

Cethren: ein helikal-chirales Biradikaloid-Isomer von Heptazethren

Prince Ravat, Tomáš Šolomek, Michel Rickhaus, Daniel Häussinger, Markus Neuburger, Martin Baumgarten und Michal Juríček*

Abstract: Wir stellen die Synthese und Eigenschaften von „Cethren“ vor, dem einzigen helikal chiralen Isomer Heptazethrens mit einem biradikaloiden Singulett-Grundzustand. Cethren zeigt ein gut aufgelöstes EPR-Spektrum bei Raumtemperatur, und seine Struktur konnte mittels 2D-NMR- und Absorptionsspektroskopie bestätigt werden. Unsere Experimente und Berechnungen zeigen, dass die helikale Verdrehung die elektronischen Eigenschaften beeinflusst und sich die Singulett-Triplett-Energielücke im Vergleich zum planaren Heptazethren verkleinert. Cethren durchläuft eine intramolekulare Cyclisierung innerhalb einiger Stunden bei Raumtemperatur.

Neutrale polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronen zeigen oft^[1,2] interessante elektronische Strukturen aufgrund der delokalisierten Spindichte. Das archetypische Beispiel hierfür ist Phenalenyl^[3] (Abbildung 1), das kleinste dreieckige Gra-

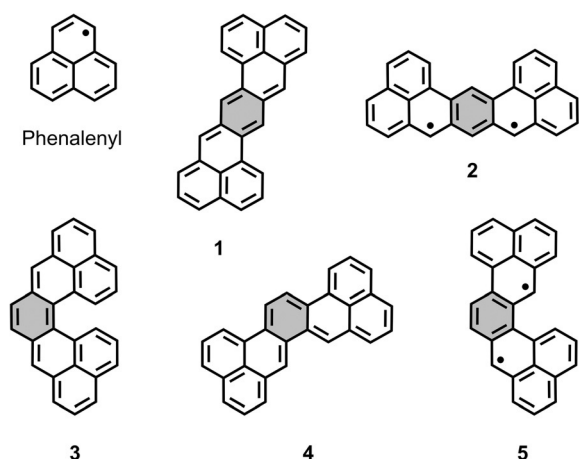


Abbildung 1. Strukturformeln von Phenalenyl, Heptazethren (1) und dessen vier Isomeren 2–5. In 1–5 sind zwei Phenalenyl-Teile mit einem zentralen Benzolring verbunden (grau), was entweder Kekulé- (1,^[1] 3, und 4) oder Nicht-Kekulé-Strukturen (2^[1] und 5) hervorbringt.

[*] Dr. P. Ravat, Dr. T. Šolomek, Dr. M. Rickhaus, Priv.-Doz. Dr. D. Häussinger, Dr. M. Neuburger, Dr. M. Juríček
Departement Chemie, Universität Basel
St. Johannis-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)
E-Mail: michal.juricek@unibas.ch

Prof. M. Baumgarten
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)

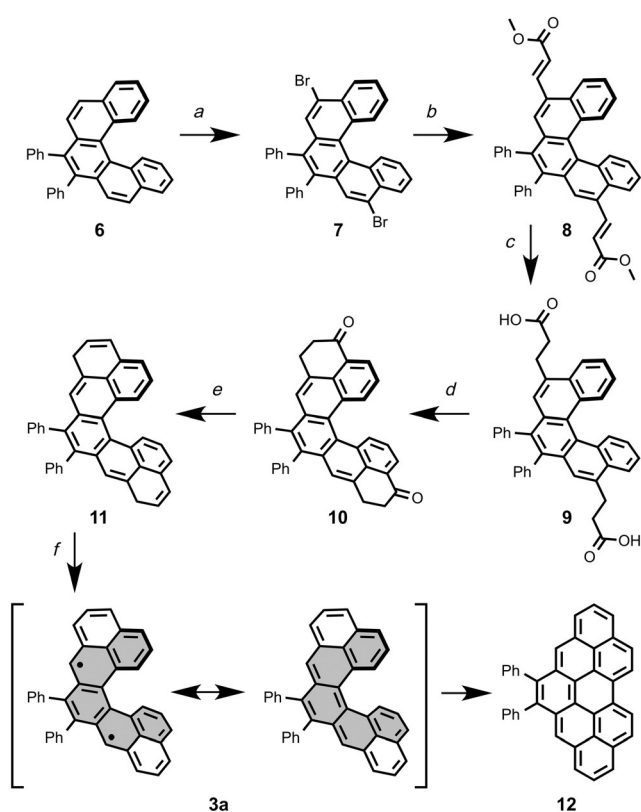
Hintergrundinformationen und ORCIDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507961> zu finden.

phenfragment mit einem ungepaarten Elektron ($S = 1/2$), das die Neigung der Verbindung zur Dimerisierung^[4] unter Bildung einer σ -Bindung begründet. Wird diese Dimerisierung durch Einführung sperriger Substituenten kinetisch unterdrückt,^[5] folgt eine π -Dimer-Bildung über eine $2e^-$ -12-Zentren-Bindung^[6] aufgrund der delokalisierten Spindichte. Als Konsequenz zeigt^[6c] das π -Dimer eine starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkung im kristallinen Zustand. Es wurde gezeigt, dass sich stabile π -Dimerisierungsderivate von Phenalenyl als molekulare Leiter,^[7] magnetooptische bistabile Materialien,^[8] molekulare Spinbatterien^[9] und thermochrome Materialien^[10] eignen.

Formal^[11] kann ein erweitertes delokalisiertes Multispin-system erreicht werden, indem zwei oder mehrere Phenalenyl-Einheiten miteinander verknüpft werden. Werden zwei Phenalenyl-Einheiten über einen zentralen Benzolring verbunden, entstehen fünf mögliche Isomere^[11a] 1–5 (Abbildung 1). Abhängig vom Verknüpfungsmodus können die beiden ungepaarten Elektronen entweder koppeln, was zu den Kekulé-Isomeren 1, 3 und 4 mit vorausgesagtem Singulett-Grundzustand ($S = 0$) führt, oder aber sie bleiben ungepaart in den Nicht-Kekulé-Biradikalisomeren 2 und 5 mit vermutetem Triplett-Grundzustand ($S = 1$). Die Kekulé-Isomere zeigen^[12] typischerweise aufgrund der kleinen HOMO-LUMO-Lücke biradikaloiden Charakter, was ihre Reaktivität und ihre physikalischen Eigenschaften bestimmt.

Während die Isomere 3–5 bislang unbekannt sind, wurden Derivate von 1^[1,12] (Heptazethren, Z-Form) und 2^[1,13] (Heptathren, U-Form) beschrieben. Das Kekulé-Isomer 1 ist dabei signifikant stabiler als das Nicht-Kekulé-Isomer 2. Von 1–5 hat nur das Isomer 3 ein [5]Helicen^[14]-Rückgrat (hervorgehoben in Schema 1). Die Eigenschaften der Verbindung 3 basieren deshalb auf a) dessen ungewöhnlicher elektronischer Struktur und b) dessen Helizität,^[15] was somit ermöglicht, deren Zusammenspiel zu untersuchen. Wir stellen hier den ersten chiralen neutralen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff mit biradikaloidem Charakter vor. Dieses Beispiel (3a, Schema 1) ist ein Diphenyl-Derivat von 3. Wir schlagen den Namen „Cethren“ für das zugrundeliegende Gerüst 3 vor, eine Anspielung auf die C-Form des Moleküls und auf die beobachtete Chiralität. Die hinreichende Lebensdauer von 3a ermöglichte die Charakterisierung mit NMR-Spektroskopie, EPR-Spektroskopie bei variabler Temperatur (VT) und UV-Vis-Spektroskopie. Die experimentellen Daten werden mit theoretischen Rechnungen unterstützt.

Die racemische Verbindung 3a wurde in acht Stufen (Schema 1) ausgehend von bekanntem^[16] Diphenyl[5]helicen 6 synthetisiert (siehe die Hintergrundinformationen). Die selektive Bromierung von 6 bei -78°C ergab das Schlüsselintermediat 7 in 88 % Ausbeute. Die exakte Position beider



Scheme 1. Synthese von **3a**: a) Br_2 , CH_2Cl_2 , -78 bis 25°C , 88%; b) Methylacrylat, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , K_2CO_3 , Bu_4NBr , DMF, 140°C , 69%; c) i) H_2 , Pd/C , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, 25°C , ii) LiI , 2,4,6-Collidin, 185°C , 85%; d) i) $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, 65°C , ii) AlCl_3 , CH_2Cl_2 , -78 bis -10°C , 66%; e) i) NaBH_4 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, 25°C , ii) p -TSA, Toluol, 90°C , 64%; f) p -Chloranil. Das [5]Helicen-Rückgrat in **3a** ist mit Grau hervorgehoben.

Bromatome in **7** wurde mittels 2D-NMR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (siehe die Hintergrundinformationen). Die Heck-Reaktion zwischen **7** und Methylacrylat ergab **8** (69% Ausbeute), das durch Reduktion der beiden Doppelbindungen und anschließende Demethylierung in 85% Ausbeute in **9** überführt wurde. Die intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung des Acylchlorids von **9** ergab Verbindung **10**, die alle benötigten Sechsringe beinhaltet, in 66% Ausbeute. Reduktion von **10** gefolgt von einer Dehydrierung führte zu racemischem **11** (64%), einer Dihydro-Vorstufe von **3a**. Verbindung **11** ist lichtempfindlich an der Luft und wurde daher unter Lichtausschluss synthetisiert. Oxidation von **11** mittels p -Chloranil (CA) ergab das gewünschte Cethren **3a**, das allerdings unter Verlust zweier Wasserstoffatome schnell zu dem planaren Kohlenwasserstoff **12** (Abbildung 2) weiterreagiert und daher nicht isoliert werden konnte. Eine ähnliche formale Oxidation wurde für ein verwandtes Biphenalenyliden bereits beobachtet,^[17] für welche eine vorgängige Elektrocyclisierung vorgeschlagen wurde. Konsequenterweise wurden sämtliche spektroskopische Messungen mit einer Probe durchgeführt, in der **3a** in situ unter Inertatmosphäre (Argon) aus **11** erzeugt wurde.

Der Fortschritt der Oxidation von **11** mit einem Äquivalent CA wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (siehe Abbildung 1 und S1–S13) in Lösungen von CD_2Cl_2 (298 K) und

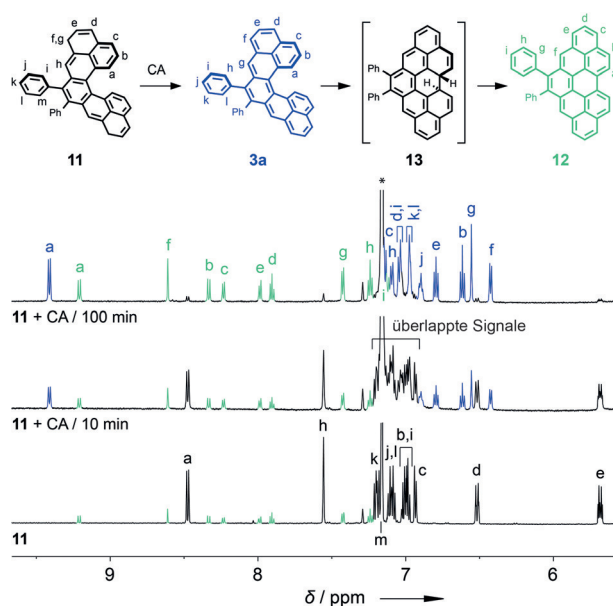


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, C_6D_6 , 283 K) von **11**, die < 10% von **12** enthalten,^[18] vor (unten) und nach (Mitte und oben) der Zugabe von p -Chloranil (CA), einschließlich der Zuordnung der Protonenresonanzen für **3a**, **11**, und **12**. Der Stern markiert das Lösungsmittelsignal.

$[\text{D}_8]\text{Toluol}$ oder C_6D_6 (283 K) verfolgt. In allen Fällen waren vor dem vollständigen Umsatz von **11** drei klar unterscheidbare Spezies – **3a**, **11** und **12** – gleichzeitig präsent. Nach Erreichen der Maximalkonzentration von **3a** nimmt dessen Konzentration stetig ab, bis schließlich **12** als einzige gelöste Spezies vorhanden war. Die Reaktion zeigte nach 10 Minuten bei 298 K vollständigen Umsatz (Abbildung S1). In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ und C_6D_6 bei 283 K waren die Protonensignale von **3a** sogar über Stunden sichtbar. Vor der Bildung von **12** wurde kein weiteres Intermediat beobachtet, was darauf hinweist, dass der Zerfall der mutmaßlichen Zwischenstufe **13** signifikant schneller ist als die Bildung von **3a**. Auf der Grundlage der 2D-HSQC- und HMBC-NMR-Experimente konnten wir alle Wasserstoff- und Kohlenstoffresonanzen für **3a** und **12** (Abbildung S12 und S13) zuordnen und damit die Strukturen beider Verbindungen definitiv ermitteln. Das Proton H_a zeigt die größte Tieffeld-Verschiebung für **3a** und **11**, was auf ein [5]Helicen-Rückgrat für beide (vergleiche mit **6**, Tabelle S1) hinweist. Der Unterschied in der räumlichen Anordnung spiegelt sich auch im kleineren Diffusionskoeffizient (PFGSE-NMR, Abbildung S7) von **3a** ($D = 5.79 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) gegenüber **12** ($D = 6.59 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) wider.

Die klar unterscheidbaren UV-Vis-Spektren (Abbildung 3) von **11** ($\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$) und **12** ($\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$) in Toluol ermöglichten (Abbildung S14) die Verfolgung des Reaktionsverlaufs mittels Absorptionsspektroskopie. Unmittelbar nach der Zugabe von CA zu einer Lösung von **11** entstand eine neue Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$. In Übereinstimmung mit den NMR-Beobachtungen nahm deren Intensität zu, bevor sie über einen Zeitraum von 5 h bei 298 K allmählich verschwand. Die Berechnungen (Tabelle S2) für **3a** sagten einen $\text{S}_0\text{-S}_1$ -Übergang bei $\lambda_{\text{calc}} = 708 \text{ nm}$

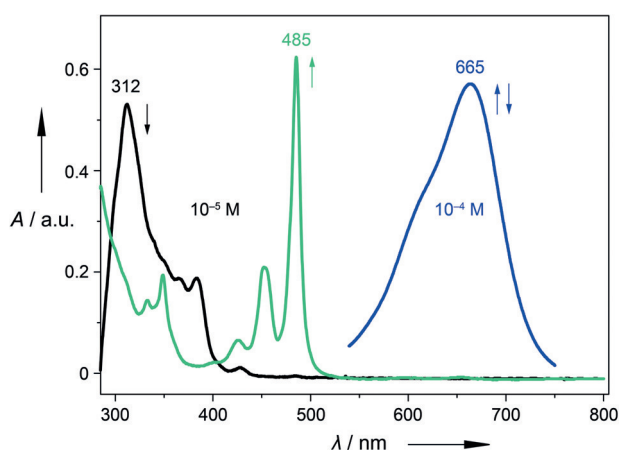


Abbildung 3. UV-Vis-Spektren (Toluol, 298 K) einer Lösung von **11** vor (schwarz, $c \approx 10^{-5}$ M) und nach (violett, $c \approx 10^{-4}$ M, nach 45 min; grün, $c \approx 10^{-5}$ M, nach 24 h) Zugabe von *p*-Chloranil. Die stärksten Banden mit $\lambda_{\text{max}} = 665$ nm (violett) und $\lambda_{\text{max}} = 485$ nm (grün) stammen von **3a** bzw. **12**.

voraus. Die beobachtete Absorptionsbande bei niedriger Energie kann deshalb **3a** zugeordnet werden, übereinstimmend mit der Absorption^[17] von Biphenalenyliden. Das Absorptionsspektrum von **1**, berichtet von Clar,^[1] zeigt eine Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 586$ nm ($\lambda_{\text{calc}} = 587$ nm). Die bathochrome Verschiebung von **3a** deutet auf eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke hin als für die planare Verbindung **1** ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.79$ eV für **1** und 1.68 eV für **3**; Tabelle S2).

Frisch erzeugtes **3a** in argongesättigtem Toluol ($c \approx 10^{-4}$ M) zeigte ein EPR-Signal für Triplett-**3a** bei 290 K mit einem *g*-Wert von 2.0024 (Abbildung 4). Die Protonen-Hyperfeinkopplungskonstanten (a_N) konnten aufgrund der zahlreichen unterschiedlichen Protonen aus unseren experimentellen Daten nicht bestimmt werden. Das simulierte EPR-Spektrum unter Verwendung der a_N -Werte (Abbil-

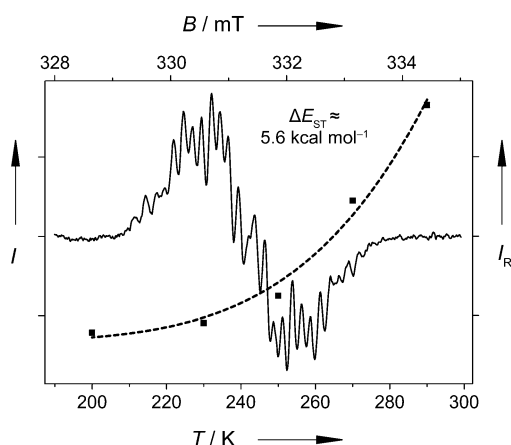


Abbildung 4. EPR-Spektrum (durchgezogene Linie, Achsen oben und rechts) aufgenommen von einer Lösung von **11** in Toluol nach der Zugabe von *p*-Chloranil bei 290 K. Der Bleaney-Bowers-Graph (gestrichelte Linie, Achsen unten und links) der VT-EPR-Daten (schwarze Vierecke, Abbildung S15) ergab eine S-T-Lücken von ca. 5.6 kcal mol⁻¹. I und I_R = integrierte und relative Intensität.

dung S16 und Tabelle S3) aus DFT-Rechnungen ist in guter qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. Die a_N -Werte deuten eine große Delokalisierung der ungepaarten Elektronen an (Abbildung 5). Die Signalintensität nahm mit tieferen Temperaturen (Abbildung S15) ab, was für einen Singulett-Grundzustand spricht; ein Bleaney-Bowers-Graph^[19] auf Grundlage unserer Daten ergab eine Singulett-Triplett(S-T)-Energilücke $\Delta E_{\text{ST}} \approx 5.6$ kcal mol⁻¹, die exzellent mit dem berechneten Wert von 5.9 kcal mol⁻¹ übereinstimmt (Tabelle 1). Die Lücke ist bedeutend kleiner als die-

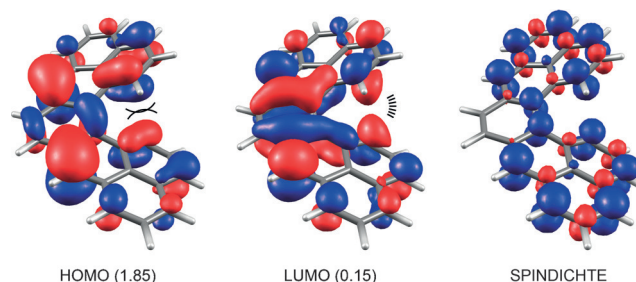


Abbildung 5. HOMO (links) und LUMO (Mitte) von **3** erhalten durch CAS(12,12)-Rechnungen (Besetzungszahlen sind angegeben) und Spindichteverteilung von Triplett-**3** (rechts) aus U-B3LYP-Rechnungen.

Tabelle 1: Berechnete^[a] S-T-Energilücke ($\Delta E_{\text{ST}} = E_{\text{T}} - E_{\text{S}}$) von **3** und der Energieunterschied ($\Delta E_{\text{BS/RS}} = E_{\text{RS}} - E_{\text{BS}}$) der BS- und der RS-Singulett-Wellenfunktion (DFT).

ΔE [kcal mol ⁻¹]	B3LYP	CAM-B3LYP	BMK	M06-2X
$\Delta E_{\text{ST}}^{\text{[b,c]}}$	5.9	2.2 (6.6 ^[c,d])	5.8	7.9
$\Delta E_{\text{BS/RS}}$	0.0	2.7	-0.1	N/A ^[e]

[a] Berechnet mit dem cc-pVTZ-Basisatz und 6-31G(d)-Geometrien.

[b] Eingeschränkte DFT wurde gebraucht, um die Singulettzustände

vorauszusagen. [c] ZPVE-Korrekturen sind eingeschlossen. [d] BS-Wellenfunktion wurde benutzt. [e] Nicht vorhanden (siehe die Hinter-

grundinformationen).

jenige (8.9 kcal mol⁻¹) für die planare Verbindung **1**. Die kleinere Lücke kann der helikalen Verdrillung von **3a** zugeschrieben werden, was dadurch gestützt wird, dass die berechnete Lücke für das hypothetische planare **3_{pl}** $\Delta E_{\text{ST}} = 8.0$ kcal mol⁻¹ beträgt (Tabelle S4). Das HOMO ist antisymmetrisch, während das LUMO symmetrisch ist im Bezug zur Rotation um die C₂-Achse von **3**.^[20] Unter Verdrehung von **3_{pl}** entsteht im LUMO und HOMO eine antibindende bzw. bindende Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffatomen, die die Protonen H_a tragen. In Triplett-**3** sind das HOMO und LUMO mit je einem Elektron besetzt, während in Singlett-**3** die Elektronen im HOMO gepaart sind. Als Konsequenz ist das Triplet weniger von der antibindenden Wechselwirkung im HOMO beeinträchtigt als das Singulett und kann von der bindenden Wechselwirkung im LUMO profitieren, was zur Stabilisierung und Verkleinerung der S-T-Lücke von **3** verglichen mit **3_{pl}** oder **1** führt.

Die elektronische Struktur von **3** wurde im Detail berechnet (Tabelle 1). Wir beobachteten, im Rahmen der verwendeten Methoden, dass der Energieunterschied zwischen

den Singulett-Wellenfunktionen ohne Spin-Einschränkung mit gebrochener Symmetrie (BS) sowie mit Einschränkungen (RS) vernachlässigbar ist. CAM-B3LYP ist dabei die Ausnahme, da in diesem Fall die BS-Wellenfunktion vonnöten war, um einen zuverlässigen Wert für die S-T-Lücke zu erhalten. Die Grenz-MO-Besetzungszahlen (HOMO: 1.85, LUMO: 0.15) erhalten durch CAS(12,12)-Rechnungen (siehe die Hintergrundinformationen), die die statische Elektronenkorrelation korrekt behandeln, zeigen für **3** einen moderaten biradikaloiden Charakter. Die Form von HOMO und LUMO (Abbildung 5) legt nahe, dass die Elektronendichte in Singulett-**3** mehr auf dem zentralen Ring lokalisiert ist als auf den umliegenden Phenalenyl-Einheiten, was gut zu den Bindungslängen (Tabelle S5) und NICS-Profilen (Abbildung S20) aus DFT-Rechnungen passt. Dies bestätigt klar, dass **3** am besten durch eine chinoide Grenzstruktur dargestellt wird (Schema 1).

Um zu bestätigen, dass **3a** chiral ist, trennten wir die Enantiomere von **11** (durch HPLC mit chiraler stationärer Phase, Abbildung S17). Diese Enantiomere zeigen spiegelbildliche CD-Spektren (Abbildung S18) in EtOH/MeOH (1:1), und anhand von TD-DFT-Rechnungen konnten die absoluten Konfigurationen zugeordnet werden. Die eruierte Racemisierungsbarriere (Abbildung S19) ist mit (25.2 ± 0.024) kcal mol⁻¹ bei 298 K, etwas höher als für [5]Helicen (24.1 kcal mol⁻¹ bei 298 K).^[14] Obwohl die CD-Spektren von **3a** aufgrund eines niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht gemessen werden konnten, deutet die mehrtägige Racemisierungsdauer von **11** an, dass **3a** stabil gegenüber Racemisierung ist, zumindest innerhalb seiner Lebensdauer bei 298 K.

Zusammengefasst haben wir ein Diphenyl-Derivat von Cethren hergestellt, bei dem es sich um den ersten chiralen neutralen polyaromatischen Kohlenwasserstoff mit biradikaloidem Charakter handelt. Die helikale Verdrehung in Cethren führt zu einer signifikanten Verkleinerung der S-T-Lücke verglichen mit Heptazethren. Würden die H₃-Protonen durch geeignete Substituenten ersetzt, so könnte die Bildung von **12** unterdrückt und die Elektrocyclisierung von **3** charakterisiert werden. Das Verständnis dieses Prozesses könnte die Isolierung von **3** oder dessen Derivat als Festkörper ermöglichen.

Danksagung

Wir danken Prof. Dr. Marcel Mayor für die zur Verfügung gestellte Infrastruktur an der Universität Basel und die weitreichende Unterstützung unserer Forschung sowie der Universität Fribourg für die Rechnerinfrastruktur. Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung beim Schweizerischen Nationalfonds (SNF, M.J./PZ00P2_148043 und D.H./200021_130263), bei dem Novartis University of Basel Excellence Scholarship for Life Sciences (P.R. und M.J.), der Experientia-Stiftung (T.Š.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, M.B./SFB/TR49).

Stichwörter: Biradikaloide · Cethren · Chiralität · Helikale Strukturen · Zethren

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1183–1186
Angew. Chem. **2016**, 128, 1198–1202

- [1] E. Clar, I. A. Macpherson, *Tetrahedron* **1962**, 18, 1411–1416.
- [2] *Carbon Based Magnetism* (Hrsg.: T. Makarova, F. Palacio), Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- [3] a) T. Kubo, *Chem. Rec.* **2015**, 15, 218–232; b) Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 197–204; c) Y. Morita, S. Nishida in *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds* (Hrsg.: R. G. Hicks), Wiley, Chichester, **2010**, S. 81–145.
- [4] a) D. H. Reid, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1965**, 19, 274–302; b) P. B. Sogo, M. Nakazaki, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 1343–1345.
- [5] K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakusi, J. Y. Ouyang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1619–1620.
- [6] a) Z.-H. Cui, H. Lischka, H. Z. Beneberu, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5539–5542; b) Z. Mou, K. Uchida, T. Kubo, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 18009–18022; c) Y. Takano, T. Taniguchi, H. Isobe, T. Kubo, Y. Morita, K. Yamamoto, K. Nakasuji, T. Takui, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11122–11130.
- [7] a) S. K. Mandal, S. Samanta, M. E. Itkis, D. W. Jensen, R. W. Reed, R. T. Oakley, F. S. Tham, B. Donnadieu, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1982–1994; b) S. K. Pal, M. E. Itkis, F. S. Tham, R. W. Reed, R. T. Oakley, R. C. Haddon, *Science* **2005**, 309, 281–284; c) X. Chi, M. E. Itkis, K. Kirschbaum, A. A. Pinkerton, R. T. Oakley, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4041–4048.
- [8] a) R. G. Hicks, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 189–191; b) M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *Science* **2002**, 296, 1443–1445.
- [9] Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, *Nat. Mater.* **2011**, 10, 947–951.
- [10] Y. Morita, S. Suzuki, K. Fukui, S. Nakazawa, H. Kitagawa, H. Kishida, H. Okamoto, A. Naito, A. Sekine, Y. Ohashi, M. Shiro, K. Sasaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 48–51.
- [11] a) Z. Sun, Z. Zeng, J. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2582–2591; b) A. Shimizu, T. Kubo, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, Y. Morita, K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14421–14428; c) T. Kubo, A. Shimizu, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Org. Lett.* **2007**, 9, 81–84; d) T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6564–6568; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6722–6726.
- [12] a) Z. Sun, S. Lee, K. H. Park, X. Zhu, W. Zhang, B. Zheng, P. Hu, Z. Zeng, S. Das, Y. Li, C. Chi, R.-W. Li, K.-W. Huang, J. Ding, D. Kim, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 18229–18236; b) Y. Li, W.-K. Heng, B. S. Lee, N. Aratani, J. L. Zafra, N. Bao, R. Lee, Y. M. Sung, Z. Sun, K.-W. Huang, R. D. Webster, J. T. López Navarrete, D. Kim, A. Osuka, J. Casado, J. Ding, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14913–14922; c) Z. Sun, K.-W. Huang, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11896–11899.
- [13] Y. Li, K.-W. Huang, Z. Sun, R. D. Webster, Z. Zeng, W. Zeng, C. Chi, K. Furukawa, J. Wu, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1908–1914.
- [14] C. Goedicke, H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 937–940.
- [15] A. Ueda, H. Wasa, S. Suzuki, K. Okada, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6691–6695; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6795–6799.
- [16] a) S. Goretta, C. Tasciotti, S. Mathieu, M. Smet, W. Maes, Y. M. Chabre, W. Dehaen, R. Giasson, J.-M. Raimundo, C. R. Henry, C. Barth, M. Gingras, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3846–3849; b) M.

- Shimizu, I. Nagao, Y. Tomioka, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8096–8099; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8216–8219.
- [17] S. Pogodin, I. Agranat, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12829–12835.
- [18] Verbindung **11** enthielt typischerweise kleine Mengen (< 10 %) der Verbindung **12**, da die Aufarbeitung nicht komplett licht- und sauerstofffrei durchgeführt werden konnte.
- [19] a) B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1952**, 214, 451–465; b) P. Ravat, M. Baumgarten, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 983–991.
- [20] Helikales und planares **3** gehören zur C_2 - bzw. C_{2v} -Symmetriepunktgruppe.

Eingegangen am 25. August 2015
Online veröffentlicht am 23. November 2015