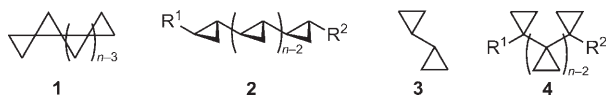


1,1'-Verknüpfung von Cyclopropan-Derivaten: die helicale Konformation von Quinquecyclopropanol**

Takuya Kurahashi, Sergei I. Kozhushkov, Heiko Schill, Kathrin Meindl, Stephan Rühl und Armin de Meijere*

Professor Kenneth B. Wiberg zum 80. Geburtstag gewidmet

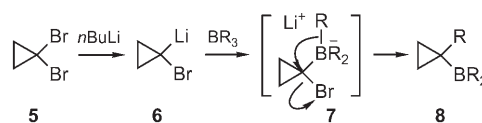
Einfach, doppelt und sogar dreifach helicale Strukturen spielen in biologischen und synthetischen Makromolekülen eine wichtige Rolle, bei relativ kleinen organischen Molekülen hingegen treten helicale Anordnungen kaum auf.^[1] In den meisten biologischen Makromolekülen werden solche helicalen Strukturen durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Bei gesättigten Verbindungen ohne funktionelle Gruppen wird Helizität seltener beobachtet. Bekanntermaßen weisen aliphatische Perfluorkohlenstoff-Ketten im Kristall und in Lösung helicale Strukturen auf, was auf die elektrostatische Abstoßung der Fluorsubstituenten in den jeweiligen 1,3-Positionen zurückgeht.^[2] Polyethylenglycol nimmt in Isobuttersäure-Lösung^[3] und Permethyldecasilan in einer Schizophyllan-Matrix eine helicale Konformation ein.^[4] Da formal gesättigte Kohlenwasserstoffe keine Triebkräfte (außer Van-der-Waals-Wechselwirkungen) zur Bildung helicaler Konformationen haben, variieren ihre Konformationen von „Zickzack-Anordnungen“ für lineare Kohlenwasserstoffe bis hin zu helicalen Anordnungen für bestimmte enantiomerenreine $[n]$ Triangulane **1**,^[5,6] wobei deren Helizität allerdings durch ihre starre helicale Gestalt vorgegeben ist.



$[1,1';2,1'';2'',1''';\dots;2^{n-2},1^{n-1}]$ Oligocyclopropane (**2**), die als Substrukturen in zwei Naturstoffen aus unterschiedlichen Quellen gefunden wurden,^[7] zeigen interessante Konformationseigenschaften abhängig von ihren Substituenten. So wurden helicale Konformationen für $[1,1';2,1'']$ Tercyclopropanodimethanol (**2**, $n=3$, $R^1, R^2=CH_2OH$) und für $[1,1';2,1'';2'',1''';2''',1'''']$ Quinquecyclopropanodimethanol (**2**, $n=5$, $R^1, R^2=CH_2OH$) in Lösung und im kristallinen Zustand nachgewiesen, während andere Substanzen dieses Typs, jedenfalls in ihren Kristallen, unterschiedliche Konformationen einnehmen.^[8]

Ausgehend von einer früheren Beobachtung, derzufolge Bicyclopropyl (**3**) in der Gasphase und im flüssigen Zustand vorzugsweise eine synklinale (*gauche*-)Konformation einnimmt,^[9] sind auch für höhere 1,1'-verknüpfte Oligocyclopropane **4** ($n \geq 3$) helicale Konformationen zu erwarten, in denen alle Bicyclopropyl-Untereinheiten entweder (+)- oder (-)-*gauche*-Konformationen einnehmen. Diese Vorstellung wird in der Tat durch Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau gestützt. Da die einzigen bekannten 1,1'-verknüpften Oligocyclopropane **4** – das 1,1-Dicyclopropylcyclopropan **4a** ($n=3$, $R^1=R^2=H$),^[10] seine Derivate **4b–d** ($n=3$, $R^1=R^2=OH$,^[11] $OSiMe_3$,^[11c,d] OMs ^[11d]) und 1,1''-Dimethyl[1,1';1,1'';1'',1''']quatercyclopropan **4e** ($n=4$, $R^1=R^2=Me$)^[12] – strukturell nicht näher charakterisiert wurden, beschlossen wir, solche $[1,1';1,1'';\dots;1^{n-2},1^{n-1}]$ Oligocyclopropane mit polaren Gruppen zu synthetisieren, um ihre Struktureigenschaften untersuchen zu können.

Hierfür wurde die Matteson-Homologisierung^[13] in Betracht gezogen. Dabei wandert in einem Boranat-Komplex ein organischer Substituent unter Inversion der Konfiguration^[14] von einem negativ geladenen Boratom zu einem benachbarten Kohlenstoffatom, z.B. lagert sich **7**, das bei der Umsetzung eines Lithiumhalogenocarbenoids wie **6** (z.B. aus Dibromcyclopropan (**5**) und n -Butyllithium erzeugt) mit einem Boran gebildet wird, zum 1-Organocyclopropylboran **8** um (Schema 1). Dieses kann bei Umsetzung mit dem in situ erzeugten Carbenoid **6** wiederholt dieselbe Transformation eingehen, was letztlich zu 1,1'-disubstituierten Oligocyclo-



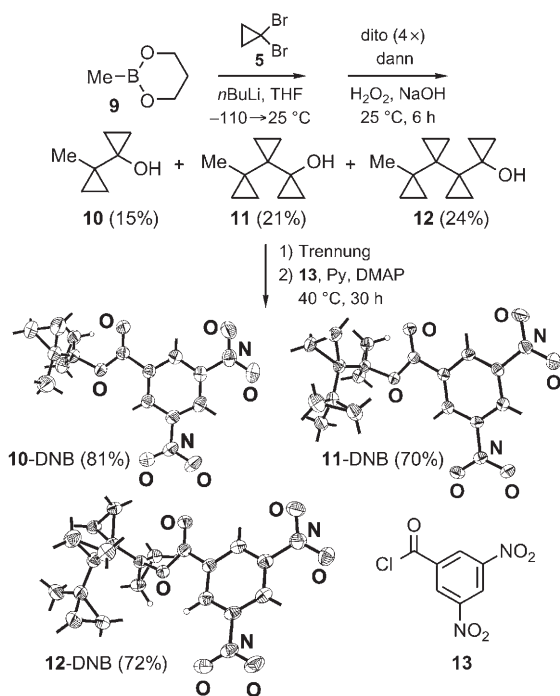
Schema 1. Beispiel für eine Matteson-Homologisierung.

[*] Dr. T. Kurahashi, Dr. S. I. Kozhushkov, Dr. H. Schill, Prof. Dr. A. de Meijere
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-399-475
E-Mail: armin.demeijere@chemie.uni-goettingen.de
K. Meindl, Dr. S. Rühl
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Niedersachsen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. T.K. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. Wir danken Yasuhide Inokuma für die Röntgenstrukturanalyse von **18-DNB**.

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

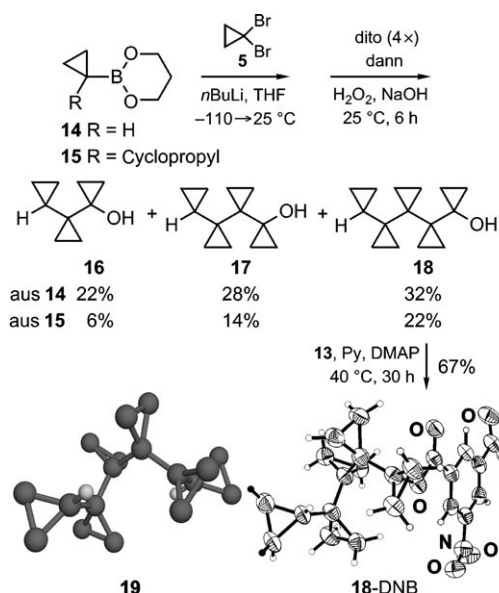
propanen **4** ($n \geq 2$) führt. Tatsächlich sind Lithium-halogencyclopropylidenoxide durch Umsetzung mit Organoboronen bereits in guten Ausbeuten in Cyclopropylborane überführt worden.^[13] In gleicher Weise ergab das cyclische Boronat **9** bei Umsetzung mit einer Lösung von Dibromcyclopropan (**5**)^[15] in Tetrahydrofuran, zu der man bei -110°C *n*-Butyllithium gegeben hatte, bei vierfacher Wiederholung dieser Operation ein Gemisch von Cyclopropylcyclopropanboronaten. Diese bildeten bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumhydroxid ein Gemisch der Cyclopropylcyclopropanole **10–12** in guter Gesamtausbeute (Schema 2).



Schema 2. Einfache Synthese von Bis-, Ter- und Quatercyclopropan-Derivaten durch eine Homologisierung von 1,1-Dibromcyclopropan (**5**) durch Matteson-Homologisierung.

Diese Produkte konnten durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt werden, und jedes Cyclopropanol wurde individuell durch Reaktion mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (**13**) in das entsprechende 3,5-Dinitrobenzoat **10-DNB** (81 % Ausbeute), **11-DNB** (70 %) und **12-DNB** (72 %) überführt. Kristalle aller drei Dinitrobenzoate wurden röntgenkristallographisch untersucht.^[16]

Um noch höhere 1,1'-verknüpfte Oligocyclopropanole als **12** zu erhalten, wurde dieselbe iterative Homologisierung mit den Cyclopropanboronaten **14**^[17] und **15**^[18,19] durchgeführt. Tatsächlich wurde jeweils nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumhydroxid [1,1';1,1'';1'',1''';1''',1''''']Quinquecyclopropan-1-ol (**18**) in 32 % (aus **14**) und 22 % Ausbeute (aus **15**) (Schema 3) zusammen mit dem Tercyclopropanol **16** (22 % aus **14**, 6 % aus **15**) und dem Quatercyclopropanol **17** (28 % aus **14**, 14 % aus **15**) isoliert. Das Quinquecyclopropanol **18** wurde ebenfalls in das ent-



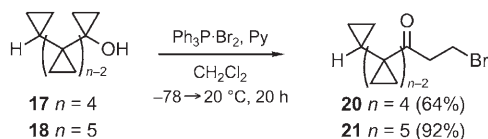
Schema 3. Synthese des Quinquecyclopropanols **18** und berechnete Konformation des Sexicyclopropan **19**.

sprechende Dinitrobenzoat **18-DNB** überführt, das röntgenkristallographisch charakterisiert wurde.^[16]

DFT-Rechnungen^[20–25] für [1,1';1,1'';1'',1''';1''',1''''']Sexicyclopropan (**19**) in der Gasphase sagen Diederwinkel von -55.0 , $+60.6$, $+62.5$, $+59.4$ und -52.5° (siehe Hintergrundinformationen) entlang der Kette für das Konformer niedrigster Energie voraus, d.h., das innere Quatercyclopropan-Fragment in diesem Molekül hat all-(+)-gauche-Konformation, während die beiden äußeren Cyclopropyl-Gruppen (-)-gauche-orientiert sind. Im Kristall hat die Quinquecyclopropan-Einheit von **18-DNB**, ausgehend vom Cyclopropanol-Ende zum terminalen Cyclopropylrest hin, Diederwinkel von $+52.9$, $+64.5$, $+60.3$ und -68.6° (Durchschnittswerte für die beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit) zwischen den jeweiligen benachbarten Cyclopropan-Einheiten, was nahezu vollkommen analog den berechneten Werten für den inneren Teil des Sexicyclopropan ist. Die 1,1'-verknüpften Cyclopropan-Einheiten in den anderen drei Dinitrobenzoaten **10-DNB**, **11-DNB** und **12-DNB** nehmen im Kristall ebenfalls analoge all-gauche-Konformationen ein.

Das chemische Verhalten der 1,1'-Oligocyclopropylcyclopropanole **16–18** ist ebenfalls bemerkenswert, da es sich von dem für andere 1-Cyclopropylcyclopropanole üblicherweise beobachteten unterscheidet. So verliefen die angestrebten Transformationen der Alkohole **17** und **18** durch Behandlung mit dem Triphenylphosphan-Brom-Reagens zu den entsprechenden Bromiden weder unter vollständigem Erhalt aller Cyclopropan-Einheiten^[26] noch unter iterativer Ringerweiterung im Sinne einer Kaskaden-Umlagerung unter Beteiligung aller Cyclopropan-Einheiten.^[11c,27] [Die Bromide hatten für eine reduktive Debromierung zum unsubstituierten Quatercyclopropan **4f** ($n = 4$, $R^1 = R^2 = \text{H}$) und Quinquecyclopropan **4g** ($n = 5$, $R^1 = R^2 = \text{H}$) verwendet werden sollen.] Stattdessen ging jeweils nur die Cyclopropanol-Einheit eine Ringöffnung zu einer β -Bromketon-Ein-

heit^[28] ein und ergab die (3-Brompropionyl)-1,1'-oligocyclopropane **20** und **21** in 64 bzw. 92 % Ausbeute unter Erhaltung der restlichen dreigliedrigen Ringe (Schema 4).



Schema 4. Ringöffnung von [1,1';1'',1''';1''',1''''']Quatercyclopropanol (**17**) und [1,1';1'',1''';1''',1''''']Quinquercyclopropanol (**18**) beim Versuch der Transformation in die entsprechenden Bromide.

Demnach führt die 1,1-Verknüpfung von Oligocyclopropanen ebenso wie ihre 1,2-Verknüpfung zu helicalen Strukturen in relativ kleinen Molekülen. Die chemischen Konsequenzen dieser bevorzugten Anordnungen von [1,1';1'',1''';...;1ⁿ⁻²,1ⁿ⁻¹]Oligocyclopropan-Einheiten werden weiter untersucht.

Experimentelles

Synthese von **18** (typische Vorschrift): *n*-Butyllithium in Hexan (2.2 mmol, 0.91 mL einer 2.42 M Lösung) wurde unter Argon bei -110°C tropfenweise zu einer Lösung von 1,1-Dibromcyclopropan (**5**)^[15] (440 mg, 2.2 mmol) in wasserfreiem THF (20 mL) gegeben und die Mischung bei -110°C 5 min gerührt. Anschließend wurde mit **14** (252 mg, 2.0 mmol) versetzt, die Mischung innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt, weiteres Dibromid **5** (440 mg, 2.2 mmol) bei 25°C zugegeben und wieder auf -110°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde mit *n*-Butyllithium (2.2 mmol, 0.91 mL einer 2.42 M Lösung in Hexan) versetzt und die Mischung wieder langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Diese Prozedur wurde noch dreimal wiederholt. Schließlich wurden bei 0°C Wasserstoffperoxid (8 mmol, 908 mg, 820 μL einer 30-proz. wässrigen Lösung) und Natriumhydroxid (5 mmol, 5 mL einer 1 N wässrigen Lösung) zugegeben, und die Mischung wurde bei 25°C 6 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann gründlich mit Diethylether (6 \times 50 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden getrocknet (MgSO_4), die Lösung wurde unter vermindertem Druck konzentriert und der Rückstand durch Säulenchromatographie (80 g Flash-Kieselgel, 2 \times 60-cm-Säule, Hexan/ Et_2O 10:1 \rightarrow 4:1, $R_f = 0.25$ in Hexan/ Et_2O 4:1) gereinigt. Dabei wurden 139 mg (32 %) Quinquercyclopropanol **18** als farbloses Öl erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.55$ (br., 1 H; OH), 1.66–1.57 (m, 1 H; CH), 0.71–0.66 (m, 2 H; CH_2), 0.56–0.51 (m, 2 H; CH_2), 0.49–0.44 (m, 2 H; CH_2), 0.39–0.31 (m, 2 H; CH_2), 0.29–0.21 (m, 6 H; CH_2), 0.12–0.06 (m, 4 H; CH_2), -0.02 bis -0.09 ppm (m, 2 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 59.9$ (C-OH), 25.7 (C), 25.2 (C), 23.6 (C), 14.8 (CH), 12.4 (2 CH_2), 9.7 (2 CH_2), 8.0 (2 CH_2), 7.5 (2 CH_2), 1.9 ppm (2 CH_2). Die Konstitution von **18** wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse des 3,5-Dinitrobenzoats **18-DNB** belegt.^[16]

Eingegangen am 7. Mai 2007

Stichwörter: Boronate · Cyclopropane · Helicale Strukturen · Lithierungen · Umlagerungen

- [1] Übersichtsartikel: C. Schmuck, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2552–2556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2448–2452.
 [2] K. Monde, N. Miura, M. Hashimoto, T. Taniguchi, T. Inabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6000–6001, zit. Lit. [2,3].

- [3] a) M. L. Alessi, A. I. Norman, S. E. Knowlton, D. L. Ho, S. C. Greer, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9333–9340; siehe auch: b) L. Malysheva, A. Onipko, R. Valiokas, B. Liedberg, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7788–7796.
 [4] S. Haraguchi, T. Hasegawa, M. Numata, M. Fujiki, K. Uezu, K. Sakurai, S. Shinkai, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5605–5608.
 [5] Übersichtsartikel: a) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, H. Schill, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4926–4996; b) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 93–142; c) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov in *Advances in Strain in Organic Chemistry, Vol. 4* (Hrsg.: B. Halton), JAI, London, **1995**, S. 225–282.
 [6] a) A. de Meijere, A. F. Khlebnikov, R. R. Kostikov, S. I. Kozhushkov, P. R. Schreiner, A. Wittkopp, D. S. Yufit, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3682–3685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3474–3477; b) A. de Meijere, A. F. Khlebnikov, S. I. Kozhushkov, R. R. Kostikov, P. R. Schreiner, A. Wittkopp, C. Rinderspacher, H. Menzel, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 828–842; c) A. de Meijere, A. F. Khlebnikov, S. I. Kozhushkov, K. Miyazawa, D. Frank, P. R. Schreiner, B. C. Rinderspacher, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6715–6719; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6553–6557; d) A. de Meijere, A. F. Khlebnikov, S. I. Kozhushkov, D. S. Yufit, O. V. Chetina, J. A. K. Howard, T. Kurahashi, K. Miyazawa, D. Frank, P. R. Schreiner, B. C. Rinderspacher, M. Fujisawa, C. Yamamoto, Y. Okamoto, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5697–5721.
 [7] Übersichtsartikel: J. Pietruszka, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1051–1070.
 [8] A. G. M. Barrett, R. A. James, G. E. Morton, P. A. Procopiu, C. Boehme, A. de Meijere, C. Griesinger, U. M. Reinscheid, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2756–2759, zit. Lit. [6,7].
 [9] A. de Meijere, W. Lüttke, F. Heinrich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 306–327.
 [10] a) F. Effenberger, W. Podszun, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1046–1047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 976; b) O. M. Nefedov, I. E. Dolgii, I. B. Shvedova, R. N. Shafran, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1972**, *21*, 1834–1836; *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1972**, *21*, 1885–1887; c) W. Weber, U. Behrens, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1196–1199.
 [11] a) T. Imamoto, Y. Kamiya, T. Hatajima, H. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5149–5152; b) T. Imamoto, T. Hatajima, N. Takiyama, T. Takeyama, Y. Kamiya, T. Yoshizawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 3127–3135; c) N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, T. S. Kuznetsova, *Zh. Org. Khim.* **1988**, *24*, 447–448; *J. Org. Chem. USSR* **1988**, *24*, 395–396; d) N. S. Zefirov, K. A. Lukin, S. I. Kozhushkov, T. S. Kuznetsova, A. M. Domarev, I. M. Sosonkin, *Zh. Org. Khim.* **1989**, *25*, 312–319; *J. Org. Chem. USSR* **1989**, *25*, 278–284.
 [12] a) J. L. Ripoll, J. C. Limasset, J. M. Conia, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 2431–2452; cyclische Analoga der Verbindungen vom Typ **4**: Lit. [5a], zit. Lit.
 [13] Übersichten: a) A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, New York, **1988**; b) D. S. Matteson in *Stereodirected Synthesis with Organoboranes, Vol. 32*, Springer, Berlin, **1995**; kürzliche Anwendungen: c) A. N. Thadani, R. A. Batey, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8051–8055; d) P. R. Blake-more, M. S. Burge, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3068–3069.
 [14] a) D. S. Matteson, D. Majumdar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7588–7590; b) M. Duraisamy, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5035–5037; c) R. L. Danheiser, A. C. Savoca, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2401–2403; d) R. Inoue, H. Shinokubo, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5377–5380.
 [15] C. Blankenship, L. A. Paquette, *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 983–987.
 [16] CCDC-642257 (**10-DNB**), -642256 (**11-DNB**), -642258 (**12-DNB**) und -642255 (**18-DNB**) 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 erhältlich.

- [17] Laut Beilstein X-fire war das Boronat **14** (2-Cyclopropyl-[1,3,2]dioxaborinan) bisher nicht bekannt (siehe auch Hintergrundinformationen).
- [18] Das Boronat **15** [2-(Bicyclopropyl-1-yl)-[1,3,2]dioxaborinan] wurde aus Bicyclopropyliden^[19] nach einer früher publizierten Vorschrift in 27% Ausbeute erhalten; Details siehe Hintergrundinformationen.
- [19] Übersichtsartikel über Bicyclopropylidene: a) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, A. F. Khlebnikov, *Zh. Org. Khim.* **1996**, 32, 1607–1626; *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, 32, 1555–1575; b) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, A. F. Khlebnikov, *Top. Curr. Chem.* **2000**, 207, 89–147; c) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3809–3822; d) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, M. von Seebach, S. Löhr, H. Nüske, T. Pohlmann, M. Es-Sayed, S. Bräse, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1745–1756.
- [20] Die Geometrien wurden mithilfe von DFT-Rechnungen unter Verwendung von Beckes Drei-Parameter-Funktional mit dem Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional (B3LYP)^[21–24] und dem 6-31G(d)-Basissatz,^[24] implementiert in Gaussian 03, optimiert.^[25]
- [21] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [22] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [23] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [24] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [25] Gaussian 03 (Revision C.02): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [26] a) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 502–505; b) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, *Org. Synth.* **2000**, 78, 142–151.
- [27] L. Fitjer, D. Wehle, M. Noltemeyer, E. Egert, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 203–221.
- [28] a) O. G. Kulinkovich, S. V. Sviridov, D. A. Vasilevskii, A. I. Savchenko, T. S. Pritytskaya, *Zh. Org. Khim.* **1991**, 27, 294–298; *J. Org. Chem. USSR* **1991**, 27, 250–253; b) M. V. Raiman, A. V. Pukin, V. I. Tyvorskii, N. De Kimpe, O. G. Kulinkovich, *Tetrahedron* **2003**, 59, 5265–5272; c) S. Baktharaman, S. Selvakumar, V. K. Singh, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7527–7529; d) J. Jiao, L. X. Nguyen, D. R. Patterson, R. A. Flowers II, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1323–1326.