

# 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- $\pi$ -A), in denen starke Elektronendonoren (D) und -akzeptoren (A) über  $\pi$ -konjugierte Abstandhalter verknüpft sind, zeigen intensive intramolekulare Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen<sup>[1,2]</sup> und finden zunehmend Interesse als Funktioneinheiten in der molekularen Elektronik und der nichtlinearen Optik (NLO).<sup>[3]</sup> Transannulare CT-Wechselwirkungen zwischen nichtkonjugierten Donoren und Akzeptoren in starren Molekülgerüsten wurden ebenfalls ausführlich untersucht. Staab und Rebafka<sup>[4]</sup> sowie Misumi und Otsubo<sup>[5]</sup> 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.<sup>[6]</sup> Sind Donor und Akzeptor durch geeignet angeordnete, starre  $\sigma$ -Bindungsgerüste getrennt, werden in den UV/Vis-Spektren CT-Wechselwirkungen über große Entfernungen durch die Bindungen hindurch („through-bond“) beobachtet.<sup>[7]</sup> Nur wenige Beispiele transannulärer CT-Chromophore mit einer nichtparallelen Anordnung – so genannte homokonjugierte Push-pull-Systeme – wurden beschrieben,<sup>[8–11]</sup> seit Nakazawa und Murata 1977 das erste Beispiel homokonjugativer CT-Wechselwirkungen in 9,10-Dihydro-9,10-(1,2-tropyli)anthracen-Tetrafluoroborat publiziert hatten.<sup>[8]</sup> Im Allgemeinen sind die bisher beschriebenen homokonjugativen CT-Wechselwirkungen vorwiegend auf bicyclische [2.2.2]- $\pi$ -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.<sup>[12,13]</sup> 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.<sup>[2b]</sup> 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.<sup>[14]</sup> Wir beschreiben hier eine neue Klasse homokonjugierter Push-pull-Chromophore, ( $\pm$ )-**1** bis ( $\pm$ )-**9**, die durch [2+2]-Cycloaddition von *N,N*-Dialkyylanilin(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 spiro-anellierten  $\gamma$ -Lactonring in 16 % Ausbeute als purpurfarbener Feststoff. ( $\pm$ )-**10** entsteht wahrscheinlich durch elektrocyclische Ringöffnung von ( $\pm$ )-**1** zum intermediären Cyclooctatrienidion **20**, gefolgt von einer transannularen Reaktion der beiden Carbonylgruppen und Wanderung einer Cyanvinylgruppe unter Schließung des Spirosystems (Schema 2).<sup>[15]</sup> 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<sup>-1</sup> instabiler sind.<sup>[16]</sup>

[\*] Dr. S.-i. Kato, Dr. W. B. Schweizer, Prof. Dr. F. Diederich

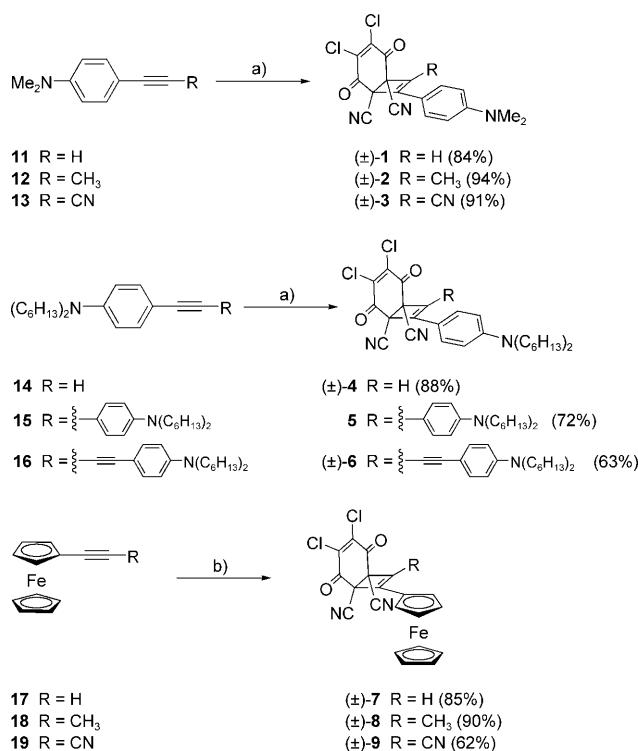
Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich  
Hönggerberg, HCI, 8093 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 44-632-1109  
E-Mail: diederich@org.chem.ethz.ch

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

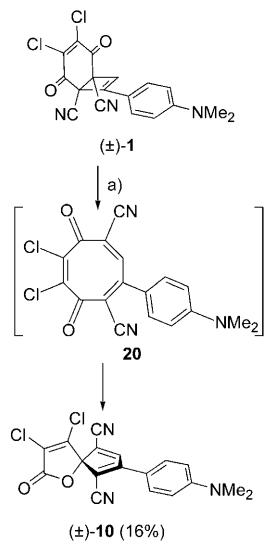
Prof. Dr. C. Boudon, Dr. J.-P. Gisselbrecht  
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide  
Institut de Chimie-UMR 7177, C.N.R.S., Université de Strasbourg  
4, rue Blaise Pascal, 67000 Straßburg (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Forschungskommission der ETH und in Teilen durch den ERC Advanced Grant No. 246637 („OPTELMAC“) 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.

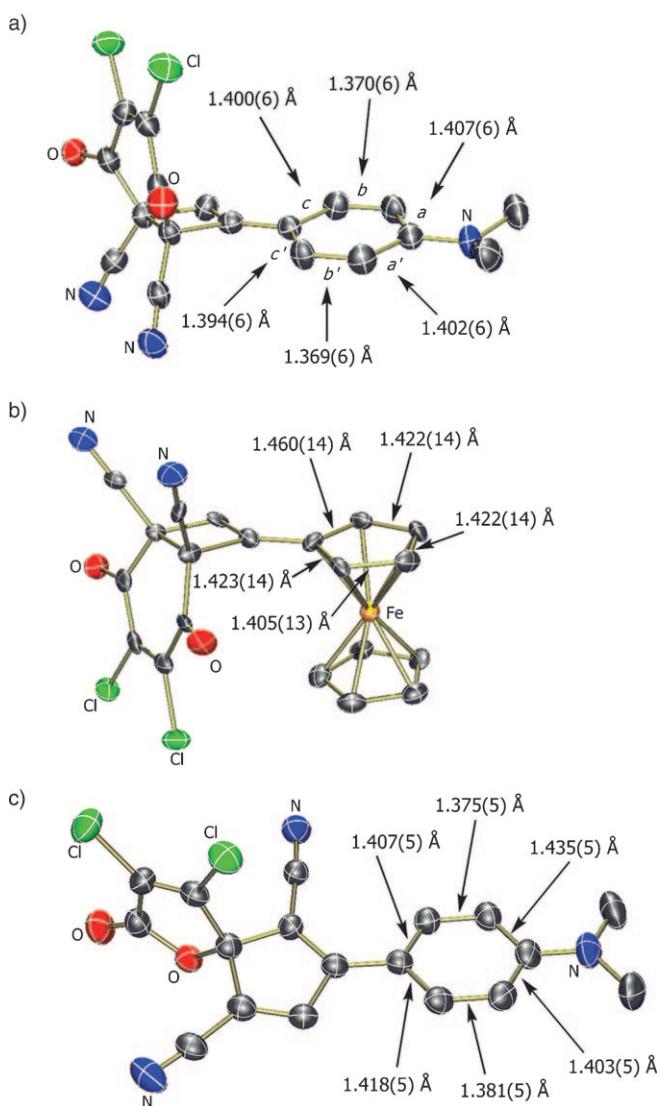


**Schema 1.** Synthese der homokonjugierten Push-pull-Chromophore (±)-1 bis (±)-9. Reagentien und Bedingungen: a) DDQ, 1,2-Dichlorehthan, 25 °C; b) DDQ, 1,2-Dichlorehthan, 25 °C ((±)-7 und (±)-8) oder 60 °C ((±)-9).



**Schema 2.** Synthese der Donor-substituierten Spiroverbindung (±)-10. Reagentien und Bedingungen: a) 1,2-Dichlorehthan, 80 °C.

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



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellungen von a) (±)-1, b) (±)-7 und c) (±)-10 mit Schwingungsellipsoide bei 173 K und 50% Wahrscheinlichkeit. Zufällige Nummerierung. Chinoider Charakter:  
 $\delta r = (((a+a')/2 - (b+b')/2) + ((c+c')/2 - (b+b')/2))2$ .  
In Benzol ist  $\delta r = 0 \text{ \AA}$ , in voll chinoiden Ringen gilt  $\delta r = 0.08\text{--}0.1 \text{ \AA}$ .

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 (±)-7 bis (±)-9 keine ausgeprägte Bindungslängenalternanz beobachtet, was auf einen zusätzlichen Mechanismus für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen hindeutet.<sup>[17]</sup> 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 Dichlorendion-Akzeptorhälfte beobachtet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass Wechselwirkungen durch die Bindungen hindurch („through-bond“) den intramolekularen CT-Übergang in den DAA-substituierten Cycloaddukten (±)-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  $\pi$ -konjugiert sind, wurde ebenfalls röntgenographisch charakterisiert (Abbildung 1). Als Folge der direkten  $\pi$ -Konjugation zeigt ihr DAA-Ring einen höheren  $\delta r$ -Wert von 0.038 Å als die homokonjuguierten ( $\pm$ )-1 und ( $\pm$ )-2.

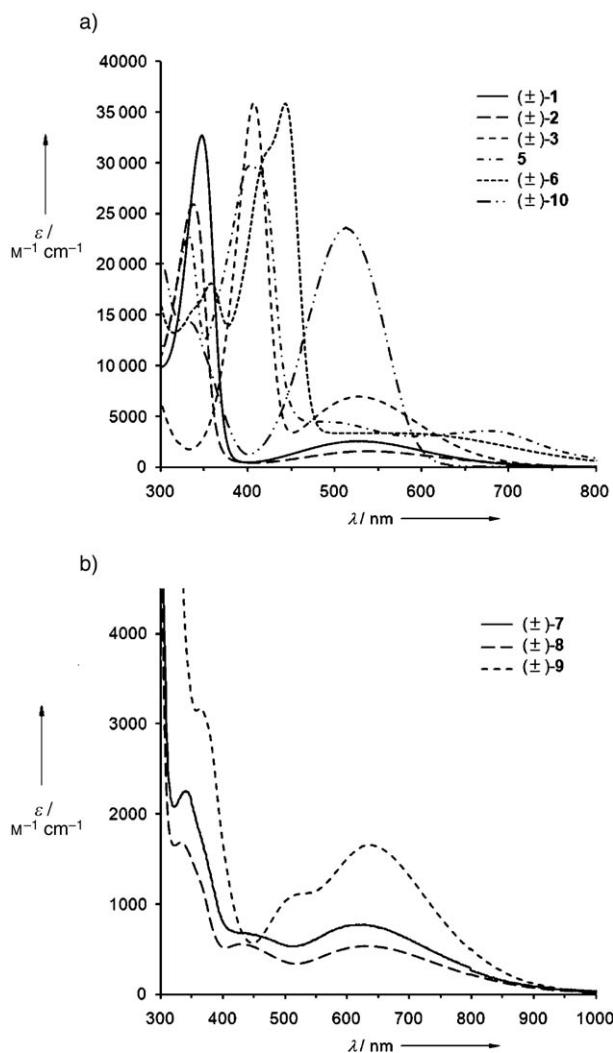
Die Wirksamkeit der intramolekularen CT-Wechselwirkungen in den neuen Chromophoren wurde weiter mithilfe von UV/Vis-Spektroskopie, Rechnungen und elektrochemischen Messungen untersucht. ( $\pm$ )-1 bis ( $\pm$ )-9 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigen sehr breite CT-Absorptionsbanden moderater Intensität 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  angesäuert,

verändert sich ihre Farbe von purpurfarben zu farblos, und die breite Absorptionsbande bei 529 nm verschwindet völlig. Neutralisierung mit  $\text{Et}_3\text{N}$  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  $\lambda_{\max} = 529 \text{ nm}$  (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 röhrt 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 Cyclobutenteil (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  $\lambda_{\max} = 514 \text{ nm}$  (2.41 eV) mit einem hohen  $\epsilon$ -Wert von  $23500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dominiert (Abbildung 2a). DFT-Rechnungen zeigen, dass der intramolekulare CT in ( $\pm$ )-10 vorwiegend auf  $\pi$ -konjugierten CT-Wechselwirkungen zwischen DAA-Donor und Cp-Akzeptor beruht (Abbildung S22 in den Hintergrundinformationen). Der elektronenziehende, ungesättigte  $\gamma$ -Lactonring sollte jedoch wegen des spirokonjugativen Effekts<sup>[18]</sup> ebenfalls zur Akzeptorstärke beitragen.

Cyclovoltammetrie (CV; Tabelle 1) und Voltammetrie an rotierender Scheibenelektrode (RDV; Tabelle S3 in den Hintergrundinformationen) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (+0.1M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , interner Standard  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 298 K.

**Tabelle 1:** CV-Daten<sup>[a]</sup> und Zusammenfassung der elektronischen und optischen HOMO-LUMO-Lücken.

	Cyclovoltammetrie			
	$E^\circ$ [V] <sup>[b]</sup>	$\Delta E_p$ [mV] <sup>[c]</sup>	$E_p$ [V] <sup>[d]</sup>	$\Delta E_{\text{redox}}$ [V] <sup>[e]</sup>
(±)-1	+0.67	75		1.51
5			-0.84 <sup>[g]</sup>	2.34
			-1.48 <sup>[g]</sup>	
	+0.52	90		1.13
	+0.29	60		1.83
(±)-6	-0.84	80		
	-1.53	100		
	+0.52	80		1.17
	+0.36	60		1.98
(±)-7	-0.81	70		
			-1.51	
	+0.32	65		1.08
	-0.76	75		1.99
(±)-10			-1.53 <sup>[g]</sup>	
	+0.76	75		1.76
			-1.00	2.41

[a] In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (+ 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ). Alle Potentiale sind gegen das  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ -Redoxpaar als interner Standard angegeben. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoffelektrode; Gegenelektrode: Pt; Pseudoreferenzelektrode: Pt. Vorschubgeschwindigkeit:  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . Der komplette Datensatz für (±)-1 bis (±)-10, inklusive der RDV-Daten, befindet sich in den Hintergrundinformationen. [b]  $E^\circ = (E_{pc} + E_{pa})/2$ , wobei  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  den kathodischen bzw. anodischen Peakpotentialen entsprechen. [c]  $\Delta E_p = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$ , wobei sich  $\text{ox}$  und  $\text{red}$  auf die konjugierten Oxidations- bzw. Reduktionsstufen beziehen. [d]  $E_p$  = irreversibles Peakpotential. [e] Die elektrochemische HOMO-LUMO-Lücke,  $\Delta E_{\text{redox}}$ , ist definiert als die Potentialdifferenz zwischen dem ersten Oxidationspotential und dem ersten Reduktionspotential. [f] Die optische HOMO-LUMO-Lücke,  $\Delta E_{\text{opt}}$ , ist definiert als die Energie der CT-Absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ). [g] Reversibler Elektronentransfer bei Vorschubgeschwindigkeiten  $> 1 \text{ Vs}^{-1}$ .

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  $360 \text{ mV}$  [+0.65 ((±)-4), +0.29 V (5)] und des zweiten Oxidationspotentials um  $130 \text{ mV}$  (+0.52 V) führt. Es gibt eine gute lineare Korrelation zwischen optischer ( $\Delta E_{\text{opt}}$ ; Energie des langwelligsten Absorptionsmaximums) und elektrochemischer ( $\Delta E_{\text{redox}}$ ) HOMO-LUMO-Lücke in (±)-1 bis (±)-6 (Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen).

Hohe optische Nichtlinearität dritter Ordnung wurde in der Vergangenheit überwiegend nur für planare und nichtplanare  $\pi$ -konjugierte Chromophore gefunden. Die als erforderlich angesehene lineare  $\pi$ -Konjugation hat folglich die Strukturdiversität, die zur Erzeugung gewünschter nichtlinearer optischer Eigenschaften herangezogen wurde, stark eingeschränkt. Wir bestimmten die rotationsgemittelte Polarisierbarkeit dritter Ordnung von (±)-1 bis (±)-4, (±)-6 und (±)-10 mithilfe des entarteten Vier-Wellen-Mischens („degenerate four-wave mixing“, DFWM) bei einer Wellenlänge von  $1.5 \mu\text{m}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen (siehe Hintergrundinformationen). Die homokonjugierten Chromophore (±)-1 bis (±)-4 und (±)-6 zeigten moderate bis hohe Polarisierbarkeiten

dritter Ordnung ( $\gamma_{\text{rot}}$ -Werte), die auf wirksame intramolekulare CT-Wechselwirkungen zurückzuführen sind (Tabelle S4 in den Hintergrundinformationen). Während (±)-4 einen  $\gamma_{\text{rot}}$ -Wert von  $(2.0 \pm 1.0) \times 10^{-48} \text{ m}^5 \text{ V}^{-2}$  lieferte, wurde für den ausgedehnteren Chromophor (±)-6, mit zwei DAA-Donoren, ein  $\gamma_{\text{rot}}$ -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- $\pi$ -A-Chromophore ähnlicher Größe (Tabelle S4 in den Hintergrundinformationen).<sup>[19,20]</sup> Substituenten (H, Me, CN) am Cyclobutenring beeinflussen die  $\gamma_{\text{rot}}$ -Werte nur wenig:  $< 1.0 \times 10^{-48}$  ((±)-1),  $(0.8 \pm 0.8) \times 10^{-48}$  ((±)-2) und  $(1.6 \pm 1.0) \times 10^{-48} \text{ m}^5 \text{ V}^{-2}$  ((±)-3). Das Spirosystem (±)-10 ist ebenfalls NLO-aktiv und zeigt einen  $\gamma_{\text{rot}}$ -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. Nakasui, I. Murata, S. Inagaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 396–397; g) K. Yamamura, K. Nakasui, H. Yamochi, I. Murata, S. Inagaki, *Chem. Lett.* **1983**, 627–630; h) K. Nakasui, 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.