

Unerwartete Bildung eines [4]Radialens und mehrerer Dendralene bei der Addition von Tetracyanoethylen an ein Tetraaryl[5]cumulen**

Johanna A. Januszewski, Frank Hampel, Christian Neiss, Andreas Görling und Rik R. Tykwinski*

Professor Kendall (Ken) Houk zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Verwendung von Cumulen in chemischen Umsetzungen eröffnet die Möglichkeit, strukturell interessante und potenziell nützliche konjugierte Moleküle herzustellen. Die Cycloadditionsreaktion eines Tetraaryl[5]cumulens mit dem elektronenarmen Olefin Tetracyanoethylen liefert außergewöhnliche Produkte, darunter funktionalisierte Dendralene und Alkyldencyclobutane sowie ein symmetrisches [4]Radialen mit einer besonderen Solvatochromie, dessen λ_{max} -Werte sich dem Nah-IR-Bereich nähern. Diese kohlenstoffreichen Produkte wurden spektroskopisch und röntgenographisch (für fünf der Verbindungen) untersucht. Auch ein möglicher Ablauf der Cycloadditionsreaktion wurde mithilfe mechanistischer und theoretischer Untersuchungen ermittelt. Die Ergebnisse unterstreichen das Potenzial von [5]Cumulen, als Vorstufen für neuartige konjugierte Systeme zu dienen.

Bei $[n]$ Cumulen (n = Zahl der kumulierten Doppelbindungen in einer Kette aus $n+1$ Kohlenstoffatomen) handelt es sich um eine Verbindungsklasse mit interessanten physikalischen Eigenschaften.^[1] Das eindimensionale Grundgerüst aus kumulierten sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen kann z.B. als Baustein für molekulare Drähte oder als Linker in ungewöhnlichen Kohlenstoffnanostrukturen dienen.^[2] Die Chemie und Reaktivität von kleineren $[n]$ Cumulen, d.h. $n=2$ (Allene)^[3] und $n=3$ (Butatriene),^[4,5] wurde in den letzten Jahren ausgiebig erforscht, dagegen wurde höheren

$[n]$ Cumulen ($n \geq 5$) in den letzten vier Jahrzehnten nur sporadisch Aufmerksamkeit entgegengebracht.^[1,6]

Normalerweise gehen Cumulene thermische oder photochemische Cycloadditionsreaktionen ein. Da bisher keine allgemeinen Regeln bezüglich dieser Reaktionen bekannt sind, zeigt Schema 1 lediglich einen kurzen Einblick in das wesentliche Reaktionsverhalten von Cumulen. Thermisch gesteuert können [5]Cumulene an der zentralen γ -Bindung dimerisieren, wobei die Radialene **1** mit Alkyl^[7,8] oder Arylsubstituenten^[9] entstehen. Des Weiteren berichteten Iyoda et al., dass [5]Cumulene unter Ni⁰-Katalyse auch an der β -Bindung dimerisieren, was die weniger symmetrischen Radialene **2** (R = Aryl) oder **3** (R = Alkyl) liefert.^[8,10] Die Reaktion von [5]Cumulenen mit elektronenarmen Acetylenen findet bevorzugt an der zentralen γ -Bindung statt und führt zu den [2+2]-Produkten **4**.^[7,11] Eine ähnliche Reaktion zwischen Tetrafluorethylen und Tetra(tert-butyl)[5]cumulen ergibt **5**.^[7]

Diese Befunde sprechen dafür, dass Reaktionen an der elektronenreicherem β -Bindung des Cumulengerüsts aufgrund von sterisch ungünstigen Wechselwirkungen mit den Endgruppen nicht auftreten. Dagegen reagiert z.B. Tetraferrocenyl[5]cumulen mit C₆₀ und Tetracyanoethylen (TCNE)^[11] ohne Weiteres an der β -Bindung, was zu **6** führt. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktionen nicht ausschließlich durch sterische Aspekte gesteuert werden.

Während Cumulene eine mögliche Form von sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen repräsentieren, stellen Polyine die alternative Form dar. Die [2+2]-Reaktion von Polyinen mit TCNE beschrieben Diederich et al.^[12,13] und andere Gruppen^[14] bereits als eine sehr effiziente Klickreaktion, um neue Chromophore mit außerordentlichen optischen Eigenschaften und einzigartiger Stabilität herzustellen.

Leider liefern die bisherigen Untersuchungen wenig Einblick in die Regiochemie der Cycloadditionsreaktionen von [5]Cumulenen mit TCNE, insbesondere darüber, ob diese durch sterische oder elektronische Faktoren beeinflusst werden. Darum haben wir Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen zum besseren Verständnis durchgeführt. Diese ergaben, dass die beiden mittleren Kohlenstoffatome eine geringe negative Ladung aufweisen und die benachbarten Kohlenstoffatome geringfügig positiv geladen sind (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Solch eine Ladungsverteilung würde das sehr elektrophile TCNE an die γ -Bindung dirigieren. Des Weiteren ist zu erwarten, dass die sterisch anspruchsvollen Aryl-Endgruppen die Annäherung von TCNE an die β -Bindung erschweren. Aus der Form der

[*] J. A. Januszewski, Dr. F. Hampel, Prof. Dr. R. R. Tykwinski
Department für Chemie und Pharmazie & Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM)

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
Henkestrasse 42, 91054 Erlangen (Deutschland)

E-Mail: rik.tykwinski@fau.de

Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/tykwinski>

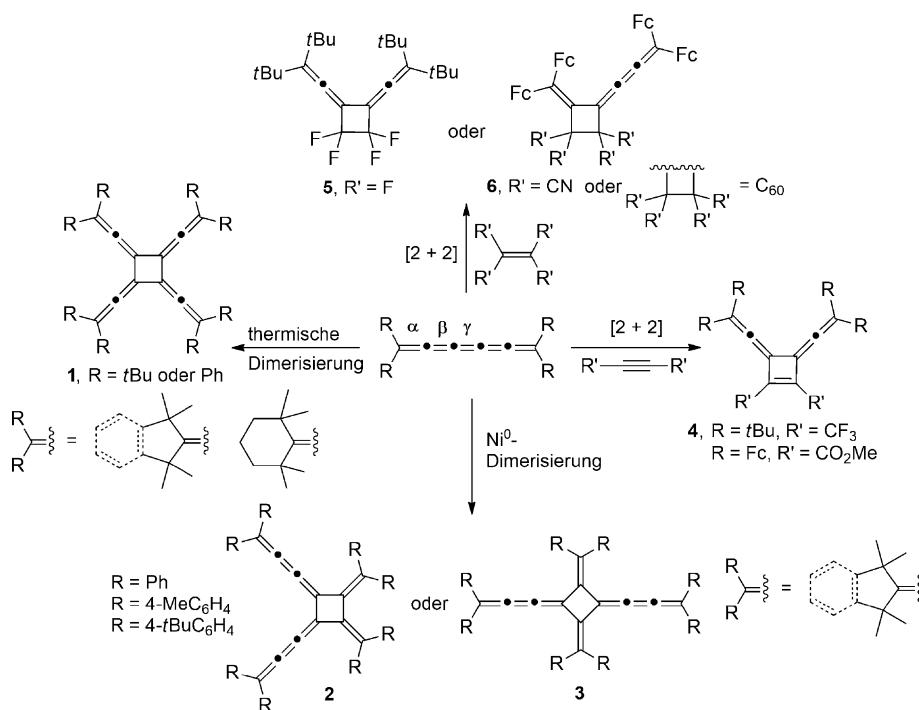
Dr. C. Neiss, Prof. Dr. A. Görling

Lehrstuhl für Theoretische Chemie & Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM)

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 953, „Synthetic Carbon Allotropes“) und „Solar Technologies go Hybrid“ – eine Initiative des Bayerischen Staatsministeriums für Wissenschaft, Forschung und Kunst – großzügig unterstützt. Wir danken Dr. Alexandra Griffin (Agilent Technologies) für die Bestimmung der Kristallstrukturdaten von **10a**.

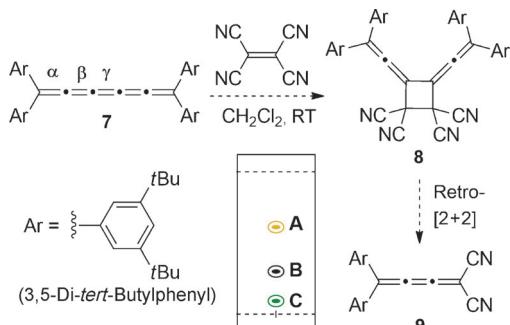
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201309355> zu finden.



Schema 1. Beispiele für Cycloadditionsreaktionen von [5]Cumulenen; Fc: Ferrocenyl.

Grenzorbitale von TCNE und **7** (siehe Hintergrundinformationen) der Reaktion in Schema 2 folgt jedoch, dass eine konzertierte [2+2]-Addition von TCNE an die γ -Bindung orbitalsymmetrieverboten ist, was man nach den Woodward-Hoffmann-Regeln für ein Vierelektronensystem auch erwartet. Wir nahmen daher an, dass die Addition von TCNE an das Cumulen **7** über einen mehrstufigen, sterisch gesteuerten Mechanismus unter Beteiligung der γ -Bindung verlaufen könnte (Schema 2). Eine anschließende Retro-[2+2]-Reaktion von **8** würde dann zu **9** führen. Die Gesamtreaktion wäre eine nützliche Metathesereaktion, um polarisierte Cumulene wie **9** zu erhalten.^[4]

Im Folgenden berichten wir über die Reaktion des [5]Cumulens **7** mit TCNE, bei der zwar nicht das gewünschte Produkt **9**, dafür aber gleichermaßen interessante und bei-

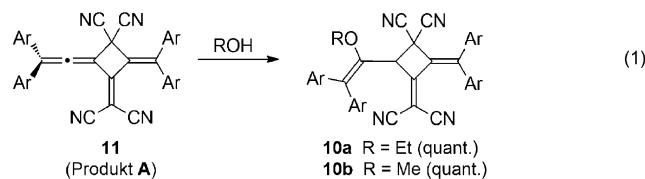


Schema 2. Angenommener Weg zu **9** durch die Reaktion von **7** mit TCNE. Einschub: schematische Darstellung der DC-Analyse der Reaktion nach 2 h; SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan} = 1:1$. Die Identität der Produkte **A–C** wird im Text beschrieben.

spiellose kreuzkonjugierte Strukturen,^[15] einschließlich zweier acyclischer [4]Dendralene (nach anschließender Bromierung),^[15,16] eines cyclischen [3]Dendralens sowie eines elektronenarmen [4]Radialens,^[15,17] erhalten wurden. Die Produkte und die ungewöhnlichen Reaktionsmechanismen wurden mithilfe von DFT-Rechnungen und fünf Kristallstrukturen analysiert.

Die Reaktion von **7** mit TCNE wurde in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 2). Nach zwei Stunden ergab eine DC-Analyse geradezu einen „Regenbogen“ aus mindestens sechs Produkten. Nach einigen Tagen waren nur noch drei dominierende Produkte (**A**, **B** und **C**; Schema 2) zu erkennen. Säulenchromatografisch ließen sich die reinen Produkte **A** und **C** isolieren, bei denen es sich ganz offensichtlich weder um **8** noch um **9** handelte.

Als Erstes wurde die Identität von **A** untersucht. Ein Signal bei m/z 979.6557 im hochauflösten ESI-Massenspektrum (positiver Modus) ist mit $[7 + \text{TCNE} + \text{Na}]^+$ ($\text{C}_{68}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{Na}$) in Einklang. Im Arylbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind Triplets bei 7.61, 7.53 und 7.49 ppm (Integrationsverhältnis 1:1:2) und Doublets bei 7.29, 7.19 und 7.12 ppm (Integrationsverhältnis 4:2:2) zu sehen. Diese Signale sind vereinbar mit vier Di-*tert*-Butylphenylgruppen, zeigen jedoch einen Symmetrieverlust durch die Reaktion an. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist ein signifikantes Signal bei 203.4 ppm zu beobachten und im IR-Spektrum eine schwache Bande bei 1920 cm^{-1} . Beide Befunde deuten auf eine Alleneinheit hin. Durch Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung von **A** mit MeOH oder EtOH wurden Kristalle erhalten, deren Strukturanalyse die Ethyl- und Methylenolether **10a** bzw. **10b** ergab (Abbildung 1). Somit kann das Produkt **A** zweifelsfrei als cyclisches [3]Dendralen **11** interpretiert werden [Gl. (1)].^[18]



Die augenscheinlichste Besonderheit von Produkt **C** ist seine Farbe, die sich von orange (absorbiert auf Kieselgel) zu grün (im festen Zustand) ändert.^[19] Auch nach UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen zeigt das Produkt **C** eine Solvatochromie. So ändert sich der λ_{\max} -Wert einer breiten Absorptionsbande bei niedriger Energie (> 700 nm; siehe die

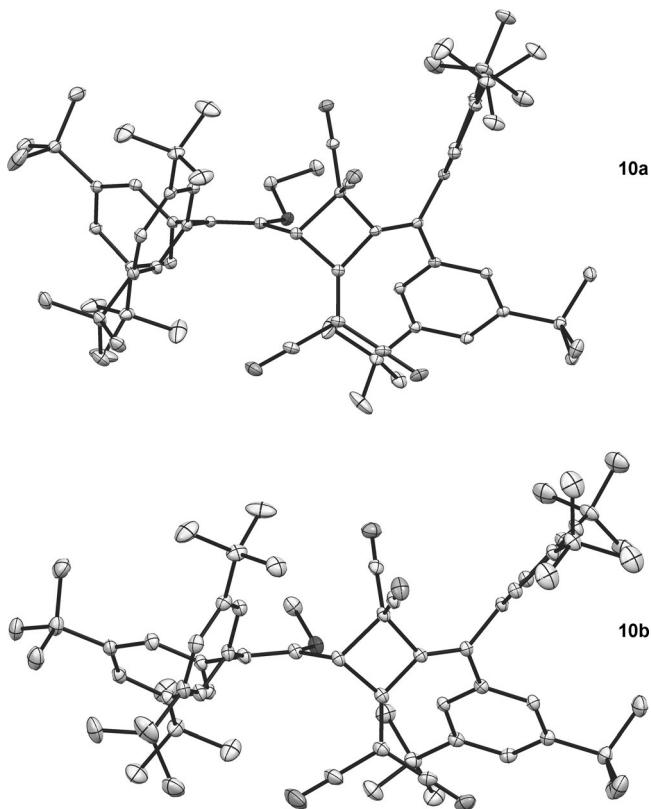
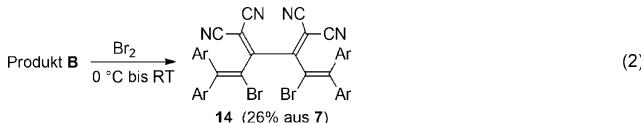


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen (20% Wahrscheinlichkeit) von **10a** und **10b**.

Hintergrundinformationen) von 720 nm (in Cyclohexan) bis 771 nm (in CHCl_3) – ein charakteristisches Merkmal für eine intramolekulare Charge-Transfer-Absorption.^[20] Das ESI-MS-Signal bei m/z 979.6576 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$) ist identisch mit dem Signal von **A** (Verbindung **11**). Der Arylbereich im ^1H -NMR-Spektrum von **C** jedoch enthält zwei Signalsätze und spricht so für zwei unterschiedliche Arylgruppen und eine Struktur mit zweizähliger Symmetrie. Zudem tritt im ^{13}C -NMR-Spektrum kein Signal auf, das auf ein allenisches sp-hybridisiertes Kohlenstoffatom hindeutet. Kristallstrukturanalytisch wurde schließlich als Struktur von **C** das Radialen **12** ermittelt (Abbildung 2). Die rechteckige Struktur von **12**^[21] mit verkürzten C1-C2- (1.469(2) Å) und verlängerten C1-C1'- und C2-C2'-Bindungen (1.494(3) bzw. 1.504(3) Å) deutet auf eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Dicyanovinyl-Akzeptor und den elektronenreichen Bis(dialkylaryl)vinylgruppen hin. Dies stimmt mit der Streckung der Alkylidenbindungen C1-C4 und C2-C3 (1.36–1.37 Å) verglichen mit den Bindungen anderer [4]Radialene^[22] überein. Ferner ist die starre Struktur von **12** im festen Zustand helical und in Lösung womöglich aufgrund der eingeschränkten Rotation der Arylgruppen konfigurationsstabil.

Die Bildung von **11** und **12** (Produkt **A** bzw. **C**) lässt sich mit der Bildung des vermuteten Intermediats **9** in der Reaktion von **7** mit TCNE erklären.

Im Laufe der weiteren Untersuchungen wurde ersichtlich, dass das Produkt **B** (Schema 2) nicht stabil ist, sondern mit der Zeit, durch Wärme oder durch Einengen des Reaktionsgemisches, in die Produkte **A** und **C** in einem Verhältnis von rund 9:1 umgewandelt wird. Dadurch wurde die Aufmerksamkeit auf die Identifizierung von Produkt **B** gelenkt. Viehe et al. haben gezeigt,^[23] dass polarisierte [3]Cumulene effizient durch Bromierung abgefangen werden können. Daher wurde **B** bei niedriger Temperatur isoliert und in CHCl_3 gelöst mit Brom bei 0 °C umgesetzt. Das Produkt dieser Reaktion ist



entgegen den Erwartungen das symmetrische und stabile [4]Dendralen **14** [Gl (2)], was durch Kristallstrukturanalyse bestätigt wurde (Abbildung 3). Leider lässt sich für diese Verbindung kein einfacher Zusammenhang mit dem [3]Cumulen **9** aus der Reaktion von **7** mit TCNE in Schema 2 ableiten.

Die Vermutung, dass **14** aus der Reaktion von Br_2 mit **12** hervorgeht, das *in situ* aus **B** gebildet werden könnte, wurde durch direkte Umsetzung von **12** mit Brom im Überschuss überprüft (Schema 3). Dabei entstand allerdings nicht das Dibromaddukt **14**, sondern das [4]Dendralen **15**, ein Isomer von **14**, bei dem zudem eine Arylgruppe bromiert ist. Die Struktur von **15** wurde ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Mit einer geringeren Menge an Brom wurde ebenfalls ein einziges Produkt erhalten, bei dem es sich vermutlich um das [4]Dendralen **16** handelte.^[24]

Da die Struktur von **B** auf diesen Wegen nicht bestätigt werden konnte, wurde seine direkte Isolierung und Charakterisierung versucht. Dazu wurde Verbindung **7** 24 h bei -25 °C mit TCNE umgesetzt und das Produkt **B** durch Säulenchromatographie in CDCl_3 bei Temperaturen zwischen -20 und 0 °C (Säule mit Temperiermantel) gereinigt. Die **B** enthaltenden Fraktionen wurden bei niedriger Temperatur

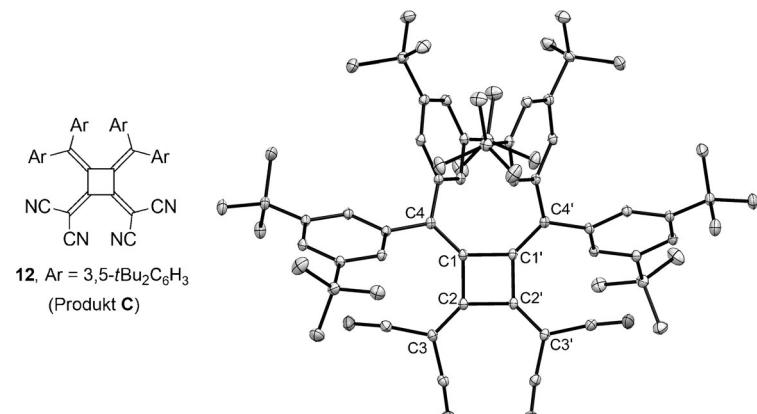


Abbildung 2. Strukturformel und ORTEP-Darstellung (20% Wahrscheinlichkeit) des Radialens **12** (Produkt **C**). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-C1' 1.494(3), C1-C2 1.469(2), C2-C2' 1.504(3), C2-C3 1.362(2), C1-C4 1.370(2).

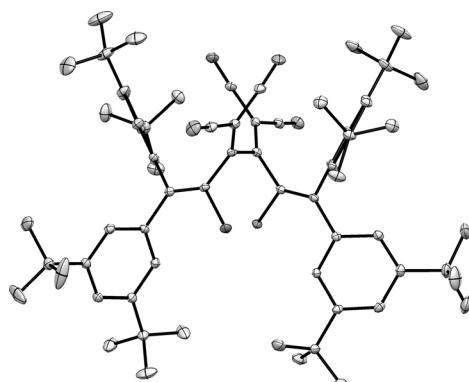
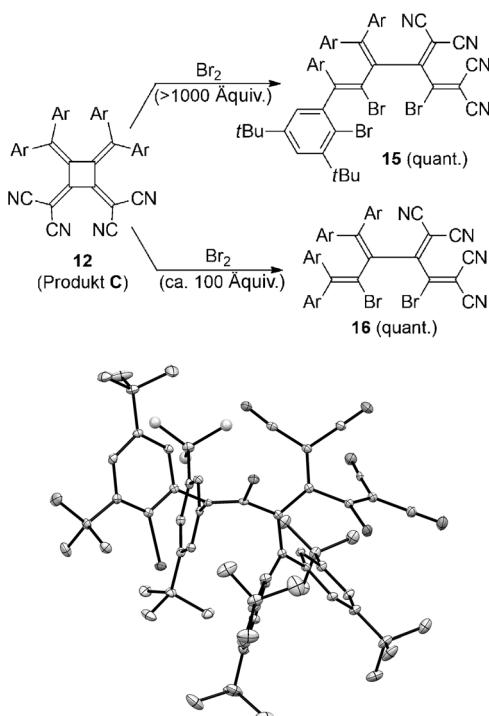


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung von 14 (20% Wahrscheinlichkeit).



Schemma 3. Oben: Bromierung des Radialens 12 (Produkt C); unten: ORTEP-Darstellung von 15 (20% Wahrscheinlichkeit); Ar=3,5-Di-*tert*-butylphenyl.

(d.h. in Trockeneis) gelagert, um die Umwandlung in **A** und **C** zu verhindern. Die vereinigten CDCl_3 -Fraktionen (ca. 250 mL) wurden unter Vakuum auf weniger als 1 mL eingeengt und NMR-spektroskopisch vermessen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt lediglich einen Signalsatz für die 3,5-Di-*tert*-butylphenylgruppe – ein breites Singulett bei 7.39 ppm, das ein Triplet andeutet – und ein Dublett bei 7.16 ppm. Dies weist auf eine hochsymmetrische Struktur von **B** hin. Aussagekräftiger sind das ^{13}C -NMR-Allensignal bei 203.6 ppm und das Signal bei 42.9 ppm, das einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom entspricht. Nimmt man noch den Peak bei m/z 979.6575 ($[M + \text{Na}]^+$) im ESI-Massenspektrum hinz, lässt sich Produkt **B** als Verbindung **8** (Schema 2) identifizieren.^[25]

Ein denkbarer Mechanismus für die Bildung von **11** und **12** aus **8** ist in Schema 4 dargestellt.^[26] Homolytische Spaltung der zentralen $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{CN})_2$ -Bindung ergibt das Intermediat **17**, das durch allylische Delokalisierung der ungepaarten Elektronen stabilisiert ist. Cyclisierung des Rotamers **17** ergibt das [3]Dendralen **11**. Das Radikal **12** kann ebenfalls über einen mehrstufigen Mechanismus über das Intermediat **17**, ausgehend von **8**, gebildet werden. Doch weder eine konzertiert ablaufende Reaktion von **8** zu **12** noch eine zweistufige elektrocyclische Vier-Elektronen-Ringöffnungs- und -Ringschlussreaktion kann ausgeschlossen werden.^[27]

Nach DFT-Rechnungen stimmen die Reaktion von **7** mit TCNE zu **8** (Produkt **B**) und dessen anschließende Umwandlung in **11** und **12** (Produkte **A** und **C**) sehr gut mit den vorhergesagten Stabilitäten (Abbildung 4) überein, d.h., die Verbindungen **11** und **12** sind deutlich stabiler als **8**. Interessanterweise erhöht die Einbeziehung von Van-der-Waals-Korrekturen die Stabilität der Produkte **8**, **11** und **12** gegenüber Berechnungen ohne diese Korrektur. Diese Beobachtung lässt sich einfach damit erklären, dass die Produkte

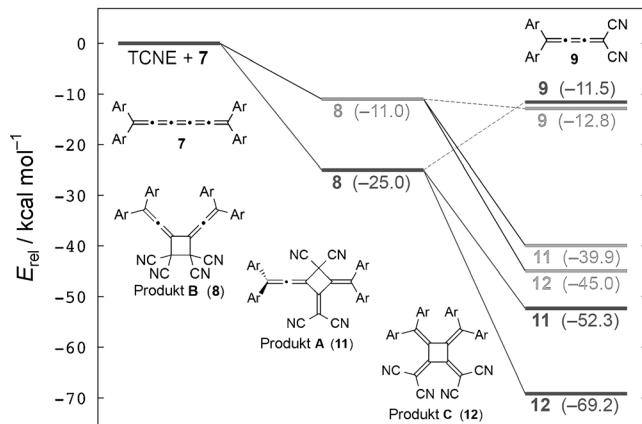
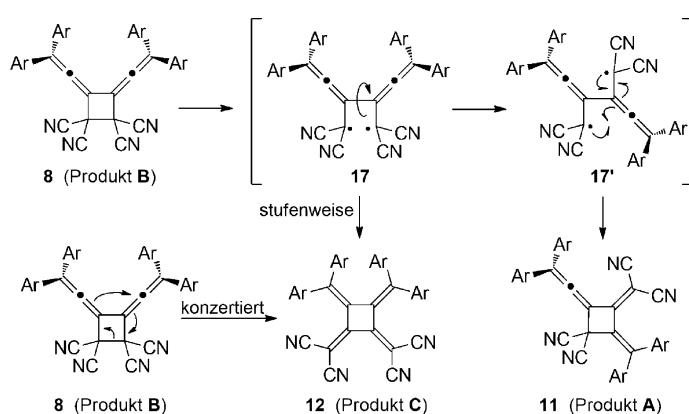


Abbildung 4. Mit DFT-Methoden berechnete Energien (in kcal mol^{-1}) der Produkte **8** (Produkt **B**), **11** (Produkt **A**), **12** (Produkt **C**) und des vermuteten Produkts **9** relativ zur Energie der Edukte TCNE + 7. Schwarz: mit, hellgrau: ohne Korrektur für Dispersionswechselwirkungen. Details zu den Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.



Schemma 4. Vorgeschlagener Mechanismus der Umsetzung von **8** zu **11** und **12** (Produkte **B**, **A** und **C**); Ar=3,5-Di-*tert*-butylphenyl.

durch intramolekulare Dispersionswechselwirkungen zwischen den Arylgruppen stabilisiert werden. Die berechneten Energien erklären außerdem, warum Verbindung **9** nicht beobachtet wird: Die Metathesereaktion von **8** zu **9** ist unter Einbeziehung von Dispersionskorrekturen deutlich endotherm. Ohne Dispersionskorrekturen ist die Bildung von **11** und **12** gegenüber der von **9** immer noch bevorzugt, obgleich die Unterschiede weniger ausgeprägt sind.

Wir haben hier die Reaktion von TCNE mit einem Tetraaryl[5]cumulen (**7**) beschrieben, die hauptsächlich das neuartige Vinylidencyclobutan **8** mit zwei exocyclischen Alkengruppen ergibt. Diese Verbindung kann bei niedriger Temperatur isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden, während sie in Lösung und bei Raumtemperatur in das Cyclobutan **11** und das elektronenarme Radialen **12** umgewandelt wird. Das [4]Radialen **12** weist eine interessante elektronische Absorptionsbande auf, die sich dem Nah-IR-Bereich nähert und ihren Ursprung in einem Charge-Transfer-Übergang zu haben scheint. Die Bedeutung der Röntgenstrukturanalyse für mechanistische Untersuchungen wird darin deutlich, dass wir fünf Kristallstrukturen (Verbindungen **10a**, **10b**, **12**, **14** und **15**) für unsere Überlegungen nutzten.

Eingegangen am 26. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 26. Februar 2014

Stichwörter: Cumulene · Cycloadditionen · Dendralene · Radialene · TCNE

- [1] 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.
- [2] I. E. Castelli, P. Salvestrini, N. Manini, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 214110; B. Akdim, R. Pachter, *ACS Nano* **2011**, 5, 1769–1774; C. H. Hendon, D. Tiana, A. T. Murray, D. R. Carbery, A. Walsh, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 4278–4284.
- [3] P. Rivera-Fuentes, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2872–2882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2818–2828; S. Yu, S. Ma, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3128–3167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3074–3112.
- [4] L. Leroyer, V. Maraval, R. Chauvin, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1310–1343.
- [5] A. Aufrrant, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 3085–3105.
- [6] J. A. Januszewski, D. Wendinger, C. D. Methfessel, F. Hampel, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1862–1867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1817–1821.
- [7] H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4527–4531.
- [8] Y. Kuwatani, G. Yamamoto, M. Oda, M. Iyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 2188–2208.
- [9] N. Islam, T. Ooi, T. Iwasawa, M. Nishiuchia, Y. Kawamura, *Chem. Commun.* **2009**, 574–576.
- [10] Eine Cyclotrimerisierung an den β-Bindungen eines [5]Cumulens wurde ebenfalls beobachtet; siehe: T. Kawase, T. Minami, N. Nishigaki, S. Okano, H. Kurata, M. Oda, *Angew. Chem.* **2004**, 117, 320–323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 44, 316–319.
- [11] B. Bildstein, M. Schweiger, H. Angleitner, H. Kopacka, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. Fontani, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, 18, 4286–4295.

- [12] M. Kivala, F. Diederich, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 235–248; S.-i. Kato, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1994–2006.
- [13] M. Štefková, M. D. Tzirakis, B. Breiten, M.-O. Ebert, O. Dumelle, W. B. Schweizer, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. T. Beels, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 12693–12704; Y.-L. Wu, F. Tancini, W. B. Schweizer, D. Paunescu, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. D. Jarowski, E. Dalcanale, F. Diederich, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 1185–1190; B. Breiten, Y.-L. Wu, P. D. Jarowski, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Griesser, C. Onitsch, G. Ge-scheidt, W. B. Schweizer, N. Langer, C. Lennartz, F. Diederich, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 88–93.
- [14] Y. Li, M. Ashizawa, S. Uchida, T. Michinobu, *Polym. Chem.* **2012**, 3, 1996–2005; T. Shoji, S. Ito, T. Okujima, N. Morita, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 5721–5730.
- [15] M. Gholami, R. R. Tykwinski, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4997–5027.
- [16] Hauptliteraturquellen für Dendralene: a) A. D. Payne, G. Bojase, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4930–4933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4836–4839; b) H. Hopf, M. S. Sherburn, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2346–2389; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2298–2338; c) H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 947–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 948–960.
- [17] H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 953–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 931–954.
- [18] Cyclische [3]Dendralene (Trimethylencyclobutane) wurden bereits untersucht, jedoch ist über diese Verbindungsklasse wenig bekannt; siehe: J. K. Williams, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4269–4272; L. Trabert, H. Hopf, D. Schomburg, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2405–2414; W. V. Dower, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 1545–1555; W. T. Thorstad, N. S. Mills, D. Q. Buckelew, L. S. Govea, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 773–776.
- [19] Aus einer CH_2Cl_2 -Lösung auf eine DC-Platte aufgetragen ist diese Fraktion anfänglich orangebraun und geht allmählich, während des Verdampfens des Lösungsmittels, in grün über.
- [20] F. Bureš, O. Pytelář, M. Kivala, F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, 24, 274–281; B. Strehmel, A. M. Sarker, H. Detert, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 249–259.
- [21] Für weitere rechteckige [4]Radialene siehe: a) A. E. Learned, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3122–3123; b) P. I. Dosa, G. D. Whitener, K. P. C. Vollhardt, A. D. Bond, S. J. Teat, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2075–2078.
- [22] a) M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5371–5372; b) F. P. van Remoortere, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3355–3360; c) S. Hashmi, K. Polborn, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2399–2401.
- [23] D. Bouvy, Z. Janousek, H. G. Viehe, B. Tinant, J.-P. Declercq, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1779–1782.
- [24] Die Interpretation dieses Produkts als **16** stützt sich hauptsächlich auf sein Massenspektrum sowie seine zu **15** analogen Bildung und analogen Eigenschaften. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind wegen stark verbreiterter Signale nicht sehr hilfreich (die Spektren sind in den Hintergrundinformationen zu finden).
- [25] Die Bildung des Kopf-Kopf-Dimers **18** kann nicht ausgeschlossen werden, jedoch wurde bislang kein überzeugender Beweis für diese Bildung gefunden.
- [26] Über eine ähnliche Addition von TCNE an ein elektronenreiches [3]Cumulen wurde berichtet: N. Islam, M. Tsukayama, Y. Kawamura, *Int. J. Mod. Phys. B* **2006**, 20, 4619–4624.
- [27] R. Pal, R. J. Clark, M. Manoharan, I. V. Alabugin, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8689–8692.

