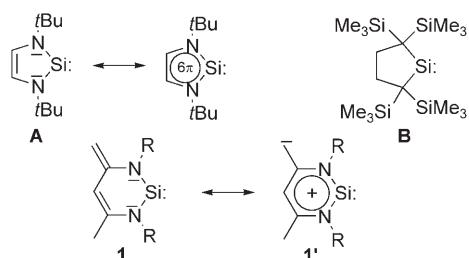


Dichotome Reaktivität eines stabilen Silylens gegenüber terminalen Alkinen: C-H-Insertion oder autokatalytische Bildung von Silacycloprop-3-en^{**}

Shenglai Yao, Christoph van Wüllen, Xiao-Ying Sun und Matthias Driess*

Professor Philip P. Power gewidmet

Silylene, die Siliciumanaloga der Carbene, sind Schlüsselintermediate in zahlreichen thermischen und photochemischen Reaktionen.^[1] Sie sind unverzichtbare Bausteine für die Synthese von Organosilanen durch Insertion des Siliciumzentrums in X-Y-Bindungen (z. B. X-Y = C-H, C-C, C-O, C-Cl, Si-H, O-H).^[1b-h] Noch vor zwei Dekaden waren Silylene generell als extrem instabile Spezies bekannt, die schon bei tiefer Temperatur reagieren ($>-196^{\circ}\text{C}$). Diese Situation änderte sich 1994 grundlegend, als West et al. über die Synthese der ersten stabilen N-heterocyclischen Silylene **A** mit zweifach koordiniertem Silicium berichteten, die auch bei Raumtemperatur beständig sind (Schema 1).^[2a,b] Über die erfolgreiche Isolierung der stabilen Silylene **A** hinaus wurden bisher nur wenige andere stabile Silylene beschrieben,^[2c-e] darunter das bemerkenswerte elektronisch nichtstabilisierte Dialkylsilylen **B** (Schema 1).^[2f] Letztere Systeme profitieren von der π -Donorstabilisierung des niedervalenten Siliciums durch die N-Atome, einer Pseudoaromatizität (**A**) und/oder



Schema 1. Stabile Silylene **A**, **B** und mesomere Formen von **1**. R = 2,6-iPr₂C₆H₃.

[*] Dr. S. Yao, Prof. Dr. M. Driess
Technische Universität Berlin
Institut für Chemie: Metallorganik und Anorganische Materialien
Sekr. C2, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-29732
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.driess.tu-berlin.de>

Prof. Dr. C. van Wüllen, Dr. X.-Y. Sun
Technische Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)

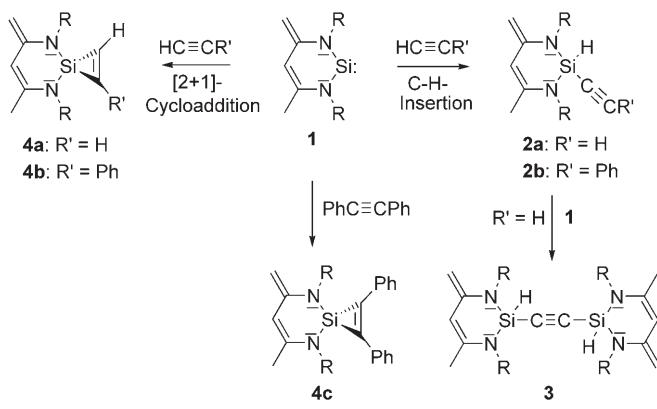
[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (EXC 314/1) für finanzielle Unterstützung.

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

der sterischen Abschirmung durch sperrige organische Gruppen (**A**, **B**). Kürzlich haben wir das stabile, ylidartige Silylen **1** beschrieben, das im elektronischen Grundzustand einen signifikanten Beitrag der 6 π -aromatischen Resonanzform **1'** aufweist (Schema 1).^[3]

Wegen seines ungewöhnlichen ylidartigen Charakters zeigt das Silylen **1** eine bemerkenswert andere Reaktivität gegenüber sowohl Elektrophilen wie auch Nucleophilen als **A** bzw. **B**. Eindrucksvolle Ergebnisse schließen die einfache Bildung von Silyliumylidenkationen durch Addition von H⁺ oder anderen Lewis-sauren Zentren an das nucleophile C-Atom der terminalen C=C-Einheit in **1** ein,^[4a] sowie die Synthese eines stabilen Siloxysilylens durch heterolytische Wasseraddition an **1**^[4b] und Insertion des divalenten Si-Atoms in **1** in die P-P-Bindungen von P₄.^[4c] Ein anderes spezifisches Merkmal ist die Addition von vergleichsweise einfachen Elektrophilen RX (R = H, Me₃Si; X = Halogen, OSO₂CF₃) an **1**, die eine Isolierung der entsprechenden 1,1-Addukte (Insertionsprodukte) ermöglichen.^[3] Dementsprechend könnte die 1,4-dipolare Struktur von **1** erstmals eine bevorzugte Insertion des divalenten Siliciums in die C-H-Bindung gegenüber einer Addition an die C=C- π -Bindung von terminalen Alkinen ermöglichen. Unseres Wissens wurde bisher weder eine bereitwillige Insertion eines Silylens in eine C-H-Bindung in terminalen Alkinen^[5] noch die Bildung von isolierbaren Silacycloprop-3-enen, ausgehend von stabilen Silylenen **A**, beschrieben.^[2f] Hier berichten wir über die bemerkenswert unterschiedliche Reaktivität von **1** gegenüber terminalen Alkinen: Während die Umwandlung bei Raumtemperatur ausschließlich zur Bildung der C-H-Insertionsprodukte **2a**, **2b** und **3** als thermodynamische Produkte führt, reagieren die gleichen Ausgangsverbindungen nach einer Induktionsphase von wenigen Stunden bei tiefer Temperatur (-78°C) überraschend in einer [2+1]-Cycloaddition zu den Silacycloprop-3-enen **4a** und **4b** in hoher Ausbeute (Schema 2).

Der Kontakt von gelben Lösungen von **1** in Hexan mit PhC≡CH führt bei Raumtemperatur binnen weniger Minuten zu farblosen Lösungen, aus denen das C-H-Insertionsprodukt **2a** in der Form von farblosen Kristallen in 82 % Ausbeute isoliert werden konnte.^[6] Darüber hinaus führen längere Reaktionszeiten mit einem molaren Überschuss von **1** oder die Umwandlung von **2a** mit **1** im Molverhältnis von 1:1 zum doppelten Insertionsprodukt **3**, das in 85 % isoliert werden konnte. Ferner führt die Addition von PhC≡CH an **1** ausschließlich zum entsprechenden Alkinylsilan **2b**, das in 93 % Ausbeute isoliert wurde. Die Zusammensetzung und Konsti-



Schema 2. Synthese von **2a**, **2b**, **3** und **4a-c** durch Reaktion von **1** mit den entsprechenden Alkinen. R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃.

Reaktion der Produkte wurde durch NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ²⁹Si), Massenspektrometrie und Elementaranalysen (C, H, N) bewiesen. Die sechsgliedrigen C₃N₂Si-Ringe in **2a** und **3** sind nur geringfügig gefaltet, und die Si-C- und C≡C-Abstände (Abbildungen 1 und 2) gleichen denen, die für andere

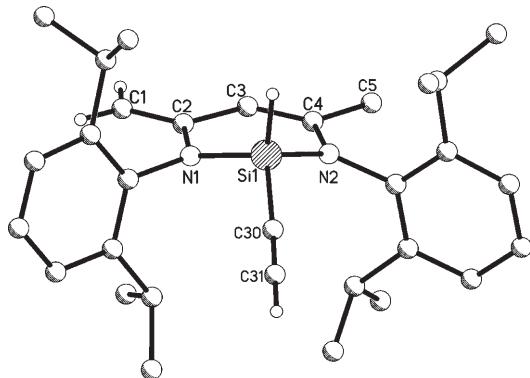


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2a**. Wasserstoffatome (mit Ausnahme der an C1, C31 und Si1) sind nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: C30-C31 115.5(4), Si1-N1 170.3(2), Si1-N2 172.2(2), Si1-C30 182.1(3), N1-C2 141.9(3), N2-C4 141.0(3); N1-Si1-N2 104.7(1), N1-Si1-C30 110.3(1), N2-Si1-C30 112.0(1), C31-C30-Si1 175.6(3).

Alkinylsilane beschrieben wurden.^[7] Erwartungsgemäß sind die wesentlichen geometrischen Merkmale von **2b** praktisch identisch mit denen von **2a**.^[6]

Im Unterschied dazu reagieren die verwandten stabilen Silylene **A** und **B** mit terminalen Alkinen nicht zu C-H-Insertionsprodukten, und lediglich **B** ist fähig, ein isolierbares Silacycloprop-3-en zu bilden.^[2a,f] Außerdem ergaben Gasphasenuntersuchungen von transienten Silylenen in Gegenwart von terminalen Alkinen, dass eine C-H-Insertion nicht freiwillig, sondern erst durch Umlagerung von Silacycloprop-3-enen als primäre reaktive Zwischenstufen bei relativ hoher Temperatur (> 500°C) erfolgt.^[5] Um nun herauszufinden, ob Silacycloprop-3-ene mögliche Zwischenstufen bei der Bildung von **2a** und **2b** sind, wurden die Reaktionen von **1** mit HC≡CH und PhC≡CH bei tiefer Temperatur (-78°C)

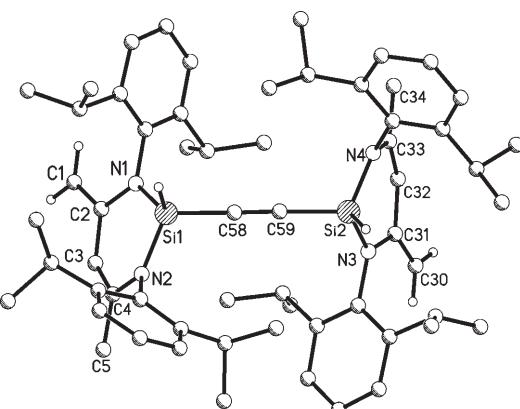


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3**. Wasserstoffatome (mit Ausnahme der an C1, C30, Si1 und Si2) sind nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Si1-N1 171.6(2), Si1-N2 171.7(2), Si2-N4 171.3(2), Si2-N3 171.3(2), Si1-C58 183.0(3), Si2-C59 183.8(3), C58-C59 121.1(3); N1-Si1-N2 105.7(1), N4-Si2-N3 105.2(1), C59-C58-Si1 178.5(3), C58-C59-Si2 176.7(3).

durchgeführt. Die Reaktion nimmt tatsächlich einen anderen Verlauf, der ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann. Es zeigt sich, dass die Umwandlung relativ langsam erfolgt und auch nach fünf Stunden noch unvollständig ist; dabei entstehen die entsprechenden Silacycloprop-3-en **4a** bzw. **4b** als jeweils einzige Produkte (Schema 2). Überraschenderweise führt die Vervollständigung der Reaktion bei Raumtemperatur ausschließlich zu **4a** und **4b**, die in der Form von farblosen, würfelförmigen Kristallen in hoher Ausbeute isoliert werden konnten (82% (**4a**), 85% (**4b**)). Entsprechend ist die Umwandlung von **1** mit HC≡CH bei Raumtemperatur in Gegenwart von **4a** (anfängliches molares Verhältnis **1/4a** = 5:1) nach ca. drei Stunden beendet, wobei **4a** in quantitativer Ausbeute resultiert (¹H, ¹³C); offenbar spielt **4a** eine autokatalytische Rolle. Dies ist auch bei der Bildung von **4b** der Fall, das die Umwandlung von **1** mit PhC≡CH zu **4b** bei Raumtemperatur autokatalysiert.^[6] Die Bildung von **4a** und **4b** wird durch die charakteristische Entschirmung der vinylischen Protonen am SiC₂-Ring im ¹H-NMR-Spektrum^[8] ($\delta(^1\text{H}) = 7.91$ (**4a**), 7.86 ppm (**4b**)) und die typischen Hochfeldsignale im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei $\delta = -91.9$ (**4a**) bzw. -86.4 ppm (**4b**) nachgewiesen.^[8] Bemerkenswerterweise kann die Synthese von **4a** und **4b** auch durch das verwandte Silacycloprop-3-en **4c** katalysiert werden (Schema 2); letzteres ist aus **1** und PhC≡CPh bei Raumtemperatur sehr leicht und quantitativ zugänglich. Die Zusammensetzung der neuartigen Silacycloprop-3-ene **4a-c** ist durch ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR-Spektroskopie, EI-MS und korrekte Elementaranalysen (C, H, N) bewiesen, und die Molekülstrukturen wurden durch Einkristall-Röntgenbeugung bestimmt.^[6] Obwohl einige Silacycloprop-3-ene bereits durch Röntgenbeugung charakterisiert werden konnten,^[9,10] repräsentieren **4a** und **4b** die ersten strukturell charakterisierten Derivate mit Wasserstoffatomen an den vinylischen C-Atomen im SiC₂-Dreiring. Der C₃N₂Si-Ring in **4a** (wie in **4b**) ist praktisch planar und senkrecht zum SiC₂-Ring angeordnet (Abbildung 3).

Der SiC₂-Ring in **4a-c** ist auffallend stabil und übersteht sogar mehrstündiges Erhitzen von Lösungen bei 110°C. Dies

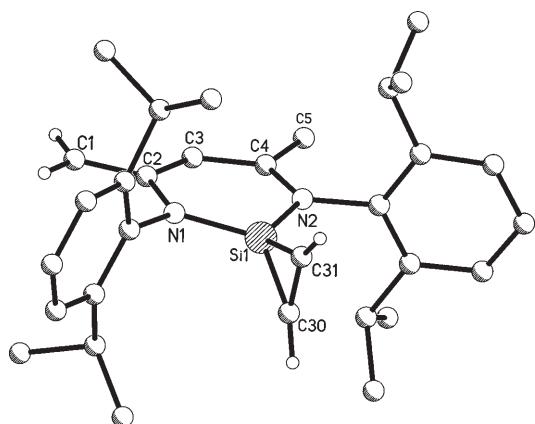


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4a**. Wasserstoffatome (mit Ausnahme der an C1, C30 und C31) sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: C30-C31 131.1(5), Si1-N1 170.7(2), Si1-N2 170.9(2), Si1-C30 173.7(4), Si1-C31 177.1(4), N1-C2 140.9(3), N2-C4 140.7(3); N1-Si1-N2 105.1(1), C30-Si1-C31 43.9(2), C31-C30-Si1 69.4(3), C30-C31-Si1 66.7(3).

lässt sich, in Einklang mit theoretischen Studien, durch eine verstärkte σ^* -Aromatizität des SiC_2 -Dreirings erklären.^[11] Dies impliziert einen maskierten, ylidartigen Silacyclopropenylumcharakter von **4a-c**, der entsprechend in den Resonanzstrukturen in Schema 3 dargestellt ist. Die hohe Stabilität belegt, dass **4a** und **4b** als Zwischenstufen bei der Bildung des C-H-Insertionsprodukts **2a** bzw. **2b** keine Rolle spielen. Entsprechend waren Versuche erfolglos, **2a** und **2b** durch Thermolyse aus **4a** bzw. **4b** zu erhalten. Während der Reaktionspfad zu **4a** und **4b** bei tiefer Temperatur überwiegt, spielt dieser bei höherer Temperatur keine Rolle; dies impliziert eine niedrigere (d.h. eine stärker negative) Aktivierungsentropie. Mit anderen Worten, die Umwandlung von **1** in die C-H-Insertionsprodukte **2a** und **2b** geschieht nach einem völlig anderen Mechanismus als das für transiente Silylene bereits berichtet wurde. Dies ist durch theoretische Studien untermauert, denen das Modellsystem **1a** zugrunde liegt, bei dem die 2,6-*i*Pr₂C₆H₃-Gruppen am Stickstoff durch Phenyl ersetzt wurden.^[6] Zunächst haben wir für **1a** die konzertierte [2+1]-Cycloaddition an HC≡CH mit der C-H-Insertion des divalenten Siliciumatoms in HC≡CH verglichen (Abbildung 4): Während die Berechnungen eine relativ kleine Energiebarriere von 45.1 kJ mol⁻¹ für die [2+1]-Cycloaddition und Bildung des Silacycloprop-3-ens **4A** ergaben, erfordert die direkte C-H-Insertion in HC≡CH unter Bildung von **2A** eine viel höhere Aktivierungsenergie von 172.8 kJ mol⁻¹. Erwartungsgemäß ist **2A** gegenüber **4A** thermodynamisch um 22.5 kJ mol⁻¹ begünstigt.^[6] Im Einklang mit experimentellen Befunden kann eine einfache Umwandlung von **4A** → **2A** unter thermischen Bedingungen ausgeschlossen werden.^[6] Es erscheint daher vernünftig anzunehmen, dass der Mechanismus der C-H-Insertion zumindest ein Zweistufenprozess ist.

Wir schlagen vor, dass die ylidartige Struktur **5A** (Abbildung 4) ein Schlüsselintermediat ist, das praktisch die gleiche Stabilität aufweist wie **4A** ($\Delta E < 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[6] Verbindung **5A** wird sehr wahrscheinlich durch Deprotonierung von HC≡CH durch die basische terminale CH₂-Gruppe in **1a** erhalten, mit anschließender Übertragung des HC≡C-Anions auf das Siliciumatom. Da eine Ladungstrennung in der Gasphase vergleichsweise ungünstig ist, liefern unsere Berechnungen einen Übergangszustand mit 100.7 kJ mol⁻¹ über den Ausgangsverbindungen, wobei der Protonentransfer relativ spät auf der Reaktionskoordinate zustande kommt.^[6] In der kondensierten Phase wird die Deprotonierung und nachfolgende Bildung von **5A** weit früher und leichter erfolgen. Anders als bei der direkten Bildung von **2A** aus **1a** und HC≡CH ergaben unsere DFT-Rechnungen entlang dieses Reaktionswegs weder eine exzessive Energiebarriere noch eine instabile Zwischenstufe. Daher kann das 1,4-Addukt **5A** nachfolgend offenbar leicht zu **2A** tautomerisieren. Dies ist auch in Einklang mit früheren experimentellen Ergebnissen, die gezeigt haben, dass die vergleichsweise basische terminale CH₂-Gruppe im zwitterionischen Silylen **1**

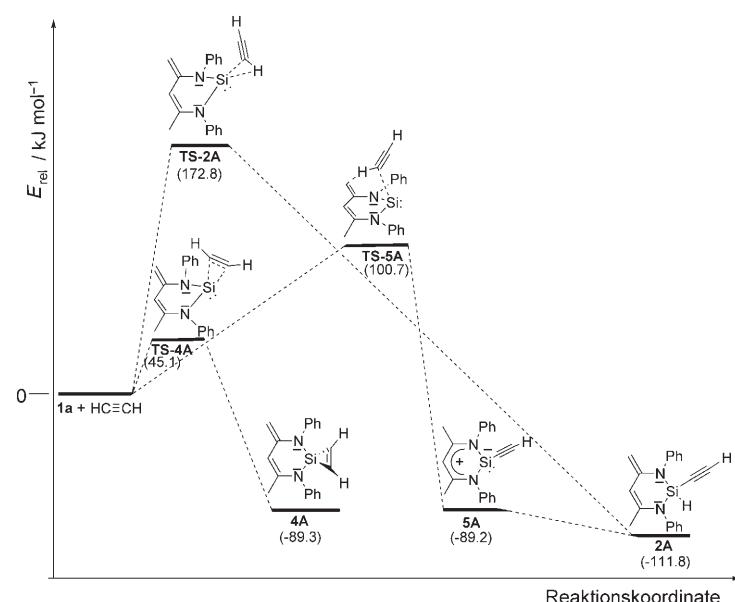
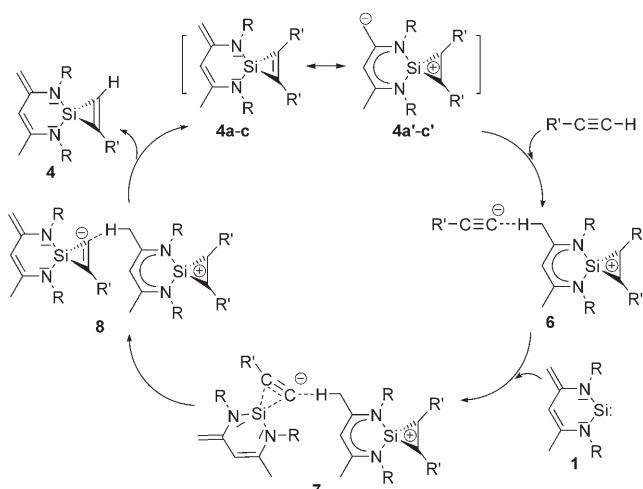


Abbildung 4. Energieprofil für die Reaktion von **1a** mit HC≡CH, einschließlich der mit DFT-Methoden berechneten Strukturen der Modellverbindungen **2A**, **4A** und **5A** und der zugehörigen Übergangszustände **TS-2A**, **TS-4A** und **TS-5A**.^[6]

eine besondere Rolle gegenüber Elektrophilen spielen kann.^[3] Wie könnte man die erstaunliche autokatalytische Rolle der Silacycloprop-3-ene **4a-c** bei der Umwandlung von **1** mit terminalen Alkinen erklären? Wenngleich der Mechanismus noch unbekannt ist, postulieren wir, dass die ylidischen Resonanzstrukturen **4a'-c'** eine entscheidende Rolle spielen (Schema 3). Dies ist auch in Einklang mit der Vorhersage von relativ großen Protonenaffinitäten für die terminale CH₂-Gruppe in den Modellverbindungen **4A**, **1a** und im entsprechenden Siliciumdibromid [**1a**-Br₂], in der Reihenfolge **4A** (1111.6 kJ mol⁻¹) > **1a** (1099 kJ mol⁻¹) >



Schema 3. Postulierter autokatalytischer Zyklus für die Bildung von **4a-c** durch Umwandlung von **1** mit terminalen Alkinen. $R' = H, Ph$.

[**1a-Br₂**] ($1088.1 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[3,6] Letztere Verbindungen sind also relativ starke neutrale Basen.

Dies ermöglicht wiederum, dass ein terminales Alkin bevorzugt von **4a**, unter Bildung des intermediären Komplexes **6**, eingefangen wird, wobei nachfolgend kein 1,4-Addukt gebildet werden kann. Wir glauben daher, dass **4a-c** als vermittelnde Hilfsbasen dienen, die in der Lage sind, die [2+1]-Cycloaddition von **1** über die postulierten Zwischenstufen **6**, **7** bzw. **8** zu ermöglichen. In Einklang damit führt die Umwandlung von **1** mit $R'C\equiv C-H$ ($R' = H, Ph$) bei Raumtemperatur in Gegenwart einer ähnlich starken Basen wie das Siliciumdibromid [**1-Br₂**] ebenfalls ausschließlich zu **4a** bzw. **4b**. Dagegen zeigen organische Stickstoffbasen mit einer weit geringeren Protonenaffinität wie NEt_3 und Pyridin keine katalytische Aktivität. Allerdings sind weitere Experimente erforderlich, um den Mechanismus der Autokatalyse aufzuklären. Zusammenfassend haben wir über die präzedenzlose Reaktivität des ylidartigen Silylens **1** gegenüber terminalen Alkinen berichtet. Wir haben dabei die erste einfache Insertion eines Silylens in die C-H-Bindung von terminalen Alkinen und zudem die besondere autokatalytische Bildung der stabilen Silacycloprop-3-ene **4a** und **4b** entdeckt. Die einfach zugänglichen Verbindungen **4a-c** sind vielversprechende Bausteine für Cyclopropensynthesen über katalytische σ -Bindungsmetathesen.^[12] Entsprechende Untersuchungen zur Aufklärung der autokatalytischen Bildung von **4a** und **4b** sind zurzeit im Gange.

Eingegangen am 24. Oktober 2007,
veränderte Fassung am 22. November 2007
Online veröffentlicht am 13. März 2008

Stichwörter: Cycloadditionen · Heterocyclen · Kleinringssysteme · Silicium · Silylierungen

[1] a) Übersichtsartikel über Silylene: P. P. Gaspar, R. West in *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, Kap. 43; siehe auch Lit. [2b–d]; b) L. E. Bourque, P. A. Cleary, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12602–12603, zit. Lit.; c) T. Kajiwara, N. Takeda, T. Saamori, N. Tokitoh, *Organometallics* **2004**, *23*, 4723–4734; d) P. Jiang, D. Triebel II, P. P. Gaspar, *Organometallics* **2003**, *22*, 2233–2239; e) H. Ottosson, P. G. Steel, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1576–1585; f) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3830–3831; g) D. F. Moser, T. Bosse, J. Olson, J. L. Moser, I. A. Guzei, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4186–4187; h) M. Weidenbruch, H. Piel, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics* **1994**, *13*, 3990–3994.

- [2] a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692; b) N. J. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4165–4183; c) M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4347–4348; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4241–4242; d) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*–*618*, 209–223; e) C.-W. So, H. W. Roesky, P. M. Gubrabasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049–12054; f) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722–9723.
- [3] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629.
- [4] a) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6882–6885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6730–6733; b) S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237–4240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159–4162; c) Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4595–4597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4511–4513.
- [5] a) R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3715–3716; b) M. Tho Nguyen, D. Sengupta, L. G. Vanquickenborne, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 513–520; c) R. Becerra, H. M. Frey, B. P. Mason, R. Walsh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1050–1052; d) C. H. Haas, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2253–2256.
- [6] Experimentelle und theoretische Details wie auch Informationen zu den Röntgenstrukturanalysen und geometrischen Parametern von **2a**, **2b**, **3** und **4a-c** sind als Hintergrundinformationen erhältlich.
- [7] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Teil 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 246, zit. Lit.
- [8] J. Belzner, H. Ihmels, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6541–6544.
- [9] D. Ostendorf, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 636–640.
- [10] a) K. Hirotsu, T. Higuchi, M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 726–727; b) F. Hojo, S. Sekigawa, N. Nakayama, T. Shimizu, W. Ando, *Organometallics* **1993**, *12*, 803–810; c) S. Tsutsui, K. Sakamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **1998**, *17*, 3819–3821; d) D. Ostendorf, L. Kirmaier, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2301–2307; siehe auch Lit. [9].
- [11] A. Göllner, H. Heydt, T. Clark, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5840–5846.
- [12] I. Marek, S. Simaan, A. Masarwa, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7508–7520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7364–7376.