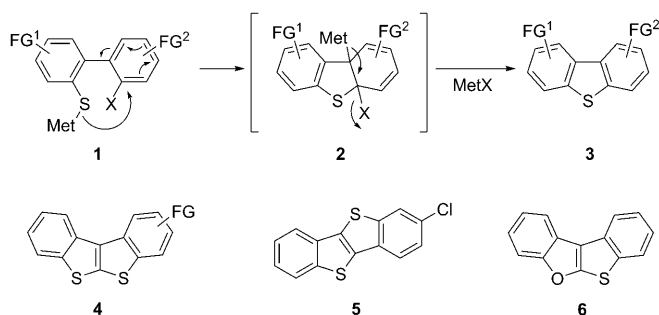


# Synthese von Dibenzothiophenen und verwandten Heterocyclenklassen unter Verwendung funktionalisierter Dithiocarbamate\*\*

Marcel Kienle, Andreas Unsinn und Paul Knochel\*

Dibenzothiophene, Benzo[*b*]thiophene und Benzo[*c*]thiophene finden zahlreiche Anwendungen als Farbstoffe, Medikamente, Agrochemikalien oder Bausteine in der Synthese von leitfähigen Polymeren.<sup>[1,2]</sup> Mehrere Strategien zur direkten Synthese solcher Schwefelheterocyclen wurden publiziert.<sup>[3]</sup> Pd-katalysierte Ringschlussreaktionen zur Herstellung von Schwefelheterocyclen erwiesen sich als schwierig, konnten aber trotz der deaktivierenden Wirkung von Schwefel auf Übergangsmetallkatalysatoren realisiert werden.<sup>[4,5]</sup> Um eine Desaktivierung zu vermeiden, haben wir eine neue Ringschlussreaktion unter Verwendung von Hauptgruppen-Benzothiolaten wie **1** als Ausgangsmaterialien entwickelt. Die Benzothiolate **1** reagieren in einem Additions-Elimierungs-Mechanismus<sup>[6]</sup> zu den Intermediaten **2**. Nach der Abspaltung von MetX sollten Dibenzothiophene des Typs **3** zugänglich sein (Schema 1).

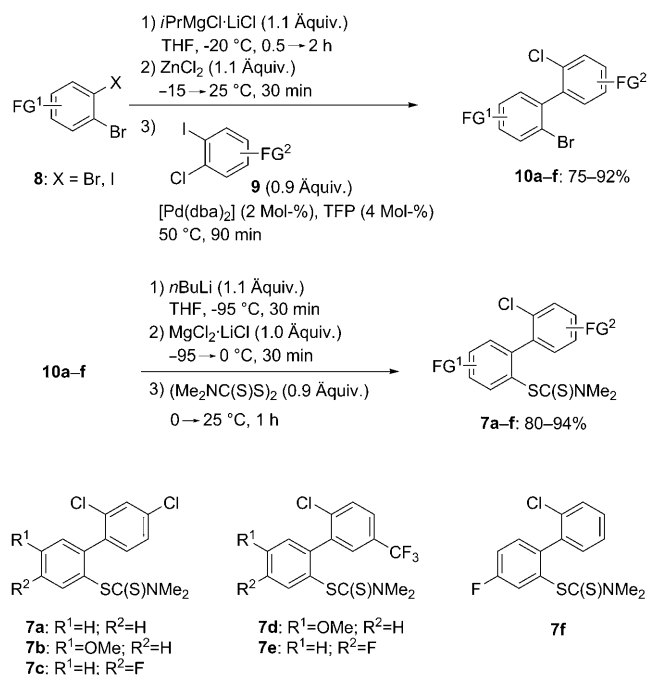


**Schema 1.** Synthese von Schwefelheterocyclen durch eine Additions-Eliminierungs-Reaktion. FG = funktionelle Gruppe, Met = K; X = Cl, Br.

Hier berichten wir über die Synthese verschiedener Schwefelheterocyclen der Typen **3** und **4**,<sup>[7]</sup> des [1]Benzothiopheno[3,2-*b*][1]benzothiophens **5**<sup>[8]</sup> sowie des zuvor unbekannten [1]Benzothiopheno[2,3-*b*][1]benzofurans (**6**) entsprechend Schema 1. Den Ausgangspunkt bilden dabei leicht herstellbare Biaryle **7**. Zu deren Synthese werden zunächst Aryl-

bromide und -iodide **8** durch Br/Mg- oder I/Mg-Austausch mit *i*PrMgCl·LiCl<sup>[9]</sup> (−20 °C, 0.5–2 h) und anschließende Transmetallierung mit ZnCl<sub>2</sub> in die entsprechenden Zinkreagentien überführt. Diese reagieren anschließend in einer Negishi-Kreuzkupplung<sup>[10–12]</sup> [[Pd(dba)<sub>2</sub>] (2 Mol-%; dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone), Tri-2-furylphosphin (TFP; 4 Mol-%, 50 °C, 1.5 h)] mit funktionalisierten 1-Chlor-2-iodbenzol-Derivaten **9** zu den substituierten Biphenylen **10** in 75–92 % Ausbeute. Aufgrund sterischer Hinderung ist kein vollständiger Br/Mg-Austausch an diesen Biphenylen möglich, weshalb ein Br/Li-Austausch in diesem Fall von Vorteil ist [*n*BuLi (1.1 Äquiv.), −95 °C, 30 min]. Nach Transmetallierung mit dem THF-löslichen MgCl<sub>2</sub>·LiCl<sup>[13,14]</sup> kann die so erhaltene Magnesiumspezies mit Tetramethylthiuramdisulfid (Me<sub>2</sub>NC(S)S)<sub>2</sub> (0.9 Äquiv., 0→25 °C, 1 h)<sup>[15]</sup> abgefangen werden, was die Biphenyldithiocarbamate **7a–f** in 80–94 % Ausbeute ergibt (Schema 2).

Dieselbe Methode wurde auch auf die Synthese der Benzothiophene **11a–d** und Benzofurane **12a/b** angewendet. Dafür wird 3-Brombenzothiophen (**13a**) mit *i*PrMgCl·LiCl<sup>[9]</sup> (1.1 Äquiv., −15 °C, 24 h) in das Magnesiumreagens überführt. Nach Transmetallierung mit ZnCl<sub>2</sub> führt eine Negishi-Kreuzkupplung<sup>[10–12]</sup> mit 1-Brom-2-iodbenzol-Derivaten **14** [[Pd(dba)<sub>2</sub>] (2 Mol-%), TFP (4 Mol-%), 50 °C, 1.5 h] zu den 3-



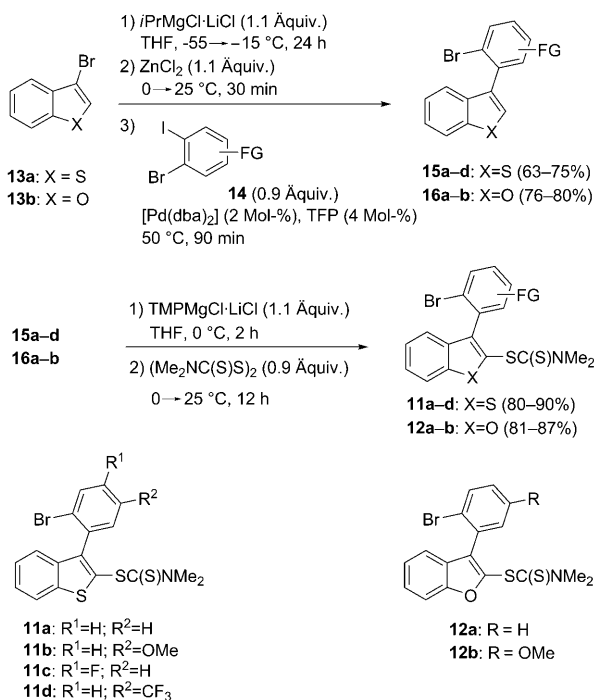
**Schema 2.** Synthese der Ausgangs-Dithiocarbamate **7**.

[\*] Dr. M. Kienle, A. Unsinn, Prof. P. Knochel  
Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie  
Butenandtstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77680  
E-Mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Europäischen Forschungsrat und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Wir danken der BASF AG, W. C. Heraeus GmbH und Chemetall GmbH für großzügige Chemikalien-spenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001025> zu finden.

Arylbenzothiophenen **15a–d** (63–75 % Ausbeute; Schema 3). Die folgende direkte Magnesierung von **15** mit  $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$  [16] (1.1 Äquiv., 0 °C, 2 h) und eine Abfangre-



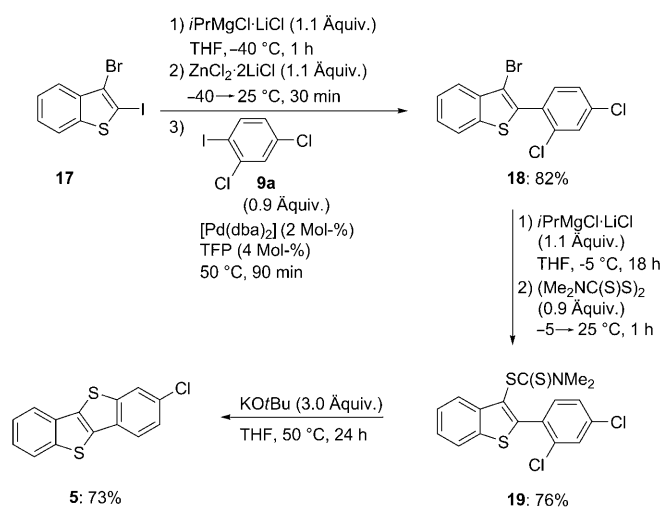
**Scheme 3.** Synthese der Ausgangs-Dithiocarbamate **11** und **12**. TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl.

aktion mit  $(\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{S})_2$  (0.9 Äquiv.), 0 → 25 °C, 12 h] ergeben die gewünschten Benzothiendithiocarbamate **11a–d** in 80–90 % Ausbeute. In ähnlicher Weise wird 3-Brombenzofuran in ebenfalls zwei Stufen über **16a/b** (76–80 % Ausbeute) in die Benzofuryldithiocarbamate **12a/b** (81–87 % Ausbeute; Schema 3) überführt.

Die Chlor-substituierten Dithiocarbamate **7** reagieren mit  $\text{KOtBu}$  (3.0 Äquiv., THF, 50 °C) zu Kaliumthiolaten, die eine Additions-Eliminierungs-Reaktion eingehen. Mithilfe dieser Ringschlussreaktion werden die gewünschten funktionalisierten Dibenzothiophene **3a–f** innerhalb von 0.75–24 h in 71–96 % Ausbeute erhalten (Tabelle 1, Nr. 1–6). Die Geschwindigkeit der Cyclisierung hängt vom Substitutionsmuster beider aromatischen Ringe ab. Im Allgemeinen beschleunigen elektronenziehende Substituenten am Ring, der die Abgangsgruppe (Chlorid) trägt, die Reaktion (Tabelle 1, Nr. 4 und 5). Mikrowellenbestrahlung beschleunigt die Cyclisierung von **7c** und **7f** drastisch. Diese Substrate gehen unter thermischen Bedingungen keine Ringschlussreaktion ein, wogegen die Reaktion unter Mikrowellenbestrahlung (90 °C) nach 90 min beendet ist. Brom-substituierte Ausgangsverbindungen wie **11a–d** und **12a/b** können ebenfalls in einer solchen Ringschlussreaktion umgesetzt werden. Die Reaktion mit  $n\text{BuLi}$  (1.05 Äquiv., THF, -20 °C) führt zu einer vollständigen Cyclisierung innerhalb von 30 min bei

-20 °C und ergibt die tetracyclischen Heterocyclus **4a–d** in 78–90 % Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 7–10) und **6a/b** in 72 bzw. 76 % Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 11, 12). Ein möglicher Mechanismus verläuft über einen Br/Li-Austausch.<sup>[17]</sup> Auf diesen folgt eine Substitution der intermediären Aryllithiumverbindung an der Dithiocarbamatgruppe, was zu den gewünschten Produkten und ebenso zu Dimethylthiocarbamoyllithium ( $\text{LiC}(\text{S})\text{NMe}_2$ ) führt, das sich unter den Reaktionsbedingungen zersetzen kann.<sup>[18]</sup> Ein alternativer, radikalischer Mechanismus kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.<sup>[19]</sup>

Eine isomere Verbindung der Heterocyclus **4**, nämlich das [1]Benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophen **5**, kann mithilfe einer geringfügigen Modifikation der Prozedur in Schema 1 synthetisiert werden: Durch einen selektiven I/Mg-Austausch an 3-Brom-2-iodbenzothiophen [**17**;  $i\text{PrMgCl}\cdot\text{LiCl}$  (1.1 Äquiv.), -40 °C, 1 h], anschließende Transmetallierung mit  $\text{ZnCl}_2$  und eine Negishi-Kreuzkupplung mit 2,4-Dichlor-1-iodbenzol (**9a**) kann das in 2-Position arylierte Benzothiophen **18** in 82 % Ausbeute hergestellt werden. Ein Br/Mg-Austausch mit  $i\text{PrMgCl}\cdot\text{LiCl}$  (1.1 Äquiv., -5 °C, 18 h) und anschließende Abfangreaktion mit  $(\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{S})_2$  führen zum Dithiocarbamat **19** in 76 % Ausbeute. Dieses geht nach Zugabe von  $\text{KOtBu}$  (3.0 Äquiv., THF, 50 °C, 18 h) eine Ringschlussreaktion ein und ergibt den tetracyclischen Heterocyclus **5** in 73 % Ausbeute (Schema 4).



**Scheme 4.** Synthese des Schwefelheterocyclus **5**.

Die so synthetisierten Schwefelheterocyclus können mithilfe einer regioselektiven Aluminierung unter Verwendung des sterisch gehinderten Aluminiumamids **20** weiter funktionalisiert werden.<sup>[20,21]</sup> Die tetracyclische O,S-Verbindung **6a** wird von **20** (1.0 Äquiv.; THF, -20 °C, 2 h) regio-spezifisch in  $\alpha$ -Position zur Furaneinheit metalliert (linker Pfeil in Schema 5). Dies resultiert aus der bevorzugten Komplexbildung der sterisch anspruchsvollen Aluminiumbase an Sauerstoff. Die so erzeugte Organoaluminiumverbindung **21** wurde zum einen acyliert (1)  $\text{ZnCl}_2$  (1.1 Äquiv.); 2)  $\text{CuCN}\cdot 2\text{LiCl}$

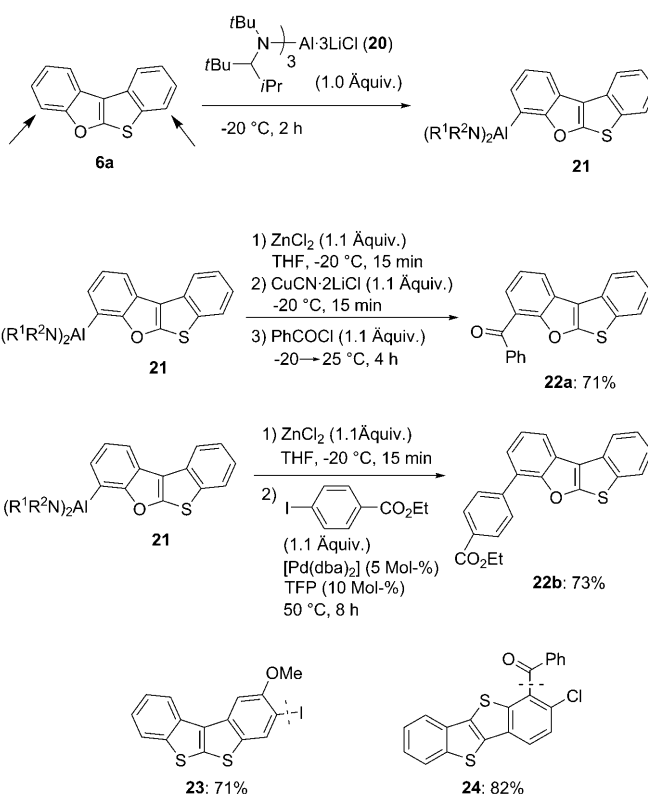
**Tabelle 1:** Synthese verschiedener Schwefelheterocyclen der Typen 3, 4 und 6.

Nr.	Verbindung	T [°C] <sup>[a]</sup>	Produkt <sup>[b]</sup>
1		50 (12) <sup>[c]</sup>	
2		50 (18) <sup>[c]</sup>	
3		90 (0.75) <sup>[d]</sup>	
4		50 (4) <sup>[c]</sup>	
5		50 (4) <sup>[c]</sup>	
6		90 (0.75) <sup>[d]</sup>	
7		−20 (0.5) <sup>[e]</sup>	
8		−20 (0.5) <sup>[e]</sup>	
9		−20 (0.5) <sup>[e]</sup>	
10		−20 (0.5) <sup>[e]</sup>	
11		−20 (0.5) <sup>[e]</sup>	

**Tabelle 1:** (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	T [°C] <sup>[a]</sup>	Produkt <sup>[b]</sup>
12		−20 (0.5) <sup>[e]</sup>	

[a] Die Reaktionszeiten (in h) für die Ringsschlussreaktion sind in Klammern angegeben. [b] Ausbeute an isoliertem, analysenreinem Produkt. [c] KOtBu (3 Äquiv.) wurde für den Ringschluss verwendet. [d] Mikrowellenbestrahlung. [e] *n*BuLi (1.05 Äquiv.) wurde für den Ringschluss verwendet.



**Scheme 5.** Aluminierung und anschließende Acylierung, Iodolyse oder Negishi-Kreuzkupplung, die zu den substituierten Heterocyclen **22a/b**, **23** und **24** führt.

(1.1 Äquiv.); 3) PhCOCl (1.1 Äquiv., −20 → 25 °C, 4 h)], was zum Keton **22a** in 71 % Ausbeute führte. Zum anderen ergab eine Negishi-Kreuzkupplung von **21** [1) ZnCl<sub>2</sub> (1.1 Äquiv.); 2) [Pd(dba)<sub>2</sub>] (5 Mol-%), TFP (10 Mol-%), Ethyl-4-iodbenzoat (1.1 Äquiv., 50 °C, 8 h)] das arylierte Produkt **22b** in 73 % Ausbeute. Unter Verwendung der gleichen Base war es auch möglich, die Heterocyclen **4b** und **5** regiospezifisch zu metallieren. Die Substituenten dieser Verbindungen (z.B. eine Chlor- oder Methoxygruppe) steuern hierbei vollständig die Aluminierung. Nach einer Iodolyse [1) **20** (1.0 Äquiv., 0 °C, 4 h); 2) ZnCl<sub>2</sub> (1.1 Äquiv.); 3) I<sub>2</sub> (1.5 Äquiv., −20 → 25 °C, 0.5 h)] oder einer Acylierung [1) **20** (1.0 Äquiv., −40 °C,

2 h); 2)  $\text{ZnCl}_2$  (1.1 Äquiv.); 3)  $\text{CuCN} \cdot 2 \text{LiCl}$  (1.1 Äquiv.); 4)  $\text{PhCOCl}$  (1.1 Äquiv.,  $-20 \rightarrow 25^\circ\text{C}$ , 4 h)] werden die substituierten Heterocyclen **23** und **24** in 71 bzw. 82 % Ausbeute erhalten (Schema 5).

Wir haben eine Cyclisierungsreaktion zur Herstellung verschiedener Schwefelheterocyclen entwickelt. Die Vorstufen für diese Ringschlüsse sind leicht durch eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung zugänglich. Darüber hinaus haben wir gezeigt, dass diese neu synthetisierten Schwefelheterocyclen durch die sterisch gehinderte Aluminiumbase **20** regiospezifisch metalliert werden können. Erweiterungen dieser Methode, besonders im Hinblick auf materialrelevante Verbindungen, sind momentan in Arbeit.

## Experimentelles

**Synthese von 3a** (Tabelle 1, Nr. 1): Ein trockenes, mit Argon geflutetes 25-mL-Schlenk-Rohr, versehen mit einem Magnetrührstab, wurde mit einer Lösung von **7a** (342 mg, 1.0 mmol) und  $\text{KOtBu}$  (337 mg, 3.0 mmol) in absolutem THF (10 mL) befüllt. Diese Lösung wurde 12 h auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Standardaufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie (Pentan/Ether 9:1) wurde **3a** (206 mg, 94 %) als farbloser Feststoff erhalten.

**Synthese von 4a** (Tabelle 1, Nr. 7): Ein trockenes, mit Argon geflutetes 25-mL-Schlenk-Rohr, versehen mit einem Magnetrührstab, wurde mit einer Lösung von **11a** (408 mg, 1.0 mmol) in absolutem THF (10 mL) befüllt. Nach Kühlen der Lösung auf  $-20^\circ\text{C}$  wurde tropfenweise  $n\text{BuLi}$  (0.49 mL, 2.14 M in Hexan, 1.05 mmol) zugegeben und die Mischung weitere 30 min gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von MeOH (5 Tropfen) beendet, und die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie (Pentan) wurde **4a** (201 mg, 84 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Eingegangen am 18. Februar 2010

Online veröffentlicht am 31. Mai 2010

**Stichwörter:** Aluminium · Amidbasen · Benzothiophen · Kreuzkupplungen · Schwefelheterocyclen

- [1] a) M. D. Andrews, *Sci. Synth.* **2000**, 10, 211; b) C. M. Rayner, M. A. Graham, *Sci. Synth.* **2000**, 10, 155; c) T. L. Gilchrist, S. J. Higgins, *Sci. Synth.* **2000**, 10, 185.
- [2] Übersichtsartikel über moderne Aspekte von S-substituierten Arenen und Schwefelheterocyclen: M. Gingras, J.-C. Raimundo, I. M. Chabre, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1686.
- [3] a) I. Nakamura, T. Sato, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4473; b) R. Sanz, Y. Fernandez, M. P. Castroviejo, A. Perez, F. J. Fananas, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 629; c) K. Sadorn, W. Sinananwanich, J. Areephon, C. Nerungsi, C. Wongma, C. Pakawatchai, T. Thongpanchang, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4519; d) Q. Zhao, L. Li, Y. Fang, D. Sun, C. Li, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 459; e) K. Inamoto, Y. Arai, K. Hiroya, T. Doi, *Chem. Commun.* **2008**, 5529; f) T. Dahl, C. W. Tornøe, B. Bang-Andersen, P. Nielson, M. Jorgensen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1726; g) P. P. Singh, A. K. Yadav, H. Ila, H. Junjappa, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5496; h) O. Goyot, M. Gingras, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 1977; i) J. T. Henssler, A. J. Matzger, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3144.
- [4] a) C. S. Bryan, J. A. Braunger, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7064; b) J.-Y. Lee, P. H. Lee, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7413; c) M. A. Fernández-Rodríguez, Q. Shen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2180; d) C. Mispelaere-Canivet, J.-F. Spindler, S. Perrio, P. Beslin, *Tetrahedron* **2005**, 61, 5253; e) M. Murata, S. L. Buchwald, *Tetrahedron* **2004**, 60, 7397.
- [5] a) H. Morita, A. Tatami, T. Maeda, B. J. Kim, W. Kawashima, T. Yoshimura, H. Abe, T. Akasaka, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7159; b) F. Y. Kwong, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3517; c) T. Otsubo, Y. Kono, N. Hozo, H. Miyamoto, Y. Aso, F. Ogura, T. Tanaka, M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2033; d) C. G. Bates, P. Saejueng, M. Q. Doherty, D. Venkataraman, *Org. Lett.* **2004**, 6, 5005; e) S. L. Buchwald, Q. Fang, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2793; f) M. Black, J. I. Cadogan, H. McNab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 5, 395; g) V. H. Rawal, R. J. Jones, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 19; h) T. Qi, W. Qiu, Y. Liu, H. Zhang, X. Gao, Y. Liu, K. Lu, C. Du, G. Yu, D. Zhu, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4638; i) J. L. Huppertz, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* **1964**, 17, 1406.
- [6] Frühere Ringschlüsse von Thiolaten mit elektronenarmen Substraten zur Synthese von Sechsringheterocyclen unter Beteiligung eines  $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ -Mechanismus: a) B. Willy, T. J. J. Müller, *Synlett* **2009**, 1255; b) B. Willy, W. Frank, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 90.
- [7] S. Dayagi, I. Goldberg, U. Shmueli, *Tetrahedron* **1970**, 26, 411.
- [8] a) H. Sashida, S. Yasuike, *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, 35, 725; b) S. Y. Zherdeva, A. Barudi, A. Y. Zheltov, B. I. Stepanov, *Zh. Org. Khim.* **1980**, 16, 430; c) K. Takimiya, H. Ebata, K. Sakamoto, T. Izawa, T. Otsubo, Y. Kunugi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12604.
- [9] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3333.
- [10] a) G. Manolikakes, M. A. Schade, C. Munoz Hernandez, H. Mayr, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2765; b) S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7685; c) F. M. Pillar, A. Metzger, M. A. Schade, B. A. Haag, A. Gavryushin, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7192.
- [11] Zur Verwendung von TFP: a) V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9585; b) V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wang, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5905.
- [12] Zur Vermeidung von Nebenprodukten war eine langsame Zugabe (90 min) des Zinkreagens zum Aryliodid nötig. Aus diesem Grund wurde den Zinkreagentien gegenüber den weniger stabilen Magnesiumreagentien der Vorzug gegeben.
- [13]  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erwies sich als das beste Lösungsmittel für  $\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}_2$ . Da die direkte Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}_2$  (gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) mit der entsprechenden Lithiumverbindung zur Bildung von Nebenprodukten führte, war eine vorherige Transmetallierung zur Magnesiumspezies von Vorteil.
- [14] Ein trockenes Schlenk-Rohr wurde mit trockenem LiCl (424 mg, 10 mmol) und Mg-Spänen (243 mg, 10 mmol) befüllt. Nach Zugabe von THF (10 mL) und 1,2-Dichlorethan (0.79 mL, 10 mmol) wurde nach Starten der Reaktion weiteres THF (10 mL) in kleinen Portionen zugegeben. Binnen 5 h wurde  $\text{MgCl}_2\text{-LiCl}$  (0.5 M in THF) als farblose Lösung erhalten.
- [15] a) A. Krasovskiy, A. Gavryushin, P. Knochel, *Synlett* **2005**, 2691; b) A. Krasovskiy, A. Gavryushin, P. Knochel, *Synlett* **2006**, 792.
- [16] a) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2958; b) G. C. Clososki, C. J. Rohbogner, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7681; c) C. J. Rohbogner, G. C. Clososki, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1503.
- [17] Siehe Hintergrundinformationen für Details.

- [18] a) D. Enders, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 1014; b) D. Seebach, W. Lubosch, D. Enders, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1309.
- [19] R. A. Rossi, A. B. Penenory, *Curr. Org. Synth.* **2006**, 3, 121, zit. Lit.
- [20] S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1501.
- [21] a) M. Uchiyama, H. Naka, Y. Matsumoto, T. Ohwada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10526; b) H. Naka, M. Uchiyama, Y. Matsumoto, A. E. H. Wheatley, M. McPartlin, J. V. Morey, Y. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1921; c) H. Naka, J. V. Morey, J. Haywood, D. J. Eisler, M. McPartlin, F. Garcia, H. Kudo, Y. Kondo, M. Uchiyama, A. E. H. Wheatley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16193.
-