

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Stabilisierung von Acenen: Geländerpentacene

Philipp Ludwig, Frank Rominger, Jan Freudenberg,* und Uwe H. F. Bunz*

Klaus Müllen gewidmet

Abstract: Wir berichten über aus Pentacen-5,7,12,14-tetraon synthetisierte, lösliche, tetrakisbiphenylsubstituierte Pentacene bestehend aus sp^2 -Kohlenstoffen. Intramolekulare Yamamoto-Kupplung zweier Tetrakis(chlorbiphenyl)pentacenen führt zu helikalen, zweifach überbrückten Pentacenen, bei denen die Quarterphenyleneinheiten die Pentacene solubilisieren und ihre zentrale Anthraceneinheit in einem noch nie dagewesenen Maße abschirmen. Die kreuzweise verbrückten Pentacene trotzen (Photo-)Oxidation und Diels–Alder-Reaktionen, sie sind weniger reaktiv als TIPS-ethinyliertes Pentacen. Eine Erweiterung dieses Konzeptes könnte den Zugang zu den größeren Acenen ermöglichen.

In dieser Zuschrift stabilisieren wir Pentacene durch Quarterphenyleneinheiten, welche beide Zick-Zack-Kanten des Pentacens diagonal verbinden und kreuzweise überbrücken. Pentacene, ein Referenz-p-Kanal-Halbleiter, ist schwer löslich und recht oxidationsempfindlich.^[1] Im Jahr 2001 berichteten Anthony *et al.* über bistrisopropylsilylethinyliertes Pentacene (**TIPS-Pen**).^[2] **TIPS-Pen** ist stabil und löslich,^[3] die Endoperoxidbildung ist verlangsamt und/oder reversibel.^[4] Heute monopolisieren Trialkylsilylethynylgruppen die Stabilisierung der größeren, löslichen Acene^[5] und anderer Aromaten.^[6] Trialkylsilylethinylierung ist für Nonacene nur mäßig effektiv, das erste von nur zwei vollständig charakterisierten Nonacenen,^[7] wurde bereits vor über einem Jahrzehnt publiziert, ein Undecacene konnte lediglich als kurzlebige Zwischenprodukt mittels UV/Vis-Spektroskopie in unserem Labor nachgewiesen werden.^[8]

Auf der Suche nach alternativen Stabilisierungsmethoden synthetisierte Ahrens Pentacene **A**,^[9] inspiriert von Kobayashis Anthracen **B**^[10] (Abbildung 1). Die Alkylketten schützen den zentralen Ring von **A** vor der Oxidation, allerdings reagieren die benachbarten Ringe ebenfalls mit Sauerstoff. Aus diesem Grund ist **A** instabiler als **TIPS-Pen**

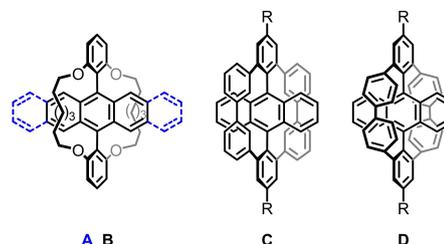
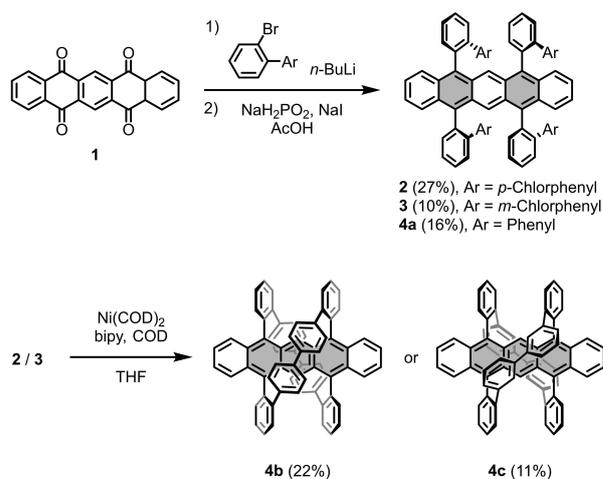


Abbildung 1. Kovalent ummantelte Acene ($R = 3,5$ -di-*tert*-butylphenyl).^[9–13]

und trotzdem etwas schwieriger darzustellen. Müllen und Höger ummantelten Anthracen mit Cyclophenylenen (CPs) zu **C**^[11,12] oder **D**.^[13] **C** ist photostabiler als TIPS-ethinyliertes Anthracen oder **B**.^[12,14] Die Synthesen von **C** und **D** sind allerdings mühsam, mit geringen Ausbeuten verbunden und nicht ohne weiteres auf längere Acene übertragbar, weshalb die Darstellung von **4b,c** angestrebt wurde. Diese Pentacene-Cyclophenylen-Hybride erinnern an die Geländermoleküle Vögtes^[15] und verwandten Verbindungen.^[16]

Die racemischen *meta*- und *para*-Isomere **4c** und **4b** wurden in drei Stufen aus kommerziell erhältlichem Pentacentetraon **1** hergestellt (Schema 1). Halogenmetallaus-tausch von 2-Brom-[4' oder 3']-chlor-1,1'-biphenyl gefolgt von nukleophiler Addition zu **1** lieferte die Tetraole, die durch NaI und NaPO_2H_2 zu den Tetrakis(biphenyl)pentacenen **2** und **3** reduziert wurden.



Schema 1. Synthese der arylierten Pentacene **4a–c**. Geschützte Ringe sind grau hervorgehoben.

[*] P. Ludwig, Dr. F. Rominger, Dr. J. Freudenberg,
Prof. Dr. U. H. F. Bunz
Organisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-mail: freudenberg@oci.uni-heidelberg.de
uwe.bunz@oci.uni-heidelberg.de

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Die elektrostatische Abstoßung zwischen den intermediären Alkoholaten und dem angreifenden Aryllithium forciert stereoselektive *anti*-Additionen. Abschließend wird durch Yamamoto-Kupplungen^[17] racemisches **4b,c** in 23 %- und 11 %iger Ausbeute erhalten. In beiden Fällen konnten die Enantiomere mittels analytischer HPLC aufgetrennt werden (siehe SI, Abschnitt 11). Um den Einfluss des Ringschlusses zu untersuchen, wurde **4a** als offene Modellverbindung synthetisiert.^[30]

Die erfolgreiche kovalente Einkapselung ist in den NMR-Spektren von **4a–c** ersichtlich (SI, Abschnitt 3). **4b** zeigt Hochfeldresonanzen zwischen 6–6.5 ppm, typisch für gebogene *para*-Phenyleneinheiten. Die zentralen Protonen des Pentacentrückgrats von **4c** sind aufgrund ihrer räumlichen Nähe zu den ummantelnden *meta*-Quaterphenylenen tieffeldverschoben (~8.5 ppm). In Chloroform-*d*, Dichlormethan-*d*₂ und THF-*d*₈ bildet **4b** (THF-*d*₈: reversible) Aggregate (siehe SI, Abschnitt 4.2), d. h. nur frische Lösungen ergaben interpretierbare Spektren. Die Aggregate oder Agglomerate zeigten die gleichen UV/Vis-Spektren wie die nicht aggregierten Spezies. Einkristallröntgenstrukturanalyse^[18] beweist die Konstitution von **4b,c** (Abbildung 2 und SI, Abschnitt 8); **4b** kristallisiert immer als Solvat und sowohl **4b** als auch **4c** als Racemat. In der Seitenansicht sind die schützenden Phenylbögen von **4b** zu erkennen, dargestellt für Pseudopolymorph **4b-II** von **4b**. Die *para*-Quaterphenyleneinheiten entsprechen halben CPPs.^[20] Das Kalottenmodell hebt die Abschirmung der zentralen drei Ringe hervor, nur die äußersten Benzolringe sind ungeschützt. Bei **4c** ist die Quaterphenyleneinheit durch ihre *meta*-Verknüpfung auf Kosten einer durchgehenden Verdrillung^[21] des Acens (49° in **4c** vs 10° in **4b**) weniger gespannt. StrainViz-Berechnungen^[22] verorten die Spannung in den Brücken von

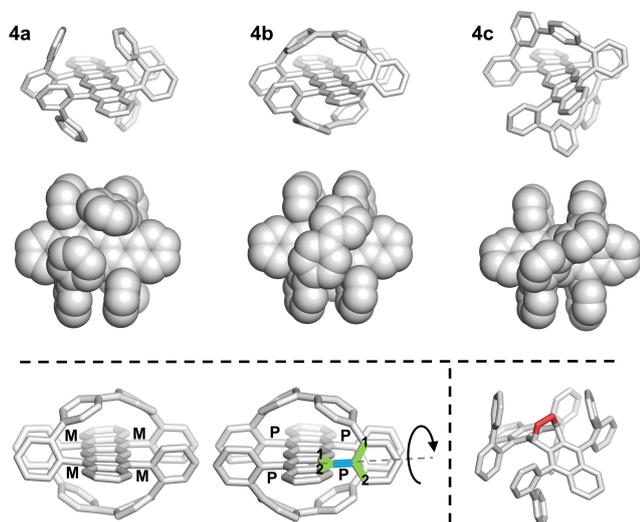


Abbildung 2. Oben: Einkristallstrukturen von **4a–c** (Pseudopolymorph **4b-II** wurde bei **4b** dargestellt) im Stäbchenmodell (Seitenansicht) und im Kalottenmodell (Draufsicht). Unten links: Spezifikation der stereogenen Achsen von **4b** (*M, M, M, M* und *P, P, P, P*) mit einer Skizze der Prioritäten der Substituenten. Unten rechts: Einkristallstruktur des Endoperoxids **4a-O₂**. Zur besseren Übersicht wurden Wasserstoffatome nicht dargestellt.

4b und in dem Pentacentrückgrat von **4c** (siehe SI, Abbildung S79). Das Rückgrat von **4a** ist nahezu planar. Von oben betrachtet sollten die Biphenylsubstituenten **4a** schützen, dessen Lösungen sich an Luft jedoch schnell zu dem Peroxid **4a-O₂** entfärben. Die Versteifung durch den Ringschluss stabilisiert die Pentacene. Bei Umgebungsbedingungen, d. h. in der Gegenwart von Licht und Sauerstoff, beträgt die Halbwertszeit von **4b** das 65-fache von **TIPS-Pen**.

Im Vergleich zu **TIPS-Pen** führt Biphenylylierung (**4a**) zu einer hypsochromen Verschiebung der gut aufgelösten, aber weniger intensiven *p*-Bande von $\lambda_{\text{max}}=633$ nm zu 619 nm (Abbildung 3), was auf die nahezu senkrechte Ausrichtung der Biphenylsubstituenten relativ zu dem Acenrückgrat hinweist. Die lokale Absorption der Biphenyleinheiten überlappt mit der intensiven β -Bande des Pentacens (250–350 nm), was zu einer deutlichen Verbreiterung führt. Nach dem Ringschluss ist λ_{max} zu 634 nm (**4b**, *para*) und zu 628 nm für **4c** (*meta*) rotverschoben. Dies ist auf eine Kombination von i) einer Wechselwirkung durch den Raum^[12] zwischen den Phenylbrücken und dem Pentacen (erkennbar in ACID-Berechnungen,^[23] SI, Abbildung S76), (ii) der Rotation der Phenylringe am Pentacentrückgrat (siehe SI, Abschnitt 10.4) und iii) der durch den Ringschluss induzierten Verdrillung des Pentacentrückgrats (siehe SI, Abschnitt 10.5) zurückzuführen. Dies sind Effekte, die auch in ummantelten oder verdrillten Anthracenen auftreten.^[24] **4a–c** emittieren im roten Wellenlängenbereich und die Stokes-Verschiebungen nehmen, als Konsequenz der Versteifung, in der Reihenfolge **4a** > **4c** > **TIPS-Pen** \approx **4b** ab. Extinktionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten (QY) nehmen nach Zyklisierung ab und fallen für das verdrillte Pentacen **4c** am niedrigsten aus (Tabelle 1).

4a–c sind leichter zu ihrem Mono- oder Dikation oxidierbar als **TIPS-Pen** mit seinen mäßig elektronenziehenden Alkylsubstituenten (Differentialpulsvoltammetrie, Tabelle 2). Die vergrößerte elektrochemische Lücke spiegelt sich in den UV/Vis-Spektren nicht wider.

Wie stabil sind **4b** und **4c** im Vergleich zu **TIPS-Pen** und **4a**? UV/Vis-Spektren der Acene wurden nach verschiedenen Zeitintervallen in Gegenwart von Luftsauerstoff bei Laborlicht und bei Bestrahlung mit weißem Licht aufgenommen (Abbildung 4 und SI, Abschnitt 9.2 and 9.3); **4a** zerfällt in weniger als 30 min (Raumlicht). Die Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ von *meta*-**4c** und **TIPS-Pen** betragen 15 h und 23 h. *Para*-**4b**

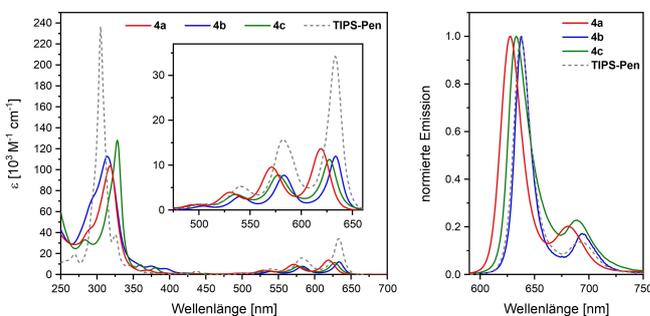


Abbildung 3. Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **4a–c** und **TIPS-Pen** in *n*-Hexan.

Tabelle 1: Optische Eigenschaften von **4a–c** und **TIPS-Pen** in *n*-Hexan.

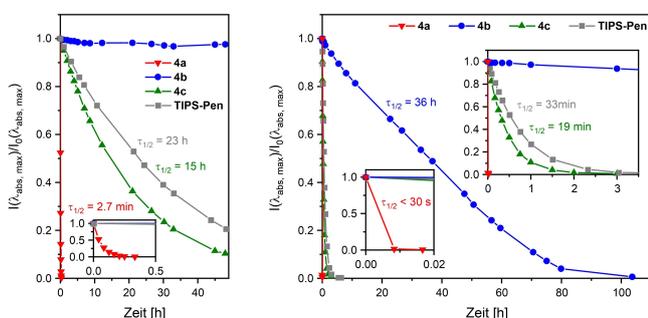
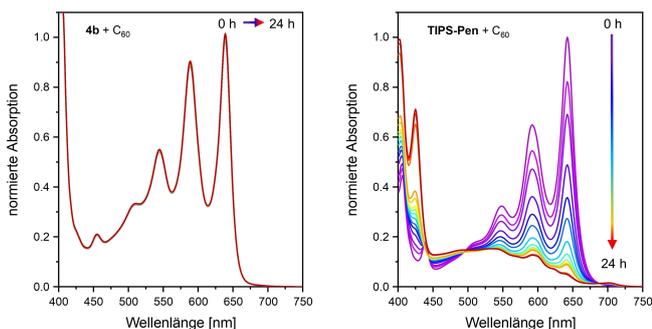
Verb.	$\lambda_{\text{abs, max}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em, max}}$ [nm]	ν [cm ⁻¹] ^[a]	QY [%] ^[b]	τ [ns] ^[c]
4a	619	628	232	13	6.8
4b	634	638	99	8	5.9
4c	628	633	126	3	1.5, 0.5
TIPS-Pen	633	637	99	44	14.7

[a] Stokes-Verschiebung. [b] Fluoreszenzquantenausbeute, absolute Methode (Ulbricht-Kugel). [c] Fluoreszenzlebensdauer.

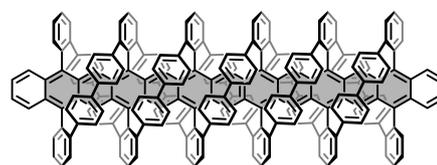
Tabelle 2: Elektrochemische Eigenschaften von **4a–c** und **TIPS-Pen**.

Verb.	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [V] ^[a]	$E_{1/2}^{\text{ox,2}}$ [V] ^[a]	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [V] ^[a]	IP [eV] ^[b]	EA [eV] ^[b]	HOMO [eV] ^[c]	LUMO [eV] ^[c]
4a	0.18	0.84	-1.92	-5.28	-3.18	-4.73	-2.68
4b	0.11	0.84	-2.05	-5.21	-3.05	-4.76	-2.72
4c ^[d]	0.30	1.02	-1.84	-5.40	-3.26	-4.81	-2.77
TIPS-Pen	0.39	1.01	-1.47	-5.49	-3.63	-4.92	-3.06

[a] Oxidations- und Reduktionspotentiale ermittelt mit Differentialpulsvoltmetrie (DPV) in DCM bei Raumtemperatur mit Bu₄NPF₆ als Elektrolyt gegen Fc/Fc⁺ als internen Standard. [b] Ionisationspotential IP = -e(5.10 V + $E_{1/2}^{\text{ox}}$); Elektronenaffinität EA = -e(5.10 V + $E_{1/2}^{\text{red}}$).^[25] [c] Berechnet mit Gaussian16^[26] (B3LYP, Geometrieoptimierung: def2TZVP, Energie: def2TZVP), TMS-Gruppen wurden statt TIPS-Gruppen verwendet. [d] **4c** zeigt eine dritte, irreversible Oxidation bei 0.66 V.

**Abbildung 4.** Zeitaufgelöste UV/Vis-Absorptionsintensitäten bei $\lambda_{\text{abs, max}}$ von **4a–c** und **TIPS-Pen** in *n*-Hexan (10^{-5} M) bei Raumtemperatur unter Umgebungsbedingungen (links) und bei Bestrahlung mit weißem Licht (rechts) mit ihren Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$.**Abbildung 5.** Zeitaufgelöste UV/Vis-Absorptionsintensitäten von **4b** (links) und **TIPS-Pen** (rechts) in Dichlormethan ($8 \cdot 10^{-5}$ M) bei Raumtemperatur in der Gegenwart von C₆₀-Fullerenen.

zeigte nach 48 h immer noch 98 % seiner ursprünglichen Absorption, weshalb bei Raumlicht keine Halbwertszeit bestimmt werden konnte. Bestrahlung mit weißem Licht beschleunigt die Zersetzung, was sich in einer $\tau_{1/2}$ von 36 h für **4b** niederschlägt. Diese fällt 65-mal größer als die

**Abbildung 6.** Beispielhafter Geländerschutz für Oligoacene.

des **TIPS-Pen** aus (33 min). In Dichlormethan und Tetrahydrofuran wurden ähnliche Trends der Stabilitäten beobachtet. Wir haben zudem **4a–c** und **TIPS-Pen** mit Dienophil 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) umgesetzt. Bei Konzentrationen von 10^{-5} molL⁻¹ reagierte **TIPS-Pen** innerhalb von 5 min vollständig ab, während sich weniger als 10 % von **4a–c** umsetzten (siehe SI, Abschnitt 9.4).

TIPS-Pen reagiert mit Fullerenen in Diels–Alder-Reaktionen, es formt keine Bulk-Heteroübergänge mit Fullerenen, was die Anwendung in Solarzellen einschränkt.^[27] **4b** zeigt eine bemerkenswerte Resistenz gegenüber Sauerstoff und PTAD, was auf eine ebenfalls geringere Reaktivität gegenüber Fulleren hindeuten könnte. UV/Vis Spektren von **4b** in einer gesättigten Lösung von C₆₀ in Dichlormethan^[28] zeigten innerhalb von 24 h keine Veränderungen, während **TIPS-Pen** unter gleichen Bedingungen vollständig abreagierte (Abbildung 5). Ein Verdampfen des Lösungsmittels und erneutes Lösen der **4b**-C₆₀-Mischung resultierte in ähnlichen Absorptionsspektren (siehe SI, Abbildung S73). Dies deutet darauf hin, dass eine Anwendung von **4b** in Fulleren-Heteroübergangssolarzellen möglich sein sollte.

Zusammenfassend wurden doppelt quaterphenylenüberbrückte Geländerpentacene **4b,c** in drei Stufen aus dem kommerziell erhältlichen Pentacentetraon hergestellt. Die Synthese ist unkompliziert und enthält keine mühsamen Aufreinigungsschritte. Trotz der nicht besonders hohen Ausbeuten sollte darum eine Synthese von **4a,c** in größerem Maßstab möglich sein. **4b** ist um fast zwei Größenordnungen

gen resistenter gegenüber Photooxidation als **TIPS-Pen** und derzeit vermutlich das stabilste Pentacen. Die Reihe **4a–c** zeigt, dass sperrige, aber flexible Biphenylsubstituenten in **4a** das Acengerüst nicht ausreichend schützen, besonders vor kleinen Reaktanden wie O₂. Ringgeschlossenes **4b** ist mehr oder weniger immun gegen Oxidation und Schmetterlingsdimerisierung. Die Spannung liegt in diesem Fall nicht in dem Acenkern, sondern in den Brücken. Den bekanntesten Stabilisierungsmethoden ist die doppelte helikale Überbrückung deutlich überlegen. **4b,c** sind chiral und ihre Enantiomere sind trennbar. Der dramatische Stabilitätszuwachs von **A** zu **4b** zeigt, dass ein Schutz des zentralen Rings allein nicht ausreichend ist, nur die äußersten Ringe können als unreaktiv angesehen werden. Im Hinblick auf die Stabilisierung größerer Acene (\geq Nonacen) ist ein kontinuierliches Geländer um den Acenkörper (vgl. Abbildung 6) ein vielversprechender, aber synthetisch anspruchsvoller Ansatz.

Hintergrundinformationen

Die Autoren haben zusätzliche Referenzen in den Hintergrundinformationen angegeben.^[29]

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die großzügige finanzielle Unterstützung (SFB 1249). Wir danken dem Bundesland Baden-Württemberg für die Unterstützung durch bwHPC und der DFG für die Unterstützung durch Zuschuss INST 40/575-1 FUGG (JUSTUS 2 Cluster) und INST 35/1596-1 FUGG. Wir danken Petra Krämer und Prof. A. S. K. Hashmi (Universität Heidelberg) für das Trennen der Enantiomere. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

The data that support the findings of this study are openly available in heiDATA at <https://doi.org/10.11588/data/NITIKZ>.

Stichwörter: Acene • Geländerverbindungen • Pentacen • Stabilisierung • Sterische Abschirmung

[1] a) M. Müller, L. Ahrens, V. Brosius, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 14011–14034; b) C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3193–3212; c) J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.

- [2] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482–9483.
- [3] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [4] W. Fudickar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15071–15082.
- [5] a) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028–8029; b) N. Zeitter, N. Hippchen, S. Maier, F. Rominger, A. Dreuw, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200918; c) H. Qu, C. Chi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3360–3363.
- [6] a) C. K. Frederickson, B. D. Rose, M. M. Haley, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 977–987; b) S. N. Intorp, M. Hodecker, M. Müller, O. Tverskoy, M. Rosenkranz, E. Dmitrieva, A. A. Popov, F. Rominger, J. Freudenberg, A. Dreuw, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12396–12401; c) S. Maier, N. Hippchen, F. Jester, M. Dodds, M. Weber, L. Skarjan, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214031; d) M. Müller, S. Maier, O. Tverskoy, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1966–1969.
- [7] a) B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Müller, J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013–7017; b) N. Zeitter, N. Hippchen, A. Weidlich, P. Jäger, P. Ludwig, F. Rominger, A. Dreuw, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302323.
- [8] N. Zeitter, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2023**.
- [9] L. Ahrens, O. Tverskoy, S. Weigold, M. Ganschow, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9270–9273.
- [10] Y. Fujiwara, R. Ozawa, D. Onuma, K. Suzuki, K. Yoza, K. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2206–2212.
- [11] D. Grabowski, S. Alef, S. Becker, U. Müller, G. Schnakenburg, S. Höger, *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 294–298.
- [12] M. Nathusius, D. Sleeman, J. Pan, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 16606–16610.
- [13] G. Ohlendorf, C. W. Mahler, S.-S. Jester, G. Schnakenburg, S. Grimme, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12086–12090.
- [14] P. Ludwig, J. Mayer, L. Ahrens, F. Rominger, G. Ligorio, F. Hermerschmidt, E. J. W. List-Kratochvil, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202303037.
- [15] B. Kiupel, C. Niederal, M. Nieger, S. Grimme, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3031–3034.
- [16] a) R. Mannancherry, M. Rickhaus, D. Häussinger, A. Prescimone, M. Mayor, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5758–5766; b) A. D'Addio, J. Malinčik, O. Fuhr, D. Fenske, D. Häussinger, M. Mayor, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201678; c) M. Modjewski, S. V. Lindeman, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4656–4659; d) M. Hodecker, Y. Kozhemyakin, S. Weigold, F. Rominger, J. Freudenberg, A. Dreuw, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16990–16993.
- [17] Z. Zhou, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 119–127.
- [18] Deposition Numbers CCDC 2305622 (for **2**), 2305623 (for **3**), 2305624 (for **4a**), 2305625 (for **4b - I**), 2305626 (for **4b - II**), 2305627 (for **4b - III**), 2305628 (for **4c**), 2305629 (for **5**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.
- [19] A. Nangia, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2–4.
- [20] a) Y. Segawa, D. R. Levine, K. Itami, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2760–2767; b) M. R. Golder, R. Jasti, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 557–566.
- [21] R. A. Pascal, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4809–4819.

- [22] C. E. Colwell, T. W. Price, T. Stauch, R. Jasti, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3923–3930.
- [23] D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.
- [24] a) A. Bedi, L. J. W. Shimon, O. Gidron, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8086–8090; b) A. Bedi, O. Gidron, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2482–2490.
- [25] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.
- [26] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [27] a) G. P. Miller, J. Mack, J. Briggs, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3983–3986; b) G. P. Miller, J. Mack, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3979–3982; c) P. Yu, Y. Zhen, H. Dong, W. Hu, *Chem* **2019**, *5*, 2814–2853; d) J. Wu, Q. Li, G. Xue, H. Chen, H. Li, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606101.
- [28] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379–3383.
- [29] a) ChemSketch, version 2020.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs), Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179; c) S. Grimme, M. Steinmetz, M. Korth, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2118–2126; d) I. Kaur, W. Jia, R. P. Koprski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274–16286; e) H. Ishida, S. Tobita, Y. Hasegawa, R. Katoh, K. Nozaki, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2449–2458; f) J. Lu, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. M. Kraml, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11168–11169; g) L. Lunazzi, M. Mancinelli, A. Mazzanti, S. Lepri, R. Ruzziconi, M. Schlosser, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1847–1855; h) C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235; i) Origin-Pro, Version 2020. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA; j) The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.0 Schrödinger, LLC; k) W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38; l) M. A. Wolak, B.-B. Jang, L. C. Palilis, Z. H. Kafafi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5492–5499.
- [30] Bettinger *et al.* independently prepared **4a**: J. Schöntag, M. Ströbele, H. Schubert, H. F. Bettinger, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, *27*, e202301161

Manuskript erhalten: 7. November 2023

Akzeptierte Fassung online: 5. Januar 2024

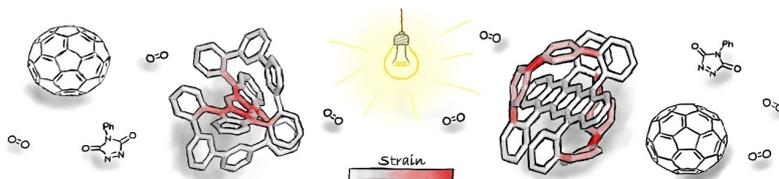
Endgültige Fassung online: ■ ■ ■

Zuschriften

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

P. Ludwig, F. Rominger, J. Freudenberg,*
U. H. F. Bunz* ————— e202316902

Stabilisierung von Acenen: Geländerpenta-
cene



Eine praktikable dreistufige Synthese, ausgehend von kommerziell erhältlichem Pentacentetraon, führt zu helikalen, doppelt mit Quaterphenylenen ummantelten Pentacenen. Die Geländerarchitektur schirmt das Acen-

rückgrat effektiv ab. Das *para*-Quaterphenylenderivat zeigt eine einzigartige Stabilität gegenüber Photooxidation und Diels–Alder-Reaktionen mit PTAD oder Fulleren.