

Optische Stabilität axial-chiraler push-pull-substituierter Buta-1,3-diene: Effekt einer einzelnen Methylgruppe auf der Oberfläche von C_{60}^{**}

Michio Yamada, Pablo Rivera-Fuentes, W. Bernd Schweizer und François Diederich*

Axiale Chiralität beruht auf der eingeschränkten Rotation um eine Einfachbindung, und die gängigsten Verbindungen mit dieser Eigenschaft sind Biaryl-derivate. Das Biaryl-Strukturelement kommt nicht nur in vielen optisch aktiven Naturstoffen vor,^[1] sondern auch in zahllosen enantiomerenreinen Liganden für die asymmetrische Katalyse, z. B. in 1,1'-Binaphthalin-Derivaten.^[2] Chiralitätsachsen treten auch in substituierten Allenen,^[3] Alkyldicycloalkanen,^[4] Spiranen und Buta-1,3-dienen auf. Es gibt allerdings nur wenige Beispiele für sterisch überladene axial-chirale Buta-1,3-diene. Abbildung 1SI in den Hintergrundinformationen enthält eine Übersicht von entsprechenden Verbindungen, die vor allem auf frühe Arbeiten von Köbrich, Mannschreck und Mitarbeitern zurückgehen.^[5]

Im Verlauf der letzten Jahre haben wir eine Reihe nichtplanarer push-pull-substituierter Buta-1,3-diene durch [2+2]-Cycloaddition von Tetracyanethen (TCNE) oder 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) mit elektronendonorsubstituierten Alkinen und anschließende Cycloreversion synthetisiert.^[6–8] In mehreren dieser Systeme sind die Buta-1,3-dien-Einheiten sterisch stark überladen, und das Auftreten von Konformeren, die sich durch Rotation um die zentrale C-C-Einfachbindung nur langsam ineinander umwandeln, konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.^[7] Allerdings schlugen alle Bemühungen fehl, axial-chirale Enantiomere zu trennen.

Die durch Umsetzung mit TCNE und TCNQ erhaltenen stabilen und gut löslichen nichtplanaren Push-Pull-Chromophore sind starke Elektronenakzeptoren,^[6] was uns dazu bewog, sie mit C_{60} zu verknüpfen, um Löslichkeit und Akzeptoreigenschaften des Kohlenstoffkäfigs zu verbessern.^[9]

Hier berichten wir über Synthese und Kristallstruktur von Kupplungsprodukten aus C_{60} und Push-Pull-Chromophoren, die über eine Cycloadditions-Cycloreversions-Sequenz mit

TCNE und TCNQ erhalten wurden. Das Hauptaugenmerk gilt dabei den herausragenden stereochemischen Eigenschaften der axial-chiralen Buta-1,3-diene, bei denen eine einzelne Methylgruppe am Fullerenkäfig die Barriere der Rotation um die Chiralitätsachse so stark erhöht, dass Trennung, Isolierung und chiroptische Charakterisierung der Enantiomere nichtplanarer Charge-Transfer(CT)-Chromophore des Buta-1,3-dien-Typs erstmals möglich wurden.^[10]

Die Synthese der Verbindungen 1–6 (Schema 1) begann mit einer Fullerenalkynylierung, die Komatsu et al.^[11] und unsere Gruppe^[12] 1994 unabhängig voneinander entwickelten. Die Addition lithierter *N,N*-Dimethylanilino(DMA)-substituierter Acetylene an C_{60} mit anschließender Protonierung (mit AcOH) oder Methylierung (mit MeI) lieferte die Zwischenverbindungen 7 und 8. (Letztere wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert; Abbildung 2SI.) Nachfolgende Umsetzung mit TCNE oder TCNQ ergab die Produkte 1–4, in denen nichtplanare CT-Chromophore in Form von push-pull-substituierten Buta-1,3-dienen direkt mit dem Kohlenstoffkäfig verbunden sind. Die Verbindungen 5 und 6, bei denen der CT-Chromophor und das Fulleren durch einen Acetylenspacer voneinander getrennt sind, entstanden durch Addition von $Me_3Si-C\equiv C-Li$ an C_{60} , anschließende Entschützung zu 9, oxidative Hetero-Hay-Kupplung zu 10 und nachfolgende Cycloaddition-Cycloreversion.

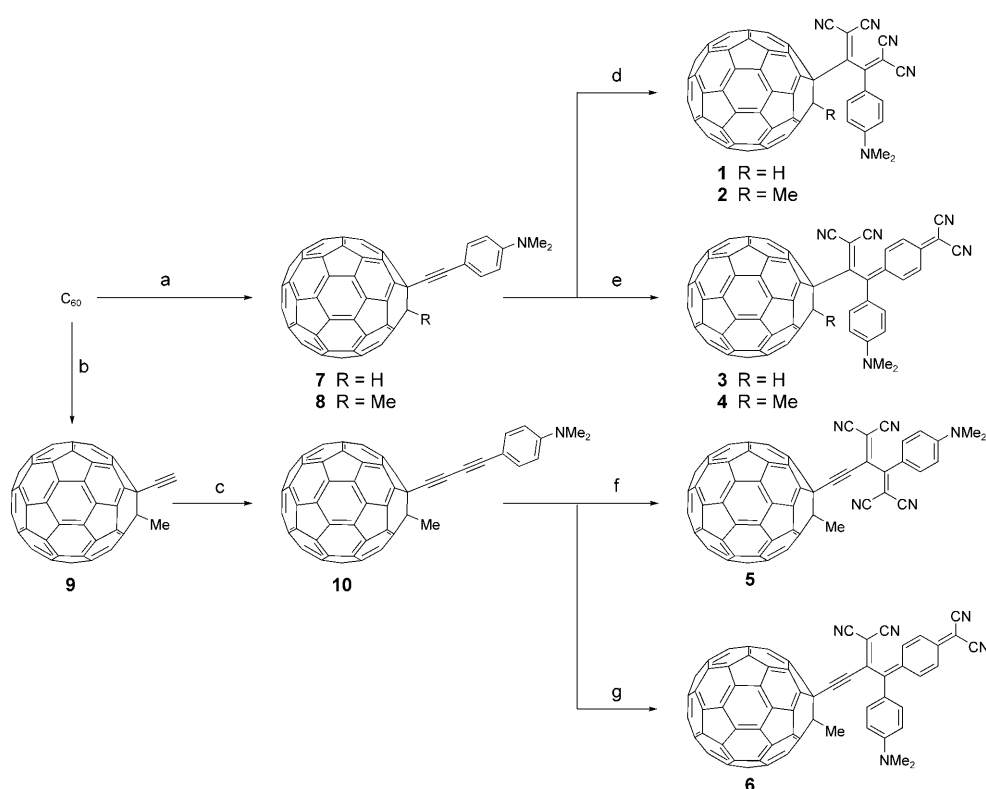
Alle Kupplungsprodukte aus Fulleren und CT-Chromophor sind tiefgefärbige, bei Raumtemperatur und an der Luft stabile Feststoffe. Wegen der Nichtplanarität der push-pull-substituierten Buta-1,3-dien-Einheit sind sie in gängigen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 gut löslich. Das erwartete [6,6]-Additionsmuster am Fulleren (Addition an die gemeinsame Kante zweier Sechsringe) wird durch die typischen UV/Vis-Absorptionsmaxima $\lambda_{max} = 431–434$ und 702 nm für 7, 8 und 10 bestätigt.^[13] Die UV/Vis-Spektren von 1–6 weisen intensive und breite CT-Banden mit Maxima zwischen 450 und 700 nm auf (Abbildung 18SI–23SI). Die Zugabe von CF_3COOH bewirkte deutliche hypochrome Verschiebungen, aber nach Zugabe von Base (Et_3N oder K_2CO_3) traten die ursprünglichen CT-Banden wieder auf.

Die Verbindungen 2, 4 und 6 wurden durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert (Abbildung 1). Dabei wurde nicht nur die Addition der beiden Reste an die [6,6]-Bindung des Fulleren bestätigt, sondern auch eine beträchtliche Bindungsalternanz im DMA-Ring sichtbar, die auf eine erhebliche Konjugation im Grundzustand hinweist (Abbildung 3SI). Die Push-Pull-Chromophore von 2, 4 und 6 weichen stark von der Planarität ab, was hauptsächlich in einer

[*] Dr. M. Yamada, P. Rivera-Fuentes, Dr. W. B. Schweizer, Prof. Dr. F. Diederich
Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich
Hönggerberg, HCI, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 446-321-109
E-Mail: diederich@org.chem.ethz.ch
Homepage: www.diederich.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds und der Forschungskommission der ETH gefördert. Die Rechnungen wurden durch das „C4 Competence Center for Computational Chemistry“ der ETH Zürich ermöglicht. M.Y. bedankt sich bei der JSPS für ein Nachwuchswissenschaftler-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906853> zu finden.



Scheme 1. a) 1. {[4-(N,N-Dimethylamino)phenyl]ethynyl}lithium, THF, 20 °C; 2. AcOH oder MeI, 20 °C bzw. 40 °C, 25 % (7), 31 % (8); b) 1. [(Trimethylsilyl)ethynyl]lithium, THF, 20 °C; 2. MeI, 40 °C; 3. K₂CO₃, THF/MeOH (2:1), 20 °C, 18 % (9); c) 4-Ethynyl-N,N-dimethylanilin, CuCl, O₂, TMEDA, PhCl, 20 °C, 61 % (10); d) TCNE, 1,2-Dichlorethan, 20 °C, 39 % (1), 80 % (2); e) TCNQ, 1,2-Dichlorethan oder PhCl, 80 °C bzw. 132 °C, 62 % (3), 94 % (4); f) TCNE, PhCl, 20 °C, 97 % (5); g) TCNQ, PhCl, 80 °C, 41 % (6). TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin.

Verdrillung der Buta-1,3-dien-Einheiten entlang der Chiralitätsachse zum Ausdruck kommt.

Je nach Art des zweiten Addenden auf der Fullerenoberfläche (H oder Me) und Vorliegen eines Acetylen- spacers

dien-Einheit, und die C₁-symmetrischen Moleküle sind axialchiral. Der Grund dafür ist die auf der Fullerenoberfläche fest verankerte Methylgruppe. Ist sie durch ein H-Atom ersetzt (in 1 bzw. 3), so ist die Rotation um die zentrale Bindung der

unterscheiden sich die Spektren der Kupplungsprodukte in C₂D₂Cl₄ stark (siehe die Hintergrundinformationen). In diesem Zusammenhang sind zwei Drehbewegungen um C-C-Einfachbindungen zu betrachten: die Rotation um die Bindung, die den CT-Chromophor mit dem Fulleren verbindet, und die Rotation um die zentrale Bindung der Buta-1,3-dien-Einheit. Obwohl alle Kupplungsprodukte 1–6 achirale Fulleren-Additionsmuster aufweisen, deuten die ¹³C-NMR-Spektren nur bei 1, 3, 5 und 6 auf C_s-Symmetrie hin, die selbst bei 193 K in CD₂Cl₂ erhalten bleibt. Dagegen sind 2 und 4, die eine Methylgruppe als zweiten Addenden auf der Fullerenoberfläche, aber keinen Acetylen-spacer aufweisen, gemäß ihren ¹³C-NMR-Spektren C₁-symmetrisch. Diese niedrigere Symmetrie von 2 und 4 ist Ausdruck einer gehinderten Rotation um die zentrale C-C-Einfachbindung der Buta-1,3-

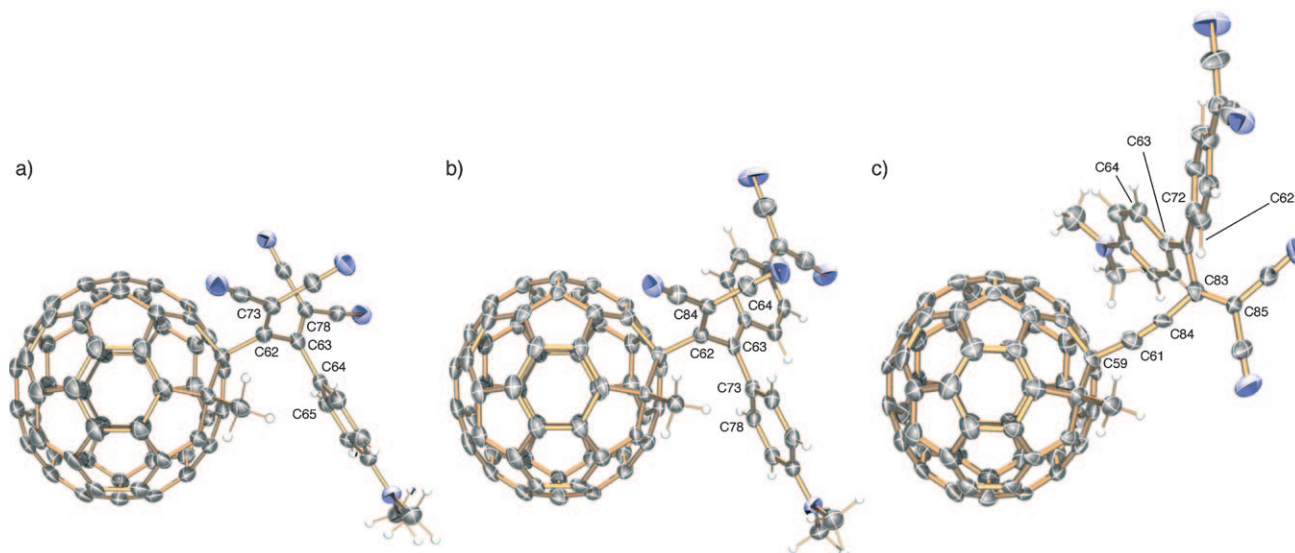


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen von a) 2, b) 4 und c) 6. (Ohne Lösungsmittelmoleküle. Schwingungsellipsoide bei 173–223 K mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.) Ausgewählte Diederwinkel [°]: a) C78–C63–C62–C73 74.1, C78–C63–C64–C65 46.0; b) C64–C63–C62–C84 79.8, C64–C63–C73–C78 54.0; c) C72–C62–C83–C85 60.1, C72–C62–C63–C64 26.6.

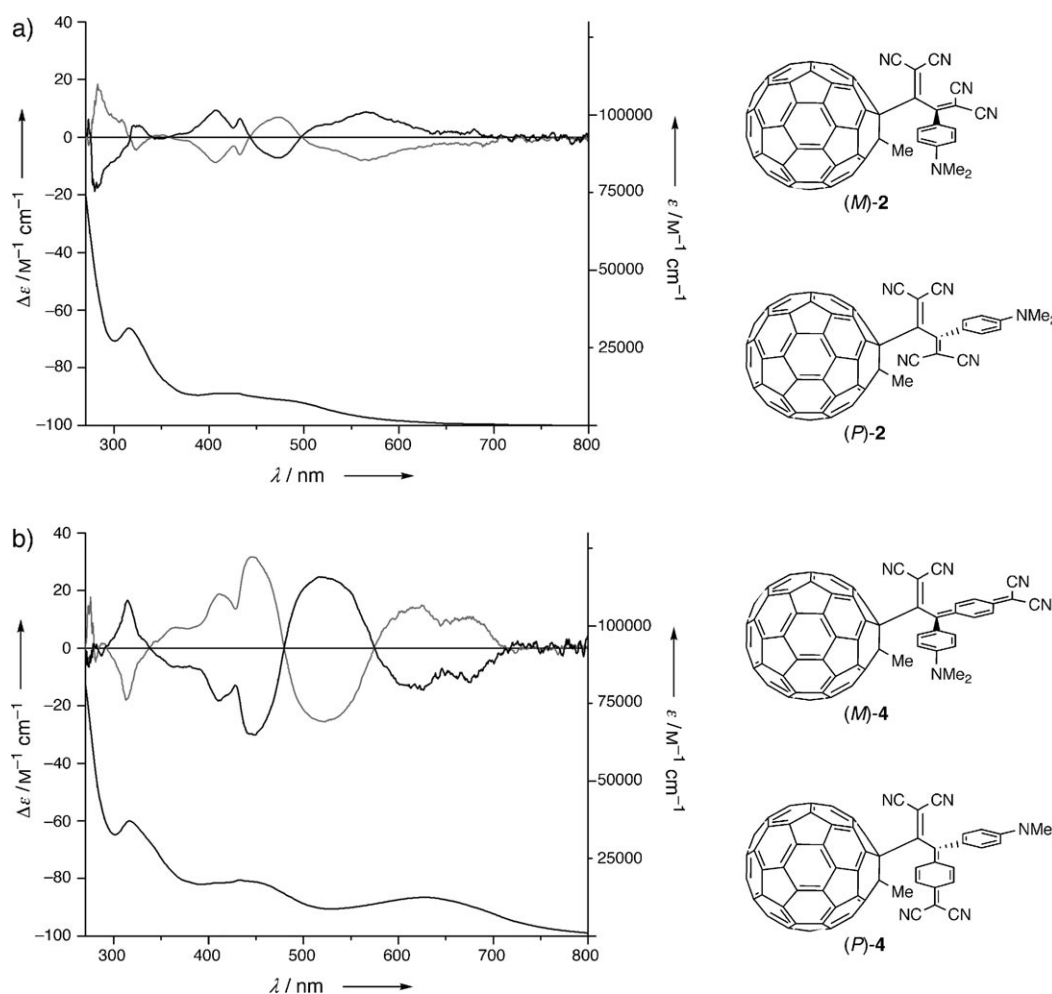


Abbildung 2. a) Oben: CD-Spektren von enantiomerenreinem (+)-**2** (schwarze Linie) und (–)-**2** (graue Linie). Unten: UV/Vis-Spektrum. b) Oben: CD-Spektren von enantiomerenreinem (+)-**4** (schwarze Linie) und (–)-**4** (graue Linie). Unten: UV/Vis-Spektrum. Alle Spektren wurden in CH_2Cl_2 aufgenommen.

Butadieneinheit schnell auf der NMR-Zeitskala. Dies ist auch der Fall, wenn der Abstand zwischen Methylgruppe und Butadien durch den Einschub einer Acetyleneinheit erhöht wird (in **5** und **6**). Die Paare axial-chiraler Enantiomere (*P*)-**2**/*M*-**2** und (*P*)-**4**/*M*-**4** sind in Abbildung 2 dargestellt.

Bei den Verbindungen **1–3** kann man ^1H -NMR-spektroskopisch bei 298 K eine Atropisomerie beobachten, und zwar bezüglich der Rotation um die C–C-Einfachbindung, die die Butadieneinheit mit dem Fulleren verknüpft. Die beiden Atropisomere der C_s -symmetrischen Verbindung **1** liegen im Verhältnis 1.0:0.65 vor ($\Delta G = 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Erhitzen auf 368.2 K bewirkt eine zunehmende Signalverbreiterung (Abbildung 24SI). Da die Koaleszenztemperatur oberhalb von 368.2 K liegt, kann man, gestützt auf die Eyring-Gleichung, davon ausgehen, dass die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger größer als $17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist. Das ^1H -NMR-Spektrum der C_1 -symmetrischen Verbindung **2** enthält ebenfalls zwei Signale, die Atropisomeren im Verhältnis 1.0:0.19 und somit einem ΔG -Wert von $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ entsprechen. Wiederum verbreitern sich die Signale beim Erhitzen, und ΔG^\ddagger sollte größer als $17.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ sein. Auch bei der C_s -symmetrischen Verbindung **3** wird Atropisomerie beobachtet, und das

Isomerenverhältnis beträgt 1.0:0.48 ($\Delta G = 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). In diesem Fall wurde die Koaleszenztemperatur ($T_c = 345 \pm 5 \text{ K}$) experimentell erreicht, und ΔG^\ddagger wurde zu $16.1 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt. Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** weist hingegen nur ein einziges C_1 -symmetrisches Atropisomer aus: Wegen der sterischen Abstoßung zwischen der Methylgruppe am Fulleren und der Cyclohexa-2,5-dien-1,4-diyliden-Gruppe liegt das entsprechende Gleichgewicht ganz auf einer Seite. Anhand von Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie (DFT)) mit dem B3LYP-Funktional^[14] und dem 6-31G*-Basisatz wurde die Energiedifferenz zwischen den beiden Atropisomeren von **4** auf $4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ geschätzt (für die berechneten Strukturen und deren Zuordnung siehe die Hintergrundinformationen). Es fällt auf, dass die gemäß den Rechnungen bevorzugten Atropisomere von **2** und **4** den Kristallstrukturen stark ähneln.

Es stellte sich nun die Frage, ob die Barriere der Rotation um die Chiralitätsachse der C_1 -symmetrischen Verbindungen **2** und **4** hoch genug sei, um eine Enantiomerentrennung zu ermöglichen. Tatsächlich gelang dies durch HPLC auf einer chiralen (*S,S*)-WHELK-O1-Phase mit Enantiomerenverhältnissen e.r. > 99:1 (Abbildung 28SI). Die beiden Verbindungen (+)-**2** und (+)-**4** weisen hohe optische Drehwerte auf (+770 bzw. +5800). Die CD-Spektren von (+)-**2**/(-)-**2** und (+)-**4**/(-)-**4** verhalten sich jeweils wie Bild und Spiegelbild und zeigen mit den CT-Absorptionen verbundene Cotton-Effekte (Abbildung 2). Daraus lässt sich zweifelsfrei folgern, dass es sich bei (\pm)-**2** und (\pm)-**4** um axial-chirale Butadiene handelt. Die CD-Spektren von (+)-**2**/(-)-**2** ändern sich beim Ansäuern mit Trifluoressigsäure (TFA) drastisch, nehmen ihre ursprüngliche Form nach Neutralisieren mit Et_3N aber wieder an (Abbildung 29SI). Andererseits beobachtet man nach Ansäuern einer Lösung von (+)-**4**/(-)-**4** in CH_2Cl_2 (mit TFA) und anschließendem Neutralisieren (mit Et_3N) einen deutlichen Intensitätsverlust der CD-Banden (Abbildung

30SI). Dies deutet darauf hin, dass die Racemisierungsbarriere für (+)-4/(–)-4 niedriger ist als für (+)-2/(–)-2.

Die Aktivierungsparameter der Racemisierung wurden in einer kinetischen Studie bestimmt. Sowohl (+)-2/(–)-2 als auch (+)-4/(–)-4 racemisierten schon bei leichtem Erhitzen, wobei sich die zuerst genannte Verbindung als optisch stabiler erwies. Die Racemisierung der (+)- und (–)-Enantiomere wurde mithilfe von CD-Spektroskopie in 1,2-Dichlorethan verfolgt, und die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurden anhand von Ausgleichsgeraden in der Auftragung des molaren Circular dichroismus $\Delta\epsilon$ gegen die Zeit bei verschiedenen Temperaturen ermittelt (Abbildung 31SI–41SI). Die Aktivierungsparameter wurden anschließend aus dem Arrhenius-Graphen und der Eyring-Gleichung erhalten (Tabelle 1). Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Racemisierung von (+)-2/(–)-2 (Halbwertszeit bei 313 K: $\tau_{1/2} =$

Tabelle 1: Kinetische Parameter, erhalten aus Arrhenius-Graphen und Eyring-Gleichung.^[a]

	ΔH^\ddagger [kcal mol ^{–1}]	ΔS^\ddagger [cal mol ^{–1} K ^{–1}]	$\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}}$ [kcal mol ^{–1}]	E_a [kcal mol ^{–1}]	$\tau_{1/2}$ (313 K) [h]
2	27.6 ± 2.3	9.7 ± 6.7	24.8 ± 0.3	28.2 ± 2.2	5.9 ± 2.4
4	11.8 ± 1.0	–38.3 ± 3.2	23.3 ± 0.1	12.4 ± 1.0	1.2 ± 0.1

[a] Alle Daten sind Mittelwerte aus drei Messungen.

5.9 h) ist ca. 1.5 kcal mol^{–1} höher als für (+)-4/(–)-4 ($\tau_{1/2} = 1.2$ h), was in Einklang mit unseren qualitativen Beobachtungen ist. Dieser Unterschied wird darauf zurückgeführt, dass die Cyclohexa-2,5-dien-1,4-diyliden-Einheit flexibler ist als die Dicyanvinyl-Einheit und ihre Verdrillung unter Verlust der Planarität weniger ungünstig ist.

Die absolute Konfiguration der axial-chiralen Butadiene wurde durch Vergleich von experimentellen und berechneten Spektren ermittelt (zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) auf B3LYP-Niveau^[14]). Aus Abbildung 46SI ist ersichtlich, dass die TD-DFT-Berechnungen für (*M*)-2 und (*M*)-4 die CD-Banden von (–)-2 bzw. (–)-4 im Großen und Ganzen gut wiedergeben (bezüglich Vorzeichen, Intensität und Lage der Cotton-Effekte). Somit konnte beiden Verbindungen – (–)-2 und (–)-4 – die absolute Konfiguration *M* zugeordnet werden. Auch die Absorptionsspektren von **2** und **4** wurden durch die TD-DFT-Rechnungen gut reproduziert (Abbildung 42SI und 43SI).

Zusammenfassend haben wir eine neue Klasse axial-chiraler Buta-1,3-diene mit Konjugation zwischen nichtplanaren Push-Pull-Chromophoren und dem Fulleren C₆₀ erschlossen. Es ist uns gelungen, ihre Enantiomere zu trennen und deren absolute Konfiguration zu bestimmen. Die Untersuchung gibt einen Einblick in neue Aspekte der Chiralität von Fulleren-derivaten, wobei die Käfigoberfläche eine besondere Rolle spielt.^[10,15] Es zeigt sich ein bemerkenswerter Unterschied zwischen dem sterischen Effekt einer Methylgruppe und dem eines H-Atoms – beide starr auf der Fullerenoberfläche verankert – auf die Rotation um eine benachbarte Einfachbindung. Die Studie offenbart, in welcher Weise ein C₆₀-Käfig

eine Molekülstruktur sterisch beeinflussen kann, und eröffnet einen Zugang zu neuen chiralen Buta-1,3-dienen.

Eingegangen am 4. Dezember 2009

Online veröffentlicht am 1. April 2010

Stichwörter: Axiale Chiralität · Buta-1,3-diene · Charge-Transfer-Chromophore · Circular dichroismus · Fullerene

- [1] Übersichten: a) G. Bringmann, M. Breuning, S. Tasler, *Synthesis* **1999**, 525–558; b) P. Lloyd-Williams, E. Giral, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 145–157; siehe auch: c) L. Zhang, H. Jiang, X. Cao, H. Zhao, F. Wang, Y. Cui, B. Jiang, *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 3961–3972; d) G. Bringmann, D. Menche, J. Kraus, J. Mühlbacher, K. Peters, E.-M. Peters, R. Brun, M. Bezabih, B. M. Abegaz, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5595–5610; e) G. Bringmann, K. Maksimenka, J. Mutanyatta-Comar, M. Knauer, T. Bruhn, *Tetrahedron* **2007**, 63, 9810–9824; f) G. Bringmann, K. Maksimenka, T. Bruhn, M. Reichert, T. Harada, R. Kuroda, *Tetrahedron* **2009**, 65, 5720–5728.
- [2] a) *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Band I–III (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999** und **2004**, Supplement 1–2; b) *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York, **2000**.
- [3] J. L. Alonso-Gómez, P. Schanen, P. Rivera-Fuentes, P. Seiler, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10564–10568.
- [4] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1994**.
- [5] a) S. Goldschmidt, R. Riedle, A. Reichardt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 604, 121–132; b) G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner, W. Zündorf, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3794–3806; c) M. Rösner, G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 775–776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 741–742; d) S. Warren, A. Chow, G. Fraenkel, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15402–15410.
- [6] 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) T. Michinobu, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, B. Frank, N. N. P. Moonen, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1889–1905; c) M. Kivala, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2007**, 4731–4733; d) M. Kivala, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, B. Enko, P. Seiler, I. B. Müller, N. Langer, P. D. Jarowski, G. Gescheidt, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4111–4123.
- [7] a) M. Kivala, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6473–6477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6357–6360; b) B. Frank, Doktorarbeit, ETH Zürich, **2010**.
- [8] J. L. Alonso-Gómez, A. G. Petrovic, N. Harada, P. Rivera-Fuentes, N. Berova, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8396–8100.
- [9] Ausgewählte Beispiele: a) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527–2547; b) B. M. Illescas, N. Martín, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5986–5995; c) M. Carano, T. Da Ros, M. Fantì, K. Kordatos, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Prato, S. Roffia, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7139–7144; d) B. Jousset, G. Sonmez, F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3478–3482; e) A. A. Popov, I. E. Kareev, N. B. Shustova, E. B. Stukalin, S. F. Lebedkin, K. Seppelt, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11551–11568.
- [10] Das Potenzial von Fullerenoberflächen zur Verstärkung des Effekts chiraler Umgebungen wurde kürzlich bei enantioselektiven katalytischen Additionen an C₆₀ nachgewiesen: S. Filip

- pone, E. E. Maroto, Á. Martín-Domenech, M. Suarez, N. Martín, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 578–582.
- [11] K. Komatsu, Y. Murata, N. Takimoto, S. Mori, N. Sugita, T. S. M. Wan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6101–6102.
- [12] H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1427–1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1366–1368.
- [13] A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061–1067.
- [14] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [15] a) C. Thilgen, I. Gosse, F. Diederich, *Top. Stereochem.* **2003**, *23*, 1–124; b) C. Thilgen, F. Diederich, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5049–5135.
-