

Homokonjugierte Push-pull- und Spirosysteme: intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen und nichtlineare optische Eigenschaften dritter Ordnung**

Shin-ichiro Kato, Marten T. Roberts Beels, Philip La Porta, W. Bernd Schweizer, Corinne Boudon, Jean-Paul Gisselbrecht, Ivan Biaggio und François Diederich*

Planare und nichtplanare Push-pull-Chromophore (D- π -A), in denen starke Elektronendonoren (D) und -akzeptoren (A) über π -konjugierte Abstandhalter verknüpft sind, zeigen intensive intramolekulare Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen^[1,2] und finden zunehmend Interesse als Funktionseinheiten in der molekularen Elektronik und der nichtlinearen Optik (NLO).^[3] Transannuläre CT-Wechselwirkungen zwischen nichtkonjugierten Donoren und Akzeptoren in starren Molekülgerüsten wurden ebenfalls ausführlich untersucht. Staab und Rebafka^[4] sowie Misumi und Otsubo^[5] zeigten, dass es in Cyclophanen mit parallel angeordneten Donoren und Akzeptoren zur Bildung von CT-Wechselwirkungen durch den Raum („through-space“) kommt, die ebenfalls von anderen Forschergruppen untersucht wurden.^[6] Sind Donor und Akzeptor durch geeignet angeordnete, starre σ -Bindungsgerüste getrennt, werden in den UV/Vis-Spektren CT-Wechselwirkungen über große Entfernungen durch die Bindungen hindurch („through-bond“) beobachtet.^[7] Nur wenige Beispiele transannularer CT-Chromophore mit einer nichtparallelen Anordnung – so genannte homokonjugierte Push-pull-Systeme – wurden beschrieben,^[8–11] seit Nakazawa und Murata 1977 das erste Beispiel homokonjugativer CT-Wechselwirkungen in 9,10-Dihydro-9,10-(1,2-tropylid)anthracen-Tetrafluoroborat publiziert hatten.^[8] Im Allgemeinen sind die bisher beschriebenen homokonjugativen CT-Wechselwirkungen vorwiegend auf bicyclische [2.2.2]- π -Systeme, insbesondere Triptycen-Derivate, begrenzt.

2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) ist ein starkes, häufig verwendetes Oxidations- und Dehydrierungsreagens mit breitem Anwendungsbereich.^[12,13] Wir gingen davon aus, dass DDQ, mit seinen elektronenarmen C=C-Doppelbindungen, ebenfalls eine thermische [2+2]-Cycloaddition mit donoraktivierten, elektronenreichen Alkinen unter Bildung neuer Push-pull-Systeme eingehen könnte.^[2b] Erst kürzlich, während der Fertigstellung der vorliegenden Untersuchung, berichteten Trofimov et al. tatsächlich über [2+2]-Cycloadditionen von DDQ mit Pyrrol oder Indol-aktivierten Alkinen unter Bildung einer Reihe von Cycloaddukten.^[14] Wir beschreiben hier eine neue Klasse homokonjugierter Push-pull-Chromophore, (\pm)-**1** bis (\pm)-**9**, die durch [2+2]-Cycloaddition von *N,N*-Dialkylanilin(DAA)- und Ferrocen(Fc)-substituierten Alkinen mit DDQ erhalten wurden. Die Produkte zeigen unerwartet starke intramolekulare CT-Wechselwirkungen und sind unseres Wissens die ersten homokonjugierten Push-pull-Chromophore mit vielversprechenden nichtlinearen optischen Eigenschaften dritter Ordnung. Wir beschreiben ebenfalls die Synthese und Charakterisierung der Spiroverbindung (\pm)-**10**, die durch elektrocyclische Ringöffnung von (\pm)-**1** mit anschließender transannularer Umlagerung erhalten wurde.

Die DAA-substituierten Chromophore (\pm)-**1** bis (\pm)-**6** wurden in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten (63–94 %) durch [2+2]-Cycloaddition von DDQ mit den Alkinvorstufen **11** bis **16** in 1,2-Dichlorethan bei 25 °C erhalten (Schema 1). Analog wurden die Fc-substituierten Chromophore (\pm)-**7** bis (\pm)-**9** in 62–90 % Ausbeute durch Umsetzung von DDQ mit den Alkinen **17** bis **19** erhalten. Die gebildeten Chromophore sind tiefgefärbte Feststoffe, die bei Raumtemperatur an der Luft stabil sind. Thermogravimetrische Analysen zeigten keinen signifikanten Gewichtsverlust (<5 %) unterhalb 160 °C. Wurde hingegen eine Lösung von (\pm)-**1** in 1,2-Dichlorethan während 36 h auf 80 °C erwärmt, bildete sich unerwartet das Produkt (\pm)-**10** mit einem ungesättigten spiroanellierten γ -Lactonring in 16 % Ausbeute als purpurfarbener Feststoff. (\pm)-**10** entsteht wahrscheinlich durch elektrocyclische Ringöffnung von (\pm)-**1** zum intermediären Cyclooctatriendion **20**, gefolgt von einer transannularen Reaktion der beiden Carbonylgruppen und Wanderung einer Cyanvinylgruppe unter Schließung des Spirosystems (Schema 2).^[15] Dichtefunktional(DFT)-Berechnungen der drei Isomere (\pm)-**1**, (\pm)-**10** und **20** auf dem PBE1PBE/6-311+G(d)//PBE1PBE/6-31G(d)-Niveau lassen in der Tat darauf schließen, dass (\pm)-**10** am stabilsten ist und (\pm)-**1** und **20** um 32.2 bzw. 34.2 kcal mol⁻¹ instabiler sind.^[16]

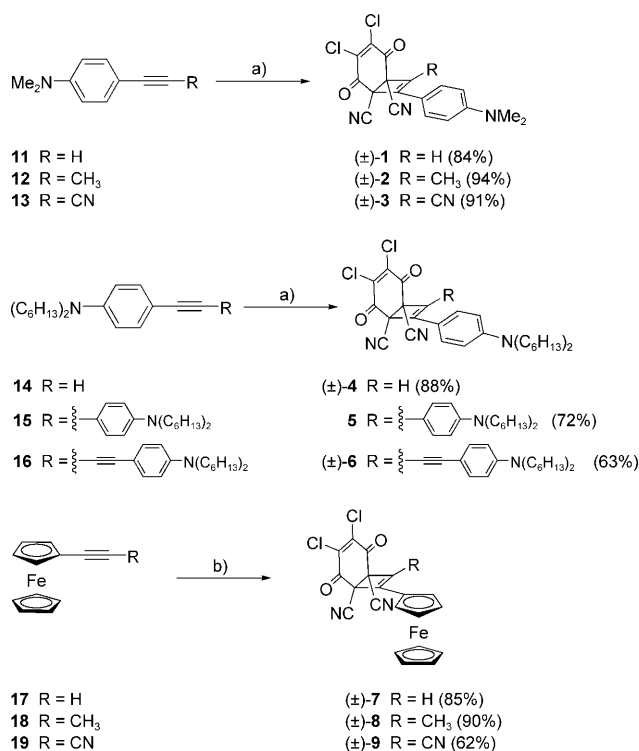
[*] Dr. S.-i. Kato, Dr. W. B. Schweizer, Prof. Dr. F. Diederich
Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich
Hönggerberg, HCI, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 44-632-1109
E-Mail: diederich@org.chem.ethz.ch

M. T. R. Beels, P. La Porta, Prof. Dr. I. Biaggio
Department of Physics and Center for Optical Technologies
Lehigh University (USA)

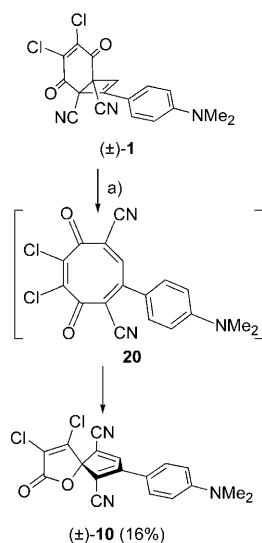
Prof. Dr. C. Boudon, Dr. J.-P. Gisselbrecht
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
Institut de Chimie-UMR 7177, C.N.R.S., Université de Strasbourg
4, rue Blaise Pascal, 67000 Straßburg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Forschungskommission der ETH und in Teilen durch den ERC Advanced Grant No. 246637 („OPTELO-MAC“) gefördert. S.K. dankt der JSPS für ein Postdoktorandenstipendium. Wertvolle Diskussionen wurden mit Dr. Bruno Bernet (ETHZ) geführt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002236> zu finden.



Schema 1. Synthese der homokonjugierten Push-pull-Chromophore (\pm) -1 bis (\pm) -9. Reagentien und Bedingungen: a) DDQ, 1,2-Dichlorethan, 25 °C; b) DDQ, 1,2-Dichlorethan, 25 °C (\pm) -7 und (\pm) -8 oder 60 °C (\pm) -9.



Schema 2. Synthese der Donor-substituierten Spiroverbindung (\pm) -10. Reagentien und Bedingungen: a) 1,2-Dichlorethan, 80 °C.

Die Röntgenstrukturanalysen von (\pm) -1, (\pm) -2 und (\pm) -7 bis (\pm) -9 ergaben, dass die Cycloaddition an DDQ regio-selektiv an der Dicyanousubstituierten C=C-Bindung erfolgt (Abbildung 1 und Abbildungen S1–S5 in den Hintergrundinformationen). In den Benzolringen der DAA-substituierten Cycloaddukte (\pm) -1 und (\pm) -2 werden ausgeprägte Bindungslängenalternanzen beobachtet. Die DAA-Ringe in (\pm) -1 und (\pm) -2 zeigen einen chinoiden Charakter δr (Definition

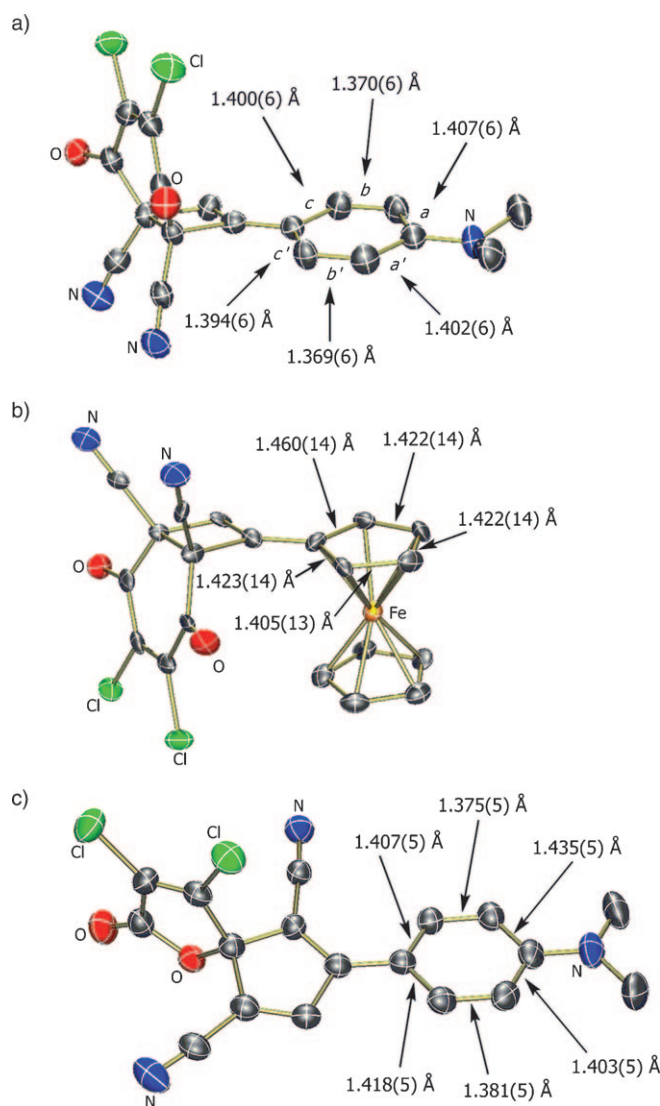


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen von a) (\pm) -1, b) (\pm) -7 und c) (\pm) -10 mit Schwingungsellipsoiden bei 173 K und 50% Wahrscheinlichkeit. Zufällige Nummerierung: $\delta r = (((a + a')/2 - (b + b')/2) + ((c + c')/2 - (b + b')/2))/2$. In Benzol ist $\delta r = 0$ Å, in voll chinoiden Ringen gilt $\delta r = 0.08$ – 0.1 Å.

und Bindungslängen siehe Legende von Abbildung 1) von 0.031 Å, der auf beträchtliche Beiträge chinoider Strukturen zum Grundzustand als Folge wirksamer homokonjugativer CT-Wechselwirkungen schließen lässt. Im Unterschied dazu wird in den substituierten Cyclopentadienyl(Cp)-Ringen der Fc-Derivate (\pm) -7 bis (\pm) -9 keine ausgeprägte Bindungslängenalternanz beobachtet, was auf einen zusätzlichen Mechanismus für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen hindeutet.^[17] So werden in den Kristallstrukturen (Abbildungen S3–S5 in den Hintergrundinformationen) kurze intramolekulare C–H...O- und/oder C–H...C-Kontakte mit Van-der-Waals-Abstand zwischen der Fc-Donorhälfte und der Dichlorethion-Akzeptorhälfte beobachtet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass Wechselwirkungen durch die Bindungen hindurch („through-bond“) den intramolekularen CT-Übergang in den DAA-substituierten Cycloaddukten (\pm) -1 bis

(\pm)-**6** dominieren, während CT-Wechselwirkungen durch den Raum („through-space“) wahrscheinlich einen zusätzlichen großen Beitrag in den Fc-substituierten Cycloaddukten (\pm)-**7** bis (\pm)-**9** liefern. Die Spiroverbindung (\pm)-**10**, in welcher der Donor und Teile des Akzeptors π -konjugiert sind, wurde ebenfalls röntgenographisch charakterisiert (Abbildung 1). Als Folge der direkten π -Konjugation zeigt ihr DAA-Ring einen höheren δr -Wert von 0.038 Å als die homokonjugierten (\pm)-**1** und (\pm)-**2**.

Die Wirksamkeit der intramolekularen CT-Wechselwirkungen in den neuen Chromophoren wurde weiter mithilfe von UV/Vis-Spektroskopie, Rechnungen und elektrochemischen Messungen untersucht. (\pm)-**1** bis (\pm)-**9** in CH_2Cl_2 zeigen sehr breite CT-Absorptionsbanden moderater Intensität mit Endabsorptionen, die sich in einigen Fällen bis in den Nah-Infrarotbereich erstrecken (Abbildung 2). Der CT-Charakter dieser Banden in (\pm)-**1** bis (\pm)-**6** mit DAA-Donoren wurde in Protonierungsexperimenten bestätigt (Abbildungen S9–S15 in den Hintergrundinformationen). Wird eine Lösung von (\pm)-**1** in CH_2Cl_2 mit CF_3COOH angesäuert,

verändert sich ihre Farbe von purpurfarben zu farblos, und die breite Absorptionsbande bei 529 nm verschwindet völlig. Neutralisierung mit Et_3N stellt das Originalspektrum in nahezu quantitativer Weise wieder her. Die DAA-substituierten Cycloaddukte (\pm)-**1** bis (\pm)-**3** zeigen ähnliche Maxima der niedrigstenergetischen intramolekularen CT-Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 529 \text{ nm}$ (2.34 eV; (\pm)-**1**), 541 nm (2.29 eV; (\pm)-**2**) und 528 nm (2.35 eV; (\pm)-**3**). Die CT-Banden der Fc-substituierten Cycloaddukte (\pm)-**7** bis (\pm)-**9** [620 ((\pm)-**7**), 635 ((\pm)-**8**), 635 nm ((\pm)-**9**)] sind schwächer, allerdings um ca. 100 nm bathochrom gegenüber den Banden in den Spektren von (\pm)-**1** bis (\pm)-**3** verschoben (Abbildung 2b). Die Gegenwart einer zweiten DAA-Donoreinheit resultiert in einer beträchtlichen bathochromen Verschiebung der CT-Absorptionsbanden in **5** und (\pm)-**6** gegenüber denjenigen von (\pm)-**4**, das nur einen DAA-Donor enthält. So tritt die niedrigstenergetische CT-Bande von **5** bei 677 nm (1.83 eV) mit einer Endabsorption nahe 980 nm auf (1.26 eV; Abbildung 2a; zur Solvatochromie siehe Abbildung S17 in den Hintergrundinformationen).

Die Analyse der elektronischen Übergänge in (\pm)-**1** bis (\pm)-**3** mithilfe zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) auf dem TD-PBE1PBE/cc-pVDZ//PBE1PBE/6-31G(d)-Niveau ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Tabellen S5–S7 in den Hintergrundinformationen). Die langwelligste Absorption in allen Chromophoren rührt vom Übergang aus dem DAA-zentrierten HOMO in das Endion-zentrierte LUMO her. Die HOMO- und LUMO-Orbitale in allen drei Chromophoren überlappen partiell im Cyclobuteneteil (Abbildung S20 in den Hintergrundinformationen), was auf einen Hauptweg für die beobachteten homokonjugativen CT-Wechselwirkungen durch die Cyclobutenringe schließen lässt.

Das UV/Vis-Spektrum der Spiroverbindung (\pm)-**10** wird von der CT-Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 514 \text{ nm}$ (2.41 eV) mit einem hohen ϵ -Wert von $23\,500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dominiert (Abbildung 2a). DFT-Rechnungen zeigen, dass der intramolekulare CT in (\pm)-**10** vorwiegend auf π -konjugierten CT-Wechselwirkungen zwischen DAA-Donor und Cp-Akzeptor beruht (Abbildung S22 in den Hintergrundinformationen). Der elektronenziehende, ungesättigte γ -Lactonring sollte jedoch wegen des spirokonjugativen Effekts^[18] ebenfalls zur Akzeptorstärke beitragen.

Cyclovoltammetrie (CV; Tabelle 1) und Voltammetrie an rotierender Scheibenelektrode (RDV; Tabelle S3 in den Hintergrundinformationen) in CH_2Cl_2 (+0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, interner Standard Fc^+/Fc) zeigten für alle Cycloaddukte (\pm)-**1** bis (\pm)-**9** zwei auf dem Chinonkern zentrierte Ein-Elektronen-Reduktionsschritte zwischen –0.69 und –1.53 V. Jede Donoreinheit (DAA oder Fc) geht einen Ein-Elektronen-Oxidationsschritt ein. Der Effekt homokonjugativer CT-Wechselwirkungen im Grundzustand ist gut aus dem Vergleich der DAA-zentrierten Oxidationspotentiale von (\pm)-**4** und **5** ersichtlich. Das H-substituierte Derivat (\pm)-**4** wird bei +0.65 V oxidiert. In (\pm)-**4** ist der DAA-Rest nahezu koplanar zur Cyclobuteneinheit [Torsionswinkel (C8–C7–C17–C18) = $10.4(8)^\circ$ in (\pm)-**1**], was sich günstig auf die Wirksamkeit der intramolekularen CT-Wechselwirkung auswirkt. Im Unterschied dazu induziert die Substitution mit dem zweiten DAA-Donor in **5** eine starke Torsion um die C–C-Einfach-

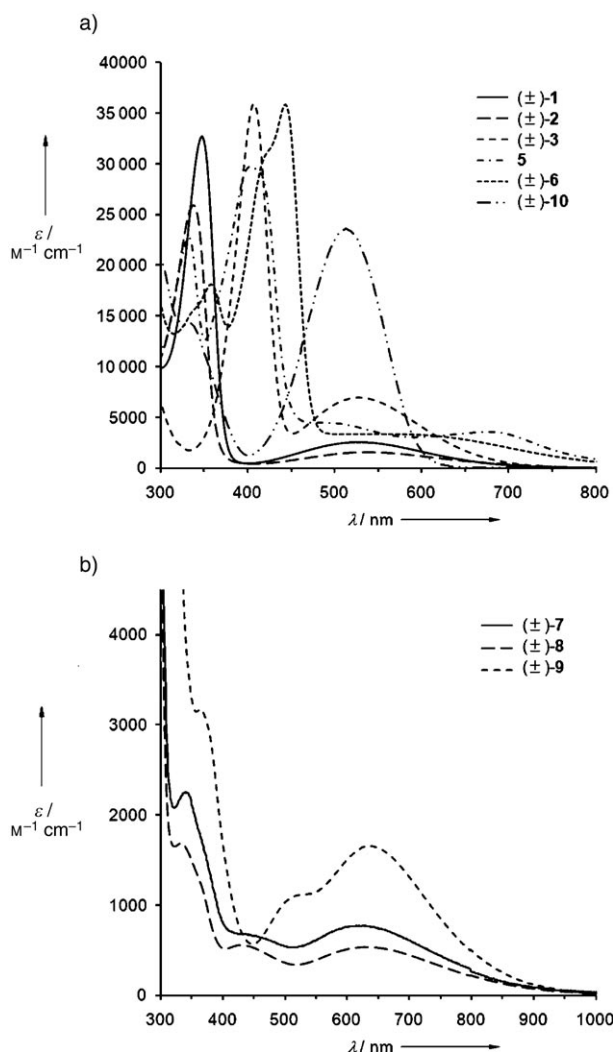


Abbildung 2. Elektronenabsorptionsspektren a) der DAA-substituierten Cycloaddukte (\pm)-**1** bis (\pm)-**3**, **5**, (\pm)-**6** und (\pm)-**10** und b) der Fc-substituierten Cycloaddukte (\pm)-**7** bis (\pm)-**9** in CH_2Cl_2 bei 298 K.

Tabelle 1: CV-Daten^[a] und Zusammenfassung der elektronischen und optischen HOMO-LUMO-Lücken.

	Cyclovoltammetrie		E_p [V] ^[d]	ΔE_{redox} [V] ^[e]	ΔE_{opt} [eV] ^[f]
	E° [V] ^[b]	ΔE_p [mV] ^[c]			
(\pm)-1	+0.67	75	–0.84 ^[g] –1.48 ^[g]	1.51	2.34
5	+0.52	90		1.13	1.83
	+0.29	60			
	–0.84	80			
	–1.53	100			
(±)-6	+0.52	80		1.17	1.98
	+0.36	60			
	–0.81	70			
(±)-7	+0.32	65	–1.51	1.08	1.99
	–0.76	75			
			–1.53 ^[g]		
(±)-10	+0.76	75	–1.00	1.76	2.41

[a] In CH_2Cl_2 (+0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$). Alle Potentiale sind gegen das Fc^+/Fc -Redoxpaar als interner Standard angegeben. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoffelektrode; Gegenelektrode: Pt; Pseudoreferenzelektrode: Pt. Vorschubgeschwindigkeit: 0.1 V s^{-1} . Der komplette Datensatz für (\pm)-1 bis (\pm)-10, inklusive der RDV-Daten, befindet sich in den Hintergrundinformationen. [b] $E^\circ = (E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})/2$, wobei E_{pc} und E_{pa} den kathodischen bzw. anodischen Peakpotentiale entsprechen. [c] $\Delta E_p = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$, wobei sich ox und red auf die konjugierten Oxidations- bzw. Reduktionsschritte beziehen. [d] E_p = irreversibles Peakpotential. [e] Die elektrochemische HOMO-LUMO-Lücke, ΔE_{redox} , ist definiert als die Potentialdifferenz zwischen dem ersten Oxidationspotential und dem ersten Reduktionspotential. [f] Die optische HOMO-LUMO-Lücke, ΔE_{opt} , ist definiert als die Energie der CT-Absorption (λ_{max}). [g] Reversibler Elektronentransfer bei Vorschubgeschwindigkeiten $> 1 \text{ V s}^{-1}$.

bindung, die den DAA-Ring mit dem Cyclobutenring verknüpft. Diese Verdrillung bewirkt einen reduzierten Elektronendichtetransfer vom DAA-Donor in die Dichlorendion-Akzeptoreinheit, was zu einer signifikanten kathodischen Verschiebung des ersten Oxidationspotentials von **5** um 360 mV [$+0.65$ ((\pm)-4), $+0.29 \text{ V}$ (**5**)] und des zweiten Oxidationspotentials um 130 mV ($+0.52 \text{ V}$) führt. Es gibt eine gute lineare Korrelation zwischen optischer (ΔE_{opt} ; Energie des langwelligsten Absorptionsmaximums) und elektrochemischer (ΔE_{redox}) HOMO-LUMO-Lücke in (\pm)-1 bis (\pm)-6 (Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen).

Hohe optische Nichtlinearität dritter Ordnung wurde in der Vergangenheit überwiegend nur für planare und nicht-planare π -konjugierte Chromophore gefunden. Die als erforderlich angesehen lineare π -Konjugation hat folglich die Strukturdiversität, die zur Erzeugung gewünschter nichtlinearer optischer Eigenschaften herangezogen wurde, stark eingeschränkt. Wir bestimmten die rotationsgemittelte Polarisierbarkeit dritter Ordnung von (\pm)-1 bis (\pm)-4, (\pm)-6 und (\pm)-10 mithilfe des entarteten Vier-Wellen-Mischens („degenerate four-wave mixing“, DFWM) bei einer Wellenlänge von $1.5 \mu\text{m}$ in CH_2Cl_2 -Lösungen (siehe Hintergrundinformationen). Die homokonjugierten Chromophore (\pm)-1 bis (\pm)-4 und (\pm)-6 zeigten moderate bis hohe Polarisierbarkeiten

dritter Ordnung (γ_{rot} -Werte), die auf wirksame intramolekulare CT-Wechselwirkungen zurückzuführen sind (Tabelle S4 in den Hintergrundinformationen). Während (\pm)-4 einen γ_{rot} -Wert von $(2.0 \pm 1.0) \times 10^{-48} \text{ m}^5 \text{ V}^{-2}$ lieferte, wurde für den ausgedehnten Chromophor (\pm)-6, mit zwei DAA-Donoren, ein γ_{rot} -Wert von $(5.0 \pm 0.5) \times 10^{-48} \text{ m}^5 \text{ V}^{-2}$ bestimmt. Dieser Wert ist bemerkenswerterweise vergleichbar mit den Werten der besten planaren und nichtplanaren D- π -A-Chromophore ähnlicher Größe (Tabelle S4 in den Hintergrundinformationen).^[19,20] Substituenten (H, Me, CN) am Cyclobutenring beeinflussen die γ_{rot} -Werte nur wenig: $< 1.0 \times 10^{-48}$ ((\pm)-1), $(0.8 \pm 0.8) \times 10^{-48}$ ((\pm)-2) und $(1.6 \pm 1.0) \times 10^{-48} \text{ m}^5 \text{ V}^{-2}$ ((\pm)-3). Das Spirosystem (\pm)-10 ist ebenfalls NLO-aktiv und zeigt einen γ_{rot} -Wert von $(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-48} \text{ m}^5 \text{ V}^{-2}$.

Zusammenfassend haben wir eine neue Klasse homokonjugierter Push-pull-Chromophore durch [2+2]-Cycloaddition von DDQ an donorsubstituierte Alkine hergestellt und eine dieser Verbindungen in den ersten Vertreter einer neuen Klasse von D-A-funktionalisierten Spiroverbindungen überführt. Diese Cycloaddukte zeigen intensive intramolekulare CT-Wechselwirkungen als Folge wirksamer Homokonjugation durch das starre bicyclische Gerüst. Transannulare CT-Wechselwirkungen sind wahrscheinlich zusätzlich in den Fc-abgeleiteten Push-pull-Systemen wirksam. Bemerkenswerte Polarisierbarkeiten dritter Ordnung versprechen neue Entwicklungsmöglichkeiten für NLO-Chromophore, die wir jetzt weiter untersuchen.

Eingegangen am 15. April 2010

Online veröffentlicht am 20. Juli 2010

Stichwörter: Cycloadditionen · Konjugation · Ladungstransfer · Nichtlineare optische Eigenschaften · Spiroverbindungen

- [1] R. Gompper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1492–1511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1437–1455.
- [2] a) M. Kivala, F. Diederich, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 235–248; b) S.-i. Kato, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1994–2006.
- [3] a) S. Barlow, S. R. Marder in *Functional Organic Materials* (Hrsg.: T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 393–437; b) Spezialheft über organische Elektronik und Optoelektronik, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 923–1386, herausgegeben von S. R. Forrest und M. E. Thompson.
- [4] a) W. Rebafka, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 831–832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 776–777; b) H. A. Staab in *New Aspects of Organic Chemistry I* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Shiba, Y. Oshiro), VCH, Weinheim, **1989**, S. 227–236.
- [5] S. Misumi, T. Otsubo, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 251–256.
- [6] a) *Cyclophanes* (Hrsg.: F. Vögtle), Springer, Heidelberg, **1983**; b) F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; c) *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [7] H. Oevering, J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, J. M. Warman, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4751–4766.
- [8] a) T. Nakazawa, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1996–1997; b) T. Nakazawa, N. Abe, K. Kubo, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 4995–4998; c) K. Yamamura, T. Nakazawa, I. Murata, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 565–566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 543–545; d) T. Nakazawa, Y. Niimoto, K.

- Kubo, I. Murata, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 566–567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 545–546; e) T. Nakazawa, K. Kubo, I. Murata, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 195–196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 189–190; f) K. Yamamura, K. Nakasuji, I. Murata, S. Inagaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 396–397; g) K. Yamamura, K. Nakasuji, H. Yamochi, I. Murata, S. Inagaki, *Chem. Lett.* **1983**, 627–630; h) K. Nakasuji, H. Yamochi, I. Murata, N. Yasuoka, M. Kusunoki, *Chem. Lett.* **1986**, 969–972.
- [9] H. Iwamura, K. Makino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 720–721.
- [10] R. Gleiter, T. Doerner, H. Irngartinger, *Liebigs Ann.* **1996**, 381–391.
- [11] Y. Kim, Z. Zhu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 452–453.
- [12] D. Walker, J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 153–195.
- [13] a) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827–836; b) F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 383–385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 372–374.
- [14] B. A. Trofimov, L. N. Sobenina, Z. V. Stepanova, I. A. Ushakov, L. M. Sinegovskaya, T. I. Vakul'skaya, A. I. Mikhaleva, *Synthesis* **2010**, 470–476.
- [15] a) E. Ghera, Y. Gaoni, S. Shoua, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3627–3632. Von einem der Gutachter wurde freundlicherweise ein alternativer Mechanismus bestehend aus der homolytischen Spaltung einer C(=O)-C(CN)-Bindung in **20** und einer radikalischen Cyclisierungskaskade vorgeschlagen.
- [16] Alle Rechnungen wurden mit Gaussian 09 (Rev. A.02) durchgeführt: M. J. Frisch et al. (siehe Hintergrundinformationen).
- [17] Bindungsalternanz in substituierten Cp-Ringen weist auf Beiträge von fulvenähnlichen Resonanzstrukturen im Grundzustand hin. Beispiele: a) T. Mochida, S. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3559–3564; b) S.-i. Kato, M. Kivala, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8687–8691; c) T. L. Kinnibrugh, S. Salman, Y. A. Getmanenko, V. Coropceanu, W. W. Porter III, T. V. Timofeeva, A. J. Matzger, J.-L. Brédas, S. R. Marder, S. Barlow, *Organometallics* **2009**, 28, 1350–1357.
- [18] Übersichtsartikel zur Spirokonjugation: a) H. Dürr, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 591–601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 559–569; siehe auch: b) P. Maslak, M. P. Augustine, J. D. Burkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5359–5360; c) P. Maslak, A. Chopra, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9331–9332; d) Y.-Y. Chien, K.-T. Wong, P.-T. Chou, Y.-M. Cheng, *Chem. Commun.* **2002**, 2874–2875; e) P. Sandín, A. Marínez-Grau, L. Sánchez, C. Seoane, R. Pou-Améigo, E. Ortí, N. Martín, *Org. Lett.* **2005**, 7, 295–298.
- [19] a) J. C. May, J. H. Lim, I. Biaggio, N. N. P. Moonen, T. Michinobu, F. Diederich, *Opt. Lett.* **2005**, 30, 3057–3059; b) J. C. May, I. Biaggio, F. Bureš, F. Diederich, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 251106.
- [20] T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lim, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2005**, 737–739.