

Synthese von Cyano-substituierten Diaryltetracenen ausgehend von Tetraaryl[3]cumulenen**

Przemyslaw Gawel, Cagatay Dengiz, Aaron D. Finke, Nils Trapp, Corinne Boudon, Jean-Paul Gisselbrecht und François Diederich*

Professor Armin de Meijere zum 75. Geburtstag gewidmet

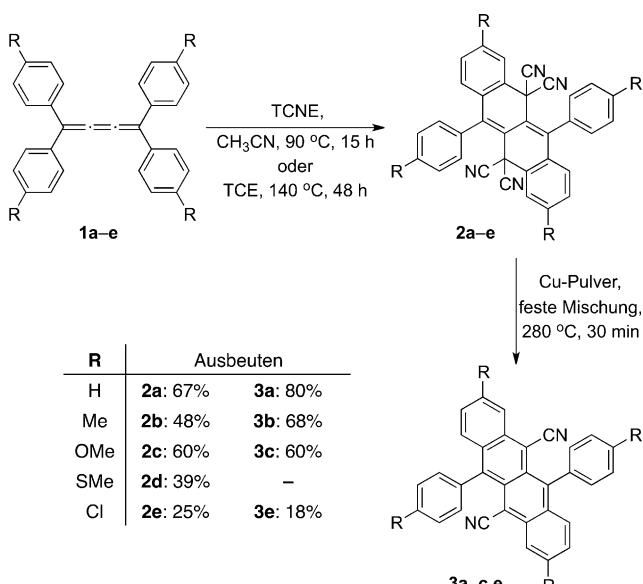
Abstract: Wir berichten über eine vielseitig anwendbare, zweistufige Synthese hochsubstituierter, cyanofunktionalisierter Diaryltetracene ausgehend von leicht zugänglichen Tetraaryl[3]cumulenen. Diese beispiellose Umsetzung beginnt mit der [2+2]-Cycloaddition von Tetracyanoethylen (TCNE) an die proacetylenische zentrale Doppelbindung der Cumulene unter Bildung eines zwitterionischen Zwischenprodukts, welches über eine Elektrocyclisierungskaskade und nachfolgende Dehydrierung in einer Eintopfreaktion 5,5,11,11-Tetracyano-5,11-dihydro-6,12-diaryltetracene liefert. Eine nachfolgende Kupfer-unterstützte Decyanierung/Aromatisierung ergab die 5,11-Dicyano-6,12-diaryltetracen-Zielverbindungen. Alle postulierten Strukturen werden von Röntgenstrukturanalysen gestützt. Die neuen Chromophore sind thermisch hochstabil und zeigen vielversprechende Fluoreszenzeigenschaften, die für potenzielle Anwendungen in der Optoelektronik von Interesse sind. Sie sind selektive Chemosensoren für Cu^I-Ionen, die an einen der CN-Substituenten koordinieren und 1:1-Komplexe mit Assoziationskonstante $K_a = 1.5 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ bei 298 K bilden.

Anfangs der 1920er Jahre beschrieb Brand die erste Synthese von Tetraarylbuta-1,2,3-trienen ([3]Cumulenen).^[1] Diese Verbindungen erhielten zunehmende Aufmerksamkeit, und eine Vielzahl von Protokollen für ihre Synthese wurde entwickelt.^[2] Jedoch gibt es nur eine begrenzte Anzahl von Untersuchungen zu ihrem Reaktivitätsverhalten.^[3,4]

[3]Cumulene zeigen die größte Bindungslängenalternanz (BLA)^[5] in der Reihe der [n]Cumulene.^[6] Die zentrale C=C-

Bindung in [3]Cumulenen (durchschnittliche Bindungslänge 1.236 Å) ist viel kürzer als die beiden terminalen C=C-Bindungen (durchschnittliche Bindungslänge 1.366 Å),^[7] und in polarisierten, push-pull-substituierten [3]Cumulenen nähert sich die Länge der zentralen C=C-Bindung derjenigen einer C≡C-Dreifachbindung (auf 1.20–1.21 Å abnehmend).^[8] Bei der Anwendung der [2+2]-Cycloaddition-Retroelektrocyclisierungsreaktion (CA-RE) zwischen elektronenreichen Alkinen und elektronenarmen Alkenen^[9] beobachteten wir kürzlich proacetylenische Reaktivität in einem push-pull-substituierten [3]Cumulen.^[10] Es reagierte mit Tetracyanoethylen (TCNE) über die CA-RE-Kaskade unter Bildung eines stabilen zwitterionischen Produkts. Dieser Befund weckte unser Interesse, die mögliche proacetylenische Reaktivität der längeren zentralen C=C-Bindung in nichtpolarierten Tetraaryl[3]cumulenen in der Umsetzung mit TCNE zu untersuchen.

Wir berichten hier über die Eintopsynthese der 5,5,11,11-Tetracyano-5,11-dihydrotetracene **2a–e**, welche wahrscheinlich mit der CA-RE-Reaktion der Tetraaryl[3]cumulene **1a–e** mit TCNE beginnt, und ihre nachfolgende Cu-vermittelte thermische Oxidation zu den 5,11-Dicyanotetracenen **3a–c,e** (Schema 1). Wir beschreiben die Strukturen und bemer-



Schema 1. Synthese der 5,11-Dihydrotetracene **2a–e** und der Tetracene **3a–c,e**. Die zweiten Bedingungen für die erste Stufe wurden nur für **1e** verwendet. TCNE: Tetracyanoethen; TCE: 1,1,2,2-Tetrachlorethan.

[*] P. Gawel, C. Dengiz, Dr. A. D. Finke, Dr. N. Trapp, Prof. Dr. F. Diederich

Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich
Vladimir-Prelog-Weg 3, HCI, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: diederich@org.chem.ethz.ch

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 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (SNF) und dem ERC Advanced Grant No. 246637 („OPTELOMAC“) gefördert. Wir danken Dr. Ori Gidron für Hilfe bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute, Dr. David Schweinfurth für Hilfe bei den Bindungsstudien und Dr. Bruno Bernet für NMR-Interpretationen. Die Röntgenstrukturen wurden im Small Molecule Crystallography Center der ETH Zürich gelöst. (<http://www.smocc.ethz.ch>).

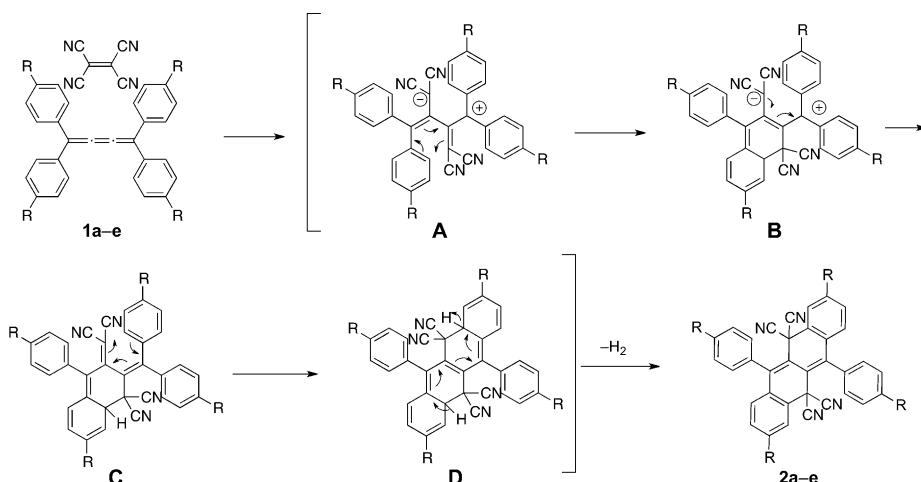
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402299> zu finden.

kenswerten optolelektronischen Eigenschaften dieser neuen Chromophore sowie ihre Anwendung als selektive Chemosensoren für Cu¹-Ionen.

Die Synthese der funktionalisierten [3]Cumulene **1a–e** folgte Literaturvorschriften^[2,11] und lieferte die gewünschten Verbindungen in Multigramm-Mengen in vier Stufen, ausgehend von *para*-substituierten Benzophenonen (siehe Abschnitt 2SI in den Hintergrundinformationen (SI)). Röntgenkristallstrukturanalysen von **1b–e** zeigten keinen Einfluss der Substituenten auf die Butatrien-Einheit, wobei die Länge der zentralen C=C-Bindung zwischen 1.24 und 1.25 Å und die der terminalen C=C-Bindungen zwischen 1.33 und 1.35 Å variierte (für weitere Details zu den Butatrienen, siehe die Abschnitte 3SI, 4SI, 7SI, 8SI).

Beim Erhitzen von **1a–d** mit TCNE in Acetonitril wurden die 5,11-Dihydrotetracene **2a–d** in guten Ausbeuten erhalten (39–67 %, Schema 1). Das polare Lösungsmittel und die erhöhte Temperatur (90 °C) sind essentiell für diese Umsetzung.^[12] Das [3]Cumulen **1e** erforderte höhere Temperaturen (140 °C) und ein anderes Lösungsmittel (1,1,2,2-Tetrachlorethan, TCE), damit die Reaktion mit TCNE stattfand.

Wir schlagen für diese beispiellose Umsetzung zu den Dihydrotetracenen einen Kaskadenmechanismus vor, der mit der formalen [2+2]-Cycloaddition von TCNE an die zentrale C=C-Bindung der Tetraaryl[3]cumulene beginnt



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Umsetzung von Tetraaryl[3]cumulenen mit TCNE zu 5,11-Dihydrotetracenen.

(Schema 2).^[9,10] Retroelektrocyclisierung des gebildeten Cyclobutenrings liefert die zwitterionische Zwischenstufe **A**, in der die negative und positive Ladung durch die Dicyanovinyl- bzw. die Diphenylmethylgruppe stabilisiert sind. Diese hochpolare, zwitterionische Zwischenstufe benötigt zusätzliche Stabilisierung, was den positiven Einfluss des polaren Lösungsmittels Acetonitril auf den Reaktionsverlauf erklärt. Eine disrotatorische $6\pi-\text{e}^-$ -Elektrocyclisierung liefert Intermediat **B**, und Ladungsneutralisation führt zu **C**.^[13] Die Kristallstruktur des bereits erwähnten, aus einem push-pull-Butatrien erhaltenen Zwitterions zeigt eine günstige Geometrie für den vorgeschlagenen disrotatorischen Ringschluss auf.^[10]

Die Zwischenstufe **C** geht eine zweite disrotatorische $6\pi-\text{e}^-$ -Elektrocyclisierung zum 4a,5,10a,11-Tetrahydrotetracen **D** ein. Wir nehmen an, dass dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und dass die hohe Reaktionstemperatur notwendig ist, um die erforderliche günstige Cyclisierungsgeometrie zu ermöglichen. Eine formale 1,8-Eliminierung von Wasserstoff, getrieben vom Gewinn an benzenoider Aromatizität, beendet die Reaktionskaskade.

Die 5,11-Dihydrotetracene **2a–e** sind schwach bis stark gelbe Festkörper. Mit der Ausnahme von **2d**, welches bei erhöhter Temperatur (310 °C) einen schwarzen Teer bildet, zerersetzen sich alle anderen 5,11-Dihydrotetracene um 300 °C zu einem Produktgemisch, welches auch in kleinen Mengen die angestrebten Tetracene (siehe unten) enthält. Die Kristallstrukturanalyse (Abschnitt 3SI) zeigte, dass die vier kondensierten Ringe von **2b** und **2c** coplanar sind, während der Dihydrotetracenkerne von **2a** eine signifikante Faltung aufweist, mit zwei Nitrilgruppen in pseudoaxialer und den anderen in pseudoäquatorialer Stellung (Abbildung 1). Die Verbindungen **2a–e** fluoreszieren sowohl in Lösung (CH_2Cl_2) als auch im Festkörper (siehe Abschnitt 5SI). Während **2a** und **2b** niedrigere Fluoreszenzquantenausbeuten ($\Phi_F = 0.10$ in CH_2Cl_2) aufweisen, sind diese im Falle von **2c–e** höher ($\Phi_F = 0.22$ für **2c** in CH_2Cl_2 ; für Details siehe Abschnitt 5SI).

Wir stellten anschließend aus 5,11-Dihydrotetracenenen die entsprechenden Tetracene durch formale Eliminierung von Cyanogen, $(\text{CN})_2$, her. Tetracene haben interessante elektronische Eigenschaften und finden Anwendung in organischen Funktioneinheiten, wie Feldeffekttransistoren (FET), organischen Leuchtdioden (OLED) und Solarzellen.^[14] Erhitzt man eine fein gemahlene Mischung aus **2a–c,e** und einem Überschuss an Kupferpulver^[15] auf 280 °C, so werden die Tetracenderivate **3a–c,e** in akzeptablen bis guten Ausbeuten (18–80 %, Schema 1) erhalten. Im Fall von **2d** fand unter diesen Bedingungen nur Zersetzung des Ausgangsmaterials statt. Alle anderen oxidati-

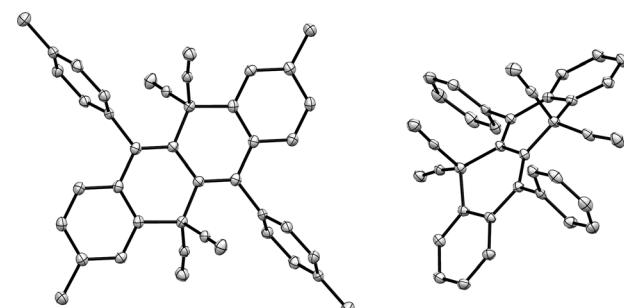


Abbildung 1. Links: Kristallstruktur von **2b**. Rechts: Kristallstruktur von **2a**. $T=100 \text{ K}$. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; H-Atome sind nicht gezeigt.

ven oder reduktiven Eliminierungsversuche scheiterten.^[16]

Die 5,11-Dicyano-6,12-diaryl-tetracene **3a–c,e** sind thermisch stabile, intensiv rosafarbene Festkörper, die in Lösung und im festen Zustand ein gelb- bis orangefarbenes Leuchten zeigen und bei 230 °C (10⁻⁶ mbar) sublimieren. Strukturell sind sie mit dem Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyltetracen) verwandt und zeigen auch ein ähnliches Aussehen.^[17] Die Kristallstrukturen wurden für alle Zielverbindungen bestimmt. Die Cyanogruppen liegen in der Ebene des Tetracenkerns, während die Phenylringe in den 6- und 12-Positionen nahezu orthogonal zu diesem stehen. Die sterische Abstoßung durch die orthogonalen Phenylringe führt zu einer erheblichen Verbiegung der Nitrilgruppen, um bis zu 10° (Abbildung 2). Die Kristallpackung wird durch π–π-Stapel-

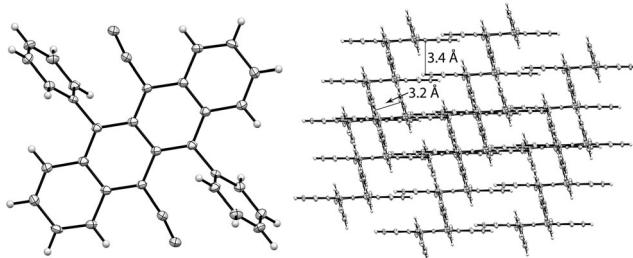


Abbildung 2. Links: Kristallstruktur (links) und Kristallpackung (rechts) von **3a**. $T=100\text{ K}$. Thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit.

wechselwirkungen dominiert. Die Packungsmuster von **3a,c,e** sind ähnlich, wobei einzelne Moleküle in parallelen Ebenen auf regelmäßige Weise angeordnet sind. Im Fall von **3b** ist die Packung weniger regelmäßig, und die Moleküle liegen in unterschiedlichen, nicht-parallelen Ebenen (Abbildung 24SI). Die UV/Vis-Spektren von **3a–c,e** sind charakteristisch für Acene, mit einer sehr starken Bande um 300 nm und schwingungskoppelten Banden mit ausgeprägter Feinstruktur bei niedrigerer Energie (Abbildung 3). Die Absorption bei niedrigster Energie entspricht keiner Charge-Transfer-Bande, sondern resultiert vom π–π*-Übergang in der Tetraceneinheit, wie zeitabhängige DFT-Rechnungen zeigen (siehe Abschnitt 8SI).^[18] Sowohl HOMO als auch LUMO sind auf dem Tetracenkern lokalisiert, ohne Polarisation entlang der Moleküle. Die Tetracene **3a–c,e** sind starke Fluorophore (Abbildung 3). Im Vergleich zu den 5,11-Dihydrotetracenen **2a–e** zeigen die Tetracene **3a–c,e** eine umgekehrte Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von Substituenteneffekten (siehe Abschnitt 5SI). Während unsubstituiertes **3a** die höchste Fluoreszenzausbeute aufweist ($\Phi_F=0.44$), ist diese im methoxysubstituierten Derivat **3c** ($\Phi_F=0.24$) halbiert. Die Fluoreszenzausbeute von **3a** liegt zwischen den Werten für Tetracen ($\Phi_F=0.17$)^[19] und Rubren ($\Phi_F=0.61$).^[20] Die Tetracene **3a–c,e** zeigen nahezu konstante elektrochemische HOMO-LUMO-Lücken (2.27 V für **3c** bis 2.30 V für **3a**), die in Übereinstimmung mit den spektroskopisch ermittelten Lücken sind (für die vollständigen elektrochemischen Daten, siehe Abschnitte 4SI und 7SI).

Die markanten elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften sowie die spezielle chemische Umgebung der

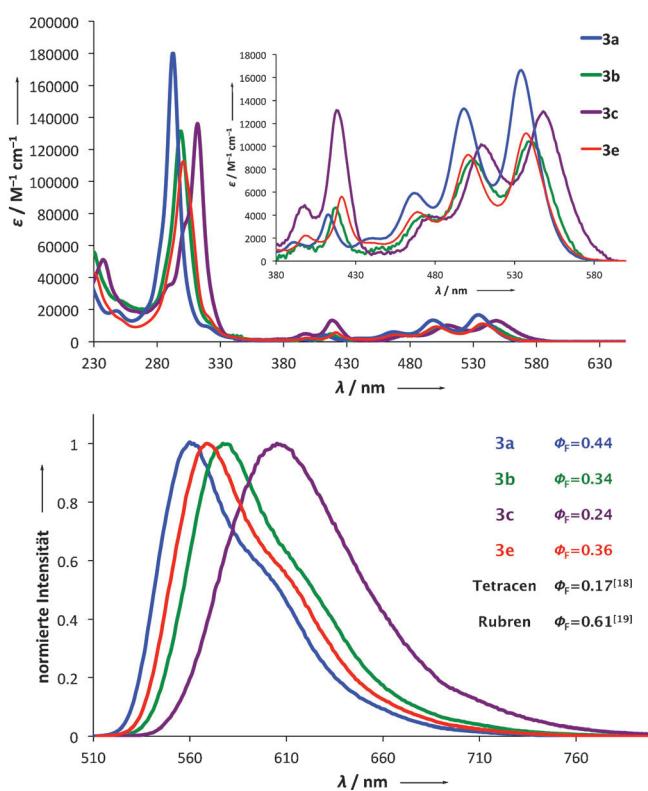


Abbildung 3. UV/Vis-Absorptionsspektren (oben) und normierte Photolumineszenzspektren (unten) von **3a–c,e** in CH_2Cl_2 bei 293 K. Die Tabelle gibt die Fluoreszenzausbeute Φ_F an (für Details siehe Abschnitt 5SI).

Cyanogruppen in **3a–c,e** inspirierten uns, diese Verbindungen als fluoreszierende Chemosensoren für Metallionen, welche an die CN-Gruppen koordinieren können, zu untersuchen.^[21] Wir versetzten Lösungen von **3a–c,e** in CH_2Cl_2 mit unterschiedlichen Metalltriflaten (Li^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , In^{3+}) und fanden, dass die Verbindungen hochselektive, fluoreszierende molekulare Sensoren für Cu^+ und Ag^+ sind (siehe Sektion 6SI). Diese weichen Ionen koordinieren gut an die weichen Stickstoffatome der Cyanogruppen.^[22] Die Selektivität stammt zum einen von der Größe der Metallkationen, da der Raum durch den benachbarten orthogonalen Phenylring stark begrenzt ist. Zum anderen ist bekannt, dass diese Ionen günstige Kationen–π-Wechselwirkungen mit π-Oberflächen eingehen, während das weiche aromatische π-System härtere Ionen, wie die Alkalimetall- und Erdalkalimetallkationen, nur ungenügend „solvatisiert“.^[23]

Die chromophore Reaktion auf die Komplexierung der Ag^+ und Cu^+ -Ionen ist beträchtlich und ermöglicht deren einfache Detektion über Absorptions- und Emissionsspektroskopie in CH_2Cl_2 -Lösung (Abbildung 4). Die als Folge der Komplexierung auftretende Farbänderung der Lösung kann dabei einfach am Tageslicht verfolgt werden (siehe Abbildung 47SI). In allen vier Tetracenen produzieren Cu^+ -Ionen bathochrome Verschiebungen der niedrigerenergetischsten Absorptionsbande um ca. 25 nm und Ag^+ -Ionen um ca. 15 nm. Bei Zugabe dieser Ionen zu den Tetracenen verringert sich die Intensität der Fluoreszenz, und das Emissionsmaxi-

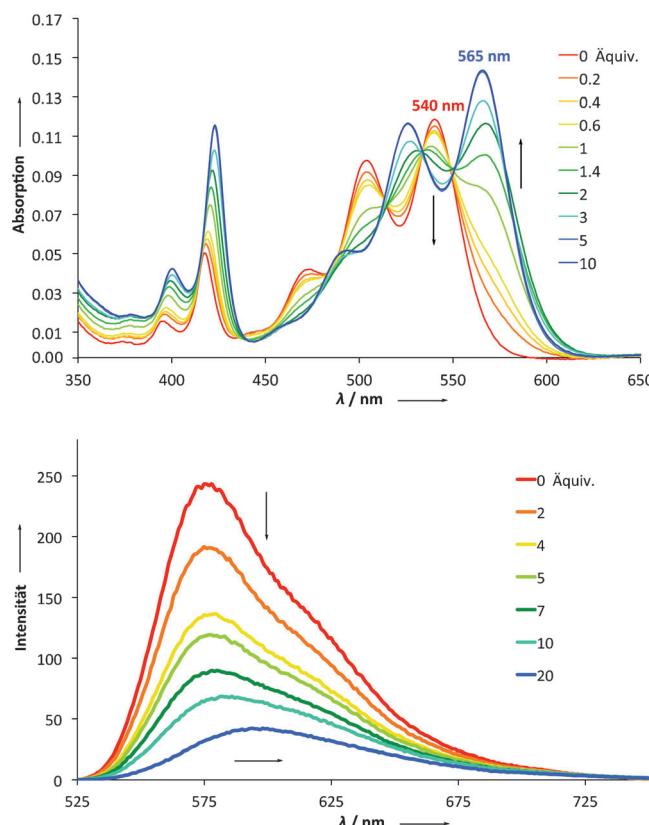


Abbildung 4. Molekulare Sensorik von Cu^+ -Ionen (als $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$) durch Absorptions- (oben, $[\mathbf{3b}] = 10^{-5}$ M) und Emissions-Spektroskopie (unten, $[\mathbf{3b}] = 10^{-6}$ M). In den Legenden rechts sind die Äquivalente Cu^+ angegeben. $T = 298$ K.

mum wird bathochrom verschoben. Wir quantifizierten die Komplexierung von Cu^+ -Ionen (in Form ihres löslicheren $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ -Salzes) über Absorptions- und Emissionstitrationen (Abbildung 4), wobei die 1:1-Stöchiometrie durch die ausgeprägten isosbestischen Punkte in den Absorptionspektronen und durch Job-Plot-Analyse gesichert wurde (siehe Abbildung 59SI). Nichtlineare Kurvenanpassung nach der Methode kleinsten Fehlerquadrate der Absorptionstitrationsdaten aus Mehrfachmessungen lieferte die Assoziationskonstante $K_a = 130\,600 \pm 20\,000$ L mol $^{-1}$ (298 K). Dieser Wert wurde durch die Evaluation der Fluoreszenztitrationen, mit Anregung am isosbestischen Punkt bei 513 nm bestätigt, welche $K_a = 170\,000 \pm 22\,000$ L mol $^{-1}$ ergab. Die Fluoreszenzsensorik von Kupferionen ist ein sich rasch entwickelndes Feld wegen der Bedeutung dieser Ionen im menschlichen Metabolismus.^[24]

Zusammenfassend berichten wir über einen beispiellosen zweistufigen Zugang zu substituierten Tetracenen, augehend von [3]Cumulen. Letztere reagieren in einer Eintopfreaktion mit TCNE zu 5,5,11,11-Tetracyano-5,11-dihydrotetracenen, wobei es im ersten Schritt höchstwahrscheinlich in einer CA-RE-Reaktion an der proacetylenischen zentralen cumulenischen Doppelbindung kommt. Formale Eliminierung von Cyanogen in der zweiten Stufe lieferte funktionalisierte Tetracene mit einem Rubren-ähnlichen Substitutionsmuster, welche thermisch stabile, stark fluoreszierende molekulare

Materialien für potentielle Anwendungen in der Optoelektronik darstellen.^[25] Wir zeigen auf, dass diese neuen Chromophore, mit ihrer einzigartigen strukturellen Ausrichtung der benachbarten Phenyl- und Cyanosubstituenten am Tetracengerüst, selektive molekulare Sensoren für weiche Ionen wie Cu^+ und Ag^+ darstellen. Synthetische Modifikationen für weitere chemosensorische Anwendungen, auch in wässriger Lösung, sind geplant.

Eingegangen am 11. Februar 2014
Online veröffentlicht am 24. März 2014

Stichwörter: [2+2]-Cycloaddition · [3]Cumulene · Chemosensoren · Elektrocyclisierungen · Tetracene

- [1] a) K. Brand, *Chem. Ber.* **1921**, *54*, 1987–2006; b) K. Brand, F. Kercher, *Chem. Ber.* **1921**, *54*, 2007–2017.
- [2] a) H. Hopf in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (Hrsg.: S. Patai), Wiley-Interscience, London, **1980**, S. 780–901; b) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry: Syntheses, Concepts, Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 178–196; c) L. Leroyer, V. Maraval, R. Chauvin, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1310–1343.
- [3] a) H. Maurer, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 687–688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 628–629; b) A. Roedig, G. Zaby, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3342–3351; c) J. K. Crandall, D. M. Coppert, T. Schuster, F. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5998–6002; d) J.-D. van Loon, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1235–1238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1187–1189; e) P.-H. Liu, L. Li, J. A. Webb, Y. Zhang, N. S. Goroff, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2081–2083; f) T. Asakawa, M. Iinuma, T. Furuta, S. Fujii, T. Kan, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 512–513.
- [4] a) M. Iyoda, S. Tanaka, M. Nose, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1058–1059; b) M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494–8500.
- [5] BLA in Cumulenen ist definiert als die Differenz der Bindungslängen der beiden zentralen Doppelbindungen, siehe Lit. [6].
- [6] J. A. Januszewski, D. Wendinger, C. D. Methfessel, F. Hampel, R. R. Tykwiński, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1862–1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 1817–1821.
- [7] Durchschnittliche Bindungslängen wurden aus den in der CSD abgelegten Strukturen ($n = 68$) von nicht an Übergangsmetallen gebundenen [3]Cumulenen berechnet. F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 380–388.
- [8] D. Bouvy, Z. Janousek, H. G. Viehe, B. Tinant, J.-P. Declercq, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1779–1782.
- [9] a) 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; b) S.-i. Kato, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1994–2006; c) M. Štefko, M. D. Tzirakis, B. Breiten, M.-O. Ebert, O. Dumele, W. B. Schweizer, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. T. Beels, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12693–12704.
- [10] 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.
- [11] Für die erste Synthese etlicher der hier beschriebenen [3]Cumulene, siehe: a) Lit. [1]: **1a**, **1c**, **1e**; b) K. Brand, G. Wendel, *J. Prakt. Chem.* **1927**, *115*, 335–350: **1b**.
- [12] N. Islam, M. Tsukayama, Y. Kawamura, *Int. J. Mod. Phys. B* **2006**, *20*, 4619–4624. Diese Autoren berichteten ebenfalls über die Umsetzung von **1c** mit TCNE, jedoch bei Raumtemperatur

in CH_2Cl_2 . Unter diesen Bedingungen erhielten sie Dihydro-naphthalinderivate, wie Kristallstrukturanalysen zeigten. Die Umsetzung von **1b** in unserer Arbeit zum Dihydrotetracen **2b** erfolgte ebenfalls in DMF bei 100°C, jedoch mit niedrigeren Ausbeuten.

- [13] Im Fall identischer Atompositionen sind **B** und **C** natürlich Resonanzstrukturen.
- [14] a) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891–4945; b) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048; c) J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460–492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483; für N-Heteroacene, siehe: d) U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3898–3910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810–3821.
- [15] Eine ähnliche Cyanogen-Eliminierung aus Tetracyanochinodimethanen auf Cu(100)-Oberflächen wurde kürzlich beobachtet: C. Urban, Y. Wang, J. Rodriguez-Fernandez, R. Garcia, M. A. Herranz, M. Alcami, N. Martin, F. Martin, J. M. Gallego, R. Miranda, R. Otero, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 833–835.
- [16] G. Jayamurugan, O. Dumele, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, W. B. Schweizer, B. Bernet, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3599–3606.
- [17] Für die Synthese von Rubren und Derivaten, siehe: a) A. S. Paraskar, A. R. Reddy, A. Patra, Y. U. Wijsboom, O. Gidron, L. J. W. Shimon, G. Leitus, M. Bendikov, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10639–10647; für Anwendungen von Rubren in Feldeffekttransistoren, siehe: b) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science* **2004**, *303*, 1644–1646; c) K. A. McGarry, W. Xie, C. Sutton, C. Risko, Y. Wu, V. G. Young, Jr., J.-L. Brédas, C. D. Frisbie, C. J. Douglas, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2254–2263; zur Elektrolumineszenz von Rubrenen, siehe: d) M. M. Richter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003–3036.

- [18] Gaussian 09 (Revision A.1), M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [19] A. M. Müller, Y. S. Avlasevich, K. Mülen, C. J. Bardeen, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 518–522.
- [20] G. Laurent, N. T. Ha-Duong, R. Mèallet-Renault, R. B. Pansu, *Handai Nanophotonics* (Hrsg.: M. Hiroshi, K. Satoshi), Elsevier, Amsterdam, **2004**, S. 89–101.
- [21] a) J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4124–4125; b) A. J. Zuccheri, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11872–11881; c) D. Schweinfurth, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2008**, 2203–2205.
- [22] S. F. Rach, F. E. Kühn, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2061–2080.
- [23] Zu Kation- π -Wechselwirkungen von Metallionen, siehe: a) E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244–1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210–1250 zit. Lit. Studien zu Metallkationen- π -Wechselwirkungen: b) O. Perraud, V. Robert, H. Gornitzka, A. Martinez, J.-P. Dutasta, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 519–523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 504–508; c) A. Bauzá, P. M. Deyà, A. Frontera, D. Quinonero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1322–1326.
- [24] a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566; b) H. S. Jung, P. S. Kwon, J. W. Lee, J. I. Kim, C. S. Hong, J. W. Kim, S. Yan, J. Y. Lee, J. H. Lee, T. Joo, J. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2008–2012.
- [25] Zum Einfluss von Cyanosubstituenten auf die Verwendung von Acenen in der Optoelektronik, siehe: a) M.-Y. Kuo, H.-Y. Chen, I. Chao, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4750–4758; b) S. Katsuta, D. Miyagi, H. Yamada, T. Okujima, S. Mori, K.-i. Nakayama, H. Uno, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1454–1457.