

Bis(phosphoryl)-verbrückte Biphenyle durch radikalische Phosphanylierung: Synthese, photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften**

Achim Bruch, Aiko Fukazawa, Eriko Yamaguchi, Shigehiro Yamaguchi* und Armido Studer*

Das Design von neuen elektronenarmen π -konjugierten Strukturen ist von besonderer Bedeutung für die Entwicklung halbleitender Materialien vom n-Typ^[1] und von Polymeren mit kleiner Bandlücke.^[2] Solche Materialien haben großes Potenzial für Anwendungen in der organischen Elektronik, wozu beispielsweise Dünnschichttransistoren und Photovoltaikzellen zählen. Biphenyle mit elektronenziehenden Gruppen sind einfache und geeignete Gerüste zum Aufbau solcher π -Systeme. Es reicht jedoch nicht aus, elektronenziehende Gruppen schlicht an die Biphenyleinheit anzuknüpfen, da Biphenyle wegen der Substituenten in verdrehter Konformation vorliegen, welche die π -Konjugation verringert. Dieses Problem wird elegant gelöst, wenn eine elektronenziehende Einheit als verbrückendes Element verwendet wird. In diesem Zusammenhang sind Hauptgruppenelemente als verbrückende Gruppe vielversprechend, da mit einer solchen Gruppe nicht nur das Biphenylgerüst in einer planaren Geometrie fixiert wird, sondern auch die elektronische Struktur durch die Wahl des Elements je nach den Anforderungen modifizierbar ist.^[3] Diesen Kriterien folgend wurden mehrere elektronenarme Dibenzoheterole **1** mit Si,^[4] P,^[5] und S^[6] als verbrückende Elemente beschrieben und in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. P-haltigen π -Systemen wurde dabei wegen ihrer reichhaltigen Folgechemie, wie der Umsetzung zu Oxiden, Sulfiden und Metall/Lewis-Säure-Komplexen, beachtliche Aufmerksamkeit geschenkt.^[7] Unter den verschiedenen aus Phosphanen zugänglichen Verbindungen sind Phosphanoxide und -sulfide wegen ihres hohen elektronenziehenden Charakters von besonderem Interesse.^[8,9]

Wir schlagen nun das Bis(phosphoryl)-verbrückte Biphenyl (BPB) **2** als neuartiges elektronenarmes Biphenyl vor, das folgende Eigenschaften aufweist: a) eine kompakte und planare Struktur für effektive Orbitalüberlappung und

b) eine hohe Elektronenaffinität durch die zwei Phosphanoxideinheiten. Die verwandten Biphenyle **3** mit Si,^[10,11] S,^[12] Se^[13] und C^[14] als verbrückenden Elementen wurden bereits beschrieben (Abbildung 1). Hier berichten wir über die Synthese dieses neuartigen Biphenylgerüsts und diskutieren sein Potenzial als Elektronenakzeptoreinheit.

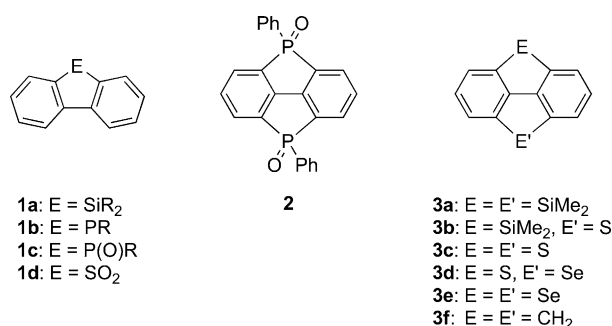


Abbildung 1. Elektronenziehende Dibenzoheterole **1** und doppelt verbrückte Biphenyle **2** und **3**.

Unsere ursprünglichen Versuche, BPB **2** durch vierfache Lithiierung von 2,2,2',2'-Tetrabrombiphenyl (**4**) sowie anschließendes Abfangen mit Dichlorphenylphosphan und P-Oxidation herzustellen, schlugen fehl. Das Problem bestand in der mehrfachen Lithiierung von **4**.^[15]

Wir zeigten kürzlich, dass die Phosphanylierung von Arylradikalen eine hocheffiziente Methode zur Synthese von Arylphosphanen ist.^[16] Die Reaktionen verliefen unter relativ milden Bedingungen, und es waren keine teuren Übergangsmetallkatalysatoren erforderlich. Dabei wurden stannilierte und silylierte Phosphane als Reagentien eingesetzt, und die Umsetzungen verliefen in hohen Ausbeuten. Wir vermuteten daher, dass **2** durch mehrfache radikalische Phosphanylierung von Biphenyl **4** mit Bis(trimethylstannyl)phenylphosphan und darauffolgende Oxidation zugänglich sein sollte.

Zunächst versuchten wir, die radikalische Phosphanylierung von **4** unter Verwendung von leicht herstellbarem (Me₃Sn)₂PPh und α,α' -Azobisisobutyronitril (AIBN) als Initiator bei 80°C in Benzol durchzuführen. Unter diesen Bedingungen wurde das Startmaterial binnen 24 h jedoch nur geringfügig umgesetzt, und nach H₂O₂-Oxidation konnte kein gewünschtes BPB **2** detektiert werden (Tabelle 1, Nr. 1). Dasselbe Ergebnis wurde bei einer Reaktionstemperatur von 125°C erhalten (Tabelle 1, Nr. 2). Allerdings bildete sich das gewünschte BPB innerhalb von 24 h in Spuren unter Nutzung

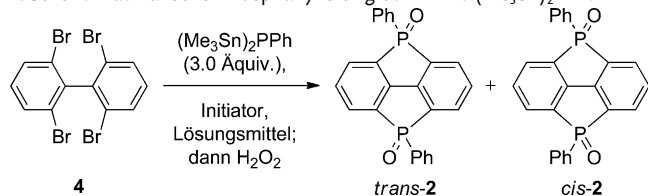
[*] A. Bruch, Prof. Dr. A. Studer
 Organisch-Chemisches Institut
 Westfälische Wilhelms-Universität
 Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
 E-Mail: studer@uni-muenster.de

Prof. Dr. A. Fukazawa, E. Yamaguchi, Prof. Dr. S. Yamaguchi
 Department of Chemistry, Graduate School of Science
 Nagoya University and JST-CREST
 Furo, Chikusa, Nagoya 464-8602 (Japan)
 E-Mail: yamaguchi@chem.nagoya-u.ac.jp

[**] A.S. und A.B. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201104114> zu finden.

Tabelle 1: Radikalische Phosphanylierung von **4** mit $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{PPh}$.

					
Nr.	Initiator (Äquiv.)	Solvens	T [°C]	t [h]	Ausb. [%] ^[a]
1	AIBN (0.2)	Benzol	80	24	–
2	AIBN (0.2)	Benzol	125	24	–
3	V-40 (0.2)	Benzol	125	24	Spuren
4	V-40 (0.5)	Benzol	125	84	30/29
5	V-40 (0.5)	PhCF ₃	125	50	29/27

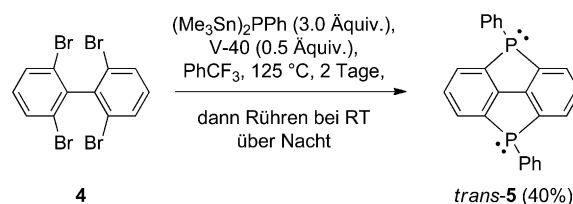
[a] Ausbeute der isolierten *trans*/*cis*-Isomere von **2**.

von 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril) (V-40) als Initiator (Tabelle 1, Nr. 3). Eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirkte einen höheren Umsatz, und nach H_2O_2 -Oxidation fielen *trans*-**2** und *cis*-**2** in guten Ausbeuten an (Tabelle 1, Nr. 4). Wie erwartet verlief die Oxidation nicht diastereoselektiv, und beide Isomere resultierten in ähnlichen Ausbeuten. Durch die Verwendung von Benzotrifluorid als Lösungsmittel konnte die Reaktionszeit auf zwei Tage verkürzt werden, ohne die Ausbeute dabei zu verringern (Tabelle 1, Nr. 5). Der Erfolg dieser Umsetzung belegt die Effizienz der radikalischen Phosphanylierung: Vier hochreaktive Arylradikale werden nacheinander abgefangen, und obwohl die Cyclisierung zum zweiten fünfgliedrigen Ring eine substantielle Ringspannung aufbaut (siehe unten) gelingt der finale Ringschluss in akzeptabler Ausbeute.

Einkristalle von *trans*-**2** und *cis*-**2** wurden aus einer Lösung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan gewonnen und durch Röntgendiffraktometrie analysiert (Abbildung 2).^[17] Wie erwartet zeigen die Biphenyleinheiten in beiden Verbindungen nahezu planare Geometrie, was eine effektive π -Konjugation über das Gerüst vermuten lässt. Bemerkenswert sind die Längen

der endocyclischen P-C-Bindungen: 1.8369(16)–1.8431(17) Å in *trans*-**2** und 1.828(2)–1.839(2) Å in *cis*-**2**. Dies sind unserer Kenntnis nach die längsten publizierten Bindungen für Triarylphosphanoxide ohne Wasserstoffbrücken (1.801–1.833 Å). Weiterhin sind die zentralen C1–C1'-Bindungen (*trans*-**2**: C1–C1* 1.442(3) und 1.443(3) Å; *cis*-**2**: C1–C7 1.442(3) Å) deutlich kürzer als jene in Biphenyl (C1–C1' 1.494 Å)^[18] und Dibenzophospholoxid (C1–C1' 1.480 Å).^[19] Diese Beobachtungen charakterisieren die hochgespannte Struktur, verursacht durch die Anellierung mit zwei Phosphorylgruppen.

Isomerenreines Phosphan *trans*-**5** kristallisierte in 40% Ausbeute aus, wenn die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt wurde (Schema 1). Dieses Er-


Schema 1. Synthese von *trans*-**5**.

gebnis zeigt, dass **5** bei Raumtemperatur in Lösung eine *trans*/*cis*-Isomerisierung durch Inversion am Phosphoratom eingehen kann. Wir bestimmten daraufhin die Isomerisierungsbarriere durch Lösen von *trans*-**5** in CDCl_3 und verfolgten die Isomerisierung mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie, wobei eine Aktivierungsenergie von $E_A = (21.0 \pm 1.6) \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt wurde. Dieser Wert ist signifikant kleiner als typische Barrieren in Dibenzophospholderivaten ($25\text{--}27 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[20] Generell wird diskutiert, dass die Barriere zur pyramidalen Inversion des P-Atoms in Phospholderivaten vom Grad der Aromatizität des planaren Phosphorfragments im Übergangszustand abhängt.^[20a] Um Einblicke in die Beziehung zwischen der Struktur und der Aromatizität im Übergangszustand zu erhalten, führten wir Energieminimierungen für **5** und Dibenzophosphol **1b** ($\text{R} = \text{Ph}$) auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau durch. Die Aktivierungsbarrieren wurden zu +25.7 und +27.5 kcal mol^{-1} für **5** bzw. **1b** berechnet und stimmen mit den experimentellen Befunden semiquantitativ überein. Die auf dem HF/6-311+G(d,p)-Niveau unter Verwendung der energieminimierten Strukturen erhaltenen „Nucleus-independent-chemical-shift-Werte“ (NICS-Werte) in den Übergangszuständen sind jedoch miteinander vergleichbar (NICS(0): –10.4 für **5**, –9.8 für **1b**; NICS(1): –8.0 für **5**, –8.8 für **1b**). Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass wenigstens in diesem Fall nicht der aromatische Charakter des Phosphorings im Übergangszustand, sondern die höhere Ringspannung in **5** primär für die herabgesetzte Inversionsbarriere verantwortlich ist.

Anschließend konzentrierten wir uns auf die Strukturmodifizierung des BPB-Gerüsts. Das Tetrabrombiphenyl **4** wurde durch Iridium-katalysierte C-H-Borylierung^[21] in das Bis(pinakolatoboronat) **6** überführt, das mit verschiedenen Aryliodiden zu den diarylierten Biphenylen **7** gekuppelt wurde (Schema 2). Radikalische Phosphanylierung der Bi-

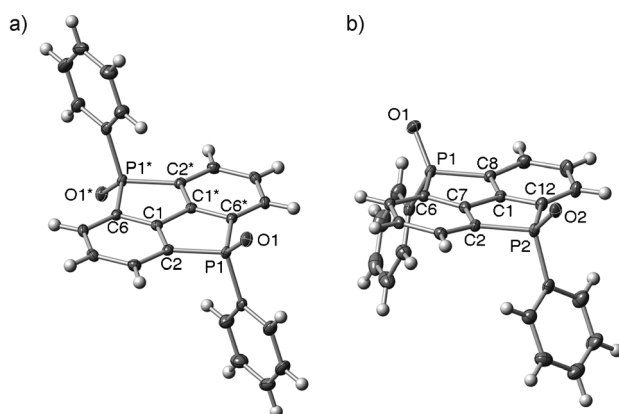
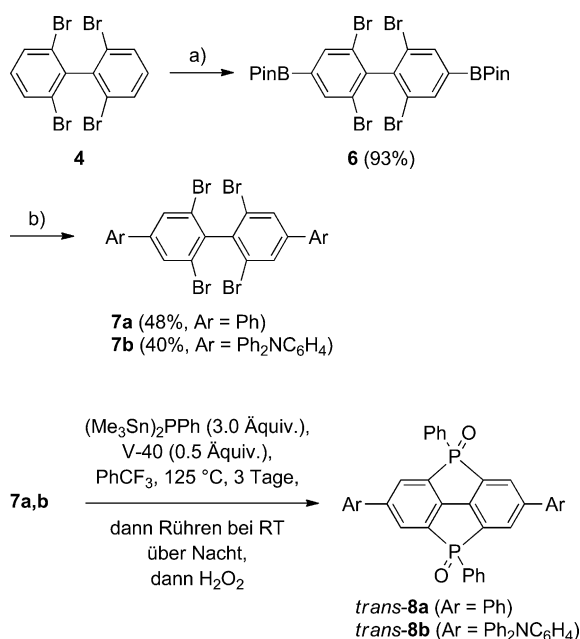


Abbildung 2. Röntgenkristallstrukturen von a) *trans*-**2** und b) *cis*-**2**. Solvensmoleküle sind für *cis*-**2** weggelassen. Für *trans*-**2** wurden zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in einer Elementarzelle gefunden; eine der Strukturen ist gezeigt. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Scheme 2. Synthese von 4,4'-diarylierten BPBs. a) $\{[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2\}$, B_2Pin_2 , TBME, 60 °C. b) ArI, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, K_3PO_4 , Dioxan, Wasser, 100 °C. cod = Cyclooctadien, Pin = Pinakol, TBME = *tert*-Butylmethylether.

phenyle **7** lieferte die gewünschten BPBs **8** (*trans*-**8a**: 22 %, *trans*-**8b**: 13 %).

UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Bis(phosphoryl)-verbrückten Biphenyle *cis*-**2** und *trans*-**2** sowie der π -verlängerten Derivate *trans*-**8a,b** wurden aufgenommen. Die erhaltenen photophysikalischen Daten sind in Tabelle 2 zum Vergleich mit denjenigen von Mono(phosphoryl)-verbrücktem Biphenyl (Dibenzophospholoxid **1c** ($\text{R} = \text{Ph}$)^[5e] und Bis(silylen)-verbrücktem Biphenyl **3a**^[10] zusammengefasst. In den UV/Vis-Absorptionsspektren zeigen die *cis*- und *trans*-BPBs **2** eine Absorptionsbande mit einem Maximum (λ_{abs}) bei 347 nm und einem relativ kleinen molaren Absorptionskoeffizienten von $\epsilon = 337$ für *cis*-**2** bzw. $\epsilon = 367$ für *trans*-**2**. Die *cis*- und *trans*-Isomere haben unabhängig von ihrer Konfiguration nahezu identische Spektren. In den Fluoreszenzspektren weisen *cis*- und *trans*-**2** eine blaue

Tabelle 2: Photophysikalische Daten für verbrückte Biphenyle.^[a]

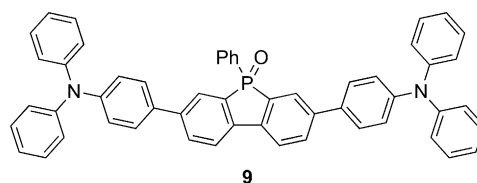
	UV/Vis-Absorption		Fluoreszenz	
	λ_{abs} [nm] ^[b]	ϵ [$\times 10^3$]	λ_{em} [nm] ^[c]	Φ_{f} ^[d]
<i>cis</i> - 2	347	0.337	387	0.03
<i>trans</i> - 2	347	0.367	387	0.03
<i>trans</i> - 8a	375 (sh)	3.50	422	0.20
<i>trans</i> - 8b	399	37.6	547	0.34 (0.30)
1c ^[e]	332	0.794	366	0.042
3a ^[f]	285	12.1	361	0.08
9	396	43.5	499	0.89 (0.18)

[a] In CH_2Cl_2 , wenn nicht anders vermerkt. [b] Nur das Absorptionsmaximum bei der größten Wellenlänge ist angegeben. [c] Emissionsmaximum bei Anregung mit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. [d] Absolute Fluoreszenzquantenausbeuten erhalten mithilfe eines kalibrierten Systems mit Ulbricht-Kugel mit $\pm 3\%$ Fehlertoleranz. Fluoreszenzquantenausbeuten im Festkörper sind in Klammern angegeben. [e] Lit. [5e]. [f] Lit. [10]; in Cyclohexan.

Emission mit einem Maximum (λ_{em}) bei 387 nm auf, wobei jedoch die Quantenausbeute niedrig ausfällt ($\Phi_{\text{f}} = 0.03$). Bemerkenswerterweise liegen sowohl das Absorptions- als auch das Fluoreszenzmaximum von **2** bei wesentlich größeren Wellenlängen als jene von Dibenzophospholoxid **1c** ($\text{R} = \text{Ph}$) und dem Bis(silylen)-verbrückten Biphenyl **3a**. Diese Befunde sind auf den kleinen HOMO-LUMO-Abstand in **2** zurückzuführen, der, wie durch TD-DFT-Rechnungen (TD = Time-Dependent) gezeigt wurde, durch ein niedrig liegendes LUMO hervorgerufen wird (siehe Hintergrundinformationen).

Die Phenyl- und Diphenylaminophenyl-substituierten Derivate *trans*-**8a** und *trans*-**8b** zeigen λ_{abs} -Werte bei 375 bzw. 399 nm und λ_{em} -Werte bei 422 bzw. 547 nm. Gegenüber denen der BPBs **2** sind sie rotverschoben, was eine effektive Verlängerung der π -Konjugation zeigt. Während bei den Biphenylenen **2** eine nur schwache Fluoreszenz festzustellen war, zeigten die π -verlängerten Derivate *trans*-**8a** und *trans*-**8b** intensivere Emissionen mit Φ_{f} -Werten von 0.20 bzw. 0.34.

Eine hervorzuhebende Eigenschaft der Bis(phosphoryl)-verbrückten Biphenyle ist ihr durch die Phosphorylgruppen verursachter Elektronen zug. Bemerkenswerterweise ist der λ_{em} -Wert des Bis(diphenylaminophenyl)-substituierten BPB *trans*-**8b** um 122 nm höher als der von Bis(diphenylamino)quarterphenylen ($\lambda_{\text{em}} = 425$ nm in CHCl_3).^[22] Um die elektronenziehenden Eigenschaften vergleichen zu können, synthetisierten wir ausgehend von 4,4'-Dibrom-2,2'-diiod-1,1'-biphenyl auch Mono(phosphoryl)-verbrücktes Biphenyl **9** (siehe Hintergrundinformationen). Die photophysikalischen Daten der beiden Verbindungen in verschiedenen Lö-



sungsmitteln sind in Tabelle S7 zusammengefasst (siehe Hintergrundinformationen). Bei beiden Verbindungen zeigt das Absorptionsmaximum nur geringe Lösungsmittelabhängigkeit, während die Fluoreszenzspektren mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wesentliche bathochrome Verschiebungen aufweisen. Daraus ist ersichtlich, dass diese Moleküle polarere Strukturen im angeregten Zustand als im Grundzustand haben. Um den Grad der Polarität der Strukturen im angeregten Zustand zu vergleichen, setzten wir die Lippert-Mataga-Gleichung ein [Gl. (1)].^[23] Hier sind μ_{E} und μ_{G} die Dipolmomente im angeregten bzw. im Grundzustand, $\Delta\nu$ die Stokes-Verschiebung und Δf die Orientierungspolarisierbarkeit. Diese ist durch Gleichung (2) gegeben, in der ϵ die Dielektrizitätskonstante und n der Brechungsindex des Lösungsmittels sind.^[24]

$$\Delta\nu = \frac{2}{hc} \frac{(\mu_{\text{E}} - \mu_{\text{G}})^2}{a^3} \Delta f + \text{const.} \quad (1)$$

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2)$$

Für *trans*-**8b** und **9** stellten wir lineare Abhängigkeiten von $\Delta\nu$ in Abhängigkeit von Δf fest (Abbildung 3). Die für *trans*-**8b** und **9** erhaltenen Geradensteigungen betragen 16900 bzw. 13400 cm^{-1} . Diese Ergebnisse zeigen, dass der

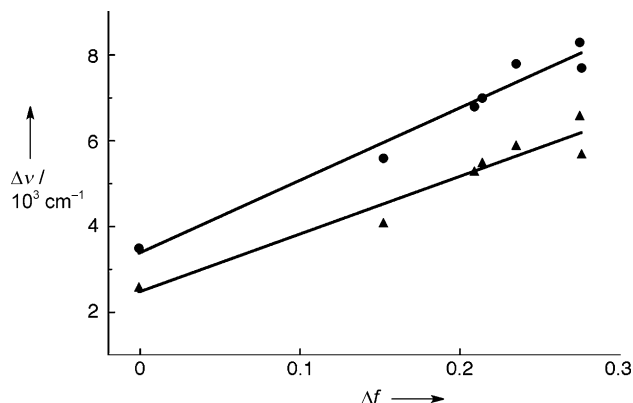


Abbildung 3. Lippert-Mataga-Diagramme für *trans*-**8b** (●) und **9** (▲).

elektronenziehende Charakter des Bis(phosphoryl)-verbrückten Biphenyls deutlich größer als derjenige des Mono(phosphoryl)-verbrückten Analogons ist. Weiterhin wurden für **8a** und **9** im Lippert-Mataga-Diagramm nur geringe Abweichungen bei der Verwendung von *i*PrOH als Lösungsmittel beobachtet. Dies zeigt, dass außergewöhnliche Lösungsmittelleffekte in *i*PrOH durch Wasserstoffbrückenbildung vernachlässigbar klein sind.

Das $\text{Ph}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ -substituierte BPB *trans*-**8b** bewahrt seine relativ hohe Fluoreszenzquantenausbeute sogar im Festkörper ($\Phi_F = 0.30$). Dagegen zeigt das substituierte Dibenzo-phospholoxid **9** einen drastischen Φ_F -Abfall beim Übergang von der Lösung zum Festkörper ($\Phi_F = 0.89$ in Lösung, 0.18 im Festkörper). Dieses Phänomen wird vermutlich durch den erhöhten sterischen Anspruch der beiden Phosphorylgruppen in *trans*-**8b** verursacht, der intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper unterdrückt. Der genaue Grund bleibt jedoch im Moment noch unklar.

Wir untersuchten auch die elektrochemischen Eigenschaften dieser beiden π -Systeme. Die Cyclovoltammogramme von *trans*-**8b** und **9** sind in Abbildung 4 dargestellt. *trans*-**8b** und **9** zeigen erste reversible Reduktionen bei einem Po-

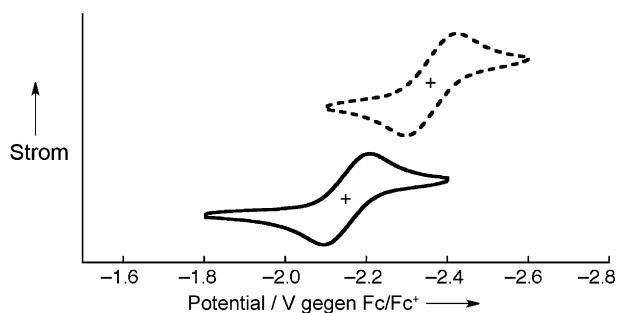


Abbildung 4. Cyclovoltammogramme von *trans*-**8b** (—) und **9** (----) in THF mit $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ (0,1 M) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mVs^{-1} .

tential von -2.15 bzw. -2.36 V (gegen Fc/Fc^+). Diese Beobachtungen demonstrieren ebenfalls, dass die beiden Phosphorylbrücken in *trans*-**8b** den elektronenziehenden Charakter effektiv erhöhen.

Wir haben hier gezeigt, dass die radikalische Phosphanylierung von Tetrabrombiphenylen hochgespannte Bis(phosphoryl)-verbrückte Biphenyle liefert. Der Einbau von zwei Phosphorylgruppen als verbrückenden Elementen ist ein effizienter Ansatz, um ein rigides Biphenylgerüst mit stark elektronenziehendem Charakter aufzubauen. In jüngster Zeit wurden mehrere faszinierende Phosphoryl-verbrückte π -konjugierte Verbindungen entwickelt und fanden Anwendung als nützliche elektronenziehende Gerüste. Unter diesen Beispielen ist das hier vorgestellte Bis(phosphoryl)biphenyl ein einfacher Grundkörper, der viele Anwendungen als Baustein in der organischen Elektronik finden sollte.

Eingegangen am 15. Juni 2011

Online veröffentlicht am 25. Oktober 2011

Stichwörter: Biaryle · Fluoreszenz · Phosphole · Konjugation · Radikalische Arylierungen

- [1] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3876–3892, zit. Lit.
- [2] A. Ajayaghosh, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 181–191, zit. Lit.
- [3] A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1386–1400.
- [4] K. L. Chan, M. J. McKiernan, C. R. Towns, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7662–7663.
- [5] Aktuelle Beispiele: a) S. Zhang, R. Chen, J. Yin, F. Liu, H. Jiang, N. Shi, Z. An, C. Ma, B. Liu, W. Huang, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3438–3441; b) N. Fukawa, T. Osaka, K. Noguchi, K. Tanaka, *Org. Lett.* **2010**, 12, 1324–1327; c) J. Yin, S.-L. Zhang, R.-F. Chen, Q.-D. Ling, W. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 15448–15458; d) K. Geramita, J. McBee, T. D. Tilley, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 820–829; e) H.-C. Su, O. Fadhel, C.-J. Yang, T.-Y. Cho, C. Fave, M. Hissler, C.-C. Wu, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 983–995.
- [6] Aktuelle Beispiele: a) I. I. Perepichka, I. F. Perepichka, M. R. Bryce, L.-O. Pålsson, *Chem. Commun.* **2005**, 3397–3399; b) C. Wang, H. Dong, H. Li, H. Zhao, Q. Meng, W. Hu, *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 4155–4160.
- [7] Übersichtsartikel über P-haltige π -konjugierte Materialien: a) T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4681–4727; Korrektur: T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 303; b) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1578–1604.
- [8] Aktuelle Beispiele: a) Y. Ren, T. Baumgartner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1328–1340; b) Y. Liu, J. Feng, A. Ren, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 2500–2509; c) T. Baumgartner, T. Neumann, B. Wirges, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6323–6328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6197–6201.
- [9] a) A. Fukazawa, T.-a. Murai, L. Li, Y. Chen, S. Yamaguchi, C. R. Chim. **2010**, 13, 1082–1090; b) A. Fukazawa, Y. Ichihashi, Y. Kosaka, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1729–1740; c) A. Fukazawa, M. Hara, T. Okamoto, E.-C. Son, C. Xu, K. Tamao, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2008**, 10, 913–916.
- [10] M. Shimizu, H. Tatsumi, K. Mochida, K. Oda, T. Hiyama, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1238–1247.
- [11] T. Kimura, Y. Izumi, N. Furukawa, Y. Minoshima, *Heteroat. Chem.* **1996**, 7, 143–147.
- [12] T. Kimura, Y. Ishikawa, N. Furukawa, *Chem. Lett.* **1993**, 635–636.

- [13] T. Kimura, Y. Ishikawa, S. Ogawa, T. Nishio, I. Iida, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6355–6358.
- [14] B. M. Trost, P. L. Kinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2591–2593.
- [15] In der Tat wurde nur die Dilithiierung von **4** mit einem Überschuss an Butyllithium beschrieben: Q. Perron, J. Praz, A. Alexakis, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, 20, 1004–1007.
- [16] a) S. Vaillard, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, A. Studer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6653–6656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6533–6536; b) A. Bruch, A. Ambrosius, R. Frohlich, A. Studer, D. B. Guthrie, H. Zhang, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11452–11454; c) M.-C. Lamas, A. Studer, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2236–2239.
- [17] Kristallographische Daten für *trans*-**2** und *cis*-**2**: siehe Hintergrundinformationen. CCDC 829426 (*trans*-**2**) und 829425 (*cis*-**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [18] G. B. Robertson, *Nature* **1961**, 191, 593–594.
- [19] A. Decken, CCDC 254271 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [20] a) W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6205–6216; b) M. Widhalm, L. Brecker, K. Mereiter, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 1355–1369.
- [21] a) T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaoura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 390–391; b) T. Ishiyama, J. Takagi, J. F. Hartwig, N. Miyaoura, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3056.
- [22] Z. H. Li, M. S. Wong, Y. Tao, M. D'Iorio, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 921–927.
- [23] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **2006**, S. 205–213.
- [24] Obwohl die Lippert-Mataga-Gleichung ursprünglich das Vorhandensein eines molekularen Dipols annimmt, wurde gezeigt, dass sie auf mehrere quadrupolare π -konjugierte Verbindungen anwendbar ist; a) B. Strehmel, A. M. Sarker, J. H. Malpert, V. Strehmel, H. Seifert, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1226–1236; b) F. C. Krebs, H. Spanggaard, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7185–7192; c) C.-H. Zhao, E. Sakuda, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10603–10612.