

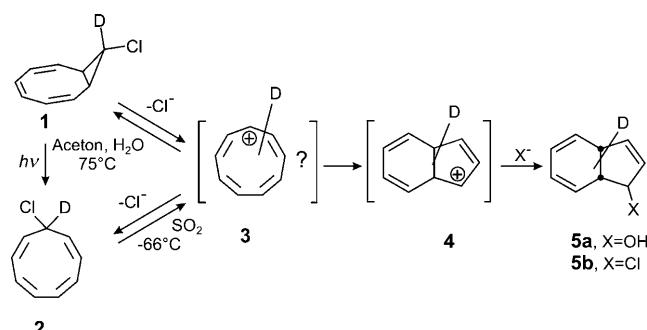
## Ist das [9]Annulenkation ein Möbius-Annulen?\*\*

Götz Bucher,\* Stefan Grimme,\* Robert Huenerbein, Alexander A. Auer,\* Eva Mucke, Felix Köhler, Jan Siegwarth und Rainer Herges\*

Möbius-Annulene<sup>[1]</sup> sind ganz besondere Verbindungen, da sie die Hückel-Regel verletzen. Dieser Verstoß gegen eines der wichtigsten Gesetze der Chemie wurde von Heilbronner 1964 vorhergesagt. Er nahm an, dass ein antiaromatisches  $4n$ - $\pi$ -Elektronen-Annulen stabil wird, wenn man es um  $180^\circ$  verdrillt; d.h., dass die Möbius-Verdrillung zu einer Inversion der Hückel-Regel führt.<sup>[2]</sup> Heilbronner stellte allerdings auch einschränkend fest, dass durch die Verdrillung die  $p$ -Orbitalüberlappung verringert wird und daher vermutlich nur sehr große Ringe ( $>[20]$ Annulene) als stabile Verbindungen isoliert werden können. Heilbronnens Einwand ist jedoch nur für planare Möbius-Ringe gültig. Lässt man eine dreidimensionale Deformation des planaren Rings zu, wird die Verdrillung des  $\pi$ -Systems (Twist) in eine Verdrillung des Ringes selbst (Writhe) projiziert, d.h., der Ring nimmt die Form der Zahl 8 an. Dadurch wird die Spannung verringert und die Überlappung der benachbarten  $p$ -Orbitale verbessert.<sup>[3]</sup> Daher könnten kleinere Möbius-Ringe letztlich ebenfalls stabil sein. In der Tat war das erste Annulen mit Möbius-Topologie, das synthetisiert wurde, ein [16]Annulen (39 Jahre nach Heilbronnens Vorhersage).<sup>[4]</sup> Mittlerweile wurde eine große Zahl expandierter Möbius-Porphyrine synthetisiert und charakterisiert.<sup>[5]</sup>

Das erste Indiz für ein Möbius-Annulen als kurzlebiges Intermediat wurde einige Jahre nach Heilbronnens grundlegender Abhandlung erhalten: 1971 beobachteten Schleyer et al., dass 9'-Chlor-9-deuterobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien

(1) bei der Solvolyse zum Dihydroindenol (5a) reagierte, wobei das Deuterium stochastisch auf alle neun Kohlenstoffzentren verteilt war.<sup>[6]</sup> Anastassiou und Yakali beobachteten einen ähnlichen Verteilungsprozess bei der Solvolyse des deuterierten 9-Chlorcyclononatetraens 2 (Schema 1).<sup>[7]</sup>



**Schema 1.** Bildung des [9]Annulenkations 3 als kurzlebiges Intermediat bei der Solvolyse zweier verschiedener Vorstufen (1 und 2). Wenn 1 und 2 in 9-Position deuteriert werden, ist das Deuterium im Produkt 5 gleichmäßig auf alle Kohlenstoffzentren verteilt.

Die spontane Solvolyse ist bemerkenswert, und Yakali spekulierte in ihrer Dissertation, dass das ansonsten instabile und antiaromatische [9]Annulenkation 3 möglicherweise durch die Möbius-Aromatizität stabilisiert sein könnte.<sup>[8]</sup> Leider konnte der Nachweis des intermediär auftretenden [9]Annulenkations weder durch direkte NMR-spektroskopische Beobachtung bei  $-80^\circ C$  noch durch Abfangreaktionen erbracht werden. Offensichtlich ist die Bildung der trans-annularen Bindung durch den elektrocyclischen Ringschluss an symmetrieequivalenten oder zeitlich gemittelt äquivalenten Positionen sehr schnell und führt zum Dihydroindenol 4, was die gleichmäßige Verteilung des Deuteriums im Produkt erklärt.

1998 präsentierte Schleyer et al. Anhaltspunkte, die auf Rechnungen basierten, denen zufolge das [9]Annulenkation tatsächlich ein stark aromatisches Möbius-Annulen (NICS:  $-13.4$ ) ist.<sup>[9]</sup> Die Struktur enthält eine *trans*-Bindung und eine  $C_2$ -symmetrische Struktur, die der Form der Zahl 8 ähnelt. Nach den dichtefunktionaltheoretischen (DFT-)Rechnungen (B3LYP/6-311 + G\*\*) gibt es eine weitere (all-*cis*-)Struktur ohne Verdrillung, die energetisch nur  $0.9\text{ kcal mol}^{-1}$  höher liegt (Schema 2). Frequenzberechnungen offenbarten, dass diese Struktur einem Übergangszustand entspricht. CCSD(T)/DZP-Single-Point-Rechnungen bestätigten die Energiedifferenz zugunsten des Möbiusisomers ( $\Delta E = 1.1\text{ kcal mol}^{-1}$ ).

[\*] Dr. G. Bucher<sup>[+]</sup>

Ruhr-Universität Bochum, Organische Chemie II  
Universitätsstraße 150 (Deutschland)

Prof. S. Grimme, R. Huenerbein  
Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: grimmes@uni-muenster.de

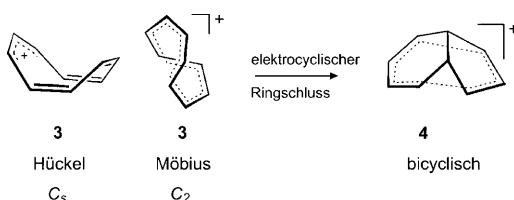
Dr. A. A. Auer  
Max-Planck-Institut für Eisenforschung  
Max-Planck-Straße 1, 40237 Düsseldorf (Deutschland)  
E-Mail: auer@mpie.de

E. Mucke, Dr. F. Köhler, Dr. J. Siegwarth, Prof. Dr. R. Herges  
Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Universität Kiel  
Otto-Hahn-Platz 4, 24118 Kiel (Deutschland)  
E-Mail: rherges@oc.uni-kiel.de

[+] Derzeitige Adresse: WestCHEM Department of Chemistry  
University of Glasgow, Joseph-Black-Building, University Avenue  
Glasgow G12 8QQ (Großbritannien)  
E-Mail: goebu@chem.gla.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900886> zu finden.



**Schema 2.** Hückel- und Möbius-Isomere des [9]Annulenkations sowie das homoaromatische Produkt der elektrocyclischen Ringschlussreaktion.

Mittlerweile ist bekannt, dass DFT-Methoden wegen eines als Selbstwechselwirkungsfehler bezeichneten Fehlers die Stabilität von delokalisierten Zuständen überschätzen.<sup>[10]</sup> Hybrid-Dichtefunktionale mit HF-Austausch vermindern diesen Fehler; allerdings gibt es eine Vielzahl von Beispielen, bei denen z.B. B3LYP aromatische gegenüber nichtaromatischen Strukturen um mehrere kcal mol<sup>-1</sup> bevorzugt, besonders bei Annulenken.<sup>[11]</sup> In zwei kürzlich erschienenen Übersichtsartikeln werden entsprechende Probleme des B3LYP-Funktionalen aufgezeigt.<sup>[12]</sup> Deshalb konnte davon ausgegangen werden, dass sich die geringe energetische Bevorzugung der aromatischen Möbius-Struktur gegenüber dem nichtaromatischen Hückel-Isomer bei Anwendung adäquater theoretischer Methoden umkehren würde.

Wir präsentieren hier nun theoretische und experimentelle Belege, dass das [9]Annulenkation wahrscheinlich keine aromatische, verdrillte Möbius-Struktur hat, sondern als schwach anti- oder nichtaromatisches Hückel-Annulen (NICS: -0.9) vorliegt. Basierend auf unseren Rechnungen und Laserflashphotolyse(LFP)-Experimenten können wir allerdings nicht vollständig ausschließen, dass die Möbius-Spezies in einem schnellen Gleichgewicht mit dem Hückel-Isomer steht und in geringer Konzentration vorliegt.

Um sicherzugehen, dass kein stabiles Isomer des [9]Annulenkations 3 übersehen wird, erzeugten wir eine große Zahl von Strukturen unter Verwendung eines Monte-Carlo-Algorithmen, sortierten redundante Moleküle aus<sup>[13]</sup> und minimierten die Energie der verbleibenden Strukturen auf verschiedenen DFT-Niveaus (siehe *Methoden*). In Übereinstimmung mit den Daten von Schleyer et al.<sup>[9]</sup> waren die stabilsten stationären Punkte des [9]Annulenkations die Möbius- ( $C_2$ -Symmetrie) und die Hückel-Struktur ( $C_s$ -Symmetrie). Zur Berechnung der relativen Energien der [9]Annulenkation-Isomere wendeten wir die Dichtefunktionale KMLYP und BH&HLYP<sup>[11b]</sup> an, die einen hohen Anteil an Fock-Austausch (50 gegenüber 20 % in B3LYP) enthalten. Wie erwartet, änderte sich die relative Stabilität des Hückel- und Möbius-Isomers zugunsten der nichtverdrillten Hückel-Struktur (Tabelle 1).

Möbius- und Hückel-Struktur unterscheiden sich hauptsächlich im Diederwinkel  $\theta$  einer Einfachbindung (Abbildung 1). Im Möbius-Isomer liegt diese Bindung in *trans*-Konfiguration vor, die Hückel-Spezies ist hingegen all-*cis* konfiguriert. Beide Strukturen können durch Torsion dieser Bindung ineinander umgewandelt werden.

Die Potentialenergiehyperfläche ist in der Region zwischen 70 und 95° des Torsionswinkels  $\theta$  relativ flach. In diesem Abschnitt konnten drei stationäre Punkte als schwach

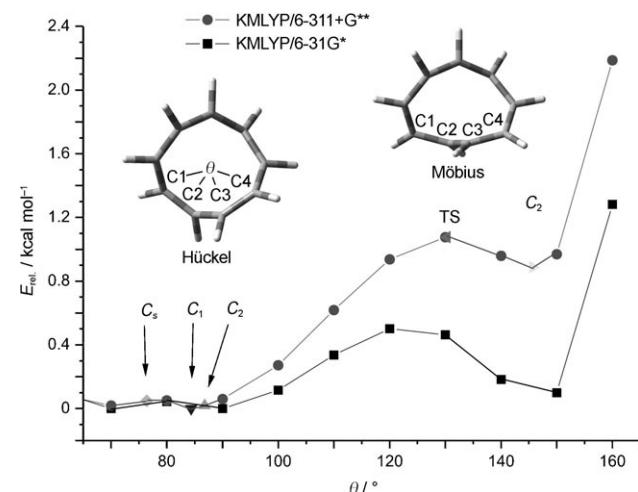
**Tabelle 1:** Relative Energie der Hückel- und Möbius-Isomere bei Verwendung verschiedener DFT- und Ab-initio-Methoden.

	Energie	Niveau	Optimierung	$\Delta E_{H-M}$ [a]
		KMLYP	cc-pVTZ	-1.15
		BH&HLYP	cc-pVTZ	—[b]
		B3LYP	cc-pVTZ	1.04
		SCS-MP2	TZVPP <sup>[c]</sup>	3.45
CCSD(T)/	cc-pVTZ	SCS-MP2	TZVPP	1.23
CCSD(T)/	CBS <sup>[d]</sup>	SCS-MP2	TZVPP	0.83
CCSD(T)/ <sup>[e]</sup>	CBS <sup>[f]</sup>	CCSD(T)/ <sup>[e]</sup>	cc-pVTZ	0.62
Korrekturen:				
Lösungsmittel <sup>[g]</sup>				-0.31
Frozen Core		SCS-MP2	cc-pVTZ	-0.12
Thermo <sup>[h]</sup>		SCS-MP2	TZVPP	-0.27
Energie einschließlich Korrektur:				
CCSD(T)/	CBS <sup>[d]</sup>	SCS-MP2	TZVPP	0.13
CCSD(T)/ <sup>[e]</sup>	CBS <sup>[f]</sup>	CCSD(T)/ <sup>[e]</sup>	cc-pVTZ	0.04

[a] Relative Energie der  $C_s$ -Hückelstruktur bezüglich des  $C_2$ -Möbius-Isomeren in kcal mol<sup>-1</sup>. [b] Das Möbius-Isomer ist kein stationärer Punkt.

[c] def2-TZVPP-Basisatz.<sup>[25]</sup> [d] Complete-Basis-Set-Extrapolation unter Verwendung des Helgaker-Schemas<sup>[15]</sup> und SCS-MP2/cc-pVQZ- und SCS-MP2/cc-pV5Z-Rechnungen inklusive einer CCSD(T)/cc-pVTZ-Korrektur.

[e] All-Elektronen-Rechnungen. [f] Complete-Basis-Set-Extrapolation anhand des Helgaker-Schemas<sup>[15]</sup> unter Verwendung von CCSD(T)/cc-pVTZ- und CCSD(T)/cc-pVQZ-Rechnungen. [g] COSMO<sup>[16]</sup>-Rechnungen unter Verwendung des Lösungsmittels Acetonitril auf dem B3LYP/def2-TZVPP-Niveau. [h] Schwingungsbeitrag zur Enthalpie auf dem SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau.



**Abbildung 1.** Berechnetes (KMLYP)-Energieprofil der topologischen Isomerisierung des Hückel- und Möbius-[9]Annulenkations (relative Energie als Funktion des Torsionswinkels  $\theta$ ). TS: Übergangszustand.

antiaromatische oder nichtaromatische Hückel-Strukturen mit  $C_s$ -,  $C_1$ - und  $C_2$ -Symmetrie (NICS = 0.34, 0.27, -0.13 (KMLYP)) lokalisiert werden. Das  $C_s$ -Hückel-Isomer, das auf B3LYP-Niveau als Übergangszustand der Racemisierung der  $C_2$ -Möbius-Spezies ermittelt worden war,<sup>[9]</sup> ist auf KMLYP-Niveau stabiler als das Möbius-Isomer (Tabelle 1). Der Energieunterschied zwischen den  $C_s$ -,  $C_1$ - und  $C_2$ -Hückel-Strukturen ist für alle Basisätze kleiner als 1.0 kcal mol<sup>-1</sup>. Die  $C_s$ -Struktur ist auf KMLYP/aug-cc-pVTZ-Niveau am

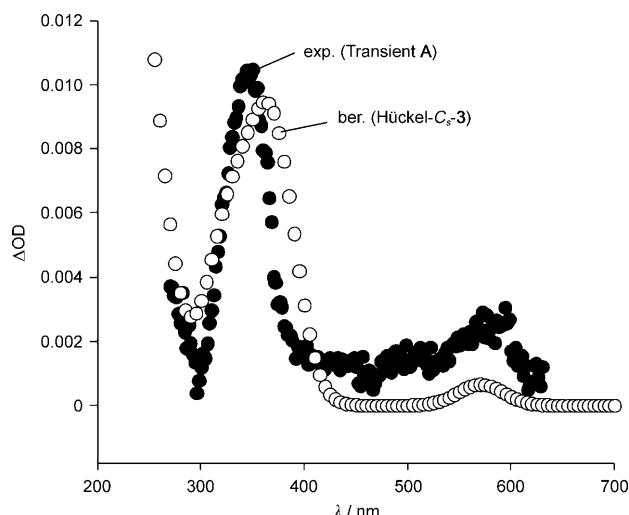
stabilsten. Rechnungen unter Anwendung des BH&HLYP-Funktionalen stimmen mit den KMLYP-Ergebnissen überein. Die  $C_s$ -,  $C_1$ - und  $C_2$ -symmetrischen, stationären Punkte mit Hückel-Topologie konnten auf BH&HLYP-Niveau ebenfalls gefunden werden (Details siehe Hintergrundinformationen).

Wir wiederholten auch die Rechnungen auf B3LYP-Niveau (Details siehe Hintergrundinformationen). In Übereinstimmung mit früheren Rechnungen<sup>[9]</sup> entspricht hier das Möbius-Isomer dem globalen Minimum und die  $C_s$ -Struktur einem Übergangszustand. Das  $C_1$ - und das  $C_2$ -Hückel-Isomer sind keine stationären Punkte auf der Potentialenergiehyperfläche. Obwohl B3LYP bekanntlich die Delokalisierung in Annulen überschätzt (siehe oben), verringert sich die Energiedifferenz zwischen dem  $C_s$ -Hückel- und dem  $C_2$ -Möbius-Isomer von 2.18 auf 0.92 kcal mol<sup>-1</sup> bei Erhöhung des Basissatzes von 6-31G auf 6-311++G\*\* sowie von 1.46 auf 0.74 kcal mol<sup>-1</sup> (cc-pVDZ auf aug-cc-pVTZ).

Wir wendeten auch die SCS-MP2-Methode<sup>[14]</sup> in Kombination mit dem def2-TZVPP-Basissatz für die Energieminimierung an und führten Single-Point-Rechnungen auf dem CCSD(T)-Niveau der Coupled-Cluster-Theorie durch. Das Basissatzlimit (CBS) wurde unter Verwendung des Helgaker-Extrapolationschemas auf dem SCS-MP2-Niveau abgeschätzt.<sup>[15]</sup> Auf diesem Niveau betrug die Energiedifferenz zwischen dem Hückel- und dem Möbius-Isomer 0.83 kcal mol<sup>-1</sup> zugunsten der Möbius-Struktur. Die Einbeziehung von Lösungsmitteleffekten mithilfe der COSMO-Methode<sup>[16]</sup> und Acetonitril als Lösungsmittel sowie die Berücksichtigung des Schwingungsbeitrags zur Enthalpie reduzieren die Enthalpedifferenz auf 0.13 kcal mol<sup>-1</sup> (Tabelle 1). Auf diesem Niveau sind beide Isomere demnach beinahe energetisch gleich. Eine Optimierung der Hückel- und Möbius-Strukturen auf CCSD(T)-Niveau (das oft als Goldstandard der Quantenchemie bezeichnet wird) sowie der Einsatz der obigen Korrekturen reduzierten die Energiedifferenz weiter auf 0.04 kcal mol<sup>-1</sup> (Tabelle 1).

Die Ergebnisse unserer Rechnungen lassen darauf schließen, dass die Hückel- und die Möbius-Struktur innerhalb einer abgeschätzten Genauigkeit der Rechnung von  $\pm 0.1$  kcal mol<sup>-1</sup> isoenergetisch sind. Um die Rechnungen mit experimentellen Untersuchungen zu vergleichen und um endgültig die Frage zu klären, ob das [9]Annulenkation **3** eine Möbius- oder eine Hückel-Struktur aufweist, führten wir LFP-Experimente durch. Der Aufbau der LFP wurde im Detail an anderer Stelle beschrieben.<sup>[17]</sup>

Im Verlauf einer Nanosekunden-LFP ( $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm) einer 0.1 mm Lösung der nichtdeuterierten Vorstufe **1H** in Acetonitril (gespült mit Argon) wurden zwei flüchtige Spezies beobachtet. Transient **A** ( $\lambda_{\text{max}} = 346$  und ca. 590 nm,  $\tau = 1.5$  µs) ließ sich nicht mit Sauerstoff abfangen, reagierte aber mit Methanol (siehe Hintergrundinformationen). Andererseits hatte die Sättigung der Lösung mit NaN<sub>3</sub> oder die Zugabe von 20 mm Tetra-*n*-butylammoniumbromid keine Auswirkung auf die Lebenszeit des Transienten. Da die Intensität des Transienten **A** linear mit der Laserenergie korreliert (siehe Hintergrundinformationen) muss es sich in einem Ein-Photonen-Prozess bilden. Abbildung 2 zeigt den Vergleich des experimentellen Transientenspektrums **A** mit einem TD-DFT-berechneten UV/Vis-Spektrum des [9]An-



**Abbildung 2.** ●: Transient **A**, experimentelles Transientendifferenzspektrum, beobachtet nach der LFP von **1H** in Acetonitril unter Argon (530 ns nach LFP von **1H** minus 7.5 µs nach LFP). ○: Berechnetes UV/Vis-Spektrum (TD-B3LYP/6-31G\*/BH&HLYP/aug-cc-pVTZ) des  $C_s$ -symmetrischen Hückelisomers **3** (Rechnungen auf weiteren Niveaus siehe Hintergrundinformationen).

nulenkations **3** in  $C_s$ -Hückel-Geometrie. Nach unseren Rechnungen ist die Absorption im langwelligen Bereich, bei ca. 570 nm, charakteristisch für das Hückel-Isomer **3**. Kein anderes Isomer der [9]Annulenketionen, inklusive der Möbius-Struktur, weist einen elektronischen Übergang über 370 nm auf, auch nicht das Produkt **4** oder **5** oder die bicyclische Vorstufe **1**. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten UV/Vis-Spektrum (Abbildung 2) und die beobachtete chemische Reaktivität stützen weiter die Aussage, dass der Transient **A** identisch mit der Hückel-Struktur des [9]Annulenkations **3** ist. Die Lebenszeit des Transienten **A** ( $\tau = 1.5$  µs) stimmt auch qualitativ mit der berechneten Aktivierungsbarriere ( $\Delta H^\ddagger = 4.1$  kcal mol<sup>-1</sup> auf dem Niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//SCS-MP2/def2TZVPP) für den elektrocyclischen Ringschluss des Hückel-Isomers  $C_s$ -**3** zur Bildung des bicyclischen Produkts **4** überein.

Der zweite Transient **B** hat eine Lebenszeit von  $\tau = 60$  µs, mit  $\lambda_{\text{max}} = 268$  nm und ca. 330 nm. Er wurde nicht mit Sauerstoff abgefangen. Auch durch Zusatz von 1 % v/v MeOH oder Hinzufügen von Tetra-*n*-butylammoniumbromid bis zu einer Konzentration von 20 mm wurde seine Lebenszeit nicht reduziert. Das UV/Vis-Spektrum des Transienten **B** ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem berechneten UV/Vis-Spektrum des all-*cis*-9-Chlorcyclononatetraens **2H**,<sup>[18]</sup> das bekannt dafür ist, dass es sich in einer photochemischen Reaktion aus **1** bildet.<sup>[7a]</sup> Chlorcyclononatetraen **2** solvolysiert sehr schnell in flüssigem SO<sub>2</sub>,<sup>[7b]</sup> was mit der beobachteten kurzen Lebenszeit in unserem LFP-Experiment übereinstimmt.

Coupled-Cluster-Rechnungen auf höchstem Niveau, inklusive Korrekturen für das Lösungsmittel sowie der Schwingungsbeiträge zur Enthalpie, sagen also vorher, dass das Hückel- und das Möbius-Isomer des [9]Annulenkations energetisch sehr nahe beieinander liegen. Die im LFP-Ex-

periment gemessenen UV/Vis-Spektren sprechen klar dafür, dass das stabilste Isomer des [9]Annulenkations eine „normale“ Hückel-Struktur aufweist. Wir können allerdings nicht ausschließen, dass die aromatische  $4n$ -Elektronen-Möbius-Struktur unter den experimentellen Bedingungen im Gleichgewicht mit der Hückel-Struktur steht, wenn auch nur in geringen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze. Zwar wurde in den letzten Jahren eine Reihe von expandierten Möbius-Porphyrinen gefunden, allerdings steht der experimentelle Nachweis für ein stabiles, unsubstituiertes Möbius-Annulen immer noch aus.

## Experimentelles

Theoretische Methoden: Ein großer Satz von 524 Konfigurationen und Konformationen von  $(CH)_9^+$  wurde unter Verwendung eines Monte-Carlo-Algorithmus erstellt und automatisch auf Redundanz überprüft.<sup>[13]</sup> Die Energien der verbleibenden 220 Strukturen wurden semiempirisch mit der Methode PM3 berechnet.<sup>[19]</sup> Alle Strukturen, die energetisch höher als  $65 \text{ kcal mol}^{-1}$  über der stabilsten Struktur lagen, wurden verworfen, und es verblieben 196 Kandidaten, deren Geometrien anschließend auf verschiedenen DFT-Niveaus energieminiert wurden. Vier Strukturen, die weniger als  $25 \text{ kcal mol}^{-1}$  oberhalb der günstigsten Struktur lagen, konnten lokalisiert werden. Alle DFT-, TD-DFT- und Ab-initio-Rechnungen erfolgten mit Gaussian 03,<sup>[20]</sup> Turbomole 6.0<sup>[21]</sup> und Molpro 2006.<sup>[22]</sup> Energieminimierungen und Single-Point-Rechnungen mit Frozen Core und All-Elektronen-Rechnungen auf den Niveaus CCSD(T)/cc-pVTZ und cc-pVQZ wurden mit der parallelen Version des CFour-Programmpekts vorgenommen.<sup>[23]</sup>

Experimentelle Details: Das *anti*-9-Chlorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien und das *anti*-9-chlor-9'-deuterobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1**) wurden nach einer Literaturvorschrift aus Cyclooctatetraen hergestellt.<sup>[24]</sup> Die Mischung des *syn*- und *anti*-Isomers wurden zuerst destillativ und anschließend durch Chromatographie (Kieselgel, Pentan) getrennt. Das LFP-Experiment wurde wie zuvor beschrieben durchgeführt.<sup>[17]</sup> Acetonitril wurde in spektroskopischer Reinheit für alle Experimente eingesetzt.

Eingegangen am 13. Februar 2009,  
veränderte Fassung am 18. August 2009  
Online veröffentlicht am 24. November 2009

**Stichwörter:** Annulene · Aromatizität ·  
Dichtefunktionalrechnungen · Laserflashphotolyse ·  
Möbius-Arene

- [1] a) H. S. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3697–3715; b) R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820–4842.
- [2] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 1923–1928.
- [3] S. M. Rappaport, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7613–7619.
- [4] a) D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, *426*, 819–821; b) D. Ajami, K. Hess, F. Köhler, C. Näther, O. Oeckler, A. Simon, C. Yamamoto, Y. Okamoto, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5434–5445; c) C. Castro, Z. Chen, C. S. Wannere, H. Jiao, W. L. Karney, M. Mauksch, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2425–2432; d) C. Castro, C. M. Isborn, W. L. Karney, M. Mauksch, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3431–3434.

- [5] a) M. Stępień, L. Łatos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenberg, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8015–8019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7869–7873; b) Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z., S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Bum, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693–696; c) J. K. Park, Z. S. Yoon, M.-C. Yoon, K. S. Kim, S. Mori, J.-Y. Shin, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1824–1825; d) E. Pacholska-Dudziak, J. Skonieczny, M. Pawlicki, L. Szterenberg, Z. Ciunik, L. Łatos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6182–6195; e) J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. S. Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13568–13579; f) S. Saito, J.-Y. Shin, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9803–9806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9657–9660.
- [6] J. K. Barborak, T.-M. Su, P. von R. Schleyer, G. Boche, G. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 279–281.
- [7] a) A. G. Anastassiou, E. Yakali, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3803–3805; b) A. G. Anastassiou, E. Yakali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 531–532.
- [8] E. Yakali, Dissertation, Syracuse University (USA), **1973**.
- [9] M. Mauksch, V. Gogonea, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2515–2517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2395–2397.
- [10] M. Lundberg, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224103; T. Bally, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7923–7925; P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 201102.
- [11] a) R. A. King, T. D. Crawford, J. F. Stanton, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10788–10793; b) C. S. Wannere, K. W. Sattelmeyer, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4296–4302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4200–4206.
- [12] S. N. Pieniazek, F. R. Clemente, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7860–7863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7746–7749; P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4295–4297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4217–4219.
- [13] F. Köhler, Dissertation, Universität Kiel, **2008**.
- [14] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.
- [15] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639–9646.
- [16] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [17] G. Bucher, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2463–2475.
- [18] Ein Vergleich des experimentellen Transientspektrums von **B** mit dem TD-DFT-berechneten UV/Vis-Spektrum des [9]Annulenkations **2** ist in den Hintergrundinformationen enthalten.
- [19] a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220; b) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221–264.
- [20] Gaussian03, Revision B.04. M. J. Frisch et al., Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2004**, siehe Hintergrundinformationen.
- [21] TURBOMOLE, version 6.0: R. Ahlrichs et al., Universität Karlsruhe **2009**. Siehe <http://www.turbomole.com>.
- [22] MOLPRO, version 2006.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner et al. Siehe <http://www.molpro.net>.
- [23] M. E. Harding, T. Metzroth, J. Gauss, A. A. Auer, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 64–74.
- [24] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2852–2853.
- [25] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.