

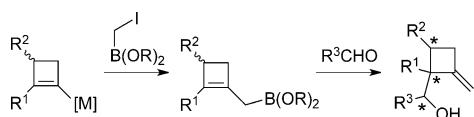
# Diastereoselektive Synthese von Methylenycyclobutanen durch Vereinigung von Bor-Homologisierungs- und -Allylierungsstrategie

Michael Eisold und Dorian Didier\*

Professor Paul Knochel zum 60. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Es wird eine hoch diastereoselektive Synthese von Methylenycyclobutanen mit quartärem Stereozentrum beschrieben. Auf eine Bor-Homologisierung der leicht zugänglichen Cyclobutenylmetallspezies folgt dabei eine Allylierungsreaktion. Ferner führte eine Kombination der drei Schritte in einer Eintopfreaktion zur Optimierung der Methode, um die erwarteten Produkte ausgehend von kommerziellem 4-Brombutin in exzellenten Ausbeuten und Stereoselektivitäten zu erhalten.

Alkylidenycyclobutane (ACBs) sind faszinierende Strukturmotive von Naturstoffen<sup>[1]</sup> und wichtigen Zwischenstufen bei deren Synthese.<sup>[2]</sup> Ferner können ACBs durch Ringerweiterung in Cyclopentanone, Cyclopentene oder Produkte mit achtgliedrigen Ringen umgewandelt werden.<sup>[3]</sup> Trotz einiger Berichte zum stereoselektiven Zugang zu substituierten Cyclobutanen<sup>[4]</sup> bleibt die Chemie der Alkylidenycyclobutane ein relativ unerforschtes und anspruchsvolles Gebiet unter den gespannten Systemen.<sup>[5]</sup> Kürzlich wurden die bisher durch Gold(I)-katalysierte [2+2]-Cycloadditionen zwischen Allenen und einem ungesättigten System hergestellten<sup>[6]</sup> ACBs auch durch andere übergangsmetallvermittelte Prozesse zugänglich.<sup>[7]</sup> Nach Erzeugung einer Cyclobutenylmetallspezies kann aber auch in situ eine Bor-Homologisierung durchgeführt werden, die nach einer einfachen Allylierung zum gewünschten Methylenycyclobutan (MCB) führen könnte (Schema 1). Nach anfänglichen Studien durch Matteson<sup>[8]</sup> zeigten Aggarwal et al. das große Potenzial einer solchen Methode für die Konstruktion von komplexen Strukturen<sup>[9]</sup> mittels reagenskontrollierter asymmetrischer Homologisierung durch die Anwendung von Hoppes Carbamaten.<sup>[10]</sup>



Schema 1. Neuartiger Zugang zu MCBs mit quartärem Stereozentrum.

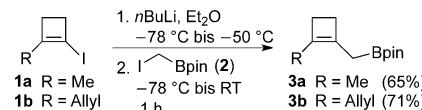
[\*] M. Eisold, Dr. D. Didier

Department für Chemie und Pharmazie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)  
E-Mail: dorian.didier@cup.uni-muenchen.de

Hintergrundinformationen (experimentelle Vorgehensweisen und spektroskopische Charakterisierung (IR, HRMS sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten) aller Verbindungen) und ORCIDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507444> zu finden.

Wir berichten hier über unsere erfolgreichen Untersuchungen bezüglich neuartiger Bor-Allylierungen basierend auf Cyclobutenylmethylboronsäureestern zur diastereoselektiven sequenziellen Eintopfsynthese von MCBs mit quartärem Stereozentrum.

Zunächst wurden Cyclobutenylmethylboronsäurederivate (**3a** und **3b**, Schema 2) synthetisiert, da sie in Gegenwart eines Elektrophils einer direkten Allylierung unterliegen und somit als wesentliche Zwischenstufen dieser Studie anzusehen sind.

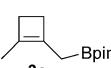
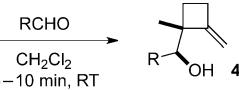
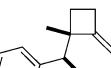
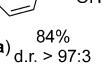
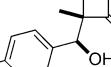
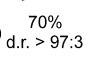
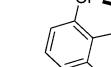
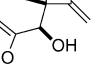
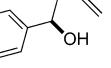
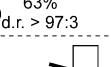
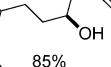
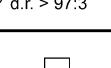
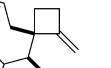
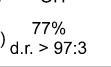


Schema 2. Synthese der Cyclobutenylmethylboronsäureester **3a** und **3b**.

Die Durchführung eines Iod-Lithium-Austauschs an **1a**<sup>[11a]</sup> oder **1b**<sup>[11b]</sup> bei  $-50^{\circ}\text{C}$ , gefolgt von der Einführung der Boronsäureesterfunktion durch Umsetzung mit **2** ergab die gewünschten Cyclobutenylmethylboronsäureester **3a** und **3b** in 65 % bzw. 71 % Ausbeute.

Anschließend wurde die Allylierung von Benzaldehyd mit **3a** untersucht. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt und erreichte kompletten Umsatz nach weniger als fünf Minuten. Überraschenderweise waren keine tiefen Temperaturen notwendig, um gute Diastereoselektivitäten zu erreichen, und ACB **4a** konnte in guter Ausbeute und Stereoselektivität isoliert werden (84 %, d.r. > 97:3, Tabelle 1). Aromatische Aldehyde mit elektronenschiebenden Gruppen (*o*-OMe, *m*-OMe, *p*-NMe<sub>2</sub>) oder elektronenziehenden Gruppen (*p*-NO<sub>2</sub>) führten ebenfalls zu den gewünschten Produkten (**4c–4f**) mit vergleichbarer Stereoselektivität. Auch halogenierte aromatische Aldehyde gingen eine Bor-Allylierung zu den MCBs **4g** und **4h** in mittlerer bis guter Ausbeute ein (58 bis 73 %). Interessanterweise reagierten sogar heteroaromatische Aldehyde zügig mit **3a**, was zur Synthese von MCBs mit erhöhter Funktionalität führte. Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelheterocyclen konnten ebenso eingeführt werden, was die MCBs **5a–5f** in guten Ausbeuten und exzellenten Diastereoselektivitäten (d.r. > 97:3) lieferte. Um das Spektrum der Reaktion zu erhöhen, wurden zusätzlich aliphatische Aldehyde getestet. Dihydrozimtaldehyd, Isovaleraldehyd und 11-Hexadecenal führten zu guten Ausbeuten und exzellenten Diastereoselektivitäten (**6a–6c**). Mit Ketonen und Iminen wurden aller-

Tabelle 1: Diastereoselektive Synthese von MCBs aus **3a**.

		
		<b>4a–6c</b>
		
( <b>4a</b> ) 84% d.r. > 97:3		( <b>4b</b> ) 79% d.r. > 97:3
		
( <b>4c</b> ) 51% d.r. > 97:3		
		
( <b>4d</b> ) 70% d.r. > 97:3		( <b>4e</b> ) 70% d.r. > 97:3
		
( <b>4f</b> ) 82% d.r. > 97:3		
		
( <b>4g</b> ) 58% d.r. > 97:3		
		
( <b>4h</b> ) 73% d.r. > 97:3		
		
( <b>5a</b> ) 66% d.r. > 97:3		( <b>5b</b> ) 71% d.r. > 97:3
		
( <b>5c</b> ) 68% d.r. > 97:3		
		
( <b>5d</b> ) 63% d.r. > 97:3		( <b>5e</b> ) 74% d.r. > 97:3
		
( <b>5f</b> ) 79% d.r. > 97:3		
		
( <b>6a</b> ) 85% d.r. > 97:3		( <b>6b</b> ) 62% d.r. > 97:3
		
		( <b>6c</b> ) 68% d.r. > 97:3
		
		<b>7a–7c</b>
		
( <b>7a</b> ) 77% d.r. > 97:3		
		
( <b>7b</b> ) 71% d.r. > 97:3		
		
( <b>7c</b> ) 80% d.r. = 83:17		

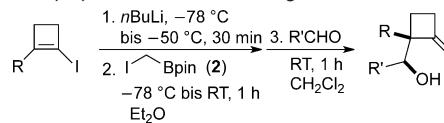
dings, trotz Verwendung bekannter Methoden zur Reaktivitätserhöhung für Allylierungen, nicht die erwarteten Produkte erhalten.<sup>[12]</sup>

Die vielversprechenden Ergebnisse mit **3a** inspirierten uns, das Potenzial von **3b** bezüglich Allylierungen zu untersuchen, um weitere verschiedenartige MCBs zu synthetisieren. Die Reaktion mit Benzaldehyd war auch hier nach fünf Minuten abgeschlossen, und **7a** konnte in 77 % Ausbeute und mit hohem Diastereomerieverhältnis (d.r. > 97:3) isoliert werden. 4-Biphenylcarbaldehyd führte zu einem ähnlichen Ergebnis (**7b**, 71 %, d.r. > 97:3), und 3-Pyridincarbaldehyd lieferte das MCB **7c** mit geringerem Diastereomerieverhältnis (d.r. = 83:17).

Die relative Konfiguration der MCBs wurde in Analogie zu **4f** bestimmt, das als einzelnes Diastereomer (d.r. > 99:1 gemäß GC) kristallisiert und mittels Röntgendiffraktometrie untersucht wurde.<sup>[13]</sup>

Ferner untersuchten wir die Möglichkeit, die unterschiedlichen Schritte zu einer Eintopfreaktion zu kombinieren, um den Zugang zu MCBs aus kommerziellen Startmaterialien zu vereinfachen. Cyclobuteniodide **1a** und **1b** wurden zuerst getestet. Nach Durchführung des Iod-Lithium-Austauschs wurde Iodomethylboronsäureester **2** hinzugegeben, um eine Bor-Homologisierung durchzuführen. Das Elektrophil (Tabelle 2) wurde in Dichlormethan zugegeben,

Tabelle 2: Eintopfsynthese von MCBs ausgehend von **1a** und **1b**.



Nr.	Substrat	Produkt	Ausbeute <sup>[a]</sup>	d.r. <sup>[b]</sup>
1	<b>1a</b>	<b>4a</b>	68%	> 97:3
2	<b>1a</b>	<b>5b</b>	55%	> 97:3
3	<b>1b</b>	<b>7a</b>	56%	> 97:3

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] Mit <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestimmt.

um eine direkte Allylierung des in situ erzeugten Allylborintermediates zu ermöglichen. In diesen Fällen war die Reaktion nach einer Stunde beendet, was auf eine mögliche kompetitive Wechselwirkung des koordinierenden Lösungsmittels (Diethylether) mit dem Substrat hinweist.

Ähnliche Ergebnisse bezüglich der Diastereoselektivitäten (d.r. > 97:3) wurden beobachtet, aber die Ausbeuten waren geringer als bei dem zweistufigen Prozess (Tabelle 1). Zugabe von Benzaldehyd lieferte **4a** und **7a** (61 % bzw. 56 %), 3-Pyridincarbaldehyd führte zu **5b** in 55 % Ausbeute.

Nachdem die zweistufige Eintopfreaktion erfolgreich war, nahmen wir uns der Bildung der Cyclobutenylmetallspezies in situ an, ausgehend von kommerziellem 4-Brombutin (Tabelle 3).

Der Deprotonierung des Alkins mit *n*-Butyllithium folgte eine Carbometallierung ( $\text{Me}_3\text{Al}/\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  oder Allylzinkbromid), die zur Bildung des *gem*-dimetallierten Intermediats **B** führte.<sup>[14]</sup> Eine nukleophile Substitution des Bromids bei  $20^\circ\text{C}$  liefert die gewünschte Cyclobutenylmetallspezies mit Al oder Zn (**C**). Die Zugabe von **2** zur Reaktionsmischung führt unter Homologisierung zu der Zwischenstufe **3**. Die Zugabe von Aldehyden führt, nach Verdünnung der Lösung mit Dichlormethan, zu hohen Diastereoselektivitäten (d.r. > 97:3) und guten Ausbeuten (78 bis 85 %) und zeigt somit die Effizienz dieser vierstufigen Eintopfreaktion. Um eine größere Bandbreite zu erhalten, wurden verschiedene Allylzinkspezies verwendet, was zu Produkten (**7a**, **7d** und **7e**) mit identischen Stereoselektivitäten und guten Ausbeuten führte (52 bis 72 %).

Ferner wurden komplexere chirale Substrate untersucht. Iodcyclobuten **8** wurde entsprechend Negishis Vorgehens-

**Tabelle 3:** Eintopfsynthese von MCBs ausgehend von 4-Brombutin.

Nr.	R-[M] <sup>[a]</sup>	Produkt	Ausbeute <sup>[b]</sup>	d.r. <sup>[c]</sup>
1	Me <sub>3</sub> Al/[Zr]	4a	85 %	> 97:3
2	Me <sub>3</sub> Al/[Zr]	5b	78 %	> 97:3
3	Me <sub>3</sub> Al/[Zr]	6a	84 %	> 97:3
4	Allyl-ZnBr	7a	52 %	> 97:3
5	ZnBr	7d	72 %	> 97:3
6	ZnBr	7e	66 %	> 97:3

[a] Siehe die Hintergrundinformationen. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Mit <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestimmt.

weise synthetisiert und gemäß der hier beschriebenen Methode (Tabelle 2) *in situ* in den chiralen Cyclobuteneylmethylboronsäureester **9** (Tabelle 4) überführt.

Die Zugabe von Aldehyden zur Reaktionsmischung, um MCBs mit drei benachbarten Stereozentren (eins davon quartär) zu bilden, wurde nach einem Wechsel des Lösungsmittels zu Dichlormethan vollzogen. Eine Auswahl von Aldehyden führte zur Bildung von **10a–10e** mit hoher Diastereoselektivität und Ausbeuten von 55 bis 67 %.

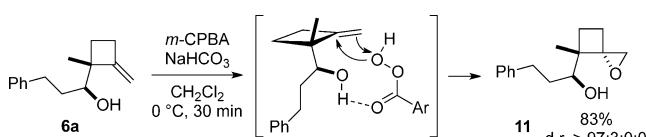
Da die Allylierungen innerhalb kurzer Zeit erfolgten, muss die spezifische Geometrie der Cyclobutane eine Rolle spielen. Tatsächlich sind nur wenige Bor-Allylierungen bekannt, bei denen tetrasubstituierte Olefine verwendet werden. Bis zu 24 Stunden Reaktionszeit und/oder ein Katalysator waren dabei notwendig, um gute Ausbeuten zu erreichen.<sup>[15]</sup> Die besonders gute Reaktivität unseres Cyclobuteneylmethylboron-Systems könnte der Spannungsverringerung beim Übergang vom Cyclobutene zum ACB zugeschrieben werden.<sup>[16]</sup>

**Tabelle 4:** Eintopfsynthese von MCBs ausgehend von **8**.

8	1. nBuLi, -78 °C bis -50 °C, 30 min 2. I-Bpin (2) -78 °C bis RT, 1 h Et <sub>2</sub> O	9	3. RCHO RT, 1 h CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10
(10a)	65% d.r. = 95:5:0:0			
(10b)	55% d.r. > 97:3:0:0			
(10c)	67% d.r. > 97:3:0:0			
(10d)	58% d.r. > 97:3:0:0			
(10e)	62% d.r. > 97:3:0:0			

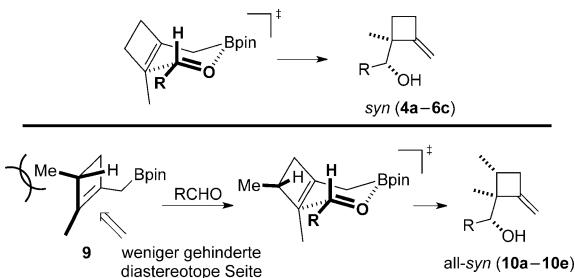
Katalysator waren dabei notwendig, um gute Ausbeuten zu erreichen.<sup>[15]</sup> Die besonders gute Reaktivität unseres Cyclobuteneylmethylboron-Systems könnte der Spannungsverringerung beim Übergang vom Cyclobutene zum ACB zugeschrieben werden.<sup>[16]</sup>

Um den Wert unserer Methode für Synthesen aufzuzeigen, wurde eine Transformation von **6a** zu substituiertem 1-Oxaspiro-[2.3]hexan durchgeführt. Die Epoxidierung mit *m*-CPBA lieferte **11**, das drei benachbarte Stereozentren enthält (zwei davon quartär), in sehr guter Ausbeute und mit hoher Diastereoselektivität (Schema 3).



**Schema 3:** Weitere Transformation von MCB zu chiralem 1-Oxaspiron[2.3]hexan.

Der stereochemische Verlauf der Allylierung kann mit Hilfe eines Zimmerman-Traxler-Übergangszustands erklärt werden (Schema 4).<sup>[17]</sup> Der Substituent des Aldehyds nimmt



**Schema 4:** Zimmerman-Traxler-Modelle erklären die *syn*-Diastereoselektivität bei MCBs.

dabei bevorzugt die pseudoäquatoriale Position ein, um die Energie des Systems zu minimieren. Im Fall der achiralen Substrate **3a** und **3b** führt das Modell zu einer relativen *syn*-Konfiguration, die in Einklang mit den Beobachtungen der Röntgendiffraktometrie steht. Bei dem chiralen Substrat **9** erfolgt der Angriff bevorzugt von einer der diastereotopen Seiten.

Wir vermuten, dass die Methylgruppe eine Seite abschirmt und der Aldehyd sich folglich von der Gegenseite annähert, was zur Bildung von „all-syn“-MCBs auf Grundlage des Zimmerman-Traxler-Übergangszustandes führen würde.

Zusammenfassend konnten wir über einen neuartigen und direkten Zugang zu Methylencyclobutanen mit bis zu drei benachbarten Stereozentren berichten. Die Produkte sind durch mehrstufige Eintopfreaktionen erhältlich, ausgehend von leicht zugänglichen oder kommerziellen Startmaterialien. Eine perfekte Kontrolle des Diastereomerieverhältnisses der Allylierung wurde unter milden Bedingungen, in kurzer Zeit und ohne Zusatz eines Katalysators erreicht.

## Danksagung

Wir danken den Fonds der Chemischen Industrie (FCI Liebig-Stipendium) für finanzielle Unterstützung, Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff und Prof. Dr. Paul Knochel für moralische Unterstützung.

**Stichwörter:** Allylborierung · Bor-Homologisierung · Diastereoselektivität · Eintopfprozesse · Methylencyclobutane

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15884–15887  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 16112–16115

- [1] a) J. D. White, S. Jana, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1433–1436; b) S. A. Ruider, T. Sandmeier, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2378–2382; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2408–2412; c) M. Kögl, L. Brecker, R. Warrass, J. Mulzer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9320–9322; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9480–9482.
- [2] a) Y. Yang, X. Fu, J. Chen, H. Zhai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9825–9828; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9963–9966; b) J.-B. Faracet, M. Himmelbauer, J. Mulzer, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2195–2197.
- [3] a) P. Boontanonda, R. J. Grigg, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 583–584; b) Y. Tobe, T. Kishida, T. Yamashita, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *Chem. Lett.* **1985**, 1437–1440; c) S. P. Samuel, T.-q. Niu, K. L. Erikson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1429–1436; d) M. Jiang, M. Shi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2239–2242; e) D. Crépin, J. Dawick, C. Aïssa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 620–623; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 630–633.
- [4] a) N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103; b) E. Lee-Ruff, G. Mladenova, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1449–1483; c) T. Bach, *Synthesis* **1998**, *5*, 685–703; d) M. T. Crimmins, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1453–1473.
- [5] M. Shi, J.-M. Lu, Y. Wei, L.-X. Shao, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 641–652.
- [6] a) S. M. Kim, J. H. Park, Y. K. Kang, Y. K. Chung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4532–4535; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4602–4605; b) J.-F. Zhao, T.-P. Loh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7232–7235; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7368–7371; c) S. Suárez-Pantiga, C. Hernández-Díaz, E. Rubio, J. M. González, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11552–11555; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11720–11723; d) H. Faustino, I. Alonso, J. L. Mascareñas, F. López, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6526–6530; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6654–6658.
- [7] a) L. Chen, M. Shi, C. Li, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5285–5288; b) J. P. Markham, S. T. Staben, D. F. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9708–9709; c) M. Iwazaki, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Synlett* **2009**, *13*, 2177–2179; d) T. Kurahashi, A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7881–7884; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8093–8096; e) A. Innitzer, L. Brecker, J. Mulzer, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4431–4434; f) T. Fujiwara, N. Iwasaki, T. Takeda, *Chem. Lett.* **1998**, *741*–742.
- [8] a) D. S. Matteson, R. H. W. Mah, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2599–2603; b) D. S. Matteson, R. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7590–7591.
- [9] a) M. Burns, S. Essafi, J. R. Bame, S. P. Bull, M. P. Webster, S. Balieu, J. W. Dale, C. P. Butts, J. N. Harvey, V. K. Aggarwal, *Nature* **2014**, *513*, 183–188; b) S. Roesner, D. J. Blair, V. K. Aggarwal, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3718–3723.
- [10] E. Beckmann, V. Desai, D. Hoppe, *Synlett* **2004**, 2275–2280.
- [11] a) L. D. Boardman, V. Bagheri, H. Sawada, E.-i. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6105–6107; b) F. Liu, E.-i. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1149–1152.
- [12] a) M. Althaus, A. Mahmood, J. R. Suárez, S. P. Thomas, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4025–4028; b) M. Raducan, R. Alam, K. J. Szabó, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13227–13230; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1305–13053; c) J. L.-Y. Chen, H. K. Scott, M. J. Hesse, C. L. Willis, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5316–5319; d) J. L.-Y. Chen, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10992–10996; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11172–11176.
- [13] CCDC-1417504 (**4f**) beinhaltet kristallographische Daten zu diesem Artikel. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [14] I. Marek, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2887–2900.
- [15] J. W. J. Kennedy, D. G. Hall, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4412–4428.
- [16] K. B. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312–322; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312–322.
- [17] a) R. W. Hoffmann, H.-J. Zeiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 306–307; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 329–329; b) R. W. Hoffmann, H.-J. Zeiss, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1309–1314; c) R. W. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 123–130; d) R. W. Hoffmann, G. Niel, A. Schlapbach, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1993–1998.

Eingegangen am 10. August 2015,  
veränderte Fassung am 21. September 2015  
Online veröffentlicht am 13. November 2015