

Kann gehinderter intramolekularer Schwingungsenergie transfer nichtergodisches Verhalten mittelgroßer Ionenpaare bewirken?*

Christopher J. Shaffer, Ágnes Révész, Detlef Schröder,* Lukáš Severa, Filip Teplý, Emilie-Laure Zins, Lucie Jašíková und Jana Roithová

Professor Zdeněk Havlas gewidmet

Ergodizität beschreibt die Möglichkeit, das Verhalten eines Ensembles aus dem seiner Komponenten vorherzusagen. In den Naturwissenschaften ist dies eine wichtige Grundannahme, während nichtergodisches Verhalten im Alltag häufig ist. In der Chemie wird Ergodizität meist mit der Energieverteilung auf molekularem Niveau verbunden.^[1] So wird bei selektiver Anregung eines bestimmten Schwingungsübergangs meist angenommen, dass die intramolekulare Umverteilung von Schwingungsenergie („intramolecular vibrational energy redistribution“, IVR)^[2] viel schneller ist als Wechselwirkungen mit der Umgebung. Chemischen Systemen wird daher generell ein ergodisches Verhalten unterstellt, sodass deren Eigenschaften, vor allem auch Reaktivitäten, unabhängig von der Vorgeschichte der Aktivierung oder vom Ausgangszustand sind und nur vom Gesamtenergiegehalt abhängen.^[3] Nichtergodisches Verhalten in der Chemie beschreibt dementsprechend Systeme, in denen das Ergebnis einer Reaktion durch die Anfangsbedingungen bestimmt wird. Die meisten Beispiele nichtergodischen Verhaltens in der Chemie betreffen Moleküle aus nur wenigen Atomen^[4,5] und schon wenig größere Systeme (z.B. ionisiertes Aceton)^[6] verhalten sich meist ergodisch. Bei der dissoziativen Elektronenrekombination („electron-capture induced dissociation“, ECID) mehrfach positiv geladener Biomoleküle wurde jedoch die Beteiligung hochangeregter Zustände der ladungsreduzierten

Spezies vorgeschlagen, deren nahezu prompter Zerfall nichtergodisch erfolgen kann.^[7,8] Ähnliche Argumente wurden beim extrem exothermen Elektronentransfer zwischen Dikationen und Neutralkmolekülen^[9] oder schnellen Dissoziations- und Abstraktionsreaktionen^[10,11] vorgebracht. In Bezug auf thermische Reaktionen mittelgroßer Moleküle, nicht nur unter Spaltung sondern auch unter Aufbau neuer chemischer Bindungen, würden viele Chemiker – wir selbst eingeschlossen – ein nichtergodisches Verhalten generell verneinen.

Im Zusammenhang mit möglichen Korrelationen zwischen Ionen in der Gasphase und Eigenschaften in Lösung^[12] fanden wir einen Fall, der die generelle Annahme nichtergodischen Verhaltens infrage stellt. So untersuchten wir die nichtkovalenten Ionenpaare von Triflat ($\text{TfO}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) mit einem Bispyridinium-Ion, das in zwei auftrennbaren Konformeren existiert (siehe die Strukturformeln in Abbildung 1), die wir als Helquat ($h\text{-I}^{2+}$) und Saddlequat ($s\text{-I}^{2+}$) bezeichnen.^[13] Neben anderweitigen massenspektrometrischen Studien haben wir die Infrarot-Mehrphotonendissoziation (IRMPD)^[14] der massenselektierten Ionenpaare [$h\text{-I}^{2+}\cdot\text{TfO}^-$] und [$s\text{-I}^{2+}\cdot\text{TfO}^-$] untersucht, wobei als einziger Fragmentierungskanal der Verlust von Trifluorsulfonsäure in einer kinetisch kontrollierten Hofmann-Eliminierung auftritt, der mit der Bildung einer neuen O-H-Bindung einhergeht.^[15] Überraschenderweise stimmen die IRMPD-Spektren weder mit den experimentellen IR-Spektren der Salze [$h\text{-I}^{2+}\cdot 2\text{TfO}^-$] und [$s\text{-I}^{2+}\cdot 2\text{TfO}^-$] noch mit den berechneten IR-Spektren der einfach geladenen, binären Ionenpaare [$h\text{-I}^{2+}\cdot\text{TfO}^-$] und [$s\text{-I}^{2+}\cdot\text{TfO}^-$] überein (Abbildung 1). Hingegen wird eine recht gute Passung gefunden, wenn nur die S=O-Streckschwingungen (Skalierungsfaktor 1.0325)^[16] als IRMPD-aktiv zugelassen werden. In diesem Zusammenhang ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass IRMPD eine Wirkungsspektroskopie ist, in der die IR-Absorption der Gasphasen-Ionen über deren Fragmentierung verfolgt wird. Dies kann zu deutlichen Diskriminierungen bestimmter Banden führen,^[17] doch ist eine so drastische Situation wie in Abbildung 1, also die faktische Abwesenheit aller anderen Banden, bisher nicht diskutiert worden.

Eine mögliche Erklärung für die ausschließliche Beobachtung der S=O-Banden im IRMPD-Experiment beruht auf nichtergodischem Verhalten der Ionenpaare [$h\text{-I}^{2+}\cdot\text{TfO}^-$] und [$s\text{-I}^{2+}\cdot\text{TfO}^-$], indem die IVR zwischen den S=O-Moden und den anderen Freiheitsgraden gehindert ist, sodass das Triflat „überhitzt“ wird, bis die Protonenabstraktion einsetzen kann. Hingegen bleibt die Adsorption von IR-Photonen durch das organische Rückgrat folgenlos, da in diesem die IVR schnell

[*] Dr. C. J. Shaffer, Dr. Á. Révész, Dr. D. Schröder, Ing. L. Severa, Dr. F. Teplý
Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik
Flemingovo nám. 2, 16610 Prag 6 (Tschechien)
E-Mail: schroeder@uochb.cas.cz

Dr. E.-L. Zins
Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité
UMR 7075 CNRS/UPMC, Université Pierre et Marie Curie
4 Place Jussieu, 75252 Paris 5 (Frankreich)
Mgr. L. Jašíková, Dr. J. Roithová
Department of Organic Chemistry, Karls-Universität zu Prag
Hlavova 8, 12843 Prag 2 (Tschechien)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik (RVO 61388963), den Europäischen Forschungsrat (StG ISORI und AdG HORIZOMS), die Grant-Agentur der Tschechischen Republik (P207/10/2391) und das Tschechische Ministerium für Bildung, Jugend und Sport (MSM0021620857) gefördert. Die Autoren danken dem CLIO-Team für Hilfestellung während der Strahlzeit sowie Lucie Bednarová und Pavel Fiedler für die IR-Messungen der kristallinen Proben.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203441> zu finden.

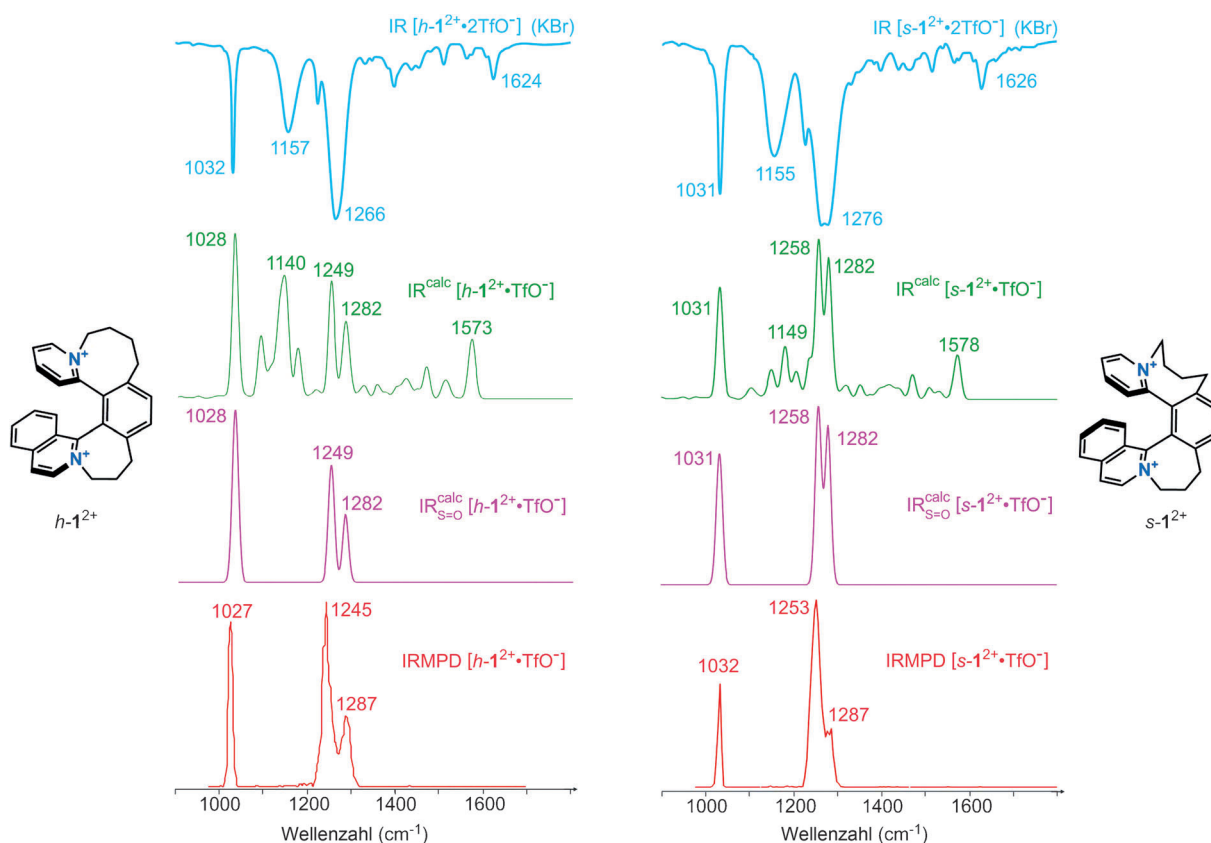


Abbildung 1. IR-Spektren zweier Konformere eines Bispyridinium-Ions mit Triflat-Gegenionen im Bereich von 900 bis 1800 cm^{-1} . Links (von oben): Experimentelles IR-Spektrum von kristallinem $[h-1^{2+} \cdot 2\text{TfO}^-]$ (blau), berechnetes IR-Spektrum des binären Ionenpaars $[h-1^{2+} \cdot \text{TfO}^-]$ (grün), S=O-Banden des berechneten IR-Spektrums des binären Ionenpaars $[h-1^{2+} \cdot \text{TfO}^-]$ (B3LYP/6-311+G(2d,p); rosa) und experimentelles IRMPD-Spektrum von massenselektiertem $[h-1^{2+} \cdot \text{TfO}^-]$ (rot). Rechts: die entsprechende Sequenz für das Sattel-Konformer $s-1^{2+}$.

ist und die Anregungsenergie sich rasch über alle Freiheitsgrade verteilt. Ein nichtergodisches Verhalten ist als Argument sicherlich faszinierend, doch ähnlich wie bei anderen über die Lehrmeinung herausgehenden Phänomenen wird ein solches leicht als Erklärung akzeptiert, obwohl es in verschiedener Hinsicht recht vage bleibt. Beispielsweise können die Befunde in Abbildung 1 auch durch eine besonders ausgeprägte IVR der S=O-Banden erklärt werden, sodass eben genau diese Moden zur bevorzugten Aufheizung der Ionenpaare und damit zum Zerfall führen, während die anderen Banden aufgrund schlechterer IVR nicht genügend Energie aufnehmen und damit unsichtbar bleiben.

Wir hinterfragen die Situation und machen ein Gedankenexperiment, indem wir von der Annahme ausgehen, dass die unerwartet einfachen IRMPD-Spektren in Abbildung 1 auf nichtergodischem Verhalten beruhen. Sollte es sich nicht nur um einen Sonderfall der zugegebenermaßen ungewöhnlichen Moleküle $h-1^{2+}$ und $s-1^{2+}$ handeln, müsste der Effekt auch in anderen Systemen beobachtbar sein. Das Kernargument der oben angeführten Erklärung ist die gehinderte IVR der Triflat-Banden mit dem organischen Rückgrat, welches als Energiesenke fungiert, in der die Energie der adsorbierten IR-Photonen über viele Moden verteilt wird, statt zum Zerfall zu führen. Wenn überhaupt relevant, sollte das nichtergodische Verhalten also mit der Größe (genauer der Zustandsdichte) der beteiligten Komponenten korrelieren, die

entweder aktiv oder inaktiv in Bezug auf die IVR sind. In diesem Zusammenhang ist wohl auch die nichtkovalente Art der Bindung in Ionenpaaren von Bedeutung. Entsprechend unterwerfen wir die Hypothese einem Test mit einfachen Tripel-Ionen^[18] von Tetraalkylammoniumsalzen,^[19] konkret: $[(R_4N^+)(A^-)(R_4N^+)]$ mit $R = \text{Me}$ und $n\text{Bu}$ sowie $A = \text{TfO}$, AcO und ClO_4 . In den entsprechenden IRMPD-Experimenten ist das jeweilige Ammoniumion R_4N^+ das einzige ionische Fragment.

Innerhalb des untersuchten Spektralbereichs zeigt das IRMPD-Spektrum von $[(\text{Me}_4\text{N}^+)(\text{TfO}^-)(\text{Me}_4\text{N}^+)]$ fünf Banden, deren Positionen und Intensitäten gut zum mit Dichtefunktionaltheorie^[20] berechneten IR-Spektrum passen (Abbildung 2a). Im Folgenden beschränken wir uns auf die für die S=O-Streckschwingung charakteristische Bande bei 1280 cm^{-1} und die CH_2 -Biegeschwingungen um 1500 cm^{-1} . Für das gemischte Tripel-Ion $[(\text{Me}_4\text{N}^+)(\text{TfO}^-)(n\text{Bu}_4\text{N}^+)]$ ergibt sich ein ähnliches Muster, auch wenn die IRMPD-Bande bei 1490 cm^{-1} etwas kleiner als die theoretisch vorhergesagte Mode bei 1497 cm^{-1} ist (Abbildung 2b). Vergleichbar frappierend wie in Abbildung 1 ist die Situation im Falle des Tripel-Ions mit zwei „großen“ Alkylammoniumionen: Während das berechnete IR-Spektrum den beiden vorherigen sehr ähnlich ist, wird das IRMPD-Spektrum von $[(n\text{Bu}_4\text{N}^+)(\text{TfO}^-)(n\text{Bu}_4\text{N}^+)]$ (Abbildung 2c) von den S=O-Banden um 1277 cm^{-1} dominiert. Die anderen Banden sind

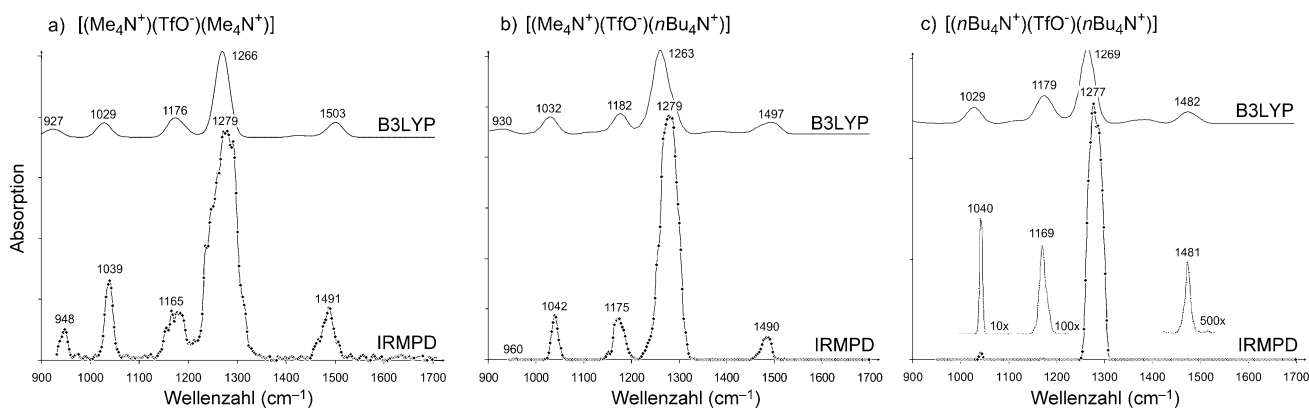


Abbildung 2. Experimentelle IRMPD-Spektren der massenselektierten Tripel-Ionen a) $[(\text{Me}_4\text{N}^+)(\text{TfO}^-)(\text{Me}_4\text{N}^+)]$, b) $[(\text{Me}_4\text{N}^+)(\text{TfO}^-)(n\text{Bu}_4\text{N}^+)]$ und c) $[(n\text{Bu}_4\text{N}^+)(\text{TfO}^-)(n\text{Bu}_4\text{N}^+)]$ im Bereich von 900 bis 1700 cm^{-1} . Oben sind jeweils die berechneten IR-Spektren gezeigt.

zwar im IRMPD-Spektrum sichtbar, und ihre Positionen stimmen gut mit den Berechnungen überein, doch sind ihre Intensitäten deutlich kleiner als vorhergesagt. Insbesondere die CH_2 -Biegeschwingung bei 1481 cm^{-1} ist nahezu komplett unterdrückt und wird erst bei extremer Verstärkung erkennbar, wohingegen die Theorie ein 5:1-Verhältnis der $\text{S}=\text{O}$ - und CH_2 -Banden vorhersagt. Das oben angeführte nichtergodische Verhalten vermag diese Befunde zu erklären: Die unvollständige IVR der $\text{S}=\text{O}$ -Moden bewirkt eine Überhitzung direkt an der Verknüpfungsstelle der Tripel-Ionen, was den raschen Zerfall der nichtkovalenten Komplexe zur Folge hat. Dagegen wird die Energie der von den $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Gruppen adsorbierten Photonen über viele Freiheitsgrade der Ammoniumionen verteilt, sodass es bei IRMPD kaum zum Zerfall kommt.

Eine von verschiedenen anderen Erklärungsmöglichkeiten für das beobachtete Verhalten (siehe die Hintergrundinformationen) läge darin, dass die Bindungsstärken der Tripel-Ionen deutlich differieren. Die berechneten Bindungsdissoziationsenergien (BDE) um $100\text{--}120\text{ kJ mol}^{-1}$ sind jedoch alle sehr ähnlich. Neben den BDE gibt Tabelle 1 auch die Integrale der Banden für die CH_2 -Biegeschwingungen und die $\text{X}=\text{O}$ -Moden von Triflat ($\text{X}=\text{S}$), Acetat ($\text{X}=\text{C}$) und Perchlorat ($\text{X}=\text{Cl}$) an. Ein Vergleich der berechneten Intensitäten mit

Tabelle 1: Verhältnisse der integrierten Banden^[a] der $\text{X}=\text{O}$ -Streckschwingungen (um 1270 cm^{-1} für $\text{X}=\text{S}$, um 1590 cm^{-1} für $\text{X}=\text{C}$ und um 1100 cm^{-1} für $\text{X}=\text{Cl}$) und der CH_2 -Schwingungen bei 1490 cm^{-1} in den berechneten IR-Spektren und den experimentellen IRMPD-Daten verschiedener Tripel-Ionen und ihre berechneten BDE (in kJ mol^{-1}).

Spezies	Theorie	Experiment	BDE
$[(\text{Me}_4\text{N}^+)(\text{TfO}^-)(\text{Me}_4\text{N}^+)]$	5:1	8:1	120
$[(\text{Me}_4\text{N}^+)(\text{TfO}^-)(n\text{Bu}_4\text{N}^+)]$	6:1	19:1	99 ^[b]
			124 ^[c]
$[(n\text{Bu}_4\text{N}^+)(\text{TfO}^-)(n\text{Bu}_4\text{N}^+)]$	5:1	5000:1	103
$[(n\text{Bu}_4\text{N}^+)(\text{AcO}^-)(n\text{Bu}_4\text{N}^+)]$ ^[d]	3:1	3:1	90
$[(n\text{Bu}_4\text{N}^+)(\text{ClO}_4^-)(n\text{Bu}_4\text{N}^+)]$ ^[d]	6:1	38:1	101

[a] Die Integrationen umfassen jeweils $\pm 50\text{ cm}^{-1}$ um das entsprechende Maximum in den Spektren. Aus Wiederholungsmessungen wird der experimentelle Fehler mit $\pm 30\%$ abgeschätzt, was auch als Fehler der Theorie realistisch erscheint. [b] Bildung von $n\text{Bu}_4\text{N}^+$. [c] Bildung von Me_4N^+ . [d] Spektren in den Hintergrundinformationen.

denen im IRMPD streicht die deutliche Diskriminierung der CH_2 -Banden in $[(\text{Bu}_4\text{N}^+)(\text{TfO}^-)(n\text{Bu}_4\text{N}^+)]$ hervor. Der Effekt ist aber nicht pauschal, da sich das entsprechende Acetat, $[(\text{Bu}_4\text{N}^+)(\text{AcO}^-)(n\text{Bu}_4\text{N}^+)]$, bei ähnlicher Größe und vergleichbarem m/z -Wert, völlig „normal“, also ergodisch verhält. Dagegen zeigt auch das Perchlorat $[(\text{Bu}_4\text{N}^+)(\text{ClO}_4^-)(n\text{Bu}_4\text{N}^+)]$ eine Unterdrückung der CH_2 -Banden, doch ist der Effekt weit weniger ausgeprägt als beim Triflat.

Die in Abbildung 1 und Abbildung 2 gezeigten Befunde liefern deutliche experimentelle Hinweise auf unvollständige IVR in nichtkovalenten Ionenpaaren mit Stickstoff-basierten Kationen, wobei der Effekt bei Triflaten besonders ausgeprägt zu sein scheint. Die aus dem Vergleich von Tetraalkylammonium-Ionen hergeleitete Größenabhängigkeit des Effekts stützt die Annahme einer lokalen Überhitzung der Triflateinheit anstelle einer besonders effizienten IVR dieses Anions. Eine derartige lokale Überhitzung kann als nichtergodischer Effekt in einem Molekülverband beträchtlicher Größe klassifiziert werden. Während der Zerfall der Tripel-Ionen nur die Spaltung relativ schwacher, nichtkovalenter Bindungen erfordert, zeigen die Abspaltungen von Trifluorsulfonsäure aus $[h\text{-I}^{2+}\cdot\text{TfO}^-]$ und $[s\text{-I}^{2+}\cdot\text{TfO}^-]$, dass das nichtergodische Verhalten eine Zeitskala umfasst, die für die Knüpfung neuer chemischer Bindungen ausreicht.

Auch über IRMPD als spektroskopische Methode in der Massenspektrometrie hinaus könnte das hier berichtete nichtergodische Verhalten nichtkovalenter Ionenpaare von Bedeutung sein. So wurden vergleichbare Überhitzungsphänomene im Zusammenhang mit den kontrovers diskutierten spezifischen Mikrowelleneffekten vorgeschlagen,^[21] wobei ebenfalls oft Ionenpaare beteiligt sind.^[22] Wir sind von Rückschlüssen in diese Richtung weit entfernt, doch ist der Effekt an sich sicherlich von breiterem Interesse, und wir sind gespannt, ob sich auch andere $\text{S}=\text{O}$ -Anionen ähnlich verhalten.

Eingegangen am 4. Mai 2012

Online veröffentlicht am 15. August 2012

Stichwörter: Ionenpaare · IR-Spektroskopie · Nichtergodisches Verhalten · Pyridinium-Ionen · Triflat

- [1] a) B. K. Carpenter, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 57–89; b) B. K. Carpenter, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 736–747; c) U. Lourderaj, K. Park, W. L. Hase, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *27*, 361–403.
- [2] a) M. Gruebele, R. Bigwood, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *17*, 91–145; b) H. S. Yoo, D. A. McWhorter, B. H. Pate, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1380–1387; c) Y. Yamada, Y. Katsumoto, T. Ebata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1170–1185; d) T. Ebata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 127–151.
- [3] F. Feil, S. Naumov, J. Michaelis, R. Valiullin, D. Enke, J. Kärger, C. Bräuchle, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1178–1181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1152–1155.
- [4] E. W. G. Diau, J. L. Herek, Z. H. Kim, A. H. Zewail, *Science* **1998**, *279*, 847–851.
- [5] R. J. Holiday, C. H. Kwon, C. J. Annesley, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 133101.
- [6] a) G. Depke, C. Lifshitz, H. Schwarz, E. Tziday, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 824–825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 792–793; b) J. A. Nummela, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8512–8513; c) X. Zhang, W. Zummack, D. Schröder, F. A. Weinhold, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11815–11819.
- [7] a) F. Tureček, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5954–5963; b) J. Laskin, J. H. Futrell, I. K. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9598–9599; c) C. L. Moss, W. Liang, X. Li, F. Tureček, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2012**, *23*, 446–459.
- [8] L. Shi, S.-Y. Liu, R. A. Zubarev, *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 1710–1718.
- [9] D. Schröder, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2012**, *18*, 139–148.
- [10] J.-M. Zhang, J. P. Camden, A. L. Brunsvold, H. P. Upadhyaya, T. K. Minton, G. C. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8896–8897.
- [11] Ein „Highlight“ über die Kontrolle chemischer Reaktionen durch Licht: M. Olivucci, F. Santoro, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6420–6424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6322–6325.
- [12] a) D. Schröder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6382–6390; b) D. Schröder, *Acc. Chem. Res.* **2012**, DOI: 10.1021/ar3000426.
- [13] L. Adriaenssens, L. Severa, D. Koval, I. Císařová, M. Martínez Belmonte, E. C. Escudero-Adán, P. Novotná, P. Sázlová, J. Vávra, R. Pohl, D. Šaman, M. Urbanová, V. Kašička, F. Teplý, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2314–2320.
- [14] a) L. MacAleese, P. Maitre, *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, *26*, 583–605; b) N. C. Polfer, J. Oomens, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 468–494; c) J. Roithová, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 547–559.
- [15] L. Severa, M. Jirásek, P. Švec, F. Teplý, Á. Révész, D. Schröder, V. Kašička, D. Koval, I. Císařová, D. Šaman, *ChemPlusChem* **2012**, DOI: 10.1002/cplu.201200009.
- [16] a) A. Givan, A. Loewenschuss, C. J. Nielsen, M. Rozenberg, *J. Mol. Struct.* **2007**, *830*, 21–34; b) für eine Verwendung in IRMPD-Experimenten, siehe: D. Schröder, L. Ducháčková, J. Tarábek, M. Karwowska, K. Fijalkowski, M. Ončák, P. Slavíček, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2444–2451.
- [17] a) D. Schröder, H. Schwarz, P. Milko, J. Roithová, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8346–8353; b) J. Roithová, P. Milko, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 281–288.
- [18] Zum Konzept der Ionenpaarbildung: Y. Marcus, G. Hefter, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4585–4621.
- [19] D. Schröder, L. Ducháčková, I. Jušinski, M. Eckert-Maksić, J. Heyda, L. Tůma, P. Jungwirth, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *490*, 14–18.
- [20] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [21] a) D. Stuerge in *Microwaves in Organic Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg. A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 1–61; b) A. de La Hoz, Á. Díaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164–178; c) C. O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1127–1139; d) J. R. Schmink, N. E. Leadbeater, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3842–3846; e) G. Gutmann, A. M. Schwan, B. Reichart, C. Gspan, F. Hofer, C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7778–7782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7636–7640.
- [22] L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199–9223.