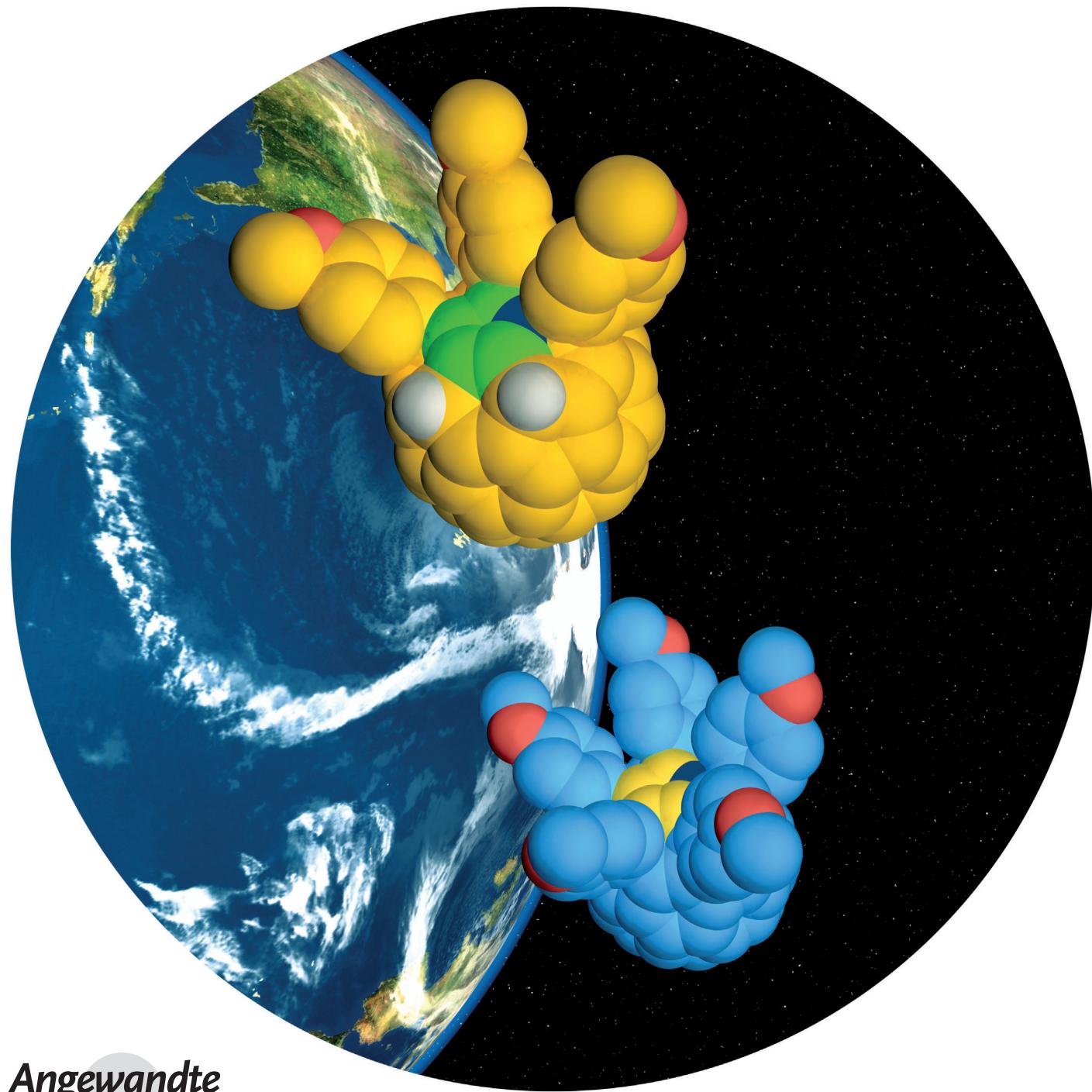


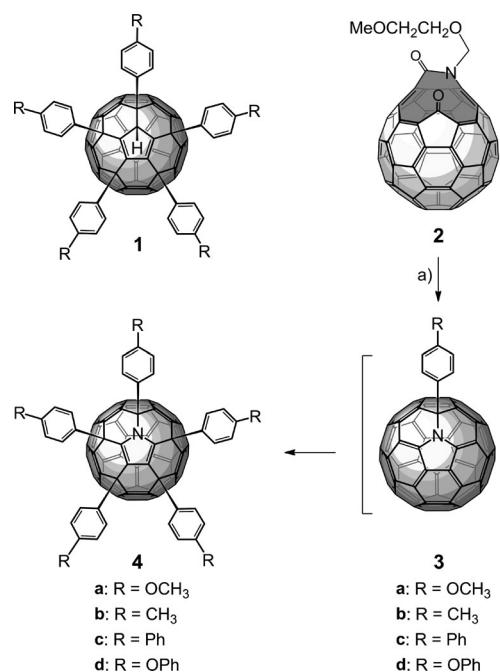
Pentaarylazafullerene und ihre Triaryldihydro- und Tetraarylmonohydro-Zwischenstufen**

Regina Neubauer, Frank W. Heinemann, Frank Hampel, Yves Rubin* und Andreas Hirsch*



Azafullerene sind Homologe der reinen Kohlenstoff-Fullerenen, die man durch Substitution eines oder mehrerer Gerüstkohlenstoffatome des Fullerenkäfigs durch Stickstoff erhält. Der Hauptvertreter dieser interessanten Klasse ist das Monoazafulleren-Radikal $C_{59}N^+$, welches isoelektronisch zu C_{60}^- ist und in Form seines stabilen Dimers isoliert werden kann.^[1] Die elektrophile Arylierung mit elektronenreichen Arenen führt zu Monoaddukten mit der allgemeinen Formel $C_{59}NAr$ (**3**, Schema 1), wobei die Arylierung in α -Position zum Stickstoffatom und an der zugehörigen [6,6]-Doppelbindung stattfindet.^[2]

Im Gegensatz zu der reichhaltigen Vielfalt von höheren C_{60} -Addukten und deren zugehörigen Additionsmustern sind höhere Azafullerenaddukte kaum beschrieben.^[3] Insbesondere C_s -symmetrische 6,9,12,15,18-Pentaaryl-1-hydro[60]fullerene (**1**, „Pentaarylfullerene“, Schema 1) gehören zu einer ungewöhnlichen Klasse von Fullerenderivaten, die zuerst durch eine Friedel-Crafts-Arylierung von $C_{60}Cl_6$ in Benzol^[4] und anschließend durch fünffache Addition von Organokupferreagentien an C_{60} ^[5] hergestellt wurden. Neben der Vielzahl an Fullerenderivaten ist dieses Additionsmuster einzigartig: Einer der Fünfringe des Fullerengerüsts wird vom restlichen π -System isoliert, und es entsteht somit eine im Fullerengerüst eingebettete Cyclopentadien-Struktureinheit, die wiederum nach Deprotonierung mit einer Vielzahl an Übergangsmetallen komplexiert werden kann. Ein weiterer faszinierender Aspekt dieses 6,9,12,15,18-Additionsmusters ist die Fähigkeit bestimmter Derivate, supramolekulare säulenförmige Stapel im Festkörper oder in Lösung zu bilden, indem die kugelförmige Fullerenuntereinheit mit dem Hohlraum, der durch die fünf Arylsubstituenten des Nachbarmoleküls entsteht, wechselwirkt.^[6] Diese Neigung zur Selbstorganisation hat zu kolumnaren Flüssigkristallen geführt,^[6a] und darüber hinaus wurde kürzlich die Kontrolle der Phasentrennung zwischen dem Elektronendonator-Polymer



Schema 1. Synthese der Pentaarylazafullerene **4a–d** über eine säurekatalysierte Umlagerung von **2** zu Azafullerenen **3a–d** und anschließende Pentaarylierung unter den Reaktionsbedingungen: a) *p*-TsOH, Luft, R-C₆H₅/o-DCB (1:5), 150°C, 6 h.

und dem Elektronenakzeptor-Fulleren erreicht, was für „Bulk-Heterojunction“-Solarzellen von großem Wert ist.^[7]

Höhere Azafullerenaddukte mit einem zu den C_{60} -Derivaten vergleichbaren Pentaadditionsmuster wurden erstmals in der Arbeitsgruppe Hirsch entdeckt, indem $C_{59}NAr$ -Addukte **3** mit einem Überschuss an ICl umgesetzt wurden, was zu tetrachlorierten Aryladdukten $C_{59}NArCl_4$ mit einer isolierten Pyrrolunterstruktur führt.^[3b] Ein ähnliches Pentaadditionsmuster des $C_{59}N$ wurde von Zhang et al. ausgehend von einer geöffneten C_{60} -Oxafulleroid-Käfigstruktur durch eine komplizierte Sequenz von Reaktionen und Umlagerungen erhalten.^[3c] Weiterhin wurde erst kürzlich das gleiche Pentaadditionsmuster durch die Trifluormethylierung von $(C_{59}N)_2$ erhalten. $C_{59}N(CF_3)_5$ wurde neben weiteren höheren Addukten gebildet und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.^[3d]

Insgesamt fehlt jedoch ein allgemeiner Syntheseweg zu pentaarylierten Azafullerenen **4**. Wir berichten hier über eine effiziente Synthese der Addukte **4a–d**. Diese gelingt mithilfe einer säurekatalysierten Umlagerung des Ketolactams **2** zu $C_{59}N^+$, welches wiederum in situ mit einem elektronenreichen Aren in der Reaktionslösung analog einer Friedel-Crafts-Reaktion reagiert. Unerwarteterweise wurden Triaryldihydro-[$C_{59}N$]fulleren-Addukte $C_{59}NAr_3H_2$ (*rac*-**5a**, **6a**, **7a**, und *rac*-**8a**, Schema 2) und Tetraarylmonohydro-[$C_{59}N$]fulleren-Addukte $C_{59}NAr_4H$ (*rac*-**9a** und *rac*-**10a,d**) als Zwischenstufen isoliert. Dieses Ergebnis gibt einen außerordentlich wertvollen Einblick in den Mechanismus der gesamten Pentaarylierungsreaktion des Azafullerendimers ($C_{59}N$)₂.

Während gewöhnlich monoarylierte Azafullerene $C_{59}NAr$ (**3a–d**) ausgehend vom ($C_{59}N$)₂ hergestellt werden, können sie auch direkt aus der Vorstufe **2** erhalten werden,

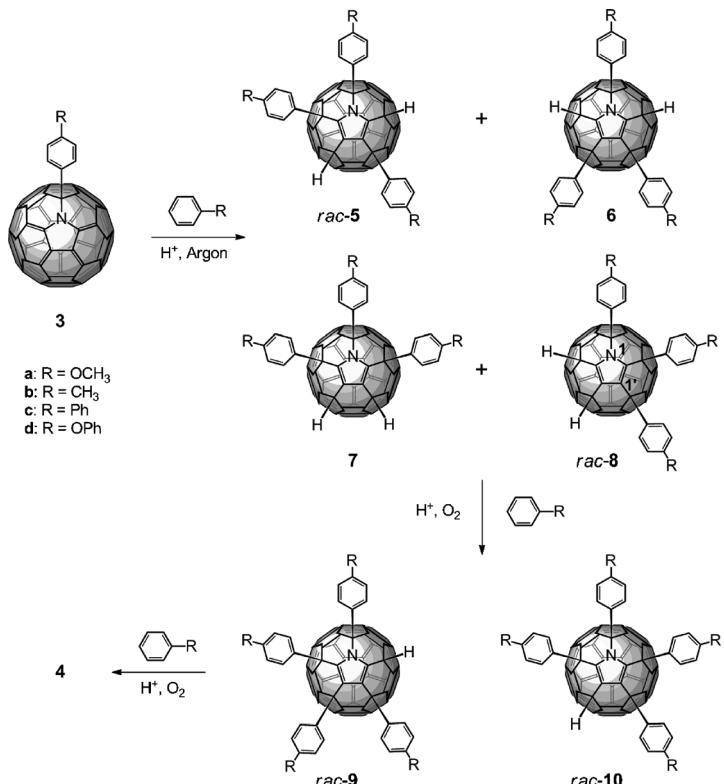
[*] R. Neubauer, Dr. F. Hampel, Prof. Dr. A. Hirsch
Department Chemie und Pharmazie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: andreas.hirsch@chemie.uni-erlangen.de

Dr. F. W. Heinemann
Department Chemie und Pharmazie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

Prof. Dr. Y. Rubin
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
607 Charles E. Young Drive East, Los Angeles, CA 90095 (USA)
E-Mail: rubin@chem.ucla.edu

[**] Wir danken der DFG (SFB 953) für die finanzielle Unterstützung. Die UCLA-Gruppe dankt der National Science Foundation für Grant CHE-1112569. R.N. bedankt sich für ein Auslandsstipendium an der UCLA, gefördert durch den Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD). Wir danken Dr. Alexandra Griffin (Agilent Technologies) für die Aufnahme der Röntgenstrukturanalysedaten von **4a** (kristallisiert aus Toluol).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (eine detaillierte Beschreibung der Synthesen der Verbindungen sowie spektroskopische und kristallographische Daten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206878> zu finden.



Schema 2. Bildung der Pentaarylazafullerenen **4a–d** aus den Monoaddukten **3a–d** über die Triaryldihydro-Zwischenverbindungen **rac-5a–d**, **6a–d**, **7a–d** und **rac-8a–d**. Letztere werden bei Ausschluss von Luft gebildet, wie es an der Isolierung der Anisyladdukte **5a–8a** (R = OCH₃) gezeigt wurde. Für die anschließende Bildung der Tetraarylmethylenhydro-C₅₉N-Fullerenen Addukte **rac-9a–d** und **rac-10a–d** wird die Anwesenheit von Luft benötigt.

wenngleich mit geringerer Ausbeute.^[2a] Wurde jedoch das Ketolactam **2** unter ähnlichen Bedingungen (*p*-TsOH, 6 h, *ortho*-Dichlorbenzol) mit einem Überschuss an Anisol, Toluol, Biphenyl oder Diphenylether erhitzt, so wurden als Hauptprodukt Pentaarylazafulleren-Derivate C₅₉NAr₅ (**4a–d**) isoliert. Die Farbänderung von Dunkelbraun nach Rot während der Reaktion weist bereits auf die Bildung der charakteristisch rotorangefarbenen Pentaarylazafulleren **4a–d** hin.

Aufgrund der effizienten und unerwarteten Bildung von C₅₉NAr₅ **4a–d** stellt sich die Frage nach dem Mechanismus für den gesamten Reaktionsweg. Glücklicherweise konnten wir eine Anzahl von Zwischenstufen (Schema 2) isolieren und vollständig charakterisieren, die uns wertvolle Einblicke in den Reaktionsweg geben. Begründeterweise ist anzunehmen, dass sich C₅₉N⁺ *in situ* aus dem Ketolactam **2** bildet, wie bereits Wudl und Mitarbeiter berichteten.^[1a] Anschließend reagiert C₅₉N⁺ mit einem elektronenreichen Aren, z. B. Anisol, und bildet das Monoaddukt **3a** über eine elektrophile aromatische Substitution (Schema 1). Wie bereits erwähnt, ist die Bildung der Monoaddukte **3a–d** über elektrophile aromatische Substitution eine bekannte Methode.^[2a,b,8] Jedoch findet eine effiziente fünffache Arylierung zu **4a** statt, wenn entweder Ketolactam **2** oder Monoaddukt **3a** mit 20 Äquiv. *p*-TsOH und einem Überschuss an Anisol in *ortho*-Dichlorbenzol für 6 h erhitzt wird, während Luft durch die Reaktion

mischt wird. Dabei wurde beobachtet, dass nur elektronenreiche Arene unter diesen Bedingungen reagieren und dass die Substitution ausschließlich in *para*-Position des Arens stattfindet.

Wird jedoch das Monoaddukt **3a** mit den gleichen Reaktionsbedingungen aber unter Ausschluss von Luft umgesetzt, so entsteht interessanterweise nicht das Pentaaryladdukt **4a**. Stattdessen wurden alle vier möglichen Isomere der Triaryldihydro-C₅₉N-Fulleren-Zwischenstufe (*rac-5a*, **6a**, **7a** und *rac-8a*) (Schema 2) isoliert und mit präparativer HPLC getrennt. Zur Strukturaufklärung wurde sowohl hochaufgelöste APPI-TOF-Massenspektrometrie, als auch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, NOE-Experimente und eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall von *rac-8a* verwendet. Die besonderen Merkmale dieser Verbindungen sind die H-Atome des C₅₉N-Kerns. Ihre ¹H-NMR-Signale erscheinen bei 5.6 ppm wobei die symmetrisch substituierten Verbindungen **6a** und **7a** ein Singulett geben und die unsymmetrisch substituierte Verbindung *rac-5a* zwei Singulets. *rac-8a* liefert insbesondere zwei Doublets bei 5.64 und 5.60 ppm mit einer charakteristischen Kopplungskonstante ⁵J_{H,H} = 4.8 Hz. Diese chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind typisch für H-Atome am Fullerenkern.^[9] Die UV/Vis-Spektren von allen vier Regioisomeren zeigen ähnliche Absorptionen aufgrund ihres gleichen Additionsmusters und Fulleren- π -Systems.

Die Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall des Triaryldihydro-C₅₉N-Fullerenen *rac-8a*, bei -30 °C aus einer CDCl₃/CS₂-Mischung kristallisiert, zeigt die erste kristallographische Charakterisierung eines Hydroazafulleren-Derivats (Abbildung 1).^[10] Die Bindung von Arylgruppen und H-Atomen an den C₅₉N-Kern geht mit einer beachtlichen Zunahme der Pyramidalisierung der entsprechenden Kohlenstoffatome aufgrund der sp³-Rehybridisierung einher. Das N-Atom ist über zwei äquivalente Positionen fehlgeordnet (1 und 1', siehe Schema 2).^[11] Abbil-

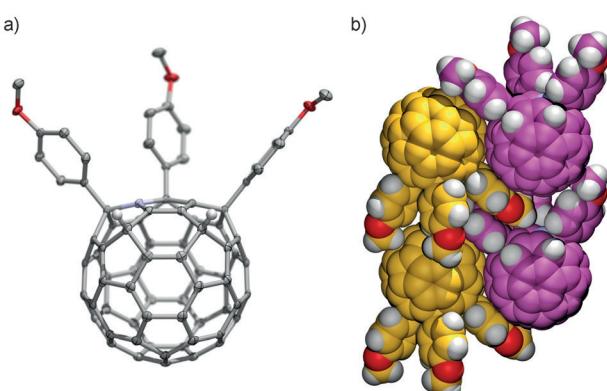


Abbildung 1. Struktur von *rac-8a* im Festkörper: a) ORTEP-Darstellung mit Schwingungsellipsoiden bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (C grau, N blau, O rot, H weiße Kugeln; Wasserstoffatome der Substituenten sind weggelassen) und b) Kalottenmodell des Packungsmotivs (C violett/gelb, N blau, O rot, H weiß). Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

dung 1a zeigt eines der beiden Enantiomere, und Abbildung 1b stellt die teilweise Stapel- und „Feder-in-Kavität“-Anordnung^[6b] in der Kristallpackung dar.

Gibt man nun Luft zur Reaktionsmischung der Triaryl-dihydro[C₅₉N]fullerene (*rac*-**5a–d**, **6a–d**, **7a–d** und *rac*-**8a–d**), während alle anderen Reaktionsparameter konstant bleiben, so läuft die Reaktion weiter und man erhält die Tetraaryl-monohydro[C₅₉N]fullerene (*rac*-**9a–d** und *rac*-**10a–d**) und das Pentaaryladdukt (**4a–d**) durch Substitution der H-Atome der Triaryldihydroaddukte mit einer oder zwei Arylgruppen. Durch den Luftsauerstoff erfolgt eine oxidative Dehydrierung der Triaryldihydro- und der Tetraarylmonohydro-[C₅₉N]fullerenen-Addukte. Eine vergleichbare dehydrierende Alkylierung wurde schon bei der Addition von Ketensilyl-acetalen an C₆₀ beobachtet.^[12] Die oxidative Dehydrierung der Triaryldihydro- oder Tetraarylmonohydroaddukte aktiviert den Fullerenkern für eine weitere elektrophile aromatische Substitution. Wir konnten die Tetraarylmonohydroaddukte **rac**-**9a** und *rac*-**10a,d**, die zusammen mit den entsprechenden Pentaaryladdukten **4a–d** gebildet wurden, isolieren und charakterisieren. Insbesondere wurde *rac*-**9a** selektiv aus **6a** synthetisiert.^[11] Zusätzlich wurde die Mischung beider Isomere *rac*-**9a** und *rac*-**10a** zur weiteren Arylierung umgesetzt, wobei interessanterweise nur *rac*-**9a** zum Pentaaryladdukt **4a** weiterreagiert, während *rac*-**10a** aus der Reaktionsmischung zurückgewonnen werden konnte. Zusätzlich wurde **10d** nach dem entsprechenden Reaktionsweg ausgehend von **2** und Diphenylether als Aren erhalten. Die ¹³C-NMR-Spektren von *rac*-**9a** und *rac*-**10a,d** sprechen für die erwartete C₁-Symmetrie dieser Verbindungen. Die Strukturzuordnung der Regiosomere *rac*-**9a** und *rac*-**10a,d** basiert auf einem Vergleich der experimentell gemessenen und mit theoretisch berechneten ¹³C-NMR-Spektren, wobei die chemischen Verschiebungen der vier C(sp³)-Atome, die mit den addierten Gruppen verbunden sind, von Bedeutung sind.^[11] Die Tatsache, dass nur *rac*-**10a** und **10d** aus der Reaktionsmischung isoliert werden konnten, führt zu der Schlussfolgerung, dass *rac*-**9a–d** verglichen mit *rac*-**10a–d** bedeutend reaktiver gegenüber einer weiteren Arylierung sind, die zu den Pentaaryladdukten **4a–d** führt.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten für die Pentaaryl[C₅₉N]fulleren-Derivate **4a–d** bestätigen deren C_s-Symmetrie. Die Signale der *ortho*-Protonen an den aromatischen Substituenten erscheinen bei ca. 7.6 ppm als drei aufgelöste Doublets mit einem Integralintensitätenverhältnis von 2:1:2. Die *meta*-Protonen geben ein überlappendes Doublet bei ca. 7.0 ppm. Verbindung **4b** zeigt eine besonders gut aufgelöste Aufspaltung der ¹H-NMR-Signale für die *meta*-Protonen bei 6.99 ppm, 6.98 ppm und 6.95 ppm mit den erwarteten Integralverhältnis von 1:2:2. Für die Methoxygruppen erhält man drei separierte Singulets bei 2.35 ppm, 2.34 ppm und 2.33 ppm mit dem Integralverhältnis von 1:2:2. Zusätzlich zeigen die ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **4a–d** das gleiche Signalmuster mit den Intensitäten von 1:2:2 für die Kohlenstoffatome der addierten Arene. Die drei wichtigsten Signale mit den Intensitäten von 1:2:2 für die fünf sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome des C₅₉N-Kerns von **4a–d** sind bei ca. 74 ppm, 60 ppm und 58 ppm zu finden. Insgesamt sind 26 Signale zwischen 120–160 ppm für die restlichen 54 sp²

hybridisierten Kohlenstoffatome des C₅₉N-Käfigs vorhanden. Davon haben 24 doppelte und 2 einfache Intensität. Vergleicht man die ¹³C-NMR-Daten der Pentaaryladdukte **4a–d**, so zeigt sich, dass die Signale der Kohlenstoffatome für den eingebetteten Pyrrolring um 137 ppm (für die beiden α-C-Atome) und um 128 ppm (für die beiden β-C-Atome) liegen. Die UV/Vis-Spektren aller Verbindungen einschließlich der Pentaaryladdukte **4a–d**, Triaryldihydro- (*rac*-**5a**, **6a**, **7a** und *rac*-**8a**) und Tetraarylmonohydroaddukte (*rac*-**9a** und *rac*-**10a,d**), zeigen aufgrund ihres identischen Additionsmusters ähnliche Absorptionen bei 238, 260, 276, 357, 444, 478, 533 nm.

Röntgenstrukturanalysen für **4a** wurden an zwei unterschiedlichen Einkristallen durchgeführt. Der erste wurde aus einer Toluollösung kristallisiert und der zweite aus einer Lösung von CDCl₃ und CS₂.^[10] Da die Ergebnisse der beiden Röntgenstrukturdatensätze sehr ähnlich sind, wird hier nur eine Struktur (**4a** aus Toluol) diskutiert. Die Daten der zweiten Struktur (**4a** aus CDCl₃/CS₂) sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Die Röntgenstrukturanalyse von Pentaaryladdukt **4a** bestätigt das C_s-symmetrische Pentaaadditionsmuster mit der isolierten Pyrroluntereinheit im Azafullerenkern (Abbildung 2). Das N-Atom ist aufgrund

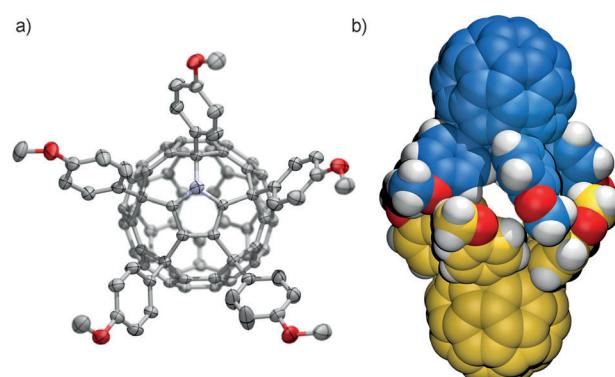


Abbildung 2. Struktur von **4a** im Festkörper: a) ORTEP-Darstellung mit Schwingungsellipsoiden bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (C grau, N blau, O rot; Wasserstoffatome der Substituenten sind weggelassen) und b) Kalottenmodell des Dimer-Packungsmotivs (C blau, N blau, O rot, H weiß). Das fehlgeordnete Toluolmolekül in der Kavität ist aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

der Überlagerung von fünf Molekülen, die um 72° relativ zueinander gedreht sind, über die fünf äquivalenten Positionen des isolierten Fünfrings fehlgeordnet. Dies wurde auch bei der Röntgenstrukturanalyse von C₅₉N(CF₃)₅ beobachtet.^[3d] Die durchschnittliche Bindungslänge im Pyrrolring ist mit 1.40 Å vergleichbar mit der Durchschnittsbindungslänge von 1.38 Å in Pyrrol.^[13] Die Pyrroleinheit ist mit einem mittleren Diederwinkel (N-C-C-C) von 0.6° fast planar. Das Packungsverhalten von **4a** zeigt ein ineinander verflochtenes Dimer-Motiv (Abbildung 2b), bei dem die Substituenten von zwei Molekülen einander gegenüber stehen. Dadurch wird eine Kavität zwischen den zwei Azafullerenkernen über einen Abstand von 8.9 Å gebildet, die mit einem leicht fehlgeordneten Toluolmolekül besetzt ist.^[10] Dieses interessante Dimer-Packungsmotiv wurde ebenso für die verwandten

6,9,12,15,18-Pentaaryl-1-hydro[60]fulleren-Derivate beobachtet, die zeigen, dass die Packung im Kristall hauptsächlich vom Substituenten und dem Lösungsmittel für die Kristallisation abhängt und nicht von der Form des Fullerenkerns.^[6b]

Zusätzlich wurden die Verbindungen **4a–d** mithilfe von Cyclovoltammetrie charakterisiert. Sie zeigen zwei reversible Reduktionswellen^[11] wie ihre verwandten Pentaaryl[60]fulleren-Derivate.^[14] Das erste Reduktionspotential für die Pentaarylazafullerene **4a–d** beträgt -1.49 V bezüglich Fc^+/Fc (Tabelle 1). Dieser Wert ist um 10 mV niedriger als der Wert, der in der Arbeitsgruppe von Nakamura für Pentaaryl[60]fulleren-Derivate in THF gemessen wurde.^[14] Hier spiegelt sich der elektronegative Einfluss des Stickstoffatoms im C_{59}N wider.

Tabelle 1: Redoxpotentiale der Pentaarylazafullerene **4a–d** und C_{60} zum Vergleich.^[a]

	4a	4b	4c	4d	C_{60}
$E_{\text{red}}^1\text{ [V]}$	-1.49	-1.49	-1.47	-1.49	-1.10
$E_{\text{red}}^2\text{ [V]}$	-1.95	-1.95	-1.92	-1.95	-1.51

[a] Werte bezogen auf Fc^+/Fc . Die Cyclovoltammogramme wurden in wasserfreiem *o*-DCB mit Bu_4NBF_4 (0.1 M) als Elektrolyt und einer Scangeschwindigkeit von 100 mVs^{-1} aufgenommen. Referenzelektrode: Ag-Draht, Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff, Gegenelektrode: Pt-Draht.

Zusammenfassend haben wir einen effizienten, vielseitigen und vollständig regioselektiven Syntheseweg für Pentaaryl[C_{59}N]fullerenen gefunden. Das C_s -symmetrische Additionsmuster wurde durch Röntgenstrukturanalyse von **4a** bestätigt. Wir haben eine Anzahl von Tri- (**5a–8a**) und Tetraaryl[C_{59}N]fulleren-Addukten (**rac-9a**, **rac-10a** und **rac-10d**) isoliert und charakterisiert, die das gleiche Additionsmuster haben, aber zwei H-Atome anstelle von Arylgruppen tragen. Diese bemerkenswerten Moleküle sind das erste Beispiel von Multihydroheterofullerenen, die Zwischenverbindungen in der Pentaarylierung sind. Cyclovoltammetrische Messungen (Tabelle 1) zeigen, dass die PentaarylDerivate **4a–d** prinzipiell gleiche Redoxpotentiale aufweisen. Folglich sind die Reduktionspotentiale unabhängig von der Art der Substituenten. Wir arbeiten derzeit weiterhin an der Erforschung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser neuartigen Familie von Heterofullerenen.

Eingegangen am 24. August 2012
Online veröffentlicht am 5. November 2012

Stichwörter: Azafullerene · Friedel-Crafts-Reaktion · Fullerene · Mehrfachaddukte · Röntgenstrukturanalyse

- [1] a) J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science* **1995**, *269*, 1554–1556; b) B. Nuber, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1996**, 1421–1422.
- [2] a) B. Nuber, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1998**, 405–406; b) K. C. Kim, F. Hauke, A. Hirsch, P. D. Boyd, E. Carter, R. S. Armstrong, P. A. Lay, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4024–4025; c) F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1999**, 2199–2200; d) F. Hauke, A. Hirsch, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3697–3708.
- [3] a) F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2001**, 1316–1317; b) U. Reuther, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1998**, 1401–1402; c) G. Zhang, S. Huang, Z. Xiao, Q. Chen, L. Gan, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12614–12615; d) N. B. Shustova, I. V. Kuyuchko, A. A. Popov, M. von Delius, L. Dunsch, O. P. Anderson, A. Hirsch, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5537–5540.
- [4] a) A. G. Avent, P. R. Birkett, J. D. Crane, A. D. Darwish, G. J. Langley, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1463–1464; b) P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, I. Hahn, H. W. Kroto, G. J. Langley, J. O'Loughlin, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1121–1125.
- [5] M. Sawamura, H. Iikura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12850–12851.
- [6] a) M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* **2002**, *419*, 702–705; b) R. D. Kennedy, M. Halim, S. I. Khan, B. J. Schwartz, S. H. Tolbert, Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7418–7433.
- [7] a) R. D. Kennedy, A. L. Ayzner, D. D. Wanger, C. T. Day, M. Halim, S. I. Khan, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17290–17292; b) C. J. Tassone, A. L. Ayzner, R. D. Kennedy, M. Halim, M. So, Y. Rubin, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22563–22571.
- [8] G. C. Vougioukalakis, N. Chronakis, M. Orfanopoulos, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4603–4606.
- [9] A. Iwashita, Y. Matsuo, E. Nakamura, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3583–3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3513–3516.
- [10] CCDC-895558 (**rac-8a**), -896086 (**4a** aus Toluol) und -895559 (**4a** aus $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) 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.
- [11] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [12] E. Nakamura, S. Mouri, Y. Nakamura, K. Harano, H. Isobe, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4923–4926.
- [13] J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, Hoboken, **2010**.
- [14] T. Niinomi, Y. Matsuo, M. Hashiguchi, Y. Sato, E. Nakamura, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5804–5811.