



Synthese und Struktur von Tetraarylcumulenen: Charakterisierung der Bindungslängenalternanz in Abhängigkeit der Moleküllänge**

Johanna A. Januszewski, Dominik Wendinger, Christian D. Methfessel, Frank Hampel und Rik R. Tykwinski*

Professor François Diederich zum 60. Geburtstag gewidmet

Moleküle aus sp-hybridisierten Kohlenstoffketten sind seit Jahrzehnten aufgrund ihrer einzigartigen linearen Struktur und interessanten physikalischen Eigenschaften im Fokus der Wissenschaft.^[1] Kürzlich wurde der Einsatz solcher sp-hybridisierten Kohlenstoffketten als Bestandteile in nanometergroßen Bauelementen in verschiedenen Studien untersucht.^[2] Von besonderem Interesse sind dabei Berichte über die Verwendung solcher molekularer Drähte als Verbindungsstück zwischen Graphennanoschichten, was wiederum ausschließlich aus Kohlenstoffatomen bestehende Bauteile in Aussicht stellt.^[2d-f,3]

Moleküle mit einem sp-hybridisierten Kohlenstoffgerüst können in ihrer Grundstruktur einerseits den Polyinen (alternierende Einfach- und Dreifachbindungen), andererseits den Cumulenen (kumulierte Doppelbindungen) entsprechen. Die Chemie der Polyine ist soweit fortgeschritten, dass Verbindungen mit bis zu 44 aufeinanderfolgenden Kohlenstoffatomen (22 Acetyleneinheiten) synthetisiert werden können.^[4] Ihre physikalischen und optoelektronischen Eigenschaften wurden ausgiebig in zahlreichen Studien untersucht.^[5] Umso überraschender erscheint die Tatsache, dass die Chemie der Cumulene seit den frühen Arbeiten^[6,7] von Kuhn^[8,9] und Bohlmann^[10,11] im Grunde keine Beachtung fand. Somit verbleiben viele unbeantwortete Fragen bezüglich der physikalischen Eigenschaften dieser faszinierenden Klasse linearer Moleküle. Bisher erwies sich die UV/Vis-Spektroskopie als nützlichste Methode bei der Charakterisierung von Cumulenen.^[12] Studien belegen eine Absenkung der energieärmsten elektronischen Absorptionsbande (λ_{max}) mit zunehmender Länge der Cumulenkette, wie am Beispiel der $[n]\text{Ph-}$ und $[n]\text{Cy-}$ Cumulene ($n = 3, 5, 7, 9$, Abbildung 1) zu sehen ist.^[9-11] Änderungen der λ_{max} -Werte in Abhängigkeit der Moleküllänge sind augenscheinlich in komplexer Weise abhängig von der Struktur und dem Ausmaß der Bindungs-

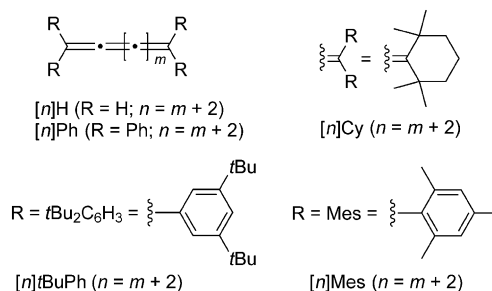


Abbildung 1. Strukturen der vorgestellten $[n]$ Cumulene.

längenalternanz (BLA, definiert als der Bindungslängenunterschied der beiden zentralsten Doppelbindungen der Cumulenkette). Jüngste theoretische Studien prognostizieren, dass die BLA für Cumulene schnell den Wert Null erreicht ($\text{BLA} \leq 0.01$),^[13-15] d.h. eine Peierls-Verzerrung ist im Wesentlichen nicht vorhanden.^[16] Röntgenstrukturanalysen würden die Möglichkeit eröffnen, diese theoretischen Tendenzen der BLA in Abhängigkeit der Moleküllänge zu bestätigen oder zu widerlegen. Leider gibt es nur wenige Festkörperstrukturen für Cumulene, und für $[n]$ Cumulene mit $n > 5$ liegen keinerlei experimentelle Daten vor. Die hier vorgestellten Ergebnisse liefern eine Antwort auf die wichtige Frage nach einer BLA in langen Cumulenen.

Es war von Beginn an absehbar, dass die Synthese und Festkörperstrukturanalyse der längeren $[n]$ Cumulene ($n > 5$) eine anspruchsvolle Aufgabe darstellen würde, da in der vorhandenen Literatur stets betont wurde, dass diese Verbindungen üblicherweise nicht stabil genug sind, um sie isolieren zu können.^[6] Anfangs wurde die $[n]\text{tBuPh}$ -Cumulenserie synthetisiert, um eine Stabilisierung der Cumulenkette durch sterische Abschirmung zu ermöglichen (Abbildung 1). Es wurde jedoch schnell ersichtlich, dass die Di(*tert*-butyl)phenyl-Gruppen ($R = t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$) keine ausreichende Stabilisierung der $[7]\text{tBuPh-}$ und $[9]\text{tBuPh-}$ Cumulene gewährleisten können, und daher geriet die $[n]\text{Mes-}$ Cumulenserie in den Fokus.

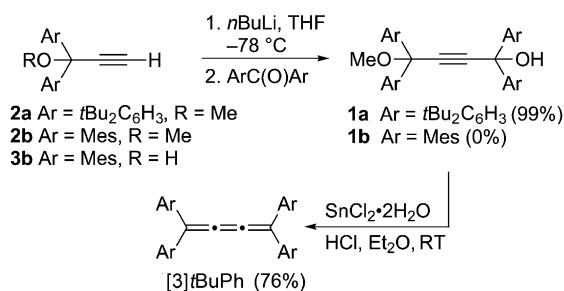
Die Synthese von $[3]\text{tBuPh}$ begann mit der Herstellung von **1a** durch Reaktion des Lithiumacetylids von **2a** mit dem Diarylketon (Schema 1). Die reduktive Eliminierung von **1a** wurde mit $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von Salzsäure durchgeführt. Reines $[3]\text{tBuPh}$ konnte nach Säulenchromatographie in 76% Ausbeute als intensiv gelber Feststoff erhalten werden. Unglücklicherweise waren **1b**, und somit $[3]\text{Mes}$,

[*] J. A. Januszewski,^[†] D. Wendinger,^[†] C. D. Methfessel, Dr. F. Hampel, Prof. R. R. Tykwinski
Department für Chemie und Pharmazie & Interdisciplinary Center of Molecular Materials (ICMM), Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: rik.tykwinski@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/tykwinski>

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[**] Diese Arbeit wurde großzügig durch die Universität Erlangen-Nürnberg und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG – SFB 953, Project A4 „Synthetic Carbon Allotropes“) finanziert.

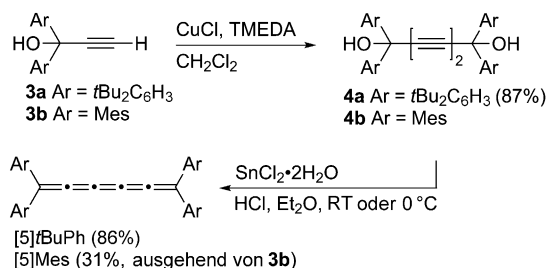
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208058> zu finden.



Scheme 1. Synthese des [3]Cumulens [3]tBuPh.

nicht über den gleichen Syntheseweg zugänglich, da die Bildung des Methylethers **2b** nicht möglich war. Des Weiteren scheiterten alle Versuche, ein Metallacetylid auf direktem Weg aus dem Alkohol **3b** durch eine Reaktion mit MgBrEt oder $n\text{BuLi}$ zu synthetisieren.^[17]

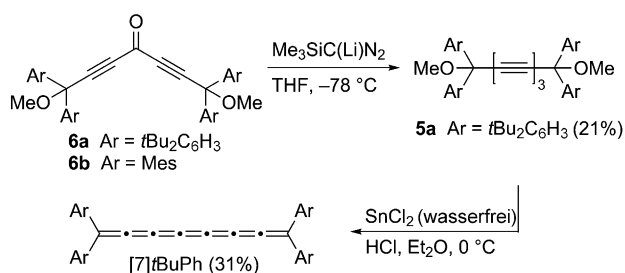
Die [5]Cumulene [5]tBuPh und [5]Mes waren ausgehend von den Alkoholen **3a** und **3b** über bekannte Synthesewege zugänglich (Schema 2).^[6] Die Synthese der Diole **4a,b** er-



Scheme 2. Synthese der [5]Cumulene [5]tBuPh und [5]Mes. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin.

folgte durch oxidative Homokupplung von **3a,b** unter Hay-Bedingungen.^[18] Während Diol **4a** in reiner Form isoliert werden konnte, war Diin **4b** durchweg mit geringen Mengen an Nebenprodukten verunreinigt und wurde somit als Rohprodukt direkt zur Herstellung von [5]Mes umgesetzt. Reduktive Eliminierungen von **4a** und **4b** führten zu [5]tBuPh bzw. [5]Mes.

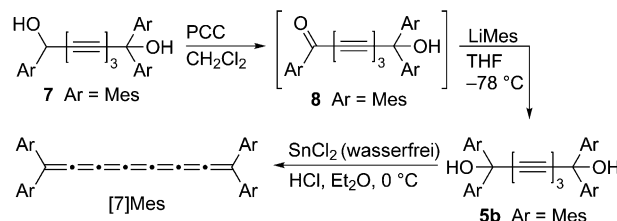
Zur Synthese von [7]tBuPh (Schema 3) wurde eine Fritsch-Buttenberg-Wiechell (FBW)-Umlagerung genutzt. Hierfür wurde die benötigte Triin-Grundstruktur von **5a** durch Reaktion von Keton **6a**^[19] mit dem Colvins-Reagens erhalten.^[20] Anschließende Reduktion von **5a** führte zu



Scheme 3. Synthese des [7]Cumulens [7]tBuPh.

[7]tBuPh. Nachdem alle Versuche zur direkten Isolierung von [7]tBuPh durch Ausfällung aus der Lösung zur Zersetzung geführt hatten, konnte das reine Cumulen durch langsame Kristallisation aus einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Lösung erhalten werden. Der so erhaltene kristalline Feststoff ist unter Ausschluss von Sauerstoff stabil.

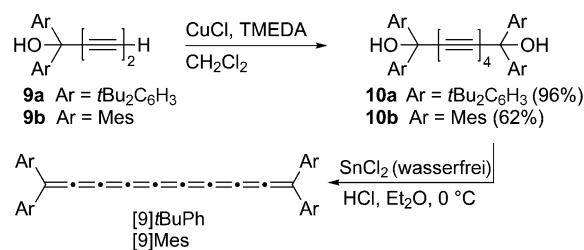
Der Syntheseweg für **5a** und schließlich [7]tBuPh über die FBW-Umlagerung konnte nicht zur Synthese von [7]Mes verwendet werden, da die Herstellung von **6b** nicht möglich war.^[21] Somit musste ein neuer Syntheseweg erschlossen werden (Schema 4). Der Propargylalkohol **7** wurde durch



Scheme 4. Synthese des [7]Cumulens [7]Mes. PCC = Pyridiniumchlorochromat.

eine Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung erhalten (siehe die Hintergrundinformationen) und in zwei Schritten in **5b** überführt, und zwar durch Oxidation mit PCC zum Keton **8** und Addition von lithiiertem Mesitylen (Schema 4). Die Reduktion von **5b** zu [7]Mes wurde mit SnCl_2 durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde unter einer Stickstoffatmosphäre über basischem Aluminiumoxid filtriert, wodurch das reine Produkt [7]Mes als rote Lösung in Et_2O erhalten wurde. [7]Mes ist bei Lagerung in einer sauerstofffreien Lösung bei ca. -20°C für mehrere Wochen stabil. Kristalle von [7]Mes sind unter Licht- und Sauerstoffausschluss bei -20°C für mindestens eine Woche stabil.

Die Homokupplung der Diene **9a,b** führte zu den Tetraenen **10a,b**, welche einer reduktiven Eliminierung mit SnCl_2 unterzogen wurden (Schema 5). Nachdem die Bildung der gewünschten Cumulene [9]tBuPh bzw. [9]Mes gemäß Dünnschichtchromatographie vollständig war, wurde die Reaktionslösung durch Filtration über basisches Aluminiumoxid unter einer Stickstoffatmosphäre neutralisiert. Versuche, [9]tBuPh oder [9]Mes aus einer Lösung auszufällen, hatten immer den Zerfall der Produkte zur Folge. [9]tBuPh und [9]Mes zersetzten sich ebenso rasch in Lösung, sobald diese Sauerstoff ausgesetzt wurden. Jedoch konnten sie für Stunden ([9]tBuPh) oder Tage ([9]Mes) unter Lichtausschluss in einer



Scheme 5. Synthese der [9]Cumulene [9]tBuPh und [9]Mes.

sauerstofffreien Et₂O-Lösung bei –20 °C gehandhabt werden. Einkristalle von [9]Mes, die aus einer C₂D₂Cl₄-Lösung bei –20 °C erhalten wurden, sind bei Licht- und Sauerstoffabschluss für mindestens eine Woche stabil.

Röntgenstrukturanalysen von [3]Cumulen sind bekannt (> 20 Strukturen), während für [5]Cumulene nur wenige Daten vorliegen (drei Strukturen) und für längere Cumulene unseres Wissens kein Datenmaterial verfügbar ist.^[22] Wir berichten hier über Strukturdaten von sechs neuen Cumulen ([3]*t*BuPh, [5]*t*BuPh, [7]*t*BuPh, [5]Mes, [7]Mes, [9]Mes), einschließlich den ersten Strukturen von [7]- und [9]Cumulen (Abbildung 2).^[23]

Während Polyine in der Regel eine Krümmung des sp-Kohlenstoffgerüsts in der Festkörperstruktur zeigen,^[24] scheinen Cumulene eine geradlinigere Anordnung aufzuweisen. Die Strukturen von bekannten [3]- und [5]Cumulen – und den hier vorgestellten Cumulen – zeigen, dass die Bindungswinkel kaum mehr als ein paar Grad vom Idealwert von 180° abweichen.^[25] Eine Ausnahme stellt die Struktur von [3]*t*BuPh dar, dessen Cumuleneinheit Bindungswinkel von 169.47° (C1–C2–C3) und 168.31° (C2–C3–C4) aufweist. Zusätzlich zu den wahrscheinlichen Einflüssen von ungerichteten Packungseffekten könnte die gebogene Struktur von [3]*t*BuPh durch günstige intramolekulare C–H/π-Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen einer der *tert*-Butyl-Gruppen mit dem aromatischen System der gegenüberliegenden Endgruppe der Cumulenkette zustande kommen. Diese Annahme wird durch die kleinen C–H/π-Abstände von 2.81–3.27 Å bestätigt.^[26] Zudem erinnern diese Wechselwirkungen an eine kürzlich veröffentlichte Studie von Grimme und Schreiner, in der sie dispergierende Kräfte in Hexaphenylethan-Derivaten aufzeigen.^[27]

Sterische Gründe verhindern eine Coplanarität zwischen den terminalen Arylgruppen und dem Cumulengerüst für die [*n*]*t*BuPh- und [*n*]Mes-Cumulene, obgleich das Ausmaß der Verdrehung wesentlich zwischen den beiden Serien variiert.^[28] Die Verdrehung der Arenringe der Mesitylgruppen beträgt ca. 50°, wodurch deren Konjugation mit der sp-Kohlenstoffkette eingeschränkt ist (Tabelle 1, Abbildung 2). Ein

Tabelle 1: Winkel [°] der Arenringe relativ zum Cumulengerüst.^[a]

Ring ^[b]	[3] <i>t</i> BuPh	[5] <i>t</i> BuPh	[7] <i>t</i> BuPh	[5]Mes	[7]Mes	[9]Mes
A	30.9	14.4	16.6	46.2	45.4	48.8
B	43.1	47.9	54.9	51.4	52.1	54.4
C	26.6		20.6			
D	40.4		43.6			

[a] Die Winkel wurden berechnet zwischen den Flächen aus 1) den sechs Kohlenstoffatomen des Arenrings sowie 2) den Kohlenstoffatomen des Cumulengerüsts und den vier *ipso*-Kohlenstoffatomen des Arenrings.

[b] Siehe Abbildung 2 zur Kennzeichnung der Arenringe.

interessantes Merkmal weisen die Winkel der Arenringe der [*n*]*t*BuPh-Cumulene auf: An jedem Ende ist der Winkel eines Arenrings bedeutend kleiner als der des anderen, d. h. 14.4–30.9° und 40.4–54.9°. Somit befinden sich immer zwei Arenringe in einer Position, die eine Konjugation mit dem sp-hybridisierten Kohlenstoffgerüst der [*n*]*t*BuPh-Cumulene zulässt.

Man würde vermuten, dass die Möglichkeit der Arenringe, mit dem Cumulengerüst zu wechselwirken, einen Einfluss auf die Bindungslängen hat, wie in Abbildung 3 durch die beiden mesomeren Grenzstrukturen eines [5]Cumulens dargestellt. Tatsächlich zeigen die Bindungslängen von [5]*t*BuPh

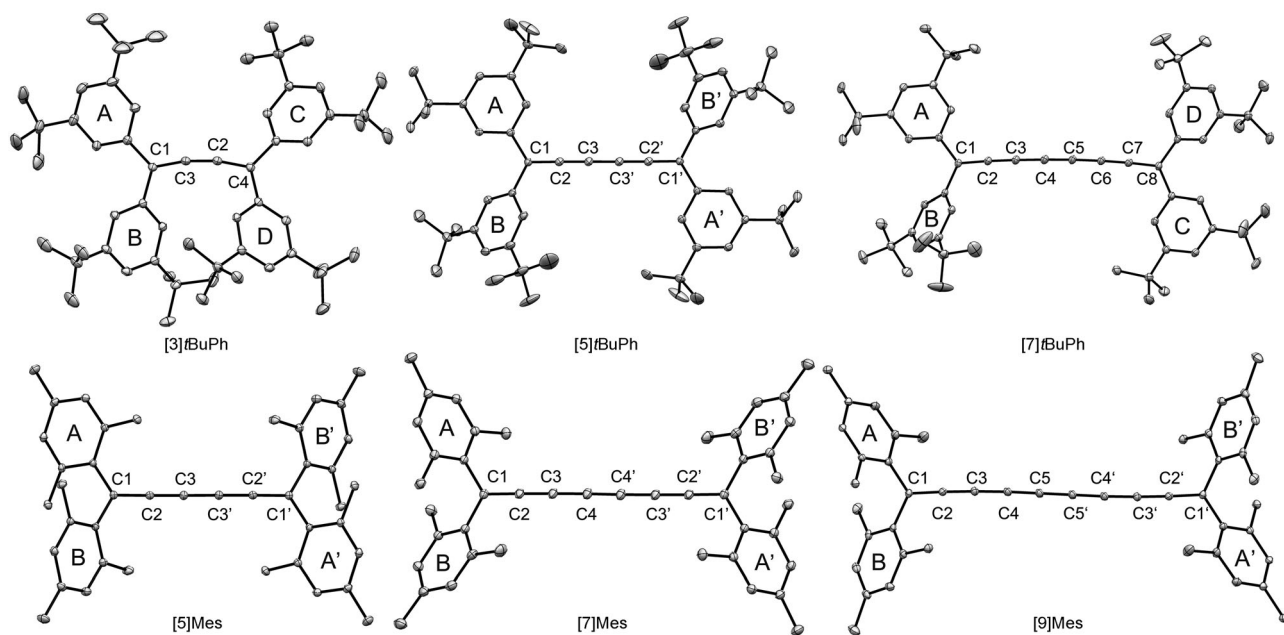


Abbildung 2. ORTEP-Darstellungen (Ellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit) für [3]-, [5]-, [7]*t*BuPh und [5]-, [7]-, [9]Mes. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

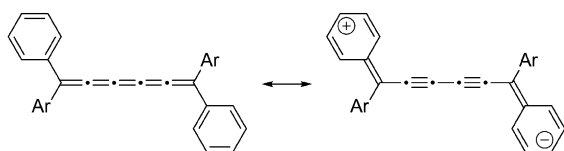


Abbildung 3. Zwei mesomere Strukturen eines [5]Cumulens, welche die Verknüpfung von BLA und Konjugation der terminalen Arenringe mit dem Cumulengerüst verdeutlichen.

und [7]*t*BuPh einen größeren Unterschied als die Werte von [5]Mes und [7]Mes (Tabelle 2), auch wenn die Differenz eher gering ist.

Die Schlüsselfrage, die sich bei der strukturanalytischen Bestimmung der Cumulen-Bindungslängen stellt, lautet: Zeigen Cumulene einen experimentellen Nachweis einer reduzierten BLA mit zunehmender Kettenlänge? Während diese Frage für Polyine bereits beantwortet wurde,^[29] gibt es bislang nicht ausreichend kristallographische Daten, um diese Frage für Cumulene beantworten zu können. Theoretiker haben bereits des Öfteren die BLA in Cumulen untersucht. Aus diesen Studien geht deutlich hervor, dass der Basissatz einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse haben kann.^[15,30] Trotz dieser Unterschiede deuten die theoretischen Untersuchungen darauf hin, dass sich die BLA recht schnell einem Wert von Null annähert (Tabelle 2, Nr. 7–13).^[13,14,31]

Experimentelle Werte für Cumulene zeigen, dass die terminale Doppelbindung, C1-C2, durchgängig die längste Bindung darstellt (1.33–1.35 Å; Tabelle 2). Die C1-C2-Bindungslängen zeigen keine maßgebliche Abhängigkeit von der Endgruppe oder der Cumulenlänge, was wiederum darauf hindeutet, dass diese Bindung hauptsächlich durch die unterschiedliche Hybridisierung der Kohlenstoffatome, d.h. C(sp²)=C(sp) beeinflusst wird. Die Bindungslängen für innenliegende Doppelbindungen befinden sich in einem schmalen Bereich von 1.25–1.31 Å. BLA-Werte für die [*n*]*t*BuPh-Cumulene weisen eine beständige Abnahme mit

zunehmender Kettenlänge auf, von 0.086 Å ([3]*t*BuPh) bis 0.052 Å ([7]*t*BuPh; Tabelle 2, Nr. 1–3). Die Cumulene mit Mesityl-Endgruppen zeigen eine ähnliche Abnahme der BLA in Abhängigkeit der Länge, von 0.048 Å ([5]Mes) bis 0.038 Å ([9]Mes; Tabelle 2, Nr. 4–6). Die BLA-Werte sind für [*n*]Mes deutlich kleiner als für [*n*]*t*BuPh (Tabelle 2). Dies kann der ausgeprägteren Verdrehung der Arenringe in den Mesityl-substituierten Cumulen zugeschrieben werden.

Eine Darstellung der cumulenischen BLA gegen die Zahl der Doppelbindungen *n* und visuelle Extrapolation bis zu unendlicher Länge zeigt einen Grenzwert der BLA bei 0.03–0.05 Å. Diese Prognose ist höher als theoretisch für die einfachsten Vertreter [*n*]H vorhergesagt (Tabelle 2, Nr. 7–13). Während die Rechnungen abhängig von der verwendeten Methode variieren, erscheint die Tendenz klar, dass für [9]H und längere Strukturen eine BLA ≤ 0.01 Å vorliegt.

Ähnlich den Untersuchungen ihrer sp-hybridisierten Artverwandten, der Polyine, ist auch bei den Cumulen die UV/Vis-Spektroskopie ein unverzichtbares Charakterisierungsverfahren. Für die beiden hier beschriebenen Serien von Cumulen werden mehrere Tendenzen deutlich:

- 1) Cumulene weisen im Allgemeinen zwei Regionen von Absorptionsbanden auf, eine bei hoher und eine bei niedriger Energie (Abbildung 4). Des Weiteren ist eine ausgeprägtere Feinstruktur mit wachsender Kettenlänge ersichtlich.
- 2) Wie für andere Serien von Cumulen, z.B. [*n*]Ph und [*n*]Cy, beschrieben, verschieben sich die λ_{max}-Werte bei zunehmender Kettenlänge, also bei ausgedehnter Konjugation, erheblich zu niedrigerer Energie.
- 3) Mit den bisher zugänglichen Molekülserien ist der Sättigungswert noch nicht erreicht, d.h., λ_{max} ist mit zunehmender Moleküllänge *n* rotverschoben.
- 4) Endgruppen haben einen starken Einfluss auf die λ_{max}-Werte von [5]*t*BuPh und [5]Mes (λ_{max} = 500 bzw. 460 nm). Dies ist in Einklang mit der verminderten Konjugation zwischen den terminalen Arenringen und dem Cumulen-

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für [*n*]*t*BuPh- und [*n*]Mes-Cumulene und Zusammenfassung der BLA-Werte.^[a]

Nr.	Cumulen	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C5'	BLA ^[b]	Lit.
1	[3] <i>t</i> BuPh	1.334(3) 1.336(3) ^[c]	1.249(3)		–	–	0.086	
2	[5] <i>t</i> BuPh	1.342(2)	1.255(2)	1.309(3) ^[d]	–	–	0.054	
3	[7] <i>t</i> BuPh	1.345(3) 1.347(3) ^[e]	1.254(3) 1.252(3) ^[f]	1.302(3) 1.306(3) ^[g]	1.252(3)	–	0.052	
4	[5]Mes	1.339(2)	1.255(2)	1.303(3) ^[d]	–	–	0.048	
5	[7]Mes	1.334(3)	1.260(3)	1.299(3)	1.257(4) ^[h]	–	0.042	
6	[9]Mes	1.330(3)	1.255(3)	1.298(3)	1.260(4)	1.298(5)	0.038	
7 ^[i]	[7]H	1.319	1.274	1.289	1.275		0.014	[31]
8 ^[j]	[7]H	1.310342	1.266802	1.281530	1.267928		0.0136	[13]
9 ^[j]	[9]H	1.319	1.274	1.289	1.277	1.287	0.010	[31]
10 ^[j]	[9]H	1.310424	1.267176	1.281012	1.268959	1.279270	0.010	[13]
11 ^[k]	[11]H						0.009 ^[l]	[14]
12 ^[k]	[19]H–[39]H						0.006 ^[m]	[14]
13 ^[j]	[29]H						0.004 ^[n]	[13]

[a] Siehe Abbildung 2 für die Atomnummerierung. [b] Berechnet als Differenz der Bindungslängen zwischen den zwei zentralsten Bindungen. Bei nicht-zentrosymmetrischen Strukturen wurde die BLA über den Mittelwert von Bindungen in gleicher Position berechnet. [c] C3-C4. [d] C3-C3'. [e] C7-C8. [f] C6-C7. [g] C5-C6. [h] C4-C4'. [i] Geometrieoptimierung auf B3LYP/6-31G*-Niveau. [j] Geometrieoptimierung auf PBE1PBE/cc-pVTZ-Niveau. [k] Geometrieoptimierung auf B3LYP/TZVPP-Niveau. [l] Bindungslängen betragen 1.280 Å und 1.271 Å. [m] Bindungslängen betragen 1.278 Å und 1.272 Å. [n] Schätzwert (Bindungslängen waren nicht gegeben für diesen Wert in Lit. [13]).

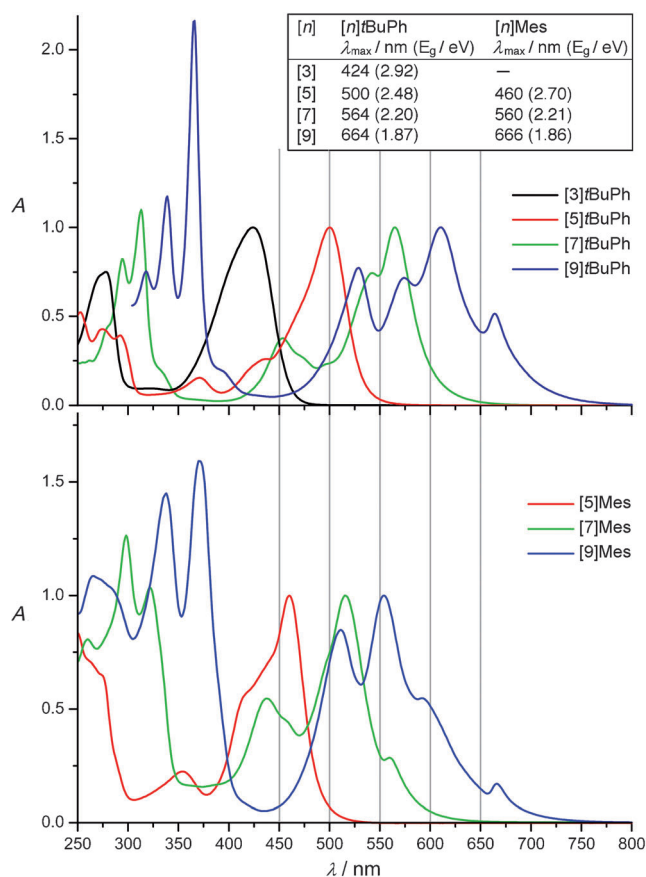


Abbildung 4. UV/Vis-Spektren von [n]tBuPh und [n]Mes (Et₂O). Spektren wurden auf die intensivste Absorption bei niedriger Energie normalisiert. Die eingefügte Tabelle zeigt die Absorption bei niedrigster Energie λ_{max} und deren Energiewerte E_g.

gerüst in [5]Mes, was durch die größeren Winkel der Arenringe im Vergleich zu [5]tBuPh deutlich wird (Tabelle 1).

- 5) Endgruppeneffekte auf die λ_{max}-Werte nehmen mit zunehmender Länge schnell ab. So sind die λ_{max}-Werte von [7]tBuPh (564 nm) und [7]Mes (560 nm) nahezu identisch, ebenso wie die von [9]tBuPh (664 nm) und [9]Mes (666 nm).

Zusammenfassend wurden zwei Serien von [n]Cumulenen synthetisiert, um die Eigenschaften dieser sp-hybridisierten Kohlenstoffoligomere in Abhängigkeit der Länge aufzuzeigen. Während die längeren [n]Cumulene mit n = 7 oder 9 in Lösung bei Normalbedingungen nicht besonders stabil sind, zeigen sie ausreichende Stabilität in kristalliner Form, wodurch Röntgenstrukturanalysen für alle Verbindungen außer [9]tBuPh möglich waren. Dies beinhaltet die bisher ersten kristallographischen Analysen von [7]- und [9]Cumulenen. Eine Analyse der Bindungslängen zeigt den ersten experimentellen Nachweis einer verminderten BLA in Abhängigkeit der Cumulenlänge, wobei die experimentellen Werte deutlich größer als die theoretisch berechneten Werte für [n]H Cumulene sind.

Eingegangen am 6. Oktober 2012

Stichwörter: Bindungslängenalternanz · Carbin · Cumulene · Oligomere · Polyine

- [1] a) Y. Tobe, T. Wakabayashi in *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 387–426; b) W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, *Chem. Rec.* **2006**, 6, 169–182; c) A. L. K. Shi Shun, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1050–1073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1034–1057; d) *Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications* (Hrsg.: F. Cataldo), Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2005**.
- [2] a) I. E. Castelli, P. Salvestrini, N. Manini, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 214110; b) A. K. Nair, S. W. Cranford, M. J. Buehler, *Europhys. Lett.* **2011**, 95, 16002; c) J. Prasongkit, A. Grigoriev, G. Wendin, R. Ahuja, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 115404; d) Z. Zanolli, G. Onida, J.-C. Charlier, *ACS Nano* **2010**, 4, 5174–5180; e) L. Ravagnan, N. Manini, E. Cinquanta, G. Onida, D. Sangalli, C. Motta, M. Devetta, A. Bordon, P. Piseri, P. Milani, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 245502; f) B. Akdim, R. Pachter, *ACS Nano* **2011**, 5, 1769–1774.
- [3] C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 205501.
- [4] W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 967–971.
- [5] Kürzlich veröffentlichte Beispiele: a) L. D. Movsisyan, D. V. Kondratuk, M. Franz, A. L. Thompson, R. R. Tykwinski, H. L. Anderson, *Org. Lett.* **2012**, 14, 3424–3426; b) N. Weisbach, Z. Baranova, S. Gauthier, J. H. Reibenspies, J. A. Gladysz, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7562–7564; c) Y. Wada, T. Wakabayashi, T. Kato, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 8439–8445; d) B. B. Frank, P. R. Laporta, B. Breiten, M. C. Kuzyk, P. D. Jarowski, W. B. Schweizer, P. Seiler, I. Biaggio, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4307–4317; e) F. Cataldo, L. Ravagnan, E. Cinquanta, I. E. Castelli, N. Manini, G. Onida, P. Milani, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 14834–14841; f) C. Wang, A. S. Batsanov, K. West, M. R. Bryce, *Org. Lett.* **2008**, 10, 3069–3072; g) S. Eisler, A. D. Slepko, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2666–2676.
- [6] Frühere Werke über Cumulene: a) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 9; b) H. Fischer in *The Chemistry of Alkenes* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1964**, S. 1025–1159.
- [7] Für zwei beachtenswerte Ausnahmen, siehe: a) Y. Kuwatani, G. Yamamoto, M. Oda, M. Iyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 2188–2208; b) W. Skibar, H. Kopacka, K. Wurst, C. Salzmann, K.-H. Ongania, F. F. de Biani, P. Zanello, B. Bildstein, *Organometallics* **2004**, 23, 1024–1041.
- [8] R. Kuhn, H. Krauch, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 309–315.
- [9] [n]Ph: a) R. Kuhn, K. Wallenfels, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, 71, 783–790; b) R. Kuhn, H. Zahn, *Chem. Ber.* **1951**, 84, 566–570.
- [10] [n]Ph: F. Bohlmann, K. Kieslich, *Abh. Braunschw. Wiss. Ges.* **1957**, 9, 147–160.
- [11] [n]Cy: F. Bohlmann, K. Kieslich, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1363–1372.
- [12] Die elektronische Struktur geradzahiger (n = 2, 4, 6, ...) und ungeradzahiger (n = 3, 5, 7, ...) [n]Cumulene ist grundlegend unterschiedlich. Nur für n = ungerade ist eine π-Konjugation zwischen den Endgruppen über das Cumulengerüst möglich. In dieser Zeitschrift werden nur ungeradzahige Cumulene besprochen.
- [13] F. Innocenti, A. Milani, C. Castiglioni, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, 41, 226–236.

- [14] M. Weimer, W. Hieringer, F. Della Sala, A. Görling, *Chem. Phys.* **2005**, 309, 77–87.
- [15] U. Mölder, P. Burk, I. A. Koppel, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2004**, 712, 81–89.
- [16] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 871–906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 846–878.
- [17] Die Reaktionen von **3b** mit MgBrEt oder *n*BuLi führten zur Retro-Addition, d.h., es erfolgte eine Deprotonierung der Alkoholgruppe in **3b**, gefolgt von der Ablösung des Acetylids (M-CCH, M=MgBr oder Li), was die Bildung des Ketons Mes-C(O)Mes zur Folge hat.
- [18] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320–3321.
- [19] Für die Synthese von **6a**, siehe die Hintergrundinformationen.
- [20] Zur Handhabung von Colvins-Reagens zur Polyinsynthese: a) P. Bichler, W. A. Chalifoux, S. Eisler, A. L. K. Shi Shun, E. T. Chernick, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2009**, 11, 519–522; b) J. Kendall, R. McDonald, M. J. Ferguson, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2163–2166.
- [21] Verbindung **6b** konnte nicht erhalten werden, da die acetylenische Vorstufe **3b** nicht synthetisiert werden konnte.
- [22] Basierend auf einer Suchanfrage in der CCDC vom 18. 09. 2012 (CSD Version 5.33, Nov. 11) für *[n]*Cumulene mit *n* = ungerade und Alkyl- oder Aryl-Endgruppen.
- [23] Für Kristallstrukturdaten, siehe die Hintergrundinformationen.
- [24] S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2006**, 106, PR1–PR33.
- [25] Ausnahmen beinhalten: a) T. Kawase, N. Nishigaki, H. Kurata, M. Oda, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3090–3096; b) Y. Kuwatani, G. Yamamoto, M. Iyoda, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3371–3374.
- [26] Berechnet als der Abstand des H-Atoms zu einer Ebene bestehend aus den sechs Kohlenstoffatomen des Arenrings.
- [27] S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12849–12853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12639–12642.
- [28] Die Winkel wurden berechnet zwischen den Flächen aus 1) den sechs Kohlenstoffatomen des Arenrings sowie 2) den Kohlenstoffatomen des Cumulengerüsts und den vier *ipso*-Kohlenstoffatomen des Arenrings.
- [29] W. A. Chalifoux, R. McDonald, M. J. Ferguson, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8056–8060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7915–7919.
- [30] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 10478–10486.
- [31] D. Nori-Shargh, F. Deyhimi, J. E. Boggs, S. Jameh-Bozorgi, R. Shakibazadeh, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, 20, 355–364.