Helicene

DOI: 10.1002/ange.201408637

π-Helicene auf ein Minimum reduziert: Zugang mithilfe einer mehrfachen Domino-Carbopalladierungs-Stille-Sequenz**

*Bastian Milde, Markus Leibeling, Martin Pawliczek, Jörg Grunenberg, Peter G. Jones und Daniel B. Werz**

Professor Armin de Meijere zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract: *Ein neuartiger Typ von π-Helicenen, deren π-System auf eine all-s-cis-Z,Z,…-Oligoenkette reduziert ist, wird vorgestellt. Eine Dominosequenz aus bis zu vier aufeinanderfolgenden Carbopalladierungen und einer abschließenden Stille-Kreuzkupplung wurde entwickelt, um den einstufigen Aufbau dieser Einheiten ausgehend von den jeweiligen linearen Oligoinen zu ermöglichen. Trotz des minimalen π-Systems wurden für die einzelnen Enantiomere sehr hohe Werte ihrer optischen Rotation festgestellt. Die schraubenförmigen Strukturen wurden durch Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei nachgewiesen.*

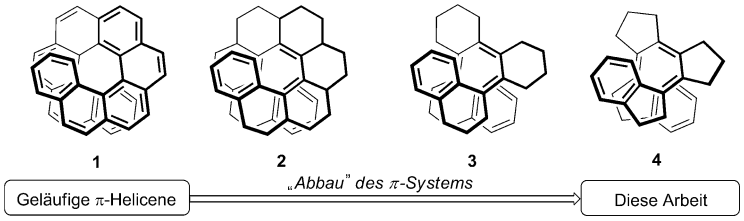


Abbildung 1. Gedanklicher Abbau von [9]Helicen.

Üblicherweise bestehen π-Helicene (z. B. **1**) aus in *ortho*-Stellung anellierten aromatischen Einheiten. Ihre schraubenförmige Topologie beruht dabei auf der sterischen Hinderung der terminalen Ringe. Diese Eigenschaft macht sie chiral, obwohl keine asymmetrischen Kohlenstoffatome vorhanden sind.[1,2] Symmetrische π-Helicene haben eine C_2-Achse orthogonal zur Helixachse. Obwohl das erste Helicen, ein Aza[5]helicen,[3] bereits 1903 von Meisenheimer und Witte untersucht wurde, haben diese Verbindungen nichts von ihrer Faszination eingebüßt. Ursprünglich als Laborkuriositäten betrachtet, sind Helicene mittlerweile zu wichtigen Modellverbindungen geworden. Dabei interessiert die experimentelle wie auch theoretische Bestimmung der Aktivierungsenergie bezüglich der Racemisierung, die Rückschlüsse auf die Deformation eines π-Systems gibt.[4,5] Zahlreiche Syntheserouten,[6] darunter auch enantioselektive Transformationen,[7] wurden entwickelt. Wegen ihres helikalen Gerüstes beobachtet man ungewöhnliche chiroptische Eigenschaften, z. B. sehr hohe optische Rotationen (im Bereich von mehreren tausend Grad).[1] Eine beeindruckende Demonstration, dass auch ungewöhnliche π-Systeme zum Aufbau von Helicenen verwendet werden können, war die Synthese von helikalem [*n*]Phenylen.[8] Diese Heliphene beruhen auf der alternierenden Anordnung von Benzol- und Cyclobutadieneinheiten. In jüngster Vergangenheit wurden vor allem neuartige Syntheserouten zu hoch lumineszierenden silicium- und phosphorhaltigen Heterohelicenen entwickelt.[9]

Während sich fast alle heutigen Arbeiten mit Fragen befassen, wie Heteroatome eingebaut oder die konformativ deformierten π-Systeme vergrößert werden können, wurde die Idee, das π-System einer Helix auf ein Minimum zu reduzieren (wie in **3** oder **4**), nicht verwirklicht. Anstelle einer Anordnung von angular miteinander verbundenen Areneinheiten sollte auch eine Oligoenkette mit fixierter *Z*,*Z*,…-Konfiguration das System in eine helikale Topologie zwingen. Allerdings ist anzunehmen, dass ein normales lineares *Z*,*Z*,…-Oligoen eher eine lineare *all*-s-*trans*- als eine helikale Struktur annimmt. Kristallographisch konnte diese Annahme bislang nicht verifiziert werden.[10] Die einzige Möglichkeit, das Oligoensystem in eine helikale Anordnung zu zwingen, beruht in der Anbringung von Ringsystemen auf den Seiten der zwischen den Doppelbindungen liegenden Einfachbindungen; dadurch werden tetrasubstituierte C-C-Doppelbindungen generiert. In Abbildung 1 ist der theoretische Abbau von [9]Helicen zu einem oligoenbasierten [9]Helicen dargestellt. Diese Einheiten weisen das am stärksten reduzierte π-System aller bisherigen Helicene auf.

In den letzten beiden Jahrzenten wurde eine Vielzahl an Domino-Carbopalladierungskaskaden[11] entwickelt, die den Aufbau von tetrasubstituierten Alkeneinheiten ermöglichen.[12–14] Unser hier vorgestellter Ansatz zum Aufbau der auf ein Minimum reduzierten π-Helicene basiert auf *all*-s-*cis*

[*] M.Sc. B. Milde, Dr. M. Leibeling, M.Sc. M. Pawliczek, Prof. Dr. J. Grunenberg, Prof. Dr. D. B. Werz
Technische Universität Braunschweig
Institut für Organische Chemie
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
E-Mail: d.werz@tu-braunschweig.de
Homepage: http://www.werzlab.de

Prof. Dr. P. G. Jones
Technische Universität Braunschweig
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG und dem FCI. Außerdem sind wir Alexander Hecht für präparative Hilfe sowie Brigitte Brinkmann und Prof. Dr. Thomas Lindel für ihre Unterstützung mit der HPLC zu Dank verpflichtet. Weiterhin sei Prof. Dr. Nicolai Cramer (EPFL) für den chiralen Phospholanliganden gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408637 zu finden.

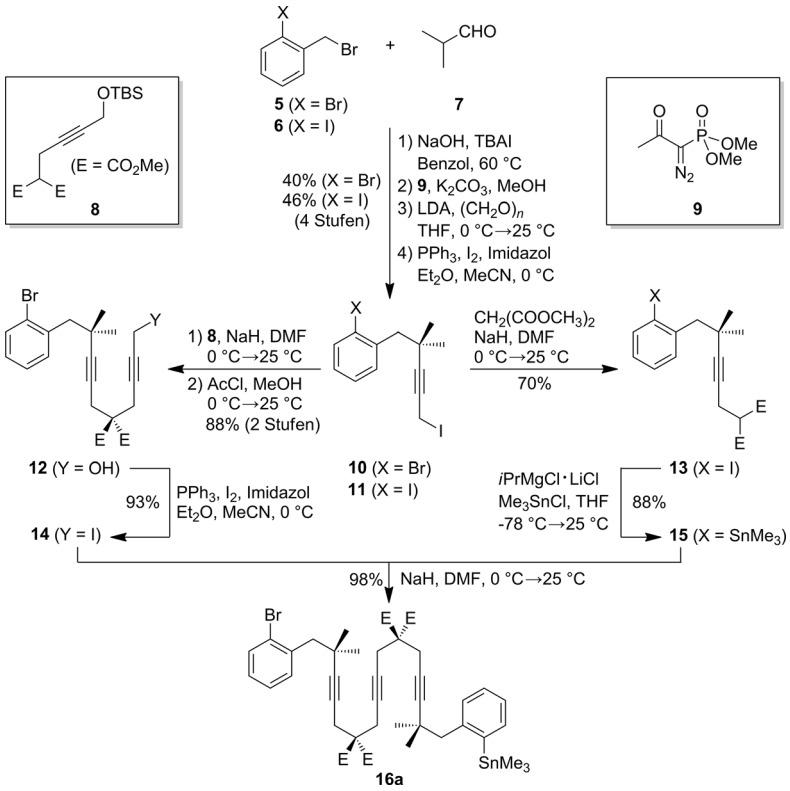
 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

angeordneten *Z*,*Z*-Dien-, *Z*,*Z*,*Z*-Trien- und *Z*,*Z*,*Z*,*Z*-Tetraeneinheiten. Die Schlüsselreaktion zu deren Synthese ist eine mehrfache Carbopalladierungs-Stille-Sequenz mit bis zu fünf aufeinanderfolgenden Schritten. Durch den üblichen *syn*-Angriff der reaktiven Organopalladiumspezies auf die C-C-Dreifachbindung befinden sich die beiden Reste auf der gleichen Seite der entstehenden Doppelbindung. Eine Wiederholung dieses Prozesses führt bei mehreren miteinander verbundenen Alkineinheiten zur Bildung eines helikal konjugierten Oligoensystems, dessen Starrheit sich aus der gleichzeitigen Entstehung von Ringsystemen zwischen den C-C-Doppelbindungen ergibt.

Um unser Reaktionsdesign zu testen, wurden lange Ketten mit C-C-Dreifachbindungen in bestimmten Abständen zueinander gewählt. Areneinheiten bilden dabei die Kettenenden, wobei die erste über einen Brom- und die zweite über einen Stannylsubstituenten verfügt. Durch diese Anordnung erhofften wir zunächst eine oxidative Addition des Pd-Katalysators in die C-Br-Bindung, gefolgt von mehreren Carbopalladierungsschritten und zur Vervollständigung der Kaskade eine abschließende Stille-Kreuzkupplung.

Für die Synthese der Startmaterialien verfolgten wir einen repetitiven Ansatz, um die Kettenverlängerung durch nukleophile Substitutionen mithilfe von Malonatderivaten an funktionalisierten Propargyliodiden zu ermöglichen (Schema 1). Die Schlüsselintermediate **10** und **11** wurden durch eine vierstufige Sequenz, beginnend mit den Benzylbromidderivaten **5** und **6** sowie 2-Methylpropanal (**7**), erhalten. Die Dreifachbindung in **10**/**11** wurde mit dem Bestmann-Ohira-Reagens **9** über den entsprechenden Carbaldehyd generiert.[15] Das bromierte Derivat **10** wurde durch das Anbringen von **8**[16] an das entsprechende Propargyliodid erhalten, während das iodierte Analogon **11** mit Dimethylmalonat zur Reaktion gebracht wurde. Ein Iod-Magnesium-Austausch ebnete den Weg zur Einführung der Stannylfunktionalität in **15**. Schließlich wurden **14** und **15** gekuppelt, wodurch das Substrat **16a** erhalten wurde. Dieses besteht aus einer linearen 16-atomigen Kohlenstoffkette mit drei eingebetteten Alkineinheiten zwischen den terminalen aromatischen Ringen. Analoge Verbindungen (Tabelle 1), entweder mit unterschiedlichem Substitutionsmuster oder mit zwei und vier Dreifachbindungen, wurden in ähnlicher Weise hergestellt (Details siehe Hintergrundinformationen).

Mit **16a** wurde die beabsichtigte Dominoreaktion durchgeführt. Unter den gewöhnlichen Bedingungen für Stille-Reaktionen[17] konnte die Kaskade, bestehend aus drei aufeinanderfolgenden Carbopalladierungen und der abschließenden Kreuzkupplung, durchgeführt werden. Tatsächlich wurden mit **16a** als Startmaterial 93 % des gewünschten Oligoensystems **19a** erhalten (Tabelle 1, Nr. 2). Als Präkatalysator wurde $[Pd(dba)_2]$ (dba = Dibenzylidenaceton) eingesetzt; Fu's Salz[18] wurde genutzt, um das sterisch hoch anspruchsvolle Tris(*tert*-butyl)phosphin als Liganden freizusetzen. CsF erwies sich als vorteilhaft, um die Stannylgruppe zu aktivieren.[17] Die Betrachtung des ^{13}C-NMR-Spektrums von **19a** zeigte dessen C_2-symmetrische Struktur mit drei quartären olefinischen Kohlenstoffatomen. Die helikale Struktur wurde zweifelsfrei durch die Analyse des ^{1}H-NMR-Spektrums bewiesen; die chirale Achse lässt die geminalen Methylgruppen diastereotop werden, woraus unterschiedliche chemische Verschiebungen resultieren.



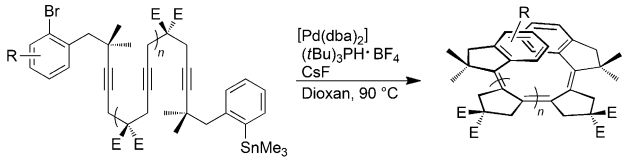
Schema 1. Synthese des Substrats **16a** für die Dominoreaktion. LDA = Lithiumdiisopropylamid, TBAI = Tetrabutylammoniumiodid, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

Um die Substratbreite der Dominosequenz zu untersuchen, wurden weitere Substrate **16**–**18** mit zwei, drei oder vier in die Kette eingebauten Dreifachbindungen zwischen den Areneinheiten den Reaktionsbedingungen ausgesetzt (Tabelle 1). In allen Fällen konnten die jeweiligen *Z*,*Z*,…-Oligoene **19**–**21** erhalten werden. Die modulare Syntheseroute zu den Vorstufen ermöglichte es uns, mehrere Derivate zu generieren. Da sich die Modifikation der Areneinheit, die für die oxidative Addition genutzt wird, als leichter erwiesen hat als die des stannylsubstituierten Arens, wurde ausschließlich der bromsubstituierte Ring verändert. Anstelle von einfachen Phenylresten wurden auch Methoxyphenyleinheiten (Tabelle 1, Nr. 3 und 6) sowie Naphthylreste (Tabelle 1, Nr. 4 und 7) eingesetzt. Die vierfache Dominosequenz aus drei aufeinanderfolgenden Carbopalladierungen und einer abschließenden Stille-Kupplung ergab ausgezeichnete Ausbeuten von 89–93 %, während die Ausbeuten der fünffachen Dominoreaktion zum Erhalt der *Z*,*Z*,*Z*,*Z*-Tetraene zwischen 57 und 72 % lagen (Nr. 5–7).

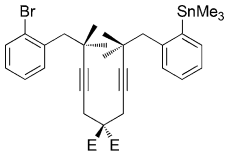
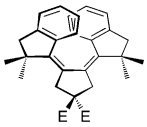
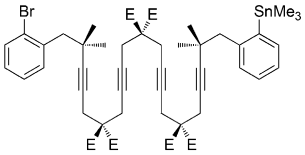
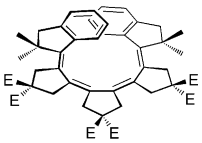
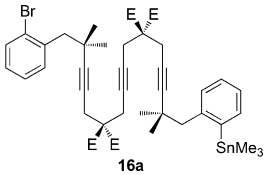
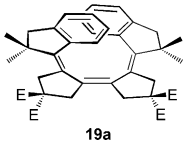
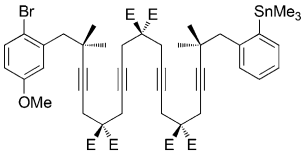
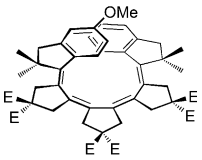
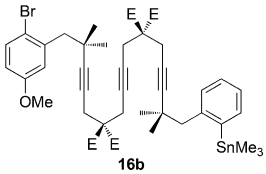
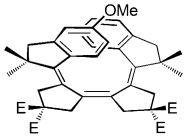
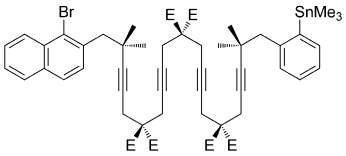
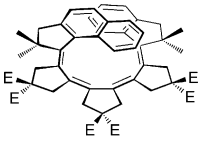
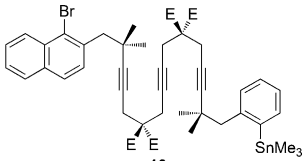
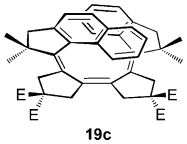
Die Natur der aktiven katalytischen Spezies ist nicht bekannt, und unser Bestreben, die

 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Tabelle 1: Substratbreite der mehrfachen Domino-Carbopalladierungs-Stille-Sequenz.[a]



16, 17, 18 (n = 1, 2, 0) → **19, 20, 21** (n = 1, 2, 0)

Nr.	Substrat	Dominoprodukt	Ausb.[b] [%]	Nr.	Substrat	Dominoprodukt	Ausb.[b] [%]
1[c]	 **18**	 **21**	89	5[d,e]	 **17a**	 **20a**	72
2	 **16a**	 **19a**	93	6[d,e]	 **17b**	 **20b**	68
3	 **16b**	 **19b**	89	7[d,f]	 **17c**	 **20c**	57
4[d]	 **16c**	 **19c**	92				

[a] Reaktionsbedingungen: **16**, **17** oder **18** (1.0 Äquiv.), Katalysator (10 Mol-%), Ligand (20 Mol-%), CsF (2.2 Äquiv.), Dioxan (20 mM), 2.5 h Reaktionszeit. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt basierend auf Oligoin. [c] Reaktionszeit: 9 h bei 60 °C. [d] Katalysator (20 Mol-%), Ligand (40 Mol-%). [e] Reaktionszeit: 17 h bei 60 °C. [f] Reaktionszeit: 46 h bei 50 °C.

Umsetzung enantioselektiv zu gestalten, blieb bislang erfolglos. (+)-Binap wurde in der Hoffnung getestet, eines der beiden möglichen Helicene zu begünstigen, blieb jedoch ohne ersichtliche Wirkung. Des Weiteren wurde ein chirales Phospholan, das den Tris(*tert*-butyl)-Liganden nachahmt, eingesetzt;[19] es konnte jedoch nur ein Enantiomerenverhältnis von 55:45 beobachtet werden. Da wir an den Werten für die optische Rotation interessiert waren, wurden von zwei Modellverbindungen (**19a** und **20a**) mit unterschiedlicher Oligoenkettenlänge mithilfe präparativer HPLC die einzelnen Enantiomere aufgetrennt. Eine Chiralpak-IA-Säule mit *n*-Heptan/Ethanol als Lösungsmittelmischung erwies sich als ideal für dieses Vorhaben.

Nach Erhalt der einzelnen Enantiomere wurden die Werte für die optische Rotation bestimmt. Hohe Werte für den spezifischen Drehwinkel wurden dabei gemessen (Trien **19a**: 1380°; Tetraen **20a**: 1490°). Für einen besseren Vergleich der beiden Helicene, die unterschiedliche Längen und Massen aufweisen, wurde der molare spezifische Drehwinkel, ein vom Molekulargewicht unabhängiger Substanzparameter, berechnet (**19a**: 9006°; **20a**: 12441°). Um die verschiedenen Enantiomere strukturell voneinander zu unterscheiden, wurden UV-CD-Spektren aufgenommen und mit den Ergebnissen einer computerbasierten Studie verglichen (Abbildung 2).[20–22]

Zusätzlich konnten Einkristalle von zwei oligoenbasierten Helicenen (**19a** und **20b**) erhalten werden (Abbildung 3).[23,24] In der trienbasierten Helix **19a** liegen zwei Indaneinheiten übereinander (ca. 1.4 Windungen), während das tetraenbasierte Derivat **20b** sogar etwa 1.8 Windungen pro Molekül aufweist. Die terminalen Kohlenstoffatome der Trieneinheit **19a** sind 3.6 Å voneinander entfernt. Die helikale Topologie der Strukturen kann auf große Torsionswinkel an den C-C-Einfachbindungen zwischen den Alkeneinheiten im Bereich von 13–57° zurückgeführt werden. Die C-C-Doppelbindungen dagegen sind nur geringfügig bis zu einem Maximum von 11° verdrillt. Die Bindungslängen werden durch die Torsion nicht merklich beeinflusst. Weiterhin wurde für **19a** die Racemisierungsbarriere durch eine kinetische Untersuchung der Racemisierung bei 110 °C bestimmt. Es ergab sich eine Aktivierungsenergie von 28.1 kcal mol^{-1} (siehe Hintergrundinformationen).

 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

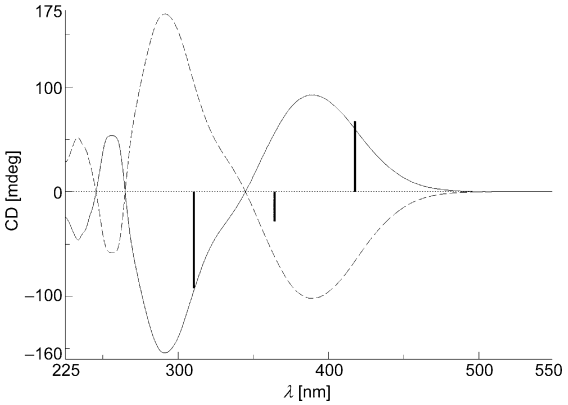


Abbildung 2. CD-Spektrum der beiden Enantiomere von **19a**. Die durchgezogene Linie kennzeichnet das *P*-(+)-Enantiomer und die gestrichelte Linie das *M*-(−)-Enantiomer. Schwarze Balken kennzeichnen die Position und Rotationsstärke der elektronischen Anregung; berechnet mit B3LYP für das *P*-(+)-Enantiomer.[21,22]

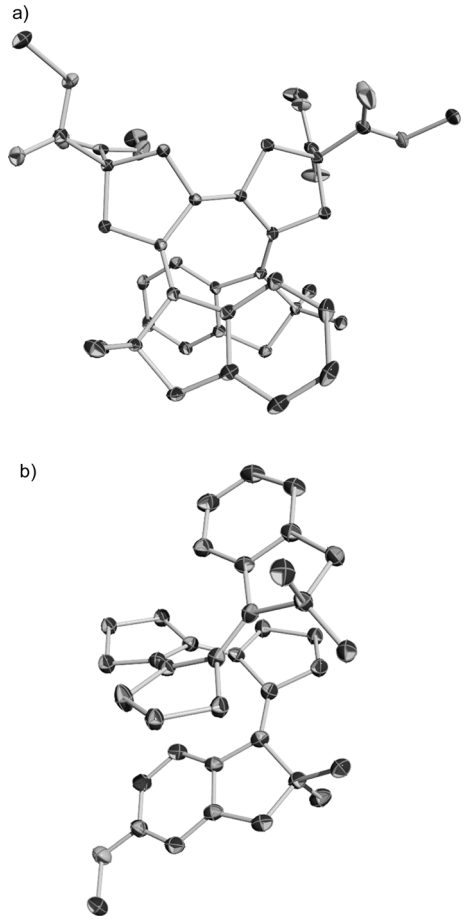


Abbildung 3. a) Molekülstruktur von **19a** im Festkörper (Aufsicht; H-Atome sind nicht dargestellt); b) Molekülstruktur von **20b** im Festkörper (Seitenansicht; H-Atome sowie Esterfunktionen und ein zweites unabhängiges Molekül sind nicht dargestellt). Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben, Sauerstoffatome sind grau abgebildet.[24]

Zusammenfassend haben wir einen neuartigen Typ von π-Helicenen, deren Grundgerüst auf einer *all*-s-*cis*-*Z*,*Z*-…-Oligoenkette basiert, entwickelt. In diesen Strukturen ist das gewöhnliche π-System von Helicenen, bestehend aus ausgedehnten Areneinheiten, auf ein Minimum reduziert. Der Schlüsselschritt, um Zugang zu den helikalen Oligoenen zu erhalten, ist eine mehrfache Domino-Carbopalladierungs-Stille-Sequenz, die den Aufbau der gewünschten Verbindungen in Ausbeuten von 57 bis 93% ermöglicht. Röntgenstrukturanalysen zeigen zweifelsfrei ihre schraubenförmige Topologie. Ungeachtet der Reduktion des π-Systems konnten für die einzelnen helikalen Enantiomere sehr hohe Werte für deren optische Rotation bestimmt werden. Ein Vergleich ihrer CD-Spektren mit entsprechenden quantenchemischen Rechnungen ermöglichte eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Helicität.

Eingegangen am 28. August 2014,
veränderte Fassung am 7. November 2014
Online veröffentlicht am 21. Dezember 2014

Stichwörter: Carbopalladierungen · Dominoreaktionen · Helicene

[1] Übersicht: a) A. Urbano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3986; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4116; b) Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463; c) M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 968; d) M. Gingras, G. Felix, R. Peresutti, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1007.

[2] a) F. Vögtle, *Fascinating Molecules in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**; b) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; c) A. Rajca, M. Miyasaka in *Functional Organic Materials*: *Syntheses*, *Strategies and Applications* (Hrsg.: T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

[3] J. Meisenheimer, K. Witte, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 4153.

[4] R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3707.

[5] a) S. Grimme, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **1996**, *204*, 411; b) R. H. Janke, G. Haufe, E.-U. Würthwein, J. H. Borkent, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6031.

[6] Ausgewählte Beispiele: a) M. S. Newman, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4765; b) R. H. Martin, M.-J. Marchant, M. Baes, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 358; c) N. D. Willmore, L. Liu, T. J. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1093; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1081; d) Y. Shen, H.-Y. Lu, C.-F. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4648; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4736.

[7] Ausgewählte Beispiele zum Erhalt enantiomerenangereicherter π-Helicene: a) I. G. Stará, I. Starý, M. Tichy, J. Zavada, V. Hanus, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5084; b) M. C. Carreno, S. Garcia-Cerrada, A. Urbano, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7929; c) Y. Kimura, N. Fukawa, Y. Miyauchi, K. Noguchi, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8480; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8620; d) L. Kötzner, M. J. Webber, A. Martínez, C. De Fusco, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5202; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5303.

[8] S. Han, A. D. Bond, R. L. Disch, D. Holmes, J. M. Schulman, S. J. Teat, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3223; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3357.

[9] a) K. Nakano, H. Oyama, Y. Nishimura, S. Nakasako, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 695; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 719; b) H. Oyama, K. Nakano, T. Harada, R. Kuroda, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2104; c) S. Hashimoto, S. Nakatsuka, M. Nakamura, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14074; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14298.

[10] Kürzlich wurde von einem *Z*,*Z*,*Z*,*Z*,*Z*-Pentaen berichtet, jedoch konnte keine Kristallstruktur erhalten werden: S. L. Drew, A. L.

 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Lawrence, M. S. Sherburn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4221; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4315.

[11] Allgemeiner Überblick: a) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115; b) *Domino Reactions*: *Concepts for Efficient Organic Synthesis* (Hrsg.: L. F. Tietze), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.

[12] a) „Carbometallation Reactions": I. Marek, N. Chinkov, D. Banon-Tenne in *Metal Catalyzed-Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) E. Negishi, G. Wang, G. Zhu, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, *19*, 1.

[13] a) F. E. Meyer, A. de Meijere, *Synlett* **1991**, 777; b) R. Grigg, V. Loganathan, V. Sridharan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3399; c) J. Suffert, B. Salem, P. Klotz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12107; d) B. Salem, J. Suffert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2826; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2886; e) M. Leibeling, D. C. Koester, M. Pawliczek, S. C. Schild, D. B. Werz, *Nat. Chem. Biol.* **2010**, *6*, 199; f) M. Leibeling, B. Milde, D. Kratzert, D. Stalke, D. B. Werz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9888.

[14] a) J. Petrignet, A. Boudhar, G. Blond, J. Suffert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3285; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3343; b) M. Leibeling, M. Pawliczek, D. Kratzert, D. Stalke, D. B. Werz, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 346; c) M. Leibeling, D. B. Werz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6138; d) L. F. Tietze, T. Hungerland, C. Eichhorst, A. Düfert, C. Maaß, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3668; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3756; e) J. Wallbaum, R. Neufeld, D. Stalke, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13243; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13485.

[15] a) G. J. Roth, B. Liepold, S. G. Müller, H. J. Bestmann, *Synthesis* **2004**, 59; b) J. Pietruszka, A. Witt, *Synthesis* **2006**, 4266.

[16] A. Zawisza, B. Fenêt, D. Sinon, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2296.

[17] a) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2411; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2568; b) A. F. Littke, L. Schwarz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6343.

[18] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4295.

[19] (2*S*,5*S*)-1-(*tert*-Butyl)-2,5-dimethylphospholan wurde eingesetzt: P. A. Donets, T. Saget, N. Cramer, *Organometallics* **2012**, *31*, 8040.

[20] Im Vergleich mit den entsprechenden *all-E*-Oligoenen ist die Rotverschiebung von λ_{max} etwa um 10 nm geringer.

[21] a) G. Bringmann, T. Bruhn, K. Maksimenka, Y. Hemberger, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2717; b) L. Goerigk, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 767.

[22] Beginnend mit der C_1-symmetrischen Festkörperkonformation wurde der konformative Raum des *P*-(+)-Enantiomers **19a** unter Anwendung des MMFF-Kraftfelds gescannt (T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490). Dabei ergab sich die C_2-symmetrische globale Minimumkonformation des isolierten Moleküls. In einem zweiten Schritt wurde die Struktur durch Anwenden des B3LYP-Hybridfunktionals (A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648) und des Basissatzes 6-311++G-(d,p) reoptimiert. Um eine qualitativ korrekte Zuordnung unserer experimentellen UV-CD-spektroskopischen Daten zu ermöglichen, wurde die Rotationsstärke der ersten drei elektronischen Anregungen unter Verwendung eines zeitabhängigen DFT-Formalismus berechnet (*Time-dependent density functional theory* (Hrsg.: M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E. K. U. Gross), Springer, Berlin-Heidelberg, **2006**).

[23] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615; b) Bruker, SAINT V7.68A, Bruker AXS Inc., Madison (WI, USA), **2005**; c) G. M. Sheldrick, G. M.; SADABS 2008/2, Göttingen, **2008**; d) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112.

[24] CCDC 1020999 (**19a**) und 1021001 (**20b**) 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.

 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim