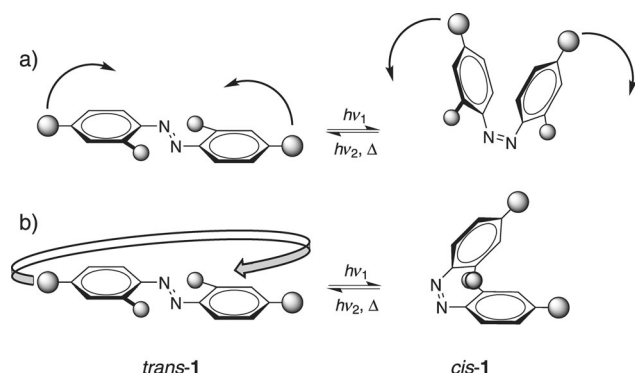


# Eine in ein Cyclopeptid eingebettete Azobenzol-Einheit als Schalter mit vorgegebener Richtung und Art der Bewegung\*\*

Gebhard Haberhauer,\* Christine Kallweit, Christoph Wölper und Dieter Bläser

Eines der am häufigsten verwendeten Schaltelemente ist das Azobenzol.<sup>[1,2]</sup> Bei der Licht-induzierten *trans*→*cis*-Isomerisierung von Azobenzol und seinen Derivaten geht das gestreckte *trans*-Isomer in die kompakte *cis*-Form über.<sup>[3–9]</sup> Gründe für die Beliebtheit als Schaltelement sind die hohe Reversibilität und die hohe Photostabilität, die eine Vielzahl an Schaltzyklen ermöglichen. Bei den bisher beschriebenen Systemen wurden allerdings nur die Zustände und nicht der Weg von einem Isomer zum anderen genutzt. Der Grund hierfür liegt in der Vielfalt der Bewegungsmöglichkeiten beim Übergang vom *trans*- zum *cis*-Isomer, wie am Beispiel der *trans*→*cis*-Isomerisierung des Azobenzols **1**, das in *ortho*- und *para*-Position substituiert ist, gezeigt wird (Schema 1). Verläuft die Isomerisierung über eine Rotation um die N=N-



**Schema 1.** Schaltprozesse von in *ortho*- und *para*-Positionen substituiertem Azobenzol **1**. a) Beim Klappprozess bewegen sich die Phenylringe direkt aufeinander zu (Rotation um die N=N-Bindung). b) Bei der Drehung (Inversion an einem Stickstoffatom) gleitet ein Phenylring seitlich am anderen vorbei.

Bindung, so bewegen sich die beiden Phenylringe direkt aufeinander zu (Schema 1a). Bei diesem Klappprozess können sich die Phenylringe nach oben (angedeutet durch schwarze Pfeile) oder nach unten bewegen, und es entsteht das *cis*-Isomer. Die thermische Rückisomerisierung kann auf

demselben Weg (schwarze Pfeile) oder entgegengesetzt erfolgen. Verläuft die Isomerisierung hingegen durch Inversion an einem Stickstoffatom, so bewegt sich ein Phenylring nicht direkt auf den anderen zu, sondern gleitet seitlich an ihm vorbei (Schema 1b). Der Unterschied in den Bewegungsmechanismen ist leicht an den Positionen der *ortho*-Substituenten erkennbar. Stehen diese im *trans*-Isomer *anti* zueinander, so stehen sie im *cis*-Isomer *anti* zueinander, wenn die Isomerisierung über eine N=N-Rotation verläuft, während sie nach einer Inversion *syn* zueinander angeordnet sind.

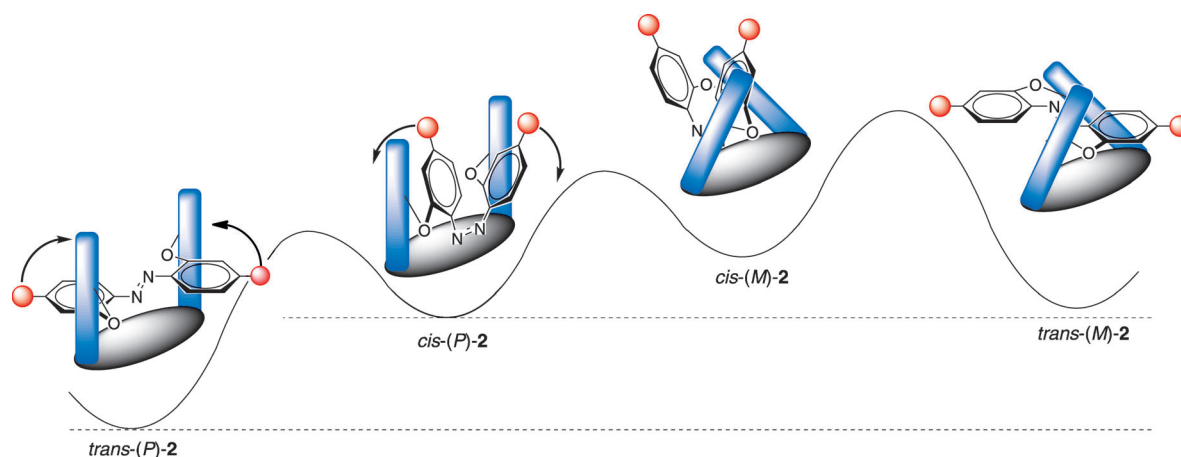
Für eine Verwendung der *trans*→*cis*-Isomerisierung von Azobenzol als zentrale Einheit in einem molekularen Motor ist es notwendig, die Art der Bewegung (Klappprozess oder Drehung) und die Richtung der Bewegung (Unidirektionalität) zu bestimmen; d.h. der Schaltprozess muss gelenkt und gerichtet stattfinden. In der Literatur gibt es einige Beispiele, bei denen die Bewegungsform durch Einbau in polycyclische Strukturen gelenkt verläuft,<sup>[10]</sup> allerdings findet hier keine Kontrolle der Richtung statt. Es gibt jedoch auch Beispiele, bei denen die Konfiguration der *cis*- bzw. der *trans*-Isomere durch chirale Brücken kontrolliert wird.<sup>[11]</sup> Dies ist für die Kontrolle der Richtung von entscheidender Bedeutung. Allerdings kann in diesen Fällen die Bewegungsform nicht bestimmt werden.

In dem in Schema 2 aufgeführten System ist die Schaltung der Azobenzoleinheit sowohl gelenkt als auch gerichtet. Das Konzept beruht auf drei Prinzipien: 1) Das Azobenzol ist in ein chirales Gerüst eingebettet, d.h. es wird von unten und von beiden Seiten von diesem umgeben. Dieser Aufbau garantiert, dass bei der Isomerisierung ein Klappprozess stattfindet, denn nur beim Klappprozess sind die *ortho*-Substituenten sowohl im *trans*- als auch im *cis*-Isomer *anti*-orientiert. Im Gegensatz zu einer einfachen Verbrückung durch ein chirales Gerüst,<sup>[11a,b]</sup> ist bei der eingebetteten Azobenzoleinheit eine seitliche Drehung eines Phenylrings, die dazu führt, dass beide *ortho*-Substituenten *syn*-orientiert sind, nicht möglich.<sup>[12]</sup> 2) Durch die Einbettung ist auch die Richtung des Zuklappens (*trans*→*cis*) vorgegeben, da sich die Phenylringe nur in eine Richtung (schwarze Pfeile bei *trans*-(*P*)-**2** in Schema 2) bewegen können. 3) Die Richtung des Aufklappens (*cis*→*trans*) soll durch Chiralitätsinduktion des Gerüsts festgelegt werden. Sind die Energieunterschiede zwischen den diastereomeren *trans*-Isomeren nur gering,<sup>[11a,b]</sup> so können beim Aufklappen sowohl das *trans*-(*P*)-Isomer als auch das *trans*-(*M*)-Isomer gebildet werden. Beim thermisch induzierten Aufklappen des eingebetteten Azobenzols **2** wird hingegen nur das *trans*-(*P*)-Isomer (schwarze Pfeile bei *cis*-(*P*)-**2** in Schema 2) gebildet, da es in Richtung des *trans*-(*M*)-Isomers keine thermodynamische Triebkraft gibt. Der in Schema 2 abgebildete Schaltprozess von *trans*-(*P*)-**2** nach *cis*-

[\*] Prof. Dr. G. Haberhauer, M.Sc. C. Kallweit, Dr. C. Wölper, D. Bläser  
Institut für Organische Chemie, Fakultät für Chemie  
Universität Duisburg-Essen  
Universitätsstraße 7, 45117 Essen (Deutschland)  
E-Mail: gebhard.haberhauer@uni-due.de

[\*\*] Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung. Helma Kallweit, Petra Schneider und Dr. Silvia Ernst danken wir für ihre hilfreiche Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201301516> zu finden.



**Schema 2.** Schaltprozess des eingebetteten Azobenzols **2**. Durch die Einbettung der Azobenzoleinheit in ein chirales Gerüst erfolgt die Schaltung gerichtet vom *trans*-(*P*)-Isomer zum *cis*-(*P*)-Isomer und zurück (schwarze Pfeile). Die Einbettung bewirkt auch, dass beim Schaltprozess die Phenylringe nur direkt aufeinander zubewegt werden können. In Rot sind die Br-Substituenten gezeigt.

(*P*)-**2** und zurück ist somit unidirektional, allerdings wird der Ausgangszustand nicht über einen zyklischen Kreisprozess rückgebildet, wie dies z. B. bei den Rotoren von Feringa et al. der Fall ist.<sup>[1]</sup>

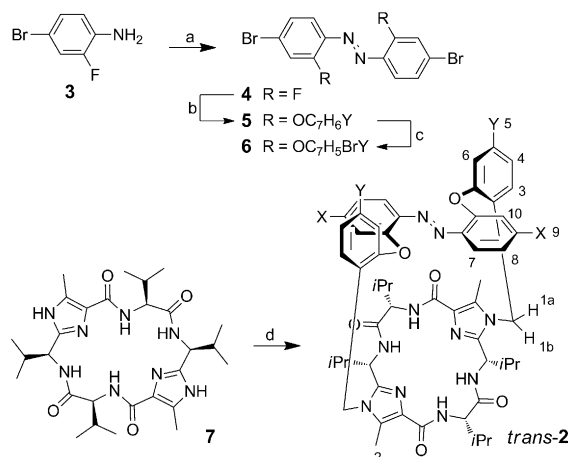
Da wir bereits erfolgreich unidirektionale Schaltungen<sup>[13]</sup> und Chiralitätsinduktionen<sup>[14,15]</sup> mit Hilfe chiraler cyclischer Imidazol-Peptide<sup>[16]</sup> durchführen konnten, haben wir die chirale Klammer **7** auch für die Realisierung des eingebetteten Azobenzols **2** verwendet. Als Seitenarme haben wir Phenyleneinheiten benutzt, die über eine Methylengruppe an die chirale Klammer und über eine Etherbrücke an die Azobenzoleinheit gebunden sind (Schema 3).

Zur Klärung, ob die Azoverbindungen **2** die gewünschten Eigenschaften – Einbettung in ein chirales Gerüst und massive energetische Diskriminierung eines der beiden planarchiralen Isomere – aufweisen, wurden die Strukturen von

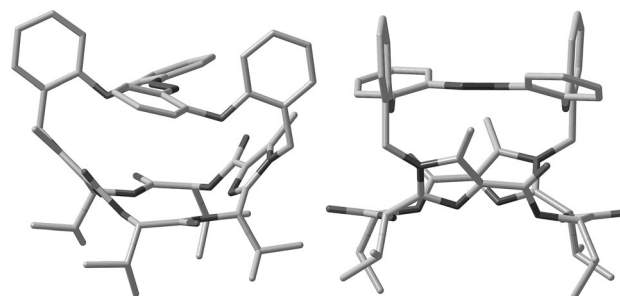
*trans*-(*P*)-**2a**, *trans*-(*M*)-**2a**, *cis*-(*P*)-**2a** und *cis*-(*M*)-**2a** (X = H, Y = H) mittels B3LYP/6-31G\* vollständig geometrieoptimiert.<sup>[17]</sup> Ein Vergleich der Energien zeigt, dass das *trans*-(*P*)-Isomer um 56.3 kJ mol<sup>-1</sup> energieärmer ist als das *trans*-(*M*)-Isomer und somit unter Standardbedingungen nur das *trans*-(*P*)-Isomer in Lösung vorliegt. Der Energieunterschied zwischen *trans*-(*M*)-Isomer und *cis*-(*P*)-Isomer beträgt 0.3 kJ mol<sup>-1</sup> zu Gunsten des *cis*-Isomers. Das *cis*-(*M*)-Isomer ist um 21.6 kJ mol<sup>-1</sup> energiereicher als das *cis*-(*P*)-Isomer.

Ein Blick auf die mit B3LYP/6-31G\* berechnete Molekülstruktur von *trans*-(*P*)-**2a** (X = H, Y = H) zeigt, dass das Azobenzol wie gewünscht in das chirale Gerüst eingebettet ist (Abbildung 1). Die chirale Klammer sorgt dafür, dass die beiden Phenyleneinheiten räumlich genau positioniert nach oben zeigen. Da das Azobenzol mit den Phenyleneinheiten nur über je ein Sauerstoffatom verbunden ist, wird die Azobenzoleinheit nach unten „gedrückt“. Somit sollten den Rechnungen zufolge alle Bedingungen für eine gelenkte und gerichtete Schaltung beim System **2** erfüllt sein.

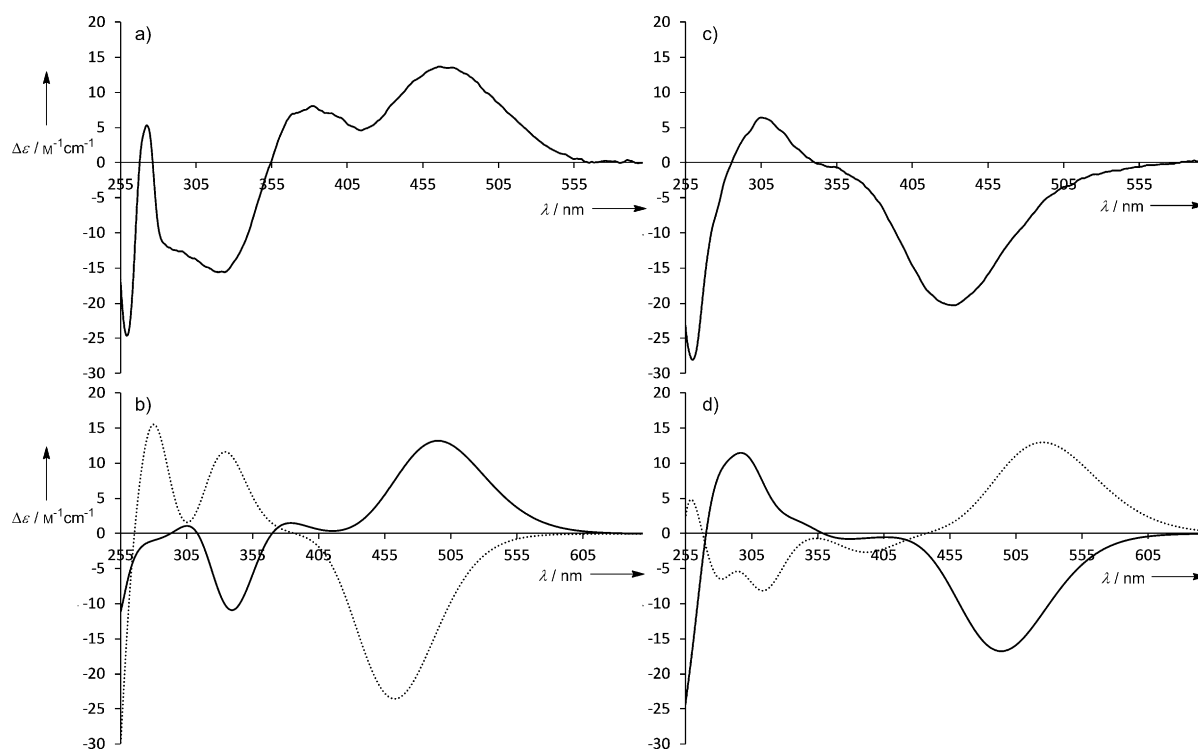
Dass es sich bei den isolierten *trans*-**2**-Verbindungen tatsächlich um die gewünschten *trans*-(*P*)-**2**-Isomere handelt, wurde mit 2D-NMR-Spektroskopie gezeigt. Die gefundenen Kreuzsignale zwischen den Protonen H7 und H8 der Azobenzoleinheit mit den Protonen H2 der Methylgruppen am



**Schema 3.** Darstellung der eingebetteten Azobenzole *trans*-**2b,c**. Reaktionsbedingungen: a) MnO<sub>2</sub>, Toluol, Δ, 87%. b) **5a** (Y = H): 2-Methylphenol, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Acetonitril, Δ, 72%; **5b** (Y = Cl): 5-Chlor-2-methylphenol, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Acetonitril, Δ, 87%. c) **6a** (Y = H): *N*-Bromsuccinimid (NBS), CCl<sub>4</sub>, Δ, 57%; **6b** (Y = Cl): NBS, CCl<sub>4</sub>, Δ, 45%. d) *trans*-**2b** (X = Br, Y = H): **6a**, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Acetonitril, Δ, 36%; *trans*-**2c** (X = Br, Y = Cl): **6b**, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Acetonitril, Δ, 66%.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von *trans*-(*P*)-**2a** (X = H, Y = H) berechnet mit B3LYP/6-31G\* von verschiedenen Seiten betrachtet. Der Überblick halber sind die Wasserstoffatome weggelassen.



**Abbildung 2.** a) CD-Spektrum des eingebetteten Azoschalters *trans*-**2b** (X=Br, Y=H; Peak im HPLC-Spektrum bei 5.7 min, MeOH/H<sub>2</sub>O 98:2). b) Mit TD-DFT-B3LYP/6-31G\* berechnete CD-Spektren von *trans*-(*P*)-**2a** (—) und *trans*-(*M*)-**2a** (•••••; X=H, Y=H). c) CD-Spektrum des eingebetteten Azoschalters *cis*-**2b** (X=Br, Y=H; Peak im HPLC-Chromatogramm bei 4.2 min, MeOH/H<sub>2</sub>O 98:2). d) Mit TD-DFT-B3LYP/6-31G\* berechnete CD-Spektren von *cis*-(*P*)-**2a** (—) und *cis*-(*M*)-**2a** (•••••; X=H, Y=H).

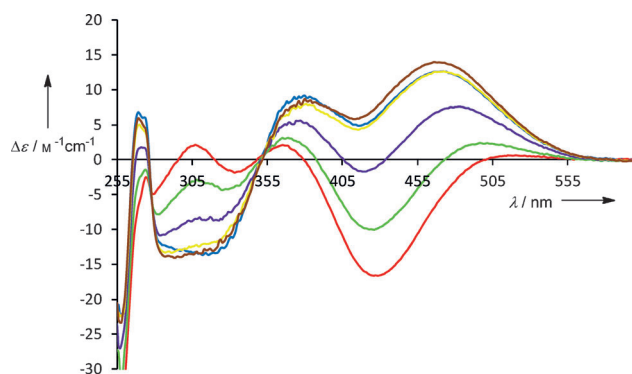
Imidazol (siehe Hintergrundinformationen; Nummerierung siehe Schema 3) sind nur damit erklärbar, dass das Azobenzol eingebettet ist und eine *P*-Konfiguration aufweist. Weiterhin wurden Kristalle von *trans*-**2b** mit Röntgenstrukturanalyse untersucht. Aufgrund der Fehlordnung von eingeschlossenem Lösungsmittel ist eine Diskussion der genauen Bindungslängen und Bindungswinkel leider nicht möglich. Die Konnektivität des Schalters ist jedoch zweifelsfrei und zeigt genau das *trans*-(*P*)-Isomer, bei dem die Azobenzoleinheit eingebettet ist (siehe Hintergrundinformationen).

Die Untersuchungen zum Schaltprozess zwischen *trans*-**2b,c** und *cis*-**2b,c** wurden in einer verdünnten Lösung in Methanol/Wasser sowie in Acetonitril durchgeführt. Die *trans*→*cis*-Isomerisierung erfolgte durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe der Wellenlänge  $\lambda=366$  nm, und die Rückisomerisierung wurde durch Erwärmung auf 70°C erreicht. Die aufgenommenen HPLC-Chromatogramme zeigen, dass die Azoverbindungen **2b,c** nach der Synthese in einem *trans/cis*-Verhältnis von 89:11 vorliegen (siehe Hintergrundinformationen). Im photostationären Zustand bei 366 nm wird ein *trans/cis*-Verhältnis von 35:65 erreicht. Die CD-Spektren von *trans*-**2b** und *cis*-**2b** wurden erhalten, indem die einzelnen HPLC-Peaks direkt vermessen wurden. Zur besseren Zuordnung und Interpretation wurden die CD-Spektren von *trans*-(*P*)-**2a**, *trans*-(*M*)-**2a**, *cis*-(*P*)-**2a** und *cis*-(*M*)-**2a** mittels TD-DFT-B3LYP/6-31G\* berechnet (TD-DFT=zeitabhängige Dichtefunktionalrechnung). Ein Vergleich des CD-Spektrums von *trans*-**2b** mit dem simulierten CD-Spektrum von *trans*-(*P*)-**2a** zeigt, dass beide einen stark

positiven Cotton-Effekt des  $n\rightarrow\pi^*$ -Übergangs bei Werten um die 470 nm aufweisen (Abbildung 2a,b). Bei *trans*-(*M*)-**2a** findet man hingegen für den  $n\rightarrow\pi^*$ -Übergang einen negativen Cotton-Effekt. Das CD-Spektrum von *cis*-**2b** belegt wiederum die Voraussage der Rechnungen, dass das *cis*-Isomer ebenfalls in *P*-Konfiguration vorliegt: Im experimentell bestimmten CD-Spektrum von *cis*-**2b** und im simulierten CD-Spektrum von *cis*-(*P*)-**2a** weist die  $n\rightarrow\pi^*$ -Bande einen stark negativen Cotton-Effekt auf (Abbildung 2c,d). Für *cis*-(*M*)-**2a** ermittelt man hingegen einen positiven Cotton-Effekt.

Die Rückisomerisierung kann entweder durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht oder durch Erwärmung durchgeführt werden (Hintergrundinformationen und Abbildung 3). Erwärmt man beispielsweise die Lösung auf 70°C, erhält man innerhalb weniger Minuten das Ausgangsspektrum zurück. Dieser Schaltprozess, der gerichtet und gelenkt von *trans*-(*P*)-**2b** nach *cis*-(*P*)-**2b** und zurück erfolgt, lässt sich nahezu beliebig oft wiederholen. Besonders faszinierend ist die Einstrahlung von UV-Licht bei gleichzeitigem Erwärmen der Lösung auf 70°C (siehe grüne Kurve in Abbildung 3). Unter diesen Bedingungen kommt es zu einem ständigen, gerichteten und gelenkten Übergang von *trans*-(*P*)-**2b** nach *cis*-(*P*)-**2b** und zurück. In diesem stationären Zustand kommt es also zu einem ständigen Zusammen- und Auseinanderklappen der Phenylringe der Azobenzoleinheit von **2b**, was mit einem stetigen Flügelschlag zu vergleichen ist.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass wir eine Azobenzoleinheit durch Einbettung in ein chirales Gerüst



**Abbildung 3.** CD-Spektren des eingebetteten Azoschalters **2b** (X = Br, Y = H;  $c = 1.0 \times 10^{-4}$  M in Acetonitril). Blau: Vor der UV-Bestrahlung; rot: Nach 5 min UV-Bestrahlung ( $\lambda = 366$  nm) bei  $20^\circ\text{C}$ ; violett: 10 min bei  $70^\circ\text{C}$ ; gelb: Weitere 10 min bei  $70^\circ\text{C}$ ; braun: Weitere 10 min bei  $70^\circ\text{C}$ . Grün: UV-Bestrahlung ( $\lambda = 366$  nm) bei  $70^\circ\text{C}$ .

erstmalig gelenkt und gerichtet schalten konnten. Wird die Lösung gleichzeitig bestrahlt und erwärmt, so entsteht ein stationärer Zustand, bei dem es zu einem steten Zusammen- und Auseinanderklappen der Phenylringe der Azobenzol-Einheit kommt. Da die vorgestellten Azobenzol-Derivate in nur wenigen Stufen herstellbar sind, kann **2** zukünftig auch als zentrales Schaltelement in molekularen Motoren eingesetzt werden und erweitert somit die Anwendungsbreite von Azobenzol-Derivaten.

Eingegangen am 21. Februar 2013,  
veränderte Fassung am 4. April 2013  
Online veröffentlicht am 19. Juni 2013

**Stichwörter:** Azoverbindungen · CD-Spektroskopie · Isomerisierung · Molekulare Schalter · Photochemie

- [1] a) *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa, W. R. Browne), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**; b) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; c) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72–196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72–191.
- [2] Siehe folgende Übersichtsartikel sowie darin zitierte Literatur: a) E. Merino, M. Ribagorda, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1071–1090; b) M. Natali, S. Giordani, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4010–4029; c) H. M. D. Bandarab, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825; d) G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915–1925.
- [3] H. Rau, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 248–258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 224–235.
- [4] Aktuelle Beispiele: a) D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20597–20600; b) S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuzek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448; c) A. A. Beharry, O. Sadoski, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19684–19687; d) R. Reuter, H. A. Wegner, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12267–12276; e) R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594–15595; f) M. Müri, K. C. Schuermann, L. De Cola, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2562–2575; g) B. Jusselme, P. Blanchard, M. Allain, E. Levillain, M. Dias, J. Roncali, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3488–3494.
- [5] Azobenzol-Derivat als schaltbarer Katalysator: R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5176–5200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5054–5075.
- [6] Beispiele für Azobenzol-Derivate in schaltbaren Biomolekülen: a) A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422–4437; b) A. Mourrot, M. A. Kienzler, M. R. Banghart, T. Fehrentz, F. M. E. Huber, M. Stein, R. H. Kramer, D. Trauner, *ACS Chem. Neurosci.* **2011**, *2*, 536–543; c) I. Willner, B. Willner, *Bioorganic Photochemistry—Biological Applications of Photochemical Switches*, Vol. 2 (Hrsg.: H. Morrison), Wiley, New York, **1993**, S. 1–110.
- [7] Beispiele zur Kontrolle in helicalen Systemen: a) E. D. King, P. Tao, T. T. Sanan, C. M. Hadad, J. R. Parquette, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1671–1674; b) D. Pijper, M. G. M. Jongejan, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4541–4552; c) C. Tie, J. C. Gallucci, J. R. Parquette, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1162–1171.
- [8] Beispiele für Azobenzol-Derivate in chiralen nematischen Phasen: a) R. Thomas, Y. Yoshida, T. Akasaka, N. Tamaoki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12337–12348; b) M. Mathews, N. Tamaoki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11409–11416; c) X. Tong, M. Pelletier, A. Lasia, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3652–3655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3596–3599; d) M. Z. Alam, T. Yoshioka, T. Ogata, T. Nonaka, S. Kurihara, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2641–2647.
- [9] Beispiele für Azobenzol-Derivate in molekularen Maschinen: a) P. K. Hashim, R. Thomas, N. Tamaoki, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7304–7312; b) G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6539–6543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6415–6418; c) T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2006**, *440*, 512–515; d) T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5612–5613.
- [10] a) T. Pancur, F. Renth, F. Temps, B. Harbaum, A. Krüger, R. Herges, C. Näther, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1985–1989; b) H. Rau, E. Lüddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1616–1620.
- [11] a) K. Takaishi, A. Muranaka, M. Kawamoto, M. Uchiyama, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7623–7628; b) K. Takaishi, M. Kawamoto, K. Tsubaki, T. Furuyama, A. Muranaka, M. Uchiyama, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1778–1782; c) G. Haberhauer, C. Kallweit, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2468–2471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2418–2421; d) K. Takaishi, M. Kawamoto, K. Tsubaki, T. Wada, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5723–5726.
- [12] Zu bemerken ist hier, dass durch die Einbettung nur die Bewegungsart (Klappprozess oder Drehung) bestimmt wird, nicht aber der Isomerisierungsmechanismus. So wäre auch eine Inversion mit gleichzeitiger N-C<sub>phenyl</sub>-Rotation, die auch dem Bewegungsablauf eines Klappprozesses entspricht, möglich.
- [13] a) C. Tepper, G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8060–8065; b) S. Ernst, G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13406–13416; c) G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3691–3694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3635–3638.
- [14] a) G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9474–9477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9286–9289; b) G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4476–4479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4397–4399.
- [15] a) Á. Pintér, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2375–2387; b) G. Haberhauer, T. Oeser, F. Rominger, *Chem. Commun.* **2005**, 2799–2801.
- [16] a) Á. Pintér, G. Haberhauer, *Synlett* **2009**, 3082–3098; b) G. Haberhauer, Á. Pintér, T. Oeser, F. Rominger, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1779–1792; c) G. Haberhauer, E. Drosow, T. Oeser, F. Rominger, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1853–1859; d) G. Haberhauer, F. Rominger, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6335–6338.
- [17] Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 03 durchgeführt.