

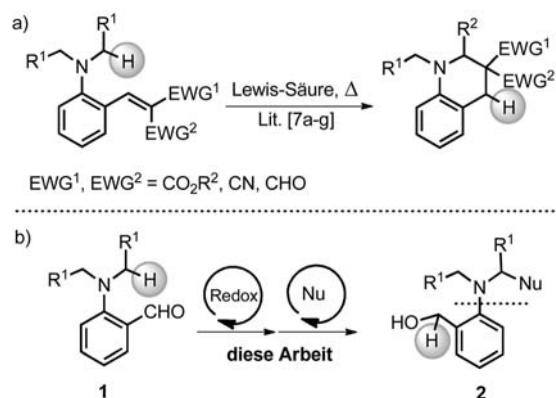
C-H-Funktionalisierung durch eine intramolekulare Redox-Strategie**

Igor D. Jurberg, Bo Peng, Eckhard Wöstefeld, Maximilian Wasserloos und Nuno Maulide*

In den letzten zehn Jahren wurden auf dem Gebiet der C-H-Funktionalisierungen beeindruckende Fortschritte erzielt. Chemiker erkannten früh das enorme Synthesepotenzial, was die rasante Entwicklung dieses Forschungsfeldes nach sich zog. Tatsächlich ist die Möglichkeit zur selektiven Funktionalisierung ausgewählter C-H-Bindungen ohne vorherige Substratmanipulationen ein sehr wertvoller Ansatz, der die Herangehensweise an organische Synthesen verändert hat.^[1] Besonders interessant sind C-H-Bindungen in α -Stellung zu Heteroatomen: Die kürzlich beschriebene Entwicklung von gekreuzten dehydrierenden Kupplungen (CDC),^[2] in welchen die elegante Funktionalisierung von bestimmten Klassen von Aminen durch externe Oxidantien erzielt wird, zeigt dies klar auf.^[3]

In diesem Zusammenhang haben Redox-Prozesse mit intramolekularer Funktionalisierung einer der α, α' -Positionen tertiärer Amine einen Aufschwung erlebt.^[4-6] Diese basieren auf der Fähigkeit, 1,5-Hydridtransfers auf ein Elektrophil einzugehen, wobei das zwitterionische Intermediat anschließend cyclisiert (ursprünglich „tert-Amino-Effekt“ genannt). Interessanterweise basiert ein Großteil der Forschung auf Michael-Systemen als elektropositivem Fragment (Schema 1a).^[7] Nur wenige Arbeiten haben sich mit Aldehyden oder Iminium-Ionen auseinandergesetzt.^[5c, 8, 9]

Unser Interesse wurde von der Möglichkeit geweckt, solche intramolekularen Redox-Reaktionen mit *intermolekularen* Funktionalisierungen zu verknüpfen. Als Ausgangspunkt unserer Arbeiten wählten wir die Umwandlung von leicht zugänglichen 2-substituierten Aminobenzaldehyden **1** in die funktionalisierten Derivate **2** (Schema 1b). Ein solcher Prozess wäre eine redox-vermittelte C-H-Funktionalisierung mittels Reduktion der benachbarten Aldehydgruppe. Wir berichten hier über die Entwicklung eines solchen Verfahrens, einige wichtige mechanistische Studien und die Anwendung der Methode in einer kurzen Totalsynthese des Alkaloids Indolizidin.



Schema 1. a) Bekannte intramolekulare Redoxmethoden basierend auf dem *tert*-Amino-Effekt. b) Entwurf einer redoxvermittelten intermolekularen C-H-Funktionalisierung. EWG = elektronenziehende Gruppe, Nu = Nucleophil.

Die Untersuchung verschiedener Lösungsmittel und Brønsted-/Lewis-Säure-Katalysatoren ergab 10 Mol-% Sc(OTf)₃ in 1,2-DCE bei 80°C als optimale Reaktionsbedingungen für den Redoxprozess,^[10] den wir anschließend mit dem C-C-knüpfenden Schlüsselschritt kombinierten (Schema 1b).^[11] Zu diesem Zweck wurden verschiedene kommerziell erhältliche Grignard-Reagentien eingesetzt (Schema 2).^[12]

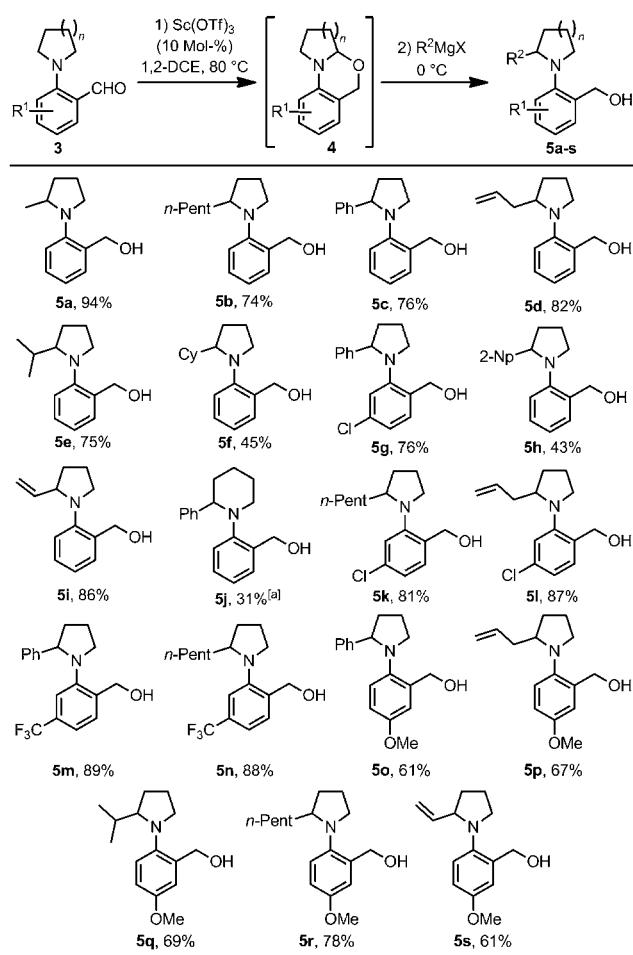
Es stellte sich heraus, dass ganz unterschiedlich α -funktionalisierte Aminprodukte in guten bis exzellenten Ausbeuten zugänglich waren. So konnten wir lineare und verzweigte Alkyl-, Allyl-, Vinyl- und Arylreste einführen (**5a-i**).^[13] Jedoch stellte sich die Methode als empfindlich gegenüber Variationen des Aminrestes heraus. Der Wechsel von einer Pyrrolidin- zu einer Piperidineinheit führte zu drastisch verringerten Ausbeuten (resultierend in höheren Katalysatorbeladungen, **5j**), während das Abfangen mit dem Nucleophil nach wie vor gut funktionierte.^[14-16] Es ist wichtig zu erwähnen, dass Änderungen im Substitutionsmuster des Arylrings völlig kompatibel waren (**5k-s**).

Durch die präparative Vielseitigkeit von Alkinen wurden wir auf die Möglichkeit aufmerksam, diese funktionellen Gruppen mit unserer Methode einzuführen.^[17] Zu diesem Zweck untersuchten wir unterschiedliche Lithiumalkinyltrifluoroborate als Nucleophile.^[18] Wir konnten zeigen (Schema 3), dass die direkte Addition eines Überschusses der Lithiumalkinyltrifluoroborate im Anschluss an die erfolgte Redoxreaktion in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den gewünschten substituierten Aminen **6** führt. Wie in Schema 3 dargestellt, konnten Acetyliden mit Alkyl-, *tert*-Butyl-, Silyl- und Arylresten erfolgreich umgesetzt werden (**6a-d**). Funktionalisierte Alkylgruppen (**6e**) und mehrfach substituierte Arylfunktionen (**6f-h**) konnten ebenso genutzt werden wie verschiedene substituierte Arene im Substrat (**6i-o**). Be-

[*] Dr. I. D. Jurberg, Dr. B. Peng, E. Wöstefeld, M. Wasserloos, Dr. N. Maulide
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: maulide@mpie-muelheim.mpg.de
Homepage: <http://www.kofo.mpg.de/maulide>

[**] Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, der Ecole Polytechnique (Stipendium für I.D.J.) und dem Fonds der chemischen Industrie (Sachkostenzuschuss für N.M.). Wir danken weiterhin der NMR-, HPLC- und GC-Abteilung unseres Instituts, Dr. R. Goddard (MPI Mülheim) für Kristallstrukturdaten und Dr. M. Klußmann (MPI Mülheim) für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201108639> zu finden.

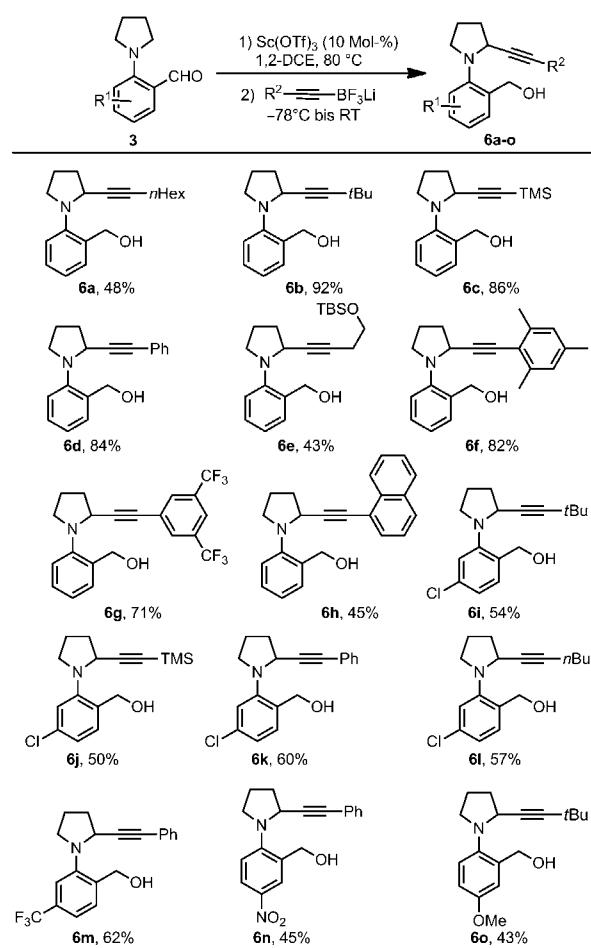


Schema 2. Redoxvermittelte C-C-Kupplung mit Grignard-Reagentien als Nucleophil. Allgemeine Reaktionsbedingungen: Aminoaldehyd (0.3 mmol), $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (0.03 mmol), 1,2-DCE (3 mL), Grignard-Reagens (0.6 mmol). [a] Reaktion mit 40 Mol-% Katalysator. DCE = Dichlorethan, Cy = Cyclohexyl, 2-Np = 2-Naphthyl.

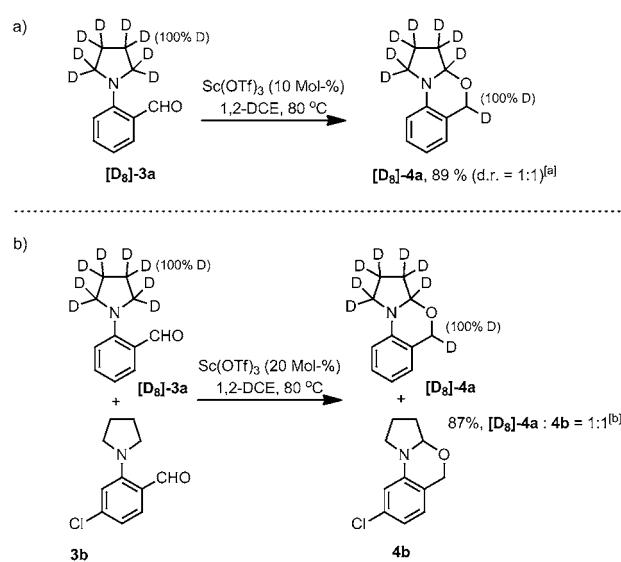
merkenswerterweise resultieren die Produkte **5** und **6** aus einer formalen Addition eines starken Nucleophils an die Aminfunktion der Aminoaldehyde **3**. Dies steht in starkem Kontrast zur klassischen Reaktivität von Aldehyden gegenüber solchen Nucleophilen.

Zu diesem Zeitpunkt waren wir an der genaueren Untersuchung des Redoxprozesses durch mechanistische Studien interessiert (Schema 4). Wie erwartet, reagierte der deuterierte Aminoaldehyd **[D₈]-3a** unter komplettem Deuteriumtransfer in die benzyliche Position in 89 % Ausbeute zum Benzoxazin **[D₈]-4a** (Schema 4a). Zusätzlich führte ein Kreuzexperiment zwischen den Aminoaldehyden **[D₈]-3a** und **3b** zu keinerlei Deuteriumübertragung in Produkt **4b** und umgekehrt (Schema 4b). Diese Beobachtung bestätigt unser Postulat eines rein intramolekularen Prozesses.

Unser Interesse galt nun der detaillierteren Betrachtung der Regioselektivität des Redoxschrittes. Generell sollte in unsymmetrisch substituierten Hydridonen die Übertragung bevorzugt zum am besten stabilisierten Carbokation ablaufen.^[6,7h] Im Falle von Substrat **3g** schienen die Reaktionsbedingungen einen ausgeprägten Einfluss auf die Re-



Schema 3. Redoxvermittelte C-C-Kupplung mit Lithiumalkinyltrifluoroboraten als Nucleophil. Allgemeine Reaktionsbedingungen: Aminoaldehyd (0.2 mmol), $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (0.02 mmol), 1,2-DCE (2 mL), Lithiumalkinyltrifluoroborat (1.0 mmol). TMS = Trimethylsilyl, TBS = *tert*-Butyl-dimethylsilyl,



Schema 4. a) Markierungsexperimente und b) Deuterium-Kreuzexperimente zur Mechanismusaufklärung.

gioselektivität zu haben. Größere Mengen an $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ brachten den Aminoaldehyd **3g** zu zunehmend „erwarteter“ Reaktion zum (höher substituierten) Regiosomeren **4g** gegenüber Isomeren **4h** (Tabelle 1). Bei niedrigeren Umsätzen

Tabelle 1: Regioselektivitätsexperimente bezüglich des Redoxschrittes.

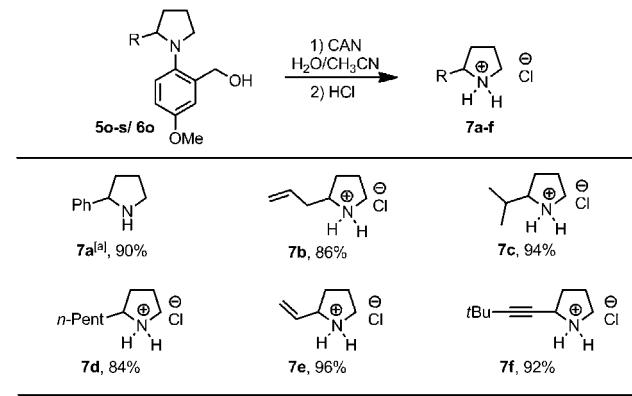
Eintrag	x	Verhältnis 3g:4g:4h ^[a]
1	5	7:1.8:1
2	10	1:13.9:10
3	20	0.2:1:1
4	50	0.24:1 ^[b]

von **3g** (5–10 Mol-% Katalysator, Einträge 1 und 2) erhielten wir annähernd ein 1:1-Gemisch der Isomeren **4g:4h**, hingegen war **4g** das Hauptprodukt bei hohen Umsätzen (20–50 Mol-% Katalysator, Einträge 3 und 4). Wenn wir die isolierte Produktmischung aus der Reaktion mit 20 Mol-% Katalysator (**4g:4h** = 2:1:1, Eintrag 3 in Tabelle 1) einer erneuteten Reaktion mit 50 Mol-% des Scandium-Salzes unterwarfen, bildete sich eine signifikant in Produkt **4g** angereicherte Reaktionsmischung (neues Verhältnis **4g:4h** = 32:1). Diese Beobachtung offenbart zwei beeindruckende und ungewöhnliche Eigenschaften: a) die Bildung von **4g:4h** aus **3g** unterliegt thermodynamischer Kontrolle, mit **4g** als dem thermodynamischen Produkt; b) die Bildung von **4h** (und möglicherweise auch von **4g**) ist unter den Reaktionsbedingungen reversibel. Dies würde einen Mechanismus implizieren, der die Umwandlung von **4g** und **4h** ermöglicht. Nach unserem Wissen sind diese Beobachtungen für derartige Redoxprozesse bisher unbekannt.^[19]

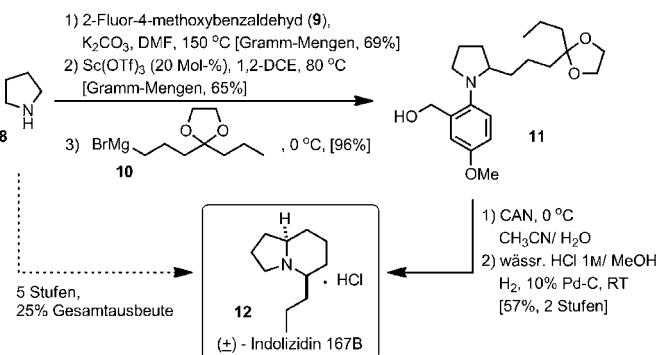
Des Weiteren konnten wir einen deutlichen primären kinetischen Isotopeneffekt von 2.9 ermitteln, dieser würde die These des Hydridtransfers als geschwindigkeitbestimmenden Schritt stützen.^[20,21]

Präparativ interessant ist, dass ein aromatischer Substituent mit *para*-Methoxyfunktion (wie in **5o-s** und **6o**) sehr leicht unter milden Bedingungen abgespalten werden kann,^[22] was einen schnellen Zugang zu den funktionalisierten Aminen **7a-f** in hohen Ausbeuten ermöglicht (Schema 5).^[23]

Abschließend konnten wir den präparativen Nutzen der hier beschriebenen Methode an einer Totalsynthese des Naturstoffs (\pm)-Indolizidin 167B demonstrieren.^[24] Wie aus Schema 6 ersichtlich, führte die Alkylierung von Pyrrolidin **8** mit 2-Fluoro-4-methoxybenzaldehyd (**9**) gefolgt von der sequenziellen Umsetzung mit 20 Mol-% $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ und Grignard-Reagens **10** ohne Schwierigkeiten zu Anisidin **11**, wobei die Gesamtausbeute (3 Stufen) 43 % betrug. Spaltung der Arylfunktion mit CAN ging einher mit partieller Entschützung des Dioxolans.^[26] Aus diesem Grund wurde die Reaktionsmischung direkt einer Hydrogenolyse in wässriger HCl (1M) unterworfen, was die Synthese von (\pm)-Indolizidin



Schema 5: CAN-vermittelte C-N-Bindungsspaltung einer „quasi-PMP“-Schutzgruppe. Allgemeine Reaktionsbedingungen: Arylamin (0.2 mmol), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (1 mmol) in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (3 mL/2 mL).
[a] Aufgrund des höheren Siedepunkts in Form des freien Amins isoliert. CAN = Cer(IV)-ammoniumnitrat.



Schema 6: Totalsynthese von (\pm)-Indolizidin 167B (12).

167B (**12**) in 57 % Ausbeute über die letzten zwei Stufen ermöglichte (Schema 6). Dieser letzte Reaktionsschritt ist eine Domino-Reaktion aus Acetalspaltung und diastereoselektiver intramolekularer reduktiver Aminierung. Insgesamt konnte die Synthese von Indolizidin aus Pyrrolidin in nur fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 25 % realisiert werden. Die ersten Stufen dieses Syntheseweges können dabei bequem im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden.

Zusammenfassend haben wir eine C-H-Funktionalisierung entwickelt, die unter paralleler Reduktion einer benachbarten Aldehydfunktion die direkte und regioselektive Addition von Grignard-Reagentien und Lithiumalkinyltrifluoroboraten in die α -Position von cyclischen tertiären Aminen ermöglicht. Wir konnten wichtige mechanistische Einblicke in diesen auf dem *tert*-Amino-Effekt basierenden internen Redoxprozess gewinnen und auf diese Weise die Möglichkeit von kinetischer versus dynamischer Kontrolle demonstrieren sowie die These untermauern, dass die Reaktion einen bisher unbekannten Isomerisierungsschritt des Intermediats beinhaltet. Die Entfernung des reduzierten „Opfersubstituenten“ unter milden Bedingungen führt schließlich zu präparativ wertvollen α -funktionalisierten Aminen. Dieser Prozess konnte anhand der kurzen und direkten Totalsynthese von (\pm)-Indolizidin 167B demonstriert werden. Die hier beschriebenen Konzepte und Methoden

haben ein offensichtliches Potenzial für zukünftige Anwendungen, und weitere Entwicklungen sind Gegenstand aktueller Forschung.

Eingegangen am 7. Dezember 2011
Online veröffentlicht am 19. Januar 2012

Stichwörter: Amine · C-H-Funktionalisierung · Indolizidin 167B · Reaktionsmechanismen · Redoxreaktionen

- [1] a) K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67, zit. Lit.
- [2] Übersichtsartikel über gekreuzte dehydrierende Kupplungen: a) C.-J. Li, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 335; b) C. J. Scheuermann, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 436; c) M. Klussmann, D. Sureshkumar, *Synthesis* **2011**, 353.
- [3] Übersichtsartikel zur α -Funktionalisierung von Aminen: a) K. Campos, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1069.
- [4] Das erste Beispiel eines solchen Prozesses reicht zurück in das Jahr 1895: a) J. Pinnow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 3039. Der „*tert*-Amino-Effekt“ wurde zuerst 1972 beschrieben: b) O. Meth-Cohn, H. Suschitzky, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1972**, *14*, 211; weitere Übersichtsartikel: c) O. Meth-Cohn, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1996**, *65*, 1; d) P. Mátyus, O. Éliás, P. Tapolsányi, Á. Polonka-Bálint, B. Halász-Dajka, *Synthesis* **2006**, 2625.
- [5] Beispiele für 1,6-Hydridtransfers: a) D. N. Reinhoudt, G. W. Visser, W. Verboom, P. H. Benders, M. L. M. Pennings, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4775; b) E. O. M. Orlemans, B. H. M. Lammerink, F. C. J. M. van Veggel, W. Verboom, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2278; c) C. Zhang, C. K. De, R. Mal, D. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 416; d) K. Mori, S. Sueoka, T. Akiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2424.
- [6] Es ist noch immer unklar, ob die 1,5-Hydrid-Wanderung in solchen Molekülen als sigmatroper Prozess oder „durch den Raum“ als eine intramolekulare Variante der Meerwein-Pon-dorf-Verley-Reaktion abläuft: a) W. H. N. Nijhuis, W. Verboom, A. A. El-Fadl, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 199.
- [7] a) W. H. N. Nijhuis, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3136; b) K. M. McQuaid, J. Z. Long, D. Sames, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2972; c) S. J. Pastine, K. M. McQuaid, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12180; d) K. M. McQuaid, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 402; e) M. C. Haibach, I. Deb, C. K. De, D. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2100; f) S. Murarka, C. Zhang, M. D. Konieczynska, D. Seidel, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 129; g) K. Mori, T. Kawasaki, S. Sueoka, T. Akiyama, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1732.
- [8] Nach unserem Wissen gibt es bisher lediglich zwei Beispiele für Reaktionen, die der Transformation **3** → **4** ähneln. Eine der beiden Methoden erfordert sehr drastische Bedingungen und liefert geringe Ausbeuten: a) N. Kaval, B. Halász-Dajka, G. Vo-Thanh, W. Dehaen, J. van der Eycken, P. Mátyus, A. Loupy, E. van der Eycken, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9052; die zweite Methode setzt die entsprechenden Trifluormethylketone als reaktivere 1,5-Hydridakzeptoren ein: b) W. Verboom, B. G. van Dijk, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3923; 1,5-Hydridtransfers auf Aldehyde: c) S. Pastine, D. Sames, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5429; ein Beispiel mit Iminen: d) C. Zhang, S. Murarka, D. Seidel, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 419.
- [9] Für andere Hydridakzeptoren wie Alkine siehe: a) B. Bolte, Y. Odabachian, F. Gagosz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7294; b) I. D. Jurberg, Y. Odabachian, F. Gagosz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3543; c) P. A. Vadola, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16525; d) D. Shikanai, H. Murase, T. Hata, H. Urabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3166; eine wichtige Arbeit zur Verwendung von Allenen als Hydridakzeptoren: e) B. Bolte, F. Gagosz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7696.
- [10] Siehe die Hintergrundinformationen für Details.
- [11] Ausgewählte Beispiele für die Chemie von *N,O*-Acetalen: a) L. E. Burgess, A. I. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9858; b) R. W. Bates, Y. Lu, M. P. Cai, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7852; c) N. Kise, H. Yamazaki, T. Mabuchi, T. Shono, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1561.
- [12] A. Alberola, M. A. Alvarez, C. Andrés, A. González, R. Pedrosa, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1149.
- [13] CCDC 840594 (**5g**) enthält 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.
- [14] Die Ausbeute des von 2-Piperidylbenzaldehyd abgeleiteten Benzoxazins betrug 40%. Siehe Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten zu Benzoxazinen.
- [15] Diese Ergebnisse stimmen mit bisherigen Beschreibungen überein, die für die Neigung zur Hydridwanderung folgende Reihenfolge angeben: Pyrrolidin > Piperidin > Morphin. Siehe: a) F. Effenberger, P. Fischer, W. W. Schoeller, W. D. Stohrer, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2409.
- [16] Andere Substrate mit acyclischen Amin-Substrukturen (wie *N,N*-Dipropylamino oder *N,N*-Dibenzylamino) konnten unter den hier beschriebenen Bedingungen nicht zu den Benzoxazinen umgesetzt werden.
- [17] Arbeiten zur Verwendung von Alkinen als Strukturmotive: a) R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874; b) A. Fürstner, P. W. Davies, *Chem. Commun.* **2005**, 2307; c) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 695; d) B. M. Trost, A. H. Weiss, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7664.
- [18] a) M.-J. Wu, D.-S. Yan, H.-W. Tsai, S.-H. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5003.
- [19] Sames und Mitarbeiter beschrieben die Reversibilität zwischen Ausgangsmaterial und Redoxprodukt für *O,O*-Spiroacetale (siehe Lit. [8c]). In unserem Fall geht es um die Reversibilität zwischen zwei unterschiedlichen Redoxprodukten. Siehe Hintergrundinformationen für Details.
- [20] Siehe Hintergrundinformationen für Details und Experimente mit deuteriummarkierten Substraten.
- [21] Ein ähnlicher KIE von 3.0 ± 0.3 bei 91.2°C in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ wurde für $[\text{D}_4]\text{-2-(2-(Pyrrolidin-1-yl)benzyliden)malononitril}$ erhalten. Siehe: a) L. C. Groenen, W. Verboom, W. H. N. Nijhuis, D. N. Reinhoudt, G. J. Van Hummel, D. Feil, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4637.
- [22] a) D. R. Kronenthal, C. Y. Han, M. K. Taylor, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2765; b) J. M. M. Verkade, L. J. C. van Hemert, P. J. L. M. Quaedflieg, P. L. Alsters, F. L. van Delft, F. P. J. T. Rutjes, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8109.
- [23] Dieser Ansatz scheint mit früher beschriebenen Methoden zur Synthese von racemischen α -alkylierten Pyrrolidinen vergleichbar. Siehe Hintergrundinformationen für weitere Beispiele. Für eine ähnliche Strategie siehe: G. Han, M. G. LaPorte, M. C. McIntosh, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9483.
- [24] Siehe die Hintergrundinformationen für frühere Totalsynthesen von Indolizidin 167B.
- [25] Das Grignard-Reagens **10** wurde in drei Stufen hergestellt (siehe Hintergrundinformationen für weitere Details). **10** ist nicht kommerziell erhältlich, von daher wurde das Benzoxazin-Intermediat vor der Grignard-Addition isoliert.
- [26] Frühere Beispiele der Acetalentschützung mit CAN: a) N. Maulide, J.-C. Vanherck, A. Gautier, I. E. Markó, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 381; b) N. Maulide, I. E. Markó, *Synlett* **2005**, 2195; c) A. Ates, A. Gautier, B. Leroy, J.-M. Plancher, Y. Quesnel, J.-C. Vanherck, I. E. Markó, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8989, zit. Lit.