

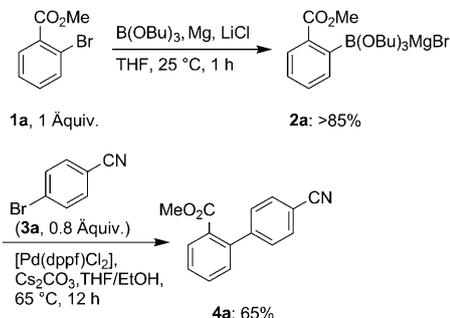
Praktische Eintopfsynthese von Magnesiumdi(hetero)aryl- und Magnesiumdialkenylboronaten für Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen**

Benjamin A. Haag, Christoph Sämann, Anukul Jana und Paul Knochel*

Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen können mit einer Vielzahl von Arylborverbindungen durchgeführt werden.^[1] So wurden beispielsweise Borsäuren,^[2] Borsäureester und deren Derivate wie Trifluorborate,^[3] MIDA-Boronate^[4] oder DAN-Reagentien^[5] eingesetzt (MIDA = *N*-Methyliminodiacetato, DAN = 2,3-Naphthalindiaminato). Im Allgemeinen werden die meisten Arylborverbindungen nach einem zweistufigen Verfahren über Li- oder Mg-Organometallverbindungen hergestellt,^[6] wobei auch eine direkte Übergangmetallkatalysierte Borylierung realisiert werden kann.^[7] Des Weiteren wurde eine Eintopfsynthese von Arylborsäureestern entwickelt, die einen Iod/Magnesium-Austausch nutzt.^[8]

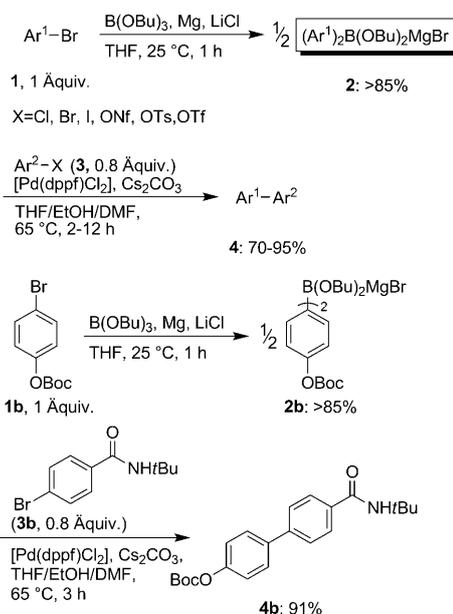
Bei der Suche nach einer simplen, allgemeingültigen und atomökonomischen^[9] Synthesemethode für Borverbindungen, die in Kreuzkupplungen eingesetzt werden können, sind wir auf ein Eintopfverfahren gestoßen, das billige Arylbromide, Magnesium als ein günstiges Reduktionsmittel mit geringer Toxizität und ein Trialkylborat als preiswerte Borquelle nutzt. So haben einleitende Experimente^[10] gezeigt, dass die Reaktion von 2-Brombenzoesäuremethylester (**1a**) mit Mg-Spänen (1.6 Äquiv.), B(OBu)₃ (1.0 Äquiv.) und LiCl (1.1 Äquiv.) in THF bei 25 °C innerhalb von 1 h unter vollem Umsatz zum Magnesiumarylboronat **2a** führt. Dessen Kreuzkupplung mit 4-Brombenzonitril (**3a**) mithilfe von 4 % [Pd(dppf)Cl₂] (dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen)^[11] und Cs₂CO₃ (2 Äquiv.) in einem 1:1-THF/EtOH-Gemisch führt zum gewünschten Produkt **4a** in 65 % Ausbeute (Schema 1).

Interessanterweise benötigt die alternative Umsetzung von **1a** zum entsprechenden Zinkreagens unter Zuhilfenahme von Mg-Spänen (1.6 Äquiv.), ZnCl₂ (1.0 Äquiv.) und LiCl (1.1 Äquiv.) in THF^[12] 3 h, was zeigt, dass die Gegenwart von B(OBu)₃ die Mg-Insertion signifikant beschleunigt. Des Weiteren wurde gefunden, dass B(OBu)₃ eine deutlich bessere Borquelle ist als beispielsweise B(OMe)₃ oder B(OEt)₃, da es hier zu keiner Umesterung empfindlicher Substrate wie dem 2-Brombenzoesäuremethylester (**1a**) kommt.



Schema 1. B(OBu)₃-beschleunigte Synthese von Magnesiumarylboronat **2a** und nachfolgende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.

Weitere Experimente zeigten, dass durch den Einsatz von nur 0.5 Äquiv. B(OBu)₃ eine bessere Atomökonomie erzielt werden kann, ohne dass es hierbei zu Ausbeuteverlusten kommt. Entsprechend bilden sich nun Magnesiumdiarylboronate vom Typ **2** (Schema 2).^[13] Es ist bemerkenswert, dass beide Arylgruppen (Ar¹) in typischen Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen übertragen werden können, wobei verschiedenste Arylhalogenide und -pseudohalogenide vom Typ Ar²-X (**3**; X = Cl, Br, I, ONf,^[14] OTs,^[15] OTf^[16]) als Elektrophile eingesetzt werden können.



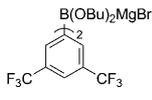
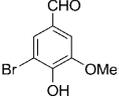
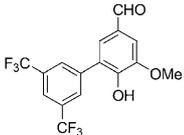
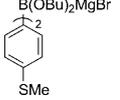
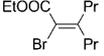
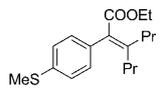
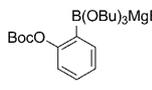
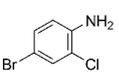
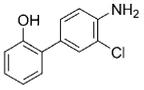
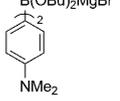
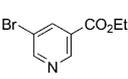
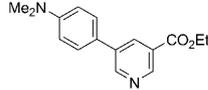
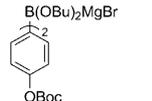
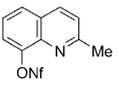
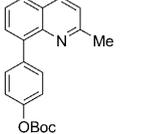
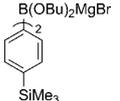
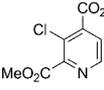
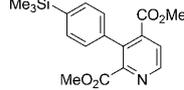
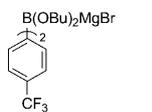
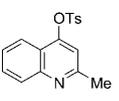
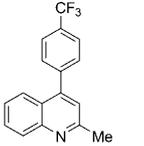
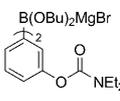
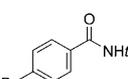
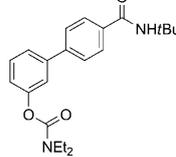
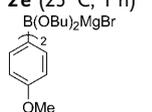
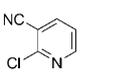
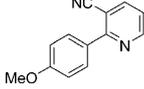
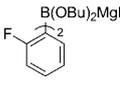
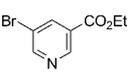
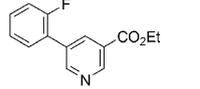
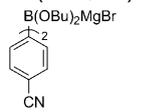
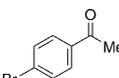
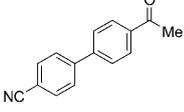
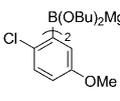
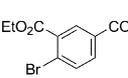
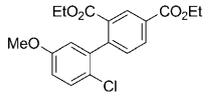
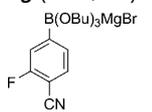
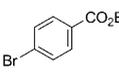
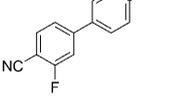
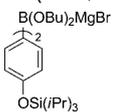
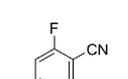
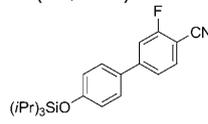
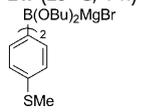
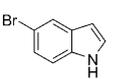
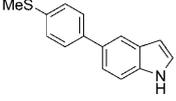
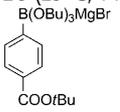
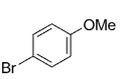
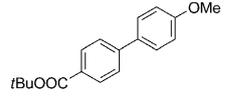
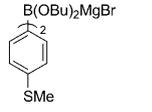
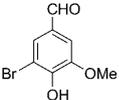
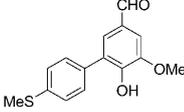
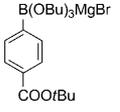
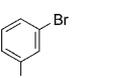
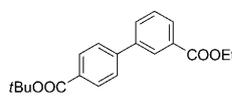
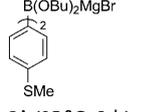
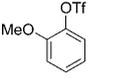
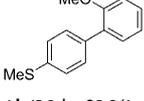
Schema 2. Allgemeine Synthese und Kreuzkupplung von Magnesiumdiarylboronaten **2**. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, ONf = Nonafat, OTf = Trifluormethansulfonyl, OTs = *p*-Toluolsulfonyl.

[*] Dr. B. A. Haag, C. Sämann, Dr. A. Jana, Prof. Dr. P. Knochel
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5-13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken dem ERC für finanzielle Unterstützung über das Siebte Rahmenprogramm der EU (FP7/2007-2013, ERC-Fördernr. 227763). A.J. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung. Der BASF AG, W. C. Heraeus GmbH und Chemetall GmbH sei für großzügige Chemikalienspenden gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103022> zu finden.

Tabelle 1: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen der Magnesiumdiarylboronate 2.

Nr.	Ar ₂ B(OBu) ₂ MgBr (Bed. [T, t])	Elektrophil	Produkt (t, Ausb. ^[a])	Nr.	Ar ₂ B(OBu) ₂ MgBr (Bed. [T, t])	Elektrophil	Produkt (t, Ausb. ^[a])
1	 2c (25 °C, 15 min)		 4c (12 h, 83 %)	11	 2i (25 °C, 1 h)		 4m (12 h, 75 %)
2	 2d (25 °C, 1 h) ^[b]		 4d (6 h, 86 %)	12	 2j (25 °C, 1 h)		 4n (2 h, 90 %)
3	 2b (25 °C, 1 h)		 4e (3 h, 78 %)	13	 2k (25 °C, 1 h)		 4o (12 h, 78 %)
4	 2e (25 °C, 1 h)		 4f (12 h, 70 %)	14	 2l (25 °C, 1 h)		 4p (7 h, 90 %)
5	 2f (25 °C, 1 h)		 4g (12 h, 78 %)	15	 2m (25 °C, 1 h)		 4q (3 h, 79 %)
6	 2g (25 °C, 1 h)		 4h (12 h, 82 %)	16	 2n (25 °C, 1 h)		 4r (6 h, 81 %)
7	 2h (25 °C, 1 h) ^[b]		 4i (12 h, 72 %)	17	 2o (25 °C, 1 h)		 4s (3 h, 70 %)
8	 2i (25 °C, 1 h)		 4j (6 h, 92 %)	18	 2p (25 °C, 1 h) ^[b]		 4t (12 h, 89 %)
9	 2i (25 °C, 1 h)		 4k (6 h, 87 %)	19	 2p (25 °C, 1 h) ^[b]		 4u (4 h, 78 %)
10	 2i (25 °C, 1 h)		 4l (12 h, 81 %)				

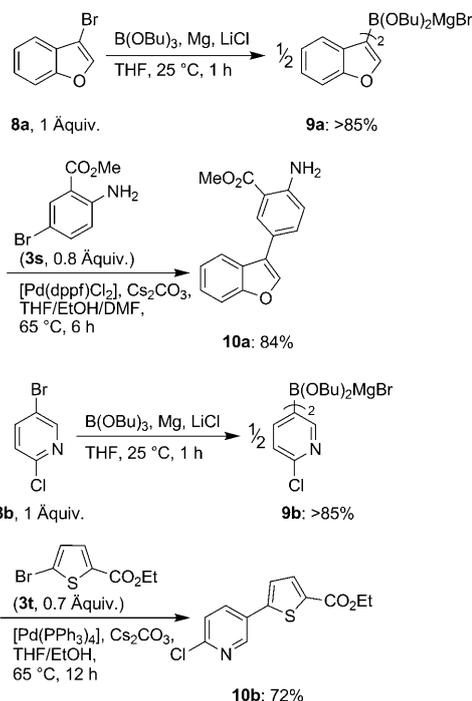
[a] Ausbeute des isolierten, analytisch reinen Produkts. [b] 1 Äquiv. B(OBu)₃ wurde verwendet.

So war es unter den typischen Reaktionsbedingungen möglich, das empfindliche Boc-geschützte Bromphenol **1b** durch Reaktion mit $B(OBu)_3$ (0.5 Äquiv.), Mg (1.6 Äquiv.) und LiCl (1.1 Äquiv.) in THF innerhalb von 1 h bei 25 °C zum entsprechenden Magnesiumdiarylboronat **2b** umzusetzen (>85% Ausbeute). Die entsprechende Pd-katalysierte Kreuzkupplung mit dem Brombenzamid **3b** war innerhalb von 3 h bei 65 °C mit 4% $[Pd(dppf)Cl_2]$ und Cs_2CO_3 (2 Äquiv.) in einem 4:4:1-THF/EtOH/DMF-Gemisch vollständig und führte zum funktionalisierten Biphenyl **4b** in 91% Ausbeute. Dies belegt eindeutig, dass beide Arylgruppen von **2b** für die Kreuzkupplung zur Verfügung stehen. Dieses Verhalten war allgemeingültig, und eine große Zahl von Diarylboronaten **2** mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen (Ester, Cyanid, Boc-, (Thio-)Methoxy-, Amino- oder Silylgruppe) konnte bei 25 °C innerhalb von 15 min bis zu 1 h synthetisiert werden (Tabelle 1). Die Kreuzkupplung der Magnesiumdiarylboronate **2c–p** führte unter Standardbedingungen zu den gewünschten Produkten **4c–u** in 70–92% Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 1–19). Zumeist wurden Arylbromide als Elektrophile eingesetzt (Tabelle 1, Nr. 1, 2, 6–9, 12, 14–19), allerdings gingen auch Arylchloride (Tabelle 1, Nr. 5, 13), ein Nonatlat^[14] (Tabelle 1, Nr. 3), ein Tosylat (Tabelle 1, Nr. 4) und ein Triflat (Tabelle 1, Nr. 10) die Kreuzkupplung ohne weitere Optimierungsschritte ein. In einigen Fällen, beispielsweise bei sterisch stark gehinderten Arylbromiden, wie **2d** oder sehr elektronenarmen wie **2h**, wurde die Synthese der Monoarylboronate $(ArB(OBu)_3MgBr)$ bevorzugt,^[17] da hierbei eine signifikante Steigerung der Ausbeute in der nachfolgenden Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung (Tabelle 1, Nr. 2 und 7) erzielt werden konnte.

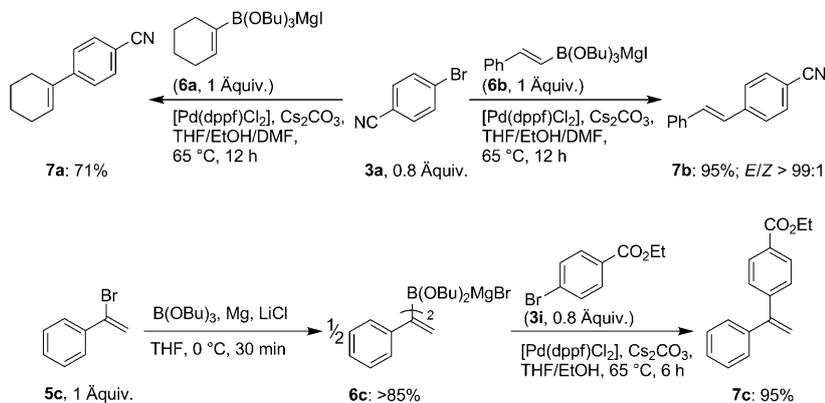
Es zeigte sich, dass die oben beschriebene Methode auch für Alkenylhalogenide geeignet ist. Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen mit Mono- und Dialkenylverbindungen wie **6a–c** erzielen hohe Ausbeuten (Schema 3). So reagiert Cyclohexenyljodid mit $B(OBu)_3$ (1 Äquiv.), Mg (1.6 Äquiv.) und LiCl (1.1 Äquiv.) in THF bei 25 °C innerhalb von 1 h zum entsprechenden Magnesiumalkenylboronat **6a** (>85% Ausbeute). Auch die Reaktion von 2-Iodstyrol liefert unter denselben Bedingungen das gewünschte Alkenylboronat **6b** (>85% Ausbeute). Nachfolgende Kreuzkupplungen von **6a,b** mit 4-Brombenzonnitril (**3a**) ergeben die Alkene **7a,b** in

71 bzw. 95% Ausbeute. Das Magnesiumdialkenylboronat **6c** wurde aus 1-Bromstyrol (**5c**) mit $B(OBu)_3$ (0.5 Äquiv.), Mg (1.6 Äquiv.) und LiCl (1.1 Äquiv.) erhalten. Die Pd-katalysierte Kreuzkupplung mit 4-Brombenzoesäureethylester (**3i**) führte unter Standardbedingungen zum Diarylethylen **7c** in 95% Ausbeute (Schema 3).

Sowohl elektronenreiche als auch elektronenarme Heterocyclen wie **8a** und **8b** reagieren mit Mg (1.6 Äquiv.) und LiCl (1.1 Äquiv.) in Gegenwart von $B(OBu)_3$ (0.5 Äquiv.) in THF (0 oder 25 °C, 0.5–1 h) zu den entsprechenden diheterocyclischen Magnesiumboronaten **9a,b** (>85% Ausbeute). Die nachfolgende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit den Arylbromiden **3s** und **3t** liefert die entsprechenden heterocyclischen Produkte **10a** und **b** in 84 bzw. 72% Ausbeute (Schema 4). Die verwandten diheterocyclischen Magnesiumboronate **9c–h** können in gleicher Weise erhalten werden.



Scheme 4. Synthese der diheterocyclischen Boronate **9a,b** und deren nachfolgende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen.

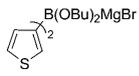
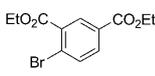
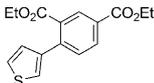
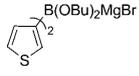
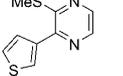
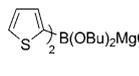
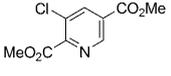
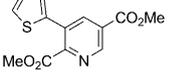
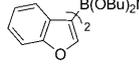
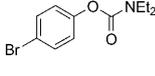
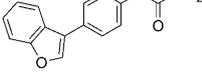
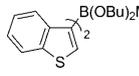
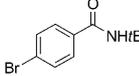
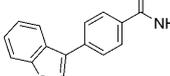
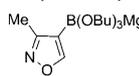
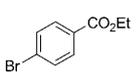
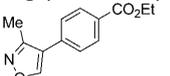
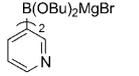
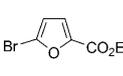
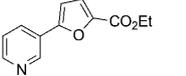
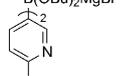
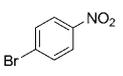
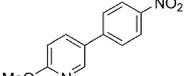


Scheme 3. Magnesiumalkenylboronate **6a–c** und ihre Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen.

Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen von **9c–h** mit Arylchloriden und -bromiden liefern die erwarteten Heterocyclen **10c–j** (Tabelle 2, Nr. 1–8).

Zusammenfassend haben wir eine allgemeine und kostengünstige Eintopfsynthese neuer Magnesiumdiorganoboronate entwickelt, die eine große Zahl funktioneller Gruppen toleriert. Diese atomökonomische Synthese eröffnet einen einfachen Zugang zu Diaryl- und Diheteroaryl- sowie zu Dialkenylboronaten aus den entsprechenden Bromiden. Nachfolgende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen dieser Magnesi-

Tabelle 2: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen der Magnesiumdiheteroarylboronate **9**.

Nr.	Het ₂ B(OBu) ₂ MgBr (Bed. [T, t])	Elektrophil	Produkt (t, Ausb. ^[a])
1	 9c (0°C, 30 min)	 3o	 10c (3 h, 72% ^[b])
2	 9c (0°C, 30 min)	 3u	 10d (12 h, 79% ^[b])
3	 9d (25°C, 30 min)	 3v	 10e (6 h, 86% ^[b])
4	 9a (25°C, 30 min)	 3w	 10f (3 h, 86% ^[b])
5	 9e (0°C, 1 h)	 3b	 10g (12 h, 77% ^[b])
6	 9f (25°C, 1 h) ^[d]	 3i	 10h (12 h, 60% ^[b])
7	 9g (25°C, 1 h)	 3x ^[e]	 10i (24 h, 82% ^[e])
8	 9h (25°C, 1 h)	 3y	 10j (12 h, 85% ^[b])

[a] Ausbeute des isolierten, analytisch reinen Produkts. [b] Erhalten nach Pd-katalysierter Kreuzkupplung (4% [Pd(dppf)Cl₂], Cs₂CO₃ (2 Äquiv.), THF/EtOH/DMF (4:4:1), 65°C). [c] Erhalten nach Pd-katalysierter Kreuzkupplung (4% [Pd(PPh₃)₄], Na₂CO₃·10H₂O (1.3 Äquiv.), THF/Dioxan/H₂O (4:4:1), 110°C). [d] 1 Äquiv. B(OBu)₃ wurde verwendet. [e] 0.7 Äquiv. Elektrophil wurde verwendet.

umdiorganoboronate mit einer großen Bandbreite verschiedener Elektrophile verlaufen in guten bis exzellenten Ausbeuten. Weitere Untersuchungen der Reaktivität sind momentan in unserem Laboratorium im Gange.

Eingegangen am 2. Mai 2011

Online veröffentlicht am 24. Juni 2011

Stichwörter: Bor · Boronate · Kreuzkupplungen · Magnesium · Palladium

- [1] a) S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; c) S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544; d) A. Suzuki, *Heterocycles* **2010**, *80*, 15; e) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147; f) *Boronics Acids* (Hrsg.: D. G. Hall), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; g) N. Miyaura in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 41; h) N. Miyaura in *Cross-Coupling Reactions—A Practical Guide* (Hrsg.: N. Miyaura), Springer, New York, **2002**, S. 11; i) C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027; j) L. Ackermann, R. Born, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2444; k) L. Ackermann, *Synlett* **2007**, 507.
- [2] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513; b) T. Ohe, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2201; c) D. Badone, M. Baroni, R. Cardamone, A. Ielmini, U. Guzzi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7170; d) A. Zapf, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1830.
- [3] a) G. A. Molander, B. Canturk, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9240; b) A. Darses, J.-P. Genet, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 288; c) G. A. Molander, N. Ellis, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 275.
- [4] a) D. M. Knapp, E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6961; b) E. P. Gillis, M. D. Burke, *Aldrichimica Acta* **2009**, *42*, 17; c) E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6716.
- [5] a) H. Noguchi, K. Hojo, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 758; b) H. Noguchi, T. Shioda, C.-M. Chou, M. Sugimoto, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 377; c) N. Iwadate, M. Sugimoto, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1899.
- [6] a) D. D. Winkle, K. M. Schaab, *Org. Process Res. Dev.* **2001**, *5*, 450; b) A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London, **1988**; c) D. S. Matteson, *Reactivity and Structure Concept in Organic Synthesis: Stereodirected Synthesis with Organoboranes*, Vol. 32, Springer, New York, **1994**; d) M. Vaultier, B. Carboni in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 11 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1995**, S. 191; e) K. Smith, A. Pelter in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 703; f) M. Zaidlewicz, M. Krzeminski, *Sci. Synth.* **2004**, *6*, 1097; g) M. M. Midland, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1553; h) C. Ollivier, P. Renaud, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3415; i) V. Darmency, P. Renaud, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *263*, 71.
- [7] a) I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890; b) C. Kleeberg, L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5350; c) L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987.
- [8] E. Demory, V. Blandin, J. Einhorn, P. Y. Chavant, *Org. Process Res. Dev.* **2011**, *15*, 710.
- [9] a) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259; b) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471.
- [10] Eine Patentanmeldung wurde eingereicht.
- [11] a) R.-S. Gan, T. S. Hor in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, S. 1–104; b) G. A. Molander, M. R. Rivero, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 107; c) G. A. Molander, C.-S. Yun, M. Ribagorda, B. Biolatto, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5534.
- [12] F. M. Piller, A. Metzger, M. A. Schade, B. A. Haag, A. Gavyushin, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7192.
- [13] NMR-Experimente deuten darauf hin, dass sich verschiedene Arylboronatspezies wie ArB(OBu)₃MgX, Ar₂B(OBu)₂MgX und Ar₃B(OBu)MgX bilden und die Formel Ar₂B(OBu)₂MgX nur die eingesetzte Stöchiometrie reflektiert.

- [14] a) J. Högermeier, H.-U. Reissig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2410;
b) J. Dash, T. Lechel, H.-U. Reissig, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5541;
c) J. B. Grimm, K. J. Wilson, D. J. Witter, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6390.
- [15] a) B. Bhayana, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3954; b) L. Zhang, T. Meng, J. Wu, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9346;
c) D. Zim, V. R. Lando, J. Dupont, A. L. Monteiro, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3049.
- [16] a) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020; b) G. A. Molander, C. R. Bernardi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8424; c) G. A. Molander, C.-S. Yun, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1465.
- [17] Dies war nur in weniger als 10% der untersuchten Fälle nötig.
-