

Synthese Stickstoff-dotierter Zickzackkanten: Dibenzo-9a-azaphenalenen als molekularer Baustein**

Reinhard Berger, Angelos Giannakopoulos, Prince Ravat, Manfred Wagner, David Beljonne,*
Xinliang Feng* und Klaus Müllen*

Abstract: Eine Bottom-up-Methode zur Synthese stabiler und monodisperser Graphensegmente mit Stickstoff-dotierten Zickzackkanten wird vorgestellt. Auf Grundlage des bisher unbeschriebenen Dibenzo-9a-azaphenalenens (DBAPhen) als molekularer Baustein wird ein allgemein anwendbares Konzept zur Synthese ausgedehnter Nanographene und Nanographenstreifen mit Stickstoff-dotierten Zickzackkanten eingeführt.

Phenalen (**1**) gilt als Prototyp eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs (PAK) mit Nicht-Kekulé-Struktur.^[1] Es kann entweder als neutrales, delokalisiertes Radikal mit 13 π -Elektronen oder als anionisches (14 π -e⁻) oder kationisches (12 π -e⁻) Aren vorliegen.^[2] Nach Benzol ist es als kleinstes D_{3h} -symmetrischer PAK die grundlegende Struktureinheit in Graphenen mit vollständigen Zickzackkanten. Wird das Motiv des Phenalen wiederholt, erhält man daher Nanographene oder Nanographenstreifen (graphene nanoribbons, GNRs) mit Zickzackkanten.^[3] Anders als im Fall vollbenzoider Nanographene oder GNRs^[4] treten an Zickzackkanten ungepaarte Elektronen auf.^[5] Graphene mit einer solchen Randstruktur sind vielversprechende Kandidaten für eine Anwendung in der Spintronik.^[6] Naturgemäß sind solche Strukturen jedoch kinetisch nicht stabil gegen Oxidation oder Dimerisierung.^[1b,7] Die Synthese ausgedehnter, monodisperser, offenschaliger Zickzackgraphene ist eine anspruchsvolle Aufgabe, die unter dem Begriff „synthetische organische

Spin-Chemie“ (synthetic organic spin chemistry) zusammengefasst wurde.^[8]

Hier beschreiben wir die Synthese eines 9a-Azaphenalenens, dessen Zickzackkante in den Verbindungen **5** und **6** (Abbildung 1) um zwei weitere Benzoleinheiten verlängert ist und leiten hieraus eine Vorschrift für die nasschemische Bottom-Up-Herstellung Stickstoff-dotierter Zickzack-GNRs ab. Veranschaulicht wird dies über die Synthese des nächsthöheren Homologen **7**, eines Azaderivats des Dibenzoheptazethrens, das erstmals in der Gruppe um Clar synthetisiert wurde.^[9] Anders als bei früher untersuchten Azaphenalenen, wie dem 9b-Azaphenalen (Cyclazin, **2**)^[10] und dem 1-Azaphenalen (**3**),^[11] resultiert die Einbettung der Stickstoffatome zwischen zwei Zickzackkanten in einem neutralen Diradikal **4a**. Dieses kann sich prinzipiell über weitere zwitterionische Valenzstrukturen **4b**, ähnlich einem Azomethin-Ylid (AMY), stabilisieren.^[12] Die resultierende hohe Reaktivität der Stickstoffdotierung in der 9a-Position wird anhand der Dimerisierung und der [2+3]-Cycloaddition von *in situ* hergestelltem *t*Bu-DBAPhen (**5**) demonstriert. Eine Kristallstrukturanalyse gibt Aufschluss über die selektive Addition von Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) an die AMY-Seite von **5**. Über die Einführung eines voluminösen Arylsubstituenten kann die hochreaktive Stelle in **5** sterisch abgeschirmt werden, um durch Verhinderung der Selbstdimerisierung die kinetische Stabilität zu erhöhen.

5 und **6** werden abschließend aus der Umsetzung der stabilen Vorstufen **11** oder **12** mit einer Base erhalten. Die Vorstufen können alle ausgehend von **8** synthetisiert werden (Schema 1). Die Synthese der Vorstufen verläuft über die folgenden Schritte: Zunächst wird eine Suzuki-Reaktion von 2,6-Dibrom-4-(*tert*-butyl)anilin (**8**) mit 1-Hydroxy-3H-2,1-benzoxaborol (**9**) ausgeführt, um **10** oder **13** zu erhalten,

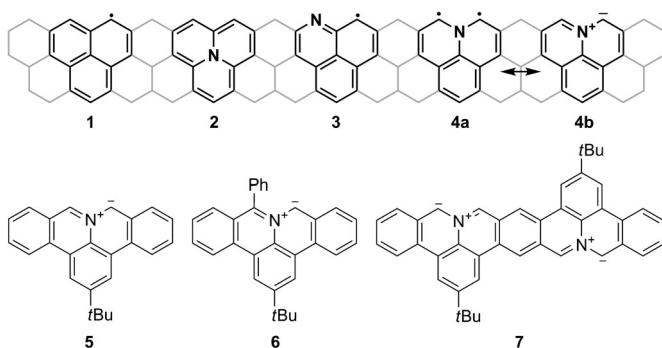


Abbildung 1. Phenalen **1** und die Azaderivate **2–4**; Dibenzoazaphenalene **5** und **6** und ihr wiederkehrendes Motiv im Dimer **7**.

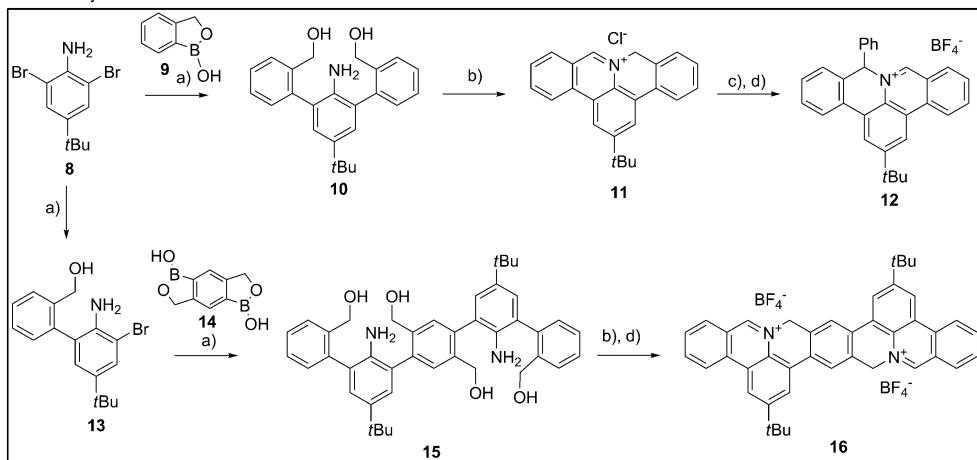
[*] R. Berger, P. Ravat, Dr. M. Wagner, Prof. Dr. X. Feng,
Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: feng@mpip-mainz.mpg.de
muellen@mpip-mainz.mpg.de

A. Giannakopoulos, Dr. D. Beljonne
Chimie des Matériaux Nouveaux &
Centre d'Innovation et de Recherche en Matériaux Polymères
Université de Mons- UMONS/Materia Nova
Place du Parc 20, 7000 Mons (Belgien)
E-Mail: david.beljonne@umons.ac.be

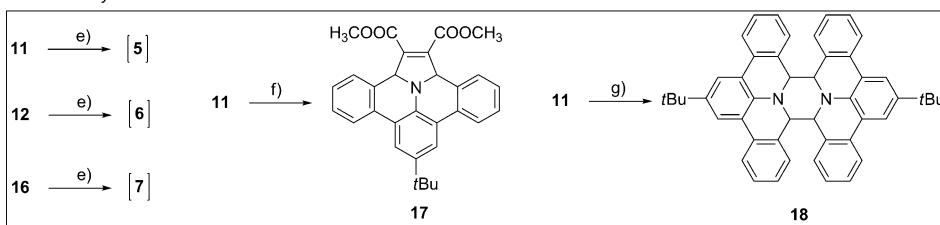
[**] Wir bedanken uns für die Unterstützung durch EC Graphene Flagship (Vertragsnummer CNECT-ICT-604391) und ERC Nanograph. Ebenfalls möchten wir Dr. Dieter Schollmeyer (Johannes Gutenberg-Universität Mainz) für die Kristallstrukturanalysen danken. R.B. dankt dem FCI für ein Chemiefonds-Stipendium. A.G. dankt dem 7th Marie Curie ITN GENIUS Programm und dem OPTI2MAT Excellence Program of Région Wallonne and FNRS/FRFC. D.B. ist Forschungsdirektor des Fonds National de la Recherche Scientifique-FNRS.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403302> zu finden.

Vorstufensynthese



DBAPhen-Synthese



Schema 1. Synthese der Vorstufen **11**, **12** und **16** und anschließende In-situ-Generierung der DBAPhene **5–7**. Abfangreaktionen von **5** ergeben entweder **17** durch [3+2]-Cycloaddition mit DMAD oder **18** über Dimerisierung. a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, K_2CO_3 (2 M), Toluol, Ethanol; b) HCl in Dioxan (4 M), Mikrowellen, O_2 , 99%; c) PhMgBr , THF, 0°C; d) Tritylium- BF_4^- , Toluol, Acetonitril, 90°C; e) TEA; f) DMAD, TEA, DCM, 25°C, 53%; g) DMSO, NBu_3 , 190°C, 51%. DCM = Dichlormethan.

wobei nach erneuter Suzuki-Reaktion von **13** mit 1,5-Dibora-2,6-dioxa-sym-hydridacen-1,5-diol (**14**)^[13] das Produkt **15** erhalten wird. In einem zweiten Schritt ergibt eine HCl-induzierte Cyclisierung von **10** bzw. **15** unter Mikrowellenbestrahlung die Vorstufen **11** bzw. **16**. Aus **11** kann nun über eine Grignard-Reaktion mit anschließender Hydridabstraktion jene Vorstufe **12** erhalten werden, die an ihrer Kante mit einer Phenylgruppe substituiert ist.

Obwohl die Cyclisierung von **10** in der Gegenwart von Sauerstoff und unter harschen Reaktionsbedingungen (HCl , 130°C, 6 bar) stattfindet, wurde keine Zersetzung durch Oxidation oder Polymerisation beobachtet, und **11** kann durch Ausfällen in einer Ausbeute von 99% erhalten werden. Die selektive α -Addition von Phenylmagnesiumbromid an **11**, gefolgt von einer Hydridabstraktion bei 90°C durch Trityliumtetrafluoroborat, resultiert ausschließlich im kinetisch kontrollierten Hofmann-Produkt **12**, in dem der Phenylsubstituent am gesättigten α -Kohlenstoffatom (Hintergrundinformationen, Abbildung S2) lokalisiert ist. Die stabilen, geladenen Vorstufen **11**, **12** und **16** sind sehr gut in polaren organischen Lösungsmitteln löslich und können daher durch mehrfaches Ausfällen in *n*-Hexan gesäubert werden. Die Deprotonierung der Vorstufen **11**, **12** und **16** mit Triethylamin (TEA) ist der abschließende Schritt, durch den Lösungen von **5–7** unter inertnen Bedingungen hergestellt werden können.

Da **5–7** wegen ihrer hohen Reaktivität nicht isoliert werden konnten, wurde **5** in der Gegenwart von DMAD in

Iminiumprotons bei $\delta = 10.3$ ppm nachvollzogen werden. Zwar konnte selbst dann kein aufgelöstes Spektrum aufgezeichnet werden, wenn **6** bei –60°C generiert und vermessen wurde, jedoch lassen die beobachteten Signale im ^1H -NMR-Spektrum stark auf eine zwitterionische Struktur schließen (Hintergrundinformationen, Abbildung S6). Allgemein kann die deutliche Mehrheit der AMYs nicht über ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert werden, und nur wenige Beispiele isolierbarer AMYs sind bislang in der Literatur beschrieben.^[15] Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen des Cycloadditionsprodukts **17**, die über langsames Eindampfen von Dichlormethanlösungen gezüchtet wurden, belegt eindeutig die selektive Addition an die 1,3-Position der AMY-Seite. Zusätzlich wurde die Struktur der dimerisierten Verbindung **18** über NMR-spektroskopische Techniken und HR-ESI-MS bestimmt.

UV/Vis-Absorptionsspektren von **5–7** wurden in situ unter Inertbedingungen vermessen (Abbildung 2c). Mit der Generierung von **5** und **6** zeigt sich eine Absorption bei $\lambda = 580$ bzw. 536 nm, die sich aus der erweiterten Konjugation gegenüber jener der Vorstufen **11** und **12** ergibt, die Absorptionsmaxima bei $\lambda = 366$ bzw. 378 nm aufweisen. Gegenüber der Absorptionsbande von **5** ist diejenige von **6** schmäler verteilt und hypsochrom verschoben, was auf eine stärkere Lokalisation der negativen Ladung auf dem Phenyltragenden Kohlenstoffatom schließen lässt. Die Bildung von **18** durch Dimerisierung von **5** verursacht die Absorptions-schulter bei $\lambda = 420$ nm. Es konnte keine ähnliche Beobach-

Lösung generiert, wobei unmittelbar durch [3+2]-Cycloaddition das Produkt **17** entsteht. Ist jedoch kein DMAD in der Lösung vorhanden, ergibt die Aufarbeitung der Reaktionsmischung das dimerisierte Produkt **18** in einer Ausbeute von 3%. Eine solche Dimerisierung konnte auch für andere AMYs beobachtet werden.^[14] Wird eine auf 190°C vorgeheizte Lösung der Vorstufe **11** mit der hochsiedenden Base Tributylamin versehen, kann die Ausbeute an **18** auf 51% erhöht werden. Alle Zwischen- und Vorstufen wurden mithilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie HR-ESI-Massenspektrometrie (HR-ESI-MS) vollständig charakterisiert. Die Abreaktion der Vorstufe **12** in den in situ hergestellten Lösungen von **6** kann im ^1H -NMR-Spektrum am Verschwinden der charakteristischen Verschiebung des

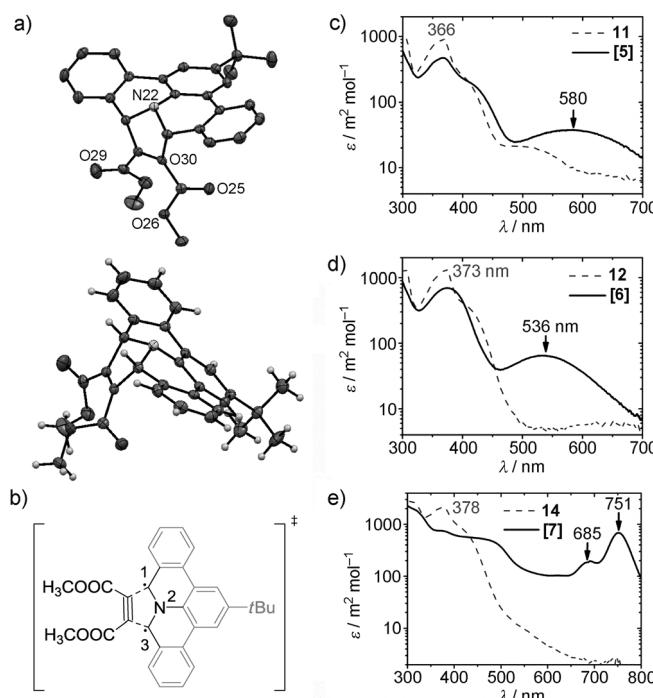
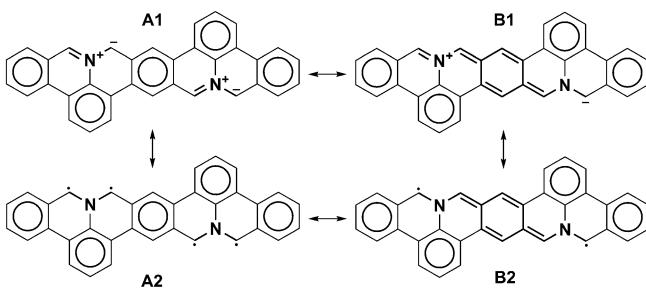


Abbildung 2. a) Die Molekülstruktur des Cycloadditionsprodukts **17** im Kristall zeigt eine selektive 1,3-Addition an die Stickstoffseite; b) schematischer Übergangszustand während der [2+3]-Cycloaddition von DBAPhen **5** mit DMAD; c)–e) UV/Vis-Absorptionsspektren in DCM der Vorstufen **11**, **12**, **16** zusammen mit denen der in situ generierten DBAPhene **5**–**7** unmittelbar nach Zugabe der Base.

tung für das Phenyl-substituierte Derivat **6** gemacht werden. Im Falle der sich wiederholenden Struktur im Dimer **7** wird ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 751$ nm beobachtet (zum Vergleich: $\lambda(\text{Heptazen}) = 728$ nm).^[15] Diese große bathochrome Verschiebung für **7** gegenüber der für **5** und **6** ist nicht nur auf eine erweiterte Konjugation in den zwei Mesomeren **A1** und **A2** (Schema 2) zurückzuführen, sondern auch auf eine zusätzliche chinoide Resonanzstabilisierung der beiden Stickstoffzentren in **B1** und **B2**.

DFT-Rechnungen mit dem Hybridfunktional HSEH1PBE und 6-31G(d) als Basissatz wurden durchge-



Schema 2. Skizze der chinoide Resonanzstabilisierung zweier benachbarter Wiederholungseinheiten in **B1** und **B2** im Vergleich zu den Strukturen **A1** und **A2**, in denen eine höhere Zahl an Clar-Sextetten vorliegt. Im Unterschied zur geschlossenschaligen Struktur **A1** ist **B2** ein Diradikal. Dies deutet die mögliche Stabilisierung eines offenscha- ligen Zustands an.

führt, um die Veränderung der geometrischen und elektronischen Strukturen bei einer Oligomerisierung vom Monomer (**5**) zum Tetramer (**ttm**) im Singulett-/Tripletztand nachzuvollziehen (Abbildung 3a). Des Weiteren wurden die niedrigsten elektronisch angeregten Zustände mit Singulettmultiplizität und die linearen optischen Absorptionsspektren der Oligomere auf TD-DFT- und AM1/CIS-Stufe berechnet. Eine HSEH1PBE-ESP-Ladungsanalyse ergab eine positive Ladung von ca. $0.35 |e|$ auf dem Stickstoffatom und eine negative Ladung von ca. $-0.23 |e|$ auf den benachbarten C-H-Brücken (Hintergrundinformationen, Abbildung S8). Dies ist im Einklang mit einer vorrangig ionischen Struktur im Grundzustand. Zusätzlich zeigt die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge mit ca. 1.36 \AA einen Doppelbindungscharakter in Übereinstimmung mit der zwitterionischen Struktur **A1** in Schema 2. Die Geometrie im Gleichgewichtszustand spricht für eine vornehmliche Clar-Form mit aromatischen Sextetten, die entlang der Zickzackkanten des Moleküls delokalisiert sind, wie es für **ttm** als Beispiel in Abbildung 3b gezeigt ist. Dies ist das Resultat des bindend-antibindenden Musters innerhalb des HOMO (Abbildung 3c, links). Besonderes Augenmerk ist hierbei sowohl auf den rein aromatischen Charakter der verknüpfenden Benzolringe als auch auf die HOMO-Beiträge der Koeffizienten an den Stickstoffbenachbarten Kohlenstoffzentren zu richten. Hier besteht eine klare Übereinstimmung zwischen der Elektronendichte

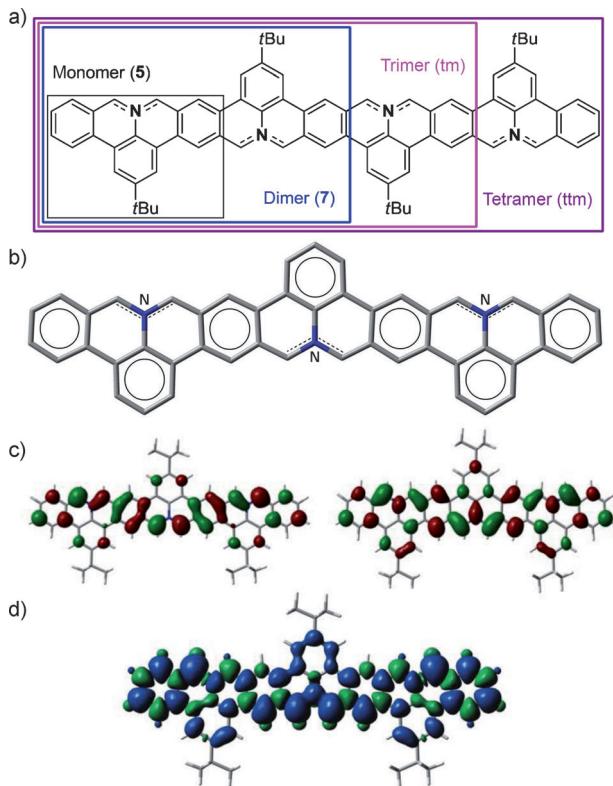


Abbildung 3. a) Chemische Struktur des Trimers (**tm**) und des Tetramers (**ttm**). b) Gleichgewichtsgeometrie von **tm**. Die N-C-Bindungslängen (gestrichelte Linien, $d_{\text{CN}} = 1.36 \text{ \AA}$) zeigen einen Doppelbindungscharakter in Übereinstimmung mit der Struktur **A1** in Schema 2. c) Molekülorbitale von **tm**. Links: HOMO; rechts: LUMO. d) Spindich- teverteilung von **tm** im Tripletztand.

im HOMO und der radikalischen Form **A2** (Schema 2). Ebenso ist die Überschuss-Spindichte im Triplettzustand an den Kohlenstoffatomen neben dem Stickstoffatom innerhalb der Streifenkante am höchsten, wie es für **tm** gezeigt ist (Abbildung 3d).

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Struktur des Grundzustands für alle repräsentativen Oligomere von **7** bis **tm** eine Überlagerung der ionischen und der radikalischen aromatischen Clar-Formen **A1** und **A2** ist. Festzustellen ist: 1) Die chinoide Form des LUMO von **tm** (Abbildung 3c, rechts) an den verbindenden Benzolringen ähnelt mehr den Resonanzformen **B1** und **B2**; und 2) der Grundzustand aller untersuchten Verbindungen ist ein Singulett, obgleich sich die Singulett-Triplett-Energiedifferenz von ca. 1 eV für das Monomer **5** auf ca. 0.2 eV für das Tetramer (**tm**) reduziert. In Übereinstimmung hierzu zeigte die EPR-spektroskopische Messung von **6** in Konzentrationen von 10^{-4} mol L⁻¹ kein Signal.

Die UV/Vis-Spektren von **5**, **7** und **tm** wurden auf TD-DFT- sowie auf AM1/CIS-Stufe berechnet (Hintergrundinformationen, Abbildungen S19–S21). Für das Monomer **5** zeigen beide Methoden zwei Absorptionsbanden im längerwelligeren Bereich, von denen der energetisch niedrigste Übergang eine nur schwache Oszillatiorstärke aufweist. Anhand ihrer relativen Intensität und energetischen Lage ordnen wir diese beiden Banden jenen zu, die bei $\lambda \approx 380$ und 540 nm gemessen wurden (Abbildung 2c). Mit zunehmender Ausdehnung des molekularen Rückgrats (für **tm**) nimmt der energetisch niedrigste Übergang einen dominanten HOMO-LUMO-Charakter an. Dies spiegelt sich in der großen bathochromen und hyperchromen Verschiebung wider (Hintergrundinformationen, Abbildung S21). Für länger werdende Streifen sagen beide theoretischen Methoden eine deutliche Verringerung der optischen Anregungsenergie voraus. Dies ist im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen.

Diese Ergebnisse legen es nahe, die Daten der Oligomere **7** bis **tm** auf unendlich ausgedehnte Streifen **N-ZGNR** zu extrapolieren (Abbildung 4a). Die lineare Näherung der HOMO-LUMO-Energiedifferenzen als Funktion der inversen Länge ergibt eine energetische Bandlücke von ca. 0.23 eV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von ca. 0.26 eV aus Berechnungen der elektronischen Bandstruktur mithilfe von spinpolarisierten DFT-Rechnungen (Abbildung 4e). Das HOCO (highest occupied crystalline orbital) und das LUCA (lowest unoccupied crystalline orbital) zeigen eine große Dispersion, obwohl die mit den Randzuständen assoziierten, flachen Banden typisch für GNRs mit Zickzakkanten sind. Ein Vergleich mit dem reinen Kohlenstoffhomologen **ZGNR** ist in den Hintergrundinformationen (Abbildung S15–S18) gegeben.

Zusammengefasst wurde eine Bottom-up-Methode zur Verwirklichung von Nanographenstreifen mit Stickstoff-dotierter Randstruktur vorgestellt, die auf der Synthese des bislang unbeschriebenen DBAPhens **5** beruht. Der Schlüsseleschritt in Form der Deprotonierung einer stabilen Vorstufe **10** ermöglicht es, die hochempfindliche Zickzakkrandstruktur in **5** unter milden und inertnen Bedingungen zu generieren. Die Möglichkeit zur Verlängerung zu Stickstoff-dotierten

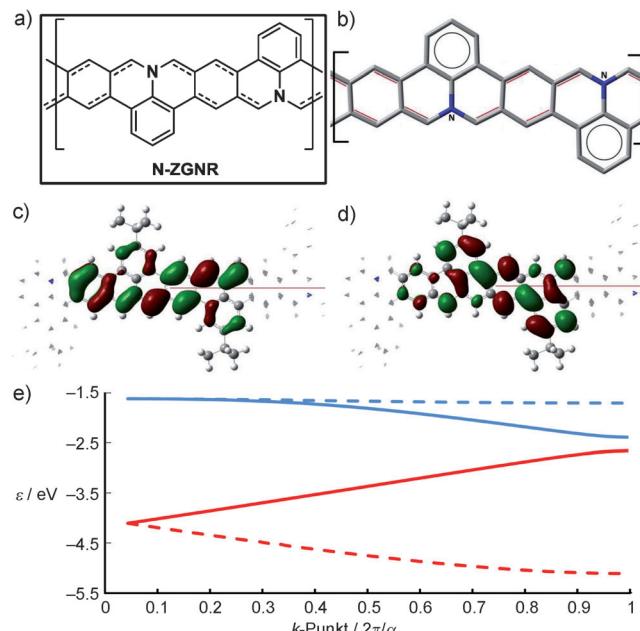


Abbildung 4. a) Chemische Struktur und b) Gleichgewichtsgeometrie des unendlichen Nanographenstreifens **N-ZGNR**. Die Bindungslängen (rote Linien, $d = 1.37$ Å) stimmen mit den chinoiden Strukturen **B1** und **B2** in Schema 2 überein; c,d) Molekülorbital von **N-ZGNR** am Ende des Valenz- bzw. Leitungsbands ($k = 2\pi/\alpha$). Links: HOCO; rechts: LUCA. e) Bandstruktur von **N-ZGNR**. Gezeigt sind die Grenzbänder: HOCO-1 (gestrichelt, rot), HOCO (rot), LUCA (blau) und LUCA+1 (gestrichelt, blau).

Zickzacknanographenstreifen wurde am Beispiel des Dimers **7** verdeutlicht. Diese Wiederholung des Strukturmotivs führt zu einer deutlichen bathochromen und hyperchromen Verschiebung. DFT-Rechnungen können die Entwicklung der geometrischen und elektronischen Eigenschaften für eine stetige Oligomerisierung bis zu einem unendlichen, Stickstoff-dotierten Zickzacknanographenstreifen **N-ZGNR** vorhersagen. Die Erweiterung auf Vorstufenpolymere über eine ähnliche Synthesevorschrift erscheint logisch, und Strategien zur weiteren Stabilisierung der Stickstoff-dotierten Zickzakkrandstruktur werden derzeit entwickelt, um letztlich stabile Stickstoff-dotierte Zickzacknanographenstreifen in Lösung herstellen zu können. Bedeutend ist ebenfalls die hohe chemische Reaktivität der 9a-Azaphenalenstruktur, die eine Verwendung in der Synthese ausgedehnter Stickstoffhaltiger PAKs möglich scheinen lässt.

Eingegangen am 13. März 2014
Online veröffentlicht am 11. August 2014

Stichwörter: Azomethin-Ylide · Nanographenstreifen · Organische Radikale · Phenalen · Polycyclen

- [1] a) W. Klyne, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1938**, 1991–1994; b) F. Gerson, *Helv. Chim. Acta* **1966**, 49, 1463–1467; c) P. B. Sogo, M. Nakazaki, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 1343–1345; d) D. H. Reid, *Tetrahedron* **1958**, 3, 339–352.
[2] a) G. D. O'Connor, T. P. Troy, D. A. Roberts, N. Chalyavi, B. Fückel, M. J. Crossley, K. Nauta, J. F. Stanton, T. W. Schmidt, J.

- Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14554–14557; b) M. K. Cyrański, R. W. A. Havenith, M. A. Dobrowolski, B. R. Gray, T. M. Krygowski, P. W. Fowler, L. W. Jenneskens, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2201–2207.
- [3] a) Y. Li, K.-W. Huang, Z. Sun, R. D. Webster, Z. Zeng, W. Zeng, C. Chi, K. Furukawa, J. Wu, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1908–1914; b) Y. Li, W.-K. Heng, B. S. Lee, N. Aratani, J. L. Zafra, N. Bao, R. Lee, Y. M. Sung, Z. Sun, K.-W. Huang, R. D. Webster, J. T. López Navarrete, D. Kim, A. Osuka, J. Casado, J. Ding, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14913–14922.
- [4] a) S. Xiao, S. J. Kang, Y. Wu, S. Ahn, J. B. Kim, Y.-L. Loo, T. Siegrist, M. L. Steigerwald, H. Li, C. Nuckolls, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2018–2023; b) A. Narita, X. Feng, Y. Hernandez, S. A. Jensen, M. Bonn, H. Yang, I. A. Verzhbitskiy, C. Casiraghi, M. R. Hansen, A. H. R. Koch, G. Fytas, O. Ivasenko, B. Li, K. S. Mali, T. Balandina, S. Mahesh, S. De Feyter, K. Müllen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 126–132; c) C.-A. Palma, K. Diller, R. Berger, A. Welle, J. Björk, J. L. Cabelllos, D. J. Mowbray, A. C. Papageorgiou, N. P. Ivleva, S. Matic, E. Margapoti, R. Niessner, B. Menges, J. Reichert, X. Feng, H. J. Räder, F. Klappenberg, A. Rubio, K. Müllen, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4651–4658; d) F. Schlüter, T. Nishiuchi, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1538–1542; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1564–1568; e) X. Yang, X. Dou, A. Rouhani, L. Zhi, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216–4217; f) M. G. Schwab, A. Narita, Y. Hernandez, T. Balandina, K. S. Mali, S. De Feyter, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18169–18172; g) L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540–2543; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2588–2591; h) L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640–7654; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7758–7773.
- [5] a) L. Talirz, H. Söde, J. Cai, P. Ruffieux, S. Blankenburg, R. Jafaar, R. Berger, X. Feng, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, C. A. Pignedoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2060–2063; b) A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, R. Kishi, Y. Shigeta, M. Nakano, K. Tokunaga, K. Kamada, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1430–1437; c) A. Konishi, Y. Hirao, M. Nakano, A. Shimizu, E. Botek, B. Champagne, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021–11023; d) S. Banerjee, D. Bhattacharyya, *Comput. Mater. Sci.* **2008**, *44*, 41–45; e) K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17954–17961.
- [6] a) J. Ferrer, V. M. Garcia-Suarez, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1696–1717; b) J. Ferrer, V. M. Garcia-Suarez, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1670–1671; c) R. C. Haddon, *Nature* **1975**, *256*, 394–396.
- [7] P. A. Koutentis, Y. Chen, Y. Cao, T. P. Best, M. E. Itkis, L. Beer, R. T. Oakley, A. W. Cordes, C. P. Brock, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3864–3871.
- [8] a) Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 197–204; b) Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7857–7889.
- [9] E. Clar, G. S. Fell, M. H. Richmond, *Tetrahedron* **1960**, *9*, 96–105.
- [10] a) D. Farquhar, D. Leaver, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 24–25; b) M. J. S. Dewar, N. Trinajstic, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1754–1755.
- [11] S. O'Brien, D. C. C. Smith, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2907–2917.
- [12] B. Braida, C. Walter, B. Engels, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7631–7637.
- [13] J. F. Cairns, H. R. Snyder, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2810–2812.
- [14] a) P. V. Guerra, V. A. Yaylayan, *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 12523–12529; b) F. Freeman, G. Govindarajoo, *Rev. Heteroat. Chem.* **1995**, *13*, 123–147.
- [15] a) E. Lopez-Calle, M. Keller, W. Eberbach, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1438–1453; b) Y. Kobayashi, I. Kumadaki, T. Yoshida, *Heterocycles* **1977**, *8*, 387–390; c) J. P. Freeman, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 241–261; d) H. Seidl, R. Huisgen, R. Knorr, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 904–914.