

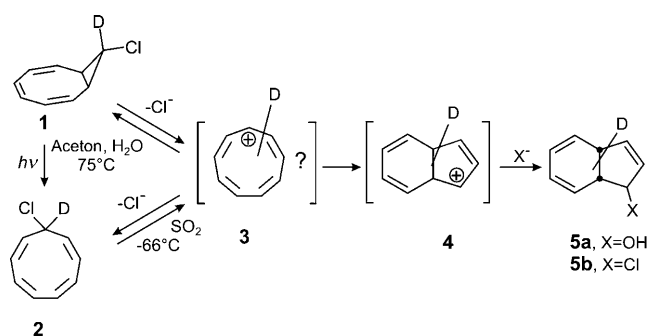
Ist das [9]Annulenkation ein Möbius-Annulen?*

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

Möbius-Annulene^[1] 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° verdreht; d. h., dass die Möbius-Verdrillung zu einer Inversion der Hückel-Regel führt.^[2] 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. Heilbronners Einwand ist jedoch nur für planare Möbius-Ringe gültig. Lässt man eine dreidimensionale Deformation des planaren Rings zu, wird die Verdrillung des π -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.^[3] 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 Heilbronners Vorhersage).^[4] Mittlerweile wurde eine große Zahl expandierter Möbius-Porphyrine synthetisiert und charakterisiert.^[5]

Das erste Indiz für ein Möbius-Annulen als kurzlebiges Intermediat wurde einige Jahre nach Heilbronners grundlegender Abhandlung erhalten: 1971 beobachteten Schleyer et al., dass 9'-Chlor-9-deutrobicyclo[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.^[6] Anastassiou und Yakali beobachteten einen ähnlichen Verteilungsprozess bei der Solvolyse des deuterierten 9-Chlorcyclononatetraens 2 (Schema 1).^[7]



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.^[8] Leider konnte der Nachweis des intermediär auftretenden [9]Annulenkations weder durch direkte NMR-spektroskopische Beobachtung bei -80°C noch durch Abfangreaktionen erbracht werden. Offensichtlich ist die Bildung der transannularen Bindung durch den elektrocyclischen Ringschluss an symmetrieäquivalenten oder zeitlich gemittelt äquivalenten Positionen sehr schnell und führt zum Dihydroindenkation **4**, was die gleichmäßige Verteilung des Deuteriums im Produkt erklärt.

1998 präsentierten Schleyer et al. Anhaltspunkte, die auf Rechnungen basierten, denen zufolge das [9]Annulenkation tatsächlich ein stark aromatisches Möbius-Annulen (NICS: -13.4) ist.^[9] 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 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^[†]
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

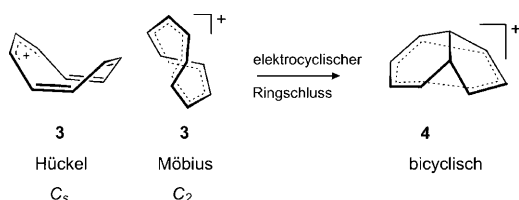
Dr. A. A. Auer
Max-Planck-Institut für Eisenforschung
Max-Planck-Straße 1, 40237 Düsseldorf (Deutschland)
E-Mail: auer@mpie.de

E. Mucke, Dr. F. Köhler, Dr. J. Siegwath, 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.^[10] 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⁻¹ bevorzugt, besonders bei Annulenen.^[11] In zwei kürzlich erschienenen Übersichtsartikeln werden entsprechende Probleme des B3LYP-Funktionalis aufgezeigt.^[12] 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, verdrehte 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-Algorithmus, sortierten redundante Moleküle aus^[13] und minimierten die Energie der verbleibenden Strukturen auf verschiedenen DFT-Niveaus (siehe *Methoden*). In Übereinstimmung mit den Daten von Schleyer et al.^[9] 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^[11b] 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 nichtverdrehten Hückel-Struktur (Tabelle 1).

Möbius- und Hückel-Struktur unterscheiden sich hauptsächlich im Diederwinkel θ 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 θ 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	$\Delta E_{H-M}^{[a]}$
CCSD(T)/	cc-pVTZ	KMLYP	cc-pVTZ	−1.15	
		BH&HLYP	cc-pVTZ	− ^[b]	
		B3LYP	cc-pVTZ	1.04	
		SCS-MP2	TZVPP ^[c]	3.45	
		SCS-MP2	TZVPP	1.23	
	CCSD(T)/	CBS ^[d]	SCS-MP2	TZVPP	0.83
	CCSD(T)/ ^[e]	CBS ^[f]	CCSD(T)/ ^[e]	cc-pVTZ	0.62
	Korrekturen:				
	Lösungsmittel ^[g]				−0.31
	Frozan Core		SCS-MP2	cc-pVTZ	−0.12
Thermo ^[h]		SCS-MP2	TZVPP	−0.27	
Energie einschließlich Korrektur:					
CCSD(T)/	CBS ^[d]	SCS-MP2	TZVPP	0.13	
CCSD(T)/ ^[e]	CBS ^[f]	CCSD(T)/ ^[e]	cc-pVTZ	0.04	

[a] Relative Energie der C_s -Hückelstruktur bezüglich des C_2 -Möbius-Isomers in kcal mol⁻¹. [b] Das Möbius-Isomer ist kein stationärer Punkt. [c] def2-TZVPP-Basisatz.^[25] [d] Complete-Basis-Set-Extrapolation unter Verwendung des Helgaker-Schemas^[15] 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^[15] unter Verwendung von CCSD(T)/cc-pVTZ- und CCSD(T)/cc-pVQZ-Rechnungen. [g] COSMO^[16]-Rechnungen unter Verwendung des Lösungsmittels Acetonitril auf dem B3LYP/def2-TZVPP-Niveau. [h] Schwingungsbeitrag zur Enthalpie auf dem SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau.

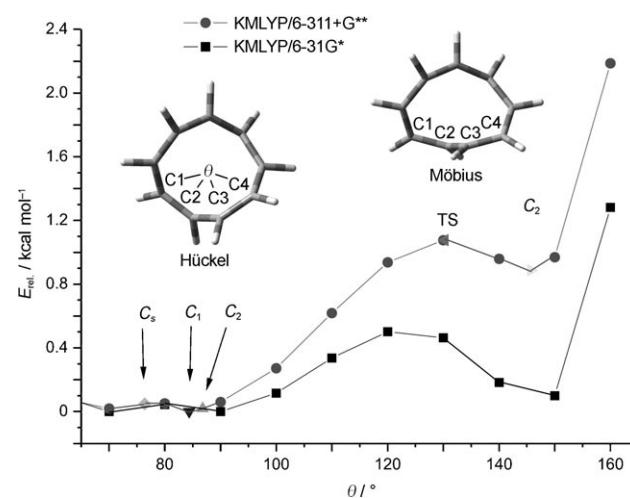


Abbildung 1. Berechnetes (KMLYP-)Energieprofil der topologischen Isomerisierung des Hückel- und Möbius-[9]Annulenkations (relative Energie als Funktion des Torsionswinkels θ). TS: Übergangszustand.

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,^[9] 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 Basissätze kleiner als 1.0 kcal mol⁻¹. 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^[9] 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⁻¹ bei Erhöhung des Basissatzes von 6-31G auf 6-311++G** sowie von 1.46 auf 0.74 kcal mol⁻¹ (cc-pVDZ auf aug-cc-pVTZ).

Wir wendeten auch die SCS-MP2-Methode^[14] 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.^[15] Auf diesem Niveau betrug die Energiedifferenz zwischen dem Hückel- und dem Möbius-Isomer 0.83 kcal mol⁻¹ zugunsten der Möbius-Struktur. Die Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten mithilfe der COSMO-Methode^[16] und Acetonitril als Lösungsmittel sowie die Berücksichtigung des Schwingungsbeitrags zur Enthalpie reduzieren die Enthalpiedifferenz auf 0.13 kcal mol⁻¹ (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⁻¹ (Tabelle 1).

Die Ergebnisse unserer Rechnungen lassen darauf schließen, dass die Hückel- und die Möbius-Struktur innerhalb einer abgeschätzten Genauigkeit der Rechnung von ± 0.1 kcal mol⁻¹ 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.^[17]

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, $\tau = 1.5$ μ s) ließ sich nicht mit Sauerstoff abfangen, reagierte aber mit Methanol (siehe Hintergrundinformationen). Andererseits hatte die Sättigung der Lösung mit NaN₃ 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-

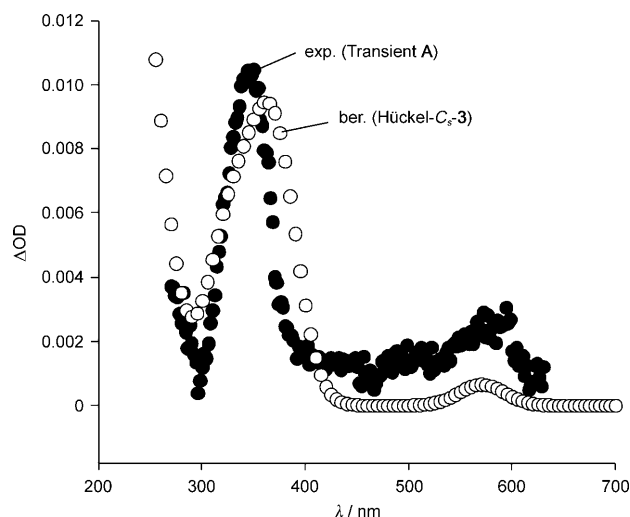


Abbildung 2. ●: Transient **A**, experimentelles Transientendifferenzspektrum, beobachtet nach der LFP von **1H** in Acetonitril unter Argon (530 ns nach LFP von **1H** minus 7.5 μ s nach LFP). ○: Berechnetes UV/Vis-Spektrum (TD-B3LYP/6-31G**//BH&HLYP/aug-cc-pVTZ) des C_s -symmetrischen Hückelisomers **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]Annulenkationen, 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** ($\tau = 1.5$ μ s) stimmt auch qualitativ mit der berechneten Aktivierungsbarriere ($\Delta H^\ddagger = 4.1$ kcal mol⁻¹ auf dem Niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//SCS-MP2/def2TZVPP) für den electrocyclischen Ringschluss des Hückel-Isomers C_s -**3** zur Bildung des bicyclischen Produkts **4** überein.

Der zweite Transient **B** hat eine Lebenszeit von $\tau = 60$ μ s, 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**,^[18] das bekannt dafür ist, dass es sich in einer photochemischen Reaktion aus **1** bildet.^[7a] Chlorcyclononatetraen **2** solvolysiert sehr schnell in flüssigem SO₂,^[7b] 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 $(\text{CH})_9^+$ wurde unter Verwendung eines Monte-Carlo-Algorithmus erstellt und automatisch auf Redundanz überprüft.^[13] Die Energien der verbleibenden 220 Strukturen wurden semiempirisch mit der Methode PM3 berechnet.^[19] Alle Strukturen, die energetisch höher als 65 kcal mol^{-1} über der stabilsten Struktur lagen, wurden verworfen, und es verblieben 196 Kandidaten, deren Geometrien anschließend auf verschiedenen DFT-Niveaus energie-minimiert wurden. Vier Strukturen, die weniger als 25 kcal mol^{-1} oberhalb der günstigsten Struktur lagen, konnten lokalisiert werden. Alle DFT-, TD-DFT- und Ab-initio-Rechnungen erfolgten mit Gaussian 03,^[20] Turbomole 6.0^[21] und Molpro 2006.^[22] 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-Programmpakets vorgenommen.^[23]

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.^[24] 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.^[17] 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. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Sztörenberg, *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. Sztörenberg, Z. Ciunik, L. Latos-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-Sanchez, 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. Schürmann, *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.