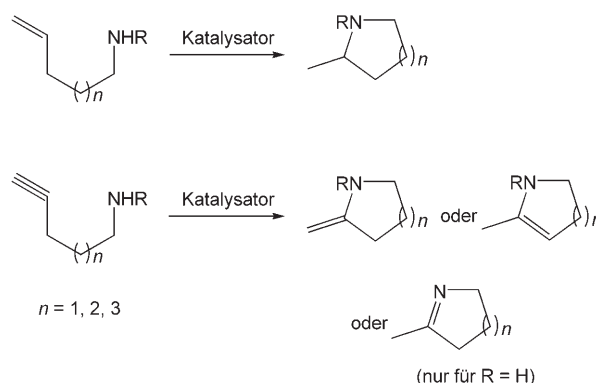


Intramolekulare Hydroaminierung funktionalisierter Alkene und Alkine mit einem Zink-Homogenkatalysator**

Agustino Zulys, Maximilian Dochnahl, Dirk Hollmann,
Karolin Löhnwitz, Jost-Steffen Herrmann,
Peter W. Roesky* und Siegfried Blechert*

Professor Herbert W. Roesky zum 70. Geburtstag gewidmet

Die formale Addition einer N-H-Bindung an Olefine oder Alkine (Hydroaminierung), die zu stickstoffhaltigen Verbindungen führt, ist für akademische wie industrielle Forschung von großem Interesse.^[1] Da die meisten Amine, die als Feinchemikalien, medizinische Wirkstoffe oder chirale Zwischenstufen Verwendung finden, heutzutage in mehrstufigen Synthesen hergestellt werden, bietet die Hydroaminierung eine wichtige Alternative. Die Hydroaminierung kann durch d- und f-Block-Übergangsmetall-, Alkalimetall-^[2] und neuerdings auch durch Calciumverbindungen^[3] katalysiert werden. Komplexe der frühen Übergangsmetalle (4. Gruppe^[1c] und Lanthanoide^[1b]) katalysieren äußerst effizient die Hydroaminierung von C-C-Mehrfachbindungen (Schema 1). Ihre Anwendung wird jedoch durch die starke Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und Luft eingeschränkt, weiterhin zeigen sie nur eine geringe Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen. Katalysatoren mit späten Übergangsmetallen bieten den Vorteil einer größeren Kompatibilität mit polaren funktionellen Gruppen, sie enthalten aber meist relativ teure Platinmetalle^[4] oder Nickel,^[5] das nur sehr begrenzt in der Synthese von pharmakologischen Wirkstoffen Verwendung findet. Darüber hinaus zeigen die meisten dieser Katalysatoren bei Reaktionen nichtaktivierter Substrate nur

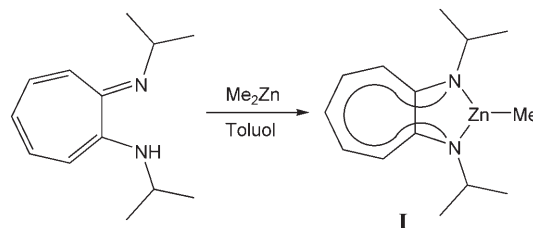


Schema 1. Intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen.

eine geringe Anwendungsbreite und schlechte Selektivitäten. Die Bandbreite der katalytischen Hydroaminierung wurde mehrfach detailliert diskutiert.^[1]

Wir beschreiben hier den neuen Zink-Komplex [*N*-Isopropyl-2-(isopropylamino)troponiminato]methylzink, [(*i*Pr)₂ATI]ZnMe (**I**), der die Hydroaminierung nichtaktivierter Doppel- und Dreifachbindungen katalysiert und dabei mit polaren Gruppen wie Ether-, Amid- und Hydroxylamin-Funktionen kompatibel ist. Zudem ist dieser Komplex relativ luftstabil und sehr reaktiv bei intramolekularen Hydroaminierungen. Die einzige Zinkverbindung, die bisher für diese Reaktion verwendet wurde, ist Zinktrifluormethansulfonat, das in Gegenwart von Aminen nur schlecht in Toluol löslich ist.^[6,7] Ferner wurde über die Verwendung eines zinkbelegten Montmorillonits für die Hydroaminierung aktivierter Acetylene berichtet.^[8] Im Vergleich zu anderen Übergangsmetallkatalysatoren sind Zinkverbindungen billig und ungiftig. Zink(II) wird außerdem unter den Reaktionsbedingungen nicht zum Metall reduziert.^[6b]

Verbindung **I**, eine Zwischenstufe der von uns beschriebenen Synthese von Aminotroponiminat-Zinkalkoholat-Komplexen,^[9] kann durch Reaktion von [(*i*Pr)₂ATI]H mit Dimethylzink hergestellt werden (Schema 2). Einer Einkristallröntgenstrukturanalyse^[10] zufolge liegt Komplex **I** im Festkörper als Monomer vor, dessen Zinkatom eine trigonalplanare Koordinationssphäre aufweist (Abbildung 1). Die Bindungswinkel und -längen um das Zinkzentrum sind im erwarteten Bereich. Anders als Komplexe der frühen Übergangsmetalle, ist Verbindung **I** relativ luft- und feuchtigkeitsstabil, sodass sie ohne besondere experimentelle Vorkehrungen gehandhabt werden kann; hierin unterscheidet



Schema 2. Synthese von [(*i*Pr)₂ATI]ZnMe (**I**).

[*] MSc A. Zulys, Dipl.-Chem. K. Löhnwitz, Dipl.-Chem. J.-S. Herrmann, Prof. Dr. P. W. Roesky
Institut für Chemie und Biochemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8385-2440
E-mail: roesky@chemie.fu-berlin.de

Dipl.-Chem. M. Dochnahl, Dipl.-Chem. D. Hollmann,
Prof. Dr. S. Blechert
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-3142-3619
E-mail: blechert@chem.tu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt (Graduiertenkolleg: „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“). M.D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium (K174/11).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

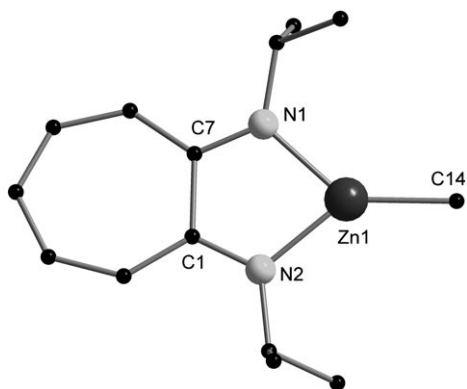


Abbildung 1. Molekülstruktur von **I** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Zn1–C14 194.1(5), Zn1–N1 198.0(4), Zn1–N2 195.5(4); C14–Zn1–N1 138.5(2), C14–Zn1–N2 139.6(2), N1–Zn1–N2 81.94(14).

sich **I** auch stark von Dimethylzink, das pyrophor ist (siehe Hintergrundinformationen). Die Stabilität von Komplexen der allgemeinen Struktur [LZnMe] (L = Ligand) wurde bereits beschrieben.^[11]

Das Ziel dieser Arbeit war es, die durch Verbindung **I** katalysierte intramolekulare Hydroaminierung hinsichtlich ihrer Bandbreite, Selektivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Substrate mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen synthetisiert, die auch zu Produkten mit unterschiedlichen Ringgrößen führen sollten. Die Ergebnisse in Tabelle 1 bestätigen, dass Katalysator **I** gute Aktivitäten aufweist. Benzol als Lösungsmittel und eine Temperatur von 120 °C erwiesen sich als optimale Reaktionsbedingungen. Unter diesen Bedingungen verliefen die meisten Katalysen innerhalb akzeptabler Reaktionszeiten mit kompletter Umsetzung; darüber hinaus konnte die Katalysatorbeladung von 10 auf 1 Mol-% reduziert werden. Ferner beschleunigte die Zugabe einer äquimolaren Menge (bezogen auf **I**) des Cokatalysators [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] die Reaktionen deutlich.

Die Hydroaminierung von Propargylethern mit sekundärer Aminofunktion eröffnete einen neuartigen Zugang zu 1,4-Oxazinen,^[12] da die Isomerisierung der Doppelbindung nach der Cyclisierung zum thermodynamisch stabileren Vinyl ether führte. Der Vergleich der Reaktionszeiten von Ethern eines α -verzweigten sekundären Amins (**2a**) und eines analogen primären Amins (**3a**) verdeutlicht die größere Reaktivität von sekundären Aminen. Auch mit der zwanzigfachen Katalysatorbeladung benötigte **3a** für einen kompletten Umsatz bei der Cyclisierung fast doppelt so lange wie **2a**. Sperrige Gruppen in α -Position zur Aminofunktion, beispielsweise eine Isopropylgruppe, senken die Reaktionsgeschwindigkeit dagegen deutlich. Trotzdem konnte das Valin-Derivat **4a** durch Zugabe von 10 Mol-% Katalysator und 10 Mol-% Aktivator komplett umgesetzt werden.

Überraschenderweise beschleunigten sperrige Substituenten in der β -Position die Cyclisierung nicht. Deshalb benötigte der Aminobenzylether **5a** ebenso lange zur kompletten Umsetzung wie **3a**. Cyclische sekundäre Amine wie das Prolin-Derivat **6a** weisen unter den beschriebenen Bedingungen eine äußerst hohe Reaktivität auf (Eintrag 6).

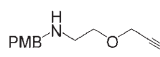
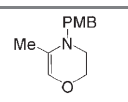
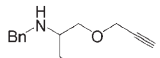
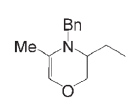
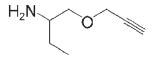
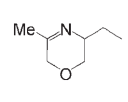
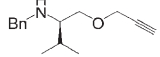
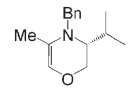
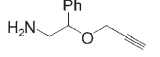
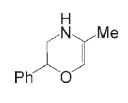
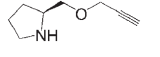
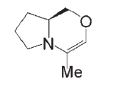
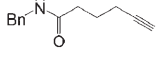
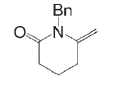
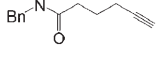
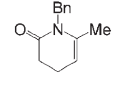
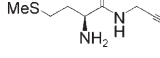
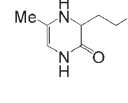
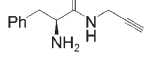
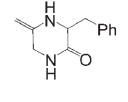
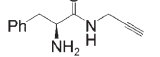
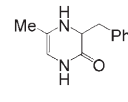
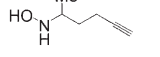
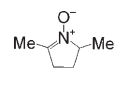
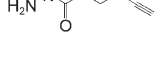
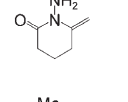
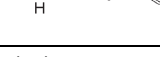
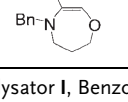
Analog zu den primären und sekundären Aminen ergaben substituierte Amide die entsprechenden Lactame (Einträge 7 und 8). Je nach den Reaktionsbedingungen wurden dabei zwei unterschiedliche Produkte erhalten: Ohne Cokatalysator kam es ausschließlich zur Bildung von Verbindung **7b** mit exocyclischer Doppelbindung, während die Zugabe einer äquimolaren Menge an Cokatalysator zu einer Mischung des isomerisierten Dihydropyridons **8b** und des δ -Valerolactams **7b** im Verhältnis 6:1 führte.

In gleicher Weise konnte das Methionin-Derivat **9a** zum Dihydropyrazinon **9b** cyclisiert werden. Die erfolgreiche Umsetzung dieses Substrats ist deshalb besonders interessant, weil es eine Amid- und eine Thioether-Funktion enthält. Bei dieser Cyclisierung handelt es sich unseres Wissens um die erste Hydroaminierung einer Verbindung mit einer Thioether-Funktion, die höchstwahrscheinlich mit den meisten bekannten Katalysatoren inkompatibel ist. Die Reaktion von Phenylalaninpropargylamid (**10a**) zeigte einen unerwarteten Einfluss der Katalysatorkonzentration (Einträge 10 und 11): Mit 10 Mol-% Katalysator wurde das Dihydropyrazinon **11b** gebildet, dagegen entstand mit 5 Mol-% Katalysator ausschließlich das Methylenpiperazinon **10b**. Unser System cyclisierte auch Alkine mit einer Hydroxylamin-Funktion unter Bildung von Nitronen (Eintrag 12),^[13] und das Carbonsäurehydrazid **13a** konnte zum *N*-Aminopiperidinon **13b** umgesetzt werden. In diesem Fall addiert das elektronenärmere Stickstoffatom an die Dreifachbindung, sodass die Größe des im Produkt gebildeten Rings einen größeren Einfluss auf die Reaktion hat als elektronische Effekte. Wir waren mit unserem System außerdem in der Lage, sieben-gliedrige Ringe zu schließen (Eintrag 14). In Einklang mit den klassischen, stereoelektronisch kontrollierten Prozessen sinkt die Cyclisierungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Fünfring > Sechsring > Siebenring.^[1b]

Ermutigt durch diese Ergebnisse untersuchten wir auch die intramolekulare Hydroaminierung nichtaktivierter Olefine (Tabelle 2), obwohl bekannt war, dass die Hydroaminierung von Olefinen deutlich langsamer abläuft als die Hydroaminierung von Alkinen.^[1f,3,4] Substrate mit geminalen Substituenten in der β -Position zur Aminogruppe (Thorpe-Ingold-Effekt^[14]) wurden mit akzeptablen Katalysator- und Aktivatormengen (jeweils 5 Mol-%) hinreichend schnell umgesetzt (Einträge 1–3). Substrat **16a** war dabei am reaktivsten und ergab innerhalb von fünf Stunden das Pyrrolidin **16b**. Sogar das in dieser Reaktion bekanntermaßen problematische Substrat **18a** konnte mit mäßigem Umsatz zu 2,5-Dimethylpyrrolidin (**18b**) cyclisiert werden.

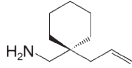
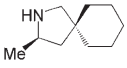
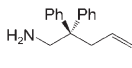
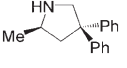
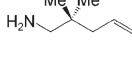
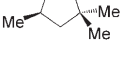
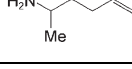
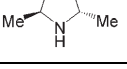
Als neuer Katalysator für die homogenkatalysierte intramolekulare Hydroaminierung zeichnet sich Verbindung **I** durch eine Reihe von praktischen Vorteilen aus. Besonders die guten Aktivitäten in der Umwandlung nichtaktivierter C–C-Mehrfachbindungen, die relativ hohe Stabilität gegen Luft und Feuchtigkeit sowie die große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sind hervorzuheben. Die beschriebenen Reaktionsbedingungen waren unter anderem mit Ether-, Thioether- und Amid-Funktionen kompatibel. Es ist weiterhin bemerkenswert, dass auch siebengliedrige Heterocyclen zugänglich waren. Diese Ergebnisse lassen auf eine verstärkte Anwendung des Hydroaminierungskatalysators **I** hoffen.

Tabelle 1: Intramolekulare Hydroaminierung funktionalisierter Alkine.^[a]

Nr.	Substrat	Produkt	Kat. I [Mol-%]	Aktiv. ^[b] [Mol-%]	t [h]	Umsatz [%] ^[c]
1			1 1	— 1	144 39	> 99 ^[d] > 99 ^[d]
2			1 0.1 1	— 0.1 1	72 8 45	> 99 > 99, (91) ^[e] > 99 ^[d]
3			10 2	— 2	144 14	> 99 > 99, (70) ^[e]
4			1 10 1	— 10 1	96 1.5 144	19 > 99 94
5			10 2	— 2	6 14	> 99 > 99
6			1 0.1	— 0.1	4 8	95 > 99
7			10	—	60	25
8			10	10	60	> 99 ^[f]
9			10	—	15	92
10			5	—	72	51
11			10	—	15	> 99
12			1 0.5	— 0.5	5 4	98 ^[d] > 99 ^[d]
13			10	—	14	> 99
14			5	—	312	> 99

[a] Reaktionsbedingungen: Amin (430 μ mol), Katalysator I, Benzol (0.5 mL), 120 °C. [b] Aktivator: [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]. [c] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [d] Reaktion wurde bei 60 °C durchgeführt. [e] Ausbeute an isoliertem Produkt bei einer Reaktion im 2-mmol-Maßstab. [f] Produktverhältnis **8b**/**7b** = 6:1.

Tabelle 2: Intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen.^[a]

Nr.	Substrat	Produkt	Kat. I [Mol-%]	Aktiv. ^[b] [Mol-%]	t [h]	Umsatz [%] ^[d]
1			10	–	30	87 ^[d]
			5	–	28	> 99
			5	5	8	80
2			10	–	12	> 99
			10	–	24	69 ^[d]
			5	5	5	> 99
3			13.3	–	72	> 99
			5	5	52	46
4			10	10	36	19

[a] Reaktionsbedingungen: Amin (430 μ mol), Katalysator I, Benzol (0.5 mL), 120 °C. [b] Aktivator: [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]. [c] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [d] Ausbeute an isoliertem Produkt, Reaktion bei 100 °C in Toluol.

Experimentelles

I: ZnMe₂ (2.0 M in Toluol, 0.64 mL, 1.28 mmol, 1.05 Äquiv.) wurde in 25 mL Toluol auf –78 °C gekühlt. Dann wurde eine Lösung von [(iPr)₂ATI]H (250 mg, 1.22 mmol) in Toluol (25 mL) zugegeben. Beim anschließenden langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde eine Gasentwicklung beobachtet, die nach ungefähr 3 h beendet war. Daraufhin wurde die Lösung filtriert, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende gelbe Feststoff wurde mit *n*-Pentan (3 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 287 mg (83 %). ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz, 25 °C): δ = 0.00 (s, 3 H, –ZnCH₃), 1.14 (d, *J* = 6.1 Hz, 12 H, –NCH(CH₃)₂), 3.76 (sept, *J* = 6.2 Hz, 2 H, –NCH(CH₃)₂), 6.35 (d, *J* = 9.4 Hz, 1 H, H_{ar}), 6.57 (d, *J* = 10.2 Hz, 2 H, H_{ar}), 6.95 ppm (dd, *J* = 9.4 Hz, 10.2 Hz, 2 H, H_{ar}). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.4 MHz, 25 °C): δ = –9.9 (–ZnCH₃), 24.5 (–NCH(CH₃)₂), 48.3 (–NCH(CH₃)₂), 111.6 (C_{ar}), 117.7 (C_{ar}), 134.5 (C_{ar}), 160.2 ppm (C_{ar}). MS (EI): *m/z* (%): 282 (33) [M]⁺, 267 (51) [M–CH₃]⁺, 204 (24) [M–ZnCH₃]⁺.

Intramolekulare Hydroaminierung im NMR-Maßstab: In einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre wurden die Aminoalkene (430 μ mol) in [D₆]Benzol (0.5 mL) gelöst und zum Katalysator (z. B. 4.3 μ mol für 1 Mol-%) gegeben. Die Mischung wurde in ein NMR-Rohr gefüllt, das aus der Glovebox entfernt und zugeschmolzen wurde. Die Lösung wurde dann für die benötigte Zeit auf die jeweilige Temperatur erwärmt. Alle Produkte wurden durch ¹H-, ¹³C-, ¹³C-DEPT-, COSY- und HMQC-NMR-Spektroskopie und, wenn möglich, auch durch IR-Spektroskopie sowie MS- und HRMS-Spektrometrie analysiert. Das Verhältnis von Reaktant zu Produkt wurde durch Integration der jeweiligen Signale in den ¹H-NMR-Spektren ermittelt. Die Katalysatorkonzentration wurde durch Vergleich eines Ligandensignals mit einem gut aufgelösten Signal des Produkts ¹H-spektroskopisch bestimmt.

Eingegangen am 10. Juni 2005,

veränderte Fassung am 17. August 2005

Stichwörter: Cyclisierungen · Heterocyclen · Homogene Katalyse · Hydroaminierungen · Zink

686; c) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935–946; d) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 104–114; e) T. E. Müller in J. T. Horváth, *Encyclopedia of Catalysis*, Wiley, New York, **2002**; f) J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 795–813; g) J.-J. Brunet, D. Neibecker in *Catalytic Heterofunctionalization* (Hrsg.: A. Togni, H. Grützmaier), VCH, Weinheim, **2001**, S. 91–141; h) M. Nobis, B. Drißen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4105–4108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3983–3985; i) M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1689–1708; j) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675–704; k) D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1–27.

- [2] A. Ates, C. Quinet, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 9, 1623–1626.
- [3] M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2042–2043.
- [4] Rh: a) M. Utsunomiya, R. Kuwano, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5608–5609; Ir: b) R. Dorta, P. Egli, F. Zürcher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10857–10858; Pd: c) M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14286–14287; K. Li, K. K. Hii, *Chem. Commun.* **2003**, 10, 1132–1133; Pt: d) J.-J. Brunet, N. C. Chu, O. Diallo, *Organometallics* **2005**, 24, 3104–3110; e) C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1070–1071.
- [5] L. Fadini, A. Togni, *Chem. Commun.* **2003**, 1, 30–31.
- [6] a) J. Bodis, T. E. Müller, J. A. Lercher, *Green Chem.* **2003**, 5, 227–231; b) V. Neff, T. E. Müller, J. A. Lercher, *Chem. Commun.* **2002**, 8, 906–907; c) T. E. Müller, A.-K. Pleier, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4, 583–588.
- [7] T. E. Müller, M. Grosche, E. Herdtweck, A.-K. Pleier, E. Walter, Y.-K. Yan, *Organometallics* **2000**, 19, 170–183.
- [8] G. V. Shanbang, S. B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 222, 223–228.
- [9] J.-S. Herrmann, G. A. Luinstra, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2720–2725.
- [10] Einkristallröntgenbeugung für **I**: C₁₄H₂₂N₂Zn (*M_r* = 283.71); Bruker Smart 1000 CCD, Raumgruppe *P*₂/c (No. 14), *a* = 1579(3), *b* = 906(2), *c* = 2176(4) pm, β = 109.40(4)°, *T* = 173 K, *Z* = 8, *V* = 2935(10) × 10⁶ pm³, ρ = 1.284 g cm^{–3}, $2\theta_{\max}$ = 55°, 16208 gemessene Reflexe, 6333 beobachtete Reflexe (*R*_{int} = 0.0593). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden (SHELXS-97 und SHELXL-97)^[15] gelöst und mit Full-Matrix-Least-Square-Techniken mit *I* > 2 σ (*I*) und *R*₁ = 0.0412 und *wR*₂ = 0.1097 verfeinert. CCDC-274802 enthält die ausführli-

[1] Übersichten: a) K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 367–391; b) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 673–

chen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [11] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 13, 2662–2672.
- [12] Kürzlich berichteten Zhou et al. über eine kupfervermittelte Reaktion zur Synthese von 3,4-Dihydro-2H-benzoxazinen; die Ausbeuten waren jedoch nur mäßig: Y.-G. Zhou, P.-Y. Yang, X.-W. Han, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1679–1683.
- [13] Aktivierte Olefine: A. Padwa, G. S. K. Wong, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3125–3133; nichtaktivierte Olefine: E. C. Davison, I. T. Forbes, A. B. Holmes, J. A. Warner, *Tetrahedron* **1996**, 52, 11 601–11 624.
- [14] a) R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1915**, 107, 1080–1106; b) C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1921**, 119, 305–329; c) A. J. Kirby, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1980**, 17, 183–278; d) M. E. Jung, J. Gervay, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 224–232.
- [15] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.