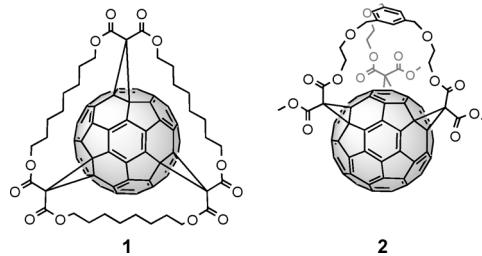


**Invertomere von Fullerenophosphaten\*\***

Alexander Gmehling, Wolfgang Donaubauer, Frank Hampel, Frank W. Heinemann und Andreas Hirsch\*

Das Kohlenstoffallotrop  $C_{60}$  ist durch seine hochsymmetrische, ikosaedrische Struktur gekennzeichnet. Die regioselektive Mehrfachfunktionalisierung von  $C_{60}$  stellt wegen der 30 reaktiven [6,6]-Doppelbindungen allerdings immer noch eine Herausforderung dar.<sup>[1]</sup> Die Produktverteilung bei Mehrfachadditionen wird von stereoelektronischen Effekten bestimmt. Leider führen aufeinanderfolgende Additionen von einzelnen Addenden zu einer Mischung von Regioisomeren, die eine aufwändige HPLC-Trennung erfordern.<sup>[2]</sup> Der Zugang zu spezifischen Isomeren ist jedoch ein lohnendes Ziel, weil damit hochfunktionelle Moleküle entwickelt werden können, in denen die unterschiedlichen Bausteine räumlich definiert zueinander angeordnet sind. Dies führt teilweise zu unvorhergesehenen Eigenschaften, wie der Bildung strukturpersistenter Micellen.<sup>[3]</sup> Eine Möglichkeit zur Vermeidung der niedrigen inhärenten Regioselektivität von Mehrfachadditionen ist die „Spacer-kontrollierte Fernfunktionalisierung“, die von Diederich und Mitarbeitern entwickelt wurde.<sup>[4]</sup> Zur Umsetzung dieser Methode wurden Spacer für alle regioisomeren Bisaddukte entwickelt.<sup>[5]</sup> Attraktive Beispiele sind Bismalonate, die auf starren Porphyrin-Templaten basieren und mit denen hochselektiv Bisaddukte mit *trans*-2- und *trans*-1-Additionsmuster hergestellt werden können.<sup>[6]</sup> Eine andere Klasse interessanter Zielstrukturen sind  $C_{60}$ -Trisaddukte mit einem chiralen,  $C_3$ -symmetrischen Additionsmuster.<sup>[7]</sup>

Geeignete trifunktionelle Moleküle, die ein *e,e,e*-Additionsmuster induzieren, sind beispielsweise Cyclotrimeratrylene und Cyclo[n]alkylmalonate oder sternförmige Addenden, in denen drei Malonate durch einen zentralen Benzolring verbunden sind.<sup>[7c,8]</sup> Verbindungen **1** und **2** sind Beispiele für derartige Trisaddukte. Addukte vom Typ der Verbindung **2** bieten den zusätzlichen Vorteil der Abspaltung des aromatischen Templaats, wodurch ein Fullerentriol entsteht, das



in seiner Peripherie weiter funktionalisiert werden kann. Die Synthese solcher Benzol-basierter Addenden umfasst jedoch mehrere Stufen mit wiederholten chromatographischen Reinigungsschritten, wodurch das Syntheseverfahren langwierig und teuer wird.

Hier berichten wir über ein neues Templaatsystem für *e,e,e*-Trisaddukte, das auf einer zentralen Phosphateinheit basiert. Es ist in nur zwei Schritten zugänglich und ermöglicht die einfache Variation der einzelnen Bausteine. Die entsprechenden  $C_{60}$ -Phosphat-Addukte wurden regioselektiv als  $C_3$ -symmetrische *e,e,e*-Trisaddukte gebildet. Insbesondere konnte eine *in/out*-Isomerie beobachtet werden, und die Strukturen der beiden Invertomere wurden zweifelsfrei mittels Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

Die Phosphatmalonate **8–12** wurden direkt durch die Kondensation der Alkohole **3–7** mit  $\text{POBr}_3$  erhalten. Wir synthetisierten zunächst in einer zweistufigen Synthese (Schema 1) das Phosphattrismalonat **8** mit drei Ethanobrücke. Diese Syntheseroute ist erheblich effizienter als die entsprechende Synthese der Trismalonate des Benzolsystems. Ethylenglycol wurde zunächst mit Methylmalonylchlorid nach einer literaturbekannten Vorschrift verestert.<sup>[9]</sup> Der resultierende Methylmalonylkohol **3** wurde anschließend zu Trismalonat **8** umgesetzt. Dabei stellte sich heraus, dass die Reaktion bedeutend schneller ablief, wenn man  $\text{POBr}_3$  anstelle von  $\text{POCl}_3$  zur Phosphorylierung verwendete. Die abschließende dreifache Cyclopropanierung von  $C_{60}$  wurde mit DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) als Base und Iod zur In-situ-Halogenierung durchgeführt (Schema 2).<sup>[10]</sup> Nach einigen Stunden wurde die Produktbildung mittels Dünnschichtchromatographie (DC) festgestellt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt und das Trisaddukt **13** in 24 % Ausbeute isoliert. Kein weiteres Regioisomer wurde entdeckt, was die Selektivität des Systems demonstriert. Das UV/Vis-Spektrum von **13** zeigt die charakteristischen Absorptionen von  $C_{60}\text{-}e,e,e$ -Trisaddukten.<sup>[11]</sup> Das *e,e,e*-Additionsmuster von **13** wurde außerdem durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt.<sup>[2c]</sup>

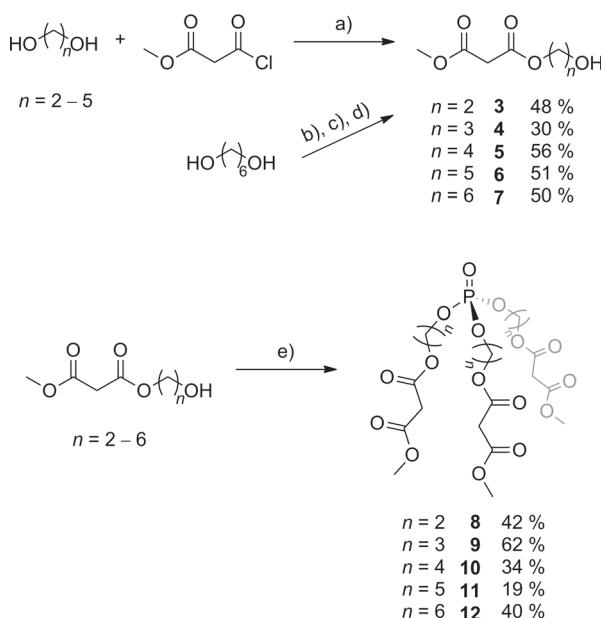
Durch die erfolgreiche Synthese des Phosphattrisaddukts **13** wurde gezeigt, dass das Phosphatsystem die Bildung von

[\*] A. Gmehling, W. Donaubauer, Dr. F. Hampel, Prof. Dr. A. Hirsch  
Department Chemie & Pharmazie, Organische Chemie & Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM)  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)  
E-Mail: andreas.hirsch@chemie.uni-erlangen.de  
Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/hirsch>

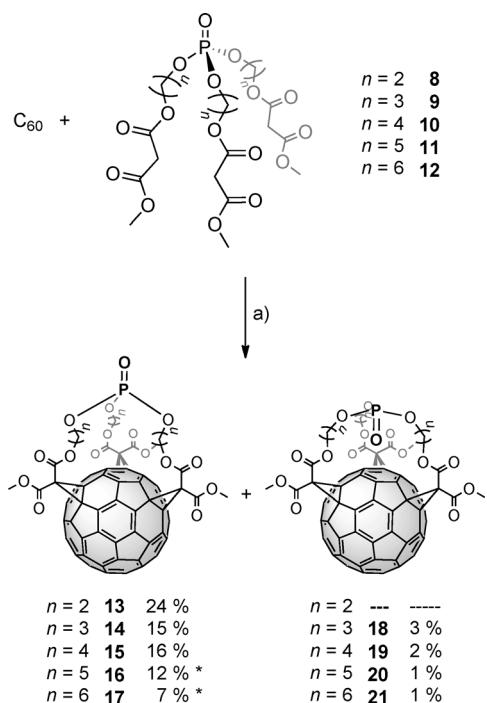
Dr. F. W. Heinemann  
Department Chemie & Pharmazie, Anorganische Chemie  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der DFG (SFB 953, Synthetic Carbon Allotropes), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Graduiertenschule Molecular Science (GSMS) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209981> zu finden.



**Schema 1.** Synthese der Phosphattrismalonate **8–12** mit variabler Spacerlänge. a) Pyridin oder  $\text{NEt}_3$ ,  $0^\circ\text{C}$ , THF; b) DHP, Dowex 50WX2, Toluol; c)  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCl}$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $0^\circ\text{C}$ , DCM; d) DCM, MeOH, HCl; e)  $\text{POBr}_3$ , Pyridin,  $0^\circ\text{C}$ , Toluol. DHP = Dihydropyran, DCM = Dichlormethan.



**Schema 2.** Cyclopropanierung von  $\text{C}_{60}$  mit Phosphattrismalonaten; mit längeren Spacern als Ethyl entstehen  $P_{in}$ - und  $P_{out}$ -Isomere. a) DBU,  $\text{I}_2$ , Toluol; \* = als Isomerengemisch erhalten.

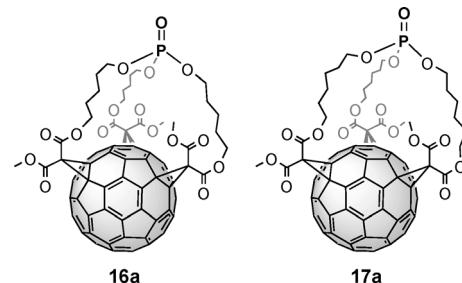
*e,e,e*-Trisaddukten templatisieren kann. Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Alkylkettenlänge auf das Additionsmuster untersucht. Die Malonatalkohole **4–6** mit Kettenlängen zwischen drei und fünf C-Atomen wurden analog wie das Ethylenederivat **3** hergestellt. Malonat **7**, das eine Hexylkette trägt, wurde mit einer etwas anderen Strategie synthetisiert,

da die Mono-THP-Schützung von 1,6-Hexandiol nach einer Literaturvorschrift außergewöhnlich gut funktioniert.<sup>[12]</sup> Die Synthese der verlängerten Phosphattrismalonate **9–12** wurde analog zu der von **8** durchgeführt.

Nach Reaktion mit  $\text{C}_{60}$  unter modifizierten Cyclopropanierungsbedingungen wurden die *e,e,e*-Fullerenophosphate **14–17** als Hauptprodukte für alle Alkylkettenlängen erhalten. Die gewünschten Substanzen wurden durch Säulenchromatographie isoliert. Durch die Verlängerung der Alkylketten wurden die Substanzen etwas unpolarer (DC). Die isolierte Ausbeute und Selektivität für die dreifache *e,e,e*-Addition verringerte sich von 16 % auf 7 % mit zunehmender Kettenlänge. Dies spiegelt die zunehmende Flexibilität der längeren Alkylketten wider, insbesondere der Pentyl- und Hexylketten. Neben einigen Nebenproduktfraktionen wurde für alle Derivate mit längerer Alkylkette eine zweite rote, aber wesentlich unpolarere Fraktion erhalten. Diese weniger polaren Verbindungen **18–21** wurden in Ausbeuten um 2 % isoliert, wobei die Ausbeute mit zunehmender Kettenlänge ebenfalls abnahm. Hervorzuheben ist, dass die Farbe dieser neuen Addukte charakteristisch für *e,e,e*-Trisaddukte ist. Diese bemerkenswerte Entdeckung veranlasste uns dazu, die Strukturen aller isolierten Trisaddukte genau zu bestimmen.

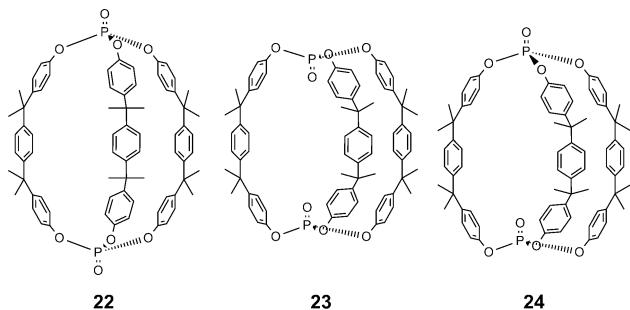
Anhand der Farbe ließ sich bereits vermuten, dass die Absorptionsspektren der isolierten Trisaddukte **13–21** identisch sind, was so auch durch die aufgenommenen Spektren bestätigt wurde. Die Massenspektren (MALDI-TOF-MS und HiRes-ESI-MS) von jedem Paar von polarem und weniger polarem Trisaddukt sind ebenfalls gleich. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von jeder polaren und der entsprechenden weniger polaren Fraktion sind ebenfalls nahezu identisch und spiegeln die  $C_3$ -Symmetrie klar wider.

Einzig die polaren Verbindungen mit Pentyl- und Hexylkette **16** und **17** sind hiervon ausgenommen, da die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einen zweiten Signalsatz enthielten. Die Verunreinigung konnte weder mit automatisierter Flashchromatographie noch mit HPLC entfernt werden. Da die Massenspektren keinen Hinweis auf eine weitere Substanz enthielten, die UV/Vis-Spektren ebenfalls perfekt zu einem *e,e,e*-Additions muster passten und die Polarität so ähnlich ist, ist die Verunreinigung wahrscheinlich ein *e,e,e*-Isomer mit einer verdrehten Malonateinheit. Die Pentyl- und Hexylketten sind offensichtlich flexibel genug, um die Bildung der entsprechenden *out,out,in*-Isomere **16a** und **17a** zu ermöglichen.<sup>[4b,13]</sup>



Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aller anderen, polaren und unpolaren, *e,e,e*-Trisadduktfraktionen enthielten keinen Hinweis auf Verunreinigungen und entsprachen perfekt den erwarteten Strukturen.

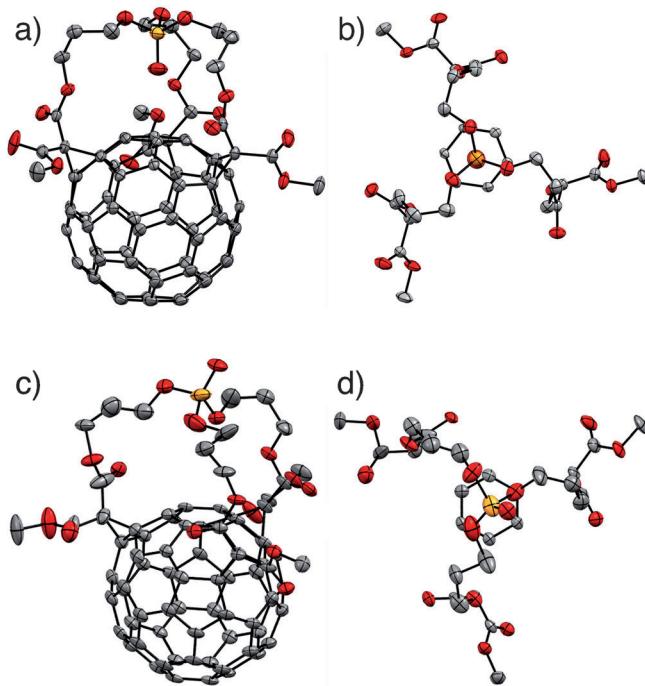
Betrachtet man alle diese Fakten zusammen, kann der einzige Unterschied zwischen den beiden Fraktionen nur in der Orientierung der Phosphatgruppe liegen. Das O-Atom an der Doppelbindung kann entweder zur Fullerenoberfläche oder in den freien Raum zeigen. Diese Form von *in/out*-Isomerie wurde ebenfalls an makrobicyclischen Phosphaten wie **22–24** (Abbildung 1) beobachtet.<sup>[14]</sup> Es ist sogar ein eher häufiges strukturelles Merkmal von phosphorhaltigen Makrocyclen, und wird auch bei Phosphiten, Phosphinen und Phosphinoxiden beobachtet.<sup>[15]</sup>



**Abbildung 1.** Literaturbeispiele für *in*- und *out*-Isomerie in Phosphat-makrobicyclen.

Wie auch in der Nomenklatur von Phosphat-terminierten Cryptanden üblich, und um von der *in/out*-Isomerie von Malonaten an Fullerenen zu unterscheiden, bezeichnen wir unsere isolierten Isomere als  $P_{in}$ - und  $P_{out}$ -Invertomere.<sup>[4b,14]</sup> Die Strukturen wurden zunächst durch Vergleich mit den Eigenschaften des Ethylderivats **13** zugewiesen. Dabei stellen wir fest, dass die Ethylketten zu kurz sind, um eine  $P_{in}$ - $P_{out}$ -Isomerie zuzulassen. Da das polare Invertomer **14** ( $R_f(14)=0.16$ ; DCM/THF=95:5) eine ähnliche Polarität wie das Ethylderivat **13** ( $R_f(13)=0.06$ ; DCM/THF=95:5) besitzt, wurde daraus geschlossen, dass es das  $P_{out}$ -Isomer sein muss. Alle  $P_{in}$ -Isomere sind wesentlich weniger polar (z. B.  $R_f(18)=0.90$ ; DCM/THF=95:5). Die  $^{31}P$ -Resonanzen können ebenfalls verwendet werden, um die beiden Isomere zu unterscheiden. Alle  $P_{out}$ -Isomere haben in den Spektren Signale bei leicht negativen Werten zwischen  $-0.19$  und  $-1.40$  ppm, wohingegen die entsprechenden  $P_{in}$ -Isomere alle bei positiven Werten ein Signal zeigen.

Obwohl diese Argumente bereits überzeugend sind, wurde der zweifelsfreie Beweis für die richtige Zuweisung der Strukturen erst durch Röntgenstrukturanalysen erbracht (Abbildung 2). An Einkristallen von beiden Propylisomeren **14** und **18** konnte deren Struktur bestimmt werden.<sup>[16]</sup> Dabei handelt es sich um die ersten Kristallstrukturen, die von einem *e,e,e*-Trismalonataddukt von  $C_{60}$  veröffentlicht wurden. Vor kurzem berichteten wir über die Kristallstruktur eines Pentakisaddukts mit unvollständigem oktaedrischem Additionsmuster, und Chronakis und Mitarbeiter veröffentlichten die Struktur eines Trisaddukts mit  $e_{edge}, e_{face}, trans$ -1-Geometrie.<sup>[17]</sup> Ein *e,e,e*-Trisdimethylanthracenaddukt ist das einzige weitere Fullerenderivat mit *e,e,e*-Additionsmuster, das bisher kristallisiert wurde.<sup>[18]</sup> Die Einkristalle des  $P_{in}$ -Isomers **18** wurden aus heißer  $[D_8]Toluol$ -Lösung gezüchtet. Sie gehören



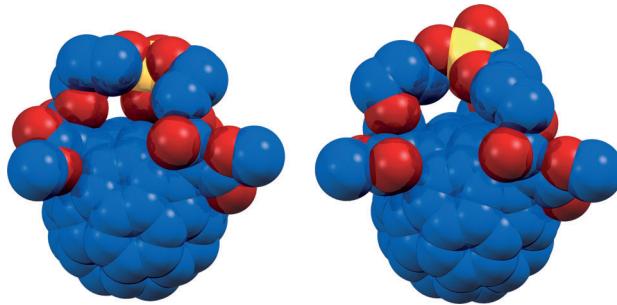
**Abbildung 2.** Einkristallröntgenstrukturen von **18** (oben) und **14** (unten): ORTEP-Darstellung mit Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit (C grau, O rot, P orange; Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen). a,c) Seitenansicht; b,d) Ansicht des Addendenteils von oben mit darunterliegendem Sechsring der  $C_{60}$ -Kugel.

zur chiralen, orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Fullerentrissaddukte mit *e,e,e*-Additionsmuster existieren als zwei Enantiomere, je nachdem, welche Orientierung die Malonate zueinander einnehmen.<sup>[11a]</sup> Der vermessene Kristall war enantiomerenrein und enthielt das  $^3C-e,e,e$ -Enantiomer, in dem die Malonate im Uhrzeigersinn angeordnet sind. Die Kristallstruktur (Abbildung 2a,b) zeigte eindeutig die nach innen gerichtete  $P=O$ -Gruppe, wie es bereits oben gefolgt wurde. Das Molekül im Kristall ist fast perfekt  $C_3$ -symmetrisch, und die  $P=O$ -Gruppe ist nur um  $2.5^\circ$  aus einer perfekt senkrechten Orientierung zum darunter liegenden Sechsring verkippt. Der apikale Sauerstoff ist 282.9 pm von diesem Sechsring entfernt.

Einkristalle des  $P_{out}$ -Isomers **14** wurden durch Gasphasendiffusion von Pentan in eine Benzollösung erhalten. Es kristallisierte in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abbildung 2c,d). Die Phosphatgruppe und eine der Methoxygruppen sind fehlgeordnet (nicht gezeigt), weshalb nur die geometrischen Parameter der Hauptfraktion (61.4 % Belegung) diskutiert werden. Das apikale Sauerstoffatom in diesem Isomer ist 615.4 pm vom darunter liegenden Sechsring entfernt. Die  $P=O$ -Gruppe ist um ungefähr  $30^\circ$  beträchtlich von einer senkrechten Ausrichtung zum darunterliegenden Sechsring verkippt. Dies führt zu einer stark verminderten Symmetrie in der Anordnung der Propylketten, und sogar die Phosphatgruppe selbst ist stark asymmetrisch. Die Winkel zwischen der  $P=O$ - und den  $P-O$ -Bindungen reichen von  $104.9^\circ$  bis  $120.1^\circ$ .

Die P-Atome in makrobicyclischen Verbindungen zeigen teilweise unterschiedliches chemisches Verhalten. Die Phosphate **22–24** wurden durch Oxidation der entsprechenden Phosphite hergestellt.<sup>[14]</sup> In diesen Fällen konnte gezeigt werden, dass die *P<sub>in</sub>*-Phosphite, geschützt durch den Makrocyclus, wesentlich reaktionsträger sind als die *P<sub>out</sub>*-Phosphite.

Im Falle unserer Fullerenophosphate sollte die Phosphatgruppe entfernt werden, um die offenkettigen Bromide als wertvolle Bausteine zur Synthese funktioneller Materialien zu verwenden. Vorläufige Ergebnisse zeigen, dass die *P<sub>in</sub>*-Isomere sehr viel widerstandsfähiger gegenüber den Entschüttungsbedingungen (Trimethylsilylbromid, DBU, CHCl<sub>3</sub>, Rückfluss) sind als die *P<sub>out</sub>*-Isomere, weil die Phosphatgruppe in diesem Fall sowohl von den Alkylketten als auch von der Fullerenkugel abgeschirmt wird. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Kalottenmodelle der Röntgenstrukturen von **18** und **14** vergleicht (Abbildung 3).



**Abbildung 3.** Das Kalottenmodell der Röntgenstrukturen von **18** (links) und **14** (rechts) zeigt die geschützte Lage der innenliegenden P=O-Gruppe.

Zusammenfassend haben wir eine Familie von Fullerenophosphatrisaddukten regioselektiv synthetisiert und isoliert. Wir konnten erstmals Kristallstrukturen von C<sub>60</sub>-Trismalonaten mit einem C<sub>3</sub>-symmetrischen *e,e,e*-Additionsmuster erhalten und entdeckten eine *P<sub>in</sub>-P<sub>out</sub>*-Isomerie bezüglich der Orientierung der P=O-Gruppe relativ zum Fullerenkern. Insgesamt wurden vier *P<sub>in</sub>*-Isomere mit Spacern von Propyl bis Hexyl isoliert. Die entsprechenden *P<sub>out</sub>*-Isomere wurden für die Ethyl-, Propyl- und Butylspacer in Reinform erhalten, wohingegen die flexibleren Alkylketten der Derivate mit Pentyl- und Hexylspacer dazu führten, dass sie als Mischung von *out,out,out/out,out,in*-Isomeren erhalten wurden. Wir konnten zeigen, dass die *P<sub>in</sub>*- und die entsprechenden *P<sub>out</sub>*-Isomere unterschiedliche chemische Eigenschaften haben. Weitere Untersuchungen zur Entfernung der Phosphatgruppe werden derzeit in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.

Eingegangen am 13. Dezember 2012  
Online veröffentlicht am 12. Februar 2013

**Stichwörter:** Fullerene · *in/out*-Isomerie · Phosphor · Strukturaufklärung · Trisaddukte

[1] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes. Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

- [2] a) F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1537–1547; b) A. Hirsch, I. Lamparth, T. Groesser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9385–9386; c) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem. 1994*, 106, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 437–438.
- [3] S. Burghardt, A. Hirsch, B. Schade, K. Ludwig, C. Boettcher, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3036–3039; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2976–2979.
- [4] a) L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2434–2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2339–2342; b) J. F. Nierengarten, T. Habicher, R. Kessinger, F. Cardullo, F. Diederich, V. Gramlich, J. P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 2238–2276.
- [5] F. Diederich, R. Kessinger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 537–545.
- [6] a) J. Dannhäuser, W. Donaubauer, F. Hampel, M. Reiher, B. Le Guennic, B. Corzilius, K.-P. Dinse, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3446–3450; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3368–3372; b) N. Armaroli, G. Marconi, L. Echegoyen, J.-P. Bourgeois, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1629–1645; c) J.-P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen, J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1835–1844; d) E. Dietel, A. Hirsch, E. Eichhorn, A. Rieker, S. Hackbarth, B. Röder, *Chem. Commun.* **1998**, 1981–1982.
- [7] a) F. Beuerle, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7447–7455; b) M. Braun, U. Hartnagel, E. Ravanelli, B. Schade, C. Boettcher, O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1983–2001; c) U. Reuther, T. Brandmüller, W. Donaubauer, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2261–2273.
- [8] a) G. Rapenne, J. Crassous, L. E. Echegoyen, L. Echegoyen, E. Flapan, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 1209–1223; b) F. Beuerle, N. Chronakis, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2005**, 3676–3678; c) F. Beuerle, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7434–7446.
- [9] E. Adams, M. Hiegemann, H. Duddeck, P. Welzel, *Tetrahedron* **1990**, 46, 5975–5992.
- [10] J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2242–2244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2101–2103.
- [11] a) F. Djojo, A. Hirsch, S. Grimme, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3027–3039; b) G. Rapenne, F. Diederich, J. Crassous, A. Collet, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **1999**, 1121–1122.
- [12] T. Nishiguchi, M. Kuroda, M. Saitoh, A. Nishida, S. Fujisaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2491–2492.
- [13] In noch laufenden Versuchen zur Entfernung der Phosphatgruppe konnten wir die entsprechenden Isomere nach der Entschüttung trennen und charakterisieren. Über diese Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet werden.
- [14] I. Bauer, O. Rademacher, M. Gruner, W. D. Habicher, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3043–3051.
- [15] a) I. Bauer, R. Fröhlich, A. Y. Ziganshina, A. V. Prosvirkin, M. Gruner, E. K. Kazakova, W. D. Habicher, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5622–5629; b) B. P. Friedrichsen, D. R. Powell, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8931–8941; c) M. Stollenz, M. Barbasiewicz, A. J. Nawara-Hultsch, T. Fiedler, R. M. Laddusaw, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6777–6781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6647–6651.
- [16] CCDC 915467 (**14**) und 915455 (**18**) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [17] a) F. Hörmann, M. Brettreich, W. Donaubauer, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2013**, DOI: 10.1002/chem.201203863; b) M. Riala, M. S. Markoullides, E. E. Moushi, N. Chronakis, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11948–11950.
- [18] A. Duarte-Ruiz, K. Wurst, B. Kräutler, *Helv. Chim. Acta* **2008**, 91, 1401–1408.