

Ein luftstabiles Oxyallyl-Radikalkation**

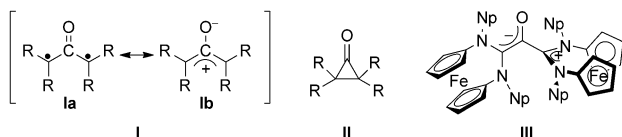
David Martin, Curtis E. Moore, Arnold L. Rheingold und Guy Bertrand*

Obwohl anfänglich als Laborkuriositäten verkannt,^[1] gelangen dank stabiler Carbene, oder deren Metallkomplexe, zahlreiche Durchbrüche in der homogenen Katalyse,^[2] die eindrucksvoll das enorme Potenzial dieser Verbindungsklasse aufzeigten. In der Hauptgruppenchemie findet man stabile Carbene jedoch erst in jüngerer Zeit. Neben Koordinationsverbindungen mit Silicium, Phosphor und deren schwereren Homologen in der Oxidationsstufe 0^[3] sind Carbene außerdem in der Lage, eine Vielzahl radikalischer Hauptgruppenspezies zu stabilisieren.^[4,5] Ihre häufigste Anwendung finden Carbene allerdings nach wie vor in der Organokatalyse.^[6] Hier berichten wir über die erstmalige Erzeugung organischer paramagnetischer Verbindungen ausgehend von Carbenen. Die so erzeugten Oxyallyl-Radikalkationen, die bisher als kurzlebige Intermediate betrachtet und nur massenspektrometrisch^[7] oder in Matrixstudien bei 77 K^[8] beobachtet wurden, konnten erstmalig bei Raumtemperatur isoliert werden und zeigen sich stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Oxyallylderivate **I** (Schema 1) sind durch eine Nicht-Kekulé-Struktur gekennzeichnet und vermutlich als Intermediate an vielen Umlagerungs- und Cycloadditionsprozessen beteiligt;^[9,10] dies zeigt sich unter anderem in der Biosynthese der Prostaglandine.^[11] Alkylsubstituierte Oxyallyl-

derivate sind gemäß quantenchemischen Studien Singulett-Biradikale (**Ia**) und führen in einer nahezu barrierelosen Ringschlussreaktion zu den entsprechenden Cyclopropanonen **II**.^[12,13] Diese Ergebnisse sind in Einklang mit der kürzlich beschriebenen Isolierung einer Dialkyloxyallyl-Spezies; die Halbwertszeit im Festkörper (42 Minuten) unterscheidet sich maßgeblich von der gelösten Form (wenige Pikosekunden).^[14] Anhand von Ab-initio-Studien^[15] konnte gezeigt werden, dass Substituenten mit ausgeprägtem +M-Effekt – z. B. Aminogruppen –^[16] den Biradikalcharakter vermindern und die zwitterionische mesomere Form **Ib** bevorzugen. Siemeling et al. berichteten über die Isolierung der Verbindung **III**,^[17] die unterschiedlichen C–C_{CO}-Bindungslängen und der Diederwinkel zwischen den beiden Amidiniumeinheiten von ca. 90° legen eine Klassifizierung als zwitterionisches Enolat nahe. Die Redoxchemie der Oxyallylderivate **I** ist nach wie vor unbekannt, und die Anwesenheit der Eisenzentren in **III** verhindert eine Oxidation des organischen Kernfragments. Während es gelang, Verbindung **III** durch Reaktion zweier Ferrocen-basierter Diaminocarbene mit CO herzustellen, ist eine Generalisierung dieses Synthesewegs nicht trivial.^[18] Klassische N-heterocyclische Carbene (NHCs) sind nicht elektrophil genug, um mit CO zu reagieren,^[19] und Alkyl-(amino)carbene^[20] sowie Diamidocarbene^[21] führen zu Ketenen;^[22] vermutlich wird die Addition eines zweiten Carbens und somit die Bildung der Oxyallylderivate durch den sterischen Anspruch verhindert. Kürzlich berichteten wir hier über eine neue Klasse cyclischer Diaminocarbene in denen die Geometrie eines Stickstoffatoms durch eine Brückenkopf-Verknüpfung fixiert und somit die Elektrophilie gesteigert ist (Anti-Bredt-NHCs).^[23] Diese elektronischen Eigenschaften und der geringere sterische Anspruch sind prädestinierend für die Synthese der gewünschten Oxyallylderivate.

Zunächst wurde Kohlenmonoxid bei –78°C durch eine THF-Lösung des Anti-Bredt-NHCs **2**, das in situ durch Deprotonierung des Amidiniumtriflates **1** mit Kaliumhexamethyldisilazan erzeugt wurde, geleitet (Schema 2). Dabei war eine sofortige Blaufärbung zu beobachten und ein bei –40°C aufgenommenes ¹³C-NMR-Spektrum weist Signale der neuen Verbindung **3** auf; die Abwesenheit von Signalen oberhalb δ = 200 ppm impliziert, dass es sich bei **3** nicht um ein Aminoketen handeln kann.^[20] Beim Erwärmen der Lösung auf –10°C war neben einem Farbumschlag zu Rot auch ein neuer Signalsatz im ¹³C-NMR-Spektrum zu beobachten. Nach der Aufarbeitung konnte das 3,3-Diamino-2-aryloxyacrylimidamid **4** in 70% Ausbeute als hellgelber Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden.^[24] Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei dem tiefblauen Intermediat um das gewünschte Oxyallylderivat **3** handelt, welches einer Umlagerung der 2,6-Diisopropylphenyl(Dipp)-Gruppe unterliegt. DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G**) stützen diese Vermutung, da die berechnete ¹³C-Verschiebung



Schema 1. Oxyallyl **I**, Cyclopropanon **II** und zwitterionisches Enolat **III**.^[17]

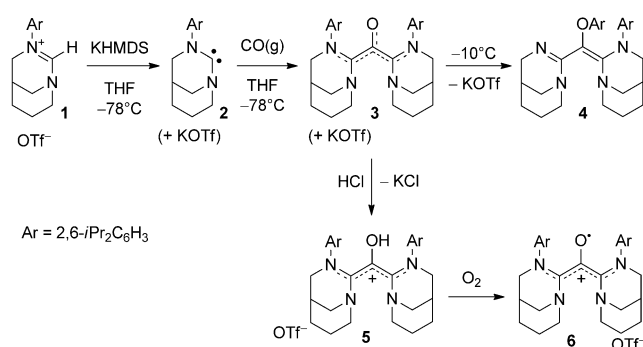
[*] Dr. D. Martin, Prof. Dr. G. Bertrand
UCSD-CNRS Joint Research Laboratory (UMI 3555)
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093-0343 (USA)
E-Mail: guybertrand@ucsd.edu
Homepage: <http://bertrandgroup.ucsd.edu>

Dr. C. E. Moore, Prof. A. L. Rheingold
UCSD Crystallography Facility
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093-0343 (USA)

[**] D.M. und G.B. bedanken sich bei der NSF (CHE-1112133 und CHE-1316956) für die finanzielle Unterstützung und bei Maria Angelella und Michael Tauber für die Hilfestellung bei den EPR-Experimenten. D.M. dankt dem Extreme Science and Engineering Discovery Environment (XSEDE, finanziert durch die NSF (OCI-1053575)) für die bereitgestellten Rechenressourcen. Wir danken Dr. Robert Kretschmer für die deutsche Übersetzung dieses Beitrags.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302841> zu finden.



Scheme 2. Bildung und Reaktivität der Oxyallylspezies **3**.

der beiden äquivalenten NCN-Kohlenstoffatome ($\delta = 168$ ppm) in **3** nur geringfügig vom experimentellen Wert ($\delta = 160$ ppm) abweichen, während das Signal des zentralen Carbonyl-Kohlenstoffatoms ($\delta = 137$ ppm) im Bereich der quartären Kohlenstoffatome der Dipp-Substituenten zu erwarten ist.

Um die Bildung der Oxyallylspezies **3** weiter zu untersuchen, wurde eine frisch hergestellte THF-Lösung von **3**, bei -78°C mit einem Äquivalent HCl umgesetzt und so das Hydroxycyanintriflat **5** in 47% Ausbeute erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse (Tabelle 1, links) bestätigt die nahezu koplanare Anordnung der CO- und Carbenfragmente (Diederwinkel: N1-C2-C1-O1: 15° und N1'-C2'-C1-O1: 10°); die C-O-Bindungslänge (136.8 pm) entspricht Werten ähnlicher Verbindungen.^[25,26]

Interessanterweise ist Verbindung **5** durch eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber Sauerstoff gekennzeichnet, und selbst kurzer Kontakt mit Luftsauerstoff führt – auch für den Festkörper – zu einem Farbumschlag nach Grünblau. Eine Lösung von **5** in Dichlormethan wurde daher über Nacht in einem offenen Gefäß gerührt, was zu einer NMR-inaktiven Verbindung führte. Mithilfe einer Röntgenstrukturanalyse konnte das Oxyallylradikaltriflat D,L-**6** (Tabelle 1, Mitte) als Produkt identifiziert werden. Die Abwesenheit eines Protons am zentralen Sauerstoffatom wird durch eine signifikant verkürzte C-O-Bindung (D,L-**6**: 128.7 pm; **5**: 136.8 pm), sowie das Fehlen von Restelextronendichte in der Nähe des Sau-

erstoffatoms bestätigt. Eine cyclovoltammetrische Untersuchung ergab, dass es sich bei **6** sowohl um ein schwaches Reduktionsmittel ($E = -0.116$ V gegen Fc^+/Fc , siehe die Hintergrundinformationen) als auch um ein schwaches Oxidationsmittel handelt ($E = -1.276$ V); dies zeigt einmal mehr die thermodynamische Stabilität dieser Verbindung.

In Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen zeigen DFT-Rechnungen, dass **5** eine exzellente Quelle für Wasserstoffradikale ist, da die O-H-Bindungsdissoziationsenergie lediglich 66 kcal mol^{-1} beträgt; dieser Wert ist signifikant geringer als der für Alkylalkohole ($100\text{--}110\text{ kcal mol}^{-1}$) oder Phenole ($80\text{--}90\text{ kcal mol}^{-1}$) beobachtete, und entspricht eher Werten, die für z. B. TEMPO-H ($68\text{--}71\text{ kcal mol}^{-1}$) bestimmt wurden.^[27] Das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) von D,L-**6** entspricht einer Kombination aus $\pi^*(\text{CO})$ und LUMO, und zeigt signifikante Elektronendichte an allen konjugierten Atomen (Abbildung 1, oben rechts). Eine Analyse der Mulliken-Spindichteverteilung bestätigt die Delokalisierung der Spindichte über die

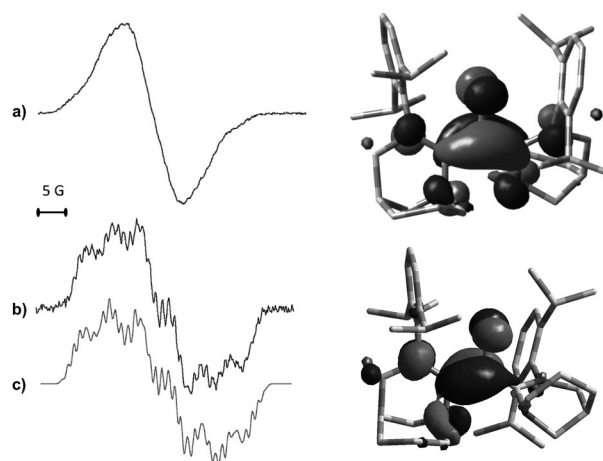


Abbildung 1. Links: Raumtemperatur-X-Band-EPR-Spektren für Benzol-Lösungen von a) D,L-**6** ($g = 2.0051$) und b) *meso*-**6** ($g = 2.0048$); c) das simulierte EPR-Spektrum von *meso*-**6** mit folgenden Hyperfeinkopplungskonstanten: $a(^1\text{H}) = 28.3, 20.4, 3.0, 2.9$ (2H) und 2.5 MHz, $a(^{14}\text{N}) = 9.4, 7.9, 3.0$ und 4.0 MHz. Rechts: Darstellung des SOMO (0.05 a.u.) von D,L-**6** (oben) und *meso*-**6** (unten).

Tabelle 1: Molekülstrukturen^[a] sowie ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **5** (links), D,L-**6** (Mitte) und *meso*-**6** (rechts).

	O1-C1	C1-C2	N1-C2	N2-C2	C1-C2'	N1'-C2'	N2'-C2'	N1-C2-N2	N1'-C2'-N2'
5	1.3676(19)	1.419(2)	1.3534(19)	1.384(2)	1.424(2)	1.351(2)	1.380(2)	117.70(13)	117.29(13)
D,L- 6	1.287(4)	1.435(5)	1.340(4)	1.388(4)	1.447(5)	1.343(4)	1.378(4)	118.3(3)	117.6(3)
<i>meso</i> - 6	1.2569(18)	1.422(2)	1.3600(18)	1.4060(18)	1.5070(19)	1.3200(17)	1.3498(19)	118.81(12)	119.54(12)

[a] Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Isopropylgruppen, Wasserstoffatome, kokristallisiertes Lösungsmittel und Triflat-Anionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Carbonyleinheit (40 % auf O, 12 % auf C) und die beiden Carbeneinheiten (15 % auf N1/N1', 11 % auf N2/N2' und 19 % auf C2/C2').

Neben D,L-**6** konnten einige wenige Kristalle des entsprechenden *meso*-Diastereomers erhalten werden (Tabelle 1, rechts), dessen Struktur deutlich verdreht ist (Diederwinkel: *meso*-**6**: N1-C2-C1-O1: 5° und N1'-C2'-C1-O1 57°; D,L-**6**: 12° bzw. 16°). Dies deutet auf eine unterschiedlich ausgeprägte Konjugation der beiden Carbeneinheiten hin, was sich auch in dem einer C-N-Einfachbindung entsprechenden C1-C2'-Abstand von 150.7 pm widerspiegelt. Während im X-Band-EPR-Spektrum von D,L-**6** keine Hyperfeinaufspaltung zu erkennen ist, resultiert für *meso*-**6** ein komplexes Signal, welches nur unter Annahme zweier unterschiedlicher Carbeneinheiten simuliert werden konnte (Abbildung 1, links).^[28]

Rechnungen zeigen, dass eine der Carbeneinheiten am SOMO von *meso*-**6** beteiligt ist, und bestätigen ferner, dass die Spindichte hauptsächlich zwischen der Carbonylfunktion (O1: 34 %, C1: 14 %) und der konjugierten Carbeneinheit (46 %, d. h. C2: 21 %, N1: 21 % und N2: 4 %) verteilt ist. Die Energiedifferenz zwischen *meso*-**6** und D,L-**6** beträgt lediglich 4 kcal mol⁻¹, was zeigt, dass der Energieverlust, bedingt durch die geringere Spindelokalisierung der verdrehten Form, durch Reduktion ungünstiger sterischer Wechselwirkung kompensiert werden kann.

Wir haben gezeigt, dass stabile Carbene die Erzeugung und Isolierung von Oxyallyl-Radikalkationen unter aeroben ermöglichen können. Das *meso*-Isomer von **6** ist, bedingt durch die Stabilisierung durch nur eine „Carbeneinheit“, überraschend stabil, was darauf schließen lässt, dass weitere carbenstabilisierte Radikale bei Raumtemperatur isolierbar sein sollten.

Experimentelles

Wenn nicht anders angegeben, so wurden alle Experimente in einer Argon-Atmosphäre unter Verwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit den gängigen Methoden getrocknet und unter Argon destilliert. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden an Varian-Inova-400/500-Spektrometern bzw. an einem Bruker-300-Spektrometer aufgenommen. Die Tieftemperatur-NMR-Spektren wurden mit einem JEOL-500-MHz-Spektrometer aufgenommen. Abkürzungen für die NMR-Multiplizitäten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breites Signal. Die (unkorrigierten) Schmelzpunkte wurden mit einem Electrothermal MEL-TEMP bestimmt. Die elektrochemischen Experimente wurden mit einem Analysator der Firma CH Instruments (Model 620E) durchgeführt. Die EPR-Spektren wurden mit einem Bruker-E500-X-Band-Spektrometer aufgezeichnet. Das Feld wurde mit 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH; g = 2.0036) kalibriert.

5: Eine Lösung von **1** (850 mg, 1.95 mmol) in THF (15 mL) wurde tropfenweise bei -78°C und unter Rühren zu einer Lösung von KHMDS (430 mg, 2.15 mmol) in THF (3 mL) gegeben. Nach 5 Minuten wurde ein Strom von Kohlenmonoxid für 20 Minuten durch die Lösung geleitet. Nach der Zugabe von HCl (0.5 mL, 2 M in Diethylether) wurde die Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur erwärmt, und die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde viermal mit Benzol (10 mL) extrahiert. Aus der konzentrierten Benzollösung wurden durch Übersichten mit Pentan farblose Kristalle erhalten. **5**: 340 mg, 47 %. Smp.: 190–200°C (Zersetzung). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.23 (t, J =

7.5 Hz, 2H), 7.10 (dd, J = 2 und 7.5 Hz, 2H), 7.00 (dd, J = 2 und 7.5 Hz, 2H), 3.55–3.39 (m, 8H), 3.28 (m, 2H), 2.86 (sept, J = 8.4 Hz, 2H), 2.65 (sept, J = 8.4 Hz, 2H), 2.58 (m, 2H), 2.09 (m, 2H), 1.81 (breites d, J = 13 Hz, 4H) 1.7–1.5 (m, 2H), 1.37–1.28 (m, 2H), 1.23 (d, J = 8.4 Hz, 6H), 1.22 (d, J = 8.4 Hz, 6H), 1.15 (d, J = 8.4 Hz, 6H), 0.58 ppm (d, J = 8.4 Hz, 6H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 23.6 (CH₃), 24.3 (CH₃), 24.5 (CH₂), 24.9 (CH₃), 25.3 (CH₃), 28.6 (CH), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH), 30.4 (CH), 49.5 (CH₂), 57.6 (CH₂), 60.1 (CH₂), 109.7 (C), 124.2 (CH), 125.2 (CH), 128.9 (CH), 139.1 (C), 142.6 (C), 145.2 (C), 164.6 ppm (C).

6: Verbindung **5** wurde, ausgehend von **1** (693 mg, 1.6 mmol), in situ erzeugt (siehe oben). Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wurde der Rückstand in Dichlormethan (30 mL) gelöst und über Nacht in einem offenen Kolben gerührt. Anschließend wurde mit Wasser gewaschen (3 × 10 mL) und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen im Vakuum wurde ein tief grünblauer NMR-inaktiver Feststoff erhalten. 380 mg, 63 %. MS (m/z): [M⁺] berechnet C₃₉H₅₆N₄O: 596.4454; gefunden: 596.4455. Durch langsames Verdunsten einer Lösung von **6** in Toluol konnte D,L-**6** in Form grünblauer Nadeln erhalten werden. 160 mg. mp: 204–206°C. Diffusion von Pentan in die Mutterlauge führte zu einer Mischung (80 mg) ähnlicher Kristalle und großen rotbraunen Blöcken; 15 mg von letzteren konnten manuell separiert und durch eine Röntgenbeugungsanalyse als *meso*-**6** identifiziert werden. Smp.: 211–213°C.

Eingegangen am 5. April 2013

Online veröffentlicht am 29. Mai 2013

Stichwörter: Carbene · Kohlenmonoxid · Nicht-Kekulé-Systeme · Oxidationen · Radikale

- [1] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466; b) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [2] a) *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis* (Hrsg.: F. A. Glorius), Springer, Amsterdam, **2007**; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; c) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676; d) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746–1787; e) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; f) *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools* (Hrsg.: S. Díez-González), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2011**.
- [3] Übersichten: a) D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399; b) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313; c) Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337–345; d) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [4] Isolierte radikalische Carben-Hauptgruppenspezies: a) O. Back, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 369–373; b) R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6066–6069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5930–5933; c) O. Back, M. A. Celik, G. Frenking, M. Melaimi, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10262–10263; d) O. Back, B. Donnadieu, M. von Hopffgarten, S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 858–861; e) R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; f) P. W. Percival, B. M. McCollum, J.-C. Brodovitch, M. Driess, A. Mitra, M. Mozafari, R. West, Y. Xiong, S. Yao, *Organometallics* **2012**, *31*, 2709–2714; g) K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-

- Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1845–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801–1805; h) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, R. J. Gilliard, Jr., P. Wei, B. J. Vaccaro, M. K. Johnson, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2486–2488; i) K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036–3040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963–2967; j) K. C. Mondal, P. P. Samuel, M. Tretiakov, A. P. Singh, H. W. Roesky, A. C. Stückl, B. Niepötter, E. Carl, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4736–4743.
- [5] Kurzlebige und persistente Diaminocarben- BR_2 -Addukte: a) T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252–4253; b) S.-H. Ueng, A. Solov'yev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262; c) J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solov'yev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358; d) D. P. Curran, A. Solov'yev, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317.
- [6] A. Grossmann, D. Enders, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 320–332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 314–325.
- [7] F. Turecek, D. E. Drinkwater, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5950–5958.
- [8] H. Ikeda, F. Tanaka, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 414–415.
- [9] Übersichten: a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 877–894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 819–835; b) D. I. Schuster, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 65–73; c) R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 61–66; d) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 29–48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 1–19; e) J. Mann, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4611–4659; f) A. G. Lohse, R. P. Hsung, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3812–3822.
- [10] Stellvertretende Beispiele: a) T. H. Chan, B. S. Ong, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2994–3001; b) S. J. Kim, J. K. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5613–5616; c) B. A. Hess, Jr., U. Eckart, J. J. Fabian, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12310–12315; d) A. R. Matlin, P. M. Lahti, D. Appella, A. Straumanis, S. Lin, H. Patel, K. Jin, K. P. Schrieber, J. Pauls, P. Raulerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2164–2173; e) S. Grecian, P. Desai, C. Mossman, J. L. Poutsma, J. Aubé, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9439–9447; f) H. E. Zimmerman, V. Suryanarayan, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4091–4102; <lit g> A. G. Moiseev, M. Abe, E. O. Danilov, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2777–2784; h) N. Tsuchida, S. Yamazaki, S. Yamabe, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3109–3117.
- [11] a) E. J. Corey, S. P. T. Matsuda, R. Nagata, M. B. Cleaver, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2555–2558; b) R. Koljak, O. Boutaud, B.-H. Shieh, N. Samel, A. R. Brash, *Science* **1997**, *277*, 1994–1996; c) B. A. Hess, Jr., L. Smentek, A. R. Brash, J. K. Cha, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5603–5604.
- [12] a) M. H. J. Cordes, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 11010–11011; b) M. H. J. Cordes, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6241–6251; c) T. S. Sorensen, F. Sun, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1053–1061; d) T. Ichino, S. M. Villano, A. J. Gianola, D. J. Goebbert, L. Velarde, A. Sanov, S. J. Blanksby, X. Zhou, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8661–8663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8509–8511.
- [13] Versuche zur Erzeugung von Oxyallyl: a) T. Hirano, T. Kumagai, T. Miyashi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1907–1914; b) A. P. Masters, M. Parvez, T. S. Sorensen, F. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2804–2811; c) B. A. Hess, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 920–921; d) S. Bhargava, J. Hou, M. Parvez, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3704–3705.
- [14] G. Kuzmanich, F. Spänig, C.-K. Tsai, J. M. Um, R. M. Hoekstra, K. N. Houk, D. M. Guldi, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2342–2345.
- [15] a) C. Prabhakar, K. Yesudas, G. K. Chaitanya, S. Sitha, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8604–8616; b) J. Fabian, R. Peichert, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 1137–1145.
- [16] Experimentelle Methoden zum Abfangen flüchtiger aminosubstituierter Oxyallyle: A. G. Myers, J. K. Barbay, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 425–428.
- [17] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 697–704.
- [18] C. Goedecke, M. Leibold, U. Siemeling, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3557–3569.
- [19] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, K. D. Dobbs, D. V. Khasnis, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 645–648.
- [20] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; b) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2957–2960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902; c) R. Jazzar, J.-B. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492–3499.
- [21] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288–4290.
- [22] a) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488–3491; b) T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039–16041.
- [23] a) D. Martin, N. Lassauque, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6276–6279; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6172–6175; b) M. J. Lopez-Gomez, D. Martin, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2013**, 4483–4485.
- [24] CCDC-932572 (4), -932573 (5), -932574 (D,L-6) und -932575 (meso-6) 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.
- [25] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [26] M. Tian, S. Tatsuura, M. Furuki, Y. Sato, I. Iwasa, L. S. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 348–349.
- [27] a) Y. R. Luo in *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*, CRC, Boca Raton, **2003**; b) R. M. B. dos Santos, J. A. M. Somoies, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 707–739; c) L. R. Mahoney, G. D. Mendenhal, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8610–8614; d) F. G. Bordwell, W.-Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10819–10823.
- [28] Die experimentellen EPR-Spektren wurden mit dem EasySpin-Programmpaket simuliert: S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.