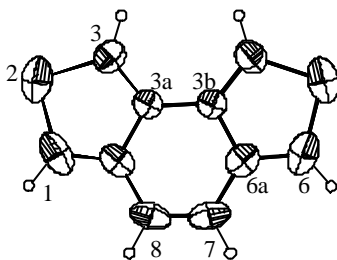


Abb. 6.1: Molekülstruktur von **12** im Kristall.

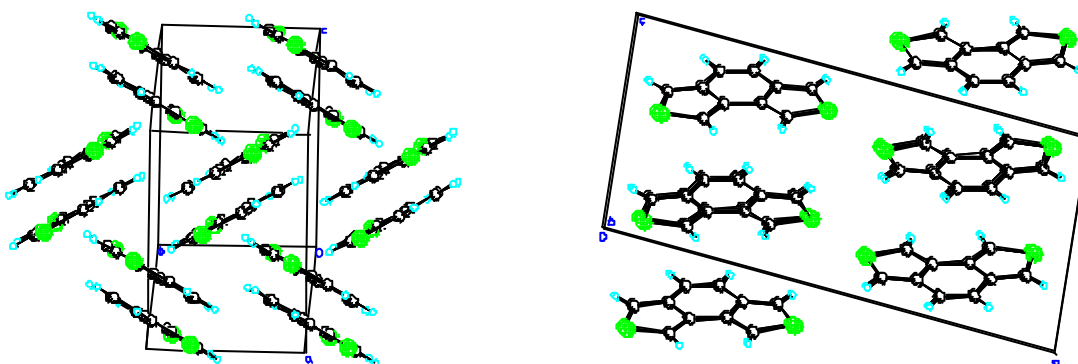


Abb. 6.2: Packung der Moleküle von **17** im Kristall

In Abbildung 6.2 ist die Packung der Moleküle dargestellt. Es ist sehr gut zu erkennen, daß sich immer zwei Moleküle leicht gegeneinander verschoben „face to face“ anordnen und in einem Winkel von etwa  $60^\circ$  zu einem weiteren Molekül „edge to face“-Wechselwirkungen auftreten.

Das Molekül ist nahezu planar mit Abweichungen von der mittleren Ringebene von maximal 0.8 pm. Während die semiempirischen Methoden AM1 und PM3 für das Molekül  $C_{2v}$ -Symmetrie berechnen, findet die B3LYP-Methode Abweichungen von der Planarität und liefert für das Molekül keine Symmetrie (Punktgruppe  $C_1$ ). Um einen Vergleich mit den theoretischen Methoden und den Literaturwerten machen zu können, werden die erhaltenen Bindungslängen auf  $C_{2v}$ -Symmetrie gemittelt (Tab. 6.1).

Die C-S- und die C(3)-C(3a)-Bindungen sind gegenüber den gemittelten Werten von freiem Thiophen, dessen Struktur mit Hilfe von Mikrowellenspektroskopie<sup>[98 - 99]</sup>, Elektronenbeugung<sup>[100 - 102]</sup> und Röntgenstrukturanalyse<sup>[103 - 104]</sup> bestimmt wurde, um etwa 1 bzw. 1.3 pm verkürzt, während die Bindung C(3b)-C(6a) um 1.2 pm aufgeweitet ist.

Tab. 6.1: Auf  $C_{2v}$ -Symmetrie gemittelte Bindungslängen [pm] von Benzo-[1,2-c:3,4-c']dithiophen (**12**), ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse (RSA) und berechnete Werte nach AM1, PM3 und B3LYP / 6-31G\*.

Bindungslänge	RSA	AM1	PM3	B3LYP
C(1)-S(2)	170.2 (4)	166.3	171.9	172.8
S(2)-C(3)	170.4 (3)	166.3	172.1	173.0
C(3)-C(3a)	137.2 (3)	138.3	137.2	137.4
C(3a)-C(3b)	143.9 (4)	142.8	143.8	145.6
C(3b)-C(6a)	144.0 (3)	145.1	144.8	145.1
C(6)-C(6a)	136.2 (4)	138.4	137.3	137.7
C(6a)-C(7)	144.6 (4)	143.6	144.3	144.8
C(7)-C(8)	132.6 (4)	135.5	134.7	135.6

Ähnlich wie beim Grundkörper Phenanthren (**9**), dessen gemittelte Literaturwerte<sup>[105 - 107]</sup> in Tabelle 6.2 aufgeführt sind, zeigt der zentrale Ring stark unterschiedliche Bindungslängen von 132.6 bis 144.6 pm. Die Bindung C(7)-C(8) ist gegenüber **9** um 2.2 pm auf 132.6 pm verkürzt und liegt damit in der Größenordnung einer Standarddoppelbindungslänge (133.5 pm)<sup>[108]</sup> zwischen zwei  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, was auf eine isolierte Doppelbindung im Molekül schließen läßt. Dies wird auch durch die Tieffeldverschiebung der Protonen H(7) im NMR gegenüber **9** von 7.71 ppm auf 7.11 ppm gezeigt.

Tab. 6.2: Auf  $C_{2v}$ -Symmetrie gemittelte Bindungslängen [pm] von Phenanthren (**9**), ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse (RSA) und berechnete Werte nach AM1, PM3 und B3LYP / 6-31G\*.

Bindungslänge	RSA	AM1	PM3	B3LYP
C(1)-C(2)	136.5	137.7	137.6	138.1
C(2)-C(3)	138.6	140.8	140.5	140.7
C(3)-C(4)	138.4	137.6	137.6	138.3
C(4)-C(4a)	140.0	141.1	141.1	141.5
C(4a)-C(4b)	145.3	144.3	144.6	145.8
C(4b)-C(8a)	140.8	141.0	140.6	142.7
C(8)-C(8a)	141.8	141.2	141.2	141.4
C(8a)-C(9)	143.2	143.9	143.7	143.5
C(9)-C(10)	134.8	135.4	135.4	136.0

Ein Vergleich der gemessenen mit den berechneten Strukturen zeigt, daß der Grundkörper Phenanthren von allen theoretischen Methoden recht gut wiedergegeben wird, während die AM1-Methode beim Hetaren besonders bei den C-S-Bindungen größere Abweichungen zeigt. Die B3LYP-Methode ergibt immer zu große Bindungslängen, dem gegenüber findet man bei den semiempirischen Rechnungen sowohl größere als auch kleinere Bindungslängen.

Der Grundkörper der Benzotrithiophene **17** und **18** ist das Triphenylen (**13**), dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[109]</sup> und Neutronenbeugung<sup>[110]</sup> bestimmt wurde. Bei beiden experimentellen Methoden wird das Molekül mit signifikanten Abweichungen von einer planaren Anordnung gefunden, was durch die Ergebnisse der B3LYP-Methode bestätigt wird. Im Gegensatz dazu berechnen die semiempirischen Verfahren keine Abweichungen von der Planarität und liefern eine Struktur mit  $D_{3h}$ -Symmetrie. Eine Auflistung der Bindungslängen findet sich in Tabelle 6.3.

Tab. 6.3: Auf  $D_{3h}$ -Symmetrie gemittelte Bindungslängen [pm] von Triphenylen (**13**), ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse (RSA)<sup>[109]</sup> und berechnete Werte nach AM1, PM3 und B3LYP / 6-31G\*.

Bindungslänge	RSA	AM1	PM3	B3LYP
C(1)-C(2)	137.7 (12)	138.4	138.0	138.3
C(2)-C(3)	140.2 (13)	140.0	139.9	140.1
C(4)-C(4a)	141.6 (11)	141.1	140.7	141.3
C(4a)-C(4b)	144.7 (10)	145.2	145.5	146.7
C(4a)-C(12b)	141.5 (10)	141.4	140.5	142.2

Aus den experimentellen Strukturdaten ergibt sich für die peripheren Ringe eine mittlere Bindungslänge von 140.0 pm, die gegenüber der Bindungslänge im Benzol (139.5 pm)<sup>[108]</sup> nur geringfügig verlängert ist. Dem gegenüber ergibt sich für den mittleren Ring ein Wert von 143.1 pm, wobei die größte Abweichung vom Benzol bei der C(4a)-C(4b)-Bindung mit 5.2 pm zu finden ist. Ebenso wie beim Phenanthren wird die Struktur von **13** von allen theoretischen Methoden gut wiedergegeben.

Das Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (**17**) kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Einheitszelle. Wie aus Abbildung 6.3 ersichtlich ist, liegt hier eine Orientierungsfehlordnung im Verhältnis von 90:10 vor. Weitere Daten zur Kristallstruktur sind in Kapitel 9.4 beschrieben.

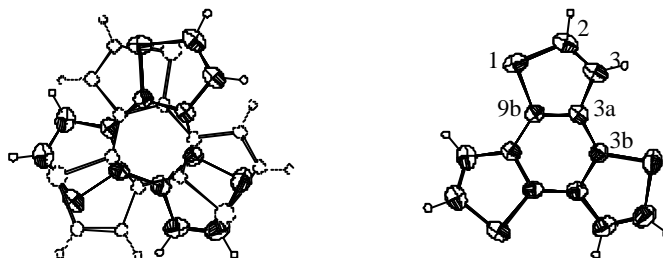


Abb. 6.3: Molekülstruktur mit und ohne Fehlordnung von **17** im Kristall



In Abbildung 6.4 ist die Packung der Moleküle dargestellt. Gut erkennbar ist die leicht gegeneinander verschobene „face to face“-Anordnung jeweils zweier Moleküle sowie eine „edge to face“-Wechselwirkung zu einem weiteren Molekül in einem Winkel von etwa 70°.

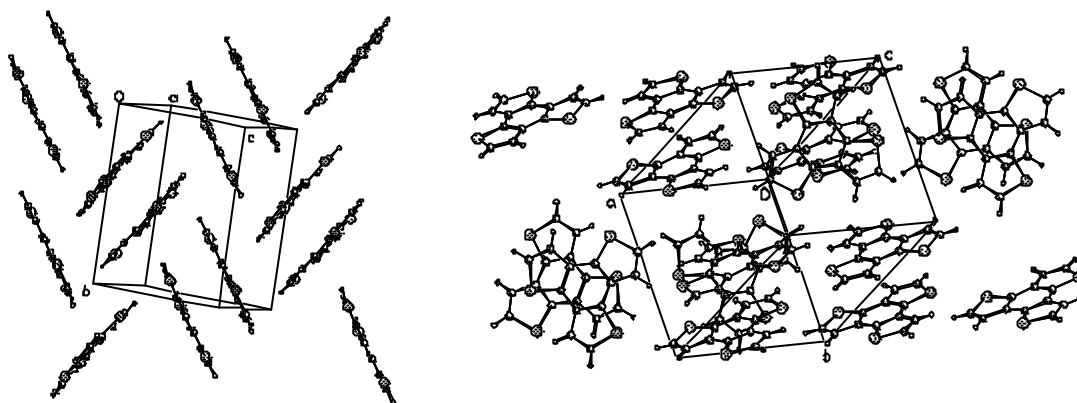


Abb. 6.4: Packung der Moleküle von **17** im Kristall

Die RSA sowie die B3LYP-Methode liefern auch hier im Kristall eine Abweichung von der Planarität, wohingegen die semiempirischen Methoden für **17** eine  $C_{3h}$ -Symmetrie berechnen (Tabelle 6.4).

Tab.6.4: Auf  $C_{3h}$ -Symmetrie gemittelte Bindungslängen [pm] von Benzo-[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (**17**), ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse (RSA) und berechnete Werte nach AM1, PM3 und B3LYP / 6-31G\*.

Bindungslänge	RSA	AM1	PM3	B3LYP
S(1)-C(2)	173.3 (3)	168.0	173.6	174.7
S(1)-C(9b)	172.6 (2)	168.2	174.3	175.1
C(2)-C(3)	132.9 (4)	137.1	135.9	136.2
C(3)-C(3a)	143.3 (3)	143.7	144.4	143.9
C(3a)-C(3b)	141.8 (4)	141.0	141.0	142.0
C(3a)-C(9b)	140.0 (4)	141.7	140.7	140.9

Die C-S- und die C(3)-C(3a)-Bindungen zeigen gegenüber Thiophen nur geringe Abweichungen. Dagegen ist die C(3a)-C(9b)-Bindung, verglichen mit Thiophen, um 2.6 pm verlängert und die C(2)-C(3)-Bindung um 4.5 pm auf 132.9 pm verkürzt. Während die Verlängerung der C(3a)-C(9b)-Bindung von allen Methoden annähernd richtig wiedergegeben wird, wird die Verkürzung

der C(2)-C(3)-Bindung von keiner Methode berechnet. Die größte Abweichung zeigt dabei jeweils die AM1-Methode. Im Gegensatz zu **13** ergibt sich für den zentralen Ring eine geringere Bindungsalternanz und eine mittlere Bindungslänge von 140.9 pm, die gegenüber Benzol um 1.4 pm erweitert ist. Dies spricht für eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im zentralen Ring und isolierte Doppelbindungen in den peripheren Thiophenringen.

Das c-anellierte Benzotrithiophen **18** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei unterschiedlichen Molekülen, die über Schwefelatome wechselwirken. In Kapitel 9.4 sind weitere Kristalldaten aufgeführt. Wie der Abbildung 6.6 zu entnehmen ist, stapeln sich die Moleküle im Gegensatz zu **17** in b-Richtung genau übereinander und es treten in der ac-Ebene Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen auf.

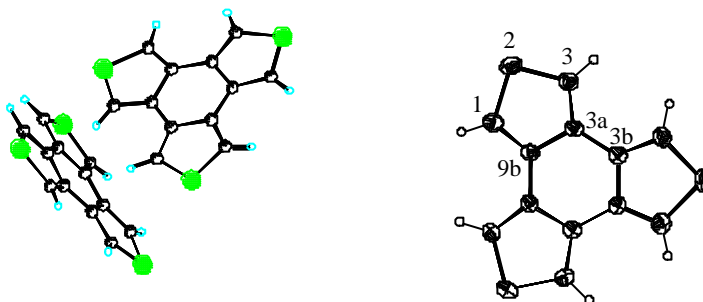


Abb. 6.5: Molekülstruktur von **18** im Kristall

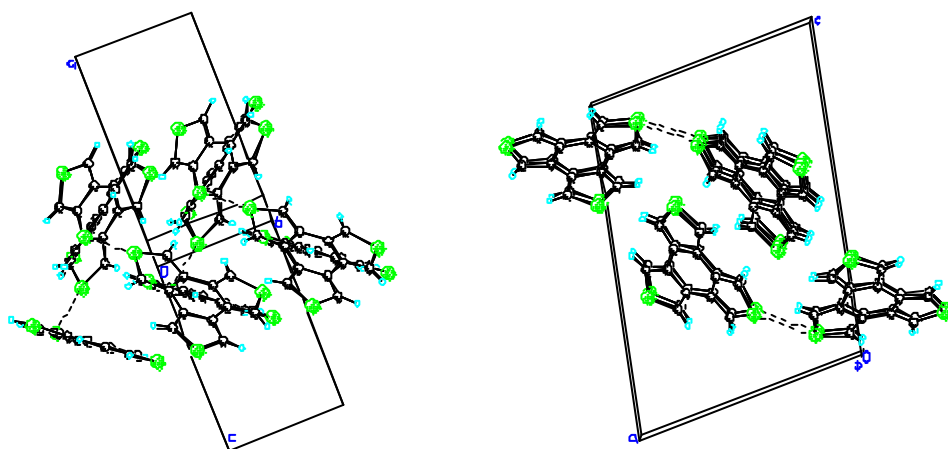


Abb. 6.6: Packung der Moleküle von **18** im Kristall

Für **18** wird eine [6]Radialen-artige Struktur erwartet<sup>[111]</sup>, bei welcher der zentrale Sechsring nicht aromatisch ist und die exocyclischen C-C-Bindungen einen hohen Doppelbindungscharakter zeigen sollten. Ein Vergleich der in Tabelle 6.5 aufgeführten Werte zeigt, daß die peripheren Thiophenringe in **18** gegenüber freiem Thiophen keine signifikanten Änderungen zeigen. Der zentrale Ring besitzt eine mittlere Bindungslänge von 145.1 pm, die gegenüber Benzol um 5.6 pm erweitert ist, wobei besonders die C(3a)-C(3b)-Bindung mit 146.0 pm eher einer Standardeinfachbindungslänge (146.6 pm)<sup>[108]</sup> zwischen zwei sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen entspricht. Dies spricht für eine geringe Konjugation zwischen den Thiophenringen. Die B3LYP-Methode berechnet Abweichungen von der Planarität des Moleküls und liefert für die Bindungslängen die besten Ergebnisse, während die semiempirischen Methoden die Punktgruppe D<sub>3h</sub> ergeben und größere Abweichungen (AM1: 4.2 pm, PM3: 2.1 pm) zeigen. Besonders beim zentralen Ring, wo die semiempirischen Methoden ein falsches Verhältnis der unterschiedlichen Bindungen ergeben, wird dies deutlich.

Tab. 6.5: Auf D<sub>3h</sub>-Symmetrie gemittelte Bindungslängen [pm] von Benzo-[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (**18**), ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse (RSA) und berechnete Werte nach AM1, PM3 und B3LYP / 6-31G\*.

Bindungslänge	RSA	AM1	PM3	B3LYP
C(1)-S(2)	170.9 (3)	166.7	172.2	172.9
C(3)-C(3a)	137.5 (4)	138.2	137.0	137.3
C(3a)-C(3b)	146.0 (4)	143.2	144.1	146.2
C(3a)-C(9b)	144.2 (4)	145.3	145.2	144.9

Die ermittelten Bindungslängen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den auf D<sub>3h</sub>-Symmetrie gemittelten Bindungslängen aus der Literatur<sup>[112]</sup>, in der ein 2:1 Charge-Transfer-Komplex von **18** mit Tetrafluor-tetracyanochinodimethan untersucht wurde.

Zusammenfassend zeigt sich, daß die geometrische Struktur sehr stark mit der Art der Anellierung variiert. Durch die Anellierung von Thiophenringen über die b-Seite wird die Delokalisierung im zentralen carbocyclischen Sechsring gegenüber dem Stammsystem erhöht und die periphere Doppelbindung im Thiophenring gegenüber freiem Thiophen extrem verkürzt. Im Gegensatz dazu bewirkt die c-Anellierung für die peripheren Thiophenringe keine signifikanten Änderungen, während die Konjugation im zentralen Ring gegenüber dem carbocyclischen Grundkörper

abnimmt. Dies zeigt sich zumindest auch qualitativ für die isoelektronischen Bicyclen **4** und **5**, deren Geometrien in den Komplexen  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-4})]\text{BF}_4$ <sup>[113]</sup> bzw.  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-5})(\text{CO})_3]$ <sup>[114]</sup> mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurden.

Eine Bindungsalternanz in Benzolringen, die als Mills-Nixon-Effekt<sup>[115 - 116]</sup> bekannt ist und durch Anellierung von gespannten Cyclen verstärkt wird<sup>[117]</sup>, wird beim Austausch von Benzol- durch Thiophenringe nicht beobachtet. Stattdessen zeigt der reine Carbocyclus die größte Bindungsalternanz.

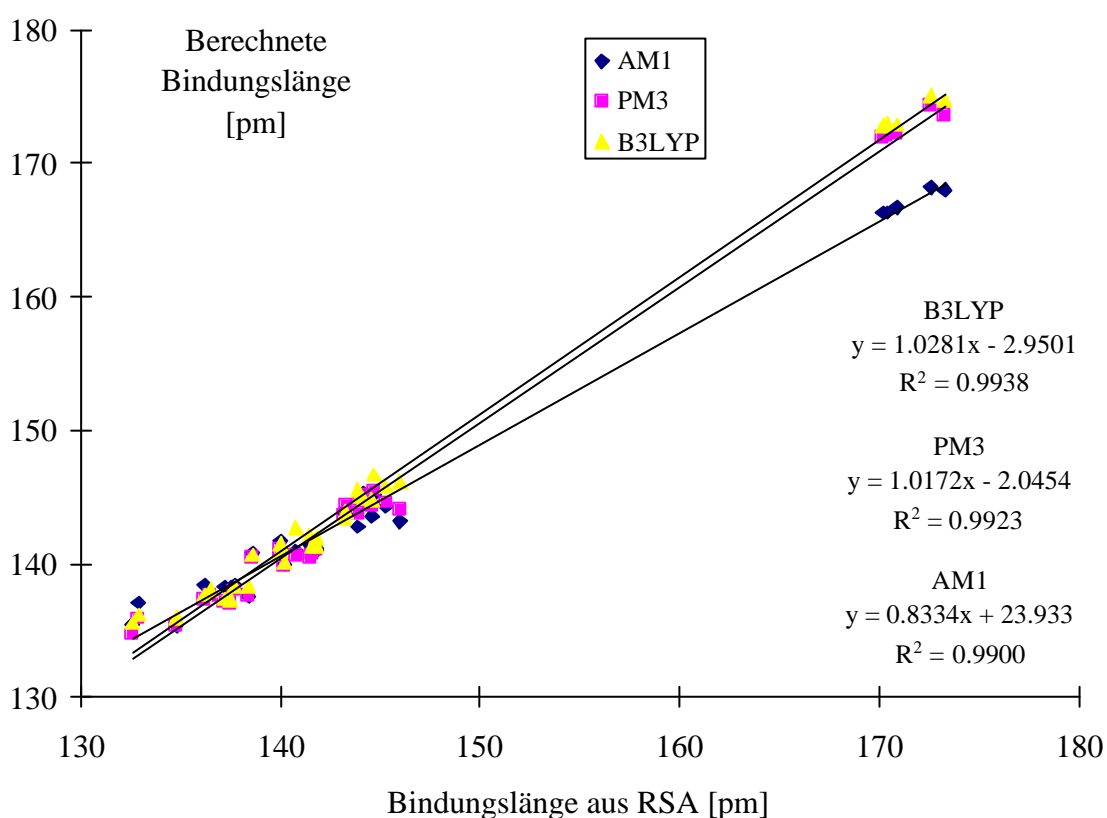


Abb. 6.7: Lineare Regression zwischen den berechneten und den aus der Röntgenstrukturanalyse (RSA) erhaltenen Bindungslängen [pm].

Um eine Aussage über die Güte der Rechenmethoden machen zu können, wird auch hier eine lineare Regression zwischen den berechneten und den aus der Röntgenstrukturanalyse (RSA) erhaltenen Bindungslängen durchgeführt. Wie bei den elektronischen Strukturen zeigt auch hier die B3LYP-Methode mit dem Basissatz 6-31G\* mit einer Geradengleichung von  $y = 1.0281x - 2.9501$  und einem Korrelationskoeffizienten  $R^2$  von 0.9938 die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die PM3-Methode (Geradengleichung:  $y = 1.0172x - 2.0454$ ;

Korrelationskoeffizient:  $R^2 = 0.9923$ ) beschreibt die experimentellen Parameter annähernd so gut wie die *ab initio*-Methode, während die AM1-Methode größere Abweichungen zeigt und eine Geradengleichung von  $y = 0.8334x - 23.933$  mit einem Korrelationskoeffizienten  $R^2$  von 0.9900 ergibt.

## 7 Cycloadditionen

In diesem Kapitel wird die Reaktivität der  $\pi$ -anellierten Heterarene in [4+2]-Cycloadditionen mit dem Dienophil N-Phenylmaleinimid (NPM) untersucht, wobei der Einfluß von hohem Druck von besonderem Interesse ist. Außerdem wird versucht, die erhaltenen Ergebnisse mit Hilfe der PM3-Methode, die in Kapitel 5 und 6 sehr gute Resultate bei geringem Rechenaufwand lieferte, zu diskutieren.

[4+2]-Cycloadditionen sind als Diels-Alder-Reaktionen<sup>[118 - 119]</sup> eines der wichtigsten Verfahren zur Synthese von Sechsringverbindungen. Im allgemeinen werden bei diesen Reaktionen elektronenreiche 1,3-Diene mit elektronenarmen Alkenen (Dienophilen) umgesetzt. Die Anwendung ist nicht nur auf carbocyclische Verbindungen beschränkt, sondern auch für die Synthese von sechsgliedrigen Heterocyclen geeignet<sup>[120]</sup>. Gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[121 - 122]</sup> sind [4+2]-Cycloadditionen als pericyclische Reaktionen aus dem Grundzustand symmetrieeerlaubt und laufen dementsprechend thermisch leicht ab.

Verwendet man zur Beschreibung der Reaktivität die Grenzorbital-Methode<sup>[123 - 124]</sup>, bei der man sich auf die wichtigsten MOs beschränkt, und geht davon aus, daß die Reaktion nach einer Diels-Alder-Reaktion des Typs I<sup>[125 - 126]</sup> verläuft, sollte die dominante Wechselwirkung, wie in Abb. 7.1 dargestellt, zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils vorliegen.

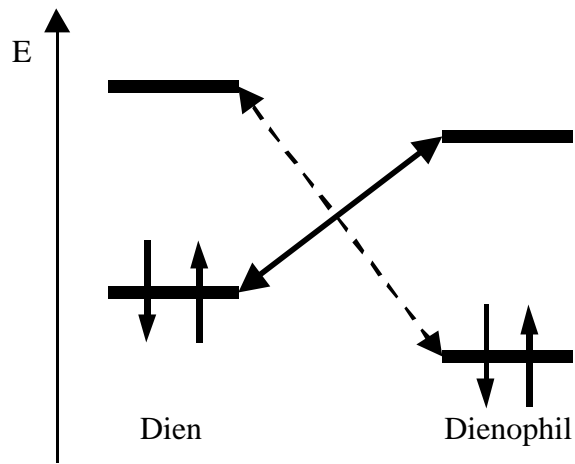


Abb. 7.1: Wechselwirkungen bei der Diels-Alder-Reaktion des Typs I

Aromatische Verbindungen besitzen formal auch 1,3-Dieneinheiten, eignen sich jedoch meist nur wenig für Cycloadditionen. Dementsprechend sollte der aromatische Charakter zumindest qualitativ mit der geringen Reaktivität korreliert werden. Dieses gilt auch für die monocyclischen Stammsysteme. Während Benzol (**1**)<sup>[127]</sup> und Thiophen (**2**)<sup>[128]</sup> nur unter hohem Druck reagieren, bildet das weniger aromatische Furan<sup>[129 - 130]</sup> schon bei Raumtemperatur Cycloaddukte.

## 7.1 Bicyclische Verbindungen

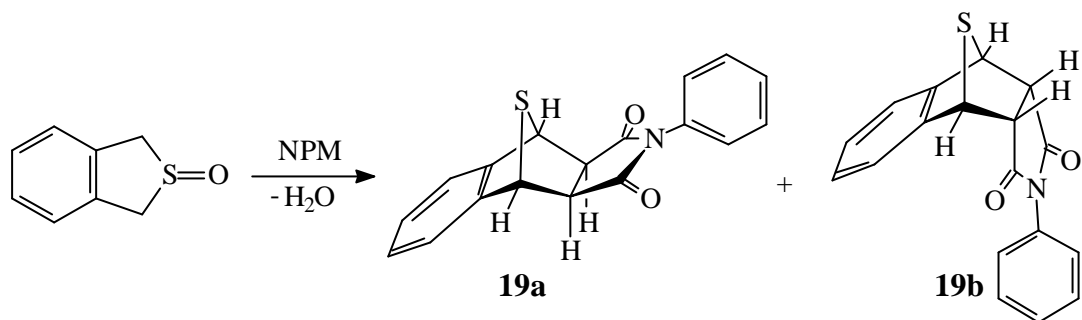
[4+2]-Cycloadditionen von Naphthalin (**3**) werden nur mit reaktiven Dienophilen beobachtet. Mit Maleinsäureanhydrid (MSA) wird ein Gemisch des *exo*- und *endo*-Adduktes mit einer Ausbeute von bis zu 6 % erhalten<sup>[131]</sup>. Durch die Anwendung von hohem Druck kann die Ausbeute enorm gesteigert werden<sup>[132]</sup>. Bei 12 kbar wird in Chloroform bei 100 °C nach 48 h ein Umsatz von 94 % erzielt, wobei das *exo*- und *endo*-Addukt im Verhältnis 66 : 34 gebildet werden<sup>[133]</sup>.

Der Ersatz eines C=C-Fragmentes durch ein Schwefelatom ergibt die  $\pi$ -isoelektronischen Benzothiophene **4** und **5**.

In **4** ist das HOMO gegenüber **3** um 0.02 eV stabilisiert. Für eine Cycloaddition, mit **4** als Dien, liegt keine Beschreibung in der Literatur vor<sup>[134]</sup>, während Reaktionen, in denen **4** als Dienophil reagiert, beschrieben sind<sup>[133]</sup>. Der Versuch der Umsetzung mit N-Phenylmaleinimid (NPM) bei Normaldruck und 12 kbar bei 100 °C führte nicht zu den erwarteten Cycloaddukten und die eingesetzten Edukte wurden zurückerhalten.

Bei **5** ist das  $\pi_5$ -Orbital gegenüber **3** um 0.38 eV destabilisiert, was sich auch in der Reaktivität zeigt<sup>[52, 135]</sup>. Die Cycloaddition von **5** mit NPM wurde in der Literatur bereits mehrfach beschrieben<sup>[53 - 55]</sup>.

In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde die Addition wiederholt. Dazu wird **5** in Gegenwart von NPM durch Dehydratisierung von 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemperatur in Toluol dargestellt.



Aus dem erhaltenen Feststoffgemisch kann das *exo*-Addukt (**19a**) mit 44 % und das *endo*-Addukt (**19b**) mit einer Ausbeute von 18 % durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol isoliert werden.

Die Berechnung der Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  für die Edukte, Übergangszustände und Produkte der Cycloaddition mit der PM3-Methode, deren Ergebnisse in Abbildung 7.2 dargestellt sind, unterstützen die experimentell beobachtete *exo*-Selektivität. Der Übergangszustand für das *exo*-Addukt wird mit 310.14 kJ/mol um etwa 10 kJ/mol stabiler berechnet als der für das *endo*-Addukt. Außerdem ist die Bildung von **19a** um nahezu 20 kJ/mol exothermer als die Bildung von **19b**.

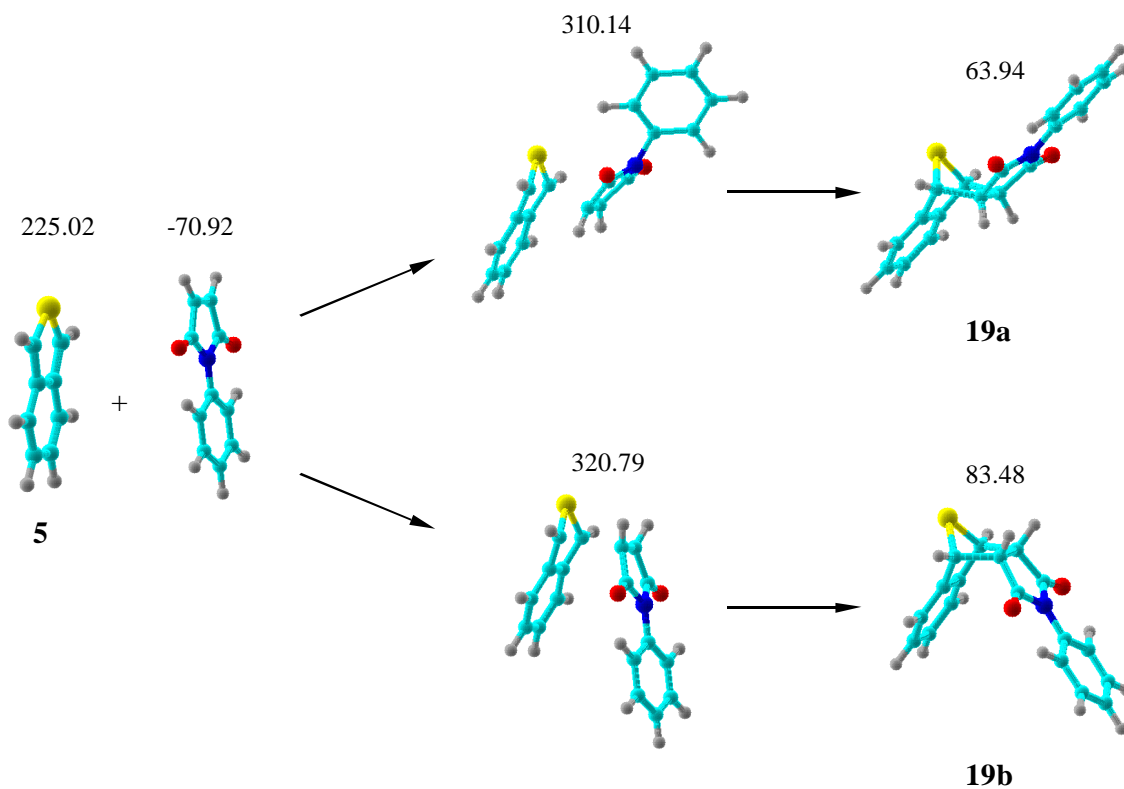


Abb. 7.2: Berechnete Geometrien und Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  [kJ/mol] für die Edukte, Übergangszustände und Produkte der Cycloaddition von **5** und NPM nach PM3.



Betrachtet man die mit der PM3-Methode berechneten Gestalt der HOMOs und LUMOs der Reaktanden **3**, **4** bzw. **5** sowie von NPM, die in den Abbildungen 7.3 und 7.4 dargestellt sind, kann man den Reaktionsort der Addition vorhersagen. Demnach sollte **3** in 1,4-Position, **4** in 4,7-Position und **5** sowohl in 1,3- als auch in 4,7-Position Additionen eingehen.

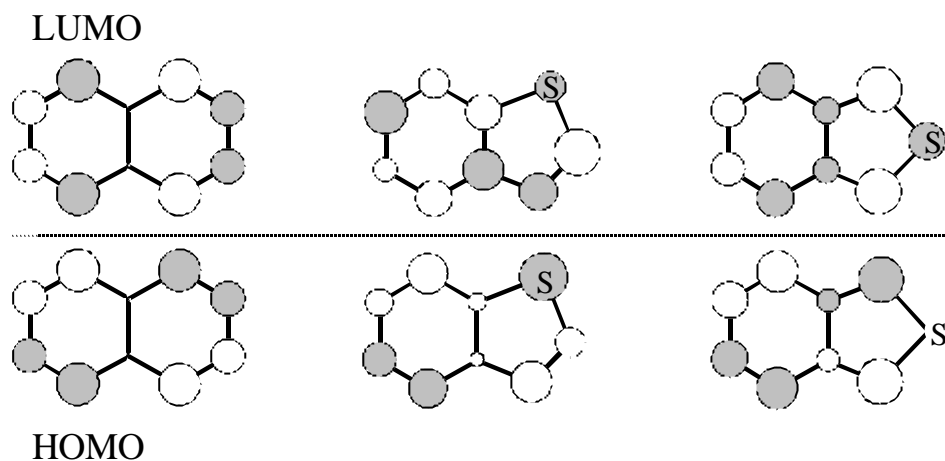


Abb. 7.3: HOMOs und LUMOs von **3**, **4** und **5** nach PM3.

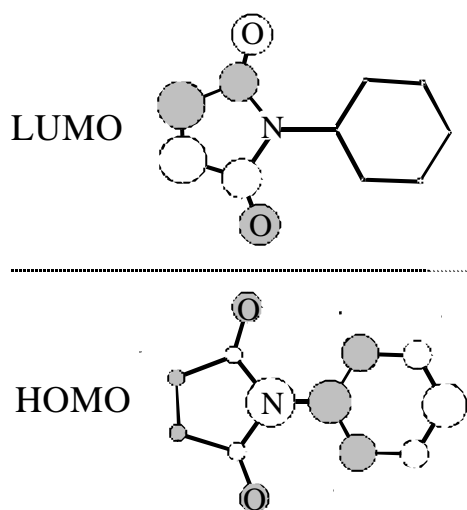


Abb. 7.4: HOMO und LUMO von NPM nach PM3.

Eine Aufstellung der berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  der drei bicyclischen Verbindungen ist in Tabelle 7.1 gegeben. Die in Klammern angegebenen Werte zeigen die Differenz der Bildungsenthalpien der Übergangszustände bzw. Addukte und den Bildungsenthalpien der Edukte (Aren und NPM), und entsprechen somit den Aktivierungs- (Übergangszustände) bzw. den Reaktionsenthalpien (Addukte).

Bei der Thermolyse des *exo*-Cycloadduktes stellte sich kein Gleichgewicht ein, sondern das reine Addukt wird zurückgewonnen. Dadurch wird gezeigt, daß die Reaktion kinetisch kontrolliert ist und somit die Aktivierungsenthalpie zur Deutung der Ergebnisse von besonderer Bedeutung ist.

Tab. 7.1: Berechnete Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  [kJ / mol] der bicyclischen Arene **3** - **5**, Übergangszustände und Produkte der Cycloadditionen mit NPM nach PM3 sowie die vertikalen Ionisationspotentiale der HOMOs  $IP_{\text{HOMO}}$  [eV].

Verbindung	$IP_{\text{HOMO}}$ [eV]	$\Delta H_f$ [kJ / mol]	<i>exo</i> -Addukt		<i>endo</i> -Addukt	
			ÜZ	Produkt	ÜZ	Produkt
			[kJ / mol]	[kJ / mol]	[kJ / mol]	[kJ / mol]
<b>3</b> , 1,4-Addition	8.15	170.06	239.16 (140.02)	25.50 (-73.64)	243.79 (144.65)	27.11 (-72.03)
<b>4</b> , 4,7-Addition	8.17	187.65	271.69 (154.96)	82.00 (-34.73)	279.34 (162.27)	84.34 (-32.39)
<b>5</b> , 1,3-Addition	7.77	225.02	310.14 (156.04)	63.94 (-90.16)	320.79 (166.69)	83.48 (-70.62)
<b>5</b> , 4,7-Addition			291.68 (137.58)	67.21 (-86.89)	301.18 (147.08)	69.17 (-84.93)

Ein Vergleich der berechneten Werte zeigt, daß die PM3-Methode die Addition an einen Benzolring energetisch günstiger berechnet als die Addition an einen Thiophenring.

Bei **5** wird von PM3 daher der Angriff in 4,7-Position (291.68 kJ / mol) im Gegensatz zum experimentell beobachteten Angriff in 1,3-Position (310.14 kJ / mol) bevorzugt. In der Literatur wurde nur ein Beispiel beschrieben, bei dem ein  $\epsilon$ -anelliertes Benzothiophen bei einer Diels-Alder-Reaktion in 4,7-Position reagiert<sup>[136]</sup>. Die unerwartete Adduktbildung verläuft mit einem Umsatz von lediglich 2.4 % und beruht auf der sterischen Abschirmung durch 2,4,6-Trimethylphenylsubstituenten in der 1- und 3-Position.

Ebenso wie beim Benzo[c]thiophen (**5**) wird auch beim Grundkörper **3** experimentell eine *exo*-Selektivität beobachtet, die durch die semiempirische Rechenmethode (239.16 zu 243.79 kJ / mol) richtig wiedergegeben wird.

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Cycloaddition von Benzo[c]thiophen (**5**) mit NPM wird eine Stammlösung von 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid, NPM und Essigsäureanhydrid in Toluol bei acht verschiedenen Drücken zwischen  $1 \cdot 10^{-3}$  und 14.0 kbar bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 20 h erwärmt. Die Analyse der Rohprodukte erfolgt mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 7.5 die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cycloaddukte **19a** und **19b** dargestellt. **19a** zeigt bei einer Verschiebung von 3.43 und 4.99 ppm charakteristische Signale, während **19b** bei 4.16 und 4.93 bis 4.97 ppm absorbiert. Berücksichtigt man weiterhin, daß das Signal der olefinischen Protonen des Maleinimids bei einer Verschiebung von 6.84 ppm liegt, so erhält man durch Integration der Signale die Zusammensetzungen der Rohprodukte, die in Tabelle 9.2 aufgeführt sind. Die Druckabhängigkeit des Umsatzes und des *exo*- und *endo*-Anteils ist in Abbildung 7.6 gezeigt.

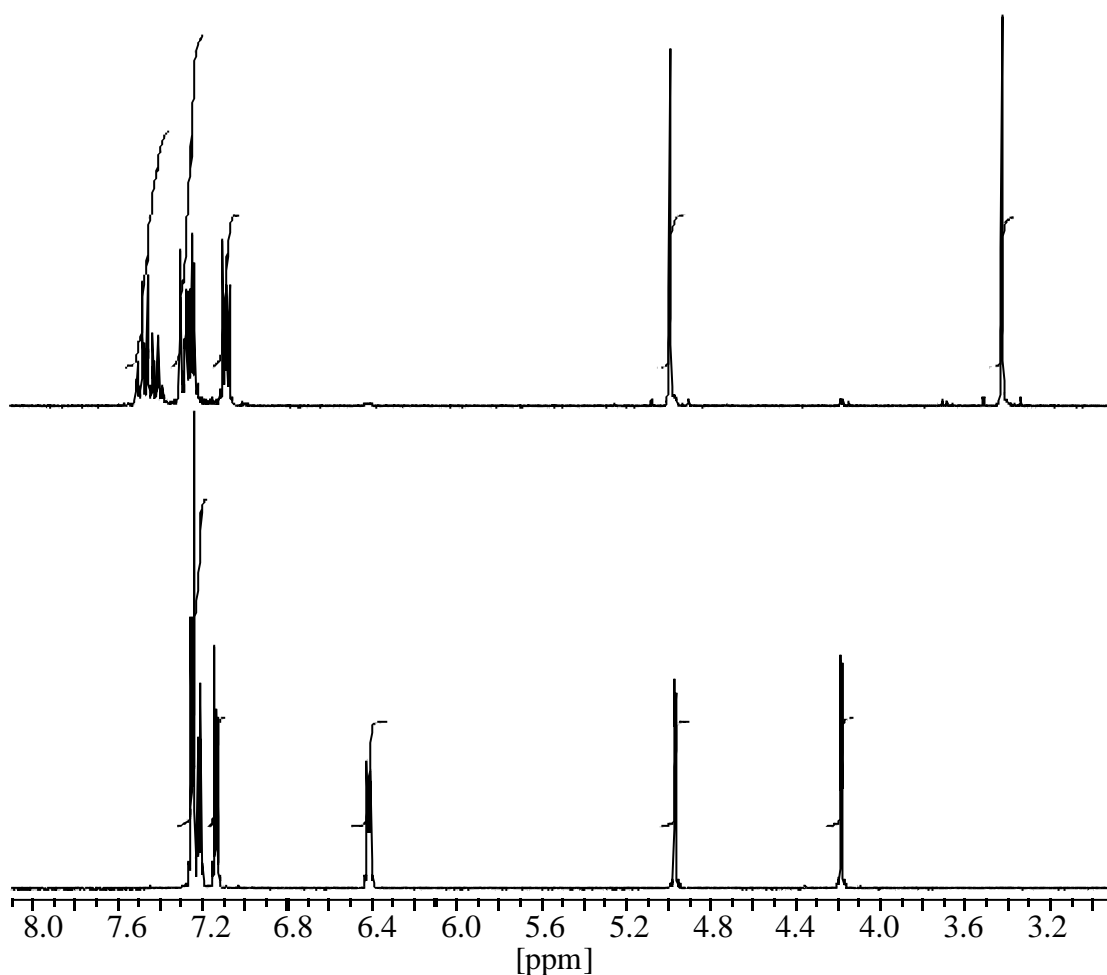


Abb. 7.5:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cycloaddukte **19a** (oben) und **19b** (unten).

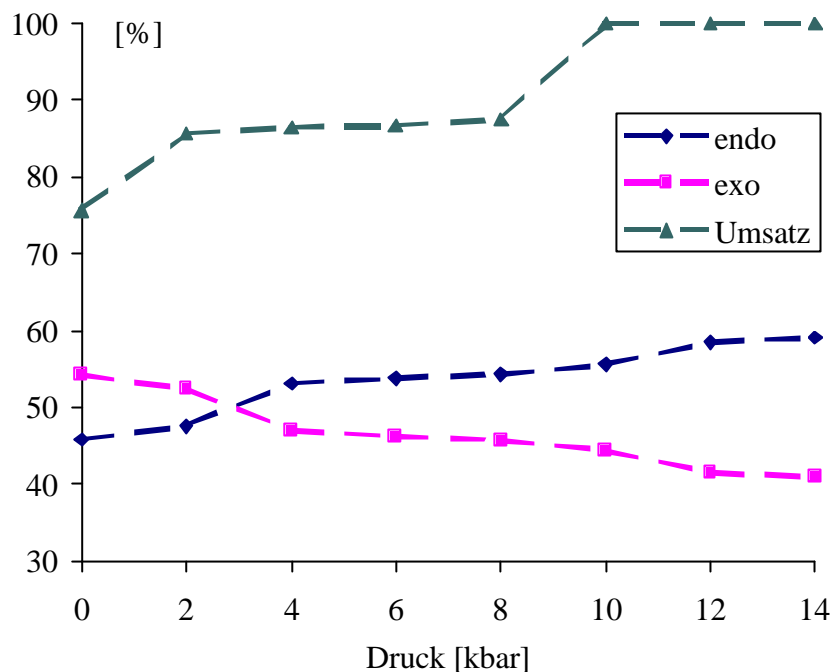
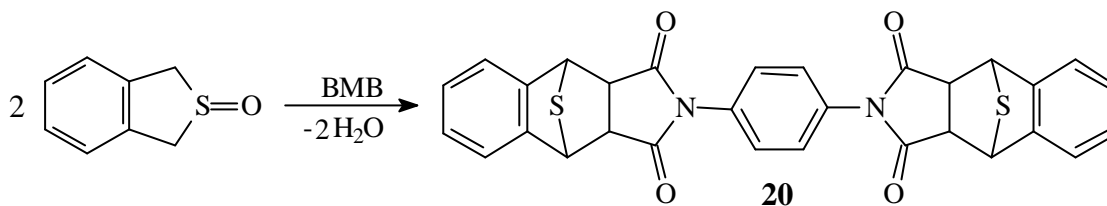


Abb. 7.6: Druckabhängigkeit des Umsatzes [%] und des *exo*- und *endo*-Produktanteils [%] bei der Reaktion von **5** mit NPM.

Aus Abbildung 7.6 ist zu ersehen, daß die Reaktion, wie erwartet, bei Anwendung von hohem Druck einen höheren Umsatz zeigt. Während die Thermolyse bei 100 °C und Normaldruck nach 20 h einen Umsatz von 75.6 % ergibt, ist ab einem Druck von 10 kbar ein nahezu quantitativer Umsatz zu beobachten. Durch hohen Druck wird auch das *exo* : *endo*-Verhältnis beeinflusst, wobei mit steigendem Druck der Anteil des *endo*-Addukts zunimmt. Bei Normaldruck erhält man ein *exo* : *endo*-Verhältnis von 54.2 : 45.8, während bei 14 kbar das Verhältnis bei 40.9 : 59.1 liegt.

Weiterhin soll die Eignung von **5** zum Aufbau von Makromolekülen untersucht werden. Dazu wird **5** in Gegenwart von 1,4-Bis(maleinimido)benzol (BMB), einem Bisdienophil, das sich bei der Synthese von Cyclophanen<sup>[137 - 138]</sup> bewährt hat, durch Dehydratisierung von 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemperatur in N,N-Dimethylformamid dargestellt. Aus dem erhaltenen Rückstand wird durch flash-Chromatographie mit Chloroform über Kieselgel 60 ein farbloses Isomerengemisch aus dem *endo*- und *exo*-Addukt erhalten.



## 7.2 Tricyclische Verbindungen

Der carbocyclische Grundkörper der linear anellierten Tricyclen ist Anthracen (**6**). Es geht in 9,10-Stellung unter Ausbildung von zwei terminalen Elektronensextetten sehr leicht Additionen ein. Die Cycloaddition mit NPM wurde bereits 1965 von Cava und Schlessinger beschrieben<sup>[139]</sup>. Da die Addition an einer horizontalen Spiegelebene des Moleküls erfolgt, wird hier nur ein Addukt erhalten.

Die elektronische Struktur von **7** zeigt gegenüber **6** keine signifikante Änderung, und beide Verbindungen sollten demnach in Cycloadditionen ähnlich reagieren. Die Addition von 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin an **7** wurde von Wynberg et al. bei der Synthese eines asymmetrischen Heterotriptycens beschrieben<sup>[140]</sup>. Wie aus den mit der PM3-Methode berechneten HOMOs und LUMOs der Arene **6**, **7** und **8**, die in Abbildung 7.7 dargestellt sind, zu erwarten ist, erfolgt die Addition in 4,9-Position. Da **7** eine niedrigere Symmetrie als **6** besitzt, wird hier eine *exo-endo*-Isomerie beobachtet.

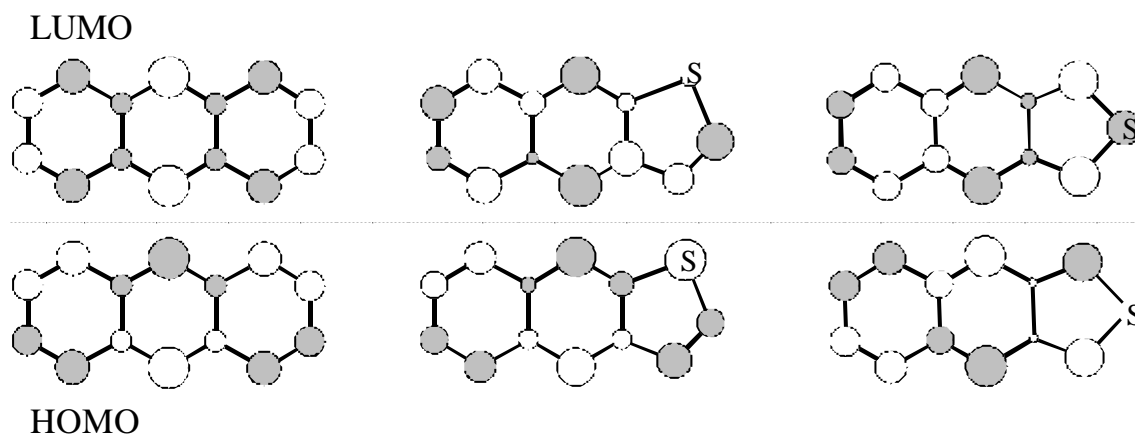
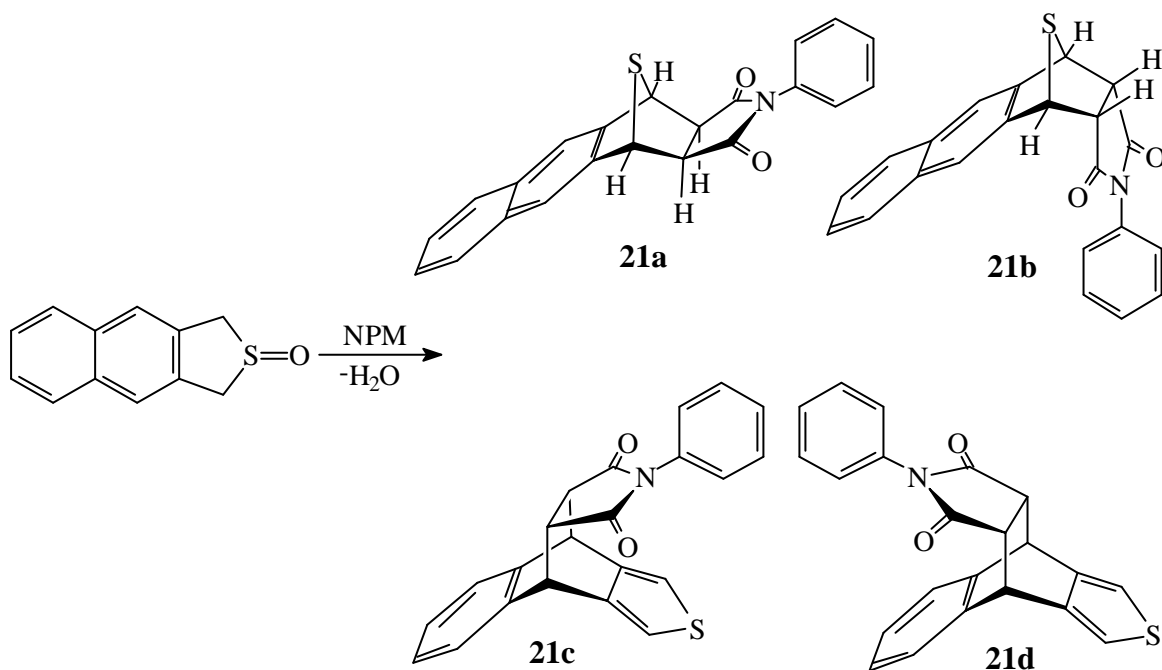


Abb. 7.7: HOMOs und LUMOs von **6**, **7** und **8** nach PM3.

Bei **8** ist das HOMO gegenüber **6** um 0.33 eV destabilisiert, was sich auch in der Reaktivität zeigt<sup>[11, 141]</sup>. Die Cycloaddition mit NPM wurde als Abfangreaktion zum Nachweis der sehr

reaktiven Verbindung **8** in der Literatur beschrieben<sup>[54, 142]</sup>. Die Gruppe um MacDowell berichtet bei der Dehydratisierung von 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid in Essigsäureanhydrid bei Siedetemperatur nach 20 min über die Bildung des *exo*- und *endo*-Adduktes in 1,3-Position im Verhältnis 1 : 1<sup>[142]</sup>. Cava et al. beobachteten nach 4 h bei den gleichen Reaktionsbedingungen die oben erwähnten *exo*- und *endo*-Isomeren mit einer Ausbeute von 37.3 bzw. 11.2 % sowie die Bildung eines 4,9-Adduktes mit einer Ausbeute von 7.8 %<sup>[54]</sup>.

In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde die Cycloaddition wiederholt. Die Thermolyse von 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid in Gegenwart von NPM in Essigsäureanhydrid bei Siedetemperatur ergibt nach 20 h ein komplexes Feststoffgemisch. Durch Säulenchromatographie und anschließender Gradientelution erhält man außer nicht identifizierten Nebenprodukten die nicht umgesetzten Edukte, 1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophen, die *exo*- und *endo*-Isomeren der 1,3-Addition (**21a**, **21b**), ein Gemisch aus den *exo*- und *endo*-Isomeren der 4,9-Addition (**21c**, **21d**) sowie das Sulfoxid des *endo*-1,3-Adduktes.



Eine exakte Analyse des Rohproduktes ist aufgrund der komplexen Zusammensetzung nicht zu realisieren, jedoch lassen sich wie bei Bildung von **19a** und **19b** mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die Anteile der Addukte bestimmen. **21a** zeigt bei einer Verschiebung von 3.49 ppm, **21b** bei 4.19 - 4.20 und 6.05 ppm, **21c** bei 3.36 und 6.69 ppm und **21d** bei 3.39 und

6.48 ppm charakteristische Signale. Durch Integration der Signale ergibt sich ein Verhältnis für **21a** : **21b** : **21c** : **21d** von 48 : 35 : 6 : 11.

Ein Vergleich mit den berechneten Bildungsenthalpien, die in Tabelle 7.2 aufgelistet sind, zeigt, daß die Verhältnisse von **21a** : **21b** und **21c** : **21d** von der PM3-Methode richtig berechnet werden, während der Reaktionsort nicht korrekt wiedergegeben wird. Wie bei den Bicyclen wird die Aktivierungsenthalpie der Addition an einen Benzolring gegenüber einem Thiophenring niedriger berechnet. Die Reaktionsenthalpie favorisiert ebenfalls eine 4,9-Addition. Dieses steht im Einklang mit der Sextett-Regel von Clar<sup>[4]</sup>, nach der das Addukt mit der größten Anzahl an  $\pi$ -Sextetten gebildet wird. Die Bildung von **21a** und **21b** als Hauptprodukte spricht wie die Thermolyse des reinen *exo*-1,3-Cycloadduktes, bei der sich kein Gleichgewicht einstellt, sondern das reine Addukt zurückgewonnen wird, für eine kinetische Kontrolle der Reaktion.

Tab. 7.2 : Berechnete Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  [kJ / mol] der tricyclischen Arene **6** - **8**, Übergangszustände und Produkte der Cycloadditionen mit NPM nach PM3 sowie die vertikalen Ionisationspotentiale der HOMOs  $IP_{HOMO}$  [eV].

Verbindung	$IP_{HOMO}$ [eV]	$\Delta H_f$ [kJ / mol]	<i>exo</i> -Addukt		<i>endo</i> -Addukt	
			ÜZ [kJ / mol]	Produkt [kJ / mol]	ÜZ [kJ / mol]	Produkt [kJ / mol]
<b>6</b> , 9,10-Addition	7.44	257.78	309.60 (122.74)	57.21 (-129.65)	-	-
<b>7</b> , 4,9-Addition	7.55	264.81	339.42 (145.53)	114.23 (-79.66)	334.86 (140.97)	113.34 (-80.55)
<b>8</b> , 1,3-Addition	7.11	324.18	396.43 (143.17)	123.11 (-130.15)	398.08 (144.82)	140.34 (-112.92)
<b>8</b> , 4,9-Addition			373.23 (119.97)	100.20 (-153.06)	367.90 (114.64)	98.22 (-155.04)

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Cycloaddition von Naphtho[2,3-*c*]thiophen (**8**) mit NPM wird wie bei der Reaktion von **5** mit NPM eine Stammlösung von 1,3-Dihydronaphtho[2,3-*c*]thiophen-2-oxid, NPM und Essigsäureanhydrid in Toluol bei acht

verschiedenen Drücken zwischen  $1 \cdot 10^{-3}$  und 14.0 kbar bei 100 °C für 20 h erhitzt. Auch hier ist eine exakte Analyse des Rohproduktes aufgrund der komplexen Zusammensetzung nicht zu realisieren, jedoch lassen sich mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die Anteile der Addukte in Abhängigkeit vom Druck bestimmen. Wie Tabelle 7.3 zu entnehmen ist, werden bei dieser Reaktion die Anteile der gebildeten Addukte nur geringfügig vom Druck beeinflusst und liefern nahezu konstante Werte.

Tab. 7.3: Druckabhängigkeit der Verhältnisse von *exo*- und *endo*-Isomeren des 1,3- und 4,9-Adduktes bei der Temperatur  $T = 100$  °C und der Reaktionszeit  $t = 20$  h bei der Cycloaddition von **8** mit NPM.

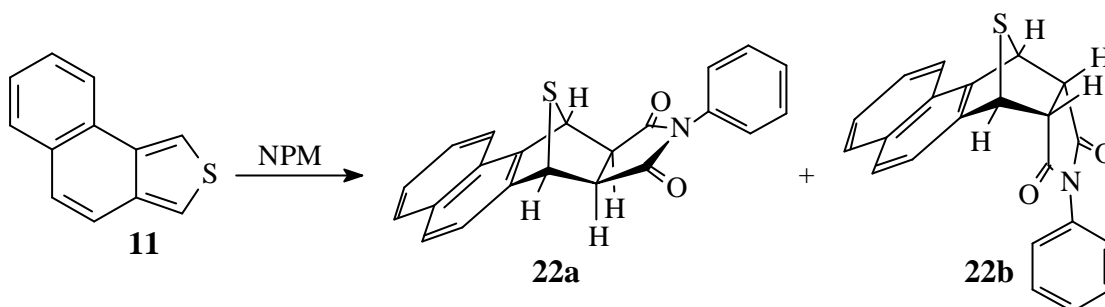
p [kbar]	1,3-Addukt		4,9-Addukt	
	<i>exo</i> [%]	<i>endo</i> [%]	<i>exo</i> [%]	<i>endo</i> [%]
$1 \cdot 10^{-3}$	48	35	6	11
2.0	49	31	6	14
4.0	47	33	7	13
6.0	53	32	5	10
8.0	54	30	5	10
10.0	48	31	6	15
12.0	50	30	6	14
14.0	52	29	6	13

Die angular anellierten Tricyclen lassen sich vom carbocyclischen Grundkörper Phenanthren (**9**) ableiten. Die elektronische Struktur von **10** zeigt gegenüber **9** keine signifikante Änderung. Demnach sollte **9** bei Cycloadditionen ähnlich reaktiv sein wie **10**. Weder von **9** noch von **10** wurden in der Literatur Cycloadditionen beschrieben<sup>[143]</sup>.

Die Reaktion von **11** mit NPM wurde bereits von Cava et al. untersucht<sup>[54 - 55]</sup>. Durch Erhitzen von 1,3-Dihydronaphtho[1,2-c]thiophen und NPM in Essigsäureanhydrid unter Rückfluß werden nach 5 h das *exo*- und das *endo*-Addukt mit Ausbeuten von 41 bzw. 31 % erhalten. Ein



ähnliches *exo-endo*-Verhältnis wird auch durch Umsetzung von **11** mit NPM in Benzol bei Siedetemperatur erhalten<sup>[54]</sup>.



**12** wurde bereits mit Acetylendicarbonsäuredimethylester<sup>[144 - 145]</sup> und Tetracyanoethylen (TCNE)<sup>[56]</sup> in einer Cycloaddition umgesetzt. Die Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in Toluol ergibt nach 48 h unter Rückfluß nur Spuren des Adduktes, die mit Hilfe der Massenspektrometrie nachgewiesen wurden, während die Cycloaddition mit anderen Dienophilen erfolglos verlief<sup>[144 - 145]</sup>. Die Bildung des Bisadduktes mit TCNE verläuft in zwei Schritten. Im ersten Schritt bildet **12** mit TCNE in Benzol einen Charge-Transfer-Komplex, der durch Thermolyse in Chloroform zum Cycloaddukt mit einer Ausbeute von 67 % weiterreagiert<sup>[56]</sup>.

Bei der Betrachtung der mit der PM3-Methode berechneten Geometrien der HOMOs und LUMOs der Arene **9** - **12** (Abbildung 7.8) zeigt sich, daß die Verbindungen **9**, **10** und **12**, bei denen keine oder nur geringe Reaktivität bei Cycloadditionen gefunden wird, in der 9,10- (**9**), 4,5- (**10**) bzw. in der 7,8-Position (**12**) die größten Eigenwerte aufweisen. Lediglich Verbindung **11** zeigt in 1,3-Position die größten Eigenwerte mit geeigneter Symmetrie für eine Addition.

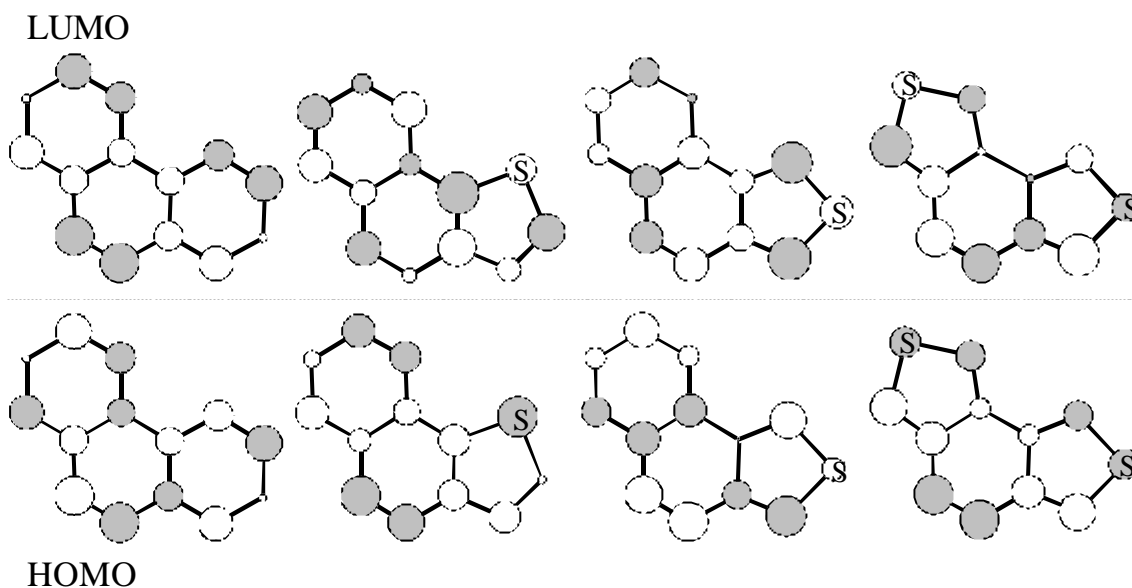


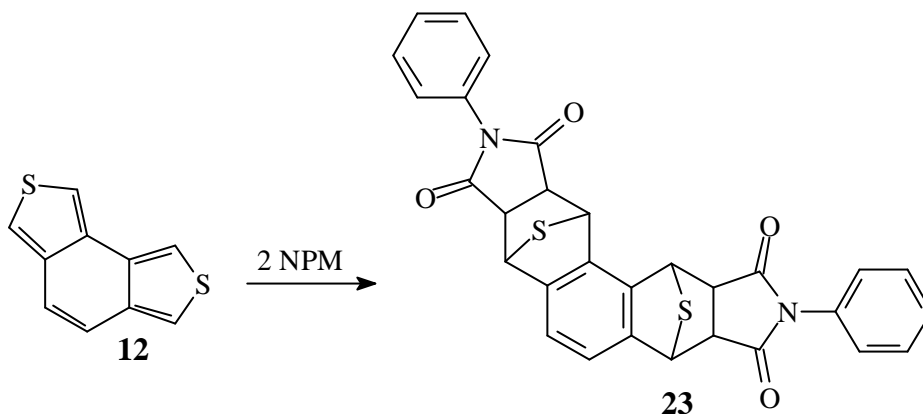
Abb. 7.8: HOMOs und LUMOs von **9**, **10**, **11** und **12** nach PM3.

Ein Vergleich der berechneten Werte (Tabelle 7.4) zeigt wie bei den bicyclischen Verbindungen, daß die PM3-Methode die Addition an einen Benzolring energetisch günstiger berechnet als die Addition an einen Thiophenring. Dementsprechend wird im Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen der Grundkörper **9** als reaktivste Verbindung in Cycloadditionen berechnet.

Tab. 7.4: Berechnete Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  [kJ/mol] der Arene **9**, **11** und **12**, Übergangszustände und Produkte der Cycloadditionen mit NPM nach PM3 sowie die vertikalen Ionisationspotentiale der HOMOs  $IP_{\text{HOMO}}$  [eV].

Verbindung	$IP_{\text{HOMO}}$ [eV]	$\Delta H_f$ [kJ/mol]	<i>exo</i> -Addukt		<i>endo</i> -Addukt	
			ÜZ	Produkt	ÜZ	Produkt
			[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
<b>9</b> , 1,4-Addition	7.89	229.55	303.64 (145.01)	101.46 (-57.17)	309.14 (150.51)	103.58 (-55.05)
<b>11</b> , 1,3-Addition	7.73	274.00	369.96 (166.88)	143.44 (-59.64)	371.21 (168.13)	148.16 (-54.92)
<b>12</b> , 1,3-Addition	7.66	311.63	415.22 (174.51)	186.81 (-53.91)	415.67 (174.96)	188.23 (-52.48)

Für **12** sind in Tabelle 7.4 lediglich die Werte der Addition eines Moleküls NPM aufgeführt. Bei der Addition eines weiteren Moleküls NPM erhält man das Bisaddukt **23**, wobei hier die Bildung von *syn*- und *anti*- sowie *endo*- und *exo*-Isomeren möglich sind.



Einen Überblick über die möglichen Reaktionsprodukte sowie die berechneten Bildungsenthalpien gibt die Abbildung 7.9. Dabei zeigt sich, daß die Zweitaddition außer bei der Bildung des *syn-endo-endo*-Adduktes energetisch günstiger berechnet wird als die Erstaddition. Dieses läßt sich mit Hilfe der Resonanzenergie bei der Ausbildung des  $\pi$ -Sextetts im zentralen Ring während der Zweitaddition beschreiben. Lediglich bei der Bildung des *syn-endo-endo*-Adduktes wird diese durch repulsive Kräfte aufgrund der sterischen Anordnung überkompensiert.

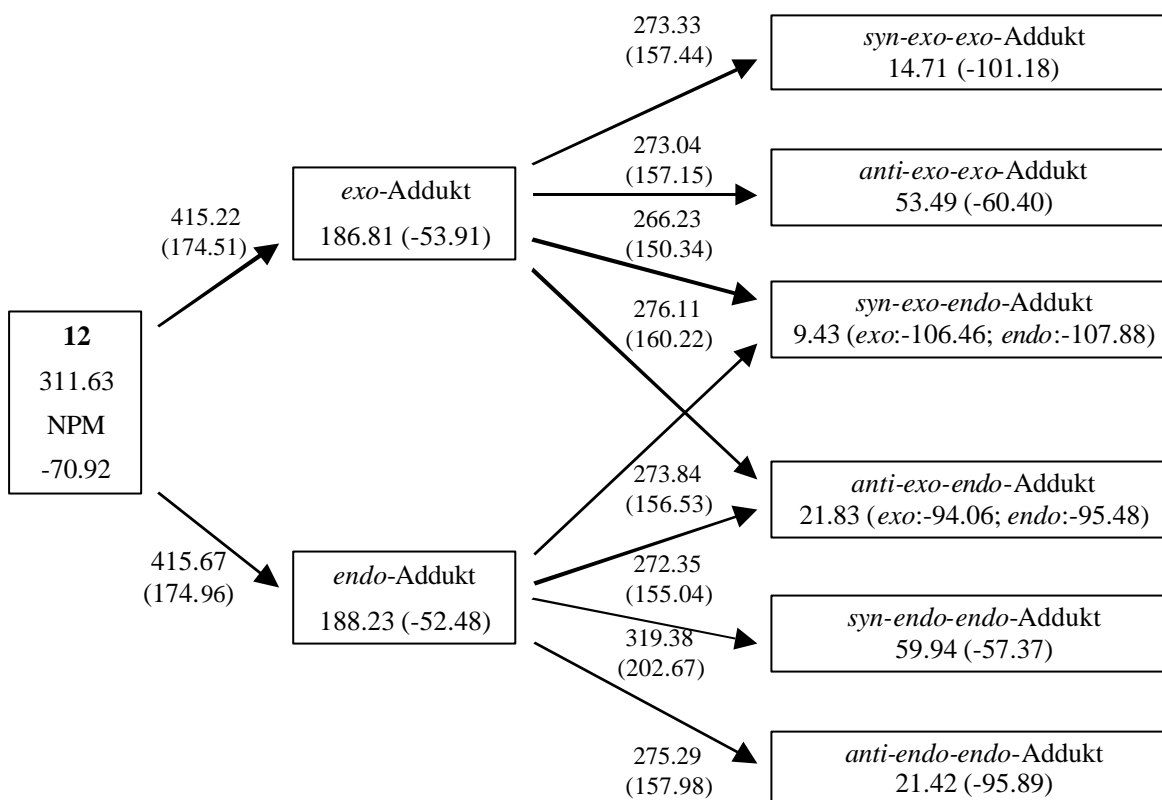


Abb. 7.9: Berechnete Bildungsenthalpien für die Reaktion von **12** mit NPM nach PM3.

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Cycloaddition von Naphthothiophen **11** mit NPM wird eine Stammlösung der beiden Edukte in Toluol unter verschiedenen Drücken bei 100 °C für 20 h erwärmt. Auch hier erweist sich die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie als hervorragende Methode zur Analyse der Rohprodukte. **22a** zeigt bei einer Verschiebung von 3.45 ppm und **22b** bei 4.28 und 5.88 ppm charakteristische Signale. Durch Integration der Signale erhält man die Zusammensetzungen der Rohprodukte, die in Tabelle 9.4 aufgeführt sind. Die Druckabhängigkeit des Umsatzes und des *exo*- und *endo*-Anteils sind in Abbildung 7.10 dargestellt.

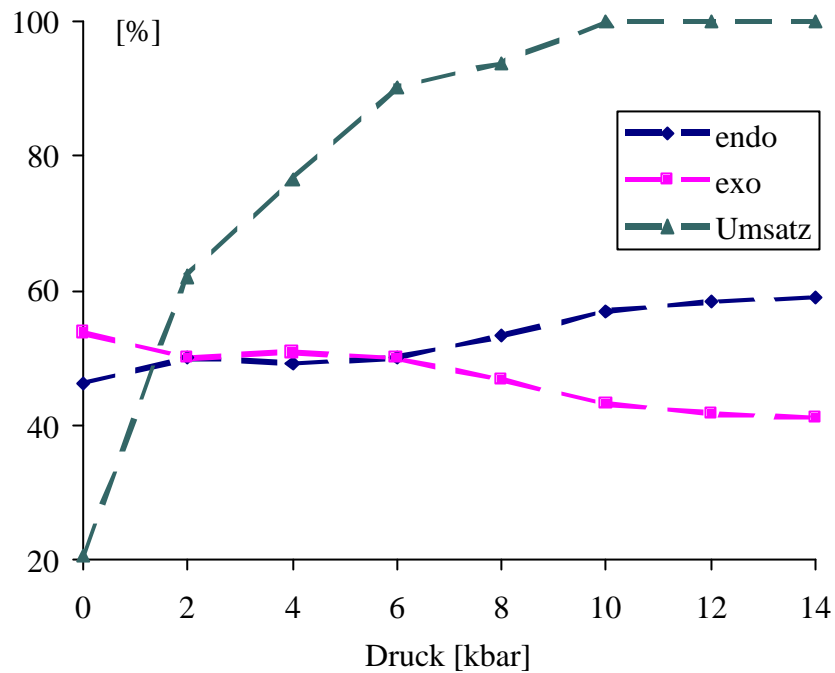
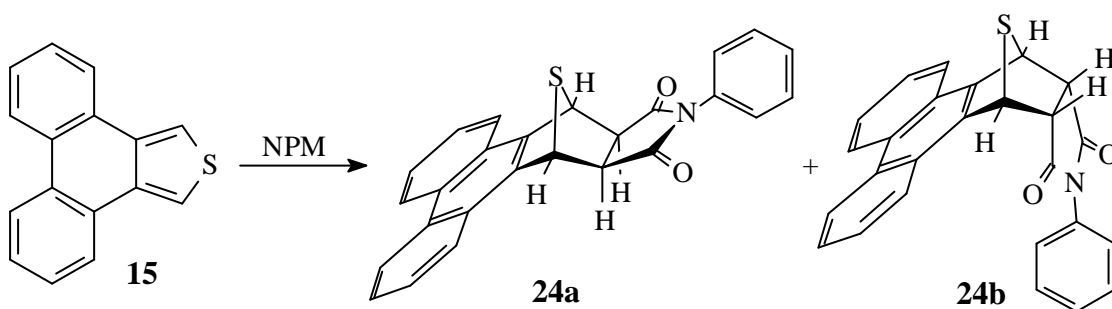


Abb. 7.10: Druckabhängigkeit des Umsatzes [%] und des *exo*- und *endo*-Anteils [%].

Aus Abbildung 7.10 ist zu ersehen, daß die Reaktion, wie erwartet, bei Anwendung von hohem Druck einen höheren Umsatz zeigt. Während die Thermolyse bei 100 °C und Normaldruck nach 20 h einen Umsatz von 20,6 % ergibt, ist ab einem Druck von 10 kbar ein nahezu quantitativer Umsatz zu beobachten. Durch hohen Druck wird auch das *exo* : *endo*-Verhältnis beeinflusst, wobei mit steigendem Druck der Anteil des *endo*-Addukts zunimmt. Bei Normaldruck erhält man ein *exo* : *endo*-Verhältnis von 53,8 : 46,2 und bei 14 kbar ein Verhältnis von 41,1 : 58,9.

### 7.3 Tetracyclische Verbindungen

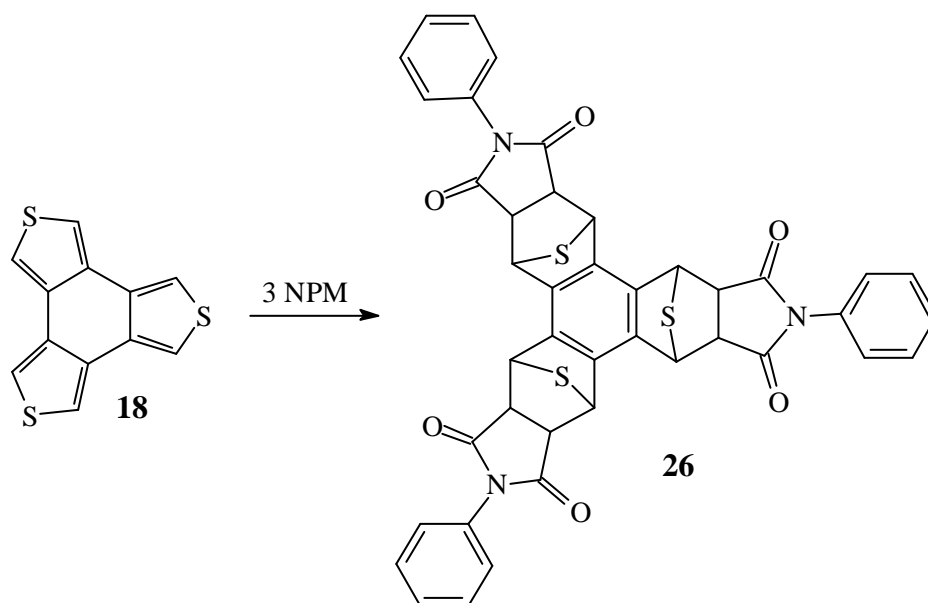
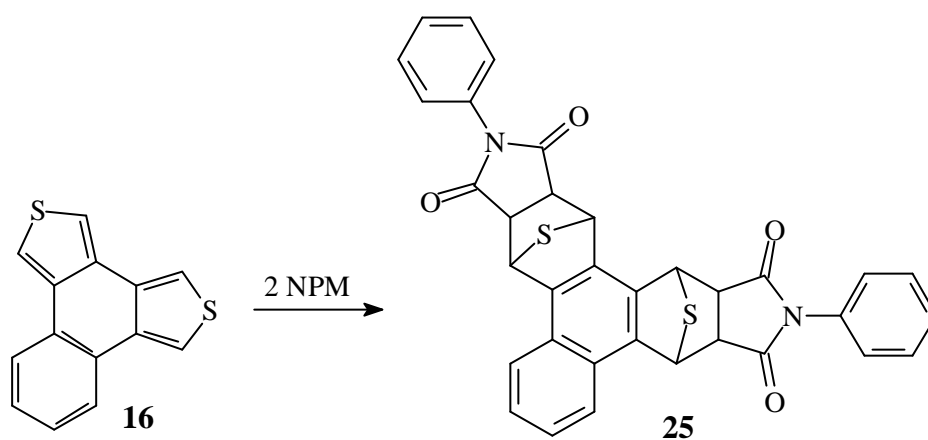
Von den tetracyclischen Verbindungen wurde nur die Cycloaddition von Phenanthro[9,10-*c*]thiophen (**15**) mit NPM beschrieben<sup>[49]</sup>. Shields et al. erhielten nach 72 h bei Siedetemperatur in *o*-Xylol und durch anschließende Trennung mittels Säulenchromatographie das *exo*-Addukt (**24a**) mit 67 % und das *endo*-Addukt (**24b**) mit einer Ausbeute von 9 %<sup>[49]</sup>. In Anlehnung an diese Ergebnisse haben wir die Addition unter den beschriebenen Bedingungen wiederholt. Außer den nicht umgesetzten Edukten und nicht identifizierten Neben- und Folgeprodukten werden **24a** und **24b** mit Ausbeuten von 34 und 5 % erhalten.



Um die Reaktivität von **15** mit derjenigen anderer Heterarene vergleichen zu können, wurde die Addition von **15** in Toluol bei Siedetemperatur wiederholt. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 240 h blieb dabei ohne Erfolg. Erst durch den Einsatz von hohem Druck wird eine Adduktbildung beobachtet. Bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C und einer Reaktionszeit von 20 h wird bei 2 kbar ein Umsatz von 13.8 % und ein Verhältnis *exo* : *endo* von 67 : 33 erhalten, während bei 4 kbar ein Umsatz von 34.2 % und ein *exo* : *endo*-Verhältnis von 67 : 33 resultiert. Ab einem Druck von 6 kbar treten neben den Addukten **24a** und **24b** auch Neben- oder Folgeprodukte auf, so daß eine quantitative Analyse ab diesem Druck nicht mehr möglich ist. Zu beobachten ist jedoch, daß der Anteil an NPM im Gemisch mit steigendem Druck weiter sinkt, was einem steigendem Umsatz entspricht.

Bei den tetracyclischen Verbindungen wurde auch die Reaktivität des Grundkörpers Triphenylen (**13**) und der *c*-anellierten Heterocyclen **16** und **18** mit NPM untersucht. Dabei verliefen die Versuche in Toluol bei Siedetemperatur bei einer Reaktionszeit bis zu 240 h bei allen Verbindungen erfolglos. Bei **13** konnte auch bei hohem Druck keine Adduktbildung beobachtet werden, während **16** und **18** in Gegenwart von NPM bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C und einer Reaktionszeit von 20 h bei 12 kbar die Cycloaddukte **25** bzw. **26** bilden. Sowohl **25**

als auch **26** werden als Gemisch aus *syn*- und *anti*- sowie *exo*- und *endo*-Isomeren erhalten. Bei der Identifizierung von **25** werden im  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum bei den charakteristischen Verschiebungen oder Wellenzahlen Signale beobachtet und auch das hochaufgelöste Massenspektrum liefert mit 586.105531 im Vergleich mit dem berechneten Wert von 586.102101 eine sehr gute Übereinstimmung. Für **26** werden im  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum ebenfalls bei den charakteristischen Verschiebungen bzw. Wellenzahlen Signale beobachtet, während das hochaufgelöste Massenspektrum mit 765.056530 im Vergleich zum berechneten Wert (765.106201) eine geringe Abweichung aufweist.



In Abbildung 7.11 sind die mit Hilfe der PM3-Methode berechneten HOMOs und LUMOs der Arene **13** - **18** dargestellt. Hier zeigt sich, daß die Verbindungen **13**, **15**, **16** und **18** in 1,4- bzw. 1,3-Position die größten Eigenwerte mit geeigneter Symmetrie für eine Addition besitzen.

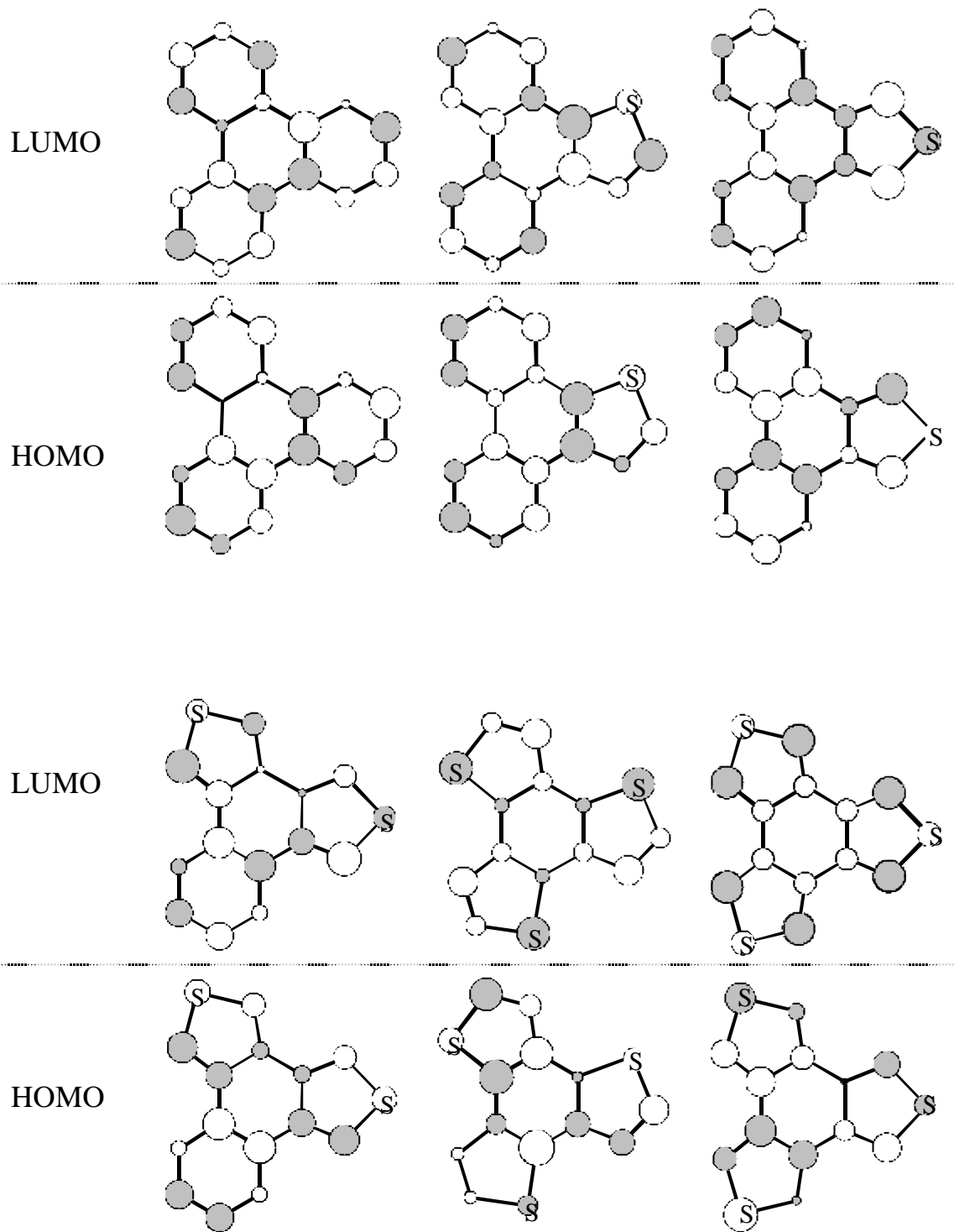


Abb. 7.11: HOMOs und LUMOs von **13** - **18** nach PM3.



Ein Vergleich der berechneten Werte (Tabelle 7.5) zeigt wiederum, daß die PM3-Methode die Addition an einen Benzolring energetisch günstiger berechnet als die Addition an einen Thiophenring. Ebenfalls wird auch hier die *exo*-Selektivität, wie sie bei der Reaktion von **15** mit NPM gefunden wird, korrekt wiedergegeben. Für die Hetarene **16** und **18** sind in der Tabelle lediglich die Werte für die Erstaddition angegeben. Wie bei der Reaktion von **12** sollte die Zweit- bzw. Drittsubstitution außer bei der Bildung von *syn-endo-endo*-Addukten energetisch günstiger berechnet werden als die Erstaddition, da auch hier erst bei der letzten Addition ein  $\pi$ -Sextett im zentralen Ring gebildet wird.

Tab. 7.5 : Berechnete Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  [kJ / mol] der Arene **13**, **15**, **16** und **18**, Übergangszustände und Produkte der Cycloadditionen mit NPM nach PM3 sowie die vertikalen Ionisationspotentiale der HOMOs  $IP_{HOMO}$  [eV].

Verbindung	$IP_{HOMO}$ [eV]	$\Delta H_f$ [kJ / mol]	<i>exo</i> -Addukt		<i>endo</i> -Addukt	
			ÜZ [kJ / mol]	Produkt [kJ / mol]	ÜZ [kJ / mol]	Produkt [kJ / mol]
<b>13</b> , 1,4-Addition	7.89	284.79	360.86 (146.99)	164.19 (-49.68)	367.09 (153.22)	166.99 (-46.88)
<b>15</b> , 1,3-Addition	7.65	323.17	425.57 (173.32)	209.31 (-42.94)	428.62 (176.37)	209.93 (-42.32)
<b>16</b> , 1,3-Addition	7.76	356.72	464.08 (178.28)	254.19 (-31.61)	466.72 (180.92)	254.39 (-31.41)
<b>18</b> , 1,3-Addition	7.76	386.82	497.92 (182.02)	291.68 (-24.22)	500.60 (184.70)	291.57 (-24.33)

## 7.4 Diskussion

Die Reaktivität bei Cycloadditionen hängt wie die elektronische Struktur von der Art der Anellierung, der Topologie der Verbindung und der Anzahl der Schwefelatome ab.

Die carbocyclischen Grundkörper **3** und **6** reagieren in Cycloadditionen, während **9** und **13** keine Addukte bilden. Beim Übergang zu den b-anellierten Thiophen-Verbindungen wird eine geringere

Reaktivität als bei den Stammsystemen beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigen die c-anellierten Thiophen-Verbindungen eine viel größere Reaktivität bei Cycloadditionen.

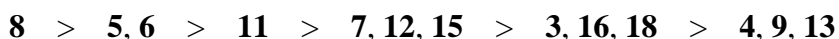
Die linear anellierten Arene sind instabiler als die angular anellierten und bilden dementsprechend in Gegenwart von Dienophilen sehr viel schneller Cycloaddukte.

Die Reaktivität nimmt mit steigender Zahl der Schwefelatome ab. Während **11** und **15** durch Umsetzung bei Normaldruck Addukte bilden, zeigen **12**, **16** und **18** eine unzureichende Reaktivität und reagieren nur unter hohem Druck in Cycloadditionen.

Neben der Reaktivität ist die Frage nach dem Reaktionsort von besonderer Bedeutung. Der Angriff des Dienophils erfolgt mit Ausnahme der Reaktion von **8** mit NPM immer an dem formalen 1,3-Dien-System des Thiophenrings. Bei **8** erfolgt die Addition sowohl in 1,3- als auch in 4,9-Position, wobei als Hauptprodukt das 1,3-Addukt beobachtet wird.

Bei Cycloadditionen wurde der Druckeffekt intensiv untersucht<sup>[29 - 31]</sup>. Hier sind die Reaktions- und Aktivierungsvolumina oft stark negativ, so daß eine Druckerhöhung eine Reaktionsbeschleunigung bewirkt. Ein höherer Umsatz mit steigendem Druck wird auch bei den Reaktionen von **5**, **11** und **15** mit NPM beobachtet. Außerdem zeigt sich bei den Reaktionen von **5** und **11** auch eine Abhängigkeit des *exo-endo*-Verhältnisses vom Druck. Bei fast allen Reaktionen wird eine *exo*-Selektivität beobachtet, wobei mit steigendem Druck der Anteil des *endo*-Addukts zunimmt.

Ein Vergleich der mit Hilfe der PM3-Methode berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  zeigt, daß die experimentell beobachteten *exo*-Selektivitäten richtig wiedergegeben werden, während die Additionen an einen Kohlenstoffring im Gegensatz zum Experiment energetisch bevorzugt werden. Bei der Reaktion von **8** mit NPM entstehen sowohl die 1,3-Addukte als Hauptprodukte als auch die 4,9-Addukte. Da mehrere Addukte nebeneinander vorliegen, sollten die Werte für die Aktivierungsenergien die gleiche Größenordnung besitzen. Dadurch ergibt sich, daß die PM3-Methode für die Addition an einen Kohlenstoffring etwa 35 - 40 kJ / mol zu niedrige Werte liefert. Verwendet man für alle Verbindungen als Korrekturterm 40 kJ / mol bei Addition an einen Kohlenstoffring, läßt sich die folgende Reaktivitätsfolge aufstellen, die mit den experimentellen Ergebnissen sehr gut übereinstimmt.





## 8 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung der elektronischen und geometrischen Strukturen der Arene **1** - **18** sowie die Untersuchung ihrer Reaktivität bei Cycloadditionen.

Bei der Darstellung der b-anellierten Hetarene geht man vom schwefelhaltigen Cyclus aus und baut die fehlenden Carbocyclen auf, während man bei der Synthese der c-anellierten Hetarene vom Carbocyclus ausgeht und die Thiophenringe aufbaut. Bei der Synthese sämtlicher Verbindungen wurden durchgehend akzeptable Ausbeuten erreicht.

Zur Untersuchung der elektronischen Strukturen wurden von allen Hetarenen die He(I)-Photoelektronenspektren gemessen und auf der Basis der Koopmans-Näherung mit Hilfe der semiempirischen Rechenmethoden AM1 und PM3 und der *ab initio*-Methode Becke3LYP mit dem Basissatz 6-31G\* interpretiert.

Aufgrund der Vielzahl verwandter Verbindungen können alle relevanten Ionisationspotentiale der Verbindungen **1** - **18** ermittelt und  $\pi$ - oder  $n_s$ -Orbitalen zugeordnet werden. Es zeigte sich, daß die Substitution eines C=C-Fragmentes gegen ein Schwefelatom nur eine geringe Störung des  $\pi$ -Systems bewirkt und somit für alle Verbindungen das Schwefel-Doppelbindungs-Modell angewendet werden kann. Eine genauere Betrachtung zeigte jedoch eine Abhängigkeit der elektronischen Strukturen von der Größe des  $\pi$ -Systems, der Topologie der Verbindung sowie der Art der Anellierung.

Dabei nimmt der Effekt des Austausches eines C=C-Fragmentes gegen ein Schwefelatom mit steigender Größe des  $\pi$ -Systems ab. Dieses läßt sich mit Hilfe der HOMOs zeigen. Während bei **5** das HOMO um 0.38 eV gegenüber **3** destabilisiert wird, ist das  $\pi_7$ -Orbital in **8** gegenüber **6** lediglich um 0.33 eV destabilisiert.

Den Einfluß der Topologie auf die elektronische Struktur zeigt der Vergleich der linear anellierten tricyclischen Verbindungen **6** - **8** mit den angular anellierten **9** - **11**. Bei den linearen Verbindungen bewirkt die b-Anellierung eine Stabilisierung des  $\pi_7$ -Orbitals und die c-Anellierung eine Destabilisierung, während die b-Anellierung bei angularer Topologie keine Änderung bzw. nur eine geringe Destabilisierung zur Folge hat.

Desweiteren kann bei den schwefelhaltigen Heterocyclen der als „Interlacing“ der Elektronenenergien bezeichnete Effekt von S,T-Isomeren beobachtet werden.

Gegenüber den Stammsystemen ergeben sich bei der b-Anellierung infolge der starken Konjugation nichtbindender S(3p)-Orbitale mit den  $\pi$ -MOs der carbocyclischen Fragmente nur geringe Störungen im  $\pi$ -System, während die c-Anellierung größere Abweichungen bewirkt. Dieses zeigt sich sowohl in der Reaktivität der Verbindungen als auch bei den Differenzen der berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta\Delta H_f$ . **4** und **7** sind stabile Verbindungen, die ohne besondere Vorkehrungen gelagert werden können, während **5** und **8** sehr reaktiv sind und nur in situ dargestellt werden. Bemerkenswert ist weiterhin, daß das Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (**18**) gegenüber dem b-anellierten Benzotrithiophen **17** um etwa den dreifachen Wert weniger stabiler ist als das Phenanthro[9,10-c]thiophen (**15**) gegenüber der isomeren Verbindung **14**.

Um eine Aussage über die Anwendbarkeit der semiempirischen Rechenmethoden AM1 und PM3 sowie der *ab initio*-Methode Becke3LYP bezüglich der Zuordnung der Ionisationsbanden machen zu können, wird eine lineare Regression zwischen den Ionisationspotentialen (IP) und den berechneten Orbitalenergien ( $-\epsilon$ ) durchgeführt. Die Becke3LYP -Methode mit dem Basissatz 6-31G\*, bzw. die mit Hilfe des Radikalkations korrigierten Werte, zeigt mit den Geradengleichungen von  $y = 0.964x - 1.8626$  und  $y = 0.966x - 0.1883$  sowie Korrelationskoeffizienten  $R^2$  von 0.9920 und 0.9915 die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die PM3-Methode (Geradengleichung:  $y = 1.0314x + 0.5443$ ; Korrelationskoeffizient  $R^2$ : 0.9829) liefert bei geringerem Rechenaufwand annähernd so gute Werte wie die *ab initio*-Methode, während die AM1-Methode (Geradengleichung:  $y = 1.1096x - 0.3996$ ; Korrelationskoeffizient  $R^2$ : 0.9710) größere Differenzen ergibt.

Von den Verbindungen **12**, **17** und **18** wurden die geometrischen Strukturen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die erhaltenen Geometrieparameter wurden sowohl mit den carbocyclischen Grundkörpern als auch mit den berechneten Werten aus den semiempirischen Methoden AM1 und PM3 sowie der Becke3LYP-Methode verglichen. Dabei zeigt sich, daß die geometrische Struktur sehr stark mit der Art der Anellierung variiert. Durch die Anellierung von Thiophenringen über die b-Seite wird die Delokalisierung im zentralen carbocyclischen Sechsring gegenüber dem Stammsystem erhöht und die periphere Doppelbindung im Thiophenring gegenüber freiem Thiophen extrem verkürzt. Im Gegensatz dazu bewirkt die c-Anellierung für die

peripheren Thiophenringe keine signifikanten Änderungen, während die Konjugation im zentralen Ring gegenüber dem carbocyclischen Grundkörper abnimmt.

Eine Bindungsalternanz in Benzolringen, welche als Mills-Nixon-Effekt bekannt ist, wird durch den Austausch von Benzol- durch Thiophenringe nicht beobachtet.

Um die Güte der Rechenmethoden beurteilen zu können, wird auch hier eine lineare Regression zwischen den berechneten und den aus der RSA erhaltenen Bindungslängen durchgeführt. Wie bei den elektronischen Strukturen zeigt auch hier die Becke3LYP-Methode mit dem Basissatz 6-31G\* mit einer Geradengleichung von  $y = 1.0281x - 2.9501$  und einem Korrelationskoeffizienten  $R^2$  von 0.9938 die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die PM3-Methode (Geradengleichung:  $y = 1.0172x - 2.0454$ ; Korrelationskoeffizienten  $R^2$ : 0.9923) beschreibt die experimentellen Parameter annähernd so gut wie die Becke3LYP-Methode, während die AM1-Methode größere Abweichungen zeigt und eine Geradengleichung von  $y = 0.8334x - 23.933$  und einen Korrelationskoeffizienten  $R^2$  von 0.9900 ergibt.

Die Reaktivität bei Cycloadditionen hängt wie die elektronische Struktur von der Art der Anellierung, der Topologie der Verbindung und der Anzahl der Schwefelatome ab.

Die carbocyclischen Grundkörper zeigen meist nur eine geringe Reaktivität in Cycloadditionen. Beim Übergang zu den b-anellierten Verbindungen wird eine noch geringere Reaktivität als bei den Stammsystemen beobachtet, während die c-anellierten Verbindungen eine viel größere Reaktivität zeigen.

Die Abhängigkeit von der Topologie zeigt sich beim Vergleich der linear und angular anellierten Verbindungen. Die linear anellierten Verbindungen sind instabiler als die angular anellierten Arene und bilden dementsprechend sehr viel schneller Cycloaddukte.

Die Reaktivität nimmt mit steigender Zahl der Schwefelatome ab. Während **11** und **15** durch Umsetzung bei Normaldruck Addukte bilden, zeigen **12**, **16** und **18** eine unzureichende Reaktivität und bilden lediglich unter hohem Druck Cycloaddukte.

Neben der Reaktivität ist die Frage nach dem Reaktionsort von besonderer Bedeutung. Der Angriff des Dienophils erfolgt mit Ausnahme der Reaktion von **8** mit NPM immer an dem formalen 1,3-Dien-System des Thiophenrings, während bei **8** die 1,3- und 4,9-Addukte nebeneinander gebildet werden.

Neben der Reaktivität war auch der Einfluß von hohem Druck von besonderem Interesse. Bei den Reaktionen von **5**, **11** und **15** mit NPM wird wie erwartet eine Reaktionsbeschleunigung bei

Druckerhöhung beobachtet. Außerdem zeigt sich bei den Reaktionen von **5** und **11** auch eine Abhängigkeit des *exo-endo*-Verhältnisses vom Druck. Während bei Normaldruck überwiegend das *exo*-Addukt gebildet wird, nimmt der Anteil des *endo*-Addukts mit steigendem Druck zu.

Ein Vergleich mit den berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  zeigt, daß die experimentell beobachteten *exo*-Selektivitäten von der PM3-Methode richtig wiedergegeben werden, während die Additionen an einen Kohlenstoffring im Gegensatz zum Experiment zu niedrig berechnet werden. Bei der Reaktion von **8** mit NPM, bei der die 1,3- und 4,9-Addukte nebeneinander vorliegen, läßt sich ein Korrekturterm von 40 kJ / mol bei Addition an einen Kohlenstoffring abschätzen. Damit ergibt sich eine Reaktivitätsfolge von **8** > **5**, **6** > **11** > **7**, **12**, **15** > **3**, **16**, **18** > **4**, **9**, **13**, die mit der experimentell beobachteten Adduktbildung sehr gut übereinstimmt. Damit läßt sich mit Hilfe der PM3-Methode zumindest qualitativ die Reaktivität von aromatischen Hetarenen vorhersagen.

## **9 Experimenteller Teil**

### **9.1 Verwendete Geräte und Materialien**

#### **9.1.1 Analytische Gaschromatographie (GC)**

Die analytischen Gaschromatogramme wurden mit einem Kapillarsäulen-Gaschromatograph HP 5890 Serie II der Firma Hewlett-Packard aufgenommen. Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Soweit nicht anders angegeben, gelten die folgenden Trennbedingungen:

Säulentyp: DB1 / Säulenlänge: 25 m / Innendurchmesser: 0.32 mm / Filmdicke 0.25  $\mu\text{m}$  / Injektortemperatur: 290 ° / Starttemperatur des Säulenofens: 150 °C (4 min konst.) / Temperaturanstieg: 10 °C/min / Endtemperatur des Säulenofens: 280 °C / Detektortemperatur: 300 °C.

#### **9.1.2 Dünnschichtchromatographie (DC)**

Zur Aufnahme der Dünnschichtchromatogramme wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumplatten (Dicke 0.2 mm) mit Fluoreszenzindikator ( $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$ ) der Firma Fluka verwendet. Die Entwicklung wurde in 100-ml-Kammern bei Übersättigung mit Laufmittel durchgeführt. Die Detektion erfolgte unter einer UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm.

#### **9.1.3 Elementaranalysen**

Die C-, H-, N-, S-Bestimmungen wurden mit Hilfe des Analysators 1106 der Firma Carlo Erba im Labor für Mikroanalytik durchgeführt. Angegeben sind die berechneten und gefundenen Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel in Prozent relativ zur exakten Molekülmasse.



#### 9.1.4 Hochdruckversuche

Die Hochdruckversuche wurden in einer 14 kbar-Anlage der Firma Hofer durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten PTFE-Schrumpfschläuche der Firma BEMU.

#### 9.1.5 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Aufnahme der Infrarot-Spektren nach dem Fourier-Transform-Verfahren erfolgte mit den Infrarot-Spektrometern 1600 der Firma Perkin Elmer oder FTS 135 der Firma BioRad. Die Spektren wurden als Kaliumbromid-Preßling oder -Verreibung gemessen. Die Lagen der für die Verbindung charakteristischen Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben. Zur Kennzeichnung der angeregten Schwingungsart bzw. der Intensität der Absorption werden die Abkürzungen  $\nu$  (Streckschwingung),  $\delta$  (Deformationsschwingung), i.p. (in plane), o.o.p. (out of plane), s (stark), m (mittel) und w (schwach) benutzt.

#### 9.1.6 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden nach dem Fourier-Transform-Verfahren mit den Spektrometern XL-200 der Firma Varian (Meßfrequenz 200 MHz für  $^1\text{H}$ - und 50.3 MHz für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren), AMX-300 (Meßfrequenz 300 MHz für  $^1\text{H}$ - und 75.0 MHz für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren) oder DRX-500 der Firma Bruker (Meßfrequenz 500 MHz für  $^1\text{H}$ - und 125.8 MHz für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm-Werten der dimensionslosen  $\delta$ -Skala relativ zu Tetramethylsilan (TMS,  $\delta = 0$  ppm) angegeben. Als Referenzsignal dient bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der undeuterte Anteil des jeweils angegebenen Lösungsmittels und bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren das Signal des Lösungsmittels. Die Signalmultiplizitäten werden durch die Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multipllett) wiedergegeben und die Kopplungskonstanten werden in Hertz aufgeführt. Die Zuordnungen der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome erfolgte, wenn notwendig,

mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-, NOESY- und HMBC-Spektren sowie anhand von Inkrementregeln und Vergleichsverbindungen.

### 9.1.7 Massenspektrometrie (MS)

Die Direkteinlaß-Analysen wurden mit dem Sektorfeld-Massenspektrometer VG Prospec 3000 der Firma Micromass aufgenommen. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoßionisation (EI) bei einer Ionisationsenergie von 70 eV.

Die GC / MS-Analysen wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer HP 5971A MSD der Firma Hewlett-Packard erstellt, das mit einem Gaschromatographen HP 5890 Serie II der Firma Hewlett-Packard gekoppelt war. Die Ionisation erfolgte ebenfalls durch Elektronenstoßionisation (EI) bei einer Ionisationsenergie von 70 eV. Die Arbeitsbedingungen des Gaschromatographen sind nachfolgend angegeben:

Säulentyp: BPX5 / Säulenlänge: 50 m / Innendurchmesser: 0.15 mm / Filmdicke 0.4  $\mu\text{m}$  / Injektortemperatur: Temperaturprogramm / Starttemperatur des Säulenofens: 50 °C (10 min konst.) / Temperaturanstieg: 5 °C/min / Endtemperatur des Säulenofens: 300 °C. Angegeben sind die Massenzahlen ( $m/z$ ) der Fragmente und deren Intensität in Prozent relativ zum Basispeak.

### 9.1.8 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Zur Aufnahme der Photoelektronenspektren wurde ein Spektrometer UPG 200 der Firma Leybold-Heraeus benutzt. Die Ionisation erfolgte durch eine He(I)-Gasentladungslampe im ultravioletten Bereich (21.21 eV), wobei die Messung im Bereich von 7.0 bis 19.5 eV aufgezeichnet wurde. Zur Kalibrierung der Spektren wurden die Linien des Xenons bei 12.13 bzw. 13.44 eV und des Argons bei 15.76 bzw. 15.94 eV verwendet. Die Auflösung des Spektrometers beträgt  $\pm 0.03$  eV, im Bereich breiter und überlappender Banden  $\pm 0.1$  eV. Banden, die nur als Schulter zu erkennen sind, werden mit sh gekennzeichnet. Die Proben wurden über einen beheizbaren Probentiegel der Ionisationskammer zugeführt.

### 9.1.9 Präparative Säulenchromatographie (SC)

Die präparative Säulen- und flash-Chromatographie wurde je nach Menge der benötigten stationären Phase in selbst gepackten, verschieden langen Glassäulen mit unterschiedlichen Durchmessern durchgeführt. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (Korngröße: 0.063 - 0.2 mm, 70 - 230 mesh ASTM, Aktivität 2-3 nach Brockmann und Schodder) der Firma Fluka verwendet. Das Laufmittel ist jeweils angegeben.

### 9.1.10 Quantenchemische Rechnungen

Die Rechnungen wurden mit einer Workstation Indy der Firma Silicon Graphics unter dem Betriebssystem IRIX 5.3 durchgeführt. Die Kraftfeldrechnungen zur Voroptimierung der Geometrien erfolgten mit dem Programmpaket SPARTAN 5.0<sup>[146]</sup>, während die semiempirischen Rechnungen mit Hilfe der Methoden AM1 und PM3 mit dem Programmpaket MOPAC 93<sup>[147]</sup> ausgeführt wurden. Die graphische Darstellung der Rechenergebnisse als Orbitalplots erfolgte mit Hilfe des Programms PERGRA<sup>[148]</sup>. *Ab initio*-Rechnungen erfolgten mit dem Programmpaket GAUSSIAN 94<sup>[149]</sup>.

### 9.1.11 Röntgenstrukturanalyse (RSA)

Die Bestimmung der Kristalldaten erfolgte mit einem Siemens P4-Röntgenvierkreisdiffraktometer.

### 9.1.12 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte bis 240 °C wurden mit dem Gerät 510 der Firma Büchi, die Schmelzpunkte oberhalb von 240 °C mit einem Mikroskop-Heiztisch Thermovar der Firma Reichert bestimmt. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

## 9.2 Synthese der Hetarene

### 9.2.1 Benzo[1,2-c]thiophen (5)

#### 9.2.1.1 Darstellung von 1,2-Bis(brommethyl)benzol <sup>[53, 150]</sup>

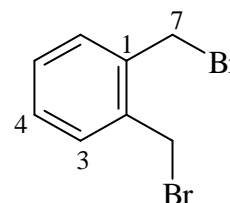
33.8 g (319 mmol) *o*-Xylol, 114.9 g (646 mmol) N-Bromsuccinimid und 1.1 g (7 mmol)  $\alpha,\alpha'$ -Azo-bis(isobutyronitril) werden in 300 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 2.5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird filtriert und der Feststoff zweimal mit je 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bis zur Trockne eingedampft und der zurückbleibende Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. Es werden farblose Kristalle von 1,2-Bis(brommethyl)benzol erhalten.

Ausbeute: 47.6 g (180 mmol) = 57 % d. Th., Lit.<sup>[150]</sup>: 55 - 60 %.

Schmelzpunkt: 96 °C, Lit.<sup>[53]</sup>: 98 - 99°C.

<sup>1</sup>H-NMR: 4.67 (s, 4 H, H<sup>7</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 7.28 - 7.40 (m, 4 H, H<sup>3, 4</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR: 30.04 (C<sup>7</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 129.54, 131.20 (C<sup>3, 4</sup>);  
136.67 (C<sup>1</sup>).



MS: 266, 264, 262 (7, 15, 7, M<sup>+</sup>); 185, 183 (97, 100, M<sup>+</sup> - Br); 104 (72, M<sup>+</sup> - 2 Br); 78 (12); 77 (11); 63 (4); 51(15); 39 (4).

### 9.2.1.2 Darstellung von 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen <sup>[53, 151]</sup>

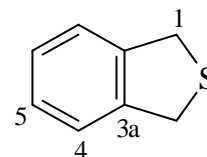
Eine Lösung von 7.92 g (30.0 mmol) 1,2-Bis(brommethyl)benzol in 60 ml Toluol wird mit einer Lösung von 24.00 g (0.10 mol) Natriumsulfidnonahydrat in 60 ml Wasser versetzt. Nach Zugabe von 0.48 g Adogen 464 als Phasen-Transfer-Katalysator wird das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluß 54 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und das erhaltene blaßgelbe, ölige Rohprodukt bei - 28 °C kristallisiert (Ausbeute: 3.31 g = 81 % d. Th.; Smp.: 16 - 18 °C). Durch fraktionierte Destillation erhält man bei 50 - 52 °C und 0.01 Torr ein farbloses Öl, das bei - 28 °C kristallisiert.

Ausbeute: 2.47 g (18 mmol) = 60 % d. Th., Lit.<sup>[53]</sup>: 69%.

Schmelzpunkt: 22 - 23 °C, Lit.<sup>[151]</sup>: 22.5 - 23.5 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 4.28 (s, 4 H, H<sup>1</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 7.18 - 7.30 (m, 4 H, H<sup>4, 5</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR: 38.10 (C<sup>1</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 124.74, 126.77 (C<sup>4, 5</sup>);  
140.44 (C<sup>3a</sup>).



MS: 136 (67, M<sup>+</sup>); 135 (100, M<sup>+</sup> - H); 134 (20); 103 (11, M<sup>+</sup> - SH); 91 (20, M<sup>+</sup> - CHS); 89 (4, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>S); 77 (3); 67 (10); 63 (6); 51 (6); 45 (5); 39 (6).

### 9.2.1.3 Darstellung von 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid <sup>[53, 54]</sup>

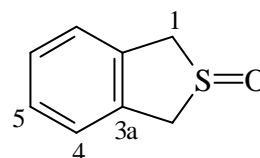
1.53 g (7.2 mmol) Natriumperiodat werden in 40 ml Methanol / Wasser (1:1) gelöst, mit 0.95 g (7.0 mmol) 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen versetzt und 18 h unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das ausgefallene Natriumiodat abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockne eingedampft und das kristalline Produkt im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet (Ausbeute: 0.98 g = 92 % d. Th.; Smp.: 65 - 69 °C). Die abschließende Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff liefert die gewünschte Verbindung in Form von hellgelben Kristallen.

Ausbeute: 0.87 g (5.7 mmol) = 82 % d. Th., Lit.<sup>[54]</sup>: 80 %.

Schmelzpunkt: 72 °C, Lit.<sup>[53]</sup>: 72 - 73 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 4.09 - 4.29 (AB-Signal, 4 H, H<sup>1</sup>,  $\delta_A = 4.12$ ,  $\delta_B = 4.26$ ,  $^2J_{AB} = 16.2$  Hz);  
(CDCl<sub>3</sub>) 7.32 (AA'-Teil, 2 H, H<sup>5</sup>);  
7.44 (XX'-Teil, 2 H, H<sup>4</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR: 59.33 (C<sup>1</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 126.58 (C<sup>5</sup>);  
128.40 (C<sup>4</sup>);  
135.09 (C<sup>3a</sup>).



MS: 153, 152 (6, 66, M<sup>+</sup>); 136 (4, M<sup>+</sup> - O); 135 (12, M<sup>+</sup> - OH); 134 (7, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O); 104 (100, M<sup>+</sup> - SO); 103 (24, 104 - H); 89 (2, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>SO); 78 (22, 104 - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); 77 (9); 63 (4); 51 (7); 50 (4); 39 (3).

### 9.2.1.4 Darstellung von Benzo[1,2-c]thiophen (5) <sup>[53]</sup>

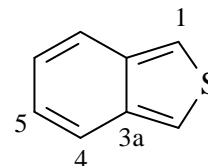
33.5 mg (0.22 mmol) 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid und 280 mg (2.74 mmol) Essigsäureanhydrid werden in etwa 3 ml d<sub>7</sub>-N,N-Dimethylformamid gelöst und unter NMR-spektroskopischer Kontrolle mit einer Aufheizrate von 5° / 10 min auf 100 °C erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird in der folgenden Tabelle 9.1 wiedergegeben.

Tab. 9.1: Temperaturabhängigkeit der Bildung von Benzo[1,2-c]thiophen aus 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid.

Temperatur	Zeit	Sulfoxid	Benzothiophen
55 °C	10 min	100.0 %	-
60 °C	20 min	99.6 %	0.4 %
65 °C	30 min	97.4 %	2.6 %
70 °C	40 min	93.3 %	6.7 %
75 °C	50 min	86.3 %	13.7 %
80 °C	60 min	77.5 %	22.5 %
85 °C	70 min	66.9 %	33.1 %
90 °C	80 min	55.0 %	45.0 %
95 °C	90 min	42.6 %	57.4 %
100 °C	100 min	32.9 %	67.1 %
100 °C	110 min	27.5 %	72.5 %

<sup>1</sup>H-NMR: 7.00 (AA'-Teil, 2 H, H<sup>5</sup>);  
(DMF) 7.60 (XX'-Teil, 2 H, H<sup>4</sup>);  
7.80 (s, 2H, H<sup>1</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR: 117.19 (C<sup>1</sup>);  
(DMF) 122.07, 123.45 (C<sup>4, 5</sup>);  
138.07 (C<sup>3a</sup>).



## 9.2.2 Naphtho[2,3-c]thiophen (8)

### 9.2.2.1 Darstellung von 2,3-Bis(brommethyl)naphthalin <sup>[150]</sup>

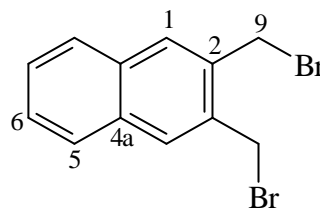
In 100 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff werden 10.01 g (64.1 mmol) 2,3-Dimethylnaphthalin gelöst und unter Rühren 23.14 g (130.0 mmol) N-Bromsuccinimid (NBS) und 1.10 g (0.7 mmol)  $\alpha, \alpha'$ -Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) portionsweise zugesetzt. Anschließend wird 10 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das unlösliche Succinimid wird von der heißen Reaktionslösung abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer auf 50 ml eingengt. Beim Abkühlen im Kühlschrank kristallisiert 2,3-Bis(brommethyl)naphthalin in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 7.15 g (22.8 mmol) = 36 % d. Th., Lit. <sup>[150]</sup>: 37 %.

Schmelzpunkt: 148 - 151 °C, Lit. <sup>[150]</sup>: 164 - 165 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 4.87 (s, 4 H, H<sup>9</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 7.50 (AA'-Teil, 2 H, H<sup>5</sup>);  
7.78 (XX'-Teil, 2 H, H<sup>6</sup>);  
7.84 (s, 2 H, H<sup>1</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR: 31.05 (C<sup>9</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 127.18 (C<sup>1</sup>);  
127.70 (C<sup>5</sup>);  
130.73 (C<sup>6</sup>);  
133.23, 133.70 (C<sup>2</sup>, 4<sup>a</sup>).



MS: 316, 314, 312 (12, 24, 12, M<sup>+</sup>); 235, 233 (98, 99, M<sup>+</sup> - Br); 155 (18); 154 (100, M<sup>+</sup> - 2 Br); 153 (36); 152 (34); 128 (6); 115 (3); 77 (12); 76 (31); 64 (8); 63 (8); 51 (4).



### 9.2.2.2 Darstellung von 1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophen<sup>[152]</sup>

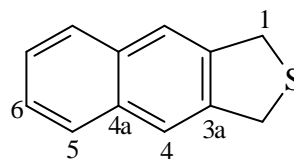
7.02 g (22.4 mmol) 2,3-Bis(brommethyl)naphthalin und 21.10 g (87.9 mmol) Natrium-sulfidnonahydrat werden in 180 ml Ethanol gelöst und 2h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung im Rotationsverdampfer auf 100 ml eingengt, mit 500 ml Wasser versetzt und 12 h bei 4 °C gekühlt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, im Exsikkator getrocknet und durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid neutral, Dichlormethan) gereinigt. Nach Eindampfen der ersten Eluate erhält man einen gelben, amorphen Feststoff.

Ausbeute: 3.57 g (19.2 mmol) = 86 % d. Th., Lit.<sup>[152]</sup>: 65 %.

Schmelzpunkt: 165 - 168 °C, Lit.<sup>[152]</sup>: 169.5 - 170.5 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 4.36 (s, 4 H, H<sup>1</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 7.43 (AA'-Teil, 2 H, H<sup>6</sup>);  
7.69 (s, 2 H, H<sup>4</sup>);  
7.77 (XX'-Teil, 2 H, H<sup>5</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR: 37.12 (C<sup>1</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 122.73 (C<sup>4</sup>);  
125.74 (C<sup>6</sup>);  
127.50 (C<sup>5</sup>);  
132.44 (C<sup>4a</sup>);  
139.31 (C<sup>3a</sup>).



MS: 186 (73, M<sup>+</sup>); 185 (100, M<sup>+</sup> - H); 152 (7, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>S); 141 (5, M<sup>+</sup> - CHS);  
139 (8, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>S); 115 (3); 92 (12); 79 (4); 63 (2); 45 (2).

### 9.2.2.3 Darstellung von 1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophen-2-oxid <sup>[54]</sup>

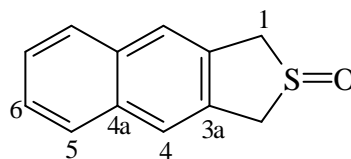
1.73 g (9.3 mmol) 1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophen werden in 400 ml Ethanol suspendiert, mit einer Lösung von 2.09 g (9.8 mmol) Natriumperiodat in 70 ml Wasser versetzt und 20 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wird vom gebildeten Niederschlag getrennt, auf ein Volumen von 100 ml eingeeengt und unter Sättigung der wäßrigen Phase mit Natriumchlorid viermal mit je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat erhält man beim Einrotieren bis zur Trockne einen schwachgelben Niederschlag.

Ausbeute: 1.65 g (8.2 mmol) = 88 % d. Th., Lit. <sup>[54]</sup>: 75 %.

Schmelzpunkt: 188 - 190 °C (Zersetzung), Lit. <sup>[54]</sup>: 198 - 201 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 4.26 - 4.38 (AB-Signal, 4 H, H<sup>1</sup>,  $\delta_A = 4.28$ ,  $\delta_B = 4.36$ ,  $^2J_{AB} = 16.1$  Hz);  
(CDCl<sub>3</sub>) 7.47 (AA'-Teil, 2 H, H<sup>6</sup>);  
7.80 (XX'-Teil, 2 H, H<sup>5</sup>);  
7.82 (s, 2 H, H<sup>4</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR: 58.76 (C<sup>1</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 125.78 (C<sup>4</sup>);  
126.42 (C<sup>6</sup>);  
127.66 (C<sup>5</sup>);  
133.23 (C<sup>4a</sup>);  
133.70 (C<sup>3a</sup>).



MS: 202 (31, M<sup>+</sup>); 185 (42, M<sup>+</sup> - OH); 184 (39, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O); 169 (10, 184 - CH<sub>2</sub>); 155 (44); 154 (100, M<sup>+</sup> - SO); 153 (35); 141 (13, M<sup>+</sup> - CHSO), 139 (12, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>SO); 128 (11); 115 (9); 93 (6); 85 (17); 83 (26); 63 (6); 45 (7); 39 (4).

**9.2.2.4 Darstellung von Naphtho[2,3-c]thiophen (8) <sup>[54]</sup>**

0.90 g (4.45 mmol) 1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophen-2-oxid werden mit 1.03 g (10.1 mmol) neutralem Aluminiumoxid gemörsert und bei einem Druck von 25 mbar und einer Temperatur von 100 - 120 °C dehydratisiert. Das Naphtho[2,3-c]thiophen wird am Kühlfinger einer Sublimationsapparatur als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.06 g (0.33 mmol) = 7 % d. Th.

Schmelzpunkt: 56 °C (Zersetzung), Lit.<sup>[111]</sup>: ~ 60 °C.

MS: 185 (14); 184 (100, M<sup>+</sup>); 152 (7, M<sup>+</sup> - S); 139 (15, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>S); 113 (2);  
92 (5); 91 (3); 79 (4).

### 9.2.3 Naphtho[1,2-c]thiophen (11)

#### 9.2.3.1 Darstellung von 1,2-Bis(brommethyl)naphthalin <sup>[153]</sup>

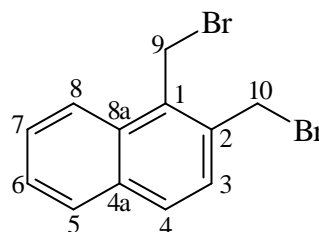
In 100 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff werden 10.20 g (65.3 mmol) 1,2-Dimethylnaphthalin gelöst und unter Rühren 23.30 g (130.9 mmol) und 1.23 g (0.8 mmol) AIBN portionsweise zugesetzt. Anschließend wird das orangefarbene Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das unlösliche Succinimid wird von der heißen Reaktionslösung abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer auf 50 ml eingedunstet. Beim Abkühlen im Kühlschrank kristallisiert das gewünschte Produkt in Form von farblosen Kristallen.

Ausbeute: 11.81 g (37.6 mmol) = 58 % d. Th., Lit. <sup>[153]</sup>: 74 %.

Schmelzpunkt: 151 °C, Lit. <sup>[153]</sup>: 153 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 4.77 (s, 2 H, H<sup>10</sup>);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 5.11 (s, 2 H, H<sup>9</sup>);  
 7.42 (d, 1 H, H<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz);  
 7.53 (ddd, 1 H, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz);  
 7.63 (ddd, 1 H, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz);  
 7.83 (d, 1 H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz);  
 7.84 (dd, 1 H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz);  
 8.13 (dd, 1 H, H<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR: 25.44 ( $\text{C}^9$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 30.56 ( $\text{C}^{10}$ );  
 125.57 ( $\text{C}^8$ );  
 126.72 ( $\text{C}^6$ );  
 127.27 ( $\text{C}^7$ );  
 127.78 ( $\text{C}^3$ );  
 128.75 ( $\text{C}^5$ );  
 130.01 ( $\text{C}^4$ );  
 131.46 ( $\text{C}^{8a}$ );  
 132.05 ( $\text{C}^1$ );  
 133.77 ( $\text{C}^{4a}$ );  
 134.41 ( $\text{C}^2$ ).



MS: 316, 314, 312 (5, 10, 5,  $\text{M}^+$ ); 235, 233 (69, 66,  $\text{M}^+ - \text{Br}$ ); 155 (16); 154 (100,  $\text{M}^+ - 2 \text{ Br}$ ); 153 (46); 152 (37); 151 (12); 126 (8); 117 (2); 77 (10); 76 (25); 64 (6); 63 (6); 51 (2).

### 9.2.3.2 Darstellung von 1,3-Dihydronaphtho[1,2-c]thiophen <sup>[154]</sup>

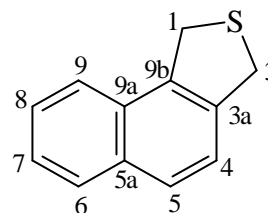
10.31 g (32.8 mmol) 1,2-Bis(bromomethyl)naphthalin und 29.98 g (124.8 mmol) Natriumsulfidnonahydrat werden in 220 ml Ethanol suspendiert und 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung im Rotationsverdampfer auf 100 ml eingengt, mit 100 ml Wasser versetzt und 12 h bei 4 °C gekühlt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert und aus Ethanol/ Wasser umkristallisiert. Man erhält das 1,3-Dihydronaphtho[1,2-c]thiophen als schwach gelben Feststoff.

Ausbeute: 2.80 g (15.0 mmol) = 46 % d. Th., Lit. <sup>[154]</sup>: 58 %.

Schmelzpunkt: 76 - 78 °C, Lit. <sup>[154]</sup>: 78.5 - 79.5 °C.



$^1\text{H-NMR}$ : 4.47 (s, 2 H,  $\text{H}^3$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 4.66 (s, 2 H,  $\text{H}^1$ );  
 7.37 (d, 1 H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J = 8.4$  Hz);  
 7.45 - 7.59 (m, 2 H,  $\text{H}^{7, 8}$ );  
 7.73 - 7.77 (m, 2 H,  $\text{H}^{5/6, 9}$ );  
 7.86 - 7.91 (m, 1 H,  $\text{H}^{5/6}$ ).



$^{13}\text{C-NMR}$ : 37.44 ( $\text{C}^1$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 39.38 ( $\text{C}^3$ );  
 122.82 ( $\text{C}^4$ );  
 124.28 ( $\text{C}^9$ );  
 125.63, 126.69 ( $\text{C}^{7, 8}$ );  
 127.85, 128.32 ( $\text{C}^{5, 6}$ );  
 130.21, 132.54 ( $\text{C}^{9a, 9b}$ );  
 135.64, 137.71 ( $\text{C}^{3a, 5a}$ ).

$\text{MS}$ : 186 (78,  $\text{M}^+$ ); 185 (100,  $\text{M}^+ - \text{H}$ ); 184 (32); 171 (24); 152 (12,  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{S}$ );  
 141 (12,  $\text{M}^+ - \text{CHS}$ ); 139 (9,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{S}$ ); 115 (5); 92 (12); 79 (5); 63 (3);  
 51 (1); 45 (1).

### 9.2.3.3 Darstellung von 1,3-Dihydronaphtho[1,2-c]thiophen-2-oxid <sup>[54]</sup>

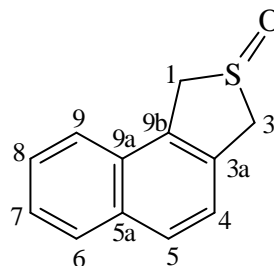
1.35 g (7.3 mmol) 1,3-Dihydronaphtho[1,2-c]thiophen werden in 125 ml Ethanol gelöst, mit einer Lösung von 1.65 g (7.7 mmol) Natriumperiodat in 170 ml Wasser versetzt und 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen, farblosen Natriumiodats, wird das Filtrat mit Natriumchlorid gesättigt und dreimal mit je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einrotieren erhält man einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 0.96 g (4.8 mmol) = 65 % d. Th., Lit.<sup>[54]</sup>: 52 %.

Schmelzpunkt: 136 - 138 °C, Lit.<sup>[54]</sup>: 141 - 143 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 4.25 - 4.50 (AB-Signal, 2 H, H<sup>3</sup>, δ<sub>A</sub> = 4.29, δ<sub>B</sub> = 4.52, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 16.4 Hz);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 4.44 - 4.60 (AB-Signal, 2 H, H<sup>1</sup>, δ<sub>A</sub> = 4.45, δ<sub>B</sub> = 4.63, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 16.4 Hz);  
 7.40 (d, 1 H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz);  
 7.50 (t, 1 H, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz);  
 7.54 (t, 1 H, H<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz);  
 7.73 (d, 1 H, H<sup>9</sup>, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz);  
 7.80 (d, 1 H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz);  
 7.87 (d, 1 H, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR: 58.28 (C<sup>1</sup>);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 60.39 (C<sup>3</sup>);  
 123.40 (C<sup>4</sup>);  
 123.96 (C<sup>9</sup>);  
 126.12 (C<sup>7</sup>);  
 127.09 (C<sup>8</sup>);  
 128.58 (C<sup>6</sup>);  
 129.22 (C<sup>5</sup>);  
 130.54 (C<sup>9a</sup>);  
 130.92 (C<sup>9b</sup>);  
 132.47 (C<sup>3a</sup>);  
 133.12 (C<sup>5a</sup>).



MS: 202 (28, M<sup>+</sup>); 185 (17, M<sup>+</sup> - OH); 184 (15, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O); 171 (6); 169 (10, 184 - CH<sub>2</sub>); 154 (100, M<sup>+</sup> - SO); 153 (37); 141 (13, M<sup>+</sup> - CHSO), 139 (9, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>SO); 128 (8); 127 (11); 126 (10); 115 (7); 93 (3); 77 (6); 63 (6); 51 (3); 45 (2); 39 (2).



### 9.2.3.4 Darstellung von Naphtho[1,2-c]thiophen (11) <sup>[54]</sup>

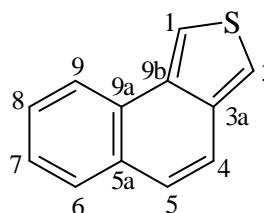
0.60 g (3.0 mmol) 1,3-Dihydronaphtho[1,2-c]thiophen-2-oxid werden mit 1.03 g (10.1 mmol) neutralem Aluminiumoxid vermörstert und in eine Sublimationsapparatur überführt. Bei einem Druck von 25 mbar und einer Temperatur von 90 - 110 °C scheidet sich das Naphtho[1,2-c]thiophen in Form von farblosen Nadeln am Kühlfinger ab.

Ausbeute: 0.29 g (1.6 mmol) = 53 % d. Th., Lit.<sup>[54]</sup>: 47 %.

Schmelzpunkt: 112 - 113 °C, Lit.<sup>[54]</sup>: 110 - 112 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 7.29 (d, 1 H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 7.45 (d, 1 H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz);  
 7.47 (ddd, 1 H, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz);  
 7.52 (ddd, 1 H, H<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz);  
 7.63 (d, 1 H, H<sup>3</sup>, <sup>4</sup>J = 3.2 Hz);  
 7.70 (dd, 1 H, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz);  
 8.01 (d, 1 H, H<sup>1</sup>, <sup>4</sup>J = 3.2 Hz);  
 8.24 (dd, 1 H, H<sup>9</sup>, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR: 115.81 (C<sup>1</sup>);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 118.26 (C<sup>3</sup>);  
 121.23 (C<sup>4</sup>);  
 123.46 (C<sup>9</sup>);  
 125.85 (C<sup>5</sup>);  
 126.46 (C<sup>7</sup>);  
 126.88 (C<sup>8</sup>);  
 128.21 (C<sup>9a</sup>);  
 128.24 (C<sup>6</sup>);  
 131.02 (C<sup>9b</sup>);  
 135.75 (C<sup>5a</sup>);



136.83 (C<sup>3a</sup>).

IR (KBr): 3105, 3045, 3016, m,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 1545, 1527, m,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 812, 743, s,  $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ; 687, 661, m,  $\nu(\text{C}-\text{S})$ .

MS: 185 (14); 184 (100, M<sup>+</sup>); 152 (7, M<sup>+</sup> - S); 151 (7, M<sup>+</sup> - SH); 150 (3, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>S); 139 (12, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>S); 113 (1); 92 (7); 91 (3); 79 (5); 69 (1); 63 (2); 45 (1); 39 (1).

## 9.2.4 Benzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen (12)

### 9.2.4.1 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrakis(brommethyl)benzol <sup>[155]</sup>

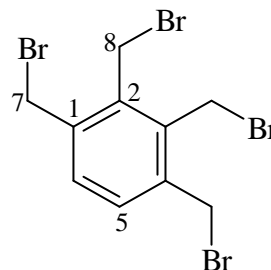
24.6 g (183 mmol) 1,2,3,4-Tetramethylbenzol, 130.8 g (735 mmol) N-Bromsuccinimid und 1.6 g (10 mmol)  $\alpha,\alpha'$ -Azo-bis(isobutyronitril) werden in 200 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 2.5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird filtriert und der Feststoff zweimal mit je 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden anschließend auf ein Volumen von etwa 80 ml eingengt. Bei 4 °C kristallisiert das 1,2,3,4-Tetrakis(brommethyl)benzol in Form von farblosen Kristallen.

Ausbeute: 34.57 g (77 mmol) = 42 % d. Th., Lit.<sup>[155]</sup>: 65 %.

Schmelzpunkt: 120 °C, Lit.<sup>[155]</sup>: 121 - 122 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 4.58 (s, 4 H, H<sup>7</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 4.77 (s, 4 H, H<sup>8</sup>);  
7.34 (s, 2 H, H<sup>5</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR: 24.43 (C<sup>8</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 29.48 (C<sup>7</sup>);  
131.89 (C<sup>5</sup>);  
136.91, 138.58 (C<sup>1, 2</sup>).



MS: 449 (5, M<sup>+</sup> - H); 369 (100, M<sup>+</sup> - HBr); 290 (11, M<sup>+</sup> - Br<sub>2</sub>); 209 (47, 290 - HBr); 130 (26, M<sup>+</sup> - 2 Br<sub>2</sub>); 115 (18); 64 (19).

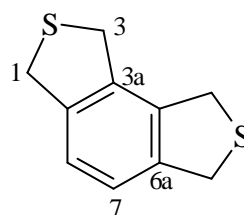
### 9.2.4.2 Darstellung von 1,3,4,6-Tetrahydrobenzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen <sup>[155]</sup>

16.0 g (35.5 mmol) 1,2,3,4-Tetrakis(brommethyl)benzol und 25.7 g (0.11 mol) Natrium-sulfidnonahydrat werden in einem Gemisch aus 500 ml Ethanol, 100 ml Tetrahydrofuran und 10 ml Wasser suspendiert und 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 300 ml eingengt und mit 1 l Wasser versetzt. Bei 4 °C kristallisiert das Rohprodukt als braungelber Feststoff (Ausbeute: 2.41 g (12.4 mmol) = 35 % d. Th.; Smp.: 111 - 112 °C). Durch Umkristallisation aus Ethanol erhält man 1,3,4,6-Tetrahydrobenzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen in Form von gelben Kristallen.

Ausbeute: 1.68 g (8.6 mmol) = 24 % d. Th., Lit.<sup>[155]</sup>: 19 %.

Schmelzpunkt: 117 - 118 °C, Lit.<sup>[155]</sup>: 115 - 117 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 4.15 (s, 4 H, H<sup>3</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 4.28 (s, 4 H, H<sup>1</sup>);  
7.10 (s, 2 H, H<sup>7</sup>).



<sup>13</sup>C-NMR: 36.94 (C<sup>3</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 37.98 (C<sup>1</sup>);  
123.35 (C<sup>7</sup>);  
136.94, 139.38 (C<sup>3a</sup>, 6a).

MS: 194 (100, M<sup>+</sup>); 193 (30); 161 (25, M<sup>+</sup> - SH); 148 (44, M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>S); 147 (57, 148 - H); 134 (7, 148 - CH<sub>2</sub>); 128 (5, M<sup>+</sup> - 2 SH); 115 (9, 128 - CH); 96 (6); 89 (6); 79 (2); 77 (3); 69 (2); 63 (2); 51 (2); 45 (5); 39 (2).

### 9.2.4.3 Darstellung von 1,3,4,6-Tetrahydrobenzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen-2,5-dioxid <sup>[56]</sup>

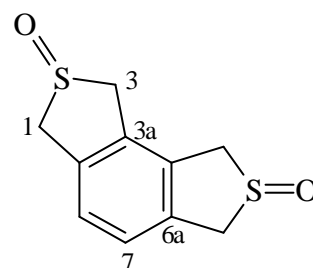
0.97 g (5.0 mmol) 1,3,4,6-Tetrahydrobenzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen werden in 500 ml Methanol suspendiert, und mit einer Lösung von 2.14 g (10.0 mmol) Natriumperodat in 80 ml Wasser versetzt und etwa 75 h bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen anorganischen Bestandteile werden abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Nach Umkristallisation aus Methanol / Essigsäureethylester (1:1) erhält man einen blaßgelben Feststoff.

Ausbeute: 0.68 g (3.0 mmol) = 60 % d. Th., Lit.<sup>[56]</sup>: 75 %.

Schmelzpunkt: 198 - 199 °C, Lit.<sup>[56]</sup>: 202 - 204 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 4.10 - 4.55 (AB-Signal, 4 H, H<sup>3</sup>, δ<sub>A</sub> = 4.15, δ<sub>B</sub> = 4.51, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 16.8 Hz);  
(CD<sub>3</sub>OD) 4.16 - 4.52 (AB-Signal, 4 H, H<sup>1</sup>, δ<sub>A</sub> = 4.20, δ<sub>B</sub> = 4.48, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 16.4 Hz);  
7.46 (s, 2 H, H<sup>7</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR: 59.06 (C<sup>3</sup>);  
(CD<sub>3</sub>OD) 60.39 (C<sup>1</sup>);  
127.85 (C<sup>7</sup>);  
135.76, 138.10 (C<sup>3a</sup>, 6a).



MS: 226 (47, M<sup>+</sup>); 190 (6, M<sup>+</sup> - 2 H<sub>2</sub>O); 178 (38, M<sup>+</sup> - SO); 160 (35, 178 - H<sub>2</sub>O); 147 (7); 130 (100, M<sup>+</sup> - 2 SO); 115 (19); 69 (9); 51 (7).

#### 9.2.4.4 Darstellung von Benzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen (12)<sup>[56]</sup>

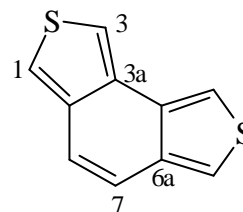
Die Sublimation einer Mischung von 400 mg (1.77 mmol) 1,3,4,6-Tetrahydrobenzo-[1,2-c:3,4-c']dithiophen-2,7-dioxid und 800 mg (7.85 mmol) neutralem Aluminiumoxid bei 25 mbar und 150 - 160 °C liefert einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 184 mg (0.97 mmol) = 55 % d. Th., Lit.<sup>[56]</sup>: 63 %.

Schmelzpunkt: 112 °C, Lit.<sup>[56]</sup>: 112 - 113 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 7.11 (s, 2 H, H<sup>7</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 7.46 (d, 2 H, H<sup>3</sup>, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz);  
7.76 (d, 2 H, H<sup>1</sup>, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR: 116.40 (C<sup>3</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 119.33 (C<sup>1</sup>);  
120.48 (C<sup>7</sup>);  
132.40, 136.40 (C<sup>3a</sup>, 6a).



IR (KBr): 3105, 3051, w,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 1606, 1561, m,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 812, 763, 749, s,  $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ; 692, m,  $\nu(\text{C}-\text{S})$ .

MS: 190 (100, M<sup>+</sup>); 158 (5, M<sup>+</sup> - S); 146 (9); 145 (14, M<sup>+</sup> - CHS); 114 (158 - CS); 102 (3, M<sup>+</sup> - 2 CS); 95 (7); 82 (13); 69 (4); 45 (3).

## 9.2.5 Phenanthro[9,10-c]thiophen (15)

### 9.2.5.1 Darstellung von Phenanthro[9,10-c]thiophen-1,3-dicarbonsäure <sup>[49 - 50]</sup>

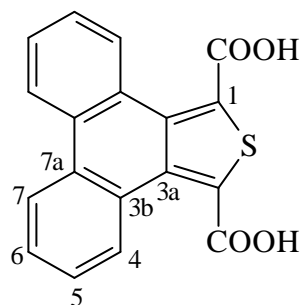
18.37 g (88.2 mmol) Phenanthrenchinon und 18.18 g (88.1 mmol) Thiodiessigsäurediethylester werden in 1.4 l wasserfreiem Toluol suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Unter einer Argonatmosphäre wird eine Lösung von 18.32 g (339.3 mmol) Natriummethanolat in 100 ml Methanol innerhalb von 15 min zugetropft und die grüne Reaktionslösung 100 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird nicht umgesetztes Phenanthrenchinon durch Zugabe von 600 ml Wasser ausgefällt und anschließend abfiltriert. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer auf etwa 500 ml eingengt und das Rohprodukt durch Zugabe von 200 ml konzentrierter Salzsäure ausgefällt (Ausbeute: 12.41 g (38.5 mmol) = 44 % d. Th.; Smp.: 229 - 232 °C). Die Umkristallisation aus Ethanol / Wasser (1:1) liefert einen gelbgrünen Feststoff.

Ausbeute: 9.32 g (28.9 mmol) = 33 % d. Th., Lit.<sup>[49]</sup>: 18%.

Schmelzpunkt: 239 °C, Lit.<sup>[49]</sup>: 240 °C (Zersetzung).

<sup>1</sup>H-NMR: 3.03 - 3.84 (s, 2 H, COOH);  
 (DMSO) 7.51 - 7.83 (m, 4 H, H<sup>5, 6</sup>);  
 8.65 (dd, 2 H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz);  
 8.94 (dd, 2 H, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR: 123.96 (C<sup>1</sup>);  
 (DMSO) 126.49 (C<sup>7</sup>);  
 127.59 (C<sup>4</sup>);  
 128.18 (C<sup>6</sup>);  
 129.16 (C<sup>5</sup>);  
 129.42 (C<sup>3b</sup>);  
 130.51 (C<sup>7a</sup>);  
 136.59 (C<sup>3a</sup>);  
 164.43 (COOH).



MS: 322 (3, M<sup>+</sup>); 278 (100, M<sup>+</sup> - CO<sub>2</sub>); 261 (25); 234 (77, M<sup>+</sup> - 2 CO<sub>2</sub>);  
221(15); 208 (5); 189 (39, 234 - CHS); 176 (14); 163 (6); 139 (9); 116  
(12); 95 (9); 44 (18, CO<sub>2</sub>).

### 9.2.5.2 Darstellung von Phenanthro[9,10-c]thiophen (15) <sup>[49]</sup>

1.81 g (5.62 mmol) Phenanthro[9,10-c]thiophen-1,3-dicarbonsäure werden in einem Stickstoffkolben im Argonstrom mit einem Bunsenbrenner vorsichtig erhitzt. Beim Schmelzen der Substanz setzt eine Gasentwicklung ein, die nach etwa 3 min beendet ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der braune Feststoff in Toluol gelöst und durch flash-Chromatographie (Kieselgel 60, Toluol) gereinigt. Nach Abdestillieren des Toluols und Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether / Essigsäureethylester // 10:1) wird ein blaßgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.83 g (3.54 mmol) = 63 % d. Th., Lit.<sup>[49]</sup>: 72%.

Schmelzpunkt: 165 - 166 °C, Lit.<sup>[49]</sup>: 168 - 169 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 7.49 - 7.58 (m, 4 H, H<sup>5, 6</sup>);

(CDCl<sub>3</sub>) 8.06 (s, 2 H, H<sup>1</sup>);

8.18 - 8.27 (m, 2 H, H<sup>4</sup>);

8.38 - 8.48 (m, 2 H, H<sup>7</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR: 117.11 (C<sup>1</sup>);

(CDCl<sub>3</sub>) 123.62 (C<sup>7</sup>);

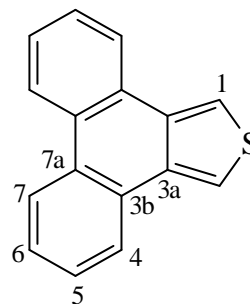
124.34 (C<sup>4</sup>);

127.09 (C<sup>6</sup>);

127.54 (C<sup>5</sup>);

128.39 (C<sup>3b</sup>);

129.55 (C<sup>7a</sup>);





135.34 (C<sup>3a</sup>).

IR (KBr): 3100, 3050, w,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 1604, 1536, m,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 750, s,  $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ;  
720, 618, m,  $\nu(\text{C}-\text{S})$ .

MS: 234 (100,  $\text{M}^+$ ); 202 (4,  $\text{M}^+ - \text{S}$ ); 189 (11,  $\text{M}^+ - \text{CHS}$ ); 163 (2); 188 (3); 187  
(5); 163 (2); 117 (9); 116 (5); 104 (7); 94 (3); 63 (1); 45 (1).

## 9.2.6 Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (17)

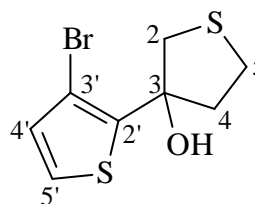
### 9.2.6.1 Darstellung von 3-(3-Brom-2-thienyl)tetrahydrothiophen-3-ol <sup>[46]</sup>

20.6 g (85.1 mmol) 2,3-Dibromthiophen werden in 100 ml wasserfreiem Diethylether gelöst und durch Zugabe von 34.2 ml einer 2.5 molaren Lösung von n-Butyllithium (85.5 mmol) in Hexan unter einer Argonatmosphäre bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zum 3-Brom-2-thienyllithium umgesetzt. Im Anschluß werden 8.44 g (85.1 mmol) Tetrahydrothiophen-3-on in 80 ml wasserfreiem Diethylether bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 1 h zugetropft und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 100 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt. Die etherische Phase wird viermal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 19.18 g (72.3 mmol) = 85 % d. Th., Lit.<sup>[46]</sup>: 93%.

<sup>1</sup>H-NMR: 2.27 - 2.32 (m, 1 H, H<sup>4</sup>);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 2.65 - 2.72 (m, 1 H, H<sup>4</sup>);  
 2.97 - 3.12 (m, 3 H, H<sup>2, 5</sup>);  
 3.34 - 3.40 (m, 1 H, H<sup>5</sup>);  
 3.61 (d, 1H, OH, J = 11.7 Hz);  
 6.93 (d, 1H, H<sup>4'</sup>, J = 5.22 Hz);  
 7.14 (d, 1H, H<sup>5'</sup>, J = 5.22 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR: 28.58 (C<sup>4</sup>);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 41.45, 42.49 (C<sup>2, 5</sup>);  
 82.45 (C<sup>3</sup>);  
 105.16 (C<sup>3'</sup>);  
 124.06 (C<sup>5'</sup>);  
 132.09 (C<sup>4'</sup>);  
 140.49 (C<sup>2'</sup>).



MS: 265, 263 (11, 11,  $M^+$ ); 249, 247 (24, 24); 191, 189 (26,  $M^+ - C_3H_6S$ ); 185 (100,  $M^+ - HBr$ ); 157 (11, 185 -  $C_2H_4$ ); 139 (10, 157 -  $H_2O$ ); 111 (7, 191 -  $HBr$ ); 97 (13); 69 (8); 55 (14); 45 (19).

### 9.2.6.2 Darstellung von 3-Brom-2,3'-bithiophen <sup>[46]</sup>

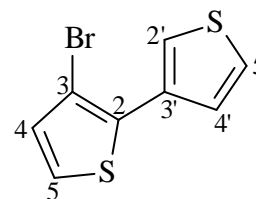
18.21 g (68.67 mmol) 3-(3-Brom-2-thienyl)tetrahydrothiophen-3-ol und 18.00 g (73.21 mmol) p-Chloranil werden in 80 ml Ethylenglykol suspendiert und 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml Wasser verdünnt und viermal mit je 80 ml Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine Säule (Kieselgel 60, Toluol) filtriert. Nach Abtrennen des Toluols erhält man eine rote Flüssigkeit, die durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt wird.

Ausbeute: 7.62 g (31.08 mmol) = 45 % d. Th., Lit.<sup>[46]</sup>: 50 %.

Siedepunkt: 110 - 114 °C / 0.4 Torr, Lit.<sup>[46]</sup>: 117 - 118 °C / 0.5 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR: 7.02 (d, 1H,  $H^4$ ,  $J = 5.4$  Hz);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 7.18 (d, 1H,  $H^5$ ,  $J = 5.4$  Hz);  
 7.37 (dd, 1H,  $H^{4'}$ ,  $J = 5.0$  Hz,  $J = 3.1$  Hz);  
 7.45 (dd, 1H,  $H^{5'}$ ,  $J = 5.0$  Hz,  $J = 1.4$  Hz);  
 7.37 (dd, 1H,  $H^{2'}$ ,  $J = 3.0$  Hz,  $J = 1.4$  Hz).

<sup>13</sup>C-NMR: 107.26 ( $C^3$ );  
 (CDCl<sub>3</sub>) 123.14, 123.96, 125.68 ( $C^{5, 2', 5'}$ );  
 127.57 ( $C^4$ );  
 131.67 ( $C^{4'}$ );  
 132.91, 133.36 ( $C^{2, 3'}$ ).



MS: 246, 244 (100, 94,  $M^+$ ); 201, 199 (4, 4); 165 (13,  $M^+ - HBr$ ); 121 (36); 93 (4); 82 (5); 69 (4); 45 (9).

### 9.2.6.3 Darstellung von 2,3':2',3''-Terthiophen <sup>[47]</sup>

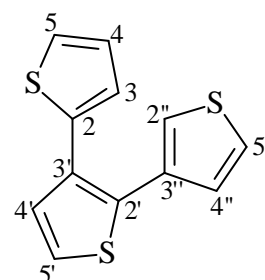
Zu einer Suspension von 0.90 g (37.0 mmol) Magnesiumspänen in etwa 40 ml wasserfreiem Diethylether wird unter einer Argonatmosphäre eine Lösung von 3.09 g (18.95 mmol) 2-Bromthiophen in 20 ml Diethylether getropft, so daß der Ether gerade siedet. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und innerhalb von 1 h zu einer Lösung von 3.43 g (13.99 mmol) 3-Brom-2,3'-bithiophen und 59.5 mg (0.11 mmol) [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]nickel-(II)chlorid in 30 ml Diethylether gegeben. Danach wird 16 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 50 ml 2.5 molarer Salzsäure versetzt. Die etherische Phase wird abgetrennt, zweimal mit je 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers erhält man das Rohprodukt als braunes Öl. Die folgende flash-Chromatographie (Kieselgel 60, Hexan) liefert einen hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 2.99 g (12.0 mmol) = 86 % d. Th., Lit.<sup>[47]</sup>: 95 %.

Schmelzpunkt: 38 °C, Lit.<sup>[47]</sup>: 39 - 40 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 6.98 - 7.01 (AB-Teil vom ABX-System, 2 H,  $H^{3, 4, 5}$ );  
 7.07 - 7.09 (X-Teil vom ABX-System, 1 H,  $H^{3, 4, 5}$ );  
 7.19 - 7.26 (AB-Signal, 2 H,  $H^{4', 5'}$ ,  $\delta_A = 7.20$ ,  $\delta_B = 7.51$ ,  $J = 5.2$  Hz);  
 7.22 - 7.24 (X-Teil vom ABX-System, 1 H,  $H^{2'', 4'', 5''}$ );  
 7.29 - 7.32 (AB-Teil vom ABX-System, 2 H,  $H^{2'', 4'', 5''}$ ).

<sup>13</sup>C-NMR: 123.72, 129.74 ( $C^{4', 5'}$ );  
 (CDCl<sub>3</sub>) 123.96, 125.57, 128.40 ( $C^{2'', 4'', 5''}$ );  
 124.90, 125.78, 127.10 ( $C^{3, 4, 5}$ );  
 131.03, 133.43, 133.94, 138.08 ( $C^{2, 2', 3', 3''}$ ).



MS: 249 (22); 248 (100,  $M^+$ ); 247 (62,  $M^+ - H$ ); 215 (5,  $M^+ - SH$ ); 203 (10,  $M^+ - CH_3S$ ); 190 (4); 171 (10); 158 (4); 145 (4); 127 (3); 102 (3); 93 (3); 69 (5); 45 (8).

#### 9.2.6.4 Darstellung von Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (17) <sup>[48]</sup>

2.88 g (11.6 mmol) 2,3':2',3''-Terthiophen und 29 mg (0.1 mmol) Iod werden in etwa 1000 ml wasserfreiem Toluol gelöst und 60 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Hanau, TQ-150) bestrahlt, wobei ein langsamer Luftstrom durch die Lösung geleitet wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bis zur Trockne eingedampft und der dunkle Rückstand dreimal mit je 100 ml siedendem Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über eine Säule (Kieselgel 60, Hexan) filtriert. Beim Einengen des Filtrats auf ein Volumen von etwa 30 ml bildet sich ein Niederschlag, der nach Umkristallisation aus Hexan schwach gelbe Kristalle liefert.

Ausbeute: 0.58 g (2.35 mmol) = 20 % d. Th., Lit.<sup>[48]</sup>: 34 %.

Schmelzpunkt: 160 - 161 °C, Lit.<sup>[48]</sup>: 157 - 161 °C.

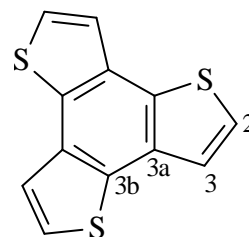
<sup>1</sup>H-NMR: 7.52 (d, 1H,  $H^2$ ,  $J = 5.3$  Hz);

( $CDCl_3$ ) 7.62 (d, 1H,  $H^3$ ,  $J = 5.3$  Hz).

<sup>13</sup>C-NMR: 122.31 ( $C^2$ );

( $CDCl_3$ ) 124.98 ( $C^3$ );

131.43, 131.83 ( $C^{3a, 3b}$ ).



IR (KBr): 3100, 3072, w,  $\nu(CH_{arom.})$ ; 1593, 1556, m,  $\nu(C=C)$ ; 851, 767, s,  $\delta(CH_{arom.})_{o.o.p.}$ ; 674, m,  $\nu(C-S)$ .

MS: 248 (14); 247 (15); 246 (100,  $M^+$ ); 214 (6,  $M^+ - S$ ); 201 (10,  $M^+ - CHS$ ); 170 (3); 169 (3); 158 (2); 123 (8); 100 (2); 93 (2); 79 (2); 69 (2); 45 (1).



## 9.2.7 Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (18)

### 9.2.7.1 Darstellung von 1,3,4,6,7,9-Hexahydrobenzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen<sup>[51]</sup>

22.77 g (94.80 mmol) Natriumsulfidnonahydrat und 9.63 g (15.15 mmol) Hexakis(brommethyl)benzol<sup>[157]</sup> werden in einer Mischung aus 1000 ml Ethanol, 500 ml Tetrahydrofuran und 60 ml Wasser suspendiert und 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der gelbe Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Tetrahydrofuran umkristallisiert.

Ausbeute: 3.24 g (12.48 mmol) = 85 % d. Th., Lit.<sup>[51]</sup>: 80 - 90 %.

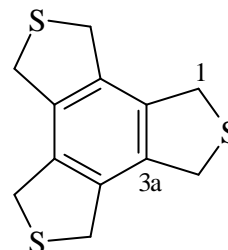
Schmelzpunkt: 239 - 241 °C, Lit.<sup>[51]</sup>: 241 - 246 °C (Zersetzung).

<sup>1</sup>H-NMR: 4.17 (s, 12 H, H<sup>1</sup>).

(CDCl<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR: 37.03 (C<sup>1</sup>);

(CDCl<sub>3</sub>) 135.85 (C<sup>3a</sup>).



MS: 252 (100, M<sup>+</sup>); 219 (28, M<sup>+</sup> - SH); 206 (39, M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>S); 205 (44, 206 - H); 190 (11, 205 - CH<sub>3</sub>); 171 (11, 205 - H<sub>2</sub>S); 115 (5, M<sup>+</sup> - 3 CH<sub>2</sub>S); 109 (7); 102 (9); 77 (4); 45 (6).

### 9.2.7.2 Darstellung von Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (18) <sup>[51]</sup>

3.01 g (11.92 mmol) 1,3,4,6,7,9-Hexahydrobenzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen und 9.53 g (38.76 mmol) Chloranil werden in 600 ml Chlorbenzol suspendiert und 5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die dunkelbraune Suspension einer flash-Chromatographie (Kieselgel 60, Chlorbenzol) unterworfen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen dunkelbraunen Feststoff, der durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether / Essigsäureethylester // 20:1) gereinigt wird. Nach Eindampfen der ersten Eluate erhält man einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0.83 g (3.37 mmol) = 28 % d. Th., Lit.<sup>[51]</sup>: 40 - 45 %.

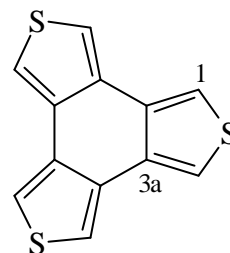
Schmelzpunkt: 234 - 235 °C, Lit.<sup>[51]</sup>: 236 - 238 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: 7.67 (s, 6 H, H<sup>1</sup>).

(CDCl<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR: 117.56 (C<sup>1</sup>);

(CDCl<sub>3</sub>) 132.32 (C<sup>3a</sup>).



IR (KBr): 3099, w,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 1682, 1570, m,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 865, 849, s,  $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ; 772, s,  $\nu(\text{C}-\text{S})$ .

MS (m/z): 246 (100, M<sup>+</sup>); 214 (4, M<sup>+</sup> - S); 201 (12, M<sup>+</sup> - CHS); 171 (4); 170 (4); 158 (2); 123 (9); 100 (2); 93 (2); 69 (2); 45 (2).



## 9.3 Cycloadditionen

### 9.3.1 Cycloaddition von Benzo[c]thiophen (5)

#### 9.3.1.1 Darstellung der Cycloaddukte mit N-Phenylmaleinimid (NPM)

76.4 mg (0.50 mmol) 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid und 88.1 mg (0.51 mmol) NPM werden in 8 ml Toluol gelöst, mit 0.5 g (5.0 mmol) Essigsäureanhydrid versetzt und 20 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Toluols unter vermindertem Druck wird das verbleibende Feststoffgemisch durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol getrennt (1. Fraktion: *exo*-Addukt, 67.5 mg (0.22 mmol) = 44 % d. Th., 2. und 3. Fraktion: Gemisch aus *endo*- und *exo*-Addukt, 41.8 mg, 4. Fraktion: *endo*-Addukt, 27.6 mg (0.09 mmol) = 18 % d. Th.).

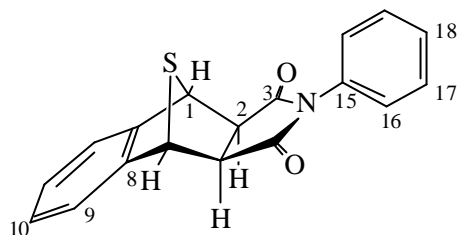
#### *exo*-Addukt

Schmelzpunkt: 196 - 197 °C, Lit.<sup>[54]</sup>: 203 - 204 °C.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S: ber.: 307.066701; gef.: 307.067056.

<sup>1</sup>H-NMR: 3.43 (s, 2 H, H<sup>2</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 4.99 (s, 2 H, H<sup>1</sup>);  
7.08 (A,A'-Teil, 2 H, H<sup>10</sup>);  
7.24 (X,X'-Teil, 2 H, H<sup>9</sup>);  
7.26 - 7.31 (m, 2 H, H<sup>16</sup>);  
7.40 - 7.51 (m, 3 H, H<sup>17, 18</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR: 51.38 ( $\text{C}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 56.12 ( $\text{C}^1$ );  
 120.32 ( $\text{C}^9$ );  
 126.56 ( $\text{C}^{16}$ );  
 126.90 ( $\text{C}^{10}$ );  
 128.99 ( $\text{C}^{18}$ );  
 129.26 ( $\text{C}^{17}$ );  
 131.81 ( $\text{C}^{15}$ );  
 146.16 ( $\text{C}^8$ );  
 175.11 ( $\text{C}^3$ ).



IR (KBr): 3063, 3003, m,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 2991, 2957, m,  $\nu(\text{CH})$ ; 1774, 1708, s,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ;  
 1597, 1498, m,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1201, 1185, s,  $\nu(\text{CN})$ ; 816, 795, w,  
 $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ; 754, m,  $\nu(\text{C}-\text{S})$ .

MS: 308 (7); 307 (33,  $\text{M}^+$ ); 273 (1,  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{S}$ ); 187 (1), 173 (2, NPM); 160 (3);  
 134 (100,  $\text{M}^+ - \text{NPM}$ ); 128 (17); 115 (6); 91 (2); 77 (2); 63 (2); 51 (2).

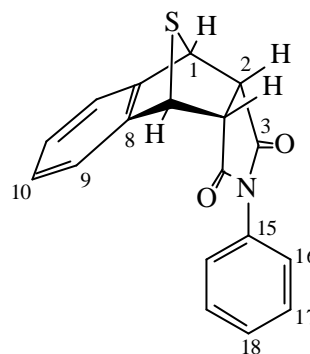
### **endo-Addukt**

Schmelzpunkt: 218 - 220 °C, Lit.<sup>[54]</sup>: 236 - 239 °C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ : ber.: 307.066701; gef.: 307.066611.

$^1\text{H}$ -NMR: 4.14 - 4.18 (m, 2 H,  $\text{H}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 4.93 - 4.97 (m, 2 H,  $\text{H}^1$ );  
 6.39 - 6.44 (m, 2 H,  $\text{H}^{16}$ );  
 7.13 (A,A'-Teil, 2 H,  $\text{H}^{10}$ );  
 7.21 (X,X'-Teil, 2 H,  $\text{H}^9$ );  
 7.22 - 7.27 (m, 3 H,  $\text{H}^{17, 18}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR: 52.91 ( $\text{C}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 55.21 ( $\text{C}^1$ );  
 121.56 ( $\text{C}^9$ );  
 126.31 ( $\text{C}^{16}$ );  
 127.30 ( $\text{C}^{10}$ );  
 128.73 ( $\text{C}^{18}$ );  
 128.92 ( $\text{C}^{17}$ );  
 130.92 ( $\text{C}^{15}$ );  
 142.75 ( $\text{C}^8$ );  
 173.49 ( $\text{C}^3$ ).



IR (KBr): 3063, 3004, m,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 2970, 2900, m,  $\nu(\text{CH})$ ; 1773, 1727, m,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ;  
 1598, 1537, m,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1277, 1200, m,  $\nu(\text{CN})$ ; 817, 796, w,  
 $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ; 678, m,  $\nu(\text{C}-\text{S})$ .

MS: 308 (5); 307 (24,  $\text{M}^+$ ); 273 (2,  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{S}$ ); 229 (1); 187 (1), 173 (2, NPM);  
 160 (11); 135 (9); 134 (100,  $\text{M}^+ - \text{NPM}$ ); 128 (11); 115 (8); 86 (6); 84 (8);  
 77 (2); 57 (2); 47 (2).

### 9.3.1.2 Druckabhängigkeit der Cycloaddition mit N-Phenylmaleinimid

Aus 147.6 mg (0.970 mmol) 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid, 168.0 mg (0.970 mmol) N-Phenylmaleinimid, 1.0 ml (1.1 g, 11 mmol) Essigsäureanhydrid und Toluol werden 100.0 ml Stammlösung hergestellt. Jeweils 10.0 ml werden in PTFE-Schrumpfschläuche gefüllt, abgeschmolzen und bei acht verschiedenen Drücken zwischen  $1 \cdot 10^{-3}$  und 14.0 kbar für 20 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entspannen des Autoklaven wird das Toluol unter vermindertem Druck entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch analysiert. Die Anteile an NPM sowie des *exo*- und *endo*-Adduktes werden durch Integration der Signale (NPM:  $\delta = 6.84$ ; *exo*-Addukt:  $\delta = 3.43$ ; *endo*-Addukt:  $\delta = 4.16, 6.42$ ) bestimmt.

Tab. 9.2: Druckabhängigkeit der Verhältnisse von N-Phenylmaleinimid (NPM), *exo*- und *endo*-Addukt bei der Temperatur T = 100 °C und der Reaktionszeit t = 20 h.

p [kbar]	NPM [%]	<i>exo</i> [%]	<i>endo</i> [%]	<i>exo</i> : <i>endo</i>	Umsatz [%]
1·10 <sup>-3</sup>	24.4	41.0	34.6	54.2 : 45.8	75.6
2.0	14.3	44.9	40.8	52.4 : 47.6	85.7
4.0	13.5	40.6	45.9	46.9 : 53.1	86.5
6.0	13.3	40.1	46.6	46.2 : 53.8	86.7
8.0	12.5	40.0	47.5	45.7 : 54.3	87.5
10.0	-	44.4	55.6	44.4 : 55.6	100
12.0	-	41.5	58.5	41.5 : 58.5	100
14.0	-	40.9	59.1	40.9 : 59.1	100

### 9.3.1.3 Thermolyse des *exo*-Cycloadduktes

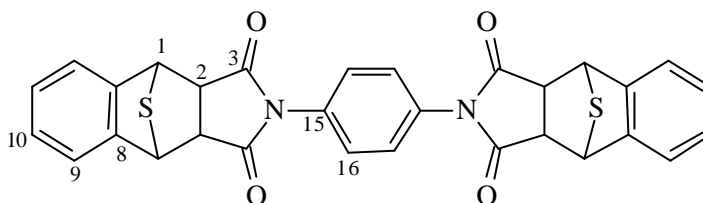
22.4 mg (73.0 µmol) des *exo*-Cycloadduktes werden in etwa 8 ml Toluol gelöst und 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es wird das reine *exo*-Cycloaddukt zurückgewonnen.

### 9.3.1.4 Darstellung der Cycloaddukte mit 1,4-Bis(maleinimido)benzol

208 mg (0.78 mmol) 1,4-Bis(maleinimido)benzol (BMB) werden im 20 ml N,N-Dimethylformamid gelöst, mit 236 mg (1.55 mmol) 1,3-Dihydrobenzo[1,2-c]thiophen-2-oxid und 0.5 g (5.0 mmol) Essigsäureanhydrid versetzt und 4h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus dem schwarzen Rückstand wird durch flash-Chromatographie (Kieselgel 60, Chloroform) ein farbloser Feststoff erhalten. Es handelt sich um ein Isomerengemisch aus *endo*- und *exo*-Addukten.

$C_{30}H_{20}N_2O_4S_2$ : ber.: 536.086451; gef.: 536.084302.

$^1H$ -NMR: 3.3 - 3.5 ( $H^2$ , *exo*-Addukte);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 4.5 - 4.7 ( $H^2$ , *endo*-Addukte);  
 4.9 - 5.1 ( $H^1$ , *exo*- und *endo*-Addukte);  
 6.4 - 6.6 ( $H^{16}$ , *endo*-Addukte);  
 7.0 - 7.6 ( $H^9, 10, 16$ , *exo*- und *endo*-Addukte).



IR (KBr): 3105, 3070, 3023, m,  $\nu(CH_{arom.})$ ; 2955, 2921, m,  $\nu(CH)$ ; 1776, 1712, 1681, s,  $\nu(C=O)$ ; 1586, 1514, s,  $\nu(C=C)$ ; 1290, 1197, s,  $\nu(CN)$ ; 838, 763, w,  $\delta(CH_{arom.})_{o.o.p.}$ ; 690, m,  $\nu(C-S)$ .

MS: 537 (4); 536 (10,  $M^+$ ); 502 (2,  $M^+ - H_2S$ ); 468 (3,  $M^+ - 2 H_2S$ ); 402 (19,  $M^+ - C_8H_6S$ ); 368 (5, 402 -  $H_2S$ ); 268 (73, BMB); 260 (10), 198 (12); 134 (100,  $M^+ - BMB$ ); 128 (18); 115 (8); 84 (9); 69 (9); 54 (21); 43 (8).

### 9.3.2 Cycloaddition von Naphtho[2,3-c]thiophen (8)

#### 9.3.2.1 Darstellung der Cycloaddukte mit N-Phenylmaleinimid

283.9 mg (1.404 mmol) 1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophen-2-oxid und 243.8 mg (1.408 mmol) NPM werden in 6.0 ml (6.5 g; 64 mmol) Essigsäureanhydrid gelöst und 20 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Anhydrids unter vermindertem Druck wird das verbleibende Feststoffgemisch durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether / Essigsäureethylester // 2:1) getrennt (1. Fraktion: Gemisch aus nicht umgesetzten Edukten N-Phenylmaleinimid und 1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophen-2-oxid sowie dem Nebenprodukt 1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophen, 232.1 mg, 2. Fraktion: Gemisch aus den *endo*- und *exo*-Isomeren des 4,9-Adduktes, 23.8 mg (66.6  $\mu$ mol) = 5 % d. Th., 3. Fraktion: *exo*-1,3-Addukt, 110.2 mg (0.308 mmol) = 22 % d. Th.). Eine anschließende Gradientelution (Start: Essigsäureethylester; Ende: Essigsäureethylester / Methanol // 1:5) liefert die Trennung weiterer Reaktionsprodukte (1. Fraktion: *endo*-1,3-Addukt, 23.1 mg (64.6  $\mu$ mol) = 5 % d. Th., 2. und 3. Fraktion: nicht identifizierte Nebenprodukte: 8.4 mg, 4. Fraktion: Sulfoxid des *endo*-1,3-Adduktes, 54.3 mg (0.145 mmol) = 10 % d. Th.).

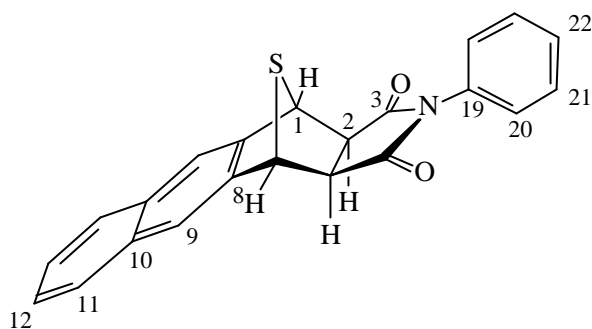
#### *exo*-1,3-Addukt

Schmelzpunkt: 279 - 280 °C, Lit.<sup>[54]</sup>: 280 - 282 °C.

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S: ber.: 357.082351; gef.: 357.080563.

<sup>1</sup>H-NMR: 3.49 (s, 2 H, H<sup>2</sup>);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 5.15 (s, 2 H, H<sup>1</sup>);  
 7.30 (d, 2 H, H<sup>20</sup>, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz);  
 7.42 (t, 1 H, H<sup>22</sup>, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz);  
 7.47 (A,A'-Teil, 2 H, H<sup>12</sup>);  
 7.49 (t, 2 H, H<sup>21, 23</sup>, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz);  
 7.62 (s, 2 H, H<sup>9</sup>);  
 7.76 (X,X'-Teil, 2 H, H<sup>11</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR: 51.43 ( $\text{C}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 56.21 ( $\text{C}^1$ );  
 118.67 ( $\text{C}^9$ );  
 126.57 ( $\text{C}^{20}$ );  
 126.69 ( $\text{C}^{12}$ );  
 128.20 ( $\text{C}^{11}$ );  
 129.03 ( $\text{C}^{22}$ );  
 129.29 ( $\text{C}^{21}$ );  
 131.82 ( $\text{C}^{19}$ );  
 132.29 ( $\text{C}^{10}$ );  
 142.79 ( $\text{C}^8$ );  
 175.02 ( $\text{C}^3$ ).



IR (KBr): 3072, 3013, m,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 2994, 2948, m,  $\nu(\text{CH})$ ; 1781, 1693, s,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ;  
 1595, 1503, m,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1236, 1187, s,  $\nu(\text{CN})$ ; 865, 793, w,  
 $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ; 749, m,  $\nu(\text{C}-\text{S})$ .

MS: 358 (5); 357 (20,  $\text{M}^+$ ); 323 (11,  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{S}$ ); 279 (5); 184 (100,  $\text{M}^+ - \text{NPM}$ );  
 178 (13); 176 (6); 173 (2, NPM); 166 (5); 152 (2); 139 (3); 119 (2); 91 (2);  
 57 (2).

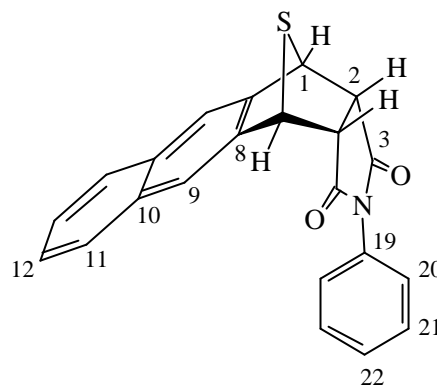
### ***endo*-1,3-Addukt**

Schmelzpunkt: 194 - 196 °C, Lit.<sup>[54]</sup>: 212 - 215 °C (Zersetzung).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ : ber.: 357.082351; gef.: 357.081943.

$^1\text{H-NMR}$ : 4.19 - 4.20 (m, 2 H,  $\text{H}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 5.10 - 5.11 (m, 2 H,  $\text{H}^1$ );  
 6.05 (d, 2 H,  $\text{H}^{20}$ ,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz);  
 6.99 (t, 2 H,  $\text{H}^{21}$ ,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz);  
 7.09 (t, 1 H,  $\text{H}^{22}$ ,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz);  
 7.45 (A,A'-Teil, 2 H,  $\text{H}^{12}$ );  
 7.59 (s, 2 H,  $\text{H}^9$ );  
 7.72 (X,X'-Teil, 2 H,  $\text{H}^{11}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 53.47 ( $\text{C}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 55.42 ( $\text{C}^1$ );  
 120.03 ( $\text{C}^9$ );  
 126.16 ( $\text{C}^{20}$ );  
 126.72 ( $\text{C}^{12}$ );  
 128.26 ( $\text{C}^{11}$ );  
 128.69 ( $\text{C}^{22}$ );  
 128.88 ( $\text{C}^{21}$ );  
 130.70 ( $\text{C}^{19}$ );  
 132.43 ( $\text{C}^{10}$ );  
 139.65 ( $\text{C}^8$ );  
 173.61 ( $\text{C}^3$ ).



IR (KBr): 3062, 3017, m,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 2963, 2915, s,  $\nu(\text{CH})$ ; 1731, 1694, s,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ;  
 1597, 1504, m,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1269, 1196, s,  $\nu(\text{CN})$ ; 830, w,  $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ;  
 758, m,  $\nu(\text{C-S})$ .

MS: 358 (4); 357 (14,  $\text{M}^+$ ); 323 (10,  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{S}$ ); 279 (4); 185 (17); 184 (100,  $\text{M}^+ - \text{NPM}$ ); 178 (21); 173 (3, NPM); 166 (6); 139 (5); 119 (3); 91 (2); 43 (2).



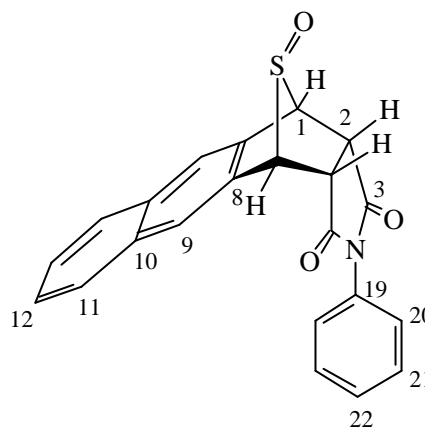
**Sulfoxid des *endo*-1,3-Adduktes**

Schmelzpunkt: 228 - 230 °C.

 $C_{22}H_{15}NO_3S$ : ber.: 373.077265; gef.: 373.077671.

$^1H$ -NMR: 4.49 - 4.50 (m, 2 H,  $H^2$ );  
 (CDCl<sub>3</sub>) 5.05 - 5.06 (m, 2 H,  $H^1$ );  
 6.17 (d, 2 H,  $H^{20}$ ,  $^3J = 7.5$  Hz);  
 7.05 (t, 2 H,  $H^{21}$ ,  $^3J = 7.5$  Hz);  
 7.14 (t, 1 H,  $H^{22}$ ,  $^3J = 7.5$  Hz);  
 7.55 (A,A'-Teil, 2 H,  $H^{12}$ );  
 7.84 (X,X'-Teil, 2 H,  $H^{11}$ );  
 7.87 (s, 2 H,  $H^9$ ).

$^{13}C$ -NMR: 46.67 ( $C^2$ );  
 (CDCl<sub>3</sub>) 66.98 ( $C^1$ );  
 125.27 ( $C^9$ );  
 126.15 ( $C^{20}$ );  
 127.41 ( $C^{12}$ );  
 127.57 ( $C^{10}$ );  
 128.25 ( $C^{11}$ );  
 128.86 ( $C^{22}$ );  
 129.00 ( $C^{21}$ );  
 130.79 ( $C^{19}$ );  
 133.90 ( $C^8$ );  
 174.03 ( $C^3$ ).



IR (KBr): 3056, 3009, m,  $\nu(CH_{arom.})$ ; 2969, 2921, m,  $\nu(CH)$ ; 1774, 1721, s,  $\nu(C=O)$ ;  
 1596, 1502, m,  $\nu(C=C)$ ; 1270, 1210, s,  $\nu(CN)$ ; 1077, m,  $\nu(S=O)$ ; 890,  
 759, 723, m,  $\delta(CH_{arom.})_{o.o.p.}$ ; 694, m,  $\nu(C-S)$ .

MS: 374 (4); 373 (14, M<sup>+</sup>); 357 (3, M<sup>+</sup> - O); 325 (25, M<sup>+</sup> - SO); 323 (32, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>SO); 279 (14); 207 (6); 194 (21); 178 (100, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>); 176 (18); 152 (4); 119 (6); 84 (6); 57 (8).

#### 4,9-Addukte

Durch erneute Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether / Essigsäureethylester // 5:1) des Gemisches aus den *endo*- und *exo*-Isomeren des 4,9-Adduktes wurden Fraktionen erhalten, die sich in der Zusammensetzung der Einzelkomponenten unterscheiden. Die reinen *endo*- oder *exo*-Isomere konnten jedoch nicht erhalten werden.

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S: ber.: 357.082351; gef.: 357.081382.

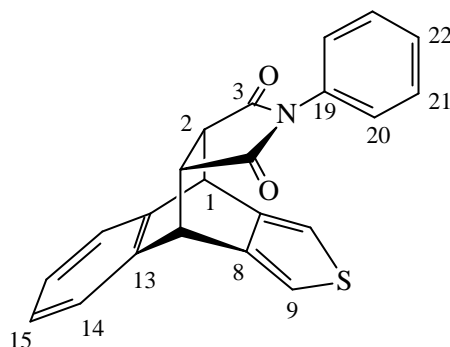
IR (KBr): 3064, 3034, m, v(CH<sub>arom.</sub>); 2960, 2928, m, v(CH); 1776, 1697, s, v(C=O); 1595, 1503, m, v(C=C); 1258, 1191, s, v(CN); 776, 755, w, δ(CH<sub>arom.</sub>)<sub>o.o.p.</sub>; 694, m, v(C-S).

MS: 358 (1); 357 (3, M<sup>+</sup>); 185 (14); 184 (100, M<sup>+</sup> - NPM); 174 (6); 173 (51, NPM); 129 (10); 119 (7); 103 (7); 85 (48); 83 (74); 55 (10); 47 (13).

#### *exo*-4,9-Addukt

<sup>1</sup>H-NMR: 3.35 - 3.37 (m, 2 H, H<sup>2</sup>);  
(CDCl<sub>3</sub>) 4.85 - 4.88 (m, 2 H, H<sup>1</sup>);  
6.68 - 6.71 (m, 2 H, H<sup>20</sup>);  
7.06 (s, 2 H, H<sup>9</sup>);  
7.18 - 7.21 (m, 2 H, H<sup>15</sup>);  
7.25 - 7.37 (m, 5 H, H<sup>14, 21, 22</sup>).

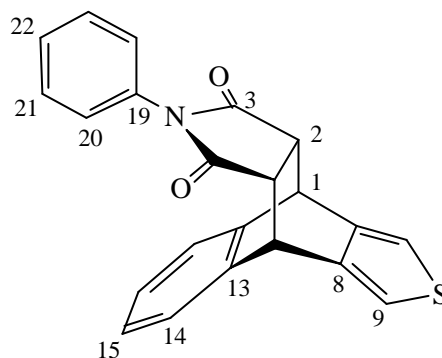
$^{13}\text{C}$ -NMR: 42.61 ( $\text{C}^1$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 47.42 ( $\text{C}^2$ );  
 117.71 ( $\text{C}^9$ );  
 125.35 ( $\text{C}^{14}$ );  
 126.50 ( $\text{C}^{20}$ );  
 127.07 ( $\text{C}^{21}$ );  
 128.90 ( $\text{C}^{22}$ );  
 129.14 ( $\text{C}^{15}$ );  
 131.44 ( $\text{C}^{19}$ );  
 139.77 ( $\text{C}^{13}$ );  
 141.23 ( $\text{C}^8$ );  
 175.97 ( $\text{C}^3$ ).



#### *endo*-4,9-Addukt

$^1\text{H}$ -NMR: 3.38 - 3.40 (m, 2 H,  $\text{H}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 4.86 - 4.88 (m, 2 H,  $\text{H}^1$ );  
 6.46 - 6.51 (m, 2 H,  $\text{H}^{20}$ );  
 7.07 (s, 2 H,  $\text{H}^9$ );  
 7.18 - 7.21 (m, 2 H,  $\text{H}^{15}$ );  
 7.25 - 7.29 (m, 5 H,  $\text{H}^{14, 21, 22}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR: 42.62 ( $\text{C}^1$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 47.20 ( $\text{C}^2$ );  
 116.63 ( $\text{C}^9$ );  
 125.31 ( $\text{C}^{14}$ );  
 126.38 ( $\text{C}^{20}$ );  
 127.36 ( $\text{C}^{21}$ );  
 128.75 ( $\text{C}^{22}$ );  
 129.05 ( $\text{C}^{15}$ );  
 131.31 ( $\text{C}^{19}$ );  
 138.70 ( $\text{C}^{13}$ );



142.13 ( $C^8$ ); 175.86 ( $C^3$ ).

### 9.3.2.2 Druckabhängigkeit der Cycloaddition mit N-Phenylmaleinimid

Eine Stammlösung von 162.1 mg (0.801 mmol) 1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophen-2-oxid, 139.1 mg (0.803 mmol) N-Phenylmaleinimid und 1.0 ml (1.1 g, 11 mmol) Essigsäureanhydrid in Toluol wird analog 9.3.1.2 erhitzt. Die Anteile der *exo*- und *endo*-Isomere des 1,3- und 4,9-Adduktes werden durch Integration der Signale (*exo*-1,3-Addukt:  $\delta = 3.49$ ; *endo*-1,3-Addukt:  $\delta = 4.19 - 4.20, 6.05$ ; *exo*-4,9-Addukt:  $\delta = 3.36, 6.69$ ; *endo*-4,9-Addukt:  $\delta = 3.39, 6.48$ ) bestimmt.

Tab. 9.3: Druckabhängigkeit der Verhältnisse von *exo*- und *endo*-Isomeren des 1,3- und 4,9-Adduktes bei der Temperatur  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und der Reaktionszeit  $t = 20\text{ h}$ .

p [kbar]	1,3-Addukt		4,9-Addukt	
	<i>exo</i> [%]	<i>endo</i> [%]	<i>exo</i> [%]	<i>endo</i> [%]
$1 \cdot 10^{-3}$	48	35	6	11
2.0	49	31	6	14
4.0	47	33	7	13
6.0	53	32	5	10
8.0	54	30	5	10
10.0	48	31	6	15
12.0	50	30	6	14
14.0	52	29	6	13

### 9.3.2.3 Thermolyse des *exo*-Cycloadduktes

28.2 mg (79.0  $\mu\text{mol}$ ) des *exo*-Cycloadduktes werden in etwa 8 ml Toluol gelöst und 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es wird das reine *exo*-Cycloaddukt zurückgewonnen.



### 9.3.3 Cycloaddition von Naphtho[1,2-c]thiophen (11)

#### 9.3.3.1 Darstellung der Cycloaddukte mit N-Phenylmaleinimid

70.0 mg (0.38 mmol) Naphtho[1,2-c]thiophen und 66.1 mg (0.38 mmol) N-Phenylmaleinimid werden in 20 ml Essigsäureanhydrid gelöst und 20 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Anhydrids unter vermindertem Druck wird das verbleibende Feststoffgemisch durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Benzol) getrennt (1. Fraktion: Gemisch aus nicht umgesetzten Edukten und *exo*-Addukt, 42.1 mg, 2. Fraktion: *exo*-Addukt, 33.8 mg (94.6  $\mu\text{mol}$ ) = 25 % d. Th., 3. Fraktion: Gemisch aus *endo*- und *exo*-Addukt, 30.0 mg, 4. Fraktion: *endo*-Addukt, 14.8 mg (41.4  $\mu\text{mol}$ ) = 11 % d. Th.).

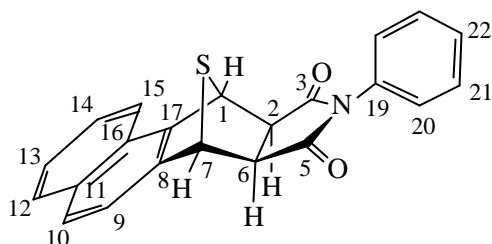
#### *exo*-Addukt

Schmelzpunkt: 242 - 243 °C, Lit.<sup>[153]</sup>: 246 - 247 °C.

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S: ber.: 357.082351; gef.: 357.083745.

<sup>1</sup>H-NMR: 3.42 - 3.48 (AB-Signal, 2 H, H<sup>2,6</sup>,  $\delta_A = 3.47$ ,  $\delta_B = 3.43$ ,  $J_{AB} = 6.6$  Hz);  
(CDCl<sub>3</sub>) 5.12 (s, 1 H, H<sup>7</sup>);  
5.55 (s, 1 H, H<sup>1</sup>);  
7.32 (d, 2 H, H<sup>20</sup>,  $^3J = 7.6$  Hz);  
7.42 (t, 1 H, H<sup>22</sup>,  $^3J = 7.6$  Hz);  
7.46 (t, 1 H, H<sup>13</sup>,  $^3J = 8.4$  Hz);  
7.47 (d, 1 H, H<sup>9</sup>,  $^3J = 8.0$  Hz);  
7.49 (t, 2 H, H<sup>21</sup>,  $^3J = 7.6$  Hz);  
7.56 (d, 1 H, H<sup>14</sup>,  $^3J = 8.4$  Hz);  
7.66 (d, 1 H, H<sup>10</sup>,  $^3J = 8.0$  Hz);  
7.85 (d, 1 H, H<sup>12</sup>,  $^3J = 8.4$  Hz);  
8.00 (d, 1 H, H<sup>15</sup>,  $^3J = 8.4$  Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR: 51.18 ( $\text{C}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 52.34 ( $\text{C}^6$ );  
 53.65 ( $\text{C}^1$ );  
 56.72 ( $\text{C}^7$ );  
 118.83 ( $\text{C}^9$ );  
 122.93 ( $\text{C}^{15}$ );  
 125.91 ( $\text{C}^{13}$ );  
 126.30 ( $\text{C}^{16}$ );  
 126.58 ( $\text{C}^{20}$ );  
 127.08 ( $\text{C}^{14}$ );  
 127.32 ( $\text{C}^{10}$ );  
 128.78 ( $\text{C}^{12}$ );  
 128.98 ( $\text{C}^{22}$ );  
 129.25 ( $\text{C}^{21}$ );  
 131.84 ( $\text{C}^{19}$ );  
 132.50 ( $\text{C}^{11}$ );  
 143.14 ( $\text{C}^{17}$ );  
 144.67 ( $\text{C}^8$ );  
 175.06, 175.11 ( $\text{C}^3, 5$ ).



IR (KBr): 3053, 3004, s,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 2950, 2848, m,  $\nu(\text{CH})$ ; 1781, 1713, s,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ;  
 1596, 1510, 1495, s,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1208, m,  $\nu(\text{CN})$ ; 872, 812, m,  
 $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ; 754, s,  $\nu(\text{C}-\text{S})$ .

MS: 358 (8); 357 (25,  $\text{M}^+$ ); 323 (7,  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{S}$ ); 279 (3); 207 (6); 184 (100,  
 $\text{M}^+ - \text{NPM}$ ); 178 (9); 176 (5); 165 (3); 152 (3); 139 (4); 119 (3); 85 (3); 83  
 (5); 69 (2); 57 (3); 44 (7).

### ***endo*-Addukt**

Schmelzpunkt: 168 °C (Zersetzung), Lit.<sup>[153]</sup>: 174 - 175 °C.



$C_{22}H_{15}NO_2S$ : ber.: 357.082351; gef.: 357.084422.

$^1H$ -NMR: 4.25 - 4.31 (AB-Signal, 2 H,  $H^{2,6}$ ,  $\delta_A = 4.30$ ,  $\delta_B = 4.26$ ,  $J_{AB} = 8.0$  Hz);

( $CDCl_3$ ) 5.08 (dd, 1 H,  $H^7$ ,  $^3J = 3.8$  Hz,  $^5J = 1.3$  Hz);

5.56 (dd, 1 H,  $H^1$ ,  $^3J = 3.8$  Hz,  $^5J = 1.3$  Hz);

5.88 (d, 2 H,  $H^{20}$ ,  $^3J = 6.9$  Hz);

6.98 (dd, 2 H,  $H^{21}$ ,  $^3J_{20-21} = 6.9$  Hz,  $^3J_{21-22} = 8.0$  Hz);

7.06 (t, 1 H,  $H^{22}$ ,  $^3J = 8.0$  Hz);

7.33 (d, 1 H,  $H^9$ ,  $^3J = 8.2$  Hz);

7.38 (t, 1 H,  $H^{13}$ ,  $^3J = 8.2$  Hz);

7.47 (t, 1 H,  $H^{14}$ ,  $^3J = 8.2$  Hz);

7.60 (d, 1 H,  $H^{10}$ ,  $^3J = 8.2$  Hz);

7.76 (d, 1 H,  $H^{12}$ ,  $^3J = 8.2$  Hz);

7.90 (d, 1 H,  $H^{15}$ ,  $^3J = 8.2$  Hz).

$^{13}C$ -NMR: 52.66 ( $C^2$ );

( $CDCl_3$ ) 53.12 ( $C^1$ );

53.46 ( $C^6$ );

55.96 ( $C^7$ );

119.90 ( $C^9$ );

123.57 ( $C^{15}$ );

125.93 ( $C^{20}$ );

126.12 ( $C^{13}$ );

127.04 ( $C^{16}$ );

127.41 ( $C^{14}$ );

127.77 ( $C^{10}$ );

128.31 ( $C^{12}$ );

128.51 ( $C^{22}$ );

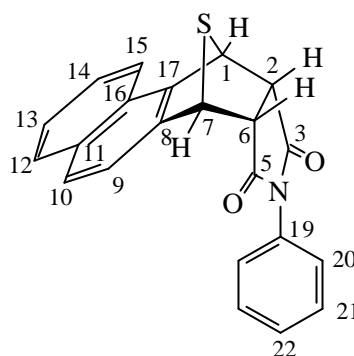
128.78 ( $C^{21}$ );

130.63 ( $C^{19}$ );

132.75 ( $C^{11}$ );

139.60 ( $C^{17}$ );

141.00 ( $C^8$ );



172.90 (C<sup>5</sup>);173.59 (C<sup>3</sup>).

IR (KBr): 3062, 3008, m,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 2965, 2855, m,  $\nu(\text{CH})$ ; 1765, 1722, s,  $\nu(\text{C=O})$ ; 1601, 1507, m,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1196, m,  $\nu(\text{CN})$ ; 843, 832, m,  $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ; 762, s,  $\nu(\text{C-S})$ .

MS: 358 (6); 357 (26, M<sup>+</sup>); 323 (23, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>S); 279 (10); 209 (7); 184 (100, M<sup>+</sup> - NPM); 178 (16); 176 (10); 165 (5); 139 (4); 119 (3); 86 (11); 84 (17); 69 (2); 57 (5); 44 (6).

### 9.3.3.2 Druckabhängigkeit der Cycloaddition mit N-Phenylmaleinimid

Eine Stammlösung von 147.3 mg (0.799 mmol) Naphtho[1,2-c]thiophen (**11**) und 138.4 mg (0.799 mmol) N-Phenylmaleinimid in Toluol wird analog 9.3.1.2 thermolysiert. Die Anteile an NPM sowie des *exo*- und *endo*-Adduktes werden durch Integration der Signale (NPM:  $\delta = 6.84$ ; *exo*-Addukt:  $\delta = 3.45$  *endo*-Addukt:  $\delta = 4.28, 5.88$ ) bestimmt.

Tab. 9.4: Druckabhängigkeit der Verhältnisse von N-Phenylmaleinimid (NPM), *exo*- und *endo*-Addukt bei der Temperatur T = 100 °C und der Reaktionszeit t = 20 h.

p [kbar]	NPM [%]	<i>exo</i> [%]	<i>endo</i> [%]	<i>exo</i> : <i>endo</i>	Umsatz [%]
1 10 <sup>-3</sup>	79.4	11.1	9.5	53.8 : 46.2	20.6
2.0	37.9	31.1	31.0	50.0 : 50.0	62.1
4.0	23.4	38.9	37.7	50.8 : 49.2	76.6
6.0	9.7	45.1	45.2	50.0 : 50.0	90.3
8.0	6.2	43.8	50.0	46.7 : 53.3	93.8
10.0	-	43.1	56.9	43.1 : 56.9	100
12.0	-	41.7	58.3	41.7 : 58.3	100
14.0	-	41.1	58.9	41.1 : 58.9	100

### 9.3.3.3 Thermolyse des *exo*-Cycloadduktes

21.2 mg (59.4  $\mu\text{mol}$ ) des *exo*-Cycloadduktes werden wie in 9.3.1.3 beschrieben thermolysiert. Auch hier wird das reine *exo*-Cycloaddukt zurückgewonnen.

### 9.3.4 Cycloaddition von Phenanthro[9,10-c]thiophen (**15**)

#### 9.3.4.1 Darstellung der Cycloaddukte mit N-Phenylmaleinimid

150.1 mg (0.641 mmol) Phenanthro[9,10-c]thiophen (**15**) und 112.0 mg (0.647 mmol) NPM werden in 25 ml *o*-Xylol gelöst und 30 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des *o*-Xylols unter vermindertem Druck wird aus dem verbleibenden Feststoffgemisch das *exo*-Addukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether / Essigsäureethylester // 4:1) in Form von farblosen Kristallen isoliert (1. Fraktion: Gemisch aus nicht umgesetzten Edukten und *exo*-Addukt, 78.1 mg, 2. Fraktion: *exo*-Addukt, 88.6 mg (217  $\mu\text{mol}$ ) = 34 % d. Th., 3. Fraktion: *exo*-Addukt und nicht definiertes Produktgemisch, 62.6 mg). Die anschließende Elution der Säule mit Methanol ergibt das *endo*-Addukt als hellgelben Feststoff (1. Fraktion: nicht definiertes Produktgemisch, 9.2 mg, 2. Fraktion: *endo*-Addukt, 11.8 mg (29.0  $\mu\text{mol}$ ) = 5 % d. Th.).

#### *exo*-Addukt

Schmelzpunkt: 253 °C, Lit.<sup>[49]</sup>: 254 - 255 °C.

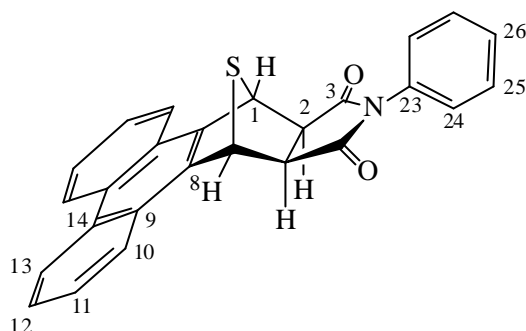
$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ : ber.: 407.098001; gef.: 407.098407.

$^1\text{H-NMR}$ : 3.48 (s, 2 H,  $\text{H}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 5.63 (s, 2 H,  $\text{H}^1$ );  
 7.33 (d, 2 H,  $\text{H}^{24}$ ,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz);  
 7.43 (t, 1 H,  $\text{H}^{26}$ ,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz);  
 7.50 (t, 2 H,  $\text{H}^{25}$ ,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz);  
 7.67 - 7.72 (m, 4 H,  $\text{H}^{11, 12}$ );

8.12 (d, 2 H,  $H^{10}$ ,  ${}^3J = 7.0$  Hz);

8.73 (d, 2 H,  $H^{13}$ ,  ${}^3J = 8.3$  Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR: 52.03 ( $\text{C}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 54.41 ( $\text{C}^1$ );  
 123.63 ( $\text{C}^{13}$ );  
 123.77 ( $\text{C}^{10}$ );  
 125.53 ( $\text{C}^9$ );  
 126.67 ( $\text{C}^{24}$ );  
 126.94 ( $\text{C}^{12}$ );  
 127.38 ( $\text{C}^{11}$ );  
 128.98 ( $\text{C}^{26}$ );  
 129.27 ( $\text{C}^{25}$ );  
 129.73 ( $\text{C}^{14}$ );  
 132.02 ( $\text{C}^{23}$ );  
 142.43 ( $\text{C}^8$ );  
 175.00 ( $\text{C}^3$ ).



IR (KBr): 3075, 3017, s,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 2962, 2939, m,  $\nu(\text{CH})$ ; 1771, 1712, s,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ;  
 1593, 1454, s,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1244, m,  $\nu(\text{CN})$ ; 952, 800, m,  $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ; 744,  
 s,  $\nu(\text{C}-\text{S})$ .

MS: 408 (7); 407 (25,  $\text{M}^+$ ); 373 (48,  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{S}$ ); 329 (14); 234 (100,  
 $\text{M}^+ - \text{NPM}$ ); 226 (13); 189 (3); 173 (5,  $\text{NPM}$ ); 117 (3); 86 (18); 84 (20); 47  
 (5).

### **endo-Addukt**

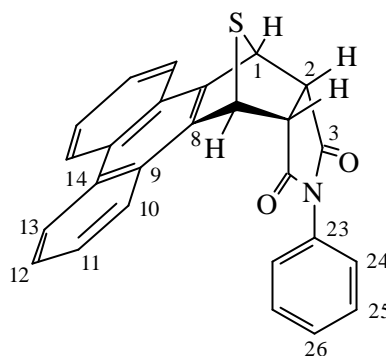
Schmelzpunkt: 217 - 219 °C, Lit.<sup>[49]</sup>: 225 - 226 °C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$  ber.: 407.098001; gef.: 407.096505.



$^1\text{H-NMR}$ : 4.43 - 4.44 (m, 2 H,  $\text{H}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 5.70 - 5.73 (m, 4 H,  $\text{H}^{1, 24}$ );  
 6.90 (t, 2 H,  $\text{H}^{25}$ ,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz);  
 6.99 (t, 1 H,  $\text{H}^{26}$ ,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz);  
 7.61 - 7.66 (m, 4 H,  $\text{H}^{11, 12}$ );  
 8.05 - 8.09 (m, 2 H,  $\text{H}^{10}$ );  
 8.64 - 8.68 (m, 2 H,  $\text{H}^{13}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 53.28 ( $\text{C}^2$ );  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 53.75 ( $\text{C}^1$ );  
 123.05 ( $\text{C}^{13}$ );  
 124.54 ( $\text{C}^{10}$ );  
 125.73 ( $\text{C}^{24}$ );  
 125.93 ( $\text{C}^9$ );  
 127.02 ( $\text{C}^{12}$ );  
 127.48 ( $\text{C}^{11}$ );  
 128.30 ( $\text{C}^{26}$ );  
 128.66 ( $\text{C}^{25}$ );  
 129.70 ( $\text{C}^{14}$ );  
 130.56 ( $\text{C}^{23}$ );  
 138.81 ( $\text{C}^8$ );  
 172.88 ( $\text{C}^3$ ).



IR (KBr): 3068, 3019, m,  $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ ; 2938, 2853, s,  $\nu(\text{CH})$ ; 1769, 1713, s,  $\nu(\text{C=O})$ ;  
 1504, 1455, s,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1260, 1185, m,  $\nu(\text{CN})$ ; 861, 831, m,  
 $\delta(\text{CH}_{\text{arom.}})_{\text{o.o.p.}}$ ; 724, s,  $\nu(\text{C-S})$ .

MS: 408 (7); 407 (18,  $\text{M}^+$ ); 373 (72,  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{S}$ ); 329 (27); 328 (20); 253 (8);  
 234 (100,  $\text{M}^+ - \text{NPM}$ ); 228 (12); 226 (19); 189 (5); 187 (5); 173 (8, NPM);  
 129 (4); 81 (5); 69 (7); 55 (10); 43 (12).

### 9.3.4.2 Druckabhängigkeit der Cycloaddition mit N-Phenylmaleinimid

Eine Stammlösung von 175.9 mg (0.751 mmol) Phenanthro[9,10-c]thiophen (**15**) und 130.1 mg (0.751 mmol) N-Phenylmaleinimid in Toluol wird analog zu 9.3.1.2 behandelt. Die Anteile an NPM sowie des *exo*- und *endo*-Adduktes werden durch Integration der Signale (NPM:  $\delta = 6.84$ ; *exo*-Addukt:  $\delta = 3.48, 5.63$ ; *endo*-Addukt:  $\delta = 4.43 - 4.44, 5.70 - 5.73$ ) bestimmt. Ab einem Druck von 6 kbar treten neben den gewünschten Addukten auch Neben- oder Folgeprodukte auf, so daß eine quantitative Analyse ab diesem Druck nicht mehr möglich ist. Qualitativ läßt sich jedoch beobachten, daß der Anteil an NPM im Gemisch mit steigendem Druck weiter sinkt.

Tab. 9.5: Druckabhängigkeit der Verhältnisse von N-Phenylmaleinimid (NPM), *exo*- und *endo*-Addukt bei der Temperatur  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und der Reaktionszeit  $t = 20\text{ h}$ .

p [kbar]	NPM [%]	<i>exo</i> [%]	<i>endo</i> [%]	<i>exo</i> : <i>endo</i>	Umsatz [%]
$1 \cdot 10^{-3}$	100	-	-	-	-
2.0	86.2	9.2	4.6	66.7 : 33.3	13.8
4.0	65.8	23.2	11.0	67.8 : 32.2	34.2

### 9.3.4.3 Thermolyse des *exo*-Cycloadduktes

20.3 mg (49.9  $\mu\text{mol}$ ) des *exo*-Cycloadduktes werden in etwa 8ml Toluol gelöst und wie in 9.3.1.3 beschrieben thermolysiert. Bei dem erhaltenen Feststoff handelt es sich um ein komplexes Gemisch, so daß eine quantitative Analyse nicht möglich ist. Neben den Signalen des eingesetzten *exo*-Cycloadduktes ( $\delta = 3.48, 5.63$ ) beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch Signale des *endo*-Adduktes ( $\delta = 4.43 - 4.44, 5.70 - 5.73$ ). Weitere Bestandteile des Gemisches sind vermutlich Fragmentierungsprodukte, wie sie auch bei der druckabhängigen Cycloaddition auftreten.



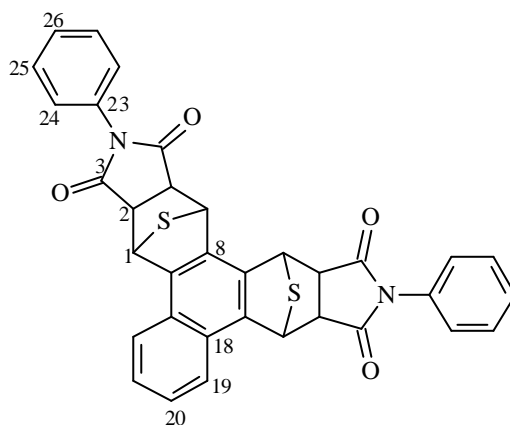
### 9.3.5 Cycloaddition von Naphtho[1,2-c:3,4-c']dithiophen (16)

#### 9.3.5.1 Darstellung der Cycloaddukte mit N-Phenylmaleinimid

Eine Lösung von 26.4 mg (0.11 mmol) Naphtho[1,2-c:3,4-c']dithiophen (**16**) und 38.1 mg (0.22 mmol) NPM in 8 ml Toluol wird in einen PTFE-Schrumpfschlauch gefüllt, abgeschmolzen und bei 12 kbar und 100 °C 20 h thermolysiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entspannen des Autoklaven wird das Toluol unter vermindertem Druck entfernt und aus dem verbleibenden Feststoffgemisch werden durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether / Essigsäureethylester // 4:1) gelbe Kristalle erhalten.

$C_{34}H_{22}N_2O_4S_2$ : ber.: 586.102101; gef.: 586.105531.

$^1H$ -NMR: 3.6 - 4.0 ( $H^2$ , *exo*-Addukte);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 4.0 - 4.4 ( $H^2$ , *endo*-Addukte);  
 4.9 - 5.1 ( $H^1$ , *exo*- und *endo*-Addukte);  
 6.2 - 6.5 ( $H^{24, 25}$ , *endo*-Addukte);  
 7.1 - 7.5 ( $H^{19, 20, 24, 25, 26}$ , *exo*- und *endo*-Addukte).



IR (KBr): 3064, 3032, m,  $\nu(CH_{\text{arom.}})$ ; 2960, m,  $\nu(CH)$ ; 1776, 1723, s,  $\nu(C=O)$ ; 1596, 1495, m,  $\nu(C=C)$ ; 1197, s,  $\nu(CN)$ ; 793, 744 w,  $\delta(CH_{\text{arom.}})_{o.o.p.}$ ; 691, m,  $\nu(C-S)$ .

MS: 586 (3,  $M^+$ ); 554 (2,  $M^+ - S$ ); 518 (2,  $M^+ - 2 H_2S$ ); 413 (11,  $M^+ - NPM$ );  
379 (8,  $413 - H_2S$ ); 240 (75,  $M^+ - 2 NPM$ ); 195 (6); 173 (100, NPM); 145  
(7); 129 (20); 117 (13); 103 (16); 91 (13); 77 (10); 65 (9); 54 (21).

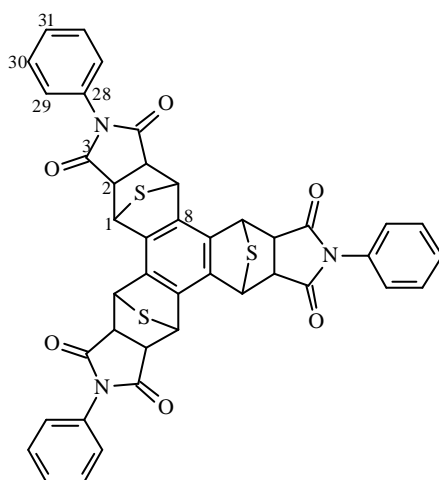
### 9.3.6 Cycloaddition von Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (**18**)

#### 9.3.6.1 Darstellung der Cycloaddukte mit N-Phenylmaleinimid

Eine Lösung von 93.3 mg (0.38 mmol) Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (**18**) und 197.6 mg (1.14 mmol) N-Phenylmaleinimid in Toluol wird wie in Abschnitt 9.3.5.1 beschrieben behandelt. Man erhält einen farblosen Feststoff.

$C_{42}H_{27}N_3O_6S_3$ : ber.: 765.106201; gef.: 765.056530.

$^1H$ -NMR: 3.0 - 3.5 ( $H^2$ , *exo*-Addukte);  
 (CDCl<sub>3</sub>) 4.1 - 4.3 ( $H^2$ , *endo*-Addukte);  
 5.0 - 5.3 ( $H^1$ , *exo*- und *endo*-Addukte);  
 6.6 - 6.8 ( $H^{29, 30}$ , *endo*-Addukte);  
 7.1 - 7.5 ( $H^{29, 30, 31}$ , *exo*- und *endo*-Addukte).



IR (KBr): 3065, 3032, m,  $\nu$ (CH<sub>arom.</sub>); 2959, m,  $\nu$ (CH); 1776, 1698, s,  $\nu$ (C=O); 1596, 1496, s,  $\nu$ (C=C); 1290, 1186, s,  $\nu$ (CN); 827, 796, 754, w,  $\delta$ (CH<sub>arom.</sub>)<sub>o.o.p.</sub>; 691, m,  $\nu$ (C-S).

MS: 765 (3, M<sup>+</sup>); 733 (1, M<sup>+</sup> - S); 592 (8, M<sup>+</sup> - NPM); 558 (1, 592 - H<sub>2</sub>S); 524 (5); 480 (2); 419 (9, M<sup>+</sup> - 2 NPM); 385 (10, 419 - H<sub>2</sub>S); 246 (37,

M<sup>+</sup> - NPM); 240 (12); 185 (6); 173 (100, NPM); 129 (20); 103 (14); 91 (10); 73 (23); 54 (21); 44 (23).

## 9.4 Röntgenstrukturanalysen

### 9.4.1 Allgemeine Daten und Meßparameter

Die Daten der Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer aufgezeichnet. Die Atome wurden aufgrund der besseren Handhabung durchnummeriert und nicht nach IUPAC-Nomenklatur beziffert. Dadurch ergeben sich Abweichungen gegenüber Kapitel 6.

Tab. 9.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen von **12**, **17** und **18**.

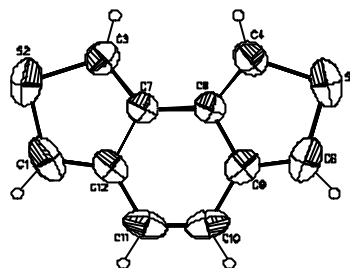
	<b>12</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
Identification code	zwerdw1m	trsrnw0m	trist2m
Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> S <sub>3</sub>
Formula weight	190.27	246.35	246.35
Density (calculated) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.449	1.531	1.581
F(000)	392	504	504
Temperature [K]	203(2)	203(2)	130(2)
Crystal size [mm]	0.23x0.18x0.10	0.18x0.13x0.03	0.34x0.26x0.12
Crystal color	pale yellow	pale yellow	colorless
Crystal description	plate	plate	plate
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions [Å, °]	a = 17.825(3) α = 90 b = 5.9503(10) β = 96.228(3) c = 8.2708(14) γ = 90	a = 8.8509(12) α = 90 b = 11.5202(16) β = 112.503(3) c = 11.3422(16) γ = 90	a = 11.33960(10) α = 90 b = 5.76080(10) β = 102.4440(10) c = 16.2216(2) γ = 90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	872.1(3)	1068.4(3)	1034.78(2)
Z	4	4	4
Cell measurement reflections used	1680	3327	8192
Cell measurement theta min/max	3.45 to 28.32°	2.51 to 28.32°	2.46 to 31.43°
Diffractometer control software	Vers.	Vers.	Vers.
Bruker AXS SMART	5.054 1997/98	5.054 1997/98	5.049 1997/98
Diffractometer measurement device	Siemens SMART CCD area detector system		

	12	17	18
Diffraction measurement method	Fullsphere data collection in omega at 0.3° scan width		
Detector distance [cm]	4.457	4.457	4.457
Theta range for data collection	3.45 to 28.32°	2.51 to 28.32°	2.46 to 31.43
Completeness to theta = 28.32°	90.9 %	99.7 %	97 %
Index ranges	-20<=h<=22, -3<=k<=7, -8<=l<=11	-11<=h<=11, -15<=k<=15, -15<=l<=15	-13<=h<=14, -1<=k<=8, -20<=l<=20
Computing data reduction	Bruker AXS SAINT Vers. 6.0	Bruker AXS SAINT Vers. 6.0	Siemens SAINT Vers. 4.050
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	0.543	0.651	0.672
Computing absorption correction	Bruker AXS SADABS program multiscan		
Absorption correction details	'R.H. Blessing, Acta Cryst. (1995) A51 33-38'		
R(merg) before/after correction	0.0619 / 0.0412	0.0915 / 0.0454	0.0382 / 0.0292
Max/min transmission	1.00 / 0.64	1.00 / 0.77	1.00 / 0.74
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers.5.10	Bruker AXS SHELXTL Vers.5.10	Siemens SHELXTL Vers. 5.03
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers.5.10	Bruker AXS SHELXTL Vers.5.10	Siemens SHELXTL Vers. 5.03
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Reflections collected	8044	14466	10847
Independent reflections	1978 [R(int) = 0.0467]	2657 [R(int) = 0.0499]	2798 [R(int) = 0.0288]
Data / restraints / parameters	1291 / 0 / 109	1947 / 0 / 196	2633 / 1 / 271
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.055	0.995	1.094
Weighting details	w = 1/[s <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+ (0.1033*P) <sup>2</sup> ] where P = (Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	w = 1/[s <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+ (0.0868*P) <sup>2</sup> ] where P = (Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	w = 1/[s <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+ (0.00706*P) <sup>2</sup> ]+ 0.199*P where P = (Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0652, wR2 = 0.1527	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1154	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0966
R indices (all data)	R1 = 0.0922, wR2 = 0.1700	R1 = 0.0636, wR2 = 0.1238	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0985
Largest diff. Peak and hole [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.779 and -0.252	0.707 and -0.281	0.826 and -0.301
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometrics with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon		

### 9.4.2 Benzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen (12)

Summenformel:  $C_{10}H_6S_2$

Kristallstruktur:



Tab. 9.7: Atomkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  [ $\cdot 10^4$ ] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren  $U(\text{eq})$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **12**.

	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})$
C(1)	881(2)	4743(6)	1936(3)	68(1)
S(2)	789(1)	7185(2)	850(1)	72(1)
C(3)	1732(2)	7722(4)	1153(3)	50(1)
C(4)	3492(2)	7260(5)	2245(3)	57(1)
S(5)	4344(1)	6208(2)	3030(1)	84(1)
C(6)	3946(2)	3890(5)	3774(4)	72(1)
C(7)	2113(1)	6070(3)	2062(2)	40(1)
C(8)	2910(1)	5865(3)	2548(2)	41(1)
C(9)	3183(2)	3903(4)	3445(3)	51(1)
C(10)	2655(2)	2216(4)	3874(3)	58(1)
C(11)	1919(2)	2418(4)	3449(3)	56(1)
C(12)	1616(1)	4316(4)	2504(3)	48(1)

Tab. 9.8: H-Atomkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  [ $\cdot 10^4$ ] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren  $U(\text{eq})$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **12**.

	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})$
H(1)	468	3781	2131	81
H(3)	1968	9017	736	60
H(4)	3427	8654	1662	68
H(6)	4225	2713	4360	86
H(10)	2840	912	4473	70
H(11)	1582	1280	3760	68

Tab. 9.9: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **12**.

Bindungslängen			
C(1)-C(12)	1.367(4)	C(6)-C(9)	1.357(4)
C(1)-S(2)	1.707(4)	C(7)-C(8)	1.439(4)
S(2)-C(3)	1.703(3)	C(7)-C(12)	1.441(3)
C(3)-C(7)	1.372(3)	C(8)-C(9)	1.439(3)
C(4)-C(8)	1.372(3)	C(9)-C(10)	1.446(4)
C(4)-S(5)	1.705(3)	C(10)-C(11)	1.326(4)
S(5)-C(6)	1.697(3)	C(11)-C(12)	1.445(4)
Bindungswinkel			
C(12)-C(1)-S(2)	111.9(2)	C(4)-C(8)-C(9)	111.4(2)
C(3)-S(2)-C(1)	92.59(13)	C(7)-C(8)-C(9)	118.8(2)
C(7)-C(3)-S(2)	111.61(19)	C(6)-C(9)-C(8)	112.5(2)
C(8)-C(4)-S(5)	111.6(2)	C(6)-C(9)-C(10)	127.7(2)
C(6)-S(5)-C(4)	92.65(14)	C(8)-C(9)-C(10)	119.8(2)
C(9)-C(6)-S(5)	111.8(2)	C(11)-C(10)-C(9)	121.6(2)
C(3)-C(7)-C(8)	128.9(2)	C(10)-C(11)-C(12)	121.0(2)
C(3)-C(7)-C(12)	112.1(2)	C(1)-C(12)-C(7)	111.8(2)
C(8)-C(7)-C(12)	118.89(19)	C(1)-C(12)-C(11)	128.3(2)
C(4)-C(8)-C(7)	129.8(2)	C(7)-C(12)-C(11)	119.9(2)

Tab. 9.10: Anisotrope atomare Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **12**.

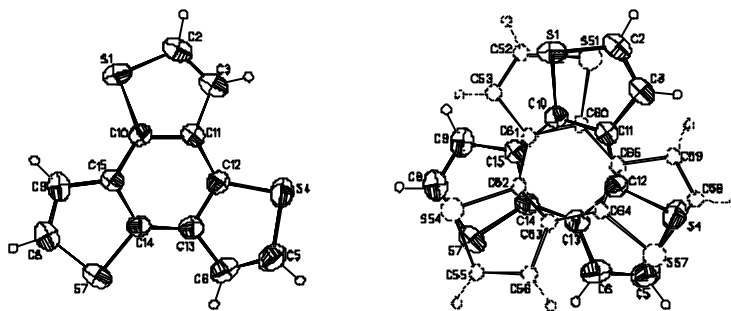
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	53(2)	99(2)	53(2)	-20(1)	16(1)	-26(2)
S(2)	53(1)	104(1)	57(1)	-10(1)	-2(1)	14(1)
C(3)	57(2)	53(1)	39(1)	-3(1)	-1(1)	3(1)
C(4)	52(2)	63(2)	56(2)	0(1)	5(1)	-11(1)
S(5)	47(1)	110(1)	96(1)	-9(1)	4(1)	-6(1)
C(6)	59(2)	92(2)	62(2)	-1(2)	-3(2)	23(2)
C(7)	48(1)	44(1)	30(1)	-5(1)	4(1)	-6(1)
C(8)	46(1)	44(1)	33(1)	-3(1)	5(1)	-2(1)
C(9)	61(2)	52(1)	39(1)	-4(1)	5(1)	7(1)
C(10)	93(2)	43(1)	41(1)	6(1)	14(1)	6(1)
C(11)	85(2)	47(1)	40(1)	-2(1)	21(1)	-20(1)
C(12)	55(2)	55(1)	36(1)	-10(1)	11(1)	-15(1)



## 9.4.3 Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (17)

Summenformel:  $C_{12}H_6S_3$ 

Kristallstruktur:

Tab. 9.11: Atomkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  [ $\cdot 10^4$ ] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren  $U(\text{eq})$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **17**.

	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})$
S(1)	1405(1)	4459(1)	9368(1)	49(1)
C(2)	1098(3)	5689(2)	8434(2)	50(1)
C(3)	2202(3)	5823(2)	7899(2)	44(1)
S(4)	5265(1)	5518(1)	6820(1)	54(1)
C(5)	6847(4)	4541(3)	6962(3)	59(1)
C(6)	6946(3)	3678(2)	7740(2)	50(1)
S(7)	6568(1)	1743(1)	9871(1)	50(1)
C(8)	5298(3)	1481(2)	10666(2)	51(1)
C(9)	4092(3)	2252(2)	10431(2)	47(1)
C(10)	3113(2)	4095(2)	9066(2)	33(1)
C(11)	3382(3)	4901(2)	8241(2)	33(1)
C(12)	4713(4)	4688(2)	7854(2)	35(1)
C(13)	5728(3)	3719(3)	8281(3)	37(1)
C(14)	5443(3)	2956(2)	9144(3)	35(1)
C(15)	4151(4)	3125(2)	9550(2)	33(1)
S(21)	1351(9)	5011(8)	8645(8)	70(2)
C(22)	1340(60)	3870(40)	9670(40)	111(14)
C(23)	2630(40)	3130(30)	10090(30)	87(8)
S(24)	6066(10)	1748(6)	10500(8)	68(2)
C(25)	7660(40)	1770(20)	9920(20)	62(6)
C(26)	7550(30)	2680(20)	9100(20)	65(6)
S(27)	6403(9)	4890(6)	7004(7)	53(2)
C(28)	4800(40)	6050(30)	6600(30)	67(8)
C(29)	3640(30)	5810(20)	6980(20)	62(6)
C(30)	3170(20)	4470(20)	8630(30)	31(4)
C(31)	3690(30)	3480(20)	9415(19)	22(4)
C(32)	5100(30)	2981(18)	9446(19)	25(5)
C(33)	5960(20)	3310(20)	8840(20)	31(4)
C(34)	5410(30)	4260(20)	8000(20)	29(4)

C(35)

4140(30)

4831(16)

7924(17)

22(4)

---

Tab. 9.12: H-Atomkoordinaten x, y und z [ $\cdot 10^4$ ] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren  $U(\text{eq})$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **17**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
H(2)	202	6207	8308	60
H(3)	2199	6471	7367	52
H(5)	7563	4685	6523	70
H(6)	7746	3076	7879	60
H(8)	5483	838	11241	61
H(9)	3297	2208	10814	56
H(22)	441	3774	9931	133
H(23)	2792	2510	10687	104
H(25)	8583	1263	10226	74
H(26)	8307	2844	8707	78
H(28)	4777	6715	6079	80
H(29)	2625	6224	6762	75

Tab. 9.13: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von **17**.

Bindungslängen			
S(1)-C(10)	1.725(2)	S(21)-C(30)	1.73(2)
S(1)-C(2)	1.727(3)	S(21)-C(22)	1.75(5)
C(2)-C(3)	1.342(3)	C(22)-C(23)	1.36(5)
C(3)-C(11)	1.435(3)	C(23)-C(31)	1.48(4)
S(4)-C(12)	1.722(2)	S(24)-C(25)	1.77(3)
S(4)-C(5)	1.755(3)	S(24)-C(32)	1.84(2)
C(5)-C(6)	1.309(4)	C(25)-C(26)	1.38(3)
C(6)-C(13)	1.432(3)	C(26)-C(33)	1.51(3)
S(7)-C(8)	1.716(3)	S(27)-C(34)	1.83(2)
S(7)-C(14)	1.731(2)	S(27)-C(28)	1.88(3)
C(8)-C(9)	1.335(3)	C(28)-C(29)	1.29(4)
C(9)-C(15)	1.432(3)	C(29)-C(35)	1.50(3)
C(10)-C(11)	1.402(3)	C(30)-C(31)	1.40(3)
C(10)-C(15)	1.418(3)	C(30)-C(35)	1.44(3)
C(11)-C(12)	1.427(3)	C(31)-C(32)	1.36(3)
C(12)-C(13)	1.398(4)	C(32)-C(33)	1.26(3)
C(13)-C(14)	1.408(4)	C(33)-C(34)	1.41(3)
C(14)-C(15)	1.400(3)	C(34)-C(35)	1.27(3)

Tab. 9.14: Bindungswinkel [°] von **17**.

Bindungswinkel			
C(10)-S(1)-C(2)	91.22(14)	C(30)-S(21)-C(22)	89(2)
C(3)-C(2)-S(1)	113.68(18)	C(23)-C(22)-S(21)	119(4)
C(2)-C(3)-C(11)	111.9(2)	C(22)-C(23)-C(31)	105(3)
C(12)-S(4)-C(5)	90.34(16)	C(25)-S(24)-C(32)	89.1(13)
C(6)-C(5)-S(4)	113.3(2)	C(26)-C(25)-S(24)	114(2)
C(5)-C(6)-C(13)	113.3(2)	C(25)-C(26)-C(33)	109(2)
C(8)-S(7)-C(14)	91.09(15)	C(34)-S(27)-C(28)	86.4(14)
C(9)-C(8)-S(7)	114.39(19)	C(29)-C(28)-S(27)	113(2)
C(8)-C(9)-C(15)	111.5(2)	C(28)-C(29)-C(35)	110(2)
C(11)-C(10)-C(15)	122.04(19)	C(31)-C(30)-C(35)	117.7(17)
C(11)-C(10)-S(1)	110.9(2)	C(31)-C(30)-S(21)	111(2)
C(15)-C(10)-S(1)	127.0(2)	C(35)-C(30)-S(21)	131(2)
C(10)-C(11)-C(12)	117.56(18)	C(32)-C(31)-C(30)	115.8(18)
C(10)-C(11)-C(3)	112.3(2)	C(32)-C(31)-C(23)	129(3)
C(12)-C(11)-C(3)	130.2(3)	C(30)-C(31)-C(23)	115(2)
C(13)-C(12)-C(11)	121.8(2)	C(33)-C(32)-C(31)	126(2)
C(13)-C(12)-S(4)	111.5(3)	C(33)-C(32)-S(24)	111(2)
C(11)-C(12)-S(4)	126.7(3)	C(31)-C(32)-S(24)	122.5(19)
C(12)-C(13)-C(14)	118.5(2)	C(32)-C(33)-C(34)	119(2)
C(12)-C(13)-C(6)	111.6(3)	C(32)-C(33)-C(26)	117(3)
C(14)-C(13)-C(6)	129.9(3)	C(34)-C(33)-C(26)	124(3)
C(15)-C(14)-C(13)	121.9(2)	C(35)-C(34)-C(33)	121(2)
C(15)-C(14)-S(7)	110.4(3)	C(35)-C(34)-S(27)	112(2)
C(13)-C(14)-S(7)	127.7(3)	C(33)-C(34)-S(27)	127(2)
C(14)-C(15)-C(10)	118.1(2)	C(34)-C(35)-C(30)	120.6(19)
C(14)-C(15)-C(9)	112.6(3)	C(34)-C(35)-C(29)	117(2)
C(10)-C(15)-C(9)	129.2(3)	C(30)-C(35)-C(29)	122(2)

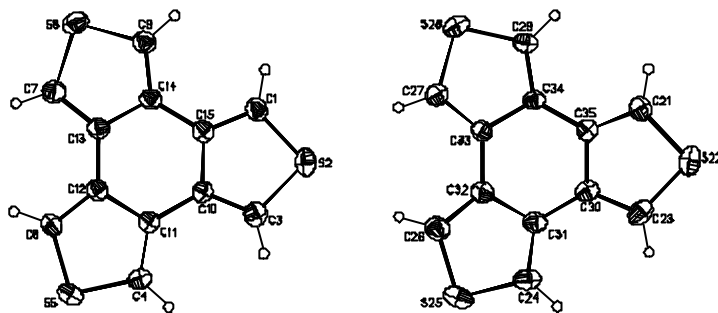
Tab. 9.15: Anisotrope atomare Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **17**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	37(1)	59(1)	53(1)	-5(1)	21(1)	4(1)
C(2)	43(1)	46(1)	50(1)	-3(1)	6(1)	10(1)
C(3)	42(1)	37(1)	42(1)	-5(1)	5(1)	7(1)
S(4)	70(1)	47(1)	54(1)	5(1)	34(1)	-6(1)
C(5)	64(2)	59(2)	70(2)	-6(1)	43(2)	-1(1)
C(6)	45(1)	54(1)	57(1)	-11(1)	28(1)	-3(1)
S(7)	50(1)	39(1)	54(1)	0(1)	12(1)	12(1)
C(8)	58(1)	45(1)	44(1)	6(1)	13(1)	1(1)
C(9)	59(1)	42(1)	38(1)	2(1)	17(1)	-6(1)
C(10)	30(1)	35(1)	33(1)	-3(1)	11(1)	-3(1)
C(11)	34(1)	30(1)	32(1)	-3(1)	7(1)	0(1)
C(12)	36(1)	36(1)	36(1)	-3(1)	16(1)	-3(1)
C(13)	36(1)	35(1)	39(1)	-5(1)	14(1)	-1(1)
C(14)	32(1)	33(1)	39(1)	-5(1)	13(1)	0(1)
C(15)	34(1)	33(1)	31(1)	-2(1)	9(1)	0(1)

## 9.3.4 Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen (18)

Summenformel:  $C_{12}H_6S_3$ 

Kristallstruktur:

Tab. 9.16: Atomkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  [ $\cdot 10^4$ ] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren  $U(\text{eq})$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **18**.

	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})$
C(1)	6154(3)	3603(5)	5173(2)	30(1)
S(2)	7091(1)	3871(1)	6149(1)	34(1)
C(3)	7818(3)	6237(5)	5841(2)	31(1)
C(4)	8625(3)	10307(5)	4768(2)	26(1)
S(5)	8693(1)	12225(1)	3985(1)	31(1)
C(6)	7508(3)	10962(5)	3306(2)	27(1)
C(7)	5377(3)	7623(5)	2470(2)	32(1)
S(8)	4371(1)	5364(2)	2282(1)	36(1)
C(9)	4847(3)	4309(5)	3283(2)	31(1)
C(10)	7349(3)	6824(4)	5014(2)	23(1)
C(11)	7710(2)	8721(5)	4523(2)	24(1)
C(12)	7057(3)	9101(5)	3664(2)	24(1)
C(13)	6065(3)	7559(5)	3276(2)	25(1)
C(14)	5755(3)	5634(5)	3748(2)	25(1)
C(15)	6389(3)	5297(5)	4627(2)	24(1)
C(21)	11720(3)	1103(5)	1641(2)	31(1)
S(22)	11847(1)	-1320(1)	1052(1)	39(1)
C(23)	10314(3)	-1554(5)	714(2)	33(1)
C(24)	7521(3)	-639(5)	349(2)	35(1)
S(25)	6131(1)	583(2)	293(1)	42(1)
C(26)	6715(3)	2793(6)	960(2)	35(1)
C(27)	8499(3)	5990(5)	2255(2)	28(1)
S(28)	9753(1)	7203(1)	2870(1)	31(1)
C(29)	10682(3)	5246(5)	2551(2)	27(1)
C(30)	9715(3)	189(5)	1038(2)	25(1)
C(31)	8418(3)	610(5)	862(2)	27(1)
C(32)	7953(3)	2608(5)	1226(2)	26(1)
C(33)	8771(3)	4107(4)	1806(2)	24(1)
C(34)	10058(3)	3667(4)	1986(2)	23(1)

C(35)

10540(3)

1735(4)

1582(2)

24(1)

---

Tab. 9.17: H-Atomkoordinaten x, y und z [ $\cdot 10^4$ ] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren U(eq) [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **18**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5540	2437	5026	36
H(3)	8476	7038	6200	37
H(4)	9157	10325	5315	32
H(6)	7193	11487	2739	33
H(7)	5452	8786	2061	38
H(9)	4517	2956	3495	37
H(21)	12394	1911	1979	37
H(23)	9918	-2742	340	40
H(24)	7657	-2029	56	42
H(26)	6241	4008	1133	42
H(27)	7693	6549	2222	34
H(29)	11544	5238	2745	33

Tab. 9.18: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von **18**.

Bindungslängen			
C(1)-C(15)	1.383(4)	C(21)-C(35)	1.370(4)
C(1)-S(2)	1.713(3)	C(21)-S(22)	1.715(3)
S(2)-C(3)	1.721(3)	S(22)-C(23)	1.712(4)
C(3)-C(10)	1.374(4)	C(23)-C(30)	1.378(4)
C(4)-C(11)	1.376(4)	C(24)-C(31)	1.371(4)
C(4)-S(5)	1.697(3)	C(24)-S(25)	1.711(4)
S(5)-C(6)	1.707(3)	S(25)-C(26)	1.709(4)
C(6)-C(12)	1.370(4)	C(26)-C(32)	1.382(5)
C(7)-C(13)	1.371(4)	C(27)-C(33)	1.378(4)
C(7)-S(8)	1.714(3)	C(27)-S(28)	1.701(3)
S(8)-C(9)	1.708(3)	S(28)-C(29)	1.699(3)
C(9)-C(14)	1.370(4)	C(29)-C(34)	1.374(4)
C(10)-C(15)	1.434(4)	C(30)-C(35)	1.445(4)
C(10)-C(11)	1.462(4)	C(30)-C(31)	1.457(4)
C(11)-C(12)	1.447(4)	C(31)-C(32)	1.444(4)
C(12)-C(13)	1.465(4)	C(32)-C(33)	1.454(4)
C(13)-C(14)	1.434(4)	C(33)-C(34)	1.448(4)
C(14)-C(15)	1.464(4)	C(34)-C(35)	1.456(4)

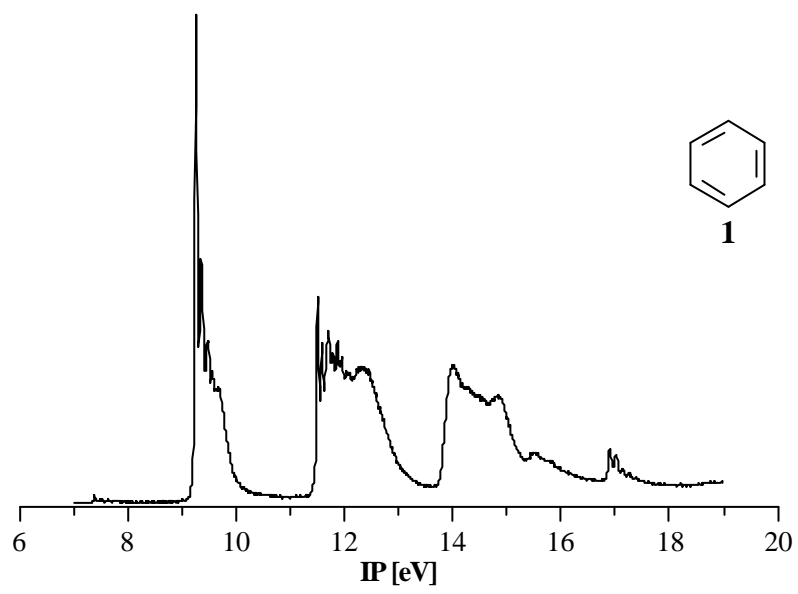
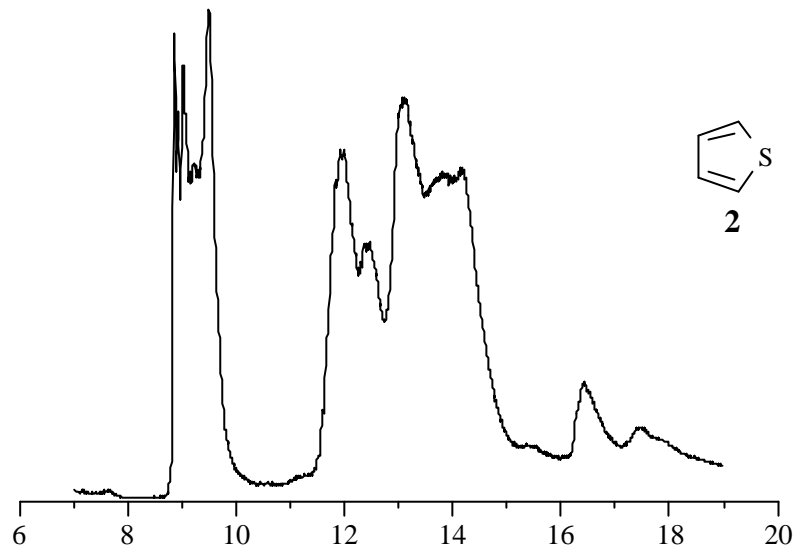


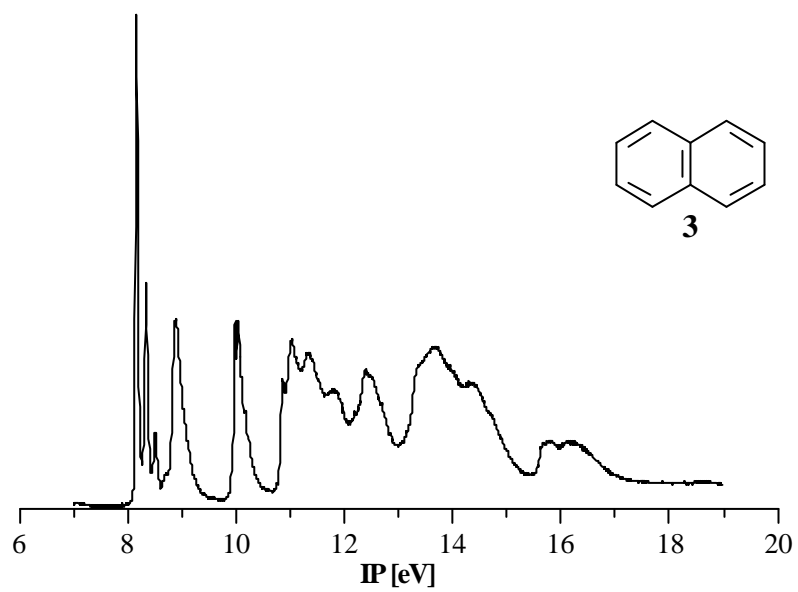
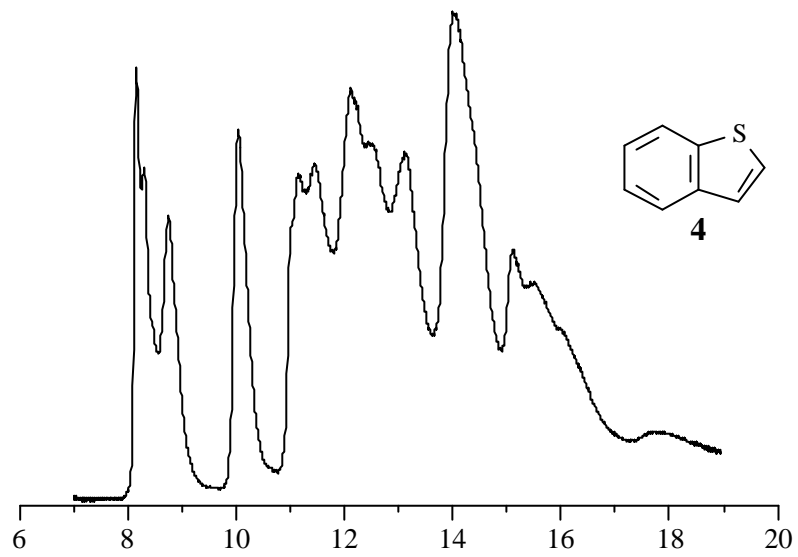
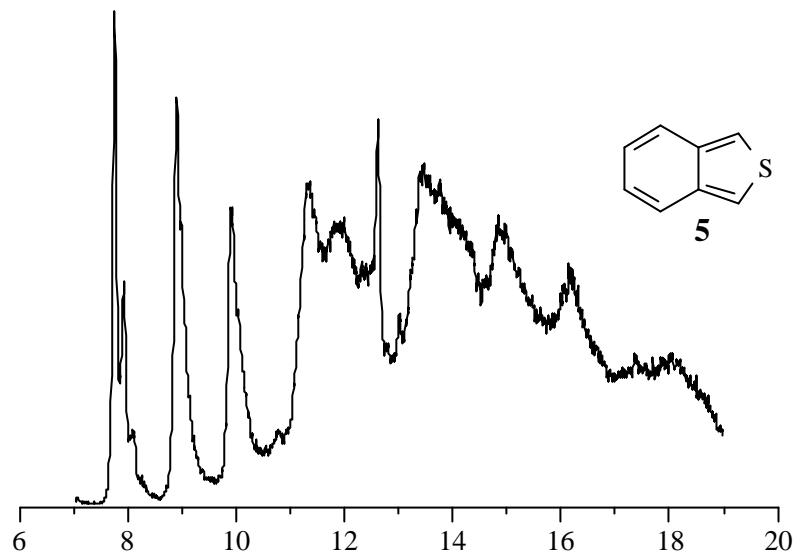
Tab. 9.19: Bindungswinkel [°] von **18**.

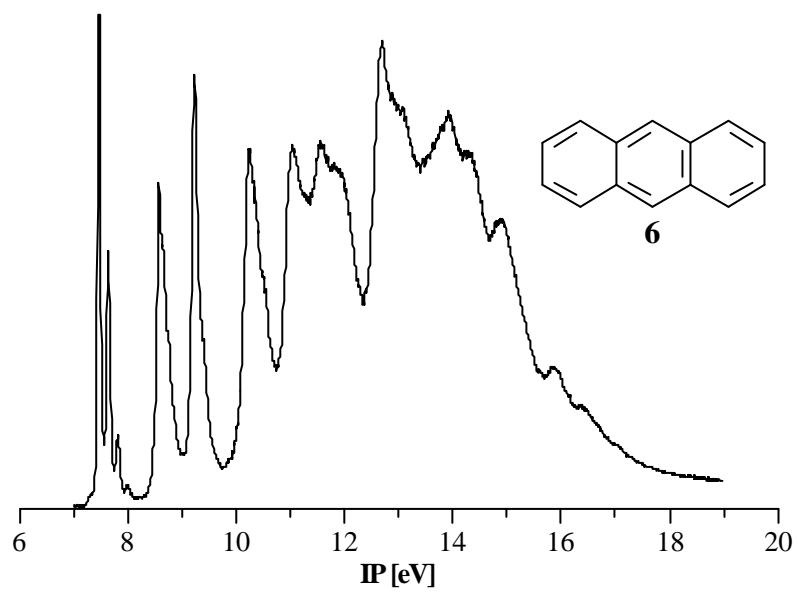
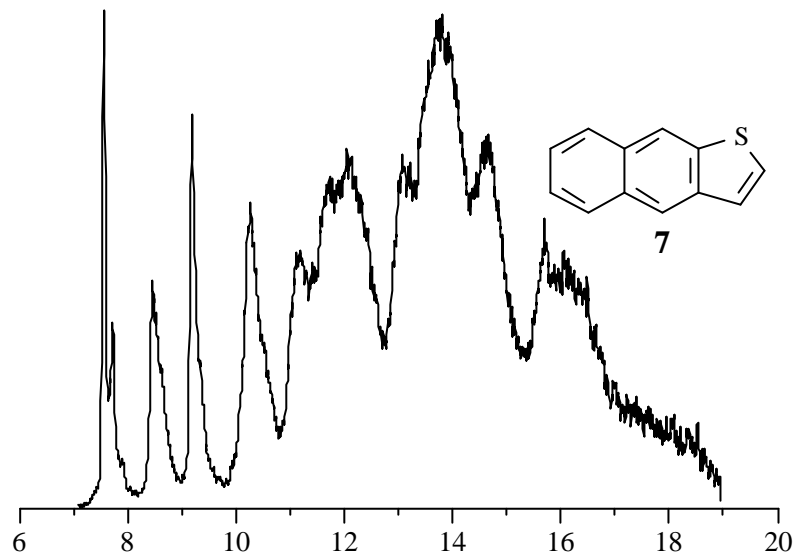
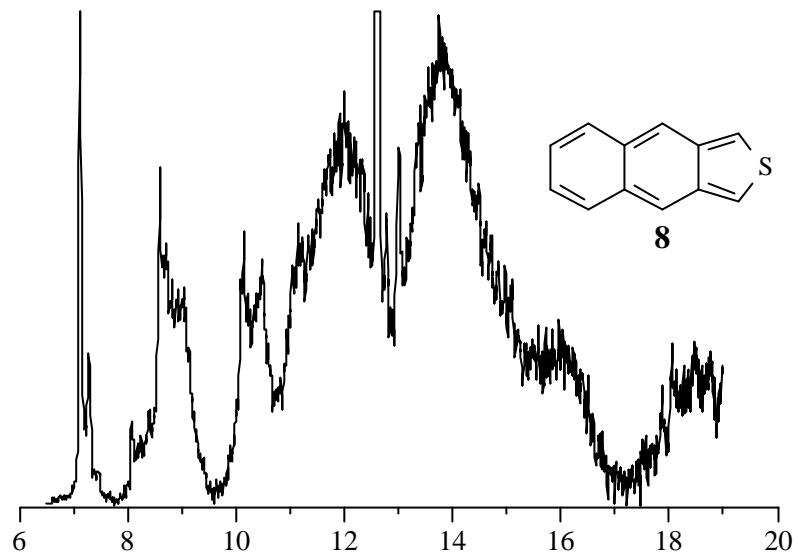
Bindungswinkel			
C(15)-C(1)-S(2)	111.2(2)	C(35)-C(21)-S(22)	112.1(2)
C(1)-S(2)-C(3)	92.5(2)	C(23)-S(22)-C(21)	92.3(2)
C(10)-C(3)-S(2)	111.7(2)	C(30)-C(23)-S(22)	111.7(2)
C(11)-C(4)-S(5)	111.7(2)	C(31)-C(24)-S(25)	111.7(2)
C(4)-S(5)-C(6)	92.8(2)	C(26)-S(25)-C(24)	92.7(2)
C(12)-C(6)-S(5)	111.9(3)	C(32)-C(26)-S(25)	111.6(3)
C(13)-C(7)-S(8)	111.6(2)	C(33)-C(27)-S(28)	112.3(2)
C(9)-S(8)-C(7)	92.3(2)	C(29)-S(28)-C(27)	92.5(2)
C(14)-C(9)-S(8)	111.8(2)	C(34)-C(29)-S(28)	112.2(2)
C(3)-C(10)-C(15)	112.0(3)	C(23)-C(30)-C(35)	112.0(3)
C(3)-C(10)-C(11)	128.4(3)	C(23)-C(30)-C(31)	127.3(3)
C(15)-C(10)-C(11)	119.7(2)	C(35)-C(30)-C(31)	120.7(2)
C(4)-C(11)-C(12)	112.0(3)	C(24)-C(31)-C(32)	112.2(3)
C(4)-C(11)-C(10)	128.5(3)	C(24)-C(31)-C(30)	128.1(3)
C(12)-C(11)-C(10)	119.5(2)	C(32)-C(31)-C(30)	119.6(3)
C(6)-C(12)-C(11)	111.5(3)	C(26)-C(32)-C(31)	111.7(3)
C(6)-C(12)-C(13)	127.9(3)	C(26)-C(32)-C(33)	128.3(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.5(2)	C(31)-C(32)-C(33)	120.0(3)
C(7)-C(13)-C(14)	112.1(3)	C(27)-C(33)-C(34)	111.2(3)
C(7)-C(13)-C(12)	128.3(3)	C(27)-C(33)-C(32)	128.7(3)
C(14)-C(13)-C(12)	119.6(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120.1(2)
C(9)-C(14)-C(13)	112.2(3)	C(29)-C(34)-C(33)	111.8(3)
C(9)-C(14)-C(15)	128.0(3)	C(29)-C(34)-C(35)	128.1(3)
C(13)-C(14)-C(15)	119.8(3)	C(33)-C(34)-C(35)	120.2(2)
C(1)-C(15)-C(10)	112.6(3)	C(21)-C(35)-C(30)	111.9(3)
C(1)-C(15)-C(14)	126.5(3)	C(21)-C(35)-C(34)	128.8(3)
C(10)-C(15)-C(14)	120.8(2)	C(30)-C(35)-C(34)	119.3(3)

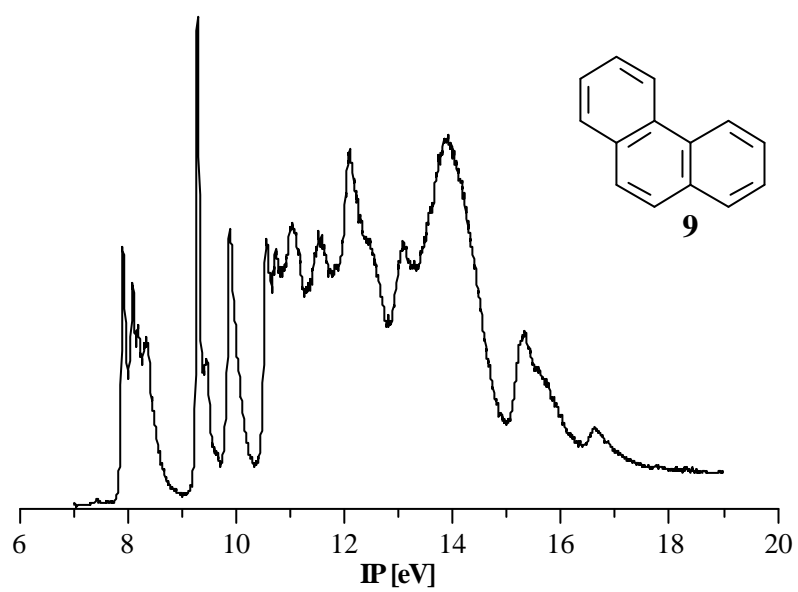
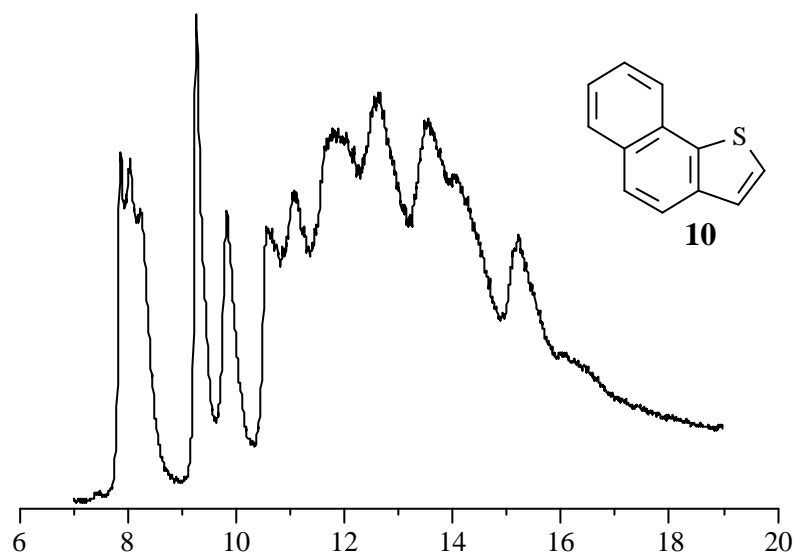
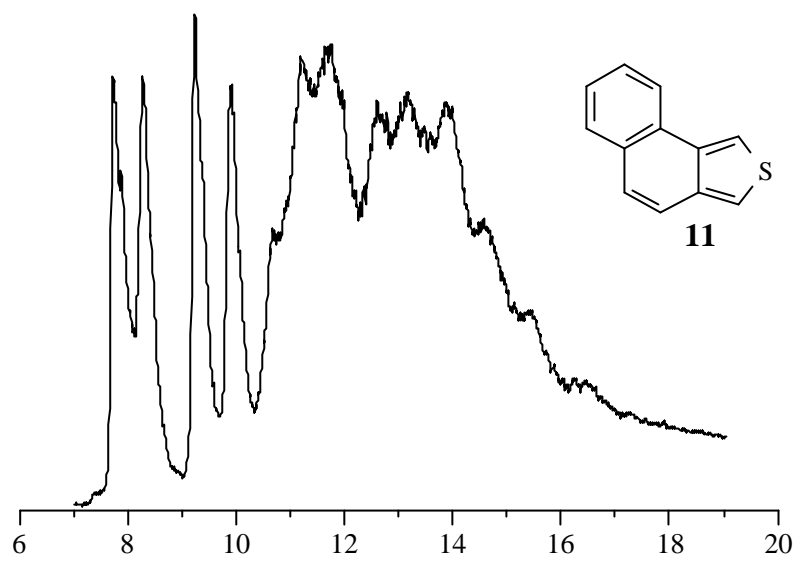
Tab. 9.20: Anisotrope atomare Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **18**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	27(2)	29(1)	34(2)	7(1)	6(1)	1(1)
S(2)	37(1)	33(1)	32(1)	10(1)	9(1)	7(1)
C(3)	27(2)	31(1)	34(2)	3(1)	6(1)	5(1)
C(4)	23(2)	27(1)	29(2)	-4(1)	2(1)	0(1)
S(5)	30(1)	24(1)	41(1)	-2(1)	11(1)	-5(1)
C(6)	29(2)	26(1)	29(2)	2(1)	9(1)	-3(1)
C(7)	22(2)	38(2)	34(2)	2(1)	6(1)	-2(1)
S(8)	27(1)	43(1)	35(1)	-3(1)	-1(1)	-4(1)
C(9)	25(2)	32(1)	35(2)	1(1)	6(1)	-3(1)
C(10)	21(2)	24(1)	24(2)	0(1)	5(1)	4(1)
C(11)	21(1)	23(1)	27(2)	0(1)	7(1)	2(1)
C(12)	21(1)	25(1)	28(2)	1(1)	7(1)	1(1)
C(13)	19(1)	28(1)	28(2)	1(1)	6(1)	0(1)
C(14)	17(1)	27(1)	30(2)	1(1)	5(1)	0(1)
C(15)	19(1)	26(1)	29(2)	1(1)	7(1)	3(1)
C(21)	28(2)	34(1)	31(2)	2(1)	8(1)	0(1)
S(22)	42(1)	36(1)	41(1)	2(1)	15(1)	13(1)
C(23)	47(2)	25(1)	26(2)	1(1)	6(1)	5(1)
C(24)	39(2)	32(1)	29(2)	-3(1)	-2(2)	-5(1)
S(25)	32(1)	50(1)	39(1)	-3(1)	-4(1)	-10(1)
C(26)	32(2)	44(2)	27(2)	-2(1)	3(2)	0(1)
C(27)	30(2)	26(1)	27(2)	-1(1)	5(1)	0(1)
S(28)	42(1)	23(1)	26(1)	-3(1)	6(1)	-3(1)
C(29)	28(2)	26(1)	26(2)	0(1)	0(1)	-4(1)
C(30)	33(2)	24(1)	18(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
C(31)	29(2)	26(1)	22(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
C(32)	27(2)	29(1)	21(2)	1(1)	5(1)	-3(1)
C(33)	23(2)	26(1)	22(2)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(34)	26(1)	20(1)	22(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(35)	26(2)	23(1)	23(2)	2(1)	6(1)	0(1)

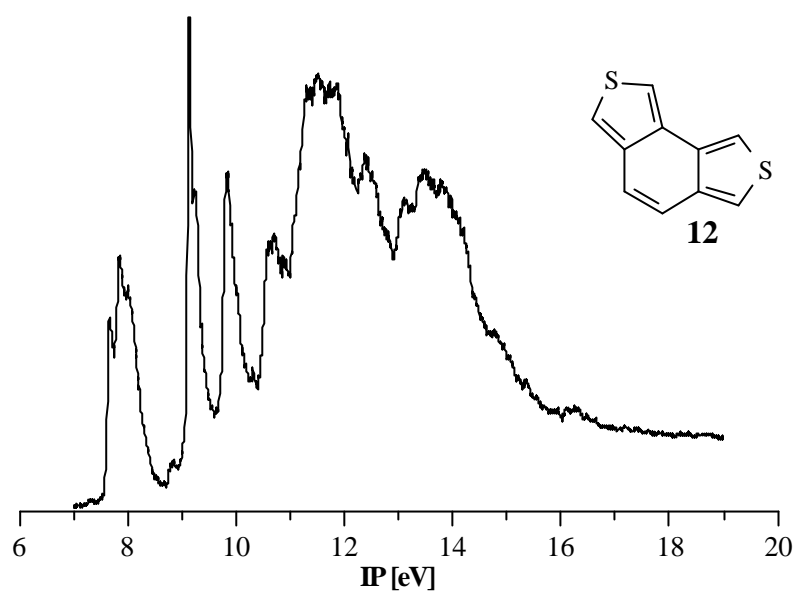
**10 Photoelektronenspektren**



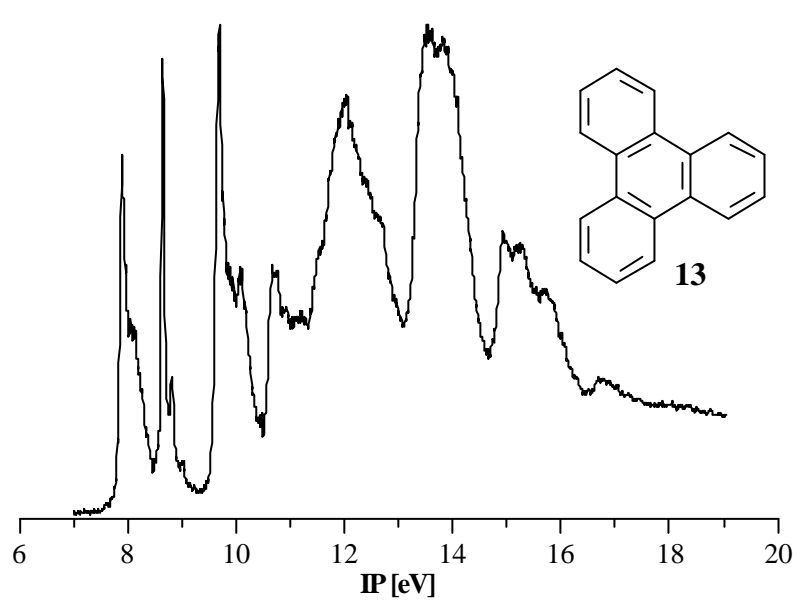
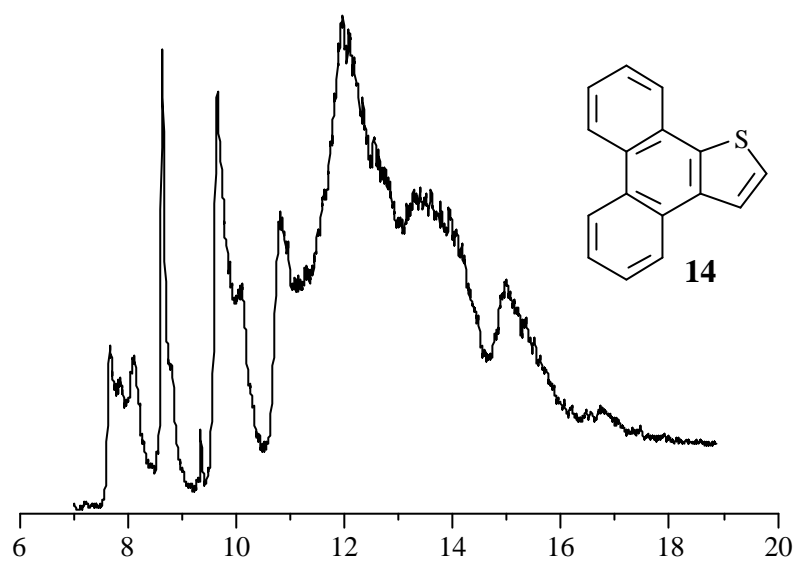
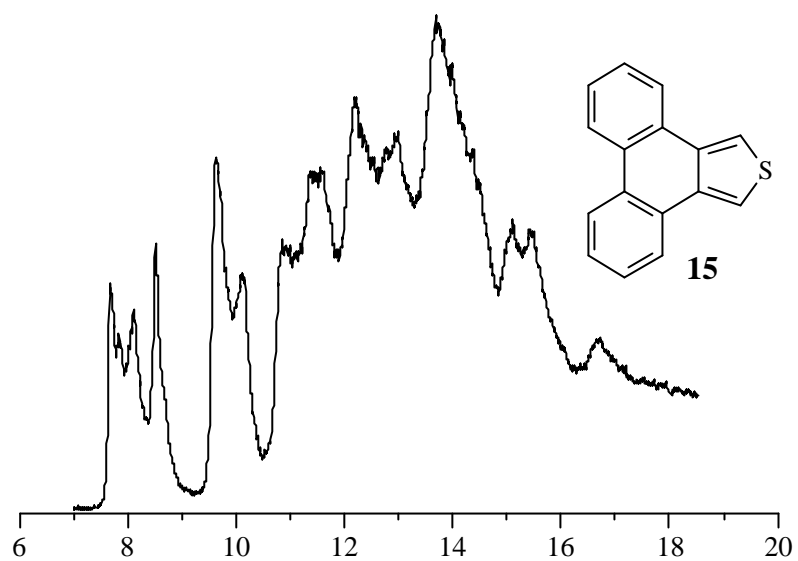


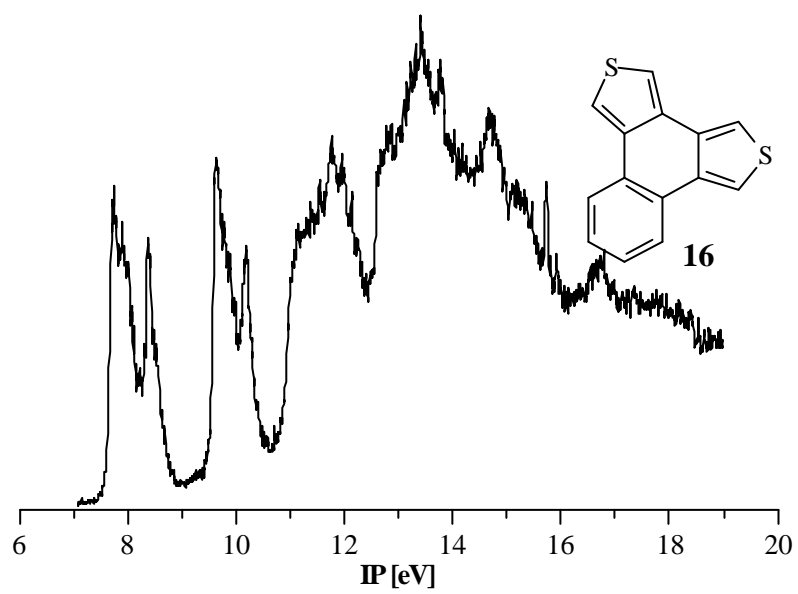
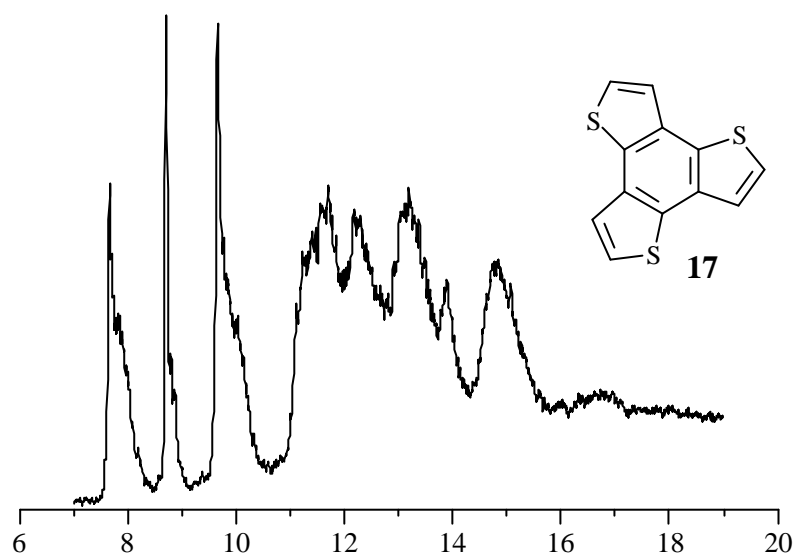
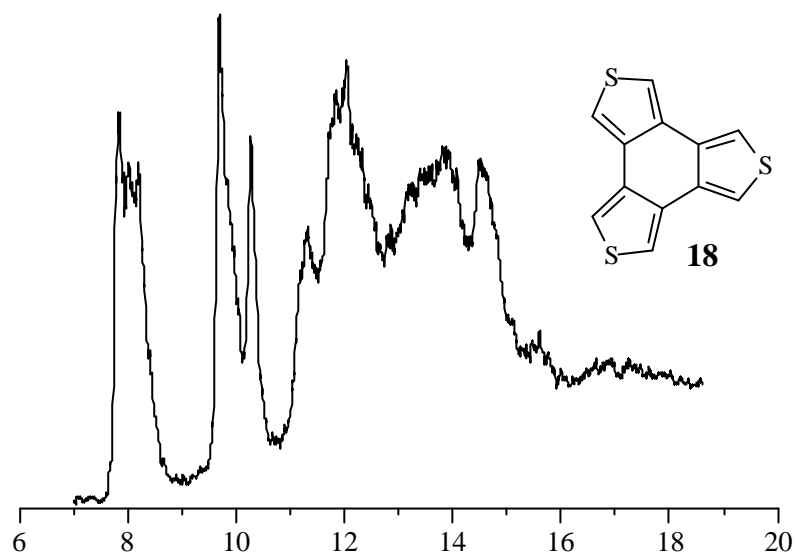












## 11 Literatur

1. M. Faraday, *Phil. Trans.* **1825**, 115, 440.
2. A. Weissberger, *The chemistry of heterocyclic compounds*, Bd. 3, Wiley, New York, **1952**.
3. M. Grayson, *Antibiotics, Chemotherapeutics and Antibacterial Agents for Disease Control*, Wiley, New York **1982**.
4. E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1861; E. Clar, *The Aromatic Sextett*, Wiley, London **1972**.
5. P. Albrecht, G. Ourisson, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 221; M. Blumer, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 527.
6. P. Rademacher, *Chem. Uns. Zeit* **1975**, 9, 79.
7. T.L. Gilchrist, *Heterocyclenchemie*, VCH, Weinheim **1995**.
8. G. King, S.J. Higgins, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 447.
9. P. Kathirgamanathan, M.K. Shepherd, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 354, 305.
10. D.O. Cowan, A. Kini, L.-Y. Chiang, K. Lerstrup, D.R. Talham, T.O. Poehler, A.N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 86, 1.
11. A.K. Mohanakrishnan, M.V. Lakshmikanthan, M.P. Cava, L.M. Rogers, *Tetrahedron* **1998**, 54, 7075.
12. Y. Ikenoue, *Synthetic Metals* **1990**, 35, 263.
13. J. Pranata, R.H. Grubbs, D.A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3430.
14. M. Kertesz, Y.S. Lee, *Synthetic Metals* **1989**, 28, C545.
15. J.L. Bredas, *Synthetic Metals* **1987**, 17, 115.
16. V.N. Gogte, L.G. Shah, B.D. Tilak, K.N. Gadekar, M.B. Sahasrabudhe, *Tetrahedron* **1967**, 23, 2437.
17. A.J. Vlietinck, T. DeBruyne, S. Apers, L.A. Pieters, *Planta Med.* **1998**, 64, 97.
18. H. Wynberg, M.B. Groen, *Chem. Comm.* **1969**, 964; H. Wynberg, M.B. Groen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6664; *ibid.* **1971**, 93, 2968.
19. J.H. Dopfer, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 9, 763; J.H. Dopfer, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1957.
20. K. Imamura, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Chem. Comm.* **1999**, 1859.

21. T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104.
22. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
23. J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209; *ibid.* **1989**, *10*, 221.
24. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372; *ibid.* **1993**, *98*, 5648; A.D. Becke, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 63.
25. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1990**.
26. T. Asano, T. Okada, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 238.
27. T. Asano, W.J. leNoble, *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **1966**, *70*, 444.
28. Y. Yoshimura, J. Osugi, M. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 680;  
Y. Yoshimura, J. Osugi, M. Nakahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5414.
29. F.-G. Klärner, *Chem. Uns. Zeit* **1989**, *23*, 53.
30. G. Jenner, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 186.
31. L.F. Tietze, T. Hübsch, J. Oelze, C. Ott, W. Tast, G. Wörner, M. Buback, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2249.
32. R.E. Ballard, *Photoelectron Spectroscopy and Molecular Orbital Theory*, Hilger, Bristol **1978**; D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York **1969**; P.K. Ghosh, *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York **1983**.
33. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of Hel Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo **1981**.
34. M. Klessinger, P. Rademacher, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 885.
35. H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 425.
36. A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *17*, 132.
37. J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **1925**, *21*, 536; E.U. Condon, *Physic. Rev.* **1928**, *32*, 858.
38. W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Stuttgart **1996**; R. Boese, *Chem. Uns. Zeit* **1989**, *23*, 77.
39. W.H. Bragg, W.L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* **1913**, A88, 428.

40. N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
41. E. Schrödinger, *Naturw.* **1926**, *14*, 664.
  
42. M.J.S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York **1969**; P. Birner, H.J. Hofmann, C. Weiss, *MO-Theoretische Methoden in der Organischen Chemie*, Akademie, Berlin **1979**; J.A. Pople, D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York **1970**.
43. M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.
44. M.L. Tedjamulia, Y. Tominaga, R.N. Castle, M.L. Lee, *J. Heterocyclic Chem.* **1983**, *20*, 1143.
45. B. Kettler, *Staatsexamensarbeit*, Universität GH Essen **2000**.
46. H. Wynberg, G.J. Heeres, P. Jordens, H.J. Sinnige, *Rec. Trav. Chim. Pays.-Bas.* **1970**, *89*, 545.
47. N. Jayasuriya, J. Kagan, *Heterocycles* **1986**, *24*, 2901.
48. N. Jayasuriya, J. Kagan, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4203.
49. J.E. Shields, D.E. Remy, J. Bornstein, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 477.
50. O. Hinsberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 901.
51. H. Hart, M. Sasaoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4326.
52. R. Mayer, H. Kleinert, S. Richter, K. Gewald, *J. Prakt. Chem.* **1963**, *20*, 244; R. Mayer, H. Kleinert, S. Richter, K. Gewald, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 118.
53. R.P. Kreher, J. Kalischko, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 645.
54. M.P. Cava, N.M. Pollack, O.A. Manner, M.J. Mitchell, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3932.
55. M.P. Cava, N.M. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4112.
56. L.T.W. Lin, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1027.
57. S. Jänsch, *Diplomarbeit*, Universität GH Essen **1999**.
58. R.A.W. Johnstone, F.A. Mellon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, *69*, 1155.
59. P. Clark, F. Brogli, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1415.
60. R. Boschi, E. Clar, W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 4406.
61. W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 828.
62. E. Heilbronner, J.P. Maier in *Electron Spectroscopy Theory Techniques and*

- Applications* (Ed.: Brundle, Baker), Academic Press, London **1977**, Bd. 1, Kap. 5.
63. H. Bock, G. Wagner, J. Kroner, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3850.
  64. M.J.S. Dewar, S.D. Worley, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 263.
  65. D.W. Turner, *Advan. Phys. Org. Chem.* **1966**, *4*, 31.
  66. C.R. Brundle, M. R. Robin, N.A. Kübler, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1466.
  67. M.I. Al-Jaboury, D.W. Turner, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4434.
  68. E. Clar, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2563.
  69. M. Bajic, K. Humski, L. Klasinc, B. Ruscic, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1214.
  70. L. Klasinc, A. Sabljic, G. Kluge, J. Rieger, M. Scholz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 539.
  71. P.J. Derrick, L. Asbrink, O. Edquist, B.-Ö. Jonsson, E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1971**, *6*, 177.
  72. F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi, G. Distefano, F.P. Colonna, S. Pignataro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 276.
  73. A.D. Baker, D. Betteridge, N.R. Kemp, R.E. Kirby, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 1064.
  74. W. Schäfer, A. Schweig, A. Taticchi, F. Fringuelli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 541.
  75. P.A. Clark, R. Gleiter, E. Heilbronner, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3085.
  76. C. Guimon, F.M. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, P. Geneste, J.L. Olive, *Phosphorus and Sulphur* **1979**, *5*, 341.
  77. R. Gleiter, J. Spanget-Larsen, *Topics Curr. Chem.* **1979**, *86*, 139.
  78. M.H. Palmer, S.M.F. Kennedy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 1893.
  79. I. Aklyama, K.C. Li, P.R. LeBreton, P.P. Fu, R.G. Harvey, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2997.
  80. J.H.D. Eland, C.J. Danby, *Z. Naturforsch. A* **1968**, *23*, 355.
  81. H. Güsten, L. Klasinc, B. Ruscic, *Z. Naturforsch. A* **1976**, *31*, 1051.
  82. M.H. Palmer, S.M.F. Kennedy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 81.
  83. O.E. Polansky, G. Mark, M. Zander, *Der topologische Effekt an Molekülorbitalen*, Schriftenreihe des Max-Planck-Instituts für Strahlenchemie Nr. 31, Mülheim **1987**.
  84. R. Boschi, J.N. Murrell, W. Schmidt, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **1972**, *54*, 116.
  85. E. Clar, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2673.

86. M.J.S. Dewar, D.W. Goodman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1972**, 68, 1784.
87. D.G. Streets, T.A. Williams, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1974**, 3, 71.
88. N.S. Hush, A.S. Cheung, P.R. Hilton, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1975**, 7, 385.
89. F. Brogli, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 551.
90. M.J.S. Dewar, E. Haselbach, S.D. Worley, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **1970**, 315, 431.
91. W.A. Brett, P. Rademacher, M. Zander, *J. Mol. Struct.* **1992**, 265, 119.
92. O.E. Polansky, M. Zander, *J. Mol. Struct.* **1982**, 84, 361.
93. M. Zander, O.E. Polansky, *Naturwiss.* **1984**, 71, 623.
94. P. Rademacher, K. Kowski, H. Hermann, W. Lüttke, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3191.
95. P. Rademacher, C. Heinemann, S. Jänsch, K. Kowski, M.E. Weiß, *Spectrochim. Acta A* **2000**, 56, 1179.
96. A.L. Marzinik, *Dissertation*, Universität GH Essen **1994**.
97. M.E. Weiß, *Diplomarbeit*, Universität GH Essen **1996**.
98. B. Bak, D. Christensen, J. Rastrup-Andersen, E. Tannenbaum, *J. Chem. Phys.* **1956**, 25, 892.
99. B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, *J. Molecular Spectroscopy* **1961**, 7, 58.
100. P.B. Liebscheski, D.W.H. Rankin, *J. Mol. Struct.* **1988**, 178, 227.
101. R.A. Bonham, F.A. Momany, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 2474.
102. W.R. Harshbarger, S.H. Bauer, *Acta Cryst.* **1970**, B26, 1010.
103. V. Schomaker, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1769.
104. F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1.
105. J. Trotter, *Acta Cryst.* **1963**, 16, 605.
106. M.I. Kay, Y. Okaya, D.E. Cox, *Acta Cryst.* **1971**, B27, 26.
107. V. Petricek, I. Cisarova, L. Hummel, J. Kroupa, B. Brezina, *Acta Cryst. B* **1990**, 46, 830.
108. P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim **1987**.
109. F.R. Ahmed, J. Trotter, *Acta Cryst.* **1963**, 16, 503.
110. G. Ferraris, D.W. Jones, J. Yerkess, *Z. Kristallogr.* **1973**, 138, 113.

111. H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953.
112. T. Sugano, T. Hashida, A. Kobayashi, H. Kobayashi, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2303.
113. S.C. Hockett, L.L. Miller, R.A. Jacobsen, R.J. Angelici, *Organometallics* **1988**, *7*, 686.
114. J.P. Selegue, K.A. Swarat, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6448.
115. W.H. Mills, I.G. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1932**, 2510.
116. J.S. Siegel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1808.
117. R. Boese, D. Bläser, W.E. Billups, M.M. Haley, A.H. Maulitz, D.L. Mohler, K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 321.
118. O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *98*, 460.
119. O. Diels, K. Alder, *Chem. Ber.* **1929**, *62*, 554.
120. S.M. Weinreb, P.M. Scola, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1525.
121. R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, VCH, Weinheim **1970**.
122. R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797.
123. K.N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 361.
124. K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1970**, *15*, 1; K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57.
125. J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773.
126. J. Sauer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 76.
127. E. Ciganik, *Tetrahedron Letters* **1967**, *8*, 3321; C.G. Krespan, B.C. McKusick, T.L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1515.
128. H. Kotsuki, H. Nishizawa, S. Kitagawa, N. Ochi, N. Yamasaki, K. Matsuoka, T. Tokoroyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 544.
129. M.W. Lee, W.C. Herndon, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 518.
130. R.B. Woodward, H. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1161; F.A.L. Anet, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 1219.
131. K. Takeda, K. Kitahonoki, M. Sugiura, Y. Takano, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2344; G.O. Schenk, J. Kuhls, S.-V. Mannsfeld, C.H. Krauch, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 813.
132. W.H. Jones, D. Mangold, H. Plieninger, *Tetrahedron* **1962**, *95*, 2344.
133. V. Breitkopf, *Dissertation*, Universität GH Essen **1997**.



134. G. Seitz, R. Mohr, *Chem.-Ztg.* **1987**, *111*, 81.
135. B. Iddon, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1972**, *14*, 331.
136. W. Volz, J. Voß, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2065.
137. T. Chiba, P.W. Kenny, L.L. Miller, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4327.
138. R.M. Cory, C.L. McPhail, A.J. Dikmans, J.J. Vittal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1983.
139. M.P. Cava, R.H. Schlessinger, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 3073.
140. H. Wynberg, J. deWit, H.J.M. Sinnige, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 711.
141. J. Bornstein, R.P. Hardy, D.E.J. Remy, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 612.
142. D.W.H. MacDowell, A.T. Jeffries, M.B. Meyers, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1416.
143. U. Lottermoser, U. Seelbach, CAS-Online Recherche vom 20.04.2000.
144. S. Gronowitz, T. Dahlgren, *Chem. Scr.* **1957**, *12*, 57.
145. S. Gronowitz, A.-B. Hornfeldt in *Progress in Heterocyclic Chemistry* (Ed.: Suschitzky, Scriven), Pergamon Press, Oxford **1990**, Vol. 3, Kap. 2.
146. SPARTAN Version 5.0, Wavefunction, Inc., Irvine **1997**.
147. J.J.P. Stewart, MOPAC93.00 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo **1993**.
148. R. Sustmann and W. Sicking, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1323.
149. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 94, Revision E.2*, Gaussian, Inc., Pittsburgh **1995**.
150. W. Wenner, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 523.
151. J.F. King, A. Hawson, B.L. Huston, L.J. Darks, J. Komery, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 943.
152. M.P. Cava, R.L. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6448.
153. W. Ried, H. Bodem, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 708.
154. M.P. Cava, R.L. Shirley, B.W. Erickson, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 755.
155. E. Giovannini, H. Vuilleumier, *Helv. Chim. Acta*, **1977**, *60*, 1452.
156. D.W.H. MacDowell, M.H. Maxwell, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 799.

157. M. Chaigneau, P. Lebeau, *C. R. Hebd. Seances. Acad. Sci.* **1951**, 233, 692;  
H.J. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1935**, 54, 745.

## Lebenslauf

**Name:** Michael Edgar Weiß

**Geburtsdatum:** 01.04.1968

**Geburtsort:** Münster

**Anschrift:** Sommerburgstr. 104  
45149 Essen

**Familienstand:** verheiratet

### Schulbildung:

Sep. 1974 - Jun. 1978 Kardinal-von-Galen-Grundschule in Emsdetten

Aug. 1978 - Jun. 1983 Gymnasium Martinum in Emsdetten

Aug. 1983 - Jun. 1985 Geschwister-Scholl-Realschule in Emsdetten

Abschluß: Fachoberschulreife

Aug. 1988 - Jun. 1989 Adolph-Kolping-Fachoberschule in Münster

Abschluß: Fachhochschulreife

### Berufsausbildung:

Aug. 1985 - Mai 1988 Ausbildung zum Chemielaboranten an der Westfälischen  
Wilhelms-Universität Münster

### Wehrdienst:

Apr. 1996 - Jan 1997 Ableistung des Grundwehrdienstes im 3. Panzerflug-  
abwehrkanonenbataillon 7 in Borken

### Hochschulstudium:

Sep. 1989 - Mär. 1996 Studium an der Universität GH Essen im integrierten  
Studiengang Chemie DII; Abschluß: Diplom-Chemiker

Feb. 1997 - Mär. 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Organische  
Chemie bei Prof. Dr. P. Rademacher an der Universität GH  
Essen

b

seit Apr. 2000

Export Area Manager bei der optek-Danulat  
GmbH