

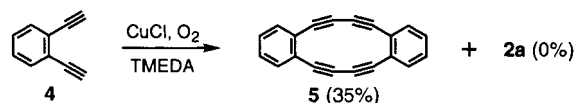
Auf Dehydrobenzoannulenen basierende Kohlenstoffnetzwerke: Synthese von Graphdiinsubstrukturen**

Michael M. Haley,* Stephen C. Brand und Joshua J. Pak

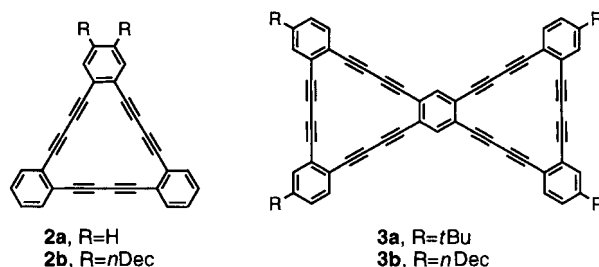
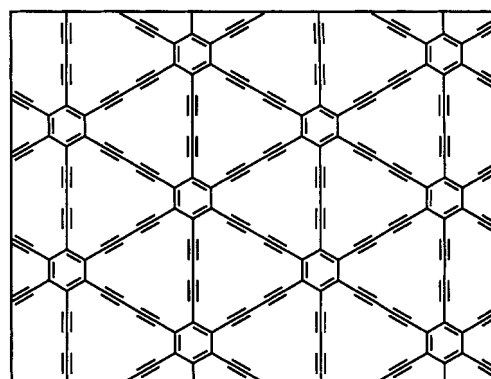
Die Synthese neuartiger Kohlenstoffallotrope wird nach wie vor intensiv untersucht.^[1] Bis heute sind die meisten Arbeiten hierzu auf planare polymere Netzwerke ausgerichtet, die aus sp- und sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen.^[1, 2] Diederich et al. haben viele perethinylierte Monomere wie Tetraethinylethen,^[3] Tetraethinylbutatrien^[4] und Hexaethinyl[3]radialen^[5] hergestellt. Kupfer-vermittelte oxidative Oligomerisierungen von in *cis*-Position entschützten Tetraethinylethenen lieferten bemerkenswerte annulenartige Substrukturen,^[6] die als Vorstufen für weitere Netzwerke dienen könnten. Während die Desilylierung mit nachfolgender oxidativer Dimerisierung der perethinylierten Verbindungen zu den gewünschten Diacetylen-Kohlenstoffallotropen führen sollte, sind die entschützten Polyine sehr instabil und zersetzen sich auch in verdünnten Lösungen bei Temperaturen unter 0 °C; daher waren Studien zur Oligomerisierung und Polymerisation dieser Verbindungen nur beschränkt möglich.

Die Einführung eines stabilisierend wirkenden aromatischen Rings in das Netzwerkrückgrat könnte die Synthese und Isolierung größerer Substrukturen ermöglichen. So kann das Netzwerk **1** erhalten werden, wenn in dem entsprechenden Polymer die Ethen- durch Benzoleinheiten ersetzt werden. Mit einer Bildungswärme von 18,3 kcal pro Gramm Kohlenstoff^[7] ist Graphdiin^[8] **1** unter den Kohlenstoffallotropen mit Diacetylen-Verknüpfungen die stabilste. Graphdiin sollte faszinierende Eigenschaften aufweisen, z. B. eine hohe, nichtlineare optische Suszeptibilität dritter Ordnung, Leitfähigkeit/Supraleitfähigkeit, wenn es mit Alkalimetallen dotiert wird, sowie eine erhöhte Redoxaktivität. Letztere ist auf die großen Löcher (Durchmesser ca. 2,5 Å) in den planaren Schichten zurückzuführen, die den Transport von kleineren Ionen durch die Schichten erleichtern und andere größere Metallionen aufnehmen können. Darüber hinaus könnte Graphdiin anders als Graphit zur Speicherung von Dotierungsmitteln dienen: durch die Zwischenschichteinlagerung. Wir berichten hier über die Herstellung und Charakterisierung der annulenischen Substrukturen **2** und **3**.

Der Makrocyclus **2a**, die kleinste Untereinheit von **1**, wurde ursprünglich im Jahre 1957 als Produkt der Eglinton-Glaser-Kupplung von 1,2-Diethinylbenzol **4** (Schema 1) postuliert;^[9] auf chemischen Weg^[10] und röntgenstrukturanalytisch^[11] wurde später nachgewiesen, daß das gespannte Dimer **5** (und nicht

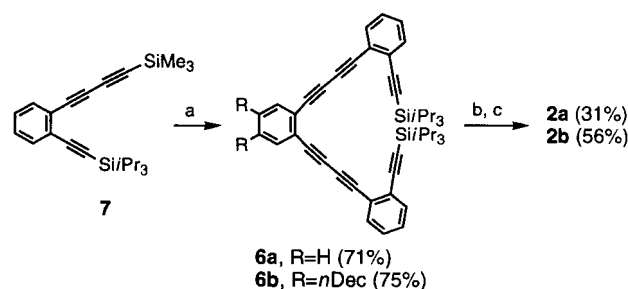


Schema 1. Cyclooligomerisierung von 1,2-Diethinylbenzol.



das Trimer **2a**) das alleinige Produkt dieser Cyclisierung war. Nach neueren Arbeiten von Swager et al. wird aus **4** auch mit einem anderen Katalysatorsystem nur **5** erhalten.^[12] Interessanterweise führen zwei Alkyl- oder Alkoxygruppen an **4** zu einer Mischung aus Dimeren, Trimeren und Tetrameren, deren Trennung schwierig ist.^[12]

Zur Synthese von **2a** ist daher eine andere Syntheseroute notwendig, z. B. eine intramolekulare oxidative Dimerisierung (Schema 2). Das dazu benötigte Hexain **6a** wurde leicht in 71 %



Schema 2. Synthese von **2a, b**. Reagentien: a) 1,2-Diiodbenzol (für **6a**) oder 4,5-Di-decyl-1,2-diiodbenzol (für **6b**); KOH, H₂O, [Pd(PPh₃)₄], [PdCl₂(PPh₃)₂], CuI, Et₃N, THF; b) Bu₄NF, EtOH, THF; c) Cu(OAc)₂·H₂O, Pyridin, MeOH.

Ausbeute aus dem Triin **7**^[13] und 1,2-Diiodbenzol durch eine kürzlich entwickelte In-situ-Entschützungs-/Alkinylierungs-Sequenz erhalten.^[13] Die Desilylierung von **6a** mit Bu₄NF gefolgt von der Dimerisierung mit Cu(OAc)₂ in Pyridin lieferte **2a** als alleiniges Produkt. Die schlechte Löslichkeit von **2a** führte zu Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung und war zweifellos der Grund für die niedrige Ausbeute an isoliertem **2a** (ca. 30–35 %). Wiederholte man diese Synthesesequenz mit 4,5-Didecyl-1,2-diiodbenzol,^[12] konnte der Makrocyclus **2b** sogar in 56 % Ausbeute isoliert werden, da die beiden Decylgruppen die Löslichkeit des Produkts erheblich erhöhen.

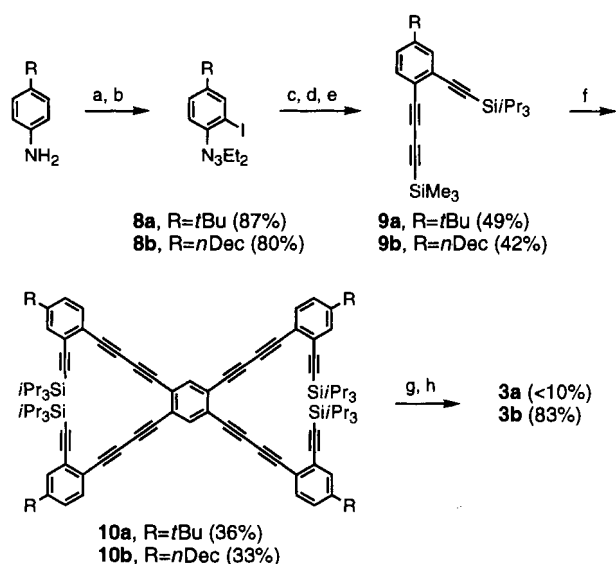
Die Herstellung des Bimakrocyclus **3** war erheblich aufwendiger. Als solubilisierende Substituenten verwendeten wir

[*] Prof. M. M. Haley, S. C. Brand, J. J. Pak
Department of Chemistry, University of Oregon Eugene, OR 97403 (USA)
Telefax: Int. + 541/346-0487
E-mail: haley@oregon.uoregon.edu

[**] Wir danken dem Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, der National Science Foundation und der University of Oregon für die Unterstützung sowie Brian Arbogast und Robert Schneidmiller für die Aufnahme der MS- und DSC-Daten. M. M. H. dankt der NSF für einen CAREER-Award (1995–1998).

zunächst vier *tert*-Butylgruppen an den Ecken des Moleküls (Schema 3). Die Iodierung von 4-*tert*-Butylanilin mit $\text{BnEt}_3\text{N}^+\text{ICl}_2^{[14]}$ gefolgt von der Umsetzung der Aminogruppe zu einer Diethyltriazineinheit^[15] lieferte **8a** in 87% Ausbeute. Durch sequentielle Alkinylierung von **8a** mit Triisopropylsilylacetylen, Umsetzung des Triazens zum Iodid mit Iodmethan bei 120 °C^[15] und Alkinylierung mit 1-Trimethylsilyl-1,3-butadien^[16] im Überschuß wurde das Triin **9a** in 49% Gesamtausbeute erhalten. Mit 1,2,4,5-Tetraiodbenzol^[17] wurde **9a** in der In-situ-Entschützungs-/Alkinylierungs-Sequenz^[13] zu **10a** in 36% Ausbeute umgesetzt. Zwar ist die Ausbeute bescheiden, doch beträgt der durchschnittliche Umsatz für jede der acht Umsetzungen zur Bildung von **10a** ca. 90%. Die anschließende Abspaltung der vier Triisopropylsilyl(TIPS)-Gruppen mit Bu_4NF wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die oxidative intramolekulare Kupplung der freien Acetylengruppen mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ lieferte den planaren Bimakrocyclus **3a** in nur <10% Ausbeute, da die Isolierung des gereinigten Produkts wegen dessen extrem schlechter Löslichkeit nahezu unmöglich war.

Um die Löslichkeit des Endprodukts zu erhöhen, wiederholten wir die Synthesesequenz mit 4-Decylanilin und erhielten **10b** (Schema 3). Die Desilylierung gefolgt von der oxidativen Cycli-



Schema 3. Synthese von **3a,b**. Reagentien: a) $(\text{BnEt}_3\text{N})\text{ICl}_2$, CH_2Cl_2 ; b) 1. NaNO_2 , HCl , H_2O , CH_3CN , THF ; 2. Et_3NH , K_2CO_3 , H_2O ; c) $i\text{Pr}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, CuI , Et_3N ; d) MeI , 120 °C; e) $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, CuI , Et_3N ; f) 1,2,4,5-Tetraiodbenzol, KOH , H_2O , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, CuI , Et_3N , THF ; g) Bu_4NF , EtOH , THF ; h) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, Pyridin, MeOH , Et_2O .

sierung mit wasserfreiem $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ^[18] lieferte rohes **3b**. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether: CH_2Cl_2 3:1 konnten unerwünschte Nebenprodukte abgetrennt werden, ohne daß **3b** desorbiert wurde. Mit siedendem CH_2Cl_2 gefolgt von Kohlenstoffdisulfid konnte der Bimakrocyclus extrahiert werden. Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 konnte reines **3b** als leuchtend gelber Feststoff in ausgezeichnete Ausbeute isoliert werden; bei Raumtemperatur ist **3b** in den meisten Lösungsmitteln wenig, in Kohlenstoffdisulfid allerdings ebenso wie in heißem CH_2Cl_2 und heißem Toluol mäßig löslich.

Alle Annulene und Intermediate sind spektroskopisch zweifelsfrei identifiziert und charakterisiert worden (Tabelle 1). Die Makrocyclen sind sowohl in fester Form als auch in Lösung bemerkenswert stabil: Wurden sie mehrere Wochen an Luft auf-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **2a**, **3b**, **6a**, **8b**–**10b**.

2a: Schmp. 210 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.68 (AA', J = 7.9, 1.3 Hz, 6H), 7.42 (BB', J = 7.9, 1.3 Hz, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 132.72, 128.81, 125.29, 80.73, 77.21; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 266 (13 400), 280 (18 900), 309 (42 500), 330 (69 400), 359 (19 000), 369 (21 100) nm; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 3054, 2207 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 372 (M^+ , 100), 371 (8), 370 (26), 368 (11), 91 (24).

3b: Schmp. 200 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CS_2 : CD_2Cl_2 2:1): δ = 7.90 (s, 2H), 7.62 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.50 (s, 4H), 7.29 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 2.72 (t, J = 7.5 Hz, 8H), 1.76–1.62 (m, 8H), 1.46–1.25 (m, 56H), 0.94 (t, J = 6.3 Hz, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CS_2 : CD_2Cl_2 2:1): δ = 145.35, 136.86, 133.48, 133.27, 129.97, 126.03, 125.82, 122.93, 83.78, 82.14, 81.79, 80.21, 78.97, 78.40, 36.76, 32.88, 31.93, 30.61, 30.57, 30.46, 30.34, 30.22, 23.81, 15.04; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 307 (20 700), 357 (35 400), 375 (48 600), 413 (22 800), 430 (18 000) nm; IR (KCl): $\tilde{\nu}$ = 2199, 1594 cm^{-1} ; MS (FAB, positive Ionen, 121 mV): m/z : 1226.8 (M^+ , 100).

6a: orangefarbenes gummiartiges Material; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.57–7.47 (m, 6H), 7.38–7.25 (m, 6H), 1.16 (s, 42H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 133.14, 132.98, 132.63, 128.91, 128.53, 125.69, 125.34, 124.82, 82.02, 81.47, 81.15, 80.63, 78.11, 77.72, 17.68, 12.25; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 221 (30 100), 238 (25 800), 267 (15 400), 316 (9 800), 337 (8 600), 361 (6 300) nm; MS (EI, 70 eV): m/z : 686 (M^+ , 13), 643 (11), 601 (20), 559 (18), 517 (12).

8b: orangefarbenes Öl; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.67 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.08 (dd, J = 8.1, 1.7 Hz, 1H), 3.79 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 2.53 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.65–1.52 (m, 2H), 1.43–1.20 (m, 20H), 0.89 (t, J = 6.6 Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 148.27, 141.59, 139.15, 138.67, 128.88, 117.07, 34.91, 31.89, 31.43, 29.61, 29.58, 29.48, 29.42, 29.33, 29.18, 29.11, 22.69, 14.13; MS (EI, 70 eV): m/z : 443 (M^+ , 100), 371 (30).

9b: orangefarbenes Öl; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.36 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.28 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.06 (dd, J = 8.0, 1.8 Hz, 1H), 2.56 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.62–1.54 (m, 2H), 1.26 (br. s, 14H), 1.17 (s, 21H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 0.22 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 144.24, 132.56, 132.14, 128.32, 127.44, 121.73, 104.72, 95.40, 90.86, 88.24, 77.31, 75.54, 35.75, 31.89, 31.06, 29.60, 29.54, 29.44, 29.32, 29.25, 22.68, 18.70, 14.12, 11.33, –0.39; IR (KCl): $\tilde{\nu}$ = 2207, 2159, 2098 cm^{-1} ; MS (FAB, positive Ionen, 121 mV): m/z : 519 (M^+ + H, 33), 475 (54).

10b: gelbes, gummiartiges Material; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.59 (s, 2H), 7.45 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 7.31 (d, J = 1.6 Hz, 4H), 7.08 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 4H), 2.58 (t, J = 7.5 Hz, 8H), 1.65–1.55 (m, 8H), 1.26 (br. s, 56H), 1.16 (s, 84H), 0.88 (t, J = 7.2 Hz, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 144.52, 137.55, 132.84, 132.27, 128.34, 127.20, 125.47, 121.77, 104.70, 95.79, 83.69, 81.14, 78.67, 35.79, 31.91, 31.05, 29.60, 29.56, 29.45, 29.33, 29.25, 22.69, 18.71, 14.12, 11.34; IR (KCl): $\tilde{\nu}$ = 3039, 2214, 2145, 1607 cm^{-1} ; MS (FAB, positive Ionen, 121 mV): 1857.3 (M^+ + 2H, 100), 1856.3 (98), 1855.3 (58), 1814.3 (34).

bewahrt, änderten sich ihre spektroskopischen Daten nicht. Bei Temperaturen um 200 °C beginnen die Proben, sich zu zersetzen. Gemäß Differentialthermoanalyse (DSC) sind diese in einem relativ schmalen Temperaturbereich von 10–15 °C ablaufenden Prozesse stark exotherm. Wir untersuchen gegenwärtig, ob dabei eine topochemische Polymerisation der Diacetyleneinheiten^[19] stattfindet.^[20]

Bekanntermaßen führt die Anellierung von Arenen zwar zur Starrheit und Stabilität des Annulenkerns, schwächt aber erheblich die Diatropie des Makrocyclus.^[21] Bei trisanellierten Systemen wie **2** wird nicht mehr eine globale Delokalisierung postuliert, sondern nur eine lokale Aromatizität in den benzolartigen Ringen.^[21] Unserer Ansicht nach gilt diese Verallgemeinerung nicht für **2** oder **3**, da der diatrophe Charakter des [18]Annulenkerns aus den $^1\text{H-NMR}$ - und den elektronischen Absorptionsspektren hervorgeht. Zwar befinden sich alle Protonen in großer Entfernung vom zentralen π -System, doch sind die ^1H -Benzol-signalen des Makrocyclus gegenüber den Signalen der acyclischen Vorstufen geringfügig aber signifikant tieffeldverschoben ($\Delta\delta$ = 0.2–0.25). So treten die beiden Protonen am zentralen Benzolring von desilyliertem **10b** als Singulett bei δ = 7.70, in **3b** dagegen bei δ = 7.94 auf.^[22] Diederich et al. haben über ähnliche Einflüsse bei den Protonen in **11** und **12** berichtet.^[23]

Das Elektronenabsorptionsspektrum von **2a** weist das für diesen Dehydroannulenkern charakteristische Muster auf (Abb. 1). Die vier charakteristischen Banden sind in Tabelle 2

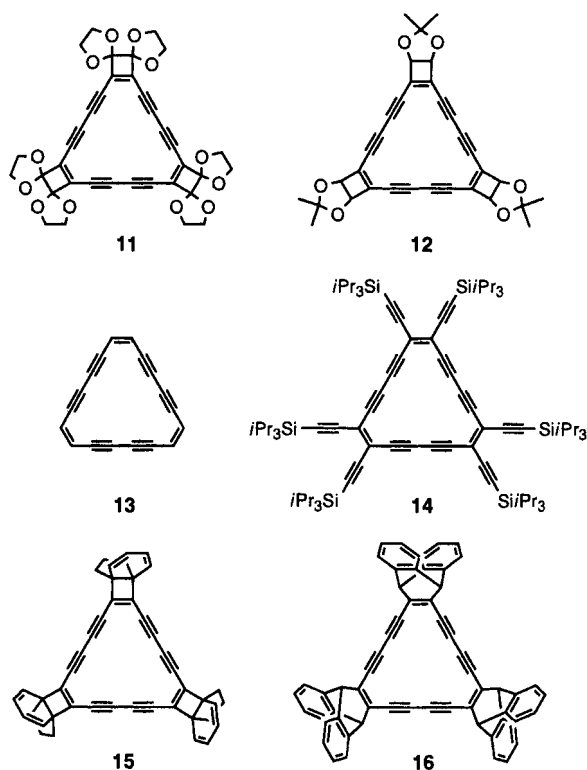


Tabelle 2. Ausgewählte Banden der Elektronenabsorptionsspektren von **2a**, **3b**, **11–16** [a].

Verb.	Bande 1	Bande 2	Bande 3	Bande 4
2a [b]	309 (42 500)	330 (69 400)	359 (19 000)	369 (21 100)
3b [b]	357 (35 400)	376 (48 600)	413 (22 800)	430 (18 000)
11 [b, e]	322 (36 700)	340 (74 600)	387 (9 200)	395 (13 800)
12 [c, e]	330 (35 800)	346 (65 100)	396 (12 400)	407 (13 400)
13 [c, f]	317 (41 500)	333 (75 800)	378 (15 500)	388 (17 600)
14 [d, g]	384 (99 000)	404 (216 000)	438 (61 000)	452 (64 000)
15 [b, h]	340 (48 000)	356 (60 200)	403 (16 100)	415 (23 500)
16 [b, i]	359 (45 000)	375 (87 600)	420 (17 700)	432 (21 000)

[a] Die Banden wurden gemäß Abbildung 1 zugeordnet. [b] In CH_2Cl_2 . [c] In Cyclohexan. [d] In Pentan. [e] Lit. [23]. [f] Lit. [24]. [g] Lit. [6]. [h] Lit. [25]. [i] Lit. [26].

zusammen mit denen ähnlicher Annulene (**11–16**) aufgelistet. Interessanterweise sind die Wellenlängen dieser Banden für **2a** zwar etwas blauverschoben, stimmen aber bei einer Abwei-

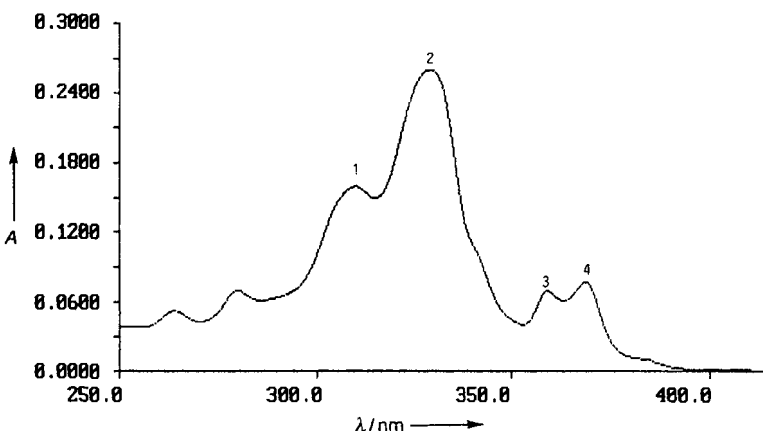


Abb. 1. Elektronenabsorptionsspektren von **2a** in CH_2Cl_2 ($T = 295 \text{ K}$, $d = 1 \text{ cm}$, $c = 3.76 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

chung von 3–19 nm mit denen der Stammverbindung **13** überein.^[24] Beim Bimakrocyclus **3b** tritt eine bathochrome Verschiebung von ca. 40 nm auf, was vermutlich auf die Kreuzkonjugation der zwei 18- π -Elektronenringsysteme zurückzuführen ist. In allen Fällen bleibt der Trend der Bandenintensitäten ($2 \rightarrow 1 \rightarrow 3, 4$) erhalten. Aufgrund dieser spektralen Daten schließen wir, daß – entgegen der vorherrschenden Meinung – die Dehydro[18]annulenkern der untersuchten benzanellierten Systeme ihren diatropen Charakter beibehalten haben müssen. Gegenwärtig untersuchen wir die Synthese größerer Graphdiin-substrukturen und hoch funktionalisierter Derivate mit der beschriebenen Methode.

Eingegangen am 12. November 1996 [Z9761]

Stichworte: Alkine · Annulene · Aromatizität · Kohlenstoffallotrope

- [1] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; b) F. Diederich, *Nature (London)* **1994**, *369*, 199–207; c) F. Diederich in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**; d) U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1127–1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1073–1076; e) U. H. F. Bunz, J. E. C. Wiegmann-Kreiter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 785–797.
- [2] R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertész, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687–6699.
- [3] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 708–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 698–700.
- [4] J.-D. Van Loon, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1235–1237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1187–1189.
- [5] T. Lange, V. Gramlich, W. Amrein, F. Diederich, M. Gross, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 898–901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 805–809.
- [6] J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 437–440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 406–409.
- [7] R. Baughman, persönliche Mitteilung. Dieser Wert kann auch mit den Zahlen aus der Tabelle 5 von Lit. [2] berechnet werden.
- [8] Die Bezeichnung Graphdiin stammt vom Begriff Graphin [2], der von Graphit abgeleitet ist. Graphinkohlenstoff, das Monoacetylen-Analogon von **1**, leitet sich vom Graphit durch Ersatz eines Drittels der C-C-Bindungen durch Dreifachbindungen ab. Demnach bezeichnet man die Diacetylen-Version von Graphin Graphdiin.
- [9] G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Proc. Chem. Soc.* **1957**, 350–351.
- [10] a) O. M. Behr, G. Eglinton, R. A. Raphael, *Chem. Ind.* **1959**, 699–700; b) O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3614–3625.
- [11] W. K. Grant, J. C. Speakman, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 231.
- [12] Q. Zhou, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1294–1301.
- [13] M. M. Haley, M. L. Bell, J. J. English, C. A. Johnson, T. J. R. Weakley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2956–2957.
- [14] S. Kajigaeshi, T. Kakinami, H. Yamasaki, S. Fujisaki, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 600–603.
- [15] J. S. Moore, E. J. Weinstein, Z. Wu, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2465–2466.
- [16] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 118.
- [17] D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5903–5907.
- [18] T. M. Crespi, J. Ojima, F. Sondheimer, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2130–2134.
- [19] a) *Polydiacetylenes* (Hrsg.: D. Bloor, R. R. Chance), Martinus Nijhoff, Boston, **1985**, zit. Lit.; b) G. Wegner, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 443–454.
- [20] R. Baughman, M. M. Haley, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Zur Diskussion von Ringströmen in Dehydrobenzoannulenen siehe: A. T. Balaban, M. Banciu, V. Ciorba, *Annulenes, Benzo-, Hetero-, Homo- Derivatives and their Valence Isomers*, Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, **1987**, S. 146.
- [22] Die Werte gelten für Spektren, die in 99.6%igem CD_2Cl_2 aufgenommen wurden.
- [23] Y. Li, Y. Rubin, F. Diederich, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1618–1622.
- [24] W. H. Okamura, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *92*, 5991–5992.
- [25] Y. Tobe, T. Fujii, H. Matsumoto, K. Naemura, Y. Achiba, T. Wakabayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2758–2759.
- [26] F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. Houk, Y. Li, *Science* **1989**, *245*, 1088–1090.