

Brønsted-Säure-katalysierte Carbonyl-Olefin Metathese in einer selbstorganisierten supramolekularen Wirt-Struktur

Lorenzo Catti^[a] und Konrad Tiefenbacher^{*[a,b]}

Abstract: Die Carbonyl-Olefin Metathese stellt eine mächtige, aber unterentwickelte Methode für die Ausbildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen dar. Bisher wurde kein Brønsted-Säure-basiertes Protokoll für die katalytische Carbonyl-Olefin Metathese in der Literatur beschrieben. Wir präsentieren ein kokatalytisches System, das auf einer einfachen Brønsted-Säure (HCl) und einer selbstassemblierenden supramolekularen Wirt-Struktur basiert. Das entwickelte System schneidet im Vergleich mit dem derzeitigen Benchmark-Katalysator für die Carbonyl-Olefin Metathese hinsichtlich Substratbreite und isolierter Ausbeute gut ab. Die durchgeführten Kontrollversuche liefern sehr gute Hinweise, dass die Reaktion innerhalb der Kavität des supramolekularen Wirts abläuft. Eine mechanistische Studie deutet auf einen schrittweisen Reaktionsmechanismus hin.

Die katalytische *Olefin* Metathese wird als eine der leistungsfähigsten Methoden für die Ausbildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen angesehen und hat zu signifikanten Fortschritten in akademischen und industriellen Synthesen geführt.^[1] Die verwandte *Carbonyl-Olefin* Metathese hat, trotz ihres unbestreitbaren Potentials, deutlich weniger Beachtung erhalten. Dies liegt vor allem an der Schwierigkeit einen katalytischen Prozess zu entwickeln. Olefin Metathese-Katalysatoren lassen sich ebenfalls für die Carbonyl-Olefin Metathese einsetzen,^[2] jedoch ist der Einsatz stöchiometrischer Mengen aufgrund der Bildung kinetisch inerte Metall-Oxo Komplexe während des Cycloreversions-Schritts (Abb. 1a) erforderlich. Die meisten bis heute beschriebenen Protokolle beruhen auf stöchiometrischen Mengen an Lewis-Säure.^[3] In 2012 veröffentlichte die Lambert-Gruppe eine organokatalytische Carbonyl-Olefin Ringöffnungs-Metathese.^[4] Obwohl dies einen signifikanten Beitrag darstellt, ist die Methode auf Cyclopropen-Derivate als Olefin-Komponenten limitiert. Des Weiteren wurde eine Lewis-Säure-katalysierte intermolekulare Carbonyl-Olefin Metathese durch Franzén *et al.* unter Verwendung von 20 mol% Trityltetrafluoroborat beschrieben.^[5] Die Reaktion benötigt jedoch einen fünffachen Überschuss der Carbonyl-Komponente und weist eine eingeschränkte Substratbreite auf. In 2016 wurde schließlich ein Durchbruch in der Carbonyl-Olefin Metathese

durch Schindler und Mitarbeiter, unter Verwendung von katalytischen Mengen an FeCl₃, erzielt.^[6] Die entwickelte Methode zeichnet sich durch eine relativ hohe Substratbreite, milde Reaktionsbedingungen und eine einfache Durchführbarkeit aus.^[6-7] Kurze Zeit später wurde durch die Li Gruppe ein ähnlicher Lösungsansatz für den Aufbau von carbo- und heterozyklischen Alkenen beschrieben.^[8] Beide Methoden laufen über eine [2+2] Cycloreversion eines *in situ* gebildeten Oxetan-Intermediats ab (Abb. 1b). Es gilt hierbei zu betonen, dass die Schindler Gruppe in einer systematischen Studie zeigen konnte, dass die Reaktion nicht durch HCl-Spuren, welche sich prinzipiell durch Hydrolyse von FeCl₃ bilden können, katalysiert wird. Selbst bei Einsatz von 100 mol% HCl wurde kein Umsatz des verwendeten Substrats beobachtet.^[9]

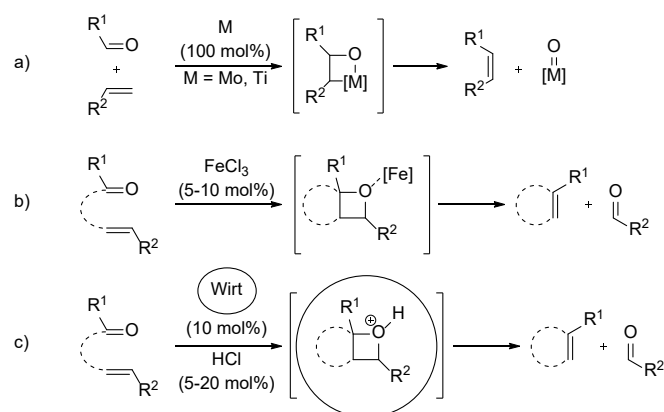


Abbildung 1. Carbonyl-Olefin Metathese. a) Stöchiometrisch in Übergangsmetall. b) Katalysiert durch FeCl₃. c) Diese Arbeit: Katalysiert durch HCl in der Gegenwart eines supramolekularen Wirts.

Supramolekulare Wirtssysteme werden vermehrt wegen ihrer Fähigkeit zur Ermöglichung schwierig in Lösung durchführbarer Reaktionen untersucht.^[10] Das Resorcin[4]aren Hexamer **I** stellt eines der meist untersuchtesten supramolekularer Wirtssysteme dar (Abb. 2).^[11] Es selbstassembliert spontan über Wasserstoffbrücken in apolaren Lösungsmitteln wie Chloroform aus acht Wassermolekülen und sechs Resorcin[4]aren-Einheiten **1**,^[12] welche leicht im Multigramm-Maßstab in einem einzigen Synthese-Schritt hergestellt werden können. Es wird angenommen, dass Hexamer **I** in der Lage ist kationische Übergangszustände über Kation- π Wechselwirkungen mit den aromatischen Kavitätswänden zu stabilisieren.^[12] Vor Kurzem konnten wir zeigen, dass Wirt **I** ein kokatalytisches System mit der Brønsted-Säure HCl bildet und die Schwanz-Kopf Terpenzyklisierung,^[13] welche schwer in Lösung durchzuführen ist, katalysiert.^[14]

Dr. L. Catti und Prof. Dr. K. Tiefenbacher
[a] Departement Chemie, Universität Basel, BPR 1096, Postfach 3350, Mattenstrasse 24a, CH-4002 Basel, Schweiz
[b] Department of Biosystems Science and Engineering, ETH Zürich, Mattenstrasse 26, CH-4058 Basel, Schweiz
E-mail: konrad.tiefenbacher@unibas.ch / tkonrad@ethz.ch

Des Weiteren zeigten Scarso und Strukul, dass Hexamer **1** und HBF₄ in einer synergistischen Weise die katalytische Hydratisierung von Arylalkinen ermöglichen.^[15] Die Fähigkeit von Hexamer **1** herausfordernde Brønsted-Säure-basierte Reaktionen zu ermöglichen veranlasste uns die katalytische Aktivität des Hexamer **1**/HCl Systems in der Carbonyl-Olefin Metathese zu untersuchen.

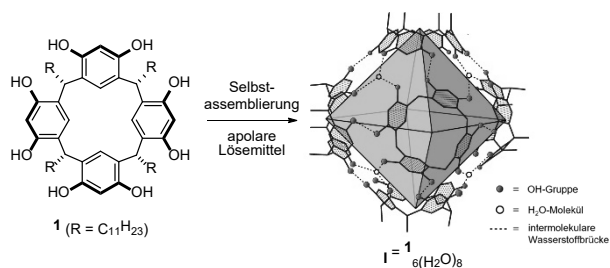
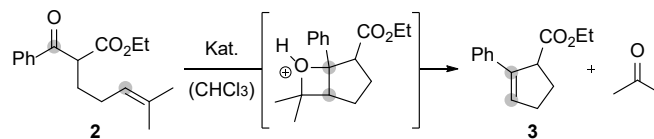


Abbildung 2. Selbstassemblierung von Baustein **1** zur hexameren Wirt-Struktur **I**.

Als Modellreaktion wurde, basierend auf vorausgehenden Studien von Schindler *et al.*,^[6] die Carbonyl-Olefin Metathese des β -Ketoesters **2** (Table 1) untersucht. In ersten Tests wurde Substrat **2** mit 10 mol% Hexamer **1** und 10 mol% HCl in Chloroform bei 50 °C umgesetzt. Die GC-Analyse zeigte vollständigen Umsatz nach 2 Tagen an. Die darauffolgende Isolation des Produkts **3** bestätigte schließlich die Fähigkeit des Hexamer **1**/HCl Systems die Carbonyl-Olefin Metathese zu katalysieren. Es gilt dabei zu betonen, dass nur in Anwesenheit beider katalytischer Komponenten eine erfolgreiche Umsetzung beobachtet wurde (siehe unten). Basierend auf einer Optimierung des HCl-Gehalts (Hintergrundinformationen (SI) Kapitel 5), wurde eine Kombination von 10 mol% Hexamer **1** und 5 mol% HCl (Tabelle 1, Eintrag 1) als Standardbedingung für die folgenden Untersuchungen ausgewählt. In Abwesenheit von HCl wurde unter ansonsten identischen Bedingungen kein Umsatz von Substrat **2** beobachtet (Tabelle 1, Eintrag 2). Des Weiteren wurde auch bei Fehlen von Hexamer **1** kein Umsatz von Substrat **2** beobachtet (Tabelle 1, Eintrag 3). Dies belegt, dass ein synergistisches Zusammenspiel zwischen dem supramolekularen Wirt und der Brønsted-Säure für katalytische Aktivität notwendig ist. Als nächstes wurden eine Reihe von Kontrollversuchen durchgeführt, welche bestätigten, dass die Reaktion ausschließlich in der Kavität von Hexamer **1** abläuft (SI-Kapitel 8). Wenn die Kavität beispielsweise durch Zugabe eines stark-bindenden Ammonium-Gastes blockiert wurde, sank der Umsatz von Substrat **2** auf 6% nach 4 Tagen. Des Weiteren wurde bei der Umsetzung eines Gemisches von unterschiedlich großen β -Ketoestern aufgrund von effizienterer Enkapsulierung ein deutlich schnellerer Umsatz des kleineren Substrats festgestellt. Im Gegensatz dazu wurde bei der Durchführung desselben Experiments mit FeCl₃ keine Größenselektivität beobachtet.

Tabelle 1. Kontrollversuche unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen.



Eintrag	Hexamer 1 (mol%)	HCl (mol%)	MeOH (mol%)	<i>n</i> Bu ₄ N ⁺ Br (mol%)	Umsatz (4 d, 50 °C)
1	10	5	-	-	100
2	10	-	-	-	0[a]
3	-	5	-	-	0
4	10	5	-	15	6
5	10	5	9000	-	0

[a] Nach 3.5 d

Als nächstes wurde die Leistungsfähigkeit des supramolekularen, katalytischen Systems mit der des derzeitigen Benchmark-Katalysators FeCl₃ in Bezug auf Substratbreite und Ausbeute an Produkt verglichen (Tabelle 2). Das α -Methylstyryl Substrat **4** wurde in guter Ausbeute umgesetzt, allerdings mit einer erniedrigten Reaktionsrate. Als nächstes untersuchten wir β -Ketoamid **5**, welches Cyclopenten **6** in 87% Ausbeute nach 43 h lieferte. Es ist erwähnenswert, dass Amid **5** aufgrund der erhöhten Lewis-Basizität stöchiometrische Mengen an FeCl₃ für die vollständige Umsetzung erfordert. Die Umsetzung von β -Ketoestern mit elektronenreichen Aren-Einheiten (**7**, **9**, **11**) lieferte die zugehörigen Cyclopenten-Derivate (**8**, **10**, **12**) in guten bis exzellenten Ausbeuten. Im Falle eines elektronenreichen Substituenten in der *para*-Position wurde allerdings die Protonierung der gebildeten Doppelbindung bevorzugt, was in einem Gemisch an Alken-Isomeren resultierte. Eine Isomerisierung der neugebildeten Doppelbindung wurde auch vereinzelt von Schindler *et al.* bei Verwendung von FeCl₃ beobachtet.^[6] In Übereinstimmung mit der Literatur zeigte sich das entsprechende elektronenarme Chloraren **13** unwillig die Metathesereaktion einzugehen, und für das Erreichen einer akzeptablen Reaktionszeit wurde zusätzliches HCl benötigt. Die δ,ϵ -ungesättigten Ketone **15**, **17** und **19** wurden sauber zu den jeweiligen Cyclopenten umgesetzt (Einträge 8-10). Interessanterweise stellten die erhaltenen Ausbeuten eine erhebliche Verbesserung gegenüber den Literaturwerten dar. Auch rigidere Substrate wie **21** und **23** wurden ohne weiteres in die große Kavität von Hexamer **1** aufgenommen und lieferten die zugehörigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe **22** und **24** in guten bis exzellenten Ausbeuten. Die erfolgreiche Umsetzung von Substrat **25** zeigte des Weiteren, wie auch schon bei Substrat **15** beobachtet, dass eine Doppelsubstitution in der α -Position gut von dem katalytischen System toleriert wird und die Methode für den Zugang zu komplexeren Motiven wie Spirolacton **26** geeignet ist. Zusätzlich zeigte Substrat **27**, dass das kokatalytische System auch Zugang zu Cyclohexenen wie Produkt **28** ermöglicht. Obwohl FeCl₃ mit ein paar Substraten bessere Ausbeuten liefert, zeigt Tabelle 2 eindeutig, dass das kokatalytische System eine wertvolle Alternative für die Mehrheit der untersuchten Substrate darstellt. Bedauerlicherweise waren

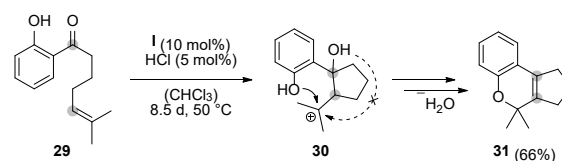
erste Versuche hinsichtlich einer *intermolekularen* katalytischen Carbonyl-Olefin Metathese zwischen Benzaldehyd und azyklischen Alkenen nicht erfolgreich.

Tabelle 2. Anwendungsbreite der Hexamer I/HCl-katalysierten Carbonyl-Olefin Metathese.^[a]

Eintrag	Substrat	Produkt	Verh. der DB Isomere ^[b]	Ausbeute ^[c]
1			1:0	91% (FeCl ₃ : 99%)
2	4 (R ₁ = OEt; R ₂ = Ph)	3 (R ₁ = OEt)	8.9:1	71% (FeCl ₃ : 49%)
3	5 (R ₁ = NHPh; R ₂ = Me)	6 (R ₁ = NHPh)	1:0	87% (FeCl ₃ : 57%)
4	7	8	1:0	91% (FeCl ₃ : 64%)
5	9 (R ₁ = H; R ₂ =R ₃ = OMe)	10 (R ₁ = H; R ₂ =R ₃ = OMe)	1.2:1 (2:1)	87% (FeCl ₃ : 99%)
6	11 (R ₁ =R ₂ = OMe; R ₃ = OEt)	12 (R ₁ =R ₂ = OMe; R ₃ = OEt)	3.4:1	76% (FeCl ₃ : 66%)
7	13 (R ₁ = Cl; R ₂ = H; R ₃ = OEt)	14 (R ₁ = Cl; R ₂ = H; R ₃ = OEt)	1:0	40% (FeCl ₃ : 52%)
8	15	16	1:0	90% (FeCl ₃ : 44%)
9	17 (R = H)	18 (R = H)	7.5:1	78% (FeCl ₃ : 43%)
10	19 (R = OMe)	20 (R = OMe)	0:1	79% (FeCl ₃ : 59%)
11	21 (R = Me)	22 (R = Me)	1:0	98% (FeCl ₃ : 99%)
12	23 (R = H)	24 (R = H)	1:0	71% (FeCl ₃ : 75%)
13	25	26	1:0	95% (FeCl ₃ : 87%)
14	27	28	2.2:1 (2.5:1)	62% (FeCl ₃ : 71%)

[a] Reaktionsbedingungen: Substrat (100 mol%), Hexamer I (10 mol%), HCl (5 mol%), CHCl₃ 50 °C, 1-8 d (Ausnahmen: **4**: 10 mol% HCl, 17 d; **13**: 20 mol% HCl, 15 d); [b] GC/NMR-basiertes Verhältnis von abgebildetem Doppelbindungs(DB)-Isomer und tetrasubstituiertem (trisubstituiert für **27**) DB-Isomer (Werte in Klammern gehören zu dem FeCl₃ Experiment)^[7-8]; [c] Isolierte Ausbeute an Produkt (Werte in Klammern gehören zu dem FeCl₃ Experiment)^[7-8]

Auf Grund der scheinbar widersprüchlichen Berichte über den Reaktionsmechanismus der Oxetan-Bildung durch die Gruppen von Schindler und Li,^[8-9] entschieden wir uns den Mechanismus des Hexamer I/HCl Systems mit Hilfe des mechanistischen Testsubstrats **29** zu untersuchen (Schema 1) (SI Kapitel 7). Es wurde erwartet, dass im Falle eines schrittweisen Mechanismus die Bildung eines sechsgliedrigen zyklischen Ethers kinetisch gegenüber der Oxetan-Bildung bevorzugt sein sollte. Tatsächlich wurde bei Umsetzung von Testsubstrat **29** unter den Standardbedingungen der Heterocyclus **31** als einziges Reaktionsprodukt isoliert, was einen starken Hinweis auf eine stufenweise Oxetan-Bildung liefert, wie auch von Li und Mitarbeitern bevorzugt. Es ist erwähnenswert, dass die starken Hinweise für eine konzertierte asynchrone Oxetan-Bildung von der Schindler-Gruppe auf Studien mit 1,3-Dicarbonylverbindungen beruhen. Im Gegensatz dazu wurde der hier präsentierte Hinweis und der Hinweis aus der Li-Gruppe mit δ,ϵ -ungesättigten Arylketonen gewonnen. Es erscheint wahrscheinlich, dass der Mechanismus der Oxetan-Bildung vom verwendeten Substrattyp abhängt. Der berichtete Einfluss des Olefin-Substitutionsmusters auf den Mechanismus der Oxetan-Bildung bekräftigt diese Hypothese zusätzlich.^[9] Diese Annahme könnte auch eine Erklärung für die erhöhten Ausbeuten mit den Substraten **15**, **17** und **19** unter Verwendung von Hexamer I/HCl liefern, da gezeigt wurde, dass die aromatische Kavität ein exzellentes Medium für kationische Kaskadenreaktionen darstellt.^[13-14, 16]



Schema 1. Hinweis für eine schrittweise Oxetan-Bildung.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die Gegenwart eines supramolekularen Wirts zum ersten Mal ein generelles Protokoll für die Brønsted-Säure-katalysierte Carbonyl-Olefin Metathese ermöglicht. Die durchgeführten Kontrollversuche zeigen eindeutig, dass der supramolekulare Wirt und die Brønsted-Säure in einer synergistischen Weise zusammenarbeiten um die Metathese zu katalysieren, und die Reaktion im Hohlraum der Wirtstruktur stattfindet. Das entwickelte katalytische System ermöglicht vergleichbare oder sogar bessere Ausbeuten als der derzeitige Lewis-Säure Benchmark-Katalysator. Eine bessere Ausbeute wird vor allem mit Substraten die eine Lewis-basische Funktionalität tragen und mit δ,ϵ -ungesättigten Arylketonen beobachtet. Zusätzlich wurde gezeigt, dass ein mechanistisches Testsubstrat eine stufenweise Oxetan-Bildung unter den optimierten Reaktionsbedingungen eingeht. Die beschriebenen Resultate unterstreichen die zunehmende Anwendbarkeit von supramolekularen Katalysatoren in herausfordernden organischen Reaktionen.

Danksagung

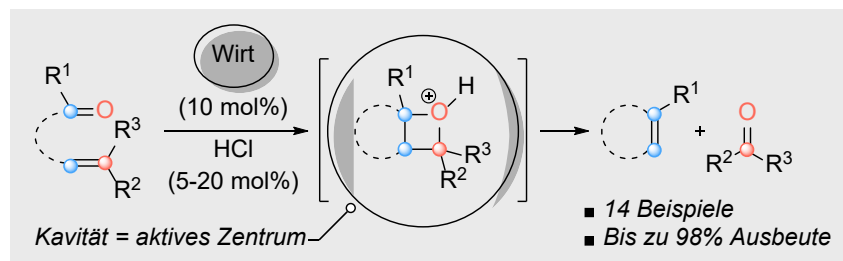
Diese Arbeit wurde durch Mittel des European Research Council Horizon 2020 Programms [ERC Starting Grant 714620-TERPENECAT], Schweizerischen Nationalfonds (SNF) als Teil des NCCR Molecular Systems Engineering und durch die Bayerische Akademie der Wissenschaften (Junges Kolleg) unterstützt.

Stichwörter: Metathese • Wirt-Gast System • Supramolekulare Katalyse • Selbstassemblierung • π Interaktionen

- [1] Für Olefin-Metathese Reviews siehe: a) A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, *Nature* **2007**, *450*, 243; b) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787.
- [2] a) G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3800-3801; b) K. C. Nicolaou, M. H. D. Postema, C. F. Claiborne, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1565-1566; Für eine kürzliche Anwendung dieser Methode siehe: c) B. Hong, H. Li, J. Wu, J. Zhang, X. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1011-1015.
- [3] a) A. C. Jackson, B. E. Goldman, B. B. Snider, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3988-3994; b) H.-P. van Schaik, R.-J. Vijn, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1611-1612; c) V. A. Khripach, V. N. Zhabinskii, A. I. Kuchto, Y. Y. Zhiburtovich, V. V. Gromak, M. B. Groen, J. van der Louw, A. de Groot, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6715-6718; d) A. Soicke, N. Slavov, J.-M. Neudörfl, H.-G. Schmalz, *Synlett* **2011**, *2011*, 2487-2490; e) J. R. Ludwig, C. S. Schindler, *Synlett* **2017**, *28*, 1501-1509.
- [4] A. K. Griffith, C. M. Vanos, T. H. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18581-18584.
- [5] N. Veluru Ramesh, J. Bah, J. Franzén, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 1834-1839.
- [6] J. R. Ludwig, P. M. Zimmerman, J. B. Gianino, C. S. Schindler, *Nature* **2016**, *533*, 374-379.
- [7] C. C. McAtee, P. S. Riehl, C. S. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2960-2963.
- [8] L. Ma, W. Li, H. Xi, X. Bai, E. Ma, X. Yan, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10410-10413.
- [9] J. R. Ludwig, S. Phan, C. C. McAtee, P. M. Zimmerman, J. J. Devery, 3rd, C. S. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10832-10842.
- [10] a) M. J. Wiester, P. A. Ulmann, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 114-137; b) L. Marchetti, M. Levine, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1090-1118; c) M. Raynal, P. Ballester, A. Vidal-Ferran, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1734-1787; d) C. J. Brown, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3012-3035; e) S. H. A. M. Leenders, R. Gramage-Doria, B. de Bruin, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 433-448; f) S. Zarra, D. M. Wood, D. A. Roberts, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 419-432; g) M. Otte, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6491-6510; h) L. Catti, Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *Synthesis* **2016**, *48*, 313-328; i) L. Catti, Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9060-9066.
- [11] a) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, *389*, 469-472; b) L. Avram, Y. Cohen, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4365-4368.
- [12] a) A. Shivanyuk, J. Rebek, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, *98*, 7662-7665; b) M. Yamanaka, A. Shivanyuk, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2939-2943; c) L. Avram, Y. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11556-11563; d) T. Evan-Salem, I. Baruch, L. Avram, Y. Cohen, L. C. Palmer, J. Rebek, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 12296-12300; e) E. S. Barrett, T. J. Dale, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2344-2350; f) Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16213-16219.
- [13] Q. Zhang, L. Catti, J. Pleiss, K. Tiefenbacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11482-11492.
- [14] Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 197-202.
- [15] G. La Sorella, L. Sporni, P. Ballester, G. Strukul, A. Scarso, *Catal. Sci. Tech.* **2016**, *6*, 6031-6036.
- [16] L. Catti, A. Pöthig, K. Tiefenbacher, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1331-1338.
-

Entry for the Table of Contents

COMMUNICATION



Lorenzo Catti and Konrad Tiefenbacher*

Page No. – Page No.

**Brønsted-Säure-katalysierte
Carbonyl-Olefin Metathese in einer
selbstorganisierten
supramolekularen Wirt-Struktur**

Metathese innerhalb eines Wirts: Ein supramolekularer Wirt ermöglicht zum ersten Mal ein generelles Protokoll für die Brønsted-Säure-katalysierte Carbonyl-Olefin Metathese. Ein synergistisches Zusammenspiel von Wirt und Brønsted-Säure wird für die katalytische Aktivität benötigt. Das entwickelte System liefert vergleichbare oder sogar bessere Ausbeuten als der derzeitige Lewis-Säure Benchmark-Katalysator. Eine mechanistische Studie deutet des Weiteren auf eine schrittweise Oxetan-Bildung für einige der verwendeten Substrate hin.
