

# Die Spaltung zweikerniger Figure-Eight-Octaphyrine zu Tetrapyrrol-Makrocyclen

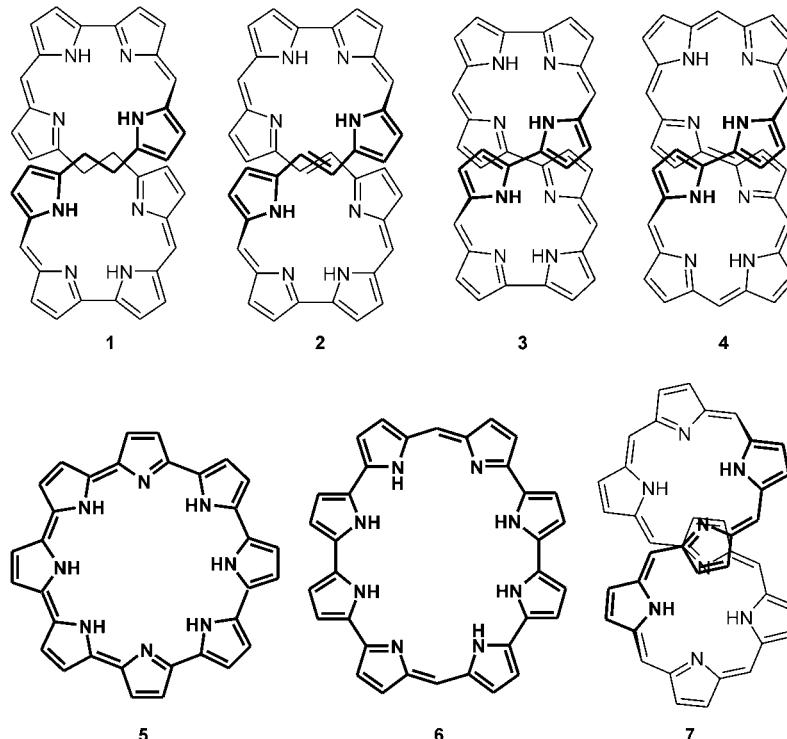
Lechosław Latos-Grażyński\*

### Stichwörter:

Makrocyclische Liganden · Octaphyrine · Porphyrinoide · Spiroverbindungen · Umlagerungen

**E**xpandierte Porphyrine sind geeignete und modifizierbare Liganden zur Synthese zwei- oder mehrkerniger Koordinationsverbindungen.<sup>[1]</sup> Die Struktur multifunktionalisierter expandierter Porphyrine kann hierbei einzigartige Koordinationsweisen erzwingen und Modellverbindungen für zweikernige Metallenzyme liefern. Insbesondere ist es möglich, dass zwei benachbarte und eventuell kooperierende Metallzentren neue Reaktionspfade bevorzugen, die in katalytischen Prozessen genutzt werden könnten. Repräsentative Beispiele für expandierte Porphyrine mit einer solchen Koordinationschemie sind Amethyrine,<sup>[2]</sup> „Akkordeon“-Porphyrine,<sup>[3]</sup> N-invertierte Hexaphyrine,<sup>[4]</sup> Calix[4]-pyrrol-Schiff-Base-Makrocyclen,<sup>[5]</sup> Rubyrine,<sup>[6]</sup> Strukturanaloga der Pac-Man-Porphyrine<sup>[7]</sup> und andere Makrocyclen, die eine Pyrrol-Einheit enthalten.<sup>[8]</sup> Dieses Highlight wird sich auf zweikernige Komplexe mit Octaphyrinen<sup>[9]</sup> konzentrieren.<sup>[10–14]</sup>

Vogel und Mitarbeiter konnten zeigen, dass die säurekatalysierte MacDonald-Kondensation eines Bipyrrrol-Derivats mit einem zusätzlichen, geeignet funktionalisierten Bipyrrrol zum Octapyrrol **1** oder den Octaphyrinen [36]Octaphyrin(1.0.0.0.1.0.0.0) (**2**),<sup>[9,15]</sup> [32]Octaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0) (**3**)<sup>[16]</sup> und [34]Octaphyrin(1.1.1.0.1.1.1.0) (**4**)<sup>[15]</sup> führt (Schema 1). Über die Synthese von [30]Octaphyrin(0.0.0.0.0.0.0) (**5**)<sup>[17]</sup>



**Schema 1.** Das Tetrahydrooctaphyrin **1** und die Octaphyrine **2–7** ( $\beta$ - und *meso*-Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

und [32]Octaphyrin(1.0.0.0.1.0.0.0) (**6**)<sup>[18]</sup> wurde von Sessler und Mitarbeitern berichtet. Diese expandierten Porphyrine bestehen aus acht Pyrrol-Untereinheiten, die entweder direkt durch  $C_{\alpha}$ - $C_{\alpha}$ -Bindungen oder durch unsubstituierte *meso*-Methin-Einheiten ( $CH_n$ ) ( $n=1,2$ ) verbunden sind.

Eine Variante der Rothemund-Synthese führt zur Bildung von expandierten Porphyrinen mit mehr als sechs Pyrrol-Einheiten. Die säurekatalysierte Kondensation von Tetraalkylbipyrrrol und *ortho*-substituierten Benzaldehyd-Derivaten ergibt eine Reihe von Riesen-Porphyrinen, z. B. das *meso*-substituierte

[32]Octaphyrin(1.0.1.0.1.0.1.0) (**3**).<sup>[19]</sup> Der in Untersuchungen zur Octaphyrin-spaltung hauptsächlich verwendete Makrocyclus [36]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1) (**7**) wird nach einer Vorschrift von Osuka, Furuta und Mitarbeitern direkt durch die Kondensation von Pyrrol und Pentafluorbenzaldehyd erhalten.<sup>[20]</sup> Die relativ einfache Synthese der expandierten Porphyrine, ausgehend von leicht zugänglichen Substraten, bildet eine Grundlage für umfangreiche Studien, auch bezüglich ihrer Koordinationschemie und der Bindung von Anionen.

Dieses Highlight legt den Schwerpunkt auf die Octaphyrine **2–4** und

[\*] Prof. Dr. L. Latos-Grażyński

Faculty of Chemistry  
University of Wrocław  
14 F. Joliot-Curie Street, Wrocław 50 383  
(Polen)  
Fax: (+48) 713-282-348  
E-mail: llg@wchuwr.chem.uni.wroc.pl

7,<sup>[9,11,14–16,20]</sup> die eine chirale Figure-Eight-Konformation aus zwei gleichgerichteten Helices aufweisen. Die Kreuzungspunkte dieser Octaphyrine bestehen aus chemisch unterschiedlichen Einheiten, die zum oberen und unteren Teil des Makrocyclus gehören. Die Stickstoffatome der an die Kreuzungspunkte angrenzenden Pyrrolringe sind in unterschiedliche Richtungen orientiert, woraus sich eine Zickzack-Konformation ergibt.

Die Figure-Eight-Moleküle weisen eine spezielle intramolekulare Mobilität auf. Zwei Mechanismen wurden zur Erklärung des dynamischen Verhaltens von Octaphyrinen herangezogen:<sup>[21–23]</sup> Der erste Mechanismus verläuft über ein Gleichgewicht zwischen zwei enantiomeren Formen des doppelt-helicalen Figure-Eight-Makrocyclus (Inversion der Helix). Eine Trennung der beiden Enantiomere konnte in einigen Fällen durch Einschränkung der intramolekularen Beweglichkeit erreicht werden.<sup>[9]</sup> Der zweite Mechanismus, der im Fall der Figure-Eight-Cyclooctapyrrole,<sup>[11,15,22]</sup> 41,43,45,47-Tetrathia[36]octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1)<sup>[23]</sup> und Turcasarin<sup>[21]</sup> vorzuliegen scheint, geht von einer fließbandartigen Bewegung des gesamten Rings aus, die jedoch keine Racemisierung ermöglicht. Die Wiederherstellung der Zickzack-Anordnung der Stickstoffatome an den Kreuzungspunkten erfolgt dann schließlich durch eine konformativ Umordnung des gesamten Moleküls.

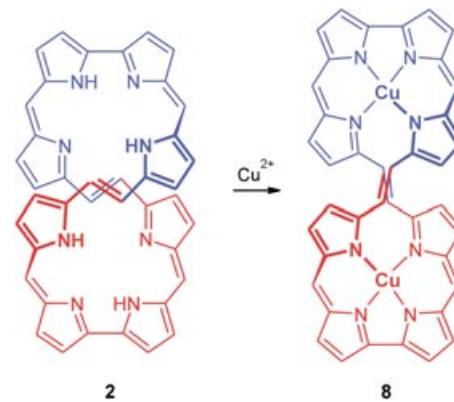
Figure-Eight-Octaphyrine haben entweder  $4n+2$  oder  $4n$   $\pi$ -Elektronen und sind damit aromatische bzw. anti-aromatische Ringe nach der klassischen Hückel-Definition. Dementsprechend zeigen die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen, dass diatropie bzw. paratropie Ringströme vorhanden sind.<sup>[21,23]</sup> Was diesen Effekt betrifft, muss man sich der Figure-Eight-Struktur verglichen mit der Struktur prototypischer planarer konjugierter Porphyrine oder expandierter Porphyrine bewusst sein. In den elektronischen Spektren von **4** mit  $4n+2$   $\pi$ -Elektronen sowie **2** und **3** mit  $4n$   $\pi$ -Elektronen konnte ein deutlicher Einfluss der Länge des Hauptkonjugationswegs beobachtet werden: Die Wellenlänge der intensivsten Bande korrelierte mit der Zahl der konjugierten  $\pi$ -Elektronen bei einer Reihe von

Spezies, die im Verlauf von Redoxprozessen erhalten wurden.<sup>[10]</sup> Besonders die Spektren der Verbindung mit  $4n+2$   $\pi$ -Elektronen wiesen wegen der starken Konjugation in diesem Liganden eine intensive und schmale Absorptionsbande auf.

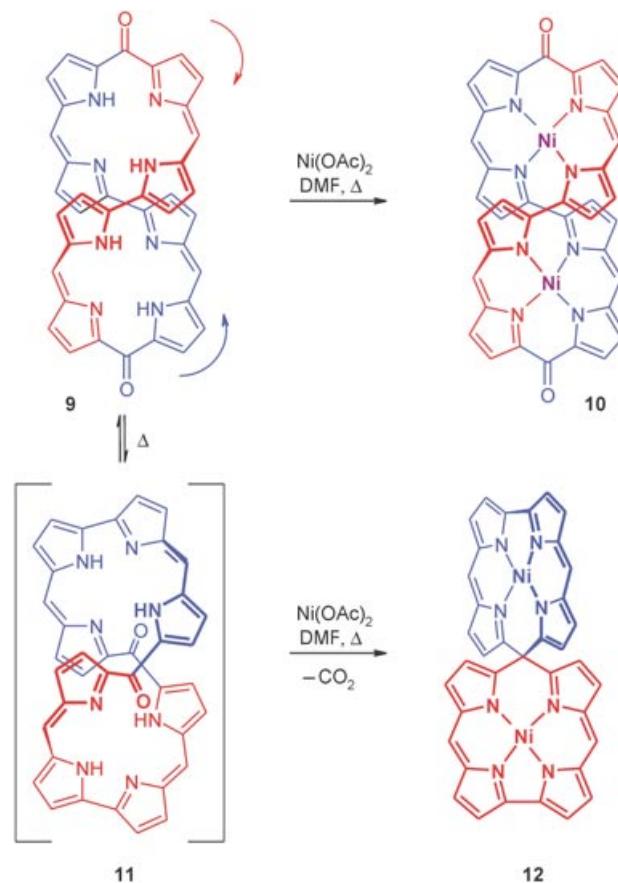
Die Cyclooctapyrrole **1–4** und **7** sollten wegen ihrer bemerkenswerten Konformation prädestiniert für die Bildung von zweikernigen Metallkomplexen sein, da sie zwei strukturell identische helicale  $\text{N}_4$ -Taschen aufweisen, die durch die Figure-Eight-Verdrillung klar voneinander getrennt sind. So sind in der Molekülstruktur von **2** die vier Di-pyrin-Einheiten nahezu planar, und die helicale Konformation der zwei Tetrapyrrol-Untereinheiten ist daher hauptsächlich auf die Torsion der Einfachbindungen zwischen den Bipyrrol-Einheiten zurückzuführen.<sup>[9]</sup> Bemerkenswerterweise ändert sich die Molekülsymmetrie nicht, wenn zwei  $\text{Pd}^{\text{II}}$ - oder  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen in die beiden  $\text{N}_4$ -Taschen von **2** eingefügt werden. Die Konformation ändert sich deutlich, was sich in einer

neuen Ausrichtung der einander überbrückenden  $(\text{CH})_2$ -Einheiten widerspiegelt: Die  $\text{CH}=\text{CH}$ -Bindungen sind im freien Liganden **2** orthogonal (Schema 1) und in Komplex **8** parallel ausgerichtet (Schema 2).

Das Ringgerüst von [32]Octaphyrin(1.1.1.0.1.1.1.0) (**3**) wurde zum Di-oxo-Derivat **9** funktionalisiert.<sup>[11]</sup> Der makrocyclische Ligand bindet zwei  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -



Schema 2. Konformationsänderungen bei der Koordination von **2** an  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen.



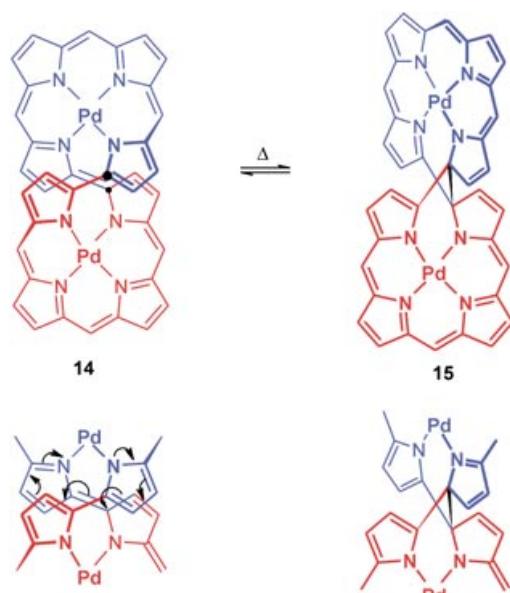
Schema 3. Umwandlung von **9** bei der Koordination an  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .<sup>[11]</sup>

Ionen unter Erhaltung des makrocyclischen Gerüsts. An jedes  $\text{Ni}^{II}$ -Ion von **10** koordinieren zwei nahezu planare Dipyrin-Einheiten. Bemerkenswerterweise wurde zusätzlich zum erwarteten Insertionsprodukt **10** das zweikernige Spirodi-corrolat **12** erhalten (Schema 3). In **12** sind zwei orthogonal zueinander orientierte Corrolate (beide liegen als Isoformen vor) ohne einen Spacer durch ein gemeinsames Spirokohlenstoffatom miteinander verbunden. Direkt verknüpfte Porphyrine (*meso*-*meso*,  $\beta$ - $\beta$  oder *meso*- $\beta$ ) werden zurzeit untersucht.<sup>[24,25]</sup> Die Spirodi-corrol-Einheit in **12** und das noch herzustellende Spirodi-porphyrin bieten eine einzigartige kovalente Verknüpfung von zwei Porphyrin-Einheiten.

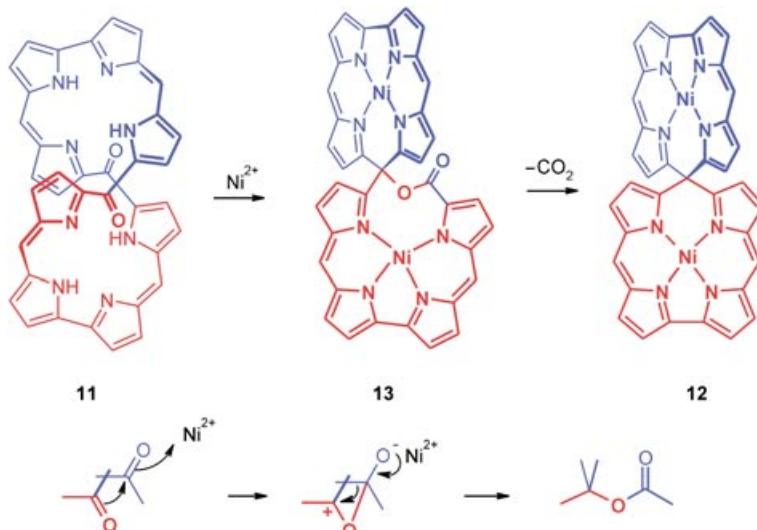
Die elektronischen Spektren und die elektrochemisch bestimmten Reduktionspotentiale von **12** werden durch den Spiroeffekt beeinflusst.<sup>[12]</sup> Die Strureigenschaften von **12** ermöglichen eine homokonjugative Wechselwirkung über

Die vorgeschlagene Umlagerung ist in Schema 4 (unten) gezeigt: Ein elektrophiler Angriff des  $\text{Ni}^{II}$ -Ions (oder eines Protons) an eine der Carbonylgruppen führt zunächst zur Bildung eines Carbeniumions.<sup>[11]</sup> Dieses geht eine Wagner-Meerwein-Umlagerung zum Lacton **13** ein. Die radikalische oder ionische Spaltung der  $\text{C}_{\text{spiro}}$ -O-Bindung führt zu einer diradikalischen bzw. zwitterionischen Spezies, die  $\text{CO}_2$  eliminiert und so die Spiroverbindung **12** bildet.

Bisher ist nur von zwei anderen Octaphyrinen (**4** und **7**) bekannt, dass sie sich in einer intramolekularen Reaktion in zwei Cyclotetrapyrrole aufspalten. Die Koordination von **4** an  $\text{Pd}^{II}$ -Ionen führt nicht nur zum erwarteten zweikernigen  $\text{Pd}^{II}$ -Octaphyrin **14**, sondern auch zu



**Schema 5.** Thermisches Gleichgewicht zwischen dem zweikernigen  $\text{Pd}^{II}$ -Komplex **14** und seinem Bis(spiro)diporphyrinisomeren **15**. Schwarze Punkte in der Struktur von **14** kennzeichnen die  $\text{C}_\alpha$ - und  $\text{C}'_\alpha$ -Reaktionszentren. Unten: der postulierte Mechanismus.<sup>[11]</sup>



**Schema 4.** Umlagerung von **9** zum zweikernigen  $\text{Ni}^{II}$ -Spirodi-corrol **12** über **11** und den zweikernigen  $\text{Ni}^{II}$ -Lacton-Komplex **13**. Unten: der postulierte Mechanismus.<sup>[11]</sup>

das Spirozentrum hinweg, also die homokonjugative Wechselwirkung der durch das tetragonale Spirozentrum getrennten  $\pi$ -Systeme in den beiden Hälften des Moleküls (Spirokongjugation).

Die Bildung von **12** kann durch eine fließbandartige Bewegung von **9** (durch Pfeile in Schema 3 markiert), die im Konformer **11** die Carbonylgruppen am Kreuzungspunkt in enge räumliche Nachbarschaft bringt, erklärt werden.

seinem Konstitutionsisomeren **15** (Schema 5).<sup>[11]</sup> Komplex **15** weist eine transannulare C-C-Verknüpfung zwischen zwei Pyrrol- $\alpha$ - $\alpha'$ -Positionen auf. Der Ligand setzt sich aus zwei identischen Tetrapyrrol-Ringsystemen zusammen, die durch die neu entstandene C-C-Bindung verknüpft sind. Bemerkenswerterweise liegen das zweikernige  $\text{Pd}^{II}$ -Octaphyrin **14** und sein Spiroisomeren **15** in einem thermischen Gleichge-

wicht vor, in welchem **15** bei Raumtemperatur überwiegt. Das Gleichgewicht kann photochemisch zugunsten von **14** verschoben werden. Für die thermische Isomerisierung müssen koordinierte Metallionen vorhanden sein – der freie Ligand zeigt keine Umlagerung dieses Typs. Durch den Einbau von Palladium-Ionen reduziert sich der Abstand zwischen den reaktiven Zentren  $\text{C}_\alpha$  und  $\text{C}'_\alpha$ . PM3-Rechnungen zufolge deutlich von 4.10 auf 2.99 Å. Dies bewirkt eine sterische Spannung, die durch die Bildung der  $\text{C}_\alpha$ - $\text{C}'_\alpha$ -Bindung verringert wird. Die transannulare Ringverknüpfung kann als eine intramolekulare Michael-Addition angesehen werden, bei der das elektrophile Azafulven als Acceptor und das nucleophile Pyrrolanion als Donor fungieren. Eine thermische 18- $\pi$ -Elektronen-Electrocyclisierung jeder Untereinheit wurde als alternativer Mechanismus in Erwägung gezogen.

In einer Kooperation der Arbeitsgruppen von Vogel und Houk sind vorher nicht bekannte Reaktionen zweikerniger Octaphyrine beobachtet worden. Allen Reaktionen liegt zugrunde, dass sich der Makrocyclus in zwei cyclische Tetrapyrrol-Untereinheiten teilt, die durch ein Spirokohlenstoffatom miteinander kovalent verbunden bleiben.<sup>[11]</sup>

Kürzlich beobachteten Osuka und Mitarbeiter die völlige Aufspaltung eines Octaphyrins – einen logischen Abschluss der bisher beobachteten Reihe von intramolekularen Reaktionen dieser Verbindungen.<sup>[14]</sup> Ihre wichtige Arbeit klärt den letzten Schritt der Transformationen von Figure-Eight-Octaphyrinen auf: die thermische Spaltung eines einzelnen, zweikernigen Cu<sup>II</sup>-[36]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1)-Komplexes (**16**) in zwei Moleküle eines Cu<sup>II</sup>-[18]Porphyrins(1.1.1.1) (**18**, Schema 6).<sup>[14]</sup> Wie bereits erwähnt, nimmt [36]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) (**7**) im festen Zustand eine Figure-Eight-Struktur mit zwei identischen, porphyrinartigen Tetrapyrrol-Einheiten ein, die schrittweise mit einem oder zwei Cu<sup>II</sup>-Ionen metalliert werden können.

Die Röntgenstrukturanalyse von **16** belegt die  $C_2$ -Symmetrie des Komplexes und die Gegenwart von zwei Kupferionen im Inneren des stark verzerrten Octaphyrin-Makrocyclus. Die Tripyrrol-Einheit aus den Pyrrolringen B–D ist relativ planar, wohingegen die Ebene des Pyrrols A dazu um 63° verdreht ist. Die Struktur von **16** weist daher im Vergleich zu der nahezu planaren Struktur von **18** eine stark verzerrte Koordination auf. Dies deutet darauf hin, dass die treibende Kraft für die thermische Spaltung die Verringerung der sterischen Spannung in **16** sein könnte. Die Spaltungsreaktion erwies sich als unimolekulare Reaktion mit einer Enthalpie von  $-135 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Bildung von **18**. Ein möglicher Mechanismus ist die [2+2]-Cycloaddition zum Spirocyclobutan-Intermediat **17**, das sich dann

über eine Cycloreversion in zwei Moleküle **18** spaltet. Eine ähnliche Spaltung des Octaphyrins **7** wurde für zweikernige Pd<sup>II</sup>-, Co<sup>II</sup>- und Ni<sup>II</sup>-Komplexe von **7** beobachtet, allerdings nur in geringen Ausbeuten.<sup>[14]</sup>

Wie oben dargelegt, führt die Metallierung von [36]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1) (**7**) mit Cu<sup>II</sup> zu einer einfachen Spaltung des Makrocyclus; dies ist ein seltenes Beispiel einer „molekularen Mitose“ expandierter Porphyrine.<sup>[14]</sup> In dieser Hinsicht veranschaulichen die Umlagerungen zum zweikernigen Spirodicorrol-Komplex **12** und zum zweikernigen Bis(spiro)diporphyrin-Komplex **15** (jeweils ausgehend von geeigneten, zweikernigen Octaphyrin-Komplexen) vorstellbare „Schnappschüsse“ von Intermediaten, die der Schlussphase der „Octaphyrin-Mitose“ vorausgehen.

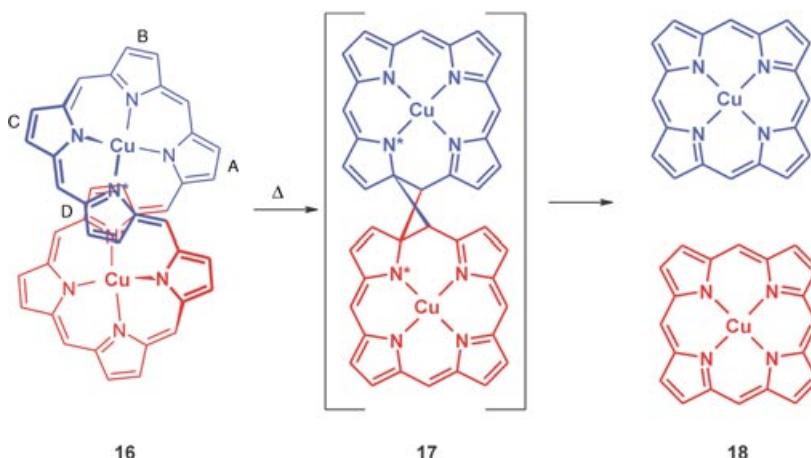
Die interessante Reaktion, durch die das Octaphyrin **9** in zwei kovalent spiroverbrückte Corrolate **12** umgewandelt wird, scheint durch die räumliche Nähe der unterschiedlichen Moleküleinheiten am Kreuzungspunkt erleichtert zu werden. Dieser Kreuzungspunkt<sup>[11]</sup> ist ein gemeinsames Strukturelement aller zweikernigen Figure-Eight-Octaphyrine. Theoretisch sollte diese spezielle transannulare Reaktivität daher bei jedem Figure-Eight-Metall-Octaphyrin vorhanden sein, sofern die Präorganisation durch die Metallkoordination eine Konformation am Kreuzungspunkt erzeugt, die dem Übergangszustand der Spaltungsreaktion ähnelt.

Weitere Forschungen sind auch im Bereich der molekularen Elektronik

und der Katalyse denkbar. Die bemerkenswerte Reversibilität der Isomerisierung des zweikernigen Pd<sup>II</sup>-[34]Octaphyrins **14** zum Spirodiporphyrin **15** (Schema 5) lässt darauf schließen, dass sich ein solches System wie ein molekularer Schalter mit zwei nicht degenerierten, quasistabilen Zuständen verhält. Beide Zustände können anhand ihrer elektronischen Spektren einfach unterschieden werden. Die internen Strukturumwandlungen, die hier für Metall-Octaphyrine hervorgehoben wurden, verändern die Koordinationsumgebung der beiden Metallzentren stark und ändern damit möglicherweise reversibel oder irreversibel ihre chemischen Eigenschaften.

Die Koordinationschemie expandierter Porphyrine steckt noch in den Kinderschuhen. Die bei Figure-Eight-Octaphyrinen beobachteten Umwandlungen offenbarten ungewöhnliche Koordinationsweisen und Umlagerungsreaktionen. Eine offene Frage ist, inwiefern die grundlegendsten Faktoren, d.h. die Art des Brückenmotivs am Kreuzungspunkt und die Art des Metallions, die Stabilität der intermediären Spezies beeinflussen und letztlich die Spaltung in zwei Porphyrin-Einheiten gegenüber der Bildung eines Spirodiporphyrins begünstigen.

Online veröffentlicht am 15. September 2004



Schema 6. Thermische Umwandlung des zweikernigen Cu<sup>II</sup>-Komplexes **16**.<sup>[14]</sup>

- [1] J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134.
- [2] S. J. Weghorn, J. L. Sessler, V. Lynch, T. F. Baumann, J. W. Sibert, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1089.
- [3] W. A. Reiter, A. Gerges, S. Lee, T. Deffo, T. Clifford, A. Danby, J. Bowman-James, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 343.
- [4] A. Srinivasan, T. Ishizuka, A. Osuka, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 878.
- [5] J. M. Veauthier, W.-S. Cho, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1220.
- [6] S. J. Narayanan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekhar, U. Englisch, K. Ruhland-Senge, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1637.
- [7] G. Givaja, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, J. B. Love, *Chem. Commun.* **2003**, 2508.
- [8] H. Adams, M. R. J. Elsegood, D. E. Fenlon, S. L. Heath, S. J. Ryan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2031.

- [9] A. Werner, M. Michels, L. Zander, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3650.
- [10] J. Bley-Escrich, J. P. Gisselbrecht, E. Vogel, M. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2829.
- [11] E. Vogel, M. Michels, L. Zander, J. Lex, N. S. Tuzun, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2964; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2857.
- [12] G. Hohlneicher, D. Bremm, J. Wytko, J. Bley-Escrich, J.-P. Gisselbert, M. Gross, M. Michels, J. Lex, E. Vogel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5636.
- [13] J. Bley-Escrich, J.-P. Gisselbert, M. Michels, L. Zander, E. Vogel, M. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 492.
- [14] Y. Tanaka, W. Hoshino, S. Shimizu, K. Youfu, N. Aratani, N. Maruyama, S. Fujita, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3046.
- [15] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, D. A. Plattner, M. Nendel, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2511.
- [16] M. Bröring, J. Jendrny, L. Zander, H. Schmickler, J. Lex, Y.-D. Wu, M. Nendel, J. G. Cheng, D. A. Plattner, K. N. Houk, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2515.
- [17] D. Seidel, V. Lynch, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1422.
- [18] J. L. Sessler, D. Seidel, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11257.
- [19] J. Setsune, S. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12405.
- [20] J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7190.
- [21] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1509.
- [22] J. A. Wytko, M. Michels, L. Zander, J. Lex, H. Schmickler, E. Vogel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8709.
- [23] N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5099.
- [24] A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10304.
- [25] X. Peng, N. Aratani, A. Tagaki, T. Matsumoto, T. Kawai, I.-W. Hwang, T. K. Ahn, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4468.