

Dimere TADDOL-Phosphoramidite in der asymmetrischen Katalyse: Domino-Deracemisierung/Cyclopropanierung von Sulfoniumyliden**

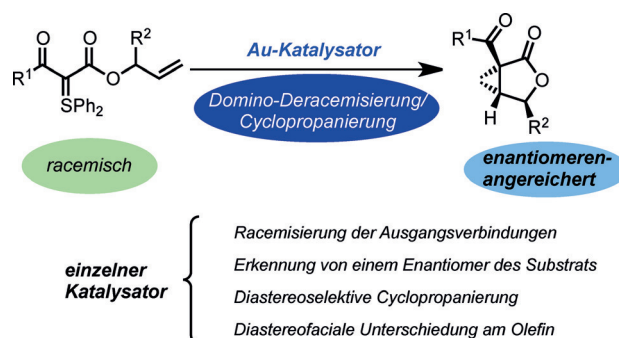
Sebastian Klimczyk, Antonio Misale, Xueliang Huang und Nuno Maulide*

Abstract: Eine Gold-katalysierte asymmetrische Cyclopropanierung von nicht-aktivierten Olefinen mit Sulfoniumyliden unter Verwendung eines bimetalischen Katalysators mit einem neuartigen dimeren TADDOL-Phosphoramiditliganden wird vorgestellt. Die Reaktion ermöglicht eine seltene Gold-katalysierte dynamische Deracemisierung von chiralen racemischen Substraten, woraus gefolgert wird, dass der Katalysator mehrere Aufgaben auf synergistische Weise übernimmt. Die Produkte sind nützliche Synthesebausteine und ermöglichen einen effizienten Zugang zu Naturstoffen.

Eine Deracemisierung von chiralen und racemischen Ausgangsverbindungen durch eine asymmetrische Reaktion ist eine der wertvollsten Transformationen in der enantioselektiven organischen Synthese. Dies zeigt sich an der zunehmenden Bedeutung der kinetischen Racematspaltung mit ihren leistungsfähigen dynamischen Varianten (DKR und DYKAT). Diese letztgenannten Verfahren ermöglichen ein quantitatives Überführen beider Enantiomere einer racemischen Mischung in ein neues und optisch reines Produkt, wodurch eine ansonsten limitierte theoretische Ausbeute von 50 % deutlich überschritten werden kann.^[1–4] In jüngster Zeit besteht ein großes Interesse an der synergistischen asymmetrischen Katalyse, bei der durch Zusammenspiel zweier Katalysatoren (und zweier katalytischer Zyklen) neue Bindungen in enantioselektiver Weise geknüpft werden können. Es sind mehrere Beispiele bekannt, die diesem Prinzip folgen, wie etwa die Dihydrofolat-Reduktase,^[5] duale Übergangsmetallkatalyse^[6] oder die Kombination eines Übergangsmetalls mit einem Organokatalysator.^[7] Eine weitere Alternative dieses Konzepts wäre ein fein abgestimmter „Super-Ligand“, welcher dasselbe Metall in zwei (oder mehreren) verschie-

denen, asymmetrischen Transformationen begleitet und unterstützt.^[8]

Kürzlich wurde von unserer Gruppe eine Gold(I)-katalysierte intramolekulare Cyclopropanierung von unaktivierten Olefinen mit Sulfoniumyliden beschrieben, die über eine Aktivierung des Alkens verläuft.^[9,10] Nachstehend beschreiben wir eine enantioselektive intramolekulare Cyclopropanierung von allylischen Estern, erreicht durch den synergistischen Effekt eines bimetalischen, dimeren Katalysators.^[11] In diesem Prozess findet eine hocheffiziente Deracemisierung statt, in welcher derselbe Katalysator an zwei unterschiedlichen und kooperativen katalytischen Zyklen teilnimmt und in einer katalytischen asymmetrischen Dominoreaktion resultiert (Schema 1).



Schema 1. Gold-katalysierte Deracemisierung von allylischen Estern.

Schema 2 zeigt einen Überblick über verschiedene chirale Gold(I)-Komplexe für die asymmetrische Cyclopropanierung von Substrat **1a** (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Wie sich erkennen lässt, zeigte eine Klasse von TADDOL-derivatisierten Phosphoramiditen **L13–L16**, die erstmals von Fürstner et al. in der Goldkatalyse angewendet wurden,^[12] sehr hohe Reaktivitäten (vollständiger Umsatz innerhalb weniger Stunden) und gute Enantiomerenverhältnisse.^[13] Interessanterweise zeigten andere Phosphoramidite wie etwa SIPHOS-PE **L6** oder die bekannten BINOL-Derivate **L7** und **L8**^[14] nur unbefriedigenden Umsatz bei niedriger Enantioselektivität. In dieser Anfangsstudie wurde das beste Enantiomerenverhältnis von 81:19 mit 4-(*tert*-Butyl)phenyl als Arylsubstituent am TADDOL-Gerüst erhalten (vgl. **L15**). Weitere Manipulationen des TADDOL-Rückgrats erbrachten keine Erhöhung der Enantioselektivität, und zusätzliche Bemühungen hinsichtlich chiraler Gegenion-Strategien^[15] führten zu keiner Reaktivität (siehe Hintergrundinformationen).

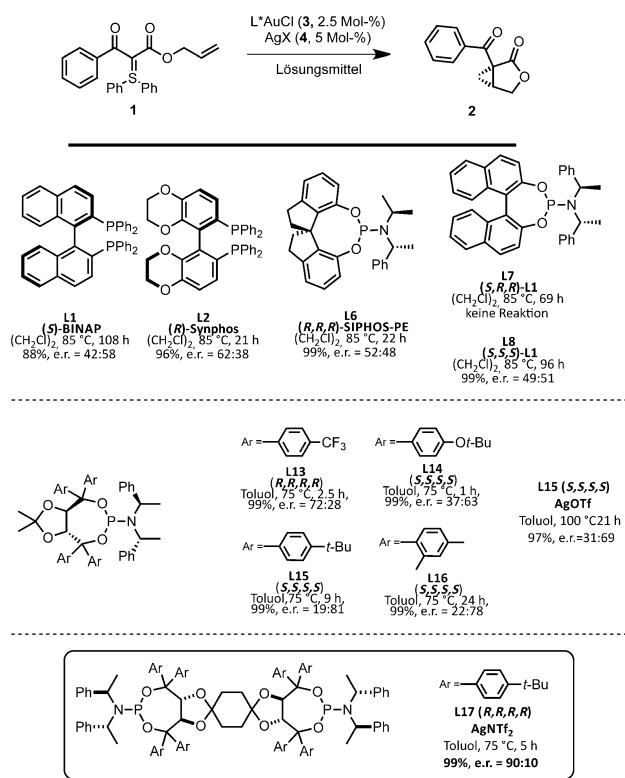
[*] Dr. S. Klimczyk, Dr. A. Misale, Prof. Dr. N. Maulide
Universität Wien, Fakultät für Chemie
Institut für Organische Chemie
Währinger Straße 38, 1090 Wien (Österreich)
E-Mail: nuno.maulide@univie.ac.at

Prof. Dr. X. Huang

State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences
Yangqiao West Road 155, Fuzhou, Fujian 350002 (China)

[**] Diese Arbeit wurde durch die DFG (MA 4861/4-1 und MA 4861/4-2) und das ERC (StG FLATOUT) gefördert. Wir danken der Universität Wien und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, wo Teile dieser Arbeit durchgeführt wurden, sowie A. Roller (Universität Wien) für Kristallstrukturanalysen, S. Knittl-Franck (Universität Wien) für die Synthese von Ausgangsverbindungen und E. Macoratti (Universität Wien) für chirale HPLC-Analysen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201503851> zu finden.

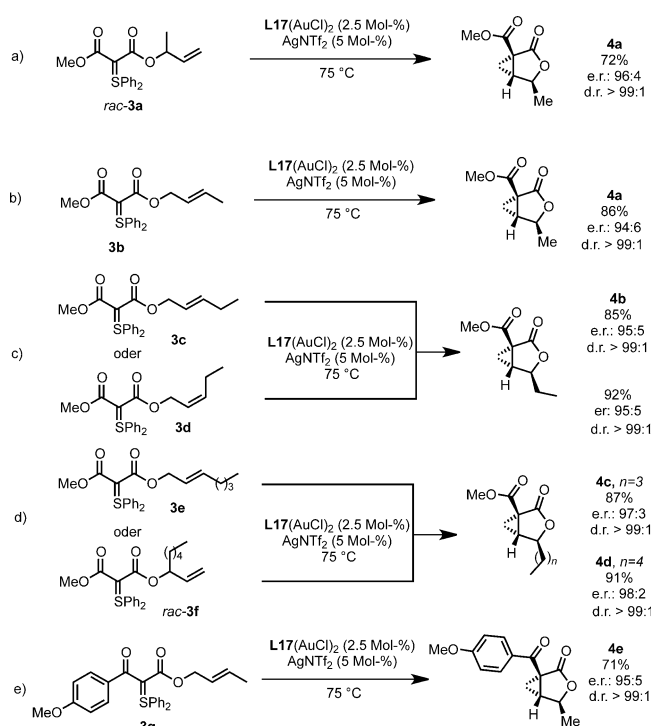


Schema 2. Screening von Liganden für die asymmetrische Cyclopropanierung von **1a**. AgX = AgSbF₆, sofern nicht anders angegeben.

Mit einem neuen dimeren Liganden **L17** wurde hingegen das gewünschte Bicyclopropan **2** mit einem exzellenten Enantiomerenverhältnis von 90:10 bei einer Katalysatormenge von nur 2.5 Mol-% erhalten.

Von Beginn an besonders wünschenswert war die Anwendung von Substraten mit verzweigten Allylgruppen. Wir waren uns bewusst dass mehrere Substrate, wie etwa Methylsubstituiertes **3a**, selbst chirale (racemische) Verbindungen sind. Zu unserer Überraschung führte die asymmetrische Cyclopropanierung von *rac*-**3a** mit dem dimeren Liganden **L17** zu dem Cyclopropan **4a** als einzelnes Diastereomer mit einem Enantiomerenverhältnis von 96:4 (Schema 3 a). Dieses Resultat ist umso bemerkenswerter, wenn man bedenkt, dass das Produkt mit 72% Ausbeute erhalten wurde, was ein deutlicher Hinweis dafür ist, dass hier eine dynamische Deracemisierung vorliegt (anstatt einer einfachen kinetischen Racematspaltung). Mit dem nicht-chiralen, „linearen“ Isomer **3b** (Schema 3b) wurde das gleiche Cyclopropan **4a** mit beinahe identischer Stereoselektivität erhalten wie mit dem verzweigten Isomer *rac*-**3a**.

Die Ergebnisse von Schema 3c zeigen, dass die Geometrie der Doppelbindung unbedeutend ist (vgl. die (*E*)- und (*Z*)-Isomere **3c–3d**). Dies bedeutet, dass man Ausgangsverbindungen mit niedriger geometrischer Reinheit (oder sogar Mischungen von Regioisomeren) in diastereomerenreine Cyclopropane mit hohem Enantiomerenüberschuss überführen kann, was ein wesentlicher präparativer Vorteil der Methode ist. Eine Verlängerung der Seitenketten an terminalen oder internen Positionen der Allylgruppe wird gut toleriert

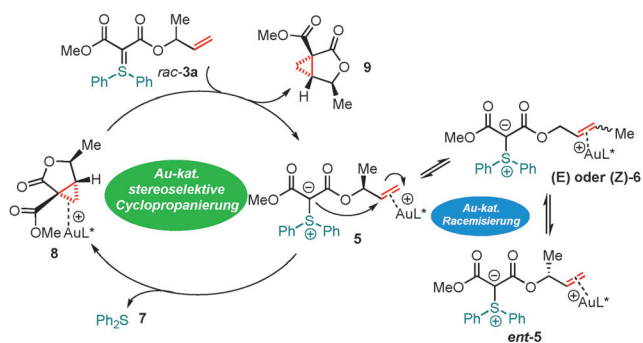


Schema 3. Dynamische Deracemisierungsreaktionen mit **L17**.

(vgl. **3e** und *rac*-**3f** in Schema 3 d). Auch das vom Ketoester abstammende Sulfoniumylid **3g** liefert das gewünschte Bicyclopropan **4e** als Produkt mit exzellenter Selektivität (Schema 3 e).

Diese in Schema 3 gezeigten hoch enantioselektiven Transformationen sind überaus bemerkenswert, da sie nach unserem Wissen einzigartige Beispiele von Deracemisierungsreaktion durch Goldkatalyse darstellen.

Die einzigartige Regio-, Diastereo- und Enantiokonvergenz dieser Cyclopropanierungsreaktion deutet auf die kurzlebige Existenz eines gemeinsamen Intermediats hin und ist die Begründung des von uns vorgeschlagenen, in Schema 4 dargestellten Mechanismus.^[10] Es wird angenommen, dass die Substratisomere schneller ineinander überführt werden müssen als die eigentliche Cyclopropanierungsreaktion stattfindet. Die Racemisierung von chiralen racemischen Ausgangsverbindungen wie *rac*-**3a** ist durch deren dynami-



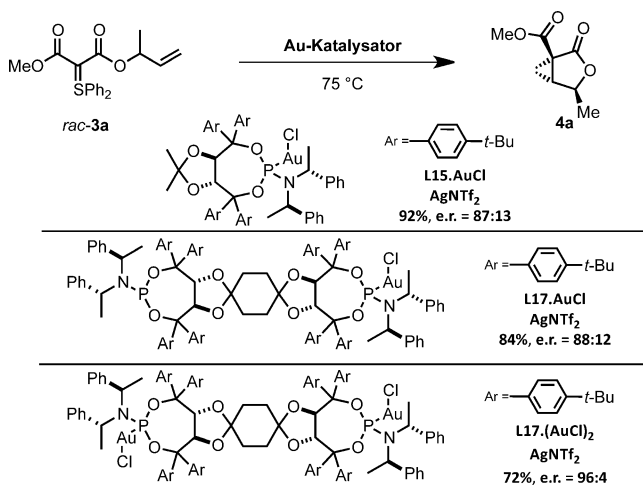
Schema 4. Vorgeschlagener Mechanismus der dynamischen und deracemisierenden Cyclopropanierung.

sche Überführung in die achiralen, linearen allylischen Isomere gewährleistet (vgl. das Gleichgewicht $5 \rightleftharpoons 6 \rightleftharpoons \text{ent-5}$).^[16] Ein derartiges Gleichgewicht würde die beobachtete beliebige Anwendung beider isomerer Formen (**5** oder **6**) inklusive der Doppelbindungsisomere (vgl. (*E*)- oder (*Z*)-**6**) der Ausgangsverbindung erklären und stellt somit einen interessanten Racemisierungsmechanismus mit großem Potenzial für weitere Anwendungsgebiete dar.

Wir gehen davon aus, dass anschließend jene Isomere vom Katalysator bevorzugt werden, welche eine terminale Doppelbindung aufweisen, und der Katalysator dann durch hohenantioselektive chirale Erkennung von nur einem Enantiomer des Paares **5/ent-5** die Cyclopropanierung an diesem Stereoisomer mit sehr hoher Diastereoselektivität durchführt.^[17–19]

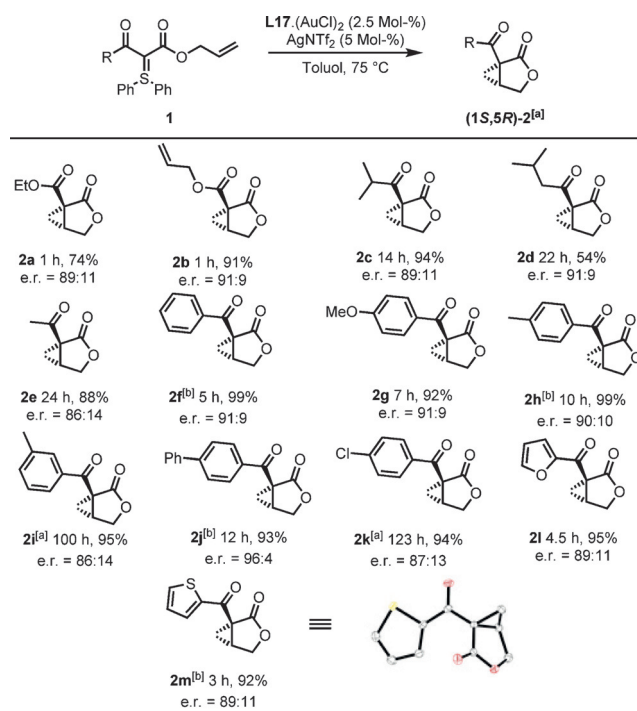
Die hier vorliegende Fähigkeit eines einzelnen Goldkatalysators zur Katalyse einer Dominoreaktion aus allylischer Isomerisierung und Cyclopropanierung mit hoher Regio-, Diastereo- und Enantioselektivität ist bislang einzigartig.

Das Hauptstrukturmerkmal des Liganden **L17** ist die Anwesenheit von zwei Phosphor-Donoratomen. Unter den Reaktionsbedingungen koordinieren beide Phosphoratome an jeweils ein Goldzentrum, woraus eine bimetallische Verbindung resultiert. Daraufhin stellt sich die Frage, ob das zusätzliche Metallzentrum überhaupt einen förderlichen Effekt für die Cyclopropanierung aufweist. Die Ergebnisse (Schema 5) zeigen, wie ein monomerer Katalysator mit dem



Schema 5. Demonstration des synergistischen Effekts der Metallzentren in der Deracemisierung von *rac*-**3a**.

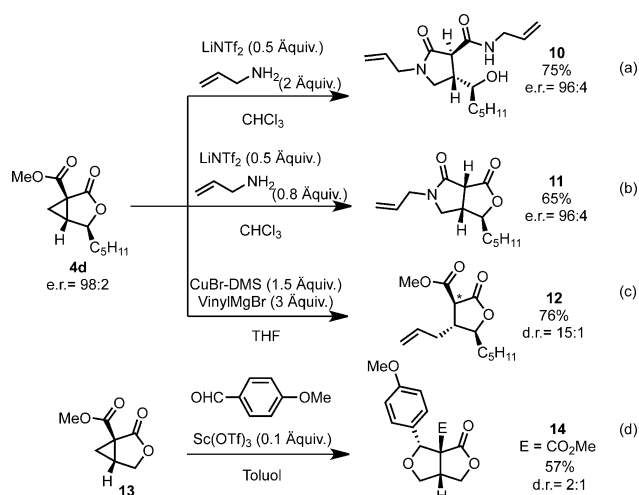
Liganden **L15** in der Cyclopropanierung von *rac*-**3a** zu einer verminderten Enantioselektivität (e.r. 87:13) führt. Bemerkenswert ist jedoch, dass **L17·AuCl** mit nur einem Metallzentrum für den dimeren Phosphoramiditliganden das Substrat *rac*-**3a** in nahezu identischer Weise umgesetzt (e.r. 88:12). Der zweikernige Goldkatalysator **L17·(AuCl)₂** zeigt hingegen eine einzigartig hohe Enantioselektivität (e.r. 94:6) und demonstriert somit eindeutig das Vorliegen eines synergistischen Effekts, gewährleistet durch das zweite Metallzentrum.^[20]



Schema 6. Umfang der Au-katalysierten asymmetrischen Cyclopropanierung von Sulfoniumyliden. Die gezeigten Umsätze und e.r.-Werte beziehen sich auf reines isoliertes Produkt; [a] Reaktion wurde durchgeführt mit **L17·(AuCl)₂** (5 Mol-%) und **AgNTf₂** (10 Mol-%). [b] Umkristallisation lieferte die Verbindung als enantiomerenreine Kristalle, siehe Hintergrundinformationen.

Als nächstes wurde der Substratbereich untersucht (Schema 6). Aus Malonaten hergestellte Sulfoniumylide ließen sich problemlos in kurzen Reaktionszeiten in die Cyclopropane überführen (Schema 6, **2a** und **2b**). Mehrere Ketoester lieferten die entsprechenden Cyclopropane in guten bis exzellenten Ausbeuten, wie etwa Sulfoniumylide mit aliphatischen Substituenten (Schema 6, **2c–2e**) oder mit elektronenreichen aromatischen Gruppen (**2f–h** und **2j**). Auch mit heterocyclischen Sulfoniumyliden erfolgte die Cyclopropanierung zu den gewünschten Produkten mit exzellenten Ausbeuten und hoher Enantioselektivität (**2i** und **2m**). Mehrere Cyclopropane kristallisierten spontan und führten somit zu den nahezu enantiomerenreinen Substanzen (**2f, h, j, m**). Verbindung **2m** z. B. wurde nach Kristallisation in einem Enantiomerenverhältnis von 98:2 erhalten, und die absolute Konfiguration (*1S,5R*) des Produkts wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Cyclopropanierungsreaktion konnte auch im Grammaßstab durchgeführt werden, zudem konnte die Katalysatormenge ohne Verlust an Ausbeute oder Enantioselektivität auf bis zu 0.62 Mol-% reduziert werden (Hintergrundinformationen).

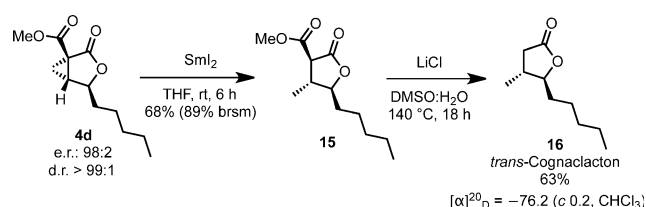
Die hergestellten Cyclopropane sind nützliche synthetische Zwischenprodukte (Schema 7). Zum Beispiel kann an Derivat **4d** mit einem Amin-Nukleophil und in Gegenwart der milden Lewis-Säure **LiNTf₂** eine Ringöffnung vorgenommen werden. Die Verwendung eines Überschusses (2 Äquiv.) an Amin führt zum hochfunktionalisierten Lactam **10**. Bei Verwendung von nur 0.8 Äquiv. des nukleophilen



Schema 7. Verschiedene Transformationen von ausgewählten Cyclopropanen.

Amins wird hingegen das bicyclische Produkt **11** erhalten.^[21] Eine vergleichbare Reaktivität von **4d** zu Michael-Akzeptoren kann durch Überführung in Lacton **12** durch direkte Cuprat-Addition nachvollzogen werden.^[22a] Zusätzlich ermöglicht die stark aktivierte Cyclopropanedicarboxylat-Einheit der Produkte eine direkte [3+2]-Cycloaddition mit Aldehyden, was zu Furofuranonen wie **14** führt.^[22b-d]

Die hier vorgestellte Methode ermöglicht auch einen Zugang zur asymmetrischen Synthese der Naturstoffgruppe der Butenolide. Zum Beispiel konnte *trans*-(–)-Cognac lacton **16** auf einfache Weise aus dem Cyclopropan **4d** in zwei Stufen hergestellt werden (Schema 8). SmI₂-vermittelte reduktive



Schema 8. Asymmetrische Synthese von *trans*-(–)-Cognac lacton **16**.

Cyclopropanspaltung und anschließende Krapcho-Decarboxylierung lieferten den enantiomerenangereicherten Naturstoff **16** in guter Ausbeute.^[23]

Zusammenfassend haben wir eine Gold-katalysierte asymmetrische Cyclopropanierung entwickelt, welche präparativ nützliche Bausteine liefert. Entscheidend war die gezielte Entwicklung eines dimeren TADDOL-Phosphoramiditliganden als Bestandteil eines bimetalischen Goldkatalysators, in welchem die beiden Metallzentren synergistisch die Enantioselektivität erhöhen. Bemerkenswert ist, dass diese Dominoreaktion eine dynamische Deracemisierung von chiralen racemischen Substraten ermöglicht, vermittelt durch eine allylische Isomerisierung und enantio- und diastereoselektive Cyclopropanierung, wobei derselbe Katalysator mehrere Aufgaben während des Prozesses übernimmt. Nach unserem besten Wissen stellt diese dynamische Der-

acemisierung ein seltenes Phänomen auf dem Gebiet der Goldkatalyse dar.

Stichwörter: Cyclopropanierung · Deracemisierung · Enantioselective Synthese · Lactone · Totalsynthese

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10365–10369
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10507–10511

- [1] *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 3. Aufl. (Hrsg.: I. Ojima), Wiley, Hoboken, **2010**.
- [2] Führende Literatur zu Deracemisierungsprozessen: a) J. Steiner, K. Faber, H. Griengl, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8060; b) P. Kočovský, Š. Vyskočil, M. Smrčina, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3213.
- [3] a) Z. Lu, S. M. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 258; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 264; b) M. T. Oliveira, D. Audisio, S. Niyomchon, N. Maulide, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1239.
- [4] Anwendung von DYKAT in der asymmetrischen allylischen Alkylierung: B. M. Trost, D. R. Fandrick, *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 59.
- [5] a) N. Sträter, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2024; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2158.
- [6] M. Sawamura, M. Sudoh, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3309.
- [7] a) S. Krautwald, D. Sarlah, M. A. Schafroth, E. M. Carreira, *Science* **2013**, *340*, 1065; b) Z. Shao, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2745; c) A. E. Allen, D. W. C. MacMillan, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 633.
- [8] H. Pellissier, *Asymmetric Domino Reactions*, RSC, London, **2013**.
- [9] X. Huang, S. Klimczyk, L. F. Veiros, N. Maulide, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1105.
- [10] Ausgewählte Beispiele von Gold-vermittelten Alkenaktivierungen: a) M. Chiarucci, M. Bandini, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2586; b) N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776; c) Y. P. Xiao, X. Y. Liu, C. M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4937; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5039; d) X. Han, R. A. Widenhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1747; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1779; e) N. D. Shapiro, V. Rauniyar, G. L. Hamilton, J. Wu, F. D. Toste, *Nature* **2011**, *470*, 245; f) C. Nieto-Oberhuber, S. López, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6178; g) T. de Haro, C. Nevado, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 906; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 936.
- [11] Enantioselective Gold-katalysierte Cyclopropanierung: D. Qian, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 677.
- [12] a) H. Teller, R. Flügge, R. Goddard, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1949; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1993; b) H. Teller, M. Corbet, L. Mantilli, G. Gopakumar, R. Goddard, W. Thiel, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15331.
- [13] Übersichten über Gold(I)-Katalyse: a) G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4237; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4407; b) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 387; c) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478; d) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavaren, *Chem. Commun.* **2007**, 333; e) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180; f) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239; g) A. S. K. Hashmi, M. Bührle, *Aldrichimica Acta* **2010**, *43*, 27; h) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *Synlett* **2010**, 675.
- [14] B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 346.
- [15] a) S. Mayer, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4193; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4299; b) G. L. Hamilton, E. J. Kang, M. Mba, F. D. Toste, *Science* **2007**, *317*, 496.
- [16] Für eine verwandte Umlagerung, siehe: N. Marion, R. Gealageas, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2653. In Kontrollexperi-

- menten haben wir festgestellt, dass die allylische Isomerisierung die Anwesenheit eines Goldkatalysators erfordert und unabhängig von der Ylidsubstitution ist. Siehe die Hintergrundinformationen für Details.
- [17] Diese Hypothese wird gestützt von der Tatsache, dass das Enantiomerenverhältnis des Produkts während der gesamten Reaktion konstant bleibt und die entstandenen enantiomerenangereicherten Produkte ohne die gewählten Reaktionsbedingungen nicht racemisieren. Siehe die Hintergrundinformationen für Details.
- [18] „Corner/edge“-koordinierte Cyclopropane als Intermediate in der Gold-katalysierten Olefincyclopropanierung: a) V. López-Carrillo, N. Huguet, A. Mosquera, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10972. Typische Metall- σ -Komplexe von Cyclopropanen: b) A. Cutler, R. W. Fish, W. W. Giering, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4354.
- [19] Siehe NMR-Studien in den Hintergrundinformationen für Details.
- [20] Derzeit sind detaillierte Studien im Gange, um die wahre Herkunft dieses einzigartigen Phänomens aufzuklären. Für die Herstellung des einkernigen Komplexes **L17**·AuCl siehe die Hintergrundinformationen.
- [21] C. Lalli, A. Trabocchi, G. Menchi, A. Guarna, *Synlett* **2008**, 189.
- [22] a) T. Ok, A. Jeon, J. Lee, J. H. Lim, C. S. Hong, H.-S. Lee, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7390; b) A. G. Smith, M. C. Slade, J. S. Johnson, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1996; Übersicht über Donor-Akzeptor-Cyclopropane: c) T. F. Schneider, J. Kasche, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5504; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5608.
- [23] Frühere Synthesen von **15**: a) B. Mao, K. Geurts, M. Fananas-Mastrál, A. W. van Zijl, S. P. Fletcher, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 948; b) A. Armstrong, C. Ashraff, H. Chung, L. Murtagh, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4490; c) C. Forzato, R. Gandolfi, F. Molinari, P. Nitti, G. Pitacco, E. Valentina, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1039; d) C. W. Jefford, A. W. Sledeski, J. Boukouvalas, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1362; e) S. Fukuzawa, K. Seki, M. Tatsuzawa, K. Mutoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1482; f) H. Takahata, Y. Uchida, T. Momose, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5628; g) D. A. Devalankar, P. V. Chouthaiwale, A. Sudalai, *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, *23*, 240.

Eingegangen am 27. April 2015,
veränderte Fassung am 14. Mai 2015
Online veröffentlicht am 3. Juli 2015