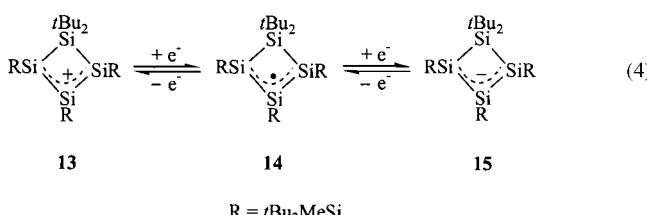


Dass die Chemie kleiner Siliciumringe auch weiterhin mit Überraschungen aufwarten wird, lassen die jüngsten Arbeiten von Sekiguchi et al. vermuten. Diesen Autoren gelang nicht nur die Synthese des Cyclotetrasilylium-Ions **13**,^[19] sondern erstmals auch die Isolierung und vollständige Charakterisierung eines Silylradikals, **14**.^[20] Die erneute Einelektronenreduktion lieferte schließlich das Cyclotetrasilienid-Ion **15** [Gl. (4)],^[21] von dem es bisher lediglich ein Analogon aus Germaniumatomen gibt.^[22]



- [1] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1150.
- [2] a) A. F. Sax, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *127*, 163; b) A. F. Sax, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*, 66.
- [3] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 302.
- [4] Neuere Übersichten: a) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902; b) M. Weidenbruch, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1479.
- [5] T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 886.
- [6] M. Ichinohe, T. Matsumo, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2194.
- [7] T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Science* **2000**, *290*, 504.
- [8] W. E. Billups, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5084.
- [9] R. K. Saini, V. A. Litosh, A. D. Daniels, W. E. Billups, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6157.

- [10] Übersichten über Disilene: a) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 231; b) M. Weidenbruch in *The chemistry of organic silicon compounds, Vol. 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, UK, **2001**, S. 391.
- [11] Theoretische Untersuchungen über Tetrasilabicyclo[1.1.0]butane: a) P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, *89*, 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 364; b) W. W. Schöller, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4083; c) S. Nagase, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 54; d) T. Kudo, S. Nagase, *J. Chem. Phys.* **1989**, *93*, 2888; e) D. B. Kitchen, J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3407; f) J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7331; g) J. A. Boatz, M. S. Gordon, *Organometallics* **1996**, *15*, 2118; h) T. Müller in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 110.
- [12] Übersichten: a) S. Nagase, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 469; b) M.-M. Rohmer, M. Bénard, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 340.
- [13] a) S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 552; b) R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 173.
- [14] a) M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303; b) T. Iwamoto, M. Kira, *Chem. Lett.* **1998**, 277.
- [15] T. Iwamoto, D. Yin, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12730.
- [16] a) W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 779; b) W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1661; c) M. N. Paddon-Row, L. Radom, A. R. Gregory, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 477; d) A. R. Gregory, M. N. Paddon-Row, L. Radom, W.-D. Stohrer, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 473.
- [17] G. Fritz, S. Wartenessian, E. Matern, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *475*, 87.
- [18] W. Ando, T. Shiba, T. Hidaka, K. Morihashi, O. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3629.
- [19] A. Sekiguchi, T. Matsumo, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11250.
- [20] A. Sekiguchi, T. Matsumo, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12436.
- [21] T. Matsumo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1668–1670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1599–1600.
- [22] H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3703.

Mikrowellen-unterstützte Reaktionen in der Organischen Chemie – gibt es einen nichtthermischen Mikrowelleneffekt?

Nikolai Kuhnert*

Einleitung

Die Entwicklung ressourcen- und umweltschonender Prozesse und Synthesen im Sinne einer nachhaltigen Chemie hat sich zu einem Schwerpunkt der chemischen Forschung entwickelt. Hierbei gilt es insbesondere, die Mengen an Lösungsmitteln und Gefahrstoffen in einer chemischen Syn-

these zu vermindern und den Energieaufwand zu minimieren.^[1, 2] Synthesechemiker haben der Nutzung alternativer Wärmequellen bisher recht wenig Beachtung geschenkt. Stattdessen verwenden sie zum Erhitzen ihrer Reaktionsmischungen weiterhin in erster Linie Heizpilze, Ölbäder, Sandbäder, Wasserbäder oder Heißluftgebläse.

Der Einsatz von Mikrowellenstrahlung (MW) als Wärmequelle in der Synthesechemie bietet hier eine vielversprechende Alternative. Mikrowellen als Wärmequelle unterscheiden sich von konventionellen Wärmequellen dadurch, dass ohne Heizung des Reaktionsgefäßes, welches durch Konvektion die Wärme weiterleitet, Reaktanten und Lösungsmittel direkt geheizt werden. Mit Mikrowellen kann

[*] Dr. N. Kuhnert
Department of Chemistry
The University of Surrey
Guildford, GU2 7XH (Großbritannien)
Fax: (+44) 1483-876-851
E-mail: n.kuhnert@surrey.ac.uk

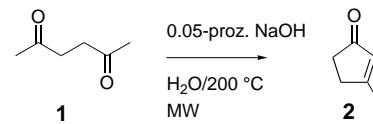
man die eingesetzte Energie effizienter zum Heizen nutzen, eine verbesserte Temperaturhomogenität gewährleisten und Reaktionsmischungen rascher aufheizen. Die erste Anwendung von Mikrowellenstrahlung in der Synthesekemie wurde 1986 beschrieben.^[3] Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die ersten kommerziellen Haushaltsmikrowellengeräte bereits im Jahre 1954 auf den Markt gebracht wurden und somit der Technologietransfer der Mikrowellentechnologie hinein in die Chemielaboratorien einen ungewöhnlich langen Zeitraum von mehr als drei Jahrzehnten benötigte. In typischen Mikrowellenöfen erzeugen die Magnetrons (Mikrowellengeneratoren) Mikrowellenstrahlung einer Wellenlänge von 12.25 cm, was einer Frequenz von 2.45 GHz entspricht. Die der Wechselwirkung zwischen Materie und Mikrowellenstrahlung zugrunde liegende Theorie wurde von Hippel formuliert,^[4] und der interessierte Leser sei sowohl auf diese Arbeit als auch auf einen ausgezeichneten Übersichtsartikel von Mingos verwiesen.^[5]

Während des letzten Jahrzehnts hat sich die Mikrowellenunterstützte Synthesekemie zu einer überaus nützlichen Methode entwickelt, die eine interessante Alternative zum konventionellen Erhitzen von Reaktionsmischungen bietet. Eine große Zahl von Originalarbeiten und Übersichtsartikeln legt hierfür eindeutig Zeugnis ab.^[6–11]

Beim Einsatz von Mikrowellenmethoden in der Synthesekemie werden häufig eine drastisch erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit und höhere Ausbeuten beobachtet. Als eindrucksvolles Beispiel mag eine Arbeit von Loupy und Mitarbeitern dienen; sie beobachteten bei der reduktiven Leuckart-Aminierung beim Einsatz von Mikrowellenheizung einen Anstieg der Ausbeute von 2 auf 95%.^[12] Zur Erklärung dieser erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten und erhöhten Ausbeuten wurden von manchen Autoren nichtthermische Mikrowelleneffekte herangezogen.^[13–15] In diesem Beitrag soll der gegenwärtige Stand der Mikrowellenchemie umrissen werden. Dabei werden neuere Experimente hervorgehoben, die erstmals einen direkten Vergleich zwischen Mikrowellenreaktionsbedingungen und thermischen Reaktionsbedingungen ermöglichen. Somit ist es auch erstmals möglich, anhand experimenteller Daten der Diskussion um nichtthermische Mikrowelleneffekte eine eindeutige Wendung zu geben.

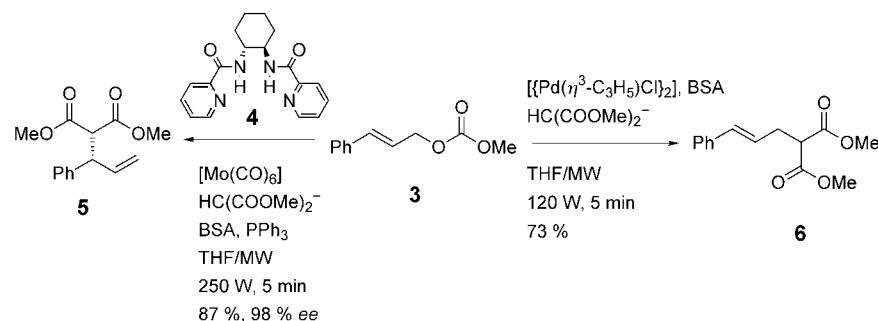
Bevor ich auf spezielle Mikrowelleneffekte eingehen werde, möchte ich anhand von zwei Beispielen aus der Mikrowellen-unterstützten Synthesekemie die Verwirrung schildern, die sich aus der unkritischen Betrachtung der publizierten Ergebnisse ergibt und zu einer Überschätzung der Methoden führt. Arbeiten der Gruppe von Strauss konzentrieren sich auf die Anwendung von Wasser als Lösungsmittel unter Mikrowellenbedingungen.^[16] In einem Hochdruckreaktor können durch rasche Mikrowellenheizung Reaktionstemperaturen von 200–300 °C erreicht werden. Bei diesen hohen Temperaturen hat Wasser eine deutlich andere Dielektrizitätskonstante und kann als „pseudoorganisches

Lösungsmittel“ betrachtet werden. Die Cyclisierung des 1,4-Diketons **1** in 0.05-proz. wässriger Natronlauge bei 200 °C ergibt nach 15 Minuten 3-Methyl-2-cyclopentenon **2** (Schema 1).



Schema 1. Cyclisierung in wässriger Lösung unter Mikrowellenbedingungen.^[16]

Hallberg und Mitarbeiter konnten zeigen, dass das Carbonat **3** und Dimethylmalonat in einer Molybdän-katalysierten Reaktion unter Mikrowellenbedingungen zu den beiden regioisomeren Produkten **5** und **6** reagieren, wobei in Gegenwart des enantiomerenreinen Liganden **4** hauptsächlich **5** entsteht; unter Palladium-Katalyse reagieren die Substrate vorrangig zu **6** (Schema 2).^[17] Die Reaktion verläuft unter



Schema 2. Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen unter Mikrowellenbedingungen.^[17] BSA = *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid.

Mikrowellenbedingungen mit einer verkürzten Reaktionszeit, hervorragender Stereoselektivität und hervorragender Ausbeute. Sorgfältige Temperaturmessungen ergaben, dass diese Reaktion bei 220 °C in THF abließ, also weit oberhalb des Siedepunktes von THF bei Normaldruck. Diese hohe Temperatur wurde durch ein Phänomen erzeugt, für welches die Autoren den Begriff „microwave flash heating“ einführen.

Diese beiden Beispiele erläutern eindrucksvoll die Unterschiede der Reaktionsbedingungen beim Vergleich von thermischen Bedingungen und Mikrowellenbedingungen und unterstreichen deren Unvergleichbarkeit. Unter Mikrowellenbedingungen verlaufen die Reaktionen in geschlossenen Reaktionsgefäßen bei hohen Drücken und weit oberhalb der Siedetemperatur des eingesetzten Lösungsmittels. Jegliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann in diesen Beispielen auf eine erhöhte Reaktionstemperatur zurückgeführt werden oder auf die Änderung der physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels. Da jedoch kein direkter Vergleich der Mikrowellen-unterstützten und der konventionell durchgeführten Reaktionen unter ansonsten identischen Bedingungen gemacht wurde, blieb Spielraum für Spekulationen über eventuelle nichtthermische Mikrowelleneffekte bestehen.

Instrumentelles und Historisches

Mikrowellenchemie wird überwiegend immer noch in Haushaltsgeräten durchgeführt, die auf dem Multimodus-Bauprinzip beruhen. Diese Instrumente dürfen mit Skepsis betrachtet werden und sind von nur begrenztem Nutzen. Die Synthesechemie in solchen Haushaltsöfen steht unter starker Kritik auf Grund mangelnder Reproduzierbarkeit der durchgeführten Reaktionen.^[11] Weiterhin werden Reaktionen in der Regel in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Alkoholen, DMF oder DMSO durchgeführt oder auch Mischungen aus diesen. Die Reaktionen unterliegen hierbei in der Regel einer unkontrollierten Erhitzung, die in geschlossenen Gefäßen mit einer schnellen Druckerhöhung und in offenen Gefäßen mit einer raschen Verdampfung des Lösungsmittels verbunden ist und somit Mikrowellen-unterstützte Reaktionen sehr riskant macht. Neuere Entwicklungen, besonders bezüglich Mikrowellenöfen speziell für die Synthesechemie, haben zu deutlichen Verbesserungen der Situation geführt. Synthesemikrowellenöfen beruhen häufig auf dem Monomodus-Bauprinzip, bei dem Mikrowellenstrahlen einer Wellenlänge durch einen so genannten Wellenleiter direkt auf die Probe fokussiert werden. Durch dieses Bauprinzip kann die Wechselwirkung zwischen dem Mikrowellenfeld und der Probe gut kontrolliert werden und die Reaktionsbedingungen leicht optimiert werden. Öhberg und Westman beschrieben kürzlich ein elegantes Beispiel, die Optimierung einer Mikrowellen-unterstützten Hantzsch-Dihydropyrimidinsynthese bezüglich Temperatur, Druck, Reaktionszeit und Lösungsmittel.^[18] Abbildung 1 zeigt schematisch die Bauprinzipien der beiden alternativen Öfen.

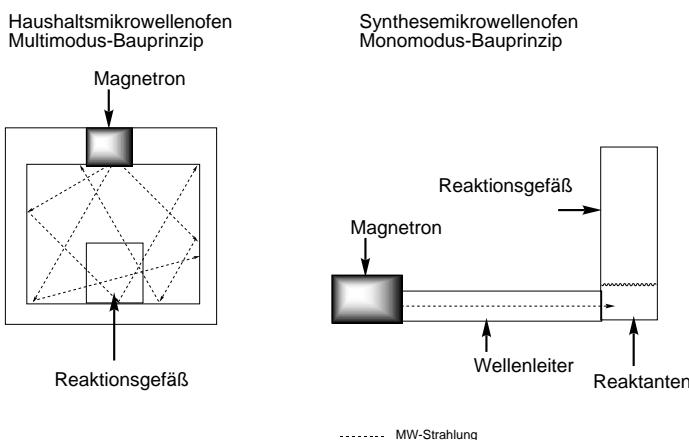


Abbildung 1. Aufbau von Haushaltmikrowellenöfen und Synthesemikrowellenöfen.

In den Synthesemikrowellenöfen kann die Reaktionstemperatur direkt mit einem IR-Thermometer oder einem faseroptischen Sensor gemessen werden und bei Bedarf angepasst werden. Der Druck kann in geschlossenen Gefäßen direkt gemessen werden, alternativ können offene Gefäße, mit Rückflusskühlern versehen, direkt in einem Mikrowellengerät beheizt werden. Unter Einsatz von Rührern

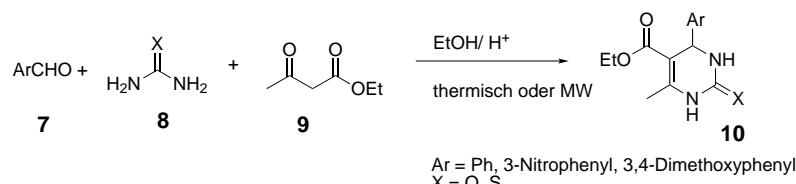
können in modernen Synthesemikrowellenöfen die Reaktionsmischungen gerührt werden und somit lokale Überhitzungen und Siedeverzüge vermieden werden. Die Geräte sind mittlerweile zu Preisen erhältlich, die ein normales Laborbudget nicht sprengen. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass in modernen Synthesemikrowellenöfen die Vorteile der Mikrowellenheizung vollständig genutzt werden können, um reproduzierbar unter Einsatz geringerer Energie höhere Ausbeuten und schnellere Reaktionen zu ermöglichen. Aus akademischer Sicht scheint es jedoch noch wichtiger, nunmehr Reaktionsbedingungen in den Synthesemikrowellenöfen genau zu definieren, um Mikrowellenreaktionsbedingungen und thermische Reaktionsbedingungen direkt miteinander vergleichen zu können.

Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und nichtthermische Effekte

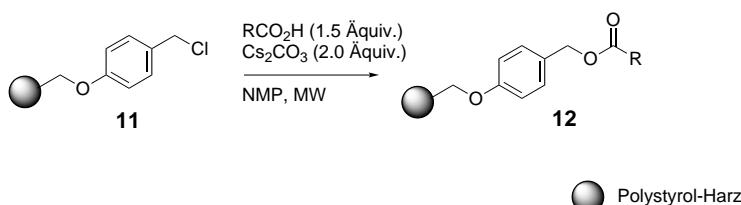
Kappe und Mitarbeiter haben erstmals Mikrowellenheizung und konventionelles Erhitzen bei Reaktionen unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen verglichen. In einer ersten Arbeit hat Kappes Gruppe eingehend die Bignelli-Reaktion studiert,^[19] für die zuvor zwei Mikrowellenmethoden mit erhöhten Ausbeuten und rascheren Reaktionszeiten vorgestellt worden waren.^[20, 21] Bei dieser Dreikomponentenreaktion kondensieren ein aromatischer Aldehyd, Harnstoff und Acetessigsäureethylester zu einem Dihydropyrimidinderivat **10** (Schema 3).

Nach eingehendem Vergleich zwischen der Mikrowellen-unterstützten Reaktion und der konventionellen Variante war festzuhalten: Es konnten keine messbaren Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit bei identischer Temperatur unter beiden Bedingungen beobachtet werden. Die erzielten erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten unter Mikrowellenbedingungen lassen sich allein auf die hier auftretenden höheren Temperaturen zurückführen. Die Vorteile der Mikrowellenmethode basieren also allein auf thermischen Effekten. In einem geschlossenen Reaktionsgefäß (z.B. in Ethanol bei 180 °C bei 20 bar) wurde Überhitzung (superheating) beobachtet, was zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte an Stelle einer Erhöhung von Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute führte. Erhöhte Ausbeuten konnten auch in Haushaltmikrowellenöfen erzielt werden, lassen sich jedoch durch eine Veränderung der Konzentration der Reaktanten erklären, die durch ein rasches Verdampfen des Lösungsmittels und des Reaktionswassers in einem offenen Gefäß verursacht wird.

In einer zweiten Arbeit haben sich Kappe und Stadler mit der Mikrowellen-unterstützten Festphasensynthese beschäftigt.^[22] Als Modellreaktion untersuchten sie die Cs_2CO_3 -



Schema 3. Bignelli-Reaktion unter Mikrowellenbedingungen.^[19]



Schema 4. Festphasensynthese unter Mikrowellenbedingungen.^[22] NMP = *N*-Methylpyrrolidinon.

vermittelte Esterbildung mit dem Wang-Harz-gebundenen Benzylchlorid **11** (Schema 4). Bei identischer Reaktionstemperatur konnten wiederum keine Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit bei Mikrowellen-unterstützten und konventionellen Reaktionsbedingungen beobachtet werden. Die im Vergleich zu etablierten Methoden erhöhte Effizienz der Mikrowellenbedingungen lässt sich durch die raschere Erhitzung der Reaktionsmischung und die Verwendung des polaren Lösungsmittels NMP, welches besonders geeignet zu sein scheint, erklären. Mit dieser Arbeit haben die Autoren eine vielversprechende Nische für die Mikrowellenchemie entdeckt: Beim Aufbau kombinatorischer Bibliotheken an fester Phase bedient man sich häufig ineffizienter und langsamer Reaktionen, die durch den Einsatz geeigneter Mikrowellenbedingungen drastisch verbessert werden könnten. Ferner wird ein weiterer Nachteil konventioneller Festphasensynthesen, nämlich die thermische Zersetzung des Trägerharzes, weitgehend vermieden.

Zusammenfassung und Ausblick

Nach den gründlichen Arbeiten von Kappes Arbeitsgruppe, in denen zum ersten Mal Mikrowellenbedingungen mit konventionellem Erhitzen eingehend und direkt verglichen wurden, darf man (mit Vorbehalt; siehe unten) schließen, dass alle Spekulationen über spezielle Mikrowelleneffekte und nichtthermische Effekte ohne Grundlage sind. Berichte über erhöhte Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten haben ihre Magie verloren: Sie lassen sich durch erhöhte Reaktionstemperaturen und Konzentrationseffekte erklären. Ich hoffe, dass man bei zukünftigen Publikationen zur Mikrowellenchemie Kappes Vorbild folgen und detailliert Rechenschaft über die Ursachen der beobachteten Erhöhung von Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute ablegen wird.

Zum Abschluss möchte ich eine neuere Arbeit von Jones und Mitarbeitern erwähnen, die eine ganz andere Frage in der Mikrowellenchemie aufkommen lässt, nämlich die nach der Selektivität.^[23] Obwohl von den Autoren nicht ausgiebig kommentiert, konnte bei der heterogenen Deuterierung eines

Indols eine Veränderung der Deuterierungsselektivität zwischen der konventionellen Methode^[24] und der Mikrowellenmethode beobachtet werden. In homogenen Reaktionen folgt die Selektivität einer Reaktion unter Mikrowellenbedingungen der Selektivität der thermischen Reaktion.^[25] Unter heterogenen Bedingungen scheint es jedoch möglich zu sein, die Selektivität einer Reaktion zu verändern. Es bleibt momentan völlig offen, ob für eine Erklärung dieser Selektivitätsunterschiede spezielle Mikrowelleneffekte herangezogen werden müssen.

- [1] J. H. Clark, *Green Chem.* **1999**, *1*, 1.
- [2] J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2975; M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 414.
- [3] R. Gedey, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Roussel, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279.
- [4] A. R. von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, MIT Press, Cambridge, MA, **1954**.
- [5] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213.
- [6] R. S. Varma, *Green Chem.* **1999**, *1*, 43.
- [7] S. Chaddick, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10403.
- [8] C. R. Strauss, R. W. Trainor, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 1665; C. R. Strauss, *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 83.
- [9] N. Elander, J. R. Jones, S.-Y. Lu, S. Stone-Elander, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 239.
- [10] A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Boulet, P. Jacquault, D. Mathe, *Synthesis* **1998**, *9*, 1213.
- [11] N. Kuhnert, *Nachr. Chem.* **2001**, *49*, 306.
- [12] A. Loupy, D. Monteux, A. Petit, J. M. Aizpurua, E. Dominguez, C. Palomo, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8177.
- [13] R. Laurent, A. Laportiere, J. Dubac, J. Berlan, S. Lefevre, M. Audhuy, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7099.
- [14] R. N. Gedey, J. B. Wei, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 525.
- [15] P. Goncalo, C. Roussel, J. M. Milot, J. Vebrel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2111.
- [16] I. Bagnell, M. Bliese, T. Cablewski, C. R. Strauss, J. Tsanaktsidis, *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 921; J. Y. An, I. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, R. W. Trainor, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2505.
- [17] N.-F. K. Kaiser, U. Bremberg, M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3741; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3595.
- [18] L. Öhberg, J. Westman, *Synlett* **2001**, 1296.
- [19] A. Stadler, C. O. Kappe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 1363.
- [20] R. Gupta, A. K. Gupta, S. Paul, P. L. Kachroo, *Ind. J. Chem.* **1995**, *34B*, 151.
- [21] A. Dandia, M. Saha, H. Taneja, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *90*, 17.
- [22] A. Stadler, C. O. Kappe, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 919.
- [23] S. Anto, G. S. Gethvaldsen, J. R. Harding, J. R. Jones, S.-Y. Lu, J. C. Russell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 2208.
- [24] W.-M. Yau, K. Gawrisch, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1999**, *42*, 709.
- [25] N. Kuhnert, T. N. Danks, *Green Chem.* **2001**, *3*, 68.