

# Donor-acceptor-substituierte cyclische $\pi$ -Elektronensysteme – Prüfsteine für Theorien und Bausteine für neue Materialien

Von Rudolf Gompper\* und Hans-Ulrich Wagner

Donor- und Acceptor-substituenten stabilisieren cyclische  $(4n)\pi$ -Elektronensysteme und destabilisieren solche mit  $(4n+2)\pi$ -Elektronen. Entsprechendes gilt für Übergangszustände von pericyclischen Reaktionen, und das erklärt das Auftreten von dipolaren Zwischenstufen bei symmetrieerlaubten Cycloadditionen und sigmatropen Umlagerungen. Donor-acceptor-substituierte Semibullvalene zeigen ebenso wie Tetraazabarbaralane schnelle Cope-Umlagerungen. Tetraazasemibullvalene dagegen können nicht gefaßt werden; es resultieren stets die isomeren Tetrazocine. Zahlreiche stabile cyclische  $(4n)\pi$ -Elektronensysteme wie donor-acceptor-substituierte Cyclobutadiene, Tetraaminobenzol- und *p*-Benzochinon-Dikationen, Benzodiazepinyl-Anionen, donor-substituierte Diazapentalene, Tetrakis(diethylamino)diaza-*s*-indacen, donor-acceptor-substituierte Cyclopentadienyl-Kationen sowie ihre Heteroanaloga demonstrieren die Tragfähigkeit des Donor-Acceptor-Konzepts für die präparative Chemie. Die neuen Verbindungen sind unter anderem von Interesse für Entwicklungen auf dem Gebiet der organischen Metalle und Ferromagnete, der nichtlinearen Optik und der Farbmittel.

## 1. Einleitung

Die besonderen Eigenschaften cyclischer  $\pi$ -Elektronensysteme, als „Aromaten“ von alters her jedermann vertraut, haben die Chemiker stets fasziniert. Für den Chemiker ist es auch Routine, die Donor- und Acceptor-Wirkung von Substituenten in die Syntheseplanung einzubeziehen. Die Begriffe „Aromatizität“ und „Donor-Acceptor-Effekt“ lassen sich zurückverfolgen bis über Kekulé's Benzolformel (1865)<sup>[1]</sup> hinaus und zu Witt's Theorie der Chromophore und der auxochromen Gruppen (1876)<sup>[2,3]</sup>. Obwohl schon über 100 Jahre erfolgreich genutzt, sind die heuristische Kraft und das interpretatorische Potential dieser Ideen bis heute nicht erschöpft. Hinsichtlich des Donor-Acceptor-Konzepts gibt es hierfür so viele Beispiele, daß an dieser Stelle nur die capto-dativ-substituierten Radikale<sup>[4]</sup> (Mero-stabilisierung<sup>[5]</sup>; vgl. die Kritik am Konzept der capto-dativ-Substitution<sup>[5c]</sup>), die Verwendung von Donor-Acceptor-Molekülen für die nichtlineare Optik (NLO)<sup>[6-9]</sup>, TICT-Verbindungen (TICT = „Twisted Intramolecular Charge Transfer“)<sup>[10]</sup> und das die Regioselektivität von ambidenten Ionen beschreibende Allopolarisierungsprinzip<sup>[11]</sup> genannt werden können.

Die unveränderte Aktualität der Aromatizität ist in gewisser Weise überraschend, da es dafür bis heute keine allgemein anwendbare oder allgemein akzeptierte Definition gibt<sup>[12-14]</sup>. Nicht wenige Chemiker sind sogar extrem skeptisch hinsichtlich der Nützlichkeit dieses Begriffs. Heilbronner<sup>[15]</sup> z. B. hat geäußert, „aromaticity is not an observable property ... and it is not even a concept which, in my experience, has proved very useful“. Binsch<sup>[16]</sup> hat einem lehrreichen Artikel die Überschrift gegeben: „Aromaticity – An Exercise in Chemical Futility“.

Trotzdem hat es eine bis heute nicht abreißende Kette von bemerkenswerten Resultaten gegeben. Das intuitive Erfassen des Phänomens „Aromatizität“ ist für den Chemiker offenbar ungemein fruchtbar. Aus theoretischer Sicht ist die Aromatizität ein komplexes Phänomen, und die Nützlichkeit des Aromatizitätskonzepts läßt sich nur dadurch bewahren, daß Aromatizitätskriterien jeweils nur auf präzis definierten Gebieten angewendet werden<sup>[17-19]</sup>. Trotz der Skepsis gegenüber dem Aromatizitätsbegriff wurden immer wieder neue „Aromatizitäten“ vorgeschlagen (Homoaromatizität<sup>[20,21]</sup>, Bicycloaromatizität<sup>[22]</sup>, Y-Aromatizität<sup>[23-25]</sup>, „4n+2 Interstitial Electron Rule“<sup>[19]</sup>, „In-Plane Aromaticity“<sup>[26,27]</sup>, „Trefoil Aromaticity“<sup>[28,29]</sup>) und auch die Übergangszustände pericyclischer Reaktionen einbezogen<sup>[30-32]</sup>. Allerdings sind so grundlegende Fragen wie die nach der  $D_{6h}$ -Symmetrie des Benzols<sup>[33]</sup> und die nach der Triebkraft der Doppelbindungsdelokalisierung im „aromatischen“ Sextett<sup>[34-39]</sup> immer noch offen, oder klassische Antworten darauf sind in Frage gestellt (wenn die symmetrische hexagonale Struktur des Benzols allein durch das  $\sigma$ -Gerüst bedingt ist und das  $\pi$ -System eine lokalisierte Struktur begünstigt, dann ist natürlich auch die  $\pi$ -Delokalisierungsenergie kein Kriterium mehr für die empirische Resonanzenergie<sup>[40]</sup>). Hervorzuheben ist auch die wieder zunehmende Bedeutung der VB-Theorie auf diesem Gebiet<sup>[41-44]</sup>.

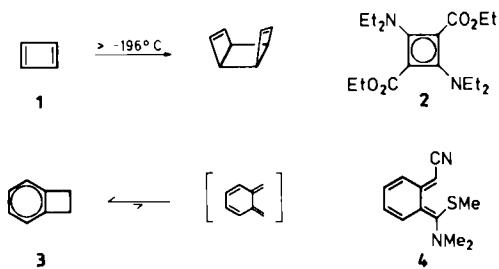
Angesichts der Vielzahl von Untersuchungen über den theoretischen Hintergrund der Aromatizität einerseits und der großen Bedeutung von Substituenten für den Ablauf aromatischer Substitutionen andererseits ist es erstaunlich, daß der Einfluß von Substituenten auf die Aromatizität nicht systematisch studiert worden ist. Substituenten wurden lediglich im Zusammenhang mit der Stabilisierung von Heterocyclen (topologische Ladungsstabilisierung<sup>[45,46]</sup>) und von einigen speziellen  $\pi$ -Systemen (Tetra-*tert*-butylcyclobutadien<sup>[47]</sup>, Tri-*tert*-butylazet<sup>[48]</sup>, Pentalene<sup>[49,50]</sup>, z. B. 1,3-Bis(dimethylamino)-(2-aza)pentalen<sup>[51]</sup>, und 4,8-Bis(dimethylamino)-<sup>[51]</sup> sowie 1,3,5,7-Tetra-*tert*-bu-

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. H.-U. Wagner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

tyl-s-indacen<sup>[52,53]</sup>) und mit der Verzerrung (Mills-Nixon-Effekt<sup>[54]</sup>) oder Verbiegung des Benzolringes<sup>[55,56a]</sup> diskutiert. Es liegt auf der Hand, daß jede unsymmetrische Substitution von Annulenien die Entartung der Grenzorbitale aufhebt. Damit verschwindet der prinzipielle Unterschied zwischen den Orbitalschemata von aromatischen und antiaromaticischen Verbindungen einerseits und Polyenen andererseits, und es erhebt sich die Frage, welchen „Charakter“ substituierte Cyclopolyene haben. Besonders starke Substituenteneffekte sind bei Acceptor-Resten (A) wie NO<sub>2</sub>, CN, COR, SO<sub>2</sub>R und Donor-Resten (Do) wie NR<sub>2</sub>, SR, OR sowie bei Kombinationen von A und Do zu erwarten. In den nachfolgenden Ausführungen soll dieser Frage nachgegangen und anhand von synthetisierten Verbindungen die Nützlichkeit der gewonnenen Erkenntnisse dargelegt werden.

### 1.1. Donor-acceptor-substituierte Cyclopolyene

Der drastische Einfluß, den Donor- und Acceptor-Reste auf die Eigenschaften von Cyclopolyenen haben, läßt sich am besten am Beispiel von Cyclobutadien **1** demonstrieren<sup>[56b]</sup>. Obwohl rechteckig<sup>[57–63]</sup> (Valenzisomerie<sup>[64]</sup>) und damit nicht mehr voll antiaromatisch, ist **1** extrem instabil und nur in einer Matrix unterhalb von  $-196^{\circ}\text{C}$  nachweisbar. 2,4-Bis(diethylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbonsäurediethylester **2**<sup>[65–70]</sup> hingegen bildet gelbe Kristalle vom Fp =  $56^{\circ}\text{C}$ , hat vier gleich lange Ring-CC-Bindungen entsprechend einer geringen Tendenz zur Bindungsfixierung 2. Ordnung („ $\lambda_{\max}$ “ = 1.24; siehe unten) und dimerisiert erst oberhalb von  $120^{\circ}\text{C}$  zu einem roten Cyclooctatetraen (auch 1,3-Bis(diethylamino)-2,4-bis(phenylthio)cyclobutadien<sup>[71]</sup> und Tris(dimethylamino)azet<sup>[72]</sup> sind herstellbar).



Cyclobutabenazole **3** (vgl. [73,74]) zeigen erst beim Erhitzen auf  $>150^{\circ}\text{C}$  eine merkliche Valenzisomerisierung zu *o*-Chinodimethanen, die dann mit Dienophilen abgefangen werden können. Die Aromatizität des anellierten Benzolringes behindert also die Ringöffnung des Cyclobutensystems. Donor-acceptor-substituierte *o*-Chinodimethane<sup>[75]</sup> wie **4** aber haben keinerlei Dimerisierungs- oder Polymerisationsneigung wie einfache *o*-Chinodimethane und auch keine Tendenz zur Umlagerung in Cyclobutabenazole.

Donor-Acceptor-Reste vermindern offenbar sowohl die (antiaromatische) Destabilisierung von **1** als auch die (aromatische) Stabilisierung des Benzolsystems in **3**. Daraus kann man folgern, daß (4n+2) $\pi$ -Cyclopolyene durch Donor-Acceptor-Reste generell schwächer aromatisch und (4n) $\pi$ -Cyclopolyene schwächer antiaromatisch, vielleicht sogar aromatisch werden. Natürlich hängt, wie oben aus-

geführt, die Klassifizierung von Cyclopolyenen als aromatisch, nichtaromatisch und antiaromatic davon ab, welches Zuordnungskriterium man verwendet; man muß definieren<sup>[15]</sup>, was man unter „Aromatizität“ jeweils verstehen will. Als Basis wird fast ausschließlich die Hückel-Regel (Antiaromatizität<sup>[76]</sup>) benutzt, und trotz aller Problematik werden immer wieder vor allem die folgenden Kriterien herangezogen:

Resonanzenergie (Hückel<sup>[77]</sup>, DRE<sup>[13,78–81]</sup>, TRE<sup>[82]</sup>, PMO<sup>[78b,c]</sup>)  
NMR-Daten (Diatropie, Paratropie)<sup>[83–85]</sup> (Probleme bei Homotropylium-Ionen<sup>[86]</sup>)  
Bindungsalternanz<sup>[53,87,88]</sup>, Bindungsordnung<sup>[89,90]</sup>  
HOMO-LUMO-Abstand<sup>[91–93]</sup> (LUMO vs.  $E_{1/2}^{\text{Red}}$ , vgl. [94])

Wie stellen sich die obigen Experimente mit Cyclobutadienen und Cyclobutabenzenen im Lichte dieser Kriterien dar? Die Resonanzenergie ist in ihren Aussagen nicht selten problematisch, vor allem bei polycyclischen Verbindungen (siehe Pentalen, Abschnitt 2.4). Zu verlässlicheren Aussagen kommt man allgemein, wenn man den HOMO-LUMO-Abstand betrachtet. Cyclopolyene mit (4n+2) $\pi$ -Elektronen haben größere HOMO-LUMO-Abstände als die entsprechenden Polyene; bei Cyclopolyenen mit (4n) $\pi$ -Elektronen liegen entartete Grenzorbitale (SOMOs) vor (vgl. [91]). Wie beeinflussen Donor- und Acceptor-Reste die HOMO-LUMO-Abstände dieser  $\pi$ -Elektronensysteme?

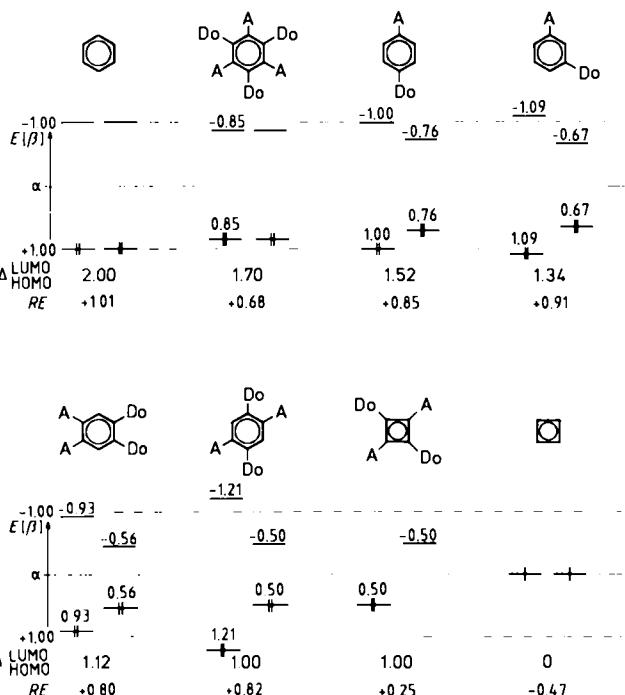


Abb. 1. HOMO-LUMO-Abstände  $E[\beta]$  und Resonanzenergien  $RE[\beta]$  von donor-acceptor-substituierten Benzol- und Cyclobutadien-Derivaten (HMO).

$$RE = E_{\text{a}}(\text{Ring}) - E_{\text{a}}(\text{Polycn})$$

$$\alpha_x = \alpha_C + h_x \beta_{CC}, h_A = -1.5, h_{Do} = +1.5$$

Abbildung 1 ist zu entnehmen, daß Donor-Acceptor-Reste den HOMO-LUMO-Abstand von  $2\beta$  in Benzol auf  $1\beta$  in einem 1,4-A-2,5-Do<sub>2</sub>-Benzol verkleinern, das damit im

Rahmen dieses Modells schwächer aromatisch ist als Benzol. Die entsprechenden Substituenten vergrößern den HOMO-LUMO-Abstand in Cyclobutadien von  $0\beta$  auf ebenfalls  $1\beta$ . Die Resonanzenergien ergeben ein ähnliches Bild. Demzufolge ist ein 1,3-A<sub>2</sub>-2,4-Do<sub>2</sub>-Cyclobutadien ebenso „aromatisch“ wie ein analog substituiertes Benzol-Derivat. Die Daten in Abbildung 1 stützen die experimentellen Resultate, und es ergibt sich folgende Regel: **Donor-Acceptor-Reste destabilisieren (4n+2) $\pi$ -Elektronensysteme und können (4n) $\pi$ -Elektronensysteme soweit stabilisieren, daß sie Eigenschaften von aromatischen Systemen bekommen.**

Zum selben Schluß gelangt man, wenn man die relativen HOMO-LUMO-Abstände<sup>[95]</sup>  $\Delta\Delta E$  betrachtet, d.h. sich auf die HOMO-LUMO-Energiedifferenzen der Cyclopolyene einerseits und der entsprechenden Polyene andererseits bezieht (Abb. 2 und 3). Donor-Reste bei Kationen und Acceptor-Reste bei Anionen (Abb. 2) verkleinern den Zahlenwert von  $\Delta\Delta E$ , und das führt zu einer Abschwächung der

Aromatizität bei 2 $\pi$ - und 6 $\pi$ -Systemen ( $\Delta\Delta E$  positiv) und zu einer Abschwächung der Antiaromatizität bei 4 $\pi$ -Systemen ( $\Delta\Delta E$  negativ). Im Unterschied zu  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO(Ring)}}$  verbleiben bei  $\Delta\Delta E$  allerdings die (4n) $\pi$ -Systeme im Antiaromatatenbereich. Das gilt auch für Systeme mit Donor- und Acceptor-Resten (Abb. 3). Bei gleichem Acceptor-Rest nimmt der Zahlenwert von  $\Delta\Delta E$  mit zunehmender Stärke des Donors ab. Es ist bemerkenswert, daß das Cyclopentadienyl-Kation durch zwei Amino- und zwei Cyangruppen ( $\Delta\Delta E = -1.00 \Rightarrow -0.56$ ) die gleiche Stabilisierung erfährt wie durch zwei Aminogruppen ( $\Delta\Delta E = -1.00 \Rightarrow -0.68$ ). Am Beispiel des benzoanellierten Diamino(dicyan)cyclopentadiensystems erkennt man besonders deutlich die Annäherung der Eigenschaften dieser gegensätzlichen  $\pi$ -Elektronensysteme unter dem Einfluß von Donor-Acceptor-Substituenten. Das 6 $\pi$ -Anion wird destabilisiert, das 4 $\pi$ -Kation stabilisiert.

## 1.2. Übergangszustände

Ebenso wie die Grundzustände von Cyclopolyenen sollten Donor-Acceptor-Reste auch die Übergangszustände von pericyclischen Reaktionen beeinflussen. Bei Reaktionen, die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[30]</sup> als Einstufenprozesse symmetrieverboten sind<sup>[96]</sup> (antiaromatische Übergangszustände)<sup>[31,32]</sup>, kann das Symmetrieverbot bei Verwendung polarer Reaktanten über Zweistufenreaktionen mit 1,4-dipolaren Zwischenprodukten umgangen werden<sup>[97]</sup>. Derartige Zweistufenreaktionen sollten aber auch einstufig ablaufen können, wenn durch hinreichend starke Donor- und Acceptor-Reste die Übergangszustände aromatischen Charakter bekommen und damit die Aktivierungsenergien gesenkt werden (Deutung durch Konfigurationswechselwirkung<sup>[98]</sup>; auf die Möglichkeit von SET-Prozessen bei [2+2]<sup>[99-101]</sup> und [4+2]-Cycloadditionen<sup>[102-107]</sup> kann hier nur kurz hingewiesen werden). Bei der polaren [2+2]-Cycloaddition z.B. wäre **2** das Modell für den Übergangszustand. Auf der anderen Seite sollten symmetrieerlaubte Einstufen-Reaktionen unter dem Einfluß von Donor-Acceptor-Resten verlangsamt werden und Zweistu-

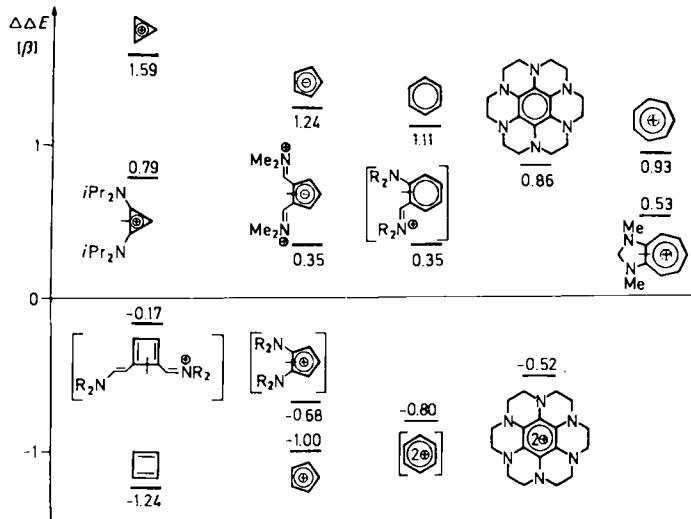


Abb. 2. Beeinflussung des relativen HOMO-LUMO-Abstandes  $\Delta\Delta E [\beta]$  (HMO) von cyclischen  $\pi$ -Systemen durch Donor- oder Acceptor-Reste.

$$\Delta\Delta E = \Delta E_{\text{HOMO-LUMO(Ring)}} - \Delta E_{\text{HOMO-LUMO(Polyen)}}$$

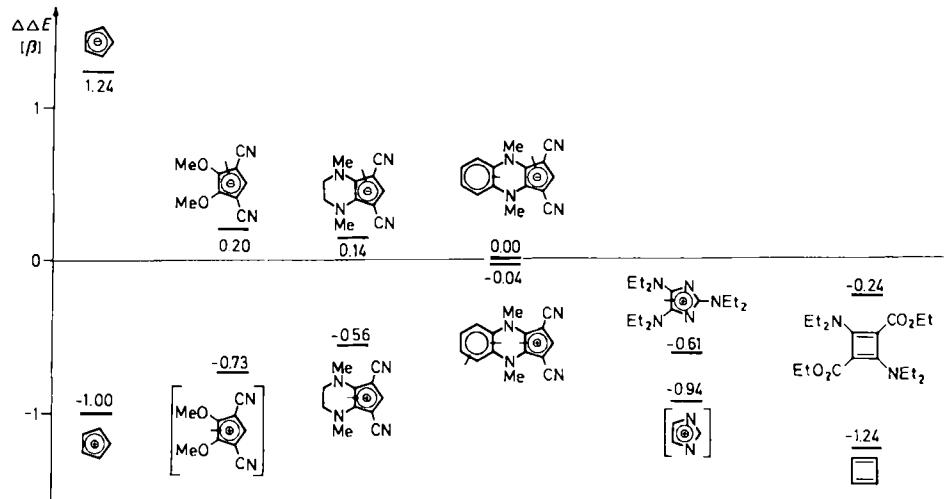


Abb. 3. Beeinflussung des relativen HOMO-LUMO-Abstandes  $\Delta\Delta E [\beta]$  (HMO) von cyclischen  $\pi$ -Systemen durch Donor- und Acceptor-Reste.

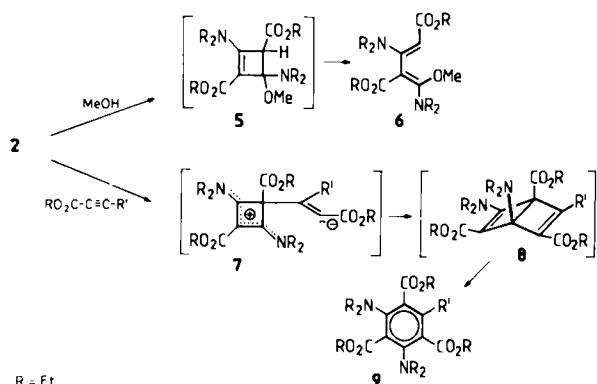
$$\Delta\Delta E = \Delta E_{\text{HOMO-LUMO(Ring)}} - \Delta E_{\text{HOMO-LUMO(Polyen)}}$$

fenereaktionen mit dipolaren Zwischenprodukten an Bedeutung gewinnen. Der Übergangszustand der Cope-Umlagerung eines 2-acceptor-5-donor-substituierten 1,5-Hexadiens z. B. wäre mit einem 1-A-4-Do-Benzol zu vergleichen, das schwächer aromatisch ist als Benzol (siehe Abb. 1).

Der Donor-Acceptor-Effekt bei pericyclischen Reaktionen lässt sich durch viele Beispiele belegen (Reaktionsgeschwindigkeiten, Isolierung und Abfangen von dipolaren Zwischenprodukten); einige werden im folgenden kurz diskutiert.

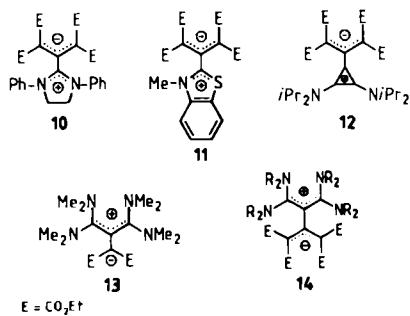
### 1.2.1. Elektrocyclische Reaktionen

Die Umsetzung von **2** mit Methanol liefert statt des Cyclobutens **5** das Butadien **6**<sup>[108a]</sup>, offenbar deshalb, weil **5** infolge der Donor-Acceptor-Substitution nicht beständig ist (siehe auch<sup>[109]</sup>). Die über die 1,4-Dipole **7** führende Umsetzung von **2** mit Acetylenen ergibt nicht die Do-A-substituierten Dewar-Benzole **8**, sondern, selbst bei tiefer Temperatur, die Benzol-Derivate **9**<sup>[108b]</sup>. Die symmetrieverbotene Umlagerung von **8** in **9** wird also durch die Do-A-Reste stark beschleunigt.



### 1.2.2. [2+1]-Cycloadditionen; stabile Nicht-Kekulé-Systeme

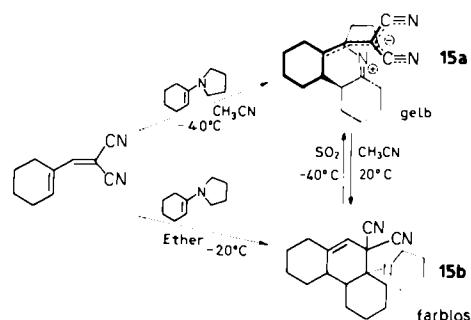
Singulett-Carbene addieren sich stereospezifisch an Olefine<sup>[110]</sup>. Läßt man aber elektronenarme Allene wie Allenetetracarbonsäureethylester mit nucleophilen Carbenen reagieren, so resultieren nicht Cyclopropane, sondern stabile, kristallisierte 1,3-Dipole **10**–**12**<sup>[111]</sup>. Eine analoge Verbindung **13** erhält man, wenn man das elektronenreiche Tetrakis(dimethylamino)allen mit Diazomalonester vereinigt<sup>[112]</sup>. Die Verbindungen **10**–**13** sind auch als stabile Trimethylenmethane aufzufassen, und wenn man Trimethylenmethane als 4 $\pi$ -Elektronensysteme den Antiaromaten zurechnet, dann erkennt man erneut die Stabilisierung destabilisierter  $\pi$ -Systeme durch Donor-Acceptor-Reste. Die



Kombination des elektronenreichen Allens mit dem elektronenarmen Allen ergibt schließlich das kristallisierte Tetramethylenethan-Derivat **14**<sup>[113]</sup>. Die Verbindungen **10**–**14** interessieren unter anderem auch deshalb, weil sie stabile Nicht-Kekulé-Systeme sind.

### 1.2.3. [4+2]-Cycloadditionen

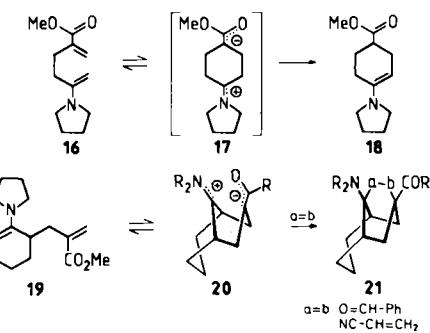
Der Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion gibt noch immer Anlaß zu Diskussionen<sup>[114]</sup>. Reaktionen von gegensätzlich polarisierten Komponenten verlaufen sehr schnell, und es lassen sich dipolare Zwischenstufen nachweisen. Die Reaktion von Cyclohexenylmethylenmalononitril mit 1-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin liefert bei Raumtemperatur das farblose Diels-Alder-Cycloaddukt **15b**, bei  $-40^{\circ}\text{C}$  jedoch den kristallisierten gelben 1,6-Dipol **15a**, der beim



Erwärmen in **15b** übergeht. **15b** wandelt sich in flüssigem Schwefeldioxid selbst bei  $-40^{\circ}\text{C}$  in **15a** um<sup>[66, 115]</sup> (zweistufige polare Diels-Alder-Reaktionen sind mit weiteren Dienen<sup>[116]</sup> und Heterodienen<sup>[117–121]</sup> beobachtet worden).

### 1.2.4. [3,3]-Sigmatrope Umlagerungen (das Semibullvalenproblem; Tetrazocene; Tetraazabarbaralane)

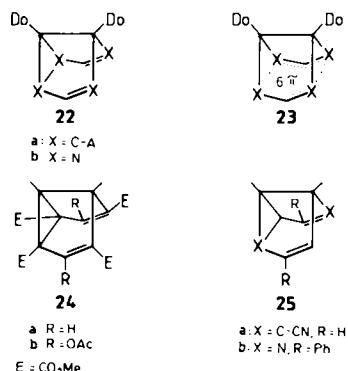
Wie bei der Diels-Alder-Reaktion ist auch bei der Cope-Umlagerung „normaler“ 1,5-Hexadiene die Diskussion über die Frage der Konzertiertheit noch nicht abgeschlossen<sup>[122]</sup>. Cope- und Hetero-Cope-Umlagerungen von 2-donor-5-acceptor-substituierten 1,5-(Hetero)Dienen wie **16** und **19** verlaufen schon bei Raumtemperatur extrem schnell, und es lassen sich 1,4-Dipole (**17**, **20**) nachweisen<sup>[123–129]</sup>. Aus dem Dipol **17**, der im Gleichgewicht mit



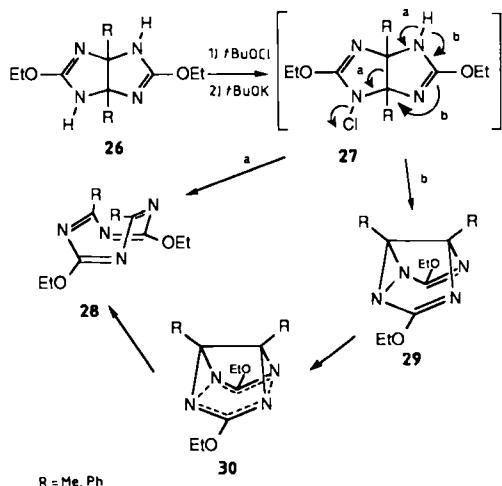
**16** steht, resultiert durch Prototropie schließlich **18**, und **20** kann man mit Benzaldehyd oder Acrylnitril als Tricyclus **21** abfangen<sup>[123]</sup> (es gibt auch zweistufige [2,3]-sigmatrope Umlagerungen<sup>[130, 131]</sup>). Die Bildung der 1,4-Dipole

könnte auf eine Verlangsamung der Einstufen-Cope-Umlagerung (größere Aktivierungsenergie wegen der schwächeren Aromatizität des Übergangszustandes) und eine Beschleunigung der Zweistufen-Reaktion (Stabilisierung des Übergangszustandes, der zum 1,4-Dipol führt) zurückgeführt werden.

Die Cope-Umlagerung von Semibullvalenen verläuft extrem schnell<sup>[132]</sup>. Nach *Dewar* et al.<sup>[133]</sup> und *Hoffmann* et al.<sup>[134]</sup> könnten 1,5-didonor-2,4,6,8-tetraacceptor-substituierte Semibullvalene **22** einen bishomoaromatischen Grundzustand **23** haben. Bis jetzt ist die Suche nach solchen Systemen erfolglos geblieben (**24a**<sup>[135]</sup>, **24b**<sup>[136, 137]</sup>, **25a**<sup>[138]</sup>, **25b**<sup>[139]</sup>). Entweder wird bei den bisher untersuchten donor-acceptor-substituierten Semibullvalenen ein bishomoaromatischer Grundzustand nicht durchlaufen, oder er wird aus den oben angeführten Gründen nicht oder nicht genügend stabilisiert. Möglicherweise waren die verwendeten Substituenten (Do: CH<sub>3</sub>; A: 4CO<sub>2</sub>R, 2CN, 2N im Ring) auch nicht „stark“ genug.



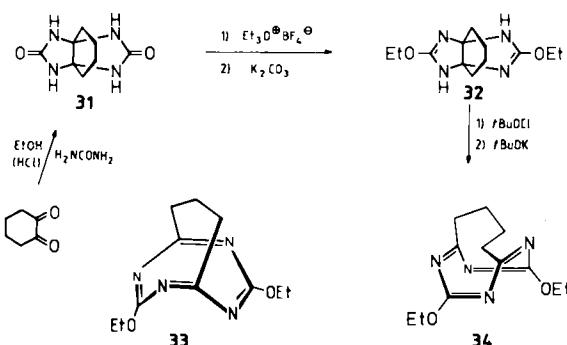
Da die Synthese von Semibullvalen-2,4,6,8-tetracarbonitrilen<sup>[140]</sup> bis jetzt nicht möglich war, haben wir versucht, die elektronisch gleichwertigen 2,4,6,8-Tetraazasemibullvalene **22b** herzustellen. Die Oxidation von Bisimidaten **26** der Glycolurilreihe führt aber nicht zu Tetraazasemibull-



valenen **29**, sondern zu Tetrazocinen **28**<sup>[141]</sup>. Entweder sind sowohl die Tetraazasemibullvalene **29** als auch die Bishomoarene **30** relativ zu den „nichtaromatischen“ Te-

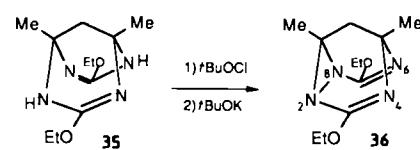
trazocinen (die Röntgenstrukturanalyse zeigt eine Wanzenform wie bei Cyclooctatetraen) destabilisiert und lagern sich schnell in **28** um (Weg b), oder **27** fragmentiert (Weg a). Auch 1,5-Dimethyl-3,7-diphenyl-2,6-diazasemibullvalen lagert sich in 2,6-Dimethyl-4,8-diphenyl-1,5-diazocin um, allerdings erst bei 90°C<sup>[142]</sup>.

Um den Übergang in Tetrazocene zu unterbinden, wurden 3a,6a-überbrückte Glycolurile wie **31** hergestellt (vgl. in 1,3-<sup>[143a]</sup>, 1,4-<sup>[143b]</sup> und 1,5-Stellung mit (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Ketten überbrückte Cyclooctatetraene<sup>[143c]</sup>), in **32** umgewandelt und dieses dann oxidiert. Aber auch hier entstehen Tetrazocine<sup>[144]</sup> (z.B. **34**, und aus einem **31**-Analagon **33**), was um so erstaunlicher ist, als es sich bei **33** um ein Derivat des Bicyclo[3.3.3]undec-1-ens handelt, das zwar der Klasse der „isolierbaren“ Brückenkopfolefine zugerechnet wird<sup>[145, 146]</sup>, das aber neben 2-Azabicyclo[3.3.1]non-1-en<sup>[147]</sup>



das einzige bisher isolierte „Anti-Bredt“-Brückenkopf-Imin ist (vgl. <sup>[148]</sup>). Die Herstellung von durch fünf, sechs oder zehn Methylengruppen 1,5-überbrückten Cyclooctatetraenen<sup>[143c]</sup> gelingt erst durch Erhitzen der entsprechenden Semibullvalene auf 500–521°C.

Sollte eine inhärente Instabilität von **29** (und **30**) vorliegen, dann sollte sie, wenigstens zum Teil, auch in 2,4,6,8-Tetraazabarbaralanen gegeben sein. 2,6-Diphenylbarbaralane und 2,6-Barbaralandicarbonitrile haben lokalisierte Doppelbindungen und zeigen eine schnellere Cope-Umlagerung als die Stammverbindung<sup>[149–151]</sup> (Substituenten an C-3 und C-7 haben einen mäßigen Geschwindigkeitseffekt<sup>[152–154]</sup>; kristallisiert, nicht aber in Lösung, nähert sich ein 9-Phosphoniobarbaralan dem bishomoaromatischen Zustand am meisten<sup>[155]</sup>). Nach demselben Verfahren wie **28**, **33** und **34** lässt sich das Tetraazabarbaralan **36** aus **35**,



hergestellt aus dem entsprechenden Harnstoff-Derivat<sup>[156, 157]</sup>, gewinnen<sup>[158]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse von **36** zeigt einen großen Unterschied zwischen den Abständen N2-N8 (158 pm) und N4-N6 (236 pm) entsprechend der angegebenen Formel. Der N2-N8-Abstand ist allerdings beträchtlich größer als der N-N-Abstand in Diaziridinen<sup>[159–161]</sup> (145.3–150.6 pm) und vergleichbar mit dem im hochsubstituierten 1,2-Bis(*p*-brom-*α,α*-dimethylben-

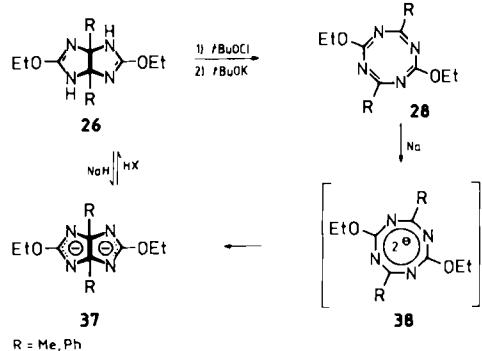
zyl)diaziridinon<sup>[162]</sup> (160.1 pm). Die NMR-Spektren zeigen, daß **36** auch in Lösung eine lokalisierte Struktur hat und daß zwischen 25 und -60°C eine schnelle Cope-Umlagerung stattfindet. Aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren ergibt sich, daß sich **36** langsamer (!) umlagert ( $\Delta G_{210}^{\ddagger}=38.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) als Barbaralan ( $\Delta G_{200}^{\ddagger}=31.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[153]</sup>. Vor dem Hintergrund des Befundes, daß sich 2,6-Barbaralandicarbonitril<sup>[150]</sup> schneller umlagert als Barbaralan, ist dies nur so zu verstehen, daß bei der Umlagerung von **36** ein bishomoaromatischer Übergangszustand durchlaufen wird, der dem 3,6-Diethoxy-1,2,4,5-tetrazin gleicht und daher gemäß Abbildung 1 schwächer aromatisch ist als ein benzolähnlicher Übergangszustand. Im Falle des 2,6-Barbaralandicarbonitrils dagegen dürfte der Übergangszustand eine Diallylstruktur haben (vgl. [153]).

## 2. Neue donor-acceptor-substituierte aromatische Verbindungen

Aus der Fülle der in letzter Zeit von uns und anderen synthetisierten Verbindungen sollen vor allem solche Beispiele für 8π- und 4π-Elektronensysteme vorgestellt werden, die einerseits den Stabilisierungs- und Doppelbindungsdelokalisierungseffekt von Donor-Acceptor-Resten und andererseits besondere Eigenschaften der Substanzen (Farbe, Oxidier- und Reduzierbarkeit, elektrische Leitfähigkeit) demonstrieren.

### 2.1. Zehn π-Elektronen im achtgliedrigen Ring

Cyclooctatetraen (8π, nicht planar) läßt sich zum aromatischen Dianion (10π, planar) reduzieren<sup>[163–165]</sup>; ebenso verhalten sich Azocene<sup>[166, 167]</sup> und Diazocene<sup>[142]</sup>. Aus den Tetrazocinen **28** entstehen aber überraschenderweise statt der monocyclischen Dianionen **38** die bicyclischen Dianionen **37**, die auch aus **26** mit starken Basen zu erhalten sind<sup>[144]</sup>. Das scheint im Widerspruch zur Ringöffnung des Dianions Bicyclo[3.3.0]octadiendi<sup>[168]</sup> zu stehen. In der Tat fällt der Energievergleich der Dianionen (Diaza/Tetraaza)Bicyclo[3.3.0]octadienid und (Diaza/Tetraaza)Cyclooctatetraenid aufgrund der Bildungswärmen (Tabelle 1)



zugunsten der monocyclischen Dianionen aus. Bei den donor-acceptor-substituierten Systemen aber hat sich die Waagschale auf die Seite der bicyclischen Dianionen geneigt. **37** kann als bishomoantiaromatisches<sup>[22]</sup> 8π-Elektronensystem aufgefaßt werden, wobei allerdings fraglich ist,

ob die Homoaromatizität bei Carbanionen überhaupt eine Rolle spielt<sup>[169]</sup>. Die Bildung von **37** statt **38** demonstriert besonders anschaulich die Stabilisierung eines (4n)π-Systems auf Kosten eines (4n + 2)π-Systems durch Donor-Acceptor-Reste.

Tabelle 1. Bildungswärmen (kcal mol<sup>-1</sup>) nach MNDO von bicyclischen und isomeren monocyclischen Dianionen.

	148.77		121.13
	135.98		121.25
	118.38		115.37
	-2.96		0.64
	23.82		14.08
	135.77		122.02
	29.43		20.41

### 2.2. Sechs π-Elektronen im siebengliedrigen Ring (Azatropylium-Ionen)

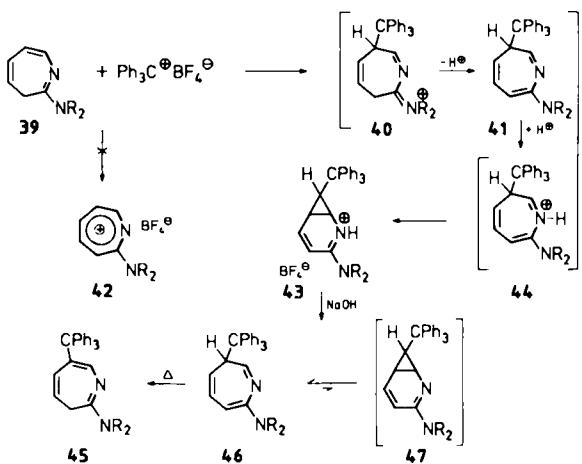
Wie Benzol und Pyridin sind Tropylium-Ion und Azatropylium-Ion ein Paar von Hückel-aromatischen 6π-Elektronensystemen. Während sich aber für Pyridin ( $\Delta\Delta H_f = -0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) etwa die gleiche Bildungswärme errechnet wie für Benzol (MNDO)

$$\Delta H_f^\circ = H_f(\text{PhCH=NPh}) - H_f(\text{PhCH=CHPh}) = 7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

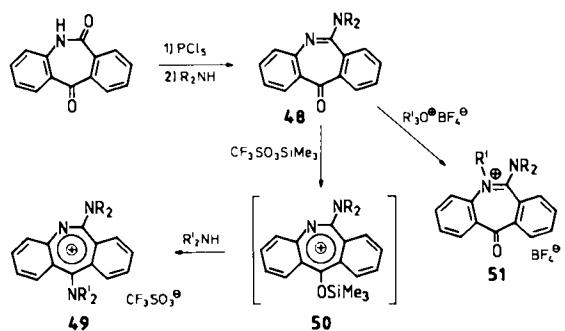
$$\Delta\Delta H_f = H_f(\text{AzaAr}) - H_f(\text{Ar}) - 7.6$$

erweist sich das Azatropylium-Ion als deutlich weniger stabil als das Tropylium-Ion ( $\Delta\Delta H_f = 10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Ange- sichts ihres „aromatischen“ Elektronensextetts ist es aber doch überraschend, daß bis jetzt keine Azatropyliumsalze synthetisiert werden konnten. Der Versuch, 2-Amino-3H-azepine **39** mit Trityltetrafluoroborat zu 2-Aminoazatropyliumsalzen **42** zu oxidieren, in denen der destabilisierende Einfluß des Ring-N-Atoms durch den Donorrest (über)kompensiert sein müßte, führt zu Salzen **43** von 2-Azanorcaradienen, den ersten Salzen dieses Typs<sup>[170]</sup> (3-Azanorcaradiene siehe<sup>[171]</sup>). Offenbar erfolgt zuerst elektrophile Addition zu **40**, aus dem dann durch Deprotonierung ( $\rightarrow$  **41**), Reprotonierung ( $\rightarrow$  **44**) und Elektrocyclisierung **43** hervorgeht. Dieses wird mit Alkali zu **47** deprotoniert, das unter Ringöffnung zu **46** weiterreagiert; daraus entstehen beim Erwärmen 6-substituierte 2-Amino-3H-azepine **45**. Auch die elektronenreicherer 2-Dialkylamino-6-methylthio-3H-azepine lassen sich nicht zu Azatropyliumsalzen dehydrieren<sup>[170]</sup>.

Die ersten Derivate von Azatropyliumsalzen sind jetzt aus Morphanthridindionen<sup>[172, 173]</sup> über die Aminodibenzo-

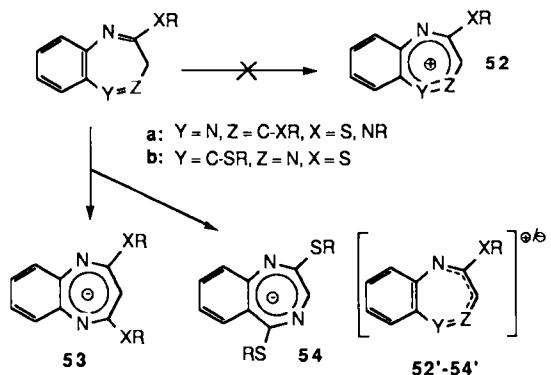


azatropone **48** erhalten worden<sup>[174]</sup>. Die elektronischen Unterschiede zwischen Troponen und **48** erkennt man



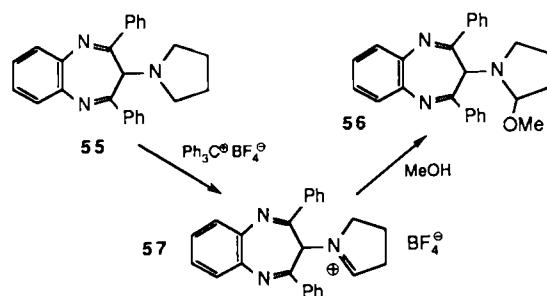
daran, daß **48** nicht wie Tropone *O*-alkyliert, sondern unter Bildung von **51** *N*-alkyliert werden. Nur mit Trimethylsilyl triflat kann man **48** in das rote Salz **50** und dieses dann *in situ* in das stabile orange Salz **49** überführen.

Erst die kräftige Störung des Azatropyliumsystems durch zwei anellierte Benzolringe ermöglicht also die Gewinnung stabiler Derivate. Die Hückel-Regel ist somit hier wie bei den schon erwähnten Verbindungstypen keine Hilfe. Es ist bisher auch nicht gelungen, Benzodiazepinium-Ionen vom Typ 52 zu gewinnen<sup>[175, 176]</sup>, obwohl sie als

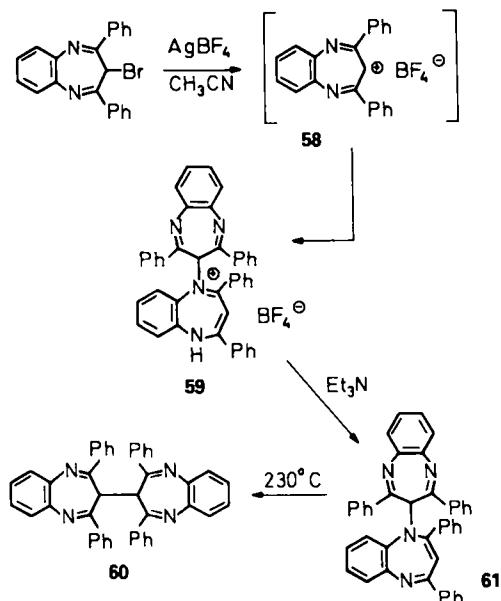


6(10) $\pi$ -Elektronensysteme im Verein mit Donorsubstituenten (SR, NR<sub>2</sub>) ausreichend stabilisiert sein sollten. Die geringe Bildungstendenz von **52**, die wahrscheinlich mit dem

hohen Anteil der Grenzstruktur 52' zusammenhängt, wird durch die Beobachtung illustriert, daß bei der Umsetzung



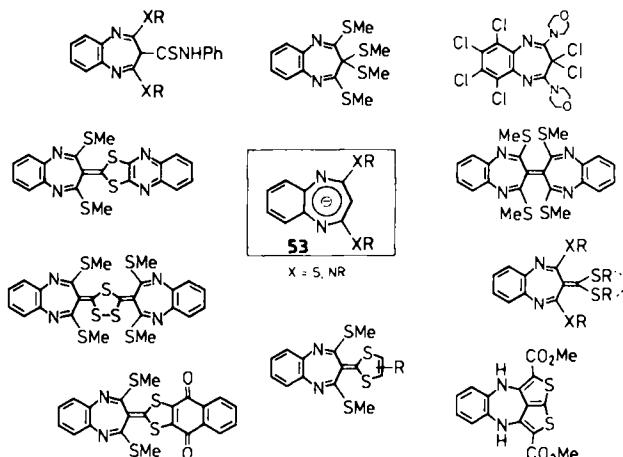
von **55** nicht der sieben-, sondern der fünfgliedrige Ring dehydriert wird und **57** und daraus **56** entsteht<sup>[175]</sup>. Die Einwirkung von Silbertetrafluoroborat auf 2,4-Diphenyl-3-brom-1,5-benzodiazepin, die zum roten Salz **59** führt<sup>[175]</sup>, könnte zwar mit dem intermediären Auftreten des Benzodiazepinium-Ions **58** interpretiert werden, doch sind auch andere Mechanismen denkbar. **59** lässt sich zum gelben *N,C*-Bi(benzodiazepin) **61** deprotonieren, aus dem beim Erhitzen das *C,C*-Dimer **60** hervorgeht.



### 2.3. Acht $\pi$ -Elektronen im siebengliedrigen Ring

Während also bisher Azepinium- und Benzodiazepinium-Ionen nicht nachweisbar waren, lassen sich bei beiden Verbindungsklassen  $8\pi^{[176]}$  bzw.  $12\pi$ -Elektronen-Anionen<sup>[174, 175, 177]</sup> erzeugen (vgl. C-Analoga<sup>[178-182]</sup>). Leicht herzustellen und zahlreichen Umsetzungen zugänglich sind die Anionen **53**<sup>[175, 177]</sup> und **54**<sup>[174]</sup>. **54**, R = Alkyl, und **53**, RX = Alkylthio, sind als Lithiumsalze in Lösung blauviolett bzw. rot und dürften deshalb einen starken Salzcharakter haben. Die Verbindungen **53**, RX = Dialkylamino, sind mit Lithium als Gegenion farblos und deshalb wohl kovalente Spezies. **53** und **54**, deren Stabilitäten nicht zuletzt auf die Grenzstrukturen **53'** und **54'** zurückzuführen sein dürften, reagieren mit Elektrophilen an C-3 und lie-

fern so unter anderem neue Sesquifulvalene und Heptafulvalene (Schema 1).

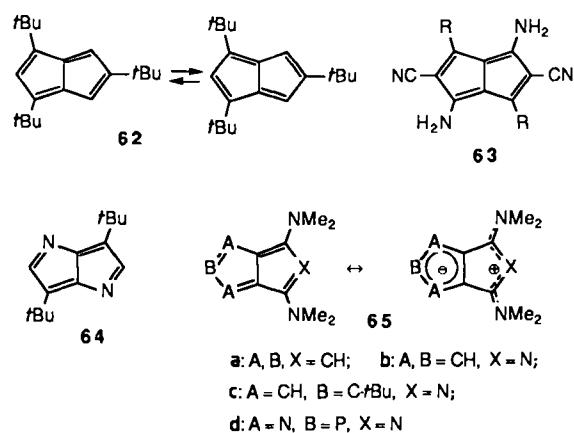


**Schema 1.** Umsetzungen von 1,5-Benzodiazepinyl-Anionen **53** mit Elektrophilen.

#### **2.4. Acht $\pi$ -Elektronen im 5/5-Ringsystem ((2,5-Diaza)Pentalene) und zwölf $\pi$ -Elektronen im 5/6/5-Ringsystem (2,6-Diaza-s-indacene)**

#### **2.4.1. Donorsubstituierte 2,5-Diazapentalene**

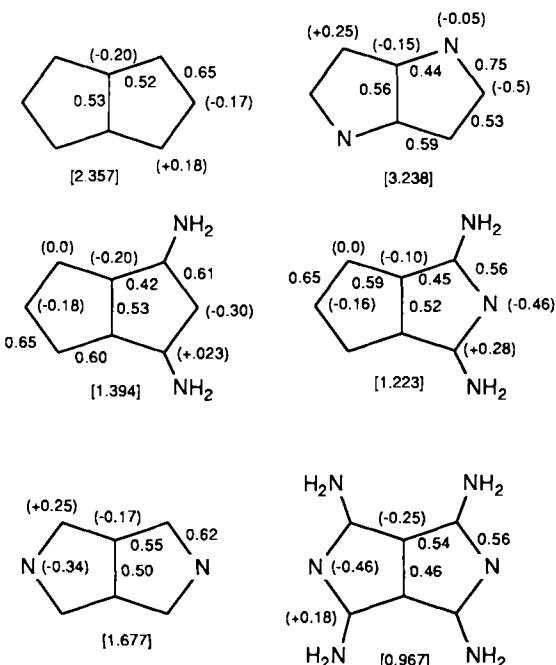
Pentalen als planares Analogon des nichtplanaren Cyclooctatetraens wird meist als antiaromatisch klassifiziert<sup>[78c, 183-187]</sup>. Sterisch anspruchsvolle Gruppen ermöglichen aber die Gewinnung stabiler Pentalene wie **62** und den Nachweis, daß es sich um Verbindungen mit Bindungsalternanz handelt, die einer schnellen Valenzisomerisierung unterliegen<sup>[51, 188]</sup>. Bei Aza- und Diazapentalenen<sup>[82, 187]</sup> kann der Destabilisierungseffekt kleiner werden<sup>[49, 50]</sup>. Das als „elektronisch rein“ deklarierte<sup>[189]</sup> Diaza-pentalen **64** (vgl. <sup>[190]</sup>) ist offenbar ein lokalisiertes System und damit eigentlich nichtaromatisch<sup>[189]</sup> (Alkylreste sind im übrigen keineswegs elektronisch „rein“, d. h. ohne Einfluß, wie z. B. die Orientierungseffekte bei der aromati-



schen elektrophilen Substitution, die Hammett-Konstanten oder die Strukturdiskussion beim *s*-Indacen<sup>[52, 53]</sup> zeigen, bei der *tert*-Butylgruppen nicht anders als Aminogruppen behandelt wurden). Bindungslokalisierung scheint auch

bei **65b, c** vorzuherrschen<sup>[51]</sup>, während **65a**<sup>[51]</sup> und **65d**<sup>[191]</sup> am besten durch eine dipolare Grenzstruktur charakterisiert werden. Die Bindungsdelokalisierung in **62** ist in Einklang mit dem nach *Binsch* und *Heilbronner*<sup>[53, 87, 88]</sup> berechneten Doppelbindungslokalisierungsparameter „ $\lambda_{\max}$ “ (siehe Tabelle 2), die von **64** mit den berechneten Bindungsordnungen; **65a–c** sollten nach der Rechnung etwa dieselben Bindungsverhältnisse aufweisen. 1,3,4,6-Tetraamino-, 2,5-Diaza- und vor allem 1,3,4,6-Tetraamino-2,5-diazapentalen haben „ $\lambda_{\max}$ “-Werte, die unter dem kritischen Wert liegen. Dies und die größeren HOMO-LUMO-Abstände lassen von 1,3,4,6-Do<sub>4</sub>-2,5-A<sub>2</sub>-substituierten Pentalenen erwarten, daß sie aromatisch stabilisiert sind und ein delokalisiertes  $\pi$ -Bindungssystem aufweisen (vgl. auch<sup>[49, 50]</sup>). – Zu erwähnen sind an dieser Stelle noch die interessanten Do-A-substituierten Pentalen-Derivate **63**, R = Alkyl oder Phenyl<sup>[192]</sup>.

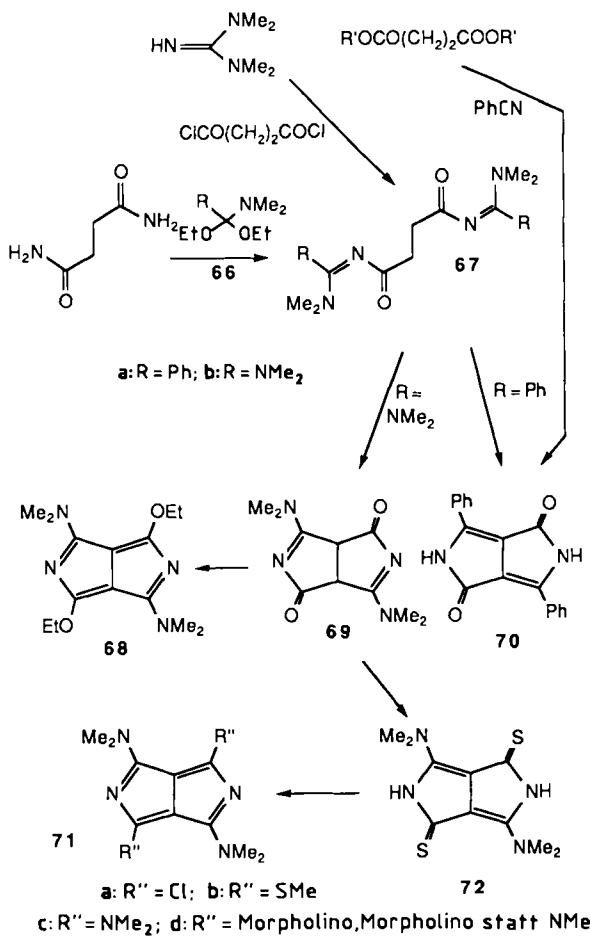
Tabelle 2. Berechneter Substituenteneinfluß auf die Doppelbindungsdelokalisierung in (Aza)Pentalenen ( $\lambda_{krit} \approx 1.7$ ). Zahlenwerte an den Bindungen:  $\pi$ -Bindungsordnung; Zahlenwerte in runden Klammern:  $\pi$ -Ladung; Zahlenwerte in eckigen Klammern:  $\lambda_{max}$ .



Die Umsetzung von Bernsteinsäurediamid mit Amidacetaten **66** ist neben der Umsetzung von Bernsteinsäureester mit aromatischen Nitrilen<sup>[193]</sup> (vgl. auch<sup>[194]</sup>) eine einfache Methode zur Gewinnung von Dionen wie **70**<sup>[195]</sup>, die nicht zuletzt als Pigmentfarbstoffe von großem Interesse sind<sup>[193]</sup>. Mit **66b** erhält man in hoher Ausbeute die farblose Verbindung **69**<sup>[196]</sup>, die im Gegensatz zum roten **70** nicht in der Enaminform vorliegt. Das als Zwischenprodukt nachweisbare **67b** lässt sich auch aus Tetramethylguanidin und Bernsteinsäuredichlorid herstellen und durch Behandlung mit Natriumhydrid in Dimethylformamid in **69** überführen.

Aus **70** und dem daraus erhältlichen Dithion<sup>[195, 197a]</sup> kann man Bis(trimethylsiloxy)- und Bis(alkylthio)-2,5-diazapentalene herstellen<sup>[195]</sup>. **69** ist Ausgangsmaterial für 1,3,4,6-Tetradonor-2,5-diazapentalene. Mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat gelangt man zu **68**, mit dem Lawesson-

Reagens zu **72**, daraus zu **71b** und aus diesem mit Dimethylamin bei 140°C zu **71c**; Phosphoroxidchlorid liefert **71a**, und daraus läßt sich **71d** gewinnen. Die hohe thermische Stabilität dieser kristallisierten Verbindungen zeigt drastisch die Wirksamkeit des Donor-Acceptor-Effekts (vgl. Tabelle 2).



Aus theoretischer Sicht besonders interessant sind die 1,3,4,6-Tetraamino-2,5-diazapentalene **71c, d**. Sie ermöglichen eine Prüfung der Frage, ob es sich um lokalisierte ( $C_{2h}$ -Symmetrie) oder delokalisierte Strukturen ( $D_{2h}$ -Symmetrie) handelt.

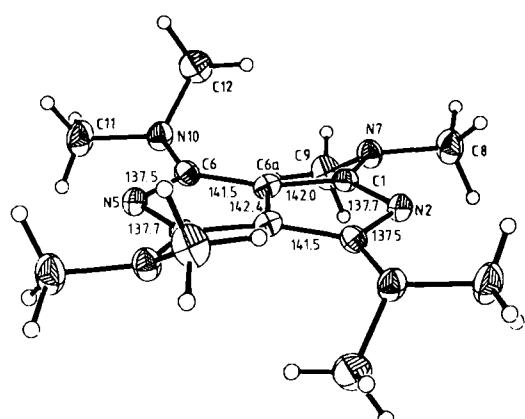


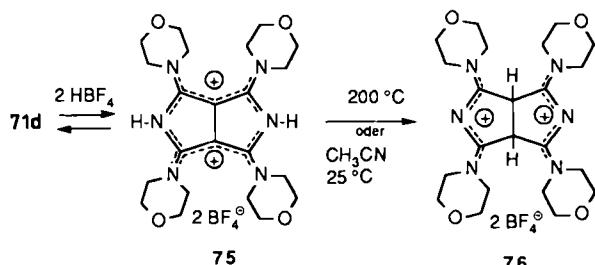
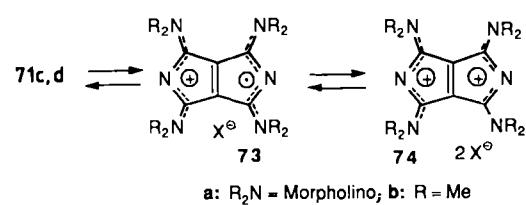
Abb. 4. Struktur von **71c** im Kristall (ORTEP).

Die Röntgenstrukturanalyse von **71c** (Abb. 4) (zur Frage „Gleichgewichtsstruktur, stabilisierter Übergangszustand

oder Fehlordnung im Kristall“ siehe <sup>[197b]</sup>) offenbart die von der Theorie geforderte Doppelbindungsdelokalisierung; man muß deshalb **71c, d**, da sie weder starke Bindungsfixierung 1. Ordnung noch starke Bindungsfixierung 2. Ordnung zeigen<sup>[87, 88]</sup>, als „aromatische Hückel-Antiarene“ bezeichnen (übernimmt man den Ausdruck von der „elektronischen Reinheit“<sup>[189]</sup>, so sind die „elektronisch unreinen“ Hückel-Antiarene **71c, d** delokalisierte Cyclopolyene, also Arene, die „elektronisch reinen“ Hückel-Antiarene **63** und **64** aber lokalisierte Cyclopolyene, also nichtaromatische Verbindungen).

Bei **68** und **71** handelt es sich um reversible mehrstufige Redoxsysteme (Bildung von Radikal-anionen und -kationen (vgl. z. B. **73**), Dianionen und Dikationen (vgl. z. B. **74**). Das Salz **74a**, X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, erhält man in präparativem Maßstab als rotviolette Kristalle durch Umsetzung von **71d** mit Trityltetrafluoroborat in Dichlormethan, blauviolettes **73a** in Acetonitrillösung durch Vereinigung von **71d** mit **74a**, X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Mit **74** sind erstmals Dikationen von Pentalen isoliert und charakterisiert worden. Die Herstellung eines Hexachlorpentalenidylium-bis(hexachloroantimonats) wurde zwar berichtet<sup>[198]</sup>, seine Struktur jedoch nicht nachgewiesen. Dikationen von Dibenzopentalen wurden in Lösung erzeugt und NMR-spektroskopisch charakterisiert<sup>[199]</sup>, und das bis – 77°C stabile Radikalkalziation des 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalenens wurde ebenfalls nur in Lösung erhalten<sup>[200, 201]</sup>. Die tetradonorsubstituierten Diazapentalene ermöglichen nun die einfache Gewinnung einer ganzen Serie von stabilen, kristallisierten Salzen mit Pentalendikationen. Der Wi berg-Bindungsindex<sup>[202]</sup> für C3a-C6a bei **74** beträgt 1.852, was fast einer CC-Doppelbindung gemäß der angegebenen Formel entspricht ( $\pi$ -Ladungen: C-1: +0.35, C-3a: +0.09, N-2: –0.46). Durch Bindungsfixierung 1. Ordnung geht demnach das durch Oxidation aus **71c, d** gebildete 6π-System von einer delokalisierten Struktur in die lokalisierte Struktur **74** über.

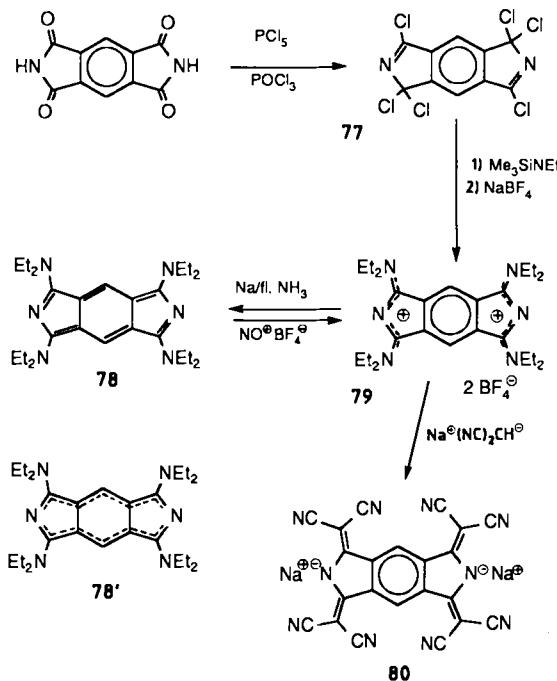


Tetradonorsubstituierte 2,5-Diazapentalene sind relativ starke Basen ( $\text{p}K_{\text{a}1}, \text{p}K_{\text{a}2}$  (in 50% EtOH): **71c** = 6.40, 10.35; **71d** = 4.28, 8.63). Es ist bemerkenswert, daß **71c** ebenso basisch ist wie 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin ( $\text{p}K_{\text{a}} = 10.40$  (in H<sub>2</sub>O:  $\text{p}K_{\text{a}} = 12.34$ <sup>[203, 204]</sup>)), 1,3-Bis(dimethylamino)-2-azapentalen **65b**<sup>[205, 206]</sup> aber deutlich schwä-

cher basisch ( $pK_a = 6.82$ ). Die Protonierung von **71c, d** erfolgt allerdings nicht wie die des „Protongschwamms“ an den Dialkylaminogruppen, sondern an den Ring-N-Atomen. Die Einwirkung von Tetrafluoroborsäure-Ether auf **71d** in Dichlormethan führt zum gelben NH-Salz **75**, das thermisch oder beim Stehenlassen seiner Lösung in Acetonitril in das farblose CH-Salz **76** übergeht.

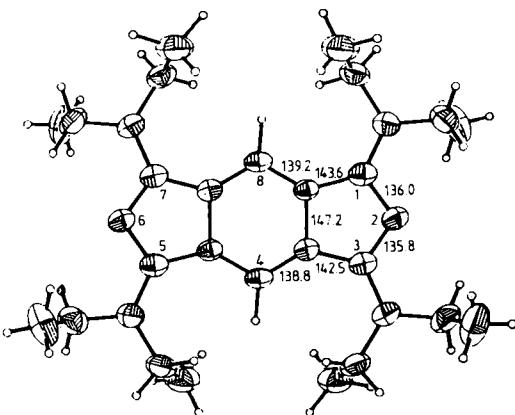
#### 2.4.2. 1,3,5,7-Tetraamino-2,6-diaza-s-indacene

In **76** sind zwei Azallylium- oder Azavinamidiniumeinheiten durch eine CC-Einfachbindung, in **74** durch eine CC-Doppelbindung miteinander verbunden. Ein analoges gelbes Dikationsalz **79**<sup>[207]</sup> mit einem Benzolring als Ver-



bindungsglied erhält man durch Umsetzung der aus Pyromellitimid zugänglichen Hexachlorverbindung **77** mit Diethyl(trimethylsilyl)amin (für das Dikation von *s*-Indacen ist eine Struktur gemäß **79** berechnet worden<sup>[208a]</sup>). Ebenso wie **74**, wenngleich bei negativerem Potential, lässt sich **79** elektrochemisch reversibel über ein stabiles Radikalkation zu **78** reduzieren. Reduziert man mit Natrium in flüssigem Ammoniak, so kann **78** in Form lufempfindlicher violetter Kristalle isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 5) zeigt, daß **78** eine delokalisierte Struktur gemäß **78'** hat, obwohl es wie **71c** den Hückel-Antiarenen zuzurechnen ist. Damit ist die sich aus „ $\lambda_{\max}$ “ und  $RE$  (*s*-Indacen: 1.57<sup>[53,88]</sup> bzw. 1.145; 2,6-Diaza-*s*-indacen: 1.36 bzw. 1.341; 1,3,5,7-Tetraamino-*s*-indacen: 1.18 bzw. 1.151; 1,3,5,7-Tetraamino-2,6-diaza-*s*-indacen: 1.22 bzw. 1.367) ergebende Voraussage einer zunehmenden Delokalisierung und Stabilisierung von *s*-Indacen durch Donor- und Acceptor-Reste bestätigt, die sich schon bei den von *Hafner* et al. synthetisierten Verbindungen (4,8-Bis(dimethylamino)-*s*-indacen<sup>[51,53]</sup>, 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacen<sup>[52,53]</sup>) als richtig erwiesen hatte. Auch 4,8-Dihydroxy-*s*-indacen-1,2,3,5,6,7-hexacarbonsäurehexamethylester<sup>[208b]</sup> ist stabil. – **79** ist das Phenylologe von **74** und **78'** das Chinnodimethanologe von **71c, d**.

**76** und **79** reagieren leicht mit Nucleophilen. Hingewiesen sei auf die Bildung des Dianionsalzes **80**; es setzt sich mit **79** zu einem roten Dikation-Dianion-Salz um, das geringe Anteile von Radikalionen enthält. **79** und **78** vereini-



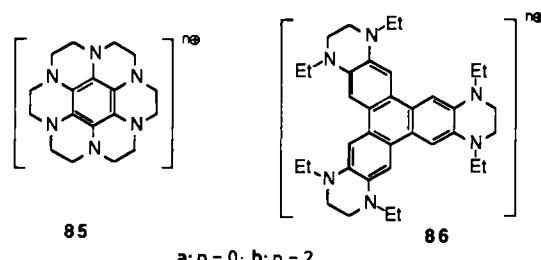
Dianion zu bilden, spiegelt sich in den Eigenschaften elektronenreicher Dihydrodibenzopentalen-Derivate **81a** und entsprechender elektronenärmer Verbindungen **81b**,  $X = N-CN^{[213]}$ ,  $C(CN)_2^{[214]}$ , wider. Aus **81b**,  $X = C(CN)_2$ , und **81a**,  $X = 2-(3\text{-Methylbenzothiazolyliden})$ , entsteht z. B. ein Komplex mit hoher elektrischer Leitfähigkeit ( $\sigma=0.74 \text{ S cm}^{-1}$ , als Pulver). Aus 6,12-Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren<sup>[215]</sup> oder dem entsprechenden Dion<sup>[216,217]</sup> lassen sich auf denselben Wegen wie **81** die phenylogen Dibenzopentalen-Derivate **82** herstellen<sup>[213,218]</sup>. **81** und **82** ist gemeinsam, daß sie reversibel über Radikalkationen/-anionen zu Dikationen/Dianionen **83** bzw. **84** oxidiert bzw. reduziert werden können.

Je nach Oxidationsmittel erhält man z. B. farbige kristallisierte Bis(tetracyan-*p*-chinodimethane) oder Bis(tetrafluoroborate) von **83a** und **84a**.

## 2.5. Vier $\pi$ -Elektronen im sechsgliedrigen Ring (Benzol- und Chinondikationen)

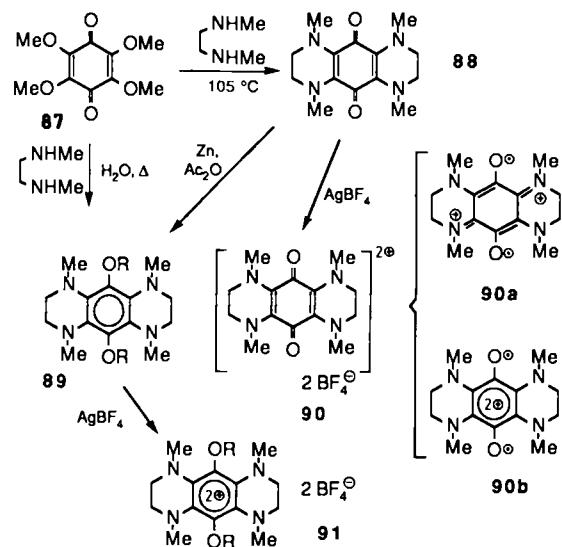
Das Benzoldikation, das einfachste Hückel-antiaromatische<sup>[219-221]</sup> Carbodikation, ließ sich bis jetzt nur massenspektroskopisch nachweisen<sup>[222]</sup>. Naturgemäß werden Benzol-Derivate mit zunehmender Donorstärke der Substituenten zunehmend leichter oxidiert<sup>[223,224]</sup>. Das Hexachlorbenzoldikation konnte in Lösung spektroskopisch bei 77 K nachgewiesen werden<sup>[225]</sup> (das Hexamethylbenzoldikation hat eine pentagonal-pyramidal Struktur<sup>[226,227]</sup>). Als Materialien für organische Ferromagnete<sup>[228-231]</sup> kommen diese instabilen Spezies ebensowenig in Frage wie die farblosen Chinondiiminiumsalze<sup>[232]</sup>. Erforderlich ist ein System mit Triplett-Grundzustand<sup>[228-231]</sup> oder eines, in dem der Triplettzustand aus dem Singulett-Grundzustand leicht zugänglich ist<sup>[231]</sup>.

Das Hexaaminobenzol-Derivat **85a**<sup>[224]</sup> und das Hexaaminotriphenyl-Derivat **86a**<sup>[233,234]</sup> lassen sich leicht zu den stabilen Dikationen **85b** ( $RE = +0.14\beta!$ ) bzw. **86b** oxidieren, die in Lösung einen Triplett-Grundzustand haben und als Ausgangsmaterialien für organische Ferromagnete<sup>[229]</sup> deshalb a priori von besonderem Interesse sind.

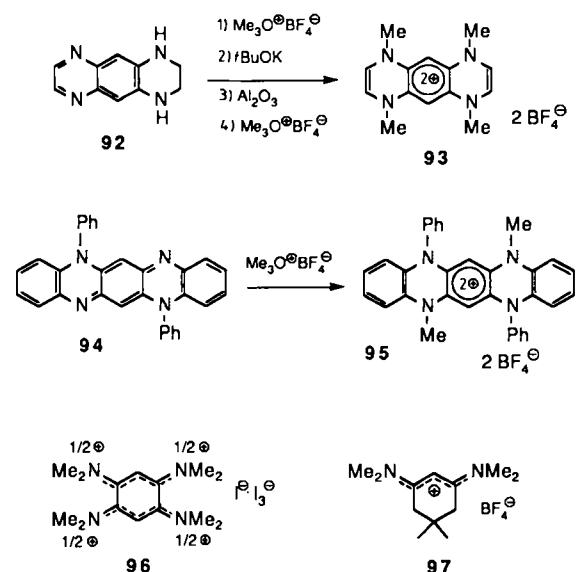


Dem Hexaaminobenzol-Derivat **85a** strukturell sehr nahe kommen die Tetraaminohydrochinon-Derivate **89**, die man aus Octahydro-1,4,6,9-tetramethyl-pyrazino[2,3-*g*]chinoxalin-5,10-dion **88** durch reduktive Acetylierung (**89**,  $R = Ac$ ) oder aus Tetramethoxy-*p*-benzochinon **87** mit Dimethylethylendiamin (**89**,  $R = Me$ ) erhält<sup>[235,236]</sup>. Durch Silber- oder Nitrosyltetrafluoroborat werden die Hydrochinone **89** in die blauen Benzoldikationsalze **91** ( $\lambda_{max}(\text{CH}_3\text{CN})=631$  bzw. 680 nm) übergeführt. Interes-

santerweise reicht die Donorwirkung von vier Aminogruppen aus, um das *p*-Benzochinonsystem „umzupolen“: **88** kann wie **89** und bei nahezu demselben Potential elektrochemisch oder mit Silbertetrafluoroborat zum violetten Dikationsalz **90** ( $\lambda_{max}(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H})=588 \text{ nm}$ ) oxidiert werden (als Produkt der Oxidation von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon wird ein Radikalkation angegeben<sup>[237]</sup>); die mesomeren Grenzstrukturen **90a** und **90b** bringen den Benzoldikationcharakter von **90** und die Verwandtschaft mit **91** zum Ausdruck.



Weitere Derivate von Tetraaminobenzoldikationen kann man aus Pyrazino[2,3-*g*]chinoxalinen wie **92** und Chinoxalino[2,3-*b*]phenazinen wie **94** herstellen. Durch Alkylierung von **92**<sup>[238]</sup> gelangt man zum grünen, orangegegelb fluoreszierenden Dikationsalz **93**<sup>[236]</sup> ( $\lambda_{max}(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H})=572 \text{ nm}$ ), dessen längstwelliges Absorptionsmaximum gegenüber dem von **91** bathochrom verschoben ist. Die Methylier-



rung von **94**<sup>[239]</sup> mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in Nitromethan liefert das grüne Dikationsalz **95**<sup>[236]</sup> ( $\lambda_{max}(\text{CH}_3\text{CN})=639 \text{ nm}$ ; Salze dieses Typs wurden ohne

Herstellungsvorschrift schon in einer Patentschrift erwähnt<sup>[240]</sup>; von **94**, Me statt Ph, ist ein Bis(*N*-methylsulfat) bekannt<sup>[241]</sup>). **95** wird durch Naphthalinnatrium zu einem Radikalkation reduziert, das man als grünschwarzes Tetrafluoroborat isolieren kann ( $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) = > 900 \text{ nm}$ ). Das Radikalkation wird auch unter den Aufnahmebedingungen des Elektronenspektrums von **95** in DMF gebildet ( $\lambda_{\max} = 910 \text{ nm}$ ).

Das Dikationsalz **96** entsteht aus 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol mit Iod<sup>[242]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse läßt erkennen, daß in **96**, möglicherweise wegen sterischer Hinderung, zwei Vinamidiniumeinheiten über nahezu Einfachbindungen miteinander verbunden sind. In **91**, **93** und **95** ist wegen der angegliederten Ringe eine derartige Verzerrung des zentralen Ringes nicht oder nur in untergeordnetem Maß möglich. Auf den elektronischen Zustand der Dikationen scheint aber die Länge der CC-Bindungen im zentralen Ring keinen großen Einfluß zu haben, denn die chemischen Verschiebungen der Signale der Vinamidiniumprotonen sind in **96** ( $\delta = 5.85$ ) und **93** ( $\delta = 5.96$ ) nicht wesentlich anders als in **97** ( $\delta = 5.84$ )<sup>[243]</sup>; lediglich bei **95** ( $\delta = 6.32$ ) beobachtet man in Einklang mit der berechneten Ladungsdichte eine stärkere Tieffeldverschiebung (HMO-Ladungsdichten: **95**: -0.141; **93**: -0.159; **97**: -0.163). Auch die Farben von **91**, **93**, **95** und **96** (blau bis grün) unterscheiden sich nicht grundsätzlich.

## 2.6. Vier $\pi$ -Elektronen im fünfgliedrigen Ring ((Aza)Cyclopentadienyl-Kationen)

Cyclopentadienyl-Kationen wurden zunächst nur in Lösung erhalten; das Cyclopentadienyl-Kation und das Penta-chlor-Derivat haben einen Triplett-Grundzustand<sup>[228]</sup>, das Pentaphenyl- und das Pentakis(*p*-methoxyphenyl)-Derivat<sup>[228, 244]</sup> einen Singulett-Grundzustand und einen tiefliegenden Triplett-Zustand. Einen Weg zur Erzeugung stabiler Cyclopentadienyliumsalze, die unter anderem auch im Zusammenhang mit der Herstellung organischer Ferromagnete von Interesse sind<sup>[228–231]</sup>, weist der Donor-Acceptor-Effekt (vgl. Abb. 1, 2). In die gleiche Richtung deuten

größeren Elektronegativität des N-Atoms auf; im 2-Azavinamidinium-Ion wirkt das N-Atom stabilisierend (vgl. Elektronengasmodell<sup>[245–247]</sup>). Wegen der positiven Ladung an allen Ringatomen im Cyclopentenyl- und Tropylium-Ion bewirkt ein N-Atom in diesen Positionen eine Destabilisierung des  $\pi$ -Elektronensystems. Bei den entsprechenden Diamino-Derivaten ist der Effekt kleiner bzw. nicht vorhanden. Während das Azacyclopentadienyl-Kation naturgemäß gegenüber dem Cyclopentadienyl-Kation destabilisiert ist, beobachtet man beim Diaminoazacyclopentadienyl-Kation eine drastische Stabilisierung. Es sei hervorgehoben, daß die „aromatischen“ Azacyclopentenyl- und Azatropyliumsalze bislang nicht hergestellt werden konnten (siehe Abschnitt 2.2), wohl aber die „antiaromatischen“ (Aza)Cyclopentadienylumsalze!

Der Zusammenhang zwischen Farbe und Struktur der bisher hergestellten Verbindungen ist Abbildung 7 zu entnehmen. Im selben Maß, wie sich der HOMO-LUMO-Abstand bei den Stammverbindungen vergrößert, werden die längstwelligen Absorptionsmaxima hypsochrom verschoben.

$E(\beta)$	-2.00 	-1.618 	-1.581 	-1.618 
$\alpha$	0.618 	0.618 	0.781 	0.618 
$\Delta E(\beta)$	0	0.063	0.200	0.345
$\lambda_{\max}$ [nm]	624	583	408	330

Abb. 7. HOMO-LUMO-Abstände (HMO) von (Aza)Cyclopentadienyl-Kationen und längstwellige Absorptionsmaxima einiger typischer (Aza)Cyclopentadienylumsalze.

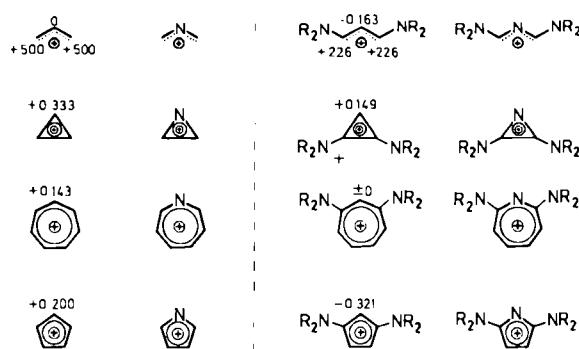


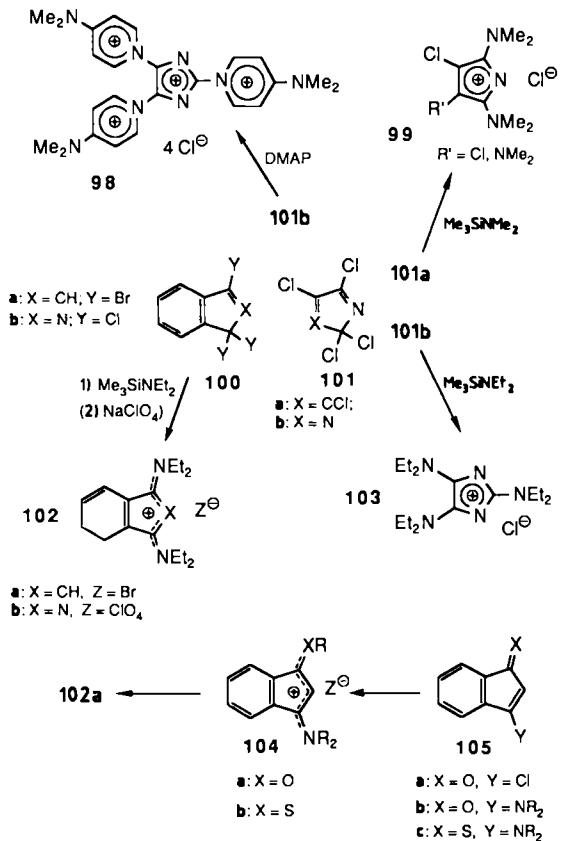
Abb. 6. HMO-Ladungsdichten von Systemen mit Allylkationenstruktur.

die HMO-Ladungsdichten (Abb. 6). Beim Übergang vom Allyl- zum 2-Azaallyl-Kation tritt im Rahmen dieses Modells keine Destabilisierung des  $\pi$ -Systems als Folge der

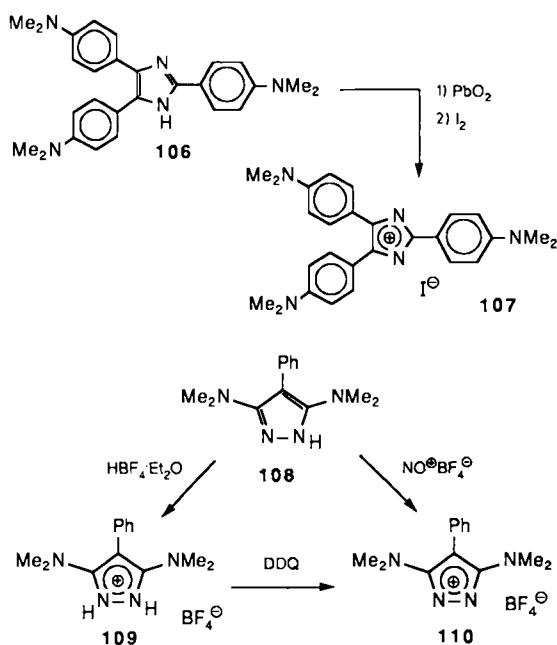
Die in Abbildung 7 aufgeführten und verwandte Verbindungen lassen sich grundsätzlich entweder durch Substitutions- (a) oder durch Dehydrierungsprozesse (b) synthetisieren.

a) Aus **101a**<sup>[248]</sup>, **100b**<sup>[249]</sup>, **101b**<sup>[250]</sup> erhält man mit Dialkyl(trimethylsilyl)aminen die roten Azacyclopentadienylumsalze **99**<sup>[251]</sup>, das Benzoanalogon **102b**<sup>[252]</sup> bzw. das gelbe 1,3-Diazacyclopentadienylumsalz **103**<sup>[252]</sup>, bei denen es sich wie bei **98** und dem aus **100a**<sup>[253]</sup> zugänglichen **102a**<sup>[254]</sup> um kristallisierte, stabile Verbindungen handelt (Anilino- und Amino-Derivate des Typs **102**<sup>[255–257]</sup> und auch einige andere Indenyliumsalze sind ebenfalls bekannt<sup>[258–261]</sup>; vgl. auch Solvolysen mit Indenylium-Ion-Zwischenstufen<sup>[262, 263]</sup>).

Eine Variante dieses Verfahrens besteht darin, daß man z. B. aus **105a**<sup>[264]</sup> oder auf anderem Wege<sup>[265]</sup> das Enamino-keton **105b** und daraus das Thioketon **105c**<sup>[266]</sup> erzeugt (2-Phenyl-Derivate<sup>[267, 268]</sup>). Durch Alkylierung von **105b, c** gelangt man zu **104** und daraus schließlich zu **102a**<sup>[266]</sup> (DMAP = 4-Dimethylaminopyridin).

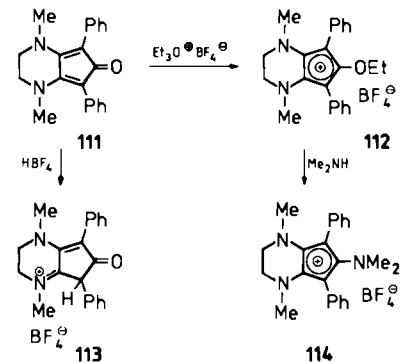


b) Durch Dehydrierung des Imidazols **106** ist das Phenylologue von **103**, das mit **98** strukturverwandte 1,3-Diaza-cyclopentadienyliumsalz **107**, synthetisiert worden<sup>[269]</sup>.

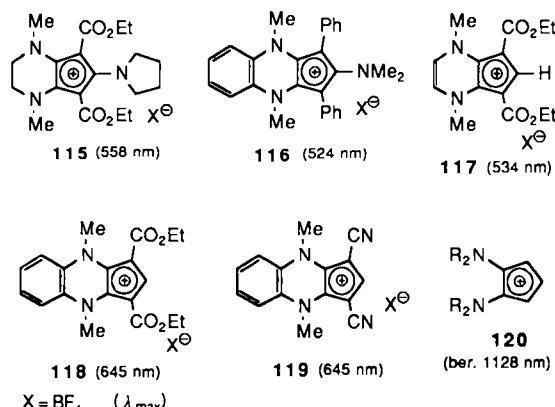


Nach demselben Prinzip können 1,2-Diazacyclopenta-dienyliumsalze **110** durch Dehydrierung von **108** oder **109** gewonnen werden<sup>[270]</sup> (zur Stammverbindung vgl. <sup>[271]</sup>). Der Farbunterschied zwischen den farblosen  $6\pi$ -Systemen **109** und den blauen  $4\pi$ -Systemen **110** ist frappant.

Die beiden Verfahrensweisen lassen sich zu einfachen Synthesen zahlreicher thermisch stabiler, kristallisierter Cyclopentadienyliumsalze ausnutzen. Durch Kondensation von Diphenylcyclopentantrion mit *N,N'*-Dimethyl-ethylendiamin entsteht z. B. das stabile rote Diaminocyclopentadienon **111**. Während die Protonierung zu **113** führt, liefert die Umsetzung mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat quantitativ das grüne Ethoxydiaminocyclopentadienyliumsalz **112** ( $\lambda_{\max}(\text{Ac}_2\text{O}) = 735 \text{ nm}$ ), aus dem durch Umsetzung

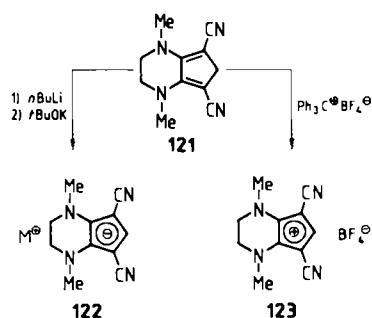


mit sekundären Aminen kristallisierte blaue Triaminocyclopentadienyliumsalze wie **114** ( $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3) = 624 \text{ nm}$ ) hervorgehen<sup>[272]</sup>. Nach demselben Prinzip erhält man die Cyclopentadienyliumsalze **115–118**<sup>[272]</sup>. Die Abhängigkeit der längstwelligen Absorptionsmaxima von den Substituenten entspricht der berechneten Abhängigkeit (MO-Rechnungen).



In Analogie zur Herstellung von **111** erhält man durch Kondensation von Dioxocyclopentandicarbonitril mit *N,N'*-Dimethylethylenediamin das donor-acceptor-substituierte Cyclopentadien **121**<sup>[95, 273]</sup>. Nimmt man an, daß sich die Wirkung der Donor- und Acceptor-Reste kompensiert, dann sollte sich die Verbindung fast wie ein normales Cyclopentadien verhalten. Das ist auch der Fall und ermöglicht die Bildung des gelben Salzes **122** und die Synthese zahlreicher Fulvene und Fulvalene<sup>[95, 273]</sup>, deren UV/VIS-Spektren im Vergleich zu denen der nicht Do-A-substituierten Verbindungen eine bathochrome Verschiebung um

60–100 nm erkennen lassen. Die Besonderheit von **121** liegt aber darin, daß es nicht nur leicht in das Salz **122** des  $6\pi$ -Elektronen-Anions, sondern ebenso leicht in das stabile, kristallisierte, tiefgrüne Salz **123** des  $4\pi$ -Elektronen-Kations übergeht<sup>[95, 273]</sup>. **119** ist eine weitere Verbindung dieses Typs<sup>[95]</sup>. Die Tatsache, daß sowohl **122** als auch **123** ungeachtet ihrer Zugehörigkeit zu verschiedenenartigen  $\pi$ -Elektronenkategorien stabil sind, zeigt besonders drastisch die Auswirkung des Donor-Acceptor-Effekts. Im Gegensatz zum Cyclopentadienyl-Kation ( $RE = -0.23\beta$ ) hat das Kation von **123** eine positive Resonanzenergie ( $RE = +0.11\beta$  (HMO)).



Die UV-VIS-Spektren aller donor-acceptor-substituierten Cyclopentadienylumsalze zeigen sehr langwellige Absorptionsmaxima mit mittelgroßen Extinktionskoeffizienten ( $\log \epsilon \approx 3$ ). **123** ist bis jetzt der Rekordhalter mit  $\lambda_{\max} = 810 \text{ nm}$  und kommt damit schon recht nahe an den für das noch unbekannte **120**<sup>[274–277]</sup> berechneten Wert heran.

Die Cyclopentadienylumsalze **117–119**, **122** und **123** eignen sich für die Prüfung der Frage nach dem Ringstromeffekt in stabilen Anti-Hückel-Systemen mit positiver Resonanzenergie. Abbildung 8 macht deutlich, daß sich die donor-acceptor-substituierten Anionen **122**, **124**, **125** und **127**, das Aminocyclopentadienimin **126** und das Kation **119** auf der Ausgleichsgerade für aromatische Verbindungen ( $\delta(^1\text{H}) = 10.4q_{N\mu} + 7.59$ ;  $r = 0.988$ ) anordnen, die den Zusammenhang zwischen den  $\delta(^1\text{H})$ -Werten und der errechneten Ladungsdichte herstellt (ausführliche Diskussion im Hinblick auf andere Regressionen<sup>[278–284]</sup> siehe<sup>[95]</sup>). Sie sind demgemäß als Arene zu klassifizieren.

Im Gegensatz dazu und vor allem zur Einordnung von **119** findet man beim Kation **123** eine kräftige Hochfeldverschiebung. Aus der Veränderung der  $\pi$ -Nettoladung an C-6 beim Übergang von **122** zu **123** errechnet sich eine ladungsinduzierte Verschiebung  $\Delta\delta_q = 3.45 \text{ ppm}$ , die wesentlich größer ist als die gefundene ( $\Delta\delta = 2.10 \text{ ppm}$ ). Die paratropie Verschiebung in **123** ( $\Delta\delta_p = \Delta\delta_q - \Delta\delta = 1.35 \text{ ppm}$ ) ist zwar kleiner als die im Benzocycloheptenyl-Anion ( $\Delta\delta_p = 3.7$  bis  $6.8 \text{ ppm}$ , bezogen auf das entsprechende Kation)<sup>[285]</sup>, jedoch vergleichbar mit der beim Tri-*tert*-butylcyclobutadien ( $\Delta\delta_p = 1.04 \text{ ppm}$ , bezogen auf Cyclopentadien)<sup>[286]</sup> und bei **63**, R = Alkyl oder Phenyl ( $\Delta\delta_p = 1.10$  bis  $1.64 \text{ ppm}$ , bezogen auf 1,2-Dihydropentalen)<sup>[287]</sup> beobachteten. **123** ist also nach dem NMR-Kriterium (Paratropie) und gemäß  $\Delta\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  (vgl. Abb. 3) als antiaromatisch zu klassifizieren (vgl. <sup>[288, 289]</sup>), gemäß der  $RE$  aber als aromatisch (vgl. dazu die Unterscheidung von absoluter und relativer Antiaromatizität<sup>[78b]</sup>).

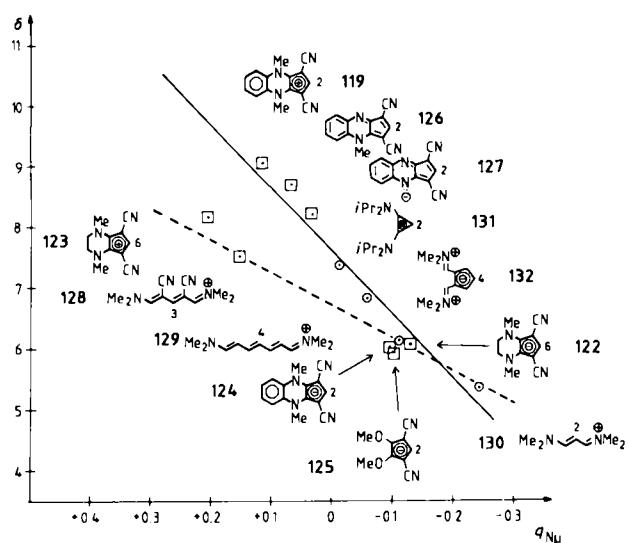
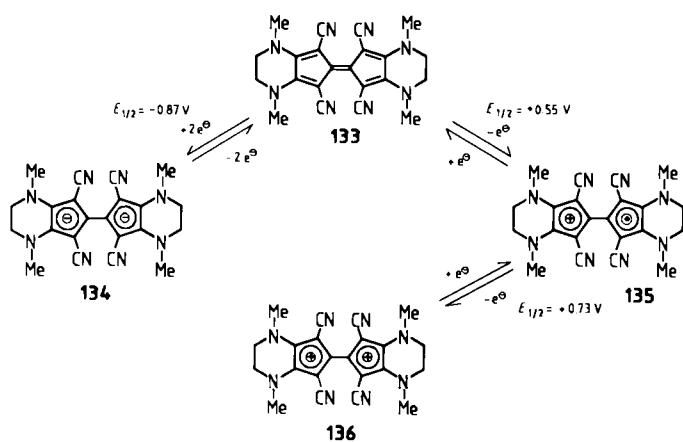


Abb. 8. Chemische Verschiebungen  $\delta(^1\text{H})$  der Fünfringprotonen von donor-acceptor-substituierten Cyclopentadien-Derivaten und verwandten Cyaninsystemen in Abhängigkeit von den berechneten  $\pi$ -Nettoladungen  $q_{N\mu}$  (PPP). Durchgezogene Linie: Aromatische Systeme; gestrichelte Linie: Cyaninsysteme. □ und ○ bedeuten Systeme mit Do oder A bzw. Systeme mit Do und A.

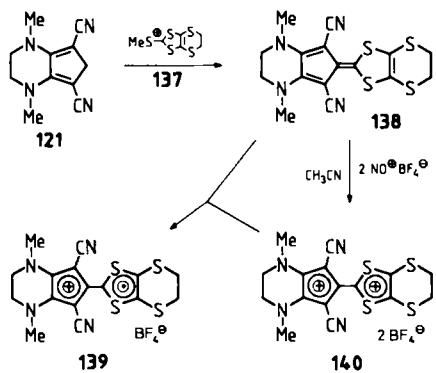
Abbildung 8 enthält neben der Ausgleichsgeraden für aromatische Systeme auch die für Cyanine ( $\delta(^1\text{H}) = 5.36q_{N\mu} + 6.69$ ; vgl. auch<sup>[290]</sup>). Die offenkettige Vergleichsverbindung **128** ( $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) = 389 \text{ nm}$ )<sup>[95]</sup> für **123** ordnet sich hier ein. Danach könnte **123** auch als Cyaninsalz ohne Ringstromeffekt aufgefaßt werden, was allerdings angesichts der Positionen der offenkettigen Cyanine **129** und **130** und der cyclischen Spezies **131**<sup>[291]</sup> und **132**<sup>[292, 293]</sup> als problematisch erscheint. Der enorme Farbunterschied zwischen **123** und **128** ( $\Delta\lambda_{\max} = 421 \text{ nm}$ ) ist ebenfalls zu berücksichtigen. Aufschlußreich ist auch, daß sich **131** und **132** am besten als  $(4n+2)\pi$ -Systeme einordnen lassen und sich damit deutlich vom  $(4n)\pi$ -System **123** unterscheiden.

Die große Stabilität von **123** erweist sich auch in der reversiblen Bildung des Dikations **136**<sup>[95]</sup> aus dem Fulvalen **133**<sup>[273]</sup> (Cyclovoltammetrie;  $10^{-3} \text{ M}$ , 0.1 M  $\text{KPF}_6$  in Acetonitril). Es ist bemerkenswert, daß bei der Oxidation zunächst das stabile Radikalkation **135** auftritt, während bei der Reduktion nur das Dianion **134** nachweisbar ist.



Die Isolierung von **135** ist zwar noch nicht gelückt, doch die des damit verwandten Dikationsalzes **140**<sup>[95]</sup>

( $\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 724 \text{ nm}$ ). Man erhält **140** durch Oxidation des Fulvalens **138** ( $\lambda_{\max}(\text{DMF}) = 500 \text{ nm}$ ), das aus **121** und **137** gewonnen wurde. Vereinigt man **138** mit **140**, so gelangt man zum Radikalkationsalz **139** ( $\lambda_{\max}(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}) = 819 \text{ nm}$ ).



### 3. Anwendungsmöglichkeiten und Ausblick

Es sollte mit dieser Übersicht vor allem gezeigt werden, daß antiaromatische Verbindungen und antiaromatische Übergangszustände durch Donor-Acceptor-Reste stabilisiert werden können. Die Eigenschaften donor-acceptor-substituierter cyclischer  $\pi$ -Elektronensysteme ermöglichen naturgemäß keine Aussagen über die Eigenschaften der Stammverbindungen. Der Sinn der Donor-Acceptor-Substitution ist vielmehr, Verbindungen in die Hand zu bekommen, die *nicht* die Charakteristika der entsprechenden unsubstituierten Spezies aufweisen. Das heißt, daß die neuen  $\pi$ -Systeme in der Regel Eigenschaften haben, die nicht durch die Zahl der Perimeter- $\pi$ -Elektronen im klassischen Sinne – „ $(4n)\pi$  = instabil,  $(4n+2)\pi$  = stabil“ – bestimmt werden. Charakteristisch ist, daß durch Donor-Acceptor-Reste die Bindungen der Ringperimeter von  $(4n)\pi$ -Systemen benzolähnlich delokalisiert werden, während die von  $(4n+2)\pi$ -Systemen eine Lokalisierung erfahren (vgl.

Kristallstrukturen von *p*-Nitroanilin<sup>[294]</sup>, *N,N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin<sup>[295]</sup>, *p*-Nitrophenol<sup>[296]</sup> und anderen Benzol-Derivaten (vgl. [297]). Wir schlagen deshalb vor, die klassische Einteilung der cyclischen  $\pi$ -Systeme durch die „aromatischen  $(4n)\pi$ -Systeme“ zu ergänzen (Schema 2).

Man kann natürlich geteilter Meinung sein, ob ein  $(4n)\pi$ -System, das wesentlichen Kriterien für aromatische Verbindungen gerecht wird (z.B. geringe Tendenz zur Bindungsfixierung, relativ großer HOMO-LUMO-Abstand), „aromatisch“ genannt werden soll (*Heilbronner* (zitiert in [15]): „Aromaticity‘, if to be used at all, should be a purely structural concept. We should define certain molecules as ‘aromatic’, depending on the formal aspects of their structure“. *Binsch*<sup>[88]</sup>: „A conjugated  $\pi$ -electron system is called aromatic if it shows neither strong first-order nor second-order double-bond fixation. ... Whether [this criterion] is an important one or not will have to be decided by the experimentalist.“). Da aber die eingangs aufgeführten Aromatizitätskriterien bei den traditionellen  $\pi$ -Systemen, substituierte eingeschlossen, routinemäßig genutzt und die Resultate akzeptiert werden, sollten donor-acceptor-substituierte cyclische  $\pi$ -Systeme keine Ausnahme bilden.

Durch Ausnutzung des Donor-Acceptor-Effekts sind Verbindungsklassen zugänglich geworden, und zwar relativ einfach, deren Mitglieder bisher nur bei sehr tiefen Temperaturen oder als sterisch stark gehinderte Derivate erhalten werden konnten. Wozu kann man generell diese Do-A-substituierten cyclischen  $\pi$ -Systeme verwenden? Mit der Veränderung der HOMO-LUMO-Abstände durch Donor-Acceptor-Reste ist die Möglichkeit geboten, neue Chromophore aufzubauen (vgl. [3, 247]). Da die neuen Spezies häufig entweder zu den elektronenreichen oder den elektronenarmen  $\pi$ -Systemen gehören, haben sie die Fähigkeit, in Radikalkationen bzw. Radikalionen und Dikationen bzw. Dianionen überzugehen. Damit liegen neue Verbindungen vor oder können synthetisiert werden, die sich unter anderem für „organische Metalle“ und verwandte Anwendungsgebiete (vgl. [298]) eignen. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß die elektrische Leitfähigkeit von organischen Donor-Acceptor-Komplexen auf eine „Wanderung der Aromatizität“ in den Molekülstapeln zurückgeführt worden ist<sup>[299]</sup>. Wenn auch nicht allgemein akzeptiert<sup>[300, 301]</sup>, bietet dieses Modell dem Synthetiker doch Ansatzpunkte.

Viele der vorgestellten Verbindungen haben Scheibchenform und enthalten Substituenten, die mit langkettigen Alkylresten versehen werden können. Es sollten sich deshalb auch flüssigkristalline (diskotische) Mesophasen (vgl. [302]) oder Monoschichten bilden.

Die vorstehenden Ausführungen waren entsprechend dem einschränkenden Titel auf aromatische und antiaromatische Systeme beschränkt. Will man die Frage nach dem Charakter substituierter Cyclopolyyne umfassend beantworten, dann muß man die nichtaromatischen Systeme (Fulvene, Fulvalene, Chinone, Chinonmethide, Chinodimethane) und alle Verbindungen in die Betrachtung einbeziehen, bei denen Aromatizität bestenfalls in polaren Grenzstrukturen sichtbar wird (Cyclopropenon, Tropon etc., (Pseudo)Oxokohlenstoffe, Radialene). *p*-Chinodimethane **141**<sup>[303–305]</sup> z. B. haben stark polaren Charakter und sind deshalb, wie auf der Basis von **141a** entwickelte Materialien gezeigt haben<sup>[306]</sup>, für die nichtlineare Optik prä-

#### Aromatische Systeme („stabil“)

( $4n+2\pi$ -Elektronen  
 $RE > 0$   
diatrop  
 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} > 0$   
 $\Delta\Delta E = \Delta E_{\text{HOMO-LUMO(Ring)}} - \Delta E_{\text{HOMO-LUMO(Polyen)}} > 0$   
schwache Bindungsfixierung

#### Antiaromatische Systeme („instabil“)

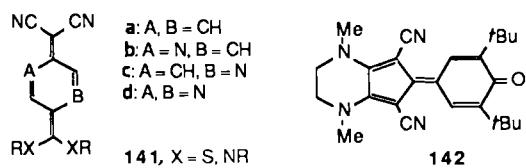
( $4n\pi$ -Elektronen  
 $RE < 0$   
paratrop  
 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 0$   
 $\Delta\Delta E = \Delta E_{\text{HOMO-LUMO(Ring)}} - \Delta E_{\text{HOMO-LUMO(Polyen)}} < 0$   
starke Bindungsfixierung ( $\Rightarrow$  nichtaromatisches System)

#### Aromatische ( $4n\pi$ -Systeme („stabil“))

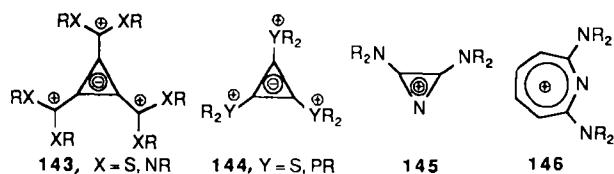
( $4n\pi$ -Elektronen  
 $RE > 0$   
paratrop  
 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} > 0$   
 $\Delta\Delta E = \Delta E_{\text{HOMO-LUMO(Ring)}} - \Delta E_{\text{HOMO-LUMO(Polyen)}} \leq 0$   
schwache Bindungsfixierung

Schema 2. Vorgeschlagene Einteilung der cyclischen  $\pi$ -Systeme.

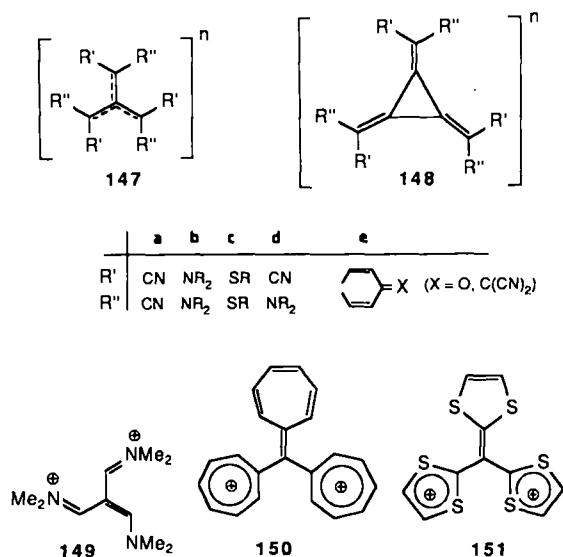
destiniert. Auch Chinonmethide wie das aus **123** gewonnene **142**<sup>[307]</sup> bieten sich hier an.



Acceptor- und Donorreste sollten es ermöglichen, einige bis jetzt noch nicht bekannte oder nur als reaktive Zwischenstufen nachweisbare cyclische  $\pi$ -Systeme, z.B. die Cyclopropenylanion-Derivate **143** und **144**, die Azacyclopropeniumsalze **145** (vgl. Syntheseversuche<sup>[308,309]</sup>) und die Azatropyliumsalze **146** herzustellen.



Antiaromatische Verbindungen, bis vor kurzem noch eine Kuriosität, gewinnen nun zunehmend auch Interesse im Zusammenhang mit der Frage nach organischen Ferromagneten<sup>[228-231]</sup>. Dabei spielen auch Nicht-Kekulé-Syste me wie Trimethylenmethan<sup>[310]</sup> und Tetramethylenethan<sup>[311,312]</sup> wegen ihres Triplet-Grundzustandes eine

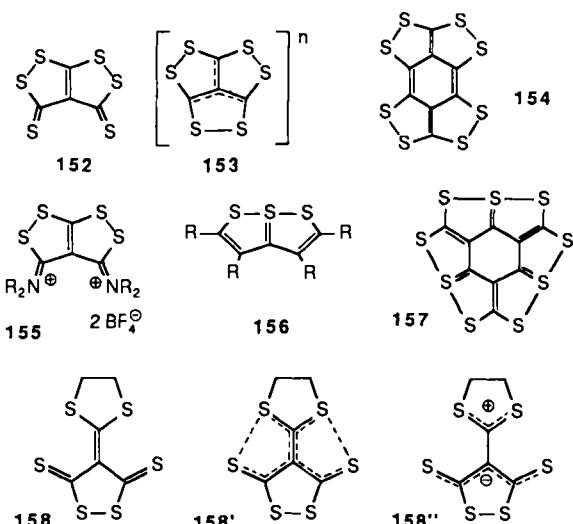


Rolle. Eine Möglichkeit, Trimethylenmethane durch Donor- und Acceptor-Reste zu stabilisieren, ist mit **10-14** dargelegt worden. Eine andere dürfte die Oxidation Y-aromatischer Dianionen des Typs **147a** ( $n=2^\ominus$ )<sup>[15-17,313,314]</sup> oder **147d** ( $n=2^\ominus$ ) sein, wenn es nur gelänge, den Ringschluß zu Methylencyclopropanen<sup>[266,315]</sup> zu unterdrücken. Dies könnte vor allem bei **147c** ( $n=2^\ominus$ ) oder **147d** ( $n=2^\ominus$ ) der Fall sein. Aber auch die Reduktion von Y-förmigen Dikationen des Typs **147b, c** ( $n=2^\oplus$ ) (vgl. <sup>[316]</sup>) könnte zu (stabilen?) Trimethylenmethanen **147** ( $n=2^\ominus$ ) führen. Die nähere Untersuchung von **147** ( $n=2^\ominus$ ) wäre auch deshalb

von Interesse, weil für die Stammverbindung und die Alkyl- und Phenyl-Derivate keine (Y-aromatische) Stabilisierung gefunden worden ist<sup>[317]</sup>; Trihydroxy-Derivate aber wurden nachgewiesen<sup>[317]</sup>, und bei den Salzen von **149**<sup>[318]</sup>, **150**<sup>[319]</sup> und **151**<sup>[320]</sup> handelt es sich um stabile Verbindungen (die Cyclovoltammetrie von Derivaten von **151** läßt zwei reversible Reduktionsstufen erkennen).

Synthesenziele im Hinblick auf organische Metalle und Ferromagneten sind auch die [3]Radialene **148**. Bekannt sind **148a** ( $n=2^\ominus$ )<sup>[321]</sup> (Hetero-Derivate vgl. <sup>[322-327]</sup>), das sich zum diamagnetischen (!)<sup>[328]</sup> **148a** ( $n=1^\ominus\ominus$ ) oxidieren läßt, und **148e** ( $X=O$ ,  $n=0, 2^\ominus$ )<sup>[329,330]</sup>. Interessant wären als Analoga von Tetracyanchinodimethan (TCNQ) natürlich **148e** ( $X=C(CN)_2$ ), als elektronenreiche Systeme die [3]Radialene **148b, c** ( $n=0$ ) und als „neutrale“ Spezies die Verbindungen **148d**.

Weitere Vorstufen für Trimethylenmethane sind Verbindungen wie **152** und **154**<sup>[300,331]</sup>. Die benachbarten CS-Doppelbindungen erinnern an die Bindungsverhältnisse in 1,6,6a $\lambda^4$ -Trithiapentalenen **156**<sup>[332]</sup> und in **157**<sup>[333,334]</sup>, das als „schwefelummanteltes“ [6]Radialen aufgefaßt werden kann. **152** ist als Vorläufer von **153** ( $n=2^\ominus$ )<sup>[300]</sup> zu betrachten, das als Trimethylenmethan-Derivat einen Triplett-Grundzustand erwarten läßt und somit für die Gewinnung „ferromagnetischer organischer Metalle“ (FOM)<sup>[230]</sup> in Betracht kommt. Die Radikalionen **153** ( $n=1^\ominus\ominus/1^\ominus\ominus$ ) und die Dikationen bzw. Dianionen **153** ( $n=2^\oplus/2^\ominus$ ) wären ebenfalls interessant<sup>[300]</sup>. **152** konnte zwar bis jetzt nicht synthetisiert werden, doch gelang die Herstellung der damit eng verwandten Salze **155**<sup>[335]</sup>.

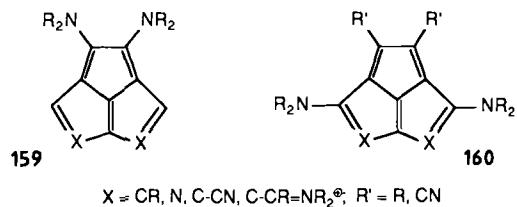


Eine interessante Variante des Strukturtyps **153** ist die Verbindung **158**. Aufgrund der Abstände der nicht miteinander verbundenen S-Atome kann man sie gemäß **158'** als „Trimethylenmethan, eingebettet in das 10 $\pi$ -System eines Pseudo-1,2-dithiolo[5,4-c][1,2]dithiols“ oder als „heteroaromatices Trimethylenmethan“ beschreiben<sup>[336]</sup>. Aber auch die Dipolstruktur **158''** ist in Betracht zu ziehen.

Das mit **153** strukturverwandte Aceptalen konnte ebenfalls noch nicht synthetisiert werden<sup>[337,338]</sup>. Die ungünstige Elektronenstruktur der Stammverbindung (zwei SOMOs) wäre in **159** und **160** verschwunden; deshalb be-

steht die Chance, daß sich derartige Verbindungen synthetisieren lassen.

Durch Variation der Donor- und Acceptor-Reste können donor-acceptor-substituierte cyclische  $\pi$ -Systeme her-



gestellt werden, deren Elektronendonor/acceptor-Eigenschaften dem Verwendungszweck angepaßt sind. Es bedarf keiner Erwähnung, daß derartige Substituenteneffekte schon immer erfolgreich genutzt worden sind, und nicht nur in dieser Hinsicht ist die Grenze zwischen den hier abgehandelten Do-A- $\pi$ -Systemen und den klassischen aromatischen Verbindungen fließend.

*Dieser Aufsatz mußte viele Resultate von Mitarbeitern unberücksichtigt lassen, die wesentlich zum Fortschritt auf diesem Gebiet beigetragen haben. Ihnen sei ebenso wie den im Literaturverzeichnis erwähnten Mitarbeitern herzlich für ihre engagierte Arbeit gedankt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt besonderer Dank für die jahrelange großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen.*

Eingegangen am 4. März 1988 [A 697]

- [1] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3 (1865) 98.
- [2] O. N. Witt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 9 (1876) 522.
- [3] J. Griffiths, *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* 11 (1981) 37.
- [4] H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 91 (1979) 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 917; H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 148.
- [5] a) R. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky, F. Soti, *Heterocycles* 1973, 67; b) A. R. Katritzky, M. C. Zerner, M. M. Kareelson, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7213; c) H. Birkhofer, J. Hädrich, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 573; d) C. J. Rhodes, E. Roduner, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1437.
- [6] D. S. Chemla, J. Zyss (Hrsg.): *Non-linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1, Academic Press, New York 1987.
- [7] D. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 690.
- [8] H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Sohn, C. W. Dirk, L. A. King, H. M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6561.
- [9] Vgl. J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89.
- [10] W. Rettig, *Angew. Chem.* 98 (1986) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 971.
- [11] R. Gompper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 321.
- [12] G. Maier, *Chem. Unserer Zeit* 9 (1975) 131.
- [13] L. J. Schaad, B. A. Hess, Jr., *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1097.
- [14] P. J. Garratt in J. F. Stoddart (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 215.
- [15] Siehe E. D. Bergmann, I. Agranat in E. D. Bergmann, B. Pullmann (Hrsg.): *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity*. The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry III, Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971.
- [16] G. Binsch, *Naturwissenschaften* 60 (1973) 369.
- [17] A. Balaban, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1409.
- [18] M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, V. I. Minkin, *Russ. Chem. Rev. Engl. Trans.* 54 (1985) 54.
- [19] E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4781.
- [20] S. Winstein, *Q. Rev. Chem. Soc.* 23 (1969) 141.
- [21] a) L. A. Paquette, *Angew. Chem.* 90 (1978) 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 106; b) R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 243.
- [22] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6193.
- [23] P. J. Gund, *J. Chem. Educ.* 49 (1972) 100.
- [24] I. Agranat, A. Skancke, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 867.
- [25] J. Klein, *Tetrahedron* 39 (1983) 2733.
- [26] J. Chandrasekhar, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3707.
- [27] A. B. McEwen, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4357.
- [28] T. Fukunaga, H. E. Simmons, J. J. Wendoloski, M. D. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2729.
- [29] R. W. Alder, J. C. Petts, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1585.
- [30] R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*. Verlag Chemie, Weinheim 1970; *The Conservation of Orbital Symmetry*. Academic Press, New York 1971.
- [31] M. G. Evans, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 614; 35 (1939) 824.
- [32] M. J. S. Dewar: *Aromaticity*, Special Publication of The Chemical Society No. 21, London 1967, S. 177; *Angew. Chem.* 83 (1971) 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 761.
- [33] a) O. Ermer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 782; b) R. Janoschek, *ibid.* 99 (1987) 1332 bzw. 26 (1987) 1298.
- [34] N. D. Epotis, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 11; *Lect. Notes Chem.* 34 (1983) 358; *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 229.
- [35] S. S. Shaik, R. Bar, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 411.
- [36] S. S. Shaik, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3089.
- [37] P. C. Hiberty, S. S. Shaik, J.-M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4657.
- [38] N. C. Baird, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3907.
- [39] a) P. C. Hiberty, S. S. Shaik, G. Ohanessian, J.-M. Lefour, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3908; b) S. S. Shaik, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 363.
- [40] M. Kataoka, T. Nakajima, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2323.
- [41] D. J. Klein, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 299.
- [42] S. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6496.
- [43] A. F. Voter, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2830.
- [44] a) D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Nature (London)* 323 (1986) 699; b) J. Gerratt, *Chem. Br.* 1987, 327.
- [45] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1979.
- [46] J. K. Burdett, E. Canadell, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3971.
- [47] a) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520; b) H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *ibid.* 92 (1980) 214 bzw. 19 (1980) 211; c) H. Irngartinger, M. Nixdorf, *ibid.* 95 (1983) 415 bzw. 22 (1983) 403; d) G. Maier, *ibid.* 100 (1988) 317 bzw. 27 (1988) 309.
- [48] U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* 98 (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 842.
- [49] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, C. W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron* 31 (1975) 295.
- [50] M. Kataoka, T. Ohmae, T. Nakajima, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 358.
- [51] K. Hafner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 222; *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 939.
- [52] K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 630.
- [53] E. Heilbronner, Z. Yang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 360.
- [54] a) W. H. Mills, I. G. Nixon, *J. Chem. Soc.* 1930, 2510; b) G. M. Q. Badger, *Q. Rev. Chem. Soc.* 5 (1951) 147; c) P. C. Hiberty, G. Ohanessian, F. Delbecq, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3095; d) Y. Apeloig, D. Arad, *ibid.* 108 (1986) 3241.
- [55] a) H. Hopf, *Chem. Unserer Zeit* 10 (1976) 114; J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem.* 94 (1982) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 169; b) K.-L. Noble, H. Hopf, L. Ernst, *Chem. Ber.* 117 (1984) 455, 474.
- [56] a) J. Liebe, C. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4144; b) J. D. Roberts, *Spec. Publ. (Chem. Soc. London)* 12 (1958) 111; R. Hoffmann, *Chem. Commun.* 1969, 240.
- [57] G. Maier, *Angew. Chem.* 86 (1974) 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 425.
- [58] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343.
- [59] D. W. Whitman, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4272.
- [60] H. Kollmar, V. Staemmler, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4304.
- [61] J. Kreile, N. Müntzel, A. Schweig, H. Specht, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 140.
- [62] M.-J. Huang, M. Wolfsberg, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4039.
- [63] M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., J. S. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4040.
- [64] G. Maier, H.-O. Kalinowski, K. Euler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 693.
- [65] R. Gompper, G. Seybold, *Angew. Chem.* 80 (1968) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 824.

- [66] H. J. Lindner, B. von Gross, *Chem. Ber.* 107 (1974) 598.  
[67] R. Gompper, J. Krömer, G. Seybold, H.-U. Wagner, *Tetrahedron* 32 (1976) 629.  
[68] R. Gompper, G. Seybold in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata (Hrsg.): *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry. Vol. II.* Hirokawa, Tokyo 1977, S. 29.  
[69] M. Neuenschwander, A. Niederhauser, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 519.  
[70] V. Bonacić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 170.  
[71] R. Gompper, S. Mensch, G. Seybold, *Angew. Chem.* 87 (1975) 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 704.  
[72] G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, *Angew. Chem.* 85 (1973) 918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 847.  
[73] R. P. Thummel, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 70.  
[74] J. J. McCullough, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 270.  
[75] R. Gompper, E. Kutter, H. Kast, *Angew. Chem.* 79 (1967) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 171.  
[76] a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 393; b) N. L. Bauld, T. L. Welsher, J. Cessac, R. L. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6920; c) B. L. Podlogar, W. A. Glauer, W. R. Rodriguez, D. J. Raber, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2128.  
[77] M. Kataoka, T. Nakajima, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2323.  
[78] a) M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969; b) M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum, New York 1975, S. 89–119; c) K. A. Durkin, R. F. Langler, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2422.  
[79] N. C. Baird, *J. Chem. Educ.* 48 (1971) 509.  
[80] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7500.  
[81] W. R. Roth, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 964.  
[82] a) I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1692; b) M. Randić, N. Trinajstić, *ibid.* 109 (1987) 6823.  
[83] Vgl. K.-U. Klabunde, K. Müllen, H. Vogler, *Tetrahedron* 43 (1987) 1183.  
[84] K. Kuwajima, Z. G. Goos, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 107.  
[85] K. Müllen, *Chem. Rev.* 84 (1984) 603.  
[86] R. F. Childs, R. Faggiani, C. J. L. Lock, M. Mahendran, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3613.  
[87] a) G. Binsch, E. Heilbronner, J. N. Murrell, *Mol. Phys.* 1 (1966) 305; b) G. Binsch, E. Heilbronner, *Tetrahedron* 24 (1968) 1215.  
[88] G. Binsch, I. Tamir, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2450.  
[89] K. Jug, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1344.  
[90] C. W. Bird, *Tetrahedron* 41 (1985) 1409.  
[91] U. Norinder, O. Wennerström, *Tetrahedron* 41 (1985) 713.  
[92] O. Wennerström, U. Norinder, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 40 (1986) 328.  
[93] A. Minsky, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *Tetrahedron* 41 (1985) 785.  
[94] A. J. Fry, P. C. Fox, *Tetrahedron* 42 (1986) 5255.  
[95] T. Geßner, *Dissertation*, Universität München 1986.  
[96] J. E. Baldwin, A. H. Andrist, R. K. Pischmidt, Jr., *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 402.  
[97] R. Gompper, *Angew. Chem.* 81 (1969) 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 312.  
[98] N. D. Epitiotis, *Angew. Chem.* 86 (1974) 825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 751.  
[99] J.-P. Fleury, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2576.  
[100] T. Tsuji, S. Nishida, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 56.  
[101] T. Mukai, S. Sato, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 670.  
[102] V. D. Kiselev, J. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4036.  
[103] M. Lofti, R. M. G. Roberts, *Tetrahedron* 55 (1979) 2131.  
[104] Y. Uosaki, M. Nakahara, M. Sasaki, J. Osugi, *Chem. Lett.* 1979, 727.  
[105] M. Dern, H.-G. Korth, G. Kopp, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 337.  
[106] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *Tetrahedron* 38 (1982) 1035.  
[107] E. F. Hiliński, J. M. Masnovi, J. K. Kochi, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8071.  
[108] a) R. Gompper, G. Seybold, *Angew. Chem.* 83 (1971) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 67; b) *ibid.* 83 (1971) 45 bzw. 10 (1971) 68.  
[109] R. Breslow, D. Kivelevich, M. J. Mitchell, W. Fabian, K. Wendel, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5132.  
[110] W. Kirmse: *Carbene, Carboide und Carbenanalogia*, Verlag Chemie, Weinheim 1969, S. 49, 51.  
[111] R. Gompper, U. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1406.  
[112] J. Schelble, *Dissertation*, Universität München 1981.  
[113] R. Gompper, J. Schelble, C. S. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3897.  
[114] M. J. S. Dewar, S. Olivella, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5771.  
[115] G. Hultsch, *Dissertation*, Universität München 1970.  
[116] M. Heusmann, *Chem. Ber.* 121 (1988) 39.  
[117] G. Desimoni, G. Tacconi, *Chem. Rev.* 75 (1975) 651.  
[118] P. Righetti, G. Tacconi, A. C. C. Piccolini, M. T. Pesenti, G. Desimoni, R. Oberti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 863.  
[119] G. Tacconi, M. Leoni, P. Righetti, G. Desimoni, R. Oberti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 2687.  
[120] J. Bitter, J. Leitich, H. Partale, O. E. Polansky, W. Riemer, U. Ritter-Thomas, B. Schlammann, B. Stilkrieg, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1020.  
[121] A. B. Padias, S. T. Hedrick, H. K. Hall, Jr., *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3787; H. K. Hall, Jr., A. B. Padias, *ibid.* 52 (1987) 4536.  
[122] M. J. S. Dewar, C. Jie, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5893.  
[123] R. Gompper, W.-R. Ulrich, *Angew. Chem.* 88 (1976) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 299.  
[124] R. Gompper, W.-R. Ulrich, *Angew. Chem.* 88 (1976) 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 301.  
[125] R. Gompper, B. Kohl, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 907.  
[126] R. Gompper, B. Kohl, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 917.  
[127] R. Gompper, B. Kohl, *Angew. Chem.* 94 (1982) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 198.  
[128] H. Stetter, H. G. Thomas, *Chem. Ber.* 101 (1968) 1115.  
[129] M. J. Strauss, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 181.  
[130] R. Gompper, B. Kohl, *Angew. Chem.* 94 (1982) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 198; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 398.  
[131] R. Gompper, B. Kohl, *Angew. Chem.* 94 (1982) 203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 199; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 405.  
[132] C. Schnieders, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 749.  
[133] M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 7201; M. J. S. Dewar, Z. Nálovská, B. D. Náhlovský, *Chem. Commun.* 1971, 1377; M. J. S. Dewar, C. Jie, *Tetrahedron* 44 (1988) 1351.  
[134] R. Hoffmann, W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6941.  
[135] L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6249.  
[136] R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 438.  
[137] R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 611.  
[138] H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1154; H. Quast, J. Christ, *Angew. Chem.* 96 (1984) 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 631.  
[139] C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 637.  
[140] L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6862.  
[141] R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 543; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 817.  
[142] C. Schnieders, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 576.  
[143] a) T.-Z. Wang, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 41; b) L. A. Paquette, M. P. Trova, *ibid.* 27 (1986) 1895; c) *ibid.* 28 (1987) 2795, 4354.  
[144] R. Gompper, H. Nöth, W. Rattay, M.-L. Schwarzensteiner, P. Spes, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1039.  
[145] W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1891.  
[146] G. Szeimies in R. A. Abramovitch (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Plenum, New York 1983, S. 329–359.  
[147] M. Toda, Y. Hirata, S. Yamamura, *Chem. Commun.* 1970, 1597; *Tetrahedron* 28 (1972) 1477.  
[148] J. G. Radziszewski, J. W. Downing, M. Jawdosiuk, P. Kovacic, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 594.  
[149] L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, Y. Görlach, H. Quast, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1671.  
[150] H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2745.  
[151] H. Quast, E. Geissler, A. Mayer, L. M. Jackman, K. L. Colson, *Tetrahedron* 42 (1986) 1805.  
[152] H. Kessler, W. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5015.  
[153] H. Günther, J. Runick, H. Schmickler, P. Schmitt, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 289.  
[154] A. Busch, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2379.  
[155] S. A. Weissman, S. G. Baxter, A. M. Arif, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 529.  
[156] H. Petersen, *Synthesis* 1973, 243.  
[157] P. H. Boyle, E. O'Brien, *Proc. R. Ir. Acad. Sect. B* 83 (1983) 13.  
[158] R. Gompper, H. Nöth, P. Spes, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 3639.  
[159] G. V. Shustov, A. B. Zolotoi, N. L. Zaichenko, O. A. Dyachenko, L. O. Atovmyan, R. G. Kostyanovsky, *Tetrahedron* 40 (1984) 2151.  
[160] O. A. Dyachenko, L. O. Atovmyan, S. N. Aldoshin, A. E. Polyakov, D. G. Kostyanovskii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 50.  
[161] A. Nabeya, Y. Tamura, T. Kodama, Y. Iwakura, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3758.  
[162] P. E. McGann, J. T. Groves, F. D. Greene, G. M. Stack, R. J. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 922.  
[163] T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3784.  
[164] G. Schröder: *Cyclooctatetraen*, Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 22–26.  
[165] S. Z. Goldberg, K. N. Raymond, C. A. Harmon, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1348.

- [166] L. A. Paquette, J. F. Hansen, T. Kakihana, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 168; L. A. Paquette, T. Kakihana, J. F. Hansen, *Tetrahedron Lett.* 1970, 529.
- [167] L. A. Paquette, *Angew. Chem.* 83 (1971) 11; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 11.
- [168] D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, A. G. Davies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 558.
- [169] R. Lindh, B. O. Roos, G. Jonsäll, P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6554.
- [170] S. Bátori, R. Gompper, J. Maier, H.-U. Wagner, *Tetrahedron* 44 (1988), im Druck.
- [171] U. Göckel, W. Hartmannsgruber, A. Steigel, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 599.
- [172] M. M. Coombs, *J. Chem. Soc.* 1958, 4200.
- [173] E. J. Moriconi, I. A. Maniscalco, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 208.
- [174] G. Glas, *Dissertation*, Universität München 1987.
- [175] S. Bátori, R. Gompper, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [176] J. W. Streef, H. C. van der Plas, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2287.
- [177] J. Maier, *Dissertation*, Universität München 1985.
- [178] a) H. J. Dauben, Jr., M. R. Rifi, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3041; b) W. von E. Doering, P. P. Gaspar, *ibid.* 85 (1963) 3043; c) R. Breslow, W. Chu, *ibid.* 95 (1973) 411.
- [179] S. W. Staley, A. W. Orvedal, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1618.
- [180] K. N. Rapp, T. Burgemeister, J. Daub, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2685.
- [181] G. Kaupp, H.-W. Grüter, E. Teufel, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3208.
- [182] F. G. Klärner, S. Yaslaik, M. Wette, *Chem. Ber.* 110 (1977) 107.
- [183] S. W. Staley, A. W. Orvedal, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 382.
- [184] L. J. Schaad, B. A. Hess, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3068.
- [185] W. C. Herndon, M. L. Ellzey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6631.
- [186] M. Randić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 444.
- [187] T. Nakajima, *Fortschr. Chem. Forsch.* 32 (1972) 1.
- [188] B. Kitschke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2511.
- [189] S. Tanaka, K. Satake, A. Kiyomine, T. Kumagai, T. Mukai, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1061.
- [190] T. Mukai, A. Konno, T. Kumagai, K. Satake, *Chem. Lett.* 1985, 1809.
- [191] K. Karaghiosoff, W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3213.
- [192] K. Hartke, K. Matusch, *Angew. Chem.* 84 (1972) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 50; *Chem. Ber.* 105 (1972) 2584.
- [193] L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, *Eur. Pat.-Anm.* 133 156 (1984), Ciba-Geigy.
- [194] D. G. Farnum, G. Mehta, G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2549.
- [195] F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 552.
- [196] F. Closs, R. Gompper, H. Nöth, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 842.
- [197] a) A. C. Rochat, A. Iqbal, R. Jeanneret, J. Mizuguchi, *Eur. Pat.-Anm.* 0 187 620 (1985), Ciba-Geigy; b) J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 100 (1988) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 387.
- [198] K. Kusuda, N. Osaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 508.
- [199] I. Willner, J. Y. Becker, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 395.
- [200] R. W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1461.
- [201] P. Fürderer, F. Gerson, K. Hafner, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2974.
- [202] M. A. Natiello, H. R. Reale, J. A. Medrano, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 108.
- [203] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* 1968, 723.
- [204] F. Hibbert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 463.
- [205] H.-J. Gais, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 1974, 771.
- [206] K. Hafner, H.-G. Kläs, M. C. Böhml, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 41.
- [207] F. Closs, R. Gompper, U. Nagel, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1068; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1037.
- [208] a) C. Glidewell, D. Lloyd, *Tetrahedron* 40 (1984) 4455; b) E. LeGoff, R. B. LaCount, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1161.
- [209] C. T. Blood, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* 1952, 2263.
- [210] K. Brand, F. Schlager, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56 (1923) 2541.
- [211] K. Brand, W. Gabel, H. Ott, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 69 (1936) 2504.
- [212] M. Rabinovitz, I. Willner, A. Minsky, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 298.
- [213] W. Frank, R. Gompper, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3083.
- [214] E. Le Goff, R. B. Lacount, *J. Org. Chem.* 23 (1968) 2529.
- [215] L. Chardonnens, L. Salamin, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1095.
- [216] W. Deusel, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 2403.
- [217] F. Ebel, W. Deusel, *Chem. Ber.* 89 (1956) 2794.
- [218] W. Frank, R. Gompper, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [219] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1471.
- [220] W. D. Hobey, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1137.
- [221] J.-i. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 1427.
- [222] J. R. Appling, G. W. Burdick, M. J. Hayward, L. E. Abbey, T. F. Moran, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 13.
- [223] N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, *Chem. Rev.* 68 (1968) 449.
- [224] R. Breslow, P. Maslak, J. S. Thomaides, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4653.
- [225] E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, E. A. Chandross, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1965.
- [226] H. Hogeweij, P. W. Kwant, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1665, 3747; *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2208.
- [227] M. J. S. Dewar, M. K. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6619.
- [228] R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 927.
- [229] T. J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6412.
- [230] E. Dormann, M. J. Nowak, K. A. Williams, R. O. Angus, Jr., F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2594.
- [231] J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3850.
- [232] S. Hüning, W. Daum, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1238; S. Hüning, P. Richters, *ibid.* 91 (1958) 442.
- [233] R. Breslow, B. Jaun, R. Klutz, C.-Z. Xia, *Tetrahedron* 38 (1982) 863.
- [234] R. Breslow, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 125 (1985) 261.
- [235] R. Gompper, R. Binder, H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 691.
- [236] R. Binder, *Dissertation*, Universität München 1986.
- [237] H. Bock, P. Hänel, W. Kainz, U. Lechner-Knoblauch, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5115.
- [238] J. Harley-Mason, A. H. Laird, *Tetrahedron* 7 (1959) 70.
- [239] O. Fischer, E. Hepp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 28 (1895) 293.
- [240] K. Koga, K. Abe, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 75 13413 (12. Febr. 1975), Sumitomo Chemical Co.; *Chem. Abstr.* 89 (1978) 26020u.
- [241] H. Wahl, M.-T. Le Bries, D. Berkovitch, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 1289.
- [242] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1023.
- [243] E. Kottmair, *Dissertation*, Universität München 1982.
- [244] W. Broser, H. Kurreck, P. Siegle, *Chem. Ber.* 100 (1967) 788.
- [245] H. Kuhn, *Angew. Chem.* 71 (1959) 93.
- [246] S. Hüning, H. Quast in W. Foerst (Hrsg.): *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 184.
- [247] J. Fabian, H. Hartmann: *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin 1980.
- [248] P. H. Daniels, J. L. Wong, J. L. Atwood, L. G. Canada, R. D. Rogers, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 435.
- [249] Br. Pat. 704 595 (1954), Bayer AG; *Chem. Abstr.* 49 (1955) 7001d; H. Vollmann, F. Baumann, B. Biener, US-Pat. 2701252 (1955), Bayer AG; *Chem. Abstr.* 49 (1955) 10374b.
- [250] K. H. Büchel, H. Erdmann, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1625.
- [251] R. Gompper, M. Junius, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2883.
- [252] R. Gompper, K. Bichlmayer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 156.
- [253] F. Straus, L. Kollek, W. Heyn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 63 (1930) 1868.
- [254] M. Junius, *Dissertation*, Universität München 1981.
- [255] P. F. Clark, J. A. Elvidge, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* 1953, 3593.
- [256] W. Wislicenus, H. Pfannenstiel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 50 (1917) 185.
- [257] J. Freimanis, G. Vanags, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Kim. Ser.* 31 (1961) 1945; *Chem. Abstr.* 55 (1961) 27229c.
- [258] K. Bodendorf, R. Mayer, *Chem. Ber.* 98 (1965) 3565.
- [259] J. Freimanis, V. Nakale, G. Vanags, *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR Ser. Khim.* 1965, 561; *Chem. Abstr.* 64 (1966) 15 807d.
- [260] V. Usov, V. Nakale, J. Freimanis, *Zh. Org. Khim.* 6 (1970) 384; *Chem. Abstr.* 72 (1970) 111 132a.
- [261] V. M. Karpov, V. E. Platonov, G. G. Yakobson, *Tetrahedron* 34 (1978) 3215; *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1978, 2655; *Chem. Abstr.* 90 (1979) 86461u.
- [262] E. C. Friedrich, T. M. Tam, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 315.
- [263] E. C. Friedrich, G. De Luca, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4563.
- [264] H. Möhrle, H. J. Novak, *Chem.-Ztg.* 106 (1982) 19.
- [265] J. Freimanis, G. Vanags, *Zh. Obshch. Khim.* 34 (1964) 445; *Chem. Abstr.* 60 (1964) 13 118f.
- [266] R. Mertz, *Dissertation*, Universität München 1983.
- [267] N. A. Korchevin, V. A. Usov, M. G. Voronkov, N. M. Borodina, *Zh. Org. Khim.* 22 (1986) 1276.
- [268] K. A. Petriashvili, V. A. Usov, L. E. Protasova, V. A. Shagun, V. F. Sidorkin, M. G. Voronkov, *Zh. Org. Khim.* 22 (1986) 575.
- [269] H. Baumgärtel, H. Zimmermann, *Chem. Ber.* 99 (1966) 843.
- [270] R. Gompper, R. Guggenberger, R. Zentgraf, *Angew. Chem.* 97 (1985) 998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 984.
- [271] D. Pasto, J. P. Freeman, M. K. Fields, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4058.
- [272] a) R. Gompper, H. Glöckner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 53; b) H. Glöckner, *Dissertation*, Universität München 1986.
- [273] R. Gompper, T. Geßner, *Angew. Chem.* 97 (1985) 996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 982.
- [274] J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, N. Tyutyulkov, *Monatsh. Chem.* 115 (1984) 21.
- [275] N. Tyutyulkov, B. Kurtev, Y. Stavansky, F. Dietz, J. Fabian, A. Mehlhorn, G. Olbrich, O. E. Polansky, *J. Mol. Struct.* 114 (1984) 279.
- [276] J. Fabian, *J. Prakt. Chem.* 323 (1981) 551.

- [277] A. Mehlhorn, J. Fabian, N. Tyutyulkov, G. Olbrich, F. Dietz, *J. Prakt. Chem.* 328 (1986) 603.
- [278] G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5846.
- [279] H. Spiesecke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 1961, 468.
- [280] J. I. Musher, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 34.
- [281] T. Schaefer, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 966.
- [282] D. G. Farnum, *Adv. Phys. Org. Chem.* 11 (1975) 123.
- [283] H. Vögler, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* 40 (1985) 1415.
- [284] H. Günther: *NMR-Spektroskopie, 2. Aufl.*, Thieme, Stuttgart 1983, S. 70.
- [285] S. W. Staley, A. W. Orvedal, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3382, 3384.
- [286] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8481.
- [287] K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 85 (1973) 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 575.
- [288] J. A. Pople, K. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4811.
- [289] H. Vogler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 2033.
- [290] R. Radeglia, E. Gey, K.-D. Nolte, S. Dähne, *J. Prakt. Chem.* 312 (1970) 877.
- [291] R. Weiss, C. Priesner, *Angew. Chem.* 90 (1978) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 445.
- [292] K. Hafner, K. H. Völpel, G. Ploss, C. König, *Liebigs Ann. Chem.* 661 (1963) 52.
- [293] K. Hafner, persönliche Mitteilung 1986.
- [294] M. Colapietro, A. Domenicano, C. Marciante, G. Portalone, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* 37 (1982) 1309.
- [295] T. C. Mar, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 68.
- [296] P. Coppens, G. M. J. Schmidt, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 654.
- [297] C. W. Bock, M. Trachtman, P. George, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 592.
- [298] D. O. Cowan, F. M. Wlygul, *Chem. Eng. News* 64 (1986) Nr. 29, S. 28.
- [299] J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* 89 (1977) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 519.
- [300] F. Wudl, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1051.
- [301] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 227.
- [302] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 113.
- [303] R. Gompper, H.-U. Wagner, E. Kutter, *Chem. Ber.* 101 (1968) 4123.
- [304] H.-U. Wagner, R. Gompper, *Angew. Chem.* 81 (1969) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 986.
- [305] W. Breitschaft, *Dissertation*, Universität München 1984.
- [306] J. M. Noonan, Eastman Kodak Co., Rochester, NY, persönliche Mitteilung 1986.
- [307] R. Gompper, G. Nilz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [308] T. C. Gallagher, R. C. Storr, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2905.
- [309] L. Ghosez, F. Notté, C. Bernard-Henriet, R. Maurin, *Heterocycles* 15 (1981) 1179.
- [310] P. M. Lahti, A. R. Rossi, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2273.
- [311] P. Dowd, W. Chang, Y. H. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7416; 109 (1987) 5284.
- [312] P. Du, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 930.
- [313] W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2795.
- [314] R. Gompper, U. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1388.
- [315] R. B. Bates, W. A. Beavers, M. G. Greene, J. H. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5640.
- [316] R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1165.
- [317] K. Schötz, T. Clark, H. Schaller, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 733.
- [318] C. Jutz, H. Amschler, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3331.
- [319] K. Mizumoto, H. Kawai, K. Okada, M. Oda, *Angew. Chem.* 98 (1986) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 930.
- [320] R. Gompper, A. Hohenester, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [321] a) T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 610; b) T. Fukunaga, M. D. Gordon, P. J. Krusic, *ibid.* 98 (1976) 611.
- [322] R. West: *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980.
- [323] F. Serratosa, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 170.
- [324] A. H. Schmidt, *Chem. Unserer Zeit* 16 (1982) 57.
- [325] G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 804.
- [326] G. Baum, F.-J. Kaiser, W. Massa, G. Seitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1163.
- [327] J.-i. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1633.
- [328] S. C. Abrahams, H. E. Bair, F. J. DiSalvo, P. Marsh, L. A. Deuring, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 1984, 1258.
- [329] R. West, D. C. Zecher, S. K. Koster, D. Eggerding, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2295.
- [330] D. E. Wellman, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 355.
- [331] G. Calzaferri, R. Gleiter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1975, 559.
- [332] N. Lozac'h, *Adv. Heterocycl. Chem.* 13 (1971) 161.
- [333] J. P. Brown, T. B. Gay, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1974, 866.
- [334] L. K. Hansen, A. Hordvik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 800.
- [335] W. Breimaier, R. Gompper, unveröffentlichte Versuche.
- [336] F. Wudl, G. Srđanov, B. Rosenau, D. Wellman, K. Williams, S. D. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1316.
- [337] H. Butenschön, A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1658; *Chem. Ber.* 118 (1985) 2557.
- [338] L. A. Paquette, J. D. Kramer, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1445.