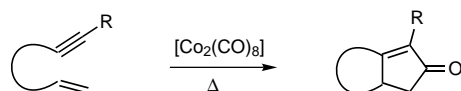


Neue Entwicklungen der Pauson-Khand-Reaktion**

Oliver Geis und Hans-Günther Schmalz*

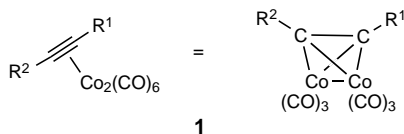
Der Einzug übergangsmetallvermittelter und -katalysierter Reaktionen in die Organische Synthese hat deren Leistungsfähigkeit in den letzten zwei Jahrzehnten entscheidend gestärkt.^[1] Eine der ältesten und nützlichsten C-C-Verknüpfungen ist dabei die 1971 entdeckte Pauson-Khand-Reaktion,^[2] bei der aus einem Alkin und einem Alken in Gegenwart von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ unter Insertion von Kohlenmonoxid ein Cyclopentenon entsteht. Dies entspricht formal einer $[2+2+1]$ -Cycloaddition (Schema 1). Das außerordentliche Potential



Schema 1. Pauson-Khand-Reaktion.

dieser Reaktion wird durch viele, meist intramolekulare Anwendungen in Synthesen belegt.^[3]

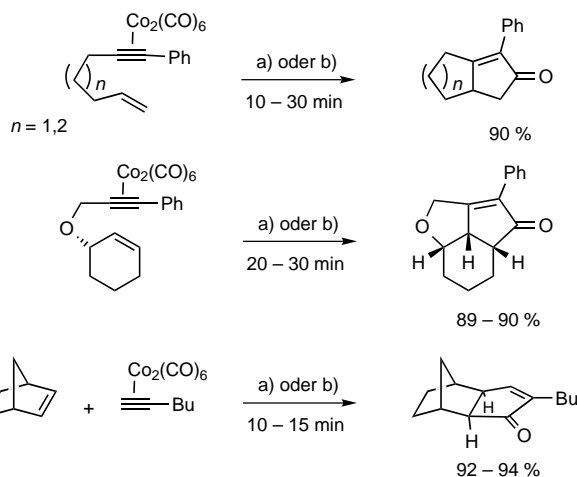
Obwohl bereits in einer der ersten Mitteilungen die Möglichkeit einer katalytischen Reaktionsführung erwähnt wird,^[2b] mußten anfänglich fast immer stöchiometrische Mengen der Metallverbindung eingesetzt werden, um akzeptable Ausbeuten zu erzielen. Meistens wurden die im allgemeinen leicht herstellbaren, luftstabilen $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Komplexe der Alkin-Komponente (**1**) thermisch ($60\text{--}120^\circ\text{C}$) mit dem Alken (gelegentlich unter CO-Atmosphäre) zur Reaktion gebracht – bei relativ langen Reaktionszeiten (oft Tage) und nicht immer guten Ausbeuten.



Verbesserte Reaktionsbedingungen

Nachdem der große synthetische Wert der Pauson-Khand-Reaktion erkannt worden war, setzten Anfang der neunziger Jahre intensive Bemühungen ein, die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Eine Verbesserung brachte der Einsatz von *N*-Oxiden tertiärer Amine, die durch oxidative Entfernung von CO-Liganden freie Koordinationsstellen an den Übergangsmetallzentren schaffen. Dadurch laufen die Reaktionen innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur mit guten Ausbeuten ab.^[4] Die wohl beste Vorschrift zur stöchiometrischen

trischen Pauson-Khand-Reaktion beschrieben kürzlich Sugihara et al.^[5] Sie beobachteten, daß mit primären Aminen als Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit stark steigt. Selbst mit nur 3.5 Äquivalenten Cyclohexylamin werden nach wenigen Minuten exzellente Ausbeuten erhalten, wenn die Reaktion in 1,2-Dichlorethan bei 83°C unter Argon durchgeführt wird. Alternativ gelingen die Reaktionen auch in einem 1:3-Gemisch aus 1,4-Dioxan und 2*N* wäßrigem Ammoniak bei 100°C (Schema 2).^[5]

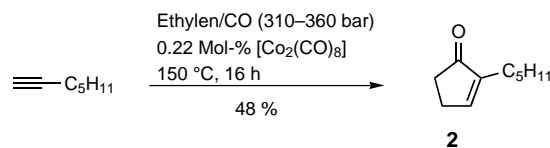


Schema 2. Stöchiometrische Pauson-Khand-Reaktionen nach Sugihara. a) 3.5 Äquiv. Cyclohexylamin, 1,2-Dichlorethan, 83°C ; b) 1,4-Dioxan/2*N* NH_3 (aq) (1:3), 100°C .

Katalytische Varianten

Die Pauson-Khand-Reaktion erfüllt nur dann das Kriterium der Atomökonomie,^[6] wenn sie katalytisch abläuft. Außerdem ist es aus technisch-industrieller Sicht nicht akzeptabel, stöchiometrische Mengen der Übergangsmetallverbindung einzusetzen. Es wundert daher nicht, daß sich in den letzten Jahren mehrere Arbeitsgruppen damit beschäftigten, katalytische Varianten zu entwickeln.

Aufbauend auf den Arbeiten von Pauson und Billington^[2, 7] zeigten Rautenstrauch et al. 1990 am Beispiel der Synthese der Dihydrojasmonat-Vorstufe **2** (Schema 3), daß unter CO-Druck bei hohen Temperaturen katalytische Pauson-Khand-Reaktionen in akzeptablen Ausbeuten realisierbar sind.^[8] Wie aus späteren Arbeiten von koreanischen Gruppen hervorgeht, gelingen noch effizientere Umsetzungen (ebenfalls unter CO-Druck) mit modifizierten Cobalt-Katalysatorsyste-

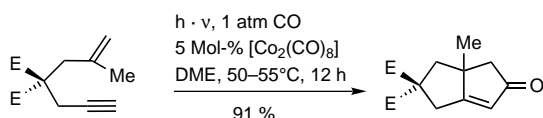


Schema 3. Katalytische Pauson-Khand-Reaktion nach Rautenstrauch.

[*] Prof. Dr. H.-G. Schmalz, Dipl.-Chem. O. Geis
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Fax: (+49) 30-314-21105
E-mail: schmalz@wap0109.chem.tu-berlin.de

[**] O. G. dankt dem Graduiertenkolleg „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“ für ein Doktorandenstipendium.

men ($[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{P}(\text{OPh})_3$, $[(\text{Indenyl})\text{Co}(\text{cod})]$, $[\text{Co}(\text{acac})_2]/\text{NaBH}_4$) oder mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in superkritischen Medien.^[9] Pagenkopf und Livinghouse erzielten 1996 in einer einfach durchzuführenden Reaktion unter Photoaktivierung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ bei nur geringem CO-Überdruck sehr gute Ausbeuten (Schema 4).^[10]

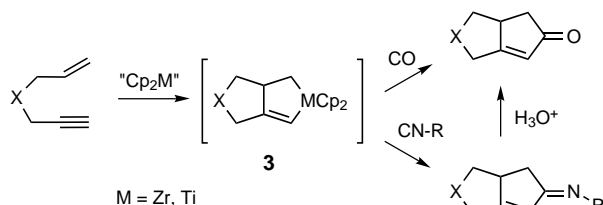


Schema 4. Photochemisch induzierte, katalytische Pauson-Khand-Reaktion nach Livinghouse.

Während mit einer Reihe von Carbonylkomplexen anderer Übergangsmetalle (Fe, Mo, W, Ni) bislang lediglich stöchiometrische Pauson-Khand-artige Reaktionen durchgeführt werden konnten,^[11] berichteten kürzlich zwei japanische Arbeitsgruppen unabhängig voneinander über effiziente, Ruthenium-katalysierte (intramolekulare) Pauson-Khand-Reaktionen. In Dimethylacetamid^[12] oder Dioxan^[13] entstehen in Gegenwart von zwei Mol-% $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ bei 140–160 °C und einem CO-Druck zwischen 10–15 atm die gewünschten Cyclopentenone in guten bis sehr guten Ausbeuten.

Pauson-Khand-artige Reaktionen mit Hilfe von Metallocenen

Negishi et al. zeigten, daß die Umsetzung von Eninen mit in situ erzeugtem „Zirconocen“ zu Metallacyclopentenonen vom Typ **3** führt, welche mit Kohlenmonoxid zu den typischen Pauson-Khand-Produkten abreagieren (Schema 5).^[14] Tamao

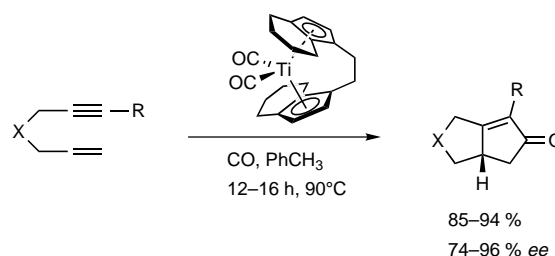


Schema 5. Metallocen-vermittelte Pauson-Khand-artige Reaktionen.

et al. wiesen nach, daß Enine mit Isocyaniden in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an $[\text{Ni}(\text{cod})_2]/n\text{Bu}_3\text{P}$ zu Iminocyclopentenonen reagieren.^[15] Aufbauend auf diesen Grundlagen entwickelten Buchwald und Mitarbeiter eine Titanocen-Methodik, bei der die intermediären Titanacyclopentene zunächst mit Isocyaniden abgefangen und die resultierenden Imine nachträglich zu den Cyclopentenonen hydrolysiert werden.^[16] Es gelang sogar, die Reaktionen katalytisch durchzuführen, indem Trialkylsilylcyanide als Isocyanidquelle und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ oder eine in situ aus $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ oder EtMgBr erzeugte Verbindung als Katalysator verwendet wurden.^[17] Auch ein auf einer Nickelverbindung basierendes Katalysatorsystem ($[\text{Ni}(\text{cod})_2]/\text{bdpeda}$, $\text{bdpeda} = N,N'$ -Bis(diphenylmethylen)ethylen-diamin) wurde entwickelt.^[18]

Buchwald und Mitarbeiter veröffentlichten 1996 ein hervorragendes Verfahren zur direkten, Titanocen-katalysierten

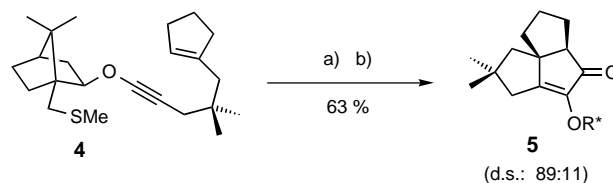
Cyclocarbonylierung von Eninen.^[19] Diese katalytische Methode hat eine Reihe von Vorteilen: Sie ist schon bei geringem CO-Überdruck möglich, toleriert eine Reihe funktioneller Gruppen, funktioniert sogar mit disubstituierten Alkenen und liefert die Cyclopentenone in hohen Ausbeuten (> 85 %). Für dieses Verfahren, das auch aus industrieller Sicht attraktiv sein sollte, wurde später eine enantioselektive Variante entwickelt: In Gegenwart von 5–20 Mol-% $[(S,S)\text{-(ebthi)Ti}(\text{CO})_2]$ (ebthi = Ethylenbis(tetrahydroindenyl)) als chiralem Katalysator^[20] entstehen die gewünschten Cyclopentenone in hoher Enantiomerenreinheit (Schema 6).^[21]



Schema 6. Enantioselektive, katalytische Cyclisierung nach Buchwald.

Asymmetrische Pauson-Khand-Reaktionen

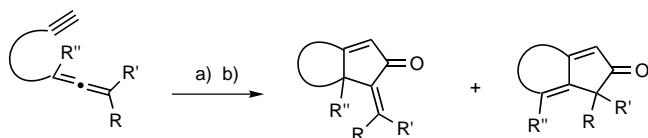
Natürlich fehlte es nicht an Bemühungen, die klassische Pauson-Khand-Reaktion asymmetrisch zu gestalten. So reagieren Verbindungen, die aus Cobaltkomplexen vom Typ **1** durch Substitution eines Carbonylliganden durch ein chirales Phosphan (Glyphos) hergestellt wurden, mit zum Teil hoher Enantioselektivität.^[22] Das Verfahren ist jedoch für eine präparative Nutzung recht aufwendig. Eleganter erscheint die Konzeption von Kerr et al., denen es gelang, signifikante Enantioselektivitäten (max. 44 % ee) bei intermolekularen Pauson-Khand-Reaktionen zu erzielen, indem sie chirale Aminoxide einsetzten.^[23] Einen anderen Ansatz wählten Pericàs, Greene und Mitarbeiter, die mit Hilfe chiral modifizierter Edukte asymmetrische Pauson-Khand-Reaktionen realisierten,^[24] deren Nutzen sie durch Totalsynthesen von Hirsuten,^[25] Brefeldin A,^[26] und β -Cuparenon^[27] belegten. Das Konzept bewährte sich auch in einer kürzlich erschienenen Synthese des (+)-15-Norpentalenens, bei der im Schlüsselschritt das Enin **4** zu dem tricyclischen Produkt **5** umgesetzt wurde (Schema 7).^[28] Die Herstellung der chiral modifizierten Edukte ist jedoch relativ aufwendig. Vor diesem Hintergrund gewinnt die erwähnte katalytische, enantioselektive Methodik von Buchwald zusätzlich an Attraktivität. Es wäre interessant, sie einmal an den achiralen Analoga der von Pericàs eingesetzten Ausgangsverbindungen zu testen.



Schema 7. Diastereoselektive Pauson-Khand-Reaktion mit einem chiral modifizierten Edukt nach Pericàs. a) 1.1 Äquiv. $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$; b) 9 Äquiv. *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid, 20 °C.

Pauson-Khand-Reaktionen mit Allenen

Wie verschiedene Autoren zeigten, entstehen in einer Pauson-Khand-artigen Reaktion Methylencyclopentenone aus Alkinen, Allenen und Kohlenmonoxid, wenn stöchiometrische Mengen an $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ oder $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ oder katalytische Mengen an $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ eingesetzt werden.^[19, 29] Cazes und Mitarbeiter berichteten, daß auch cobaltvermittelte inter- und intramolekulare Umsetzungen von Allenen mit Alkinen realisierbar sind (Schema 8).^[30] Meistens entstehen dabei

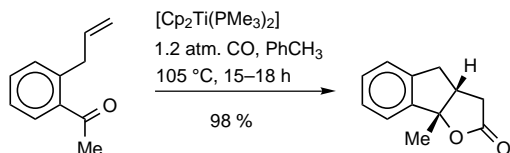


Schema 8. Pauson-Khand-Reaktionen mit Allenen. a) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$; b) 6 Äquv. *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid, THF/ CH_2Cl_2 , $-78^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$, 3 h.

bevorzugt die β -Methylencyclopentenone, in intramolekularen Reaktionen müssen jedoch di- bzw. trisubstituierte Allene eingesetzt werden, da niedriger substituierte Allene in Gegenwart von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ zur Polymerisation neigen.

„Hetero-Pauson-Khand-Reaktionen“ zur Synthese von γ -Butyrolactonen

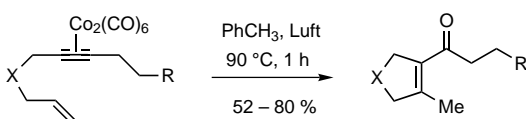
Der Arbeitsgruppe von Buchwald gelang es, γ -Butyrolactone durch eine Metallocen-vermittelte Cyclisierung von Enonen (und Inonen) mit Kohlenmonoxid im Sinne einer $[2 + 2 + 1]$ -Addition zu synthetisieren und damit erstmals eine „Hetero-Variante“ der Pauson-Khand-Reaktion zu realisieren.^[31] Die Reaktionen gelingen mit stöchiometrischen und katalytischen Mengen an $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ in hoher Ausbeute wie das Beispiel in Schema 9 zeigt.



Schema 9. Beispiel einer „Hetero-Pauson-Khand-Reaktion“ nach Buchwald.

Die „unterbrochene“ Pauson-Khand-Reaktion

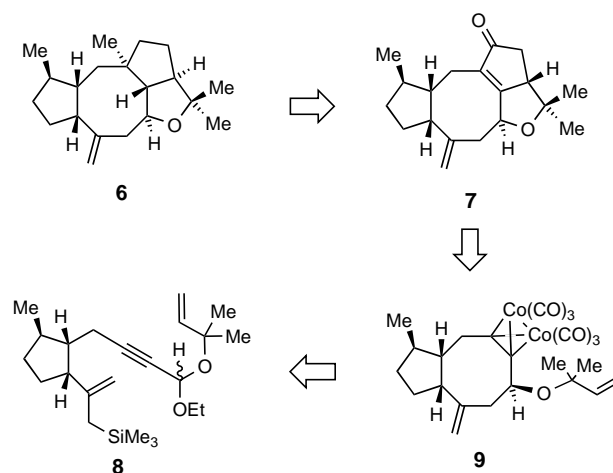
Krafft et al. fanden heraus, daß bei Umsetzungen von Enin- $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Komplexen neben den erwarteten Cyclopentenon-Derivaten durch Oxidation der primären Enin-Cyclisierungsprodukte erhebliche Mengen monocyclischer Nebenprodukte entstehen können.^[32] Tatsächlich läßt sich die herkömmliche Pauson-Khand-Reaktion nahezu vollständig unterdrücken, wenn die Umsetzungen in einer Luft-Atmosphäre durchgeführt werden. Ein Beispiel für eine derartige „unterbrochene“ Pauson-Khand-Reaktion zeigt Schema 10.



Schema 10. „Unterbrochene Pauson-Khand-Reaktion“ nach Krafft.

Neuere Anwendungen der Pauson-Khand-Reaktion in der Synthese

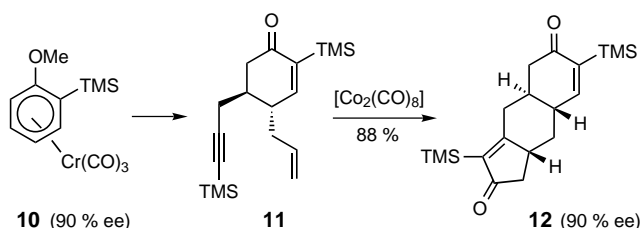
Der große Wert der Pauson-Khand-Reaktion für die Synthese von Naturstoffen und anderen komplexen Verbindungen wurde vielfach dokumentiert.^[3] Eines der eindrucksvollsten Beispiele ist die Synthese des marinen Naturstoffes (+)-Epoxydictymen **6** durch Schreiber und Mitarbeiter (Schema 11).^[33] Die Strategie dieser Synthese zeichnet sich vor



Schema 11. Strategie der Synthese von (+)-Epoxydictymen nach Schreiber in retrosynthetischer Darstellung.

allem dadurch aus, daß eine intramolekulare Nicholas-Reaktion^[34] (d.h. die Lewisäure-vermittelte Cyclisierung von **8**) zur Herstellung des eigentlichen Pauson-Khand-Eduktes **9** genutzt wird, das dann zu der Epoxydictymen-Vorstufe **7** reagiert.

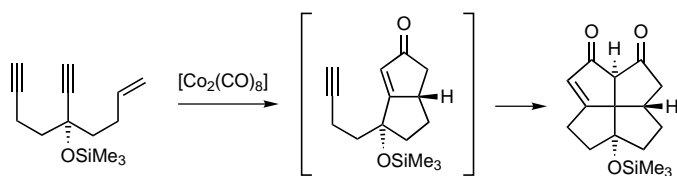
Auch eine kürzlich von Kündig und Mitarbeitern beschriebene Reaktionssequenz verdient Beachtung (Schema 12).^[35] Der planar-chirale Aren- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex **10** wird im ersten



Schema 12. Kombinierte Aren- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - und Pauson-Khand-Chemie.

Schritt in einem Ein-Topf-Verfahren unter Chiralitätstransfer zu dem Enin **11** umgesetzt, das dann in guter Ausbeute und vollkommen diastereoselektiv das tricyclische Pauson-Khand-Produkt **12** liefert.

Schließlich sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß sich auch mehrere Pauson-Khand-Reaktionen in einer Domino-Reaktion in Serie schalten lassen.^[36, 37] Eine besonders überzeugende Anwendung dieses Konzepts ist die von Thommen und Keese realisierte Synthese eines Fenestrans (Schema 13).^[36]



Schema 13. Fenestran-Synthese nach Keese durch Domino-Pauson-Khand-Reaktion.

Fazit

Die Pauson-Khand-Reaktion hat in jüngster Zeit einen beachtlichen Reifegrad erlangt und sich – zusammen mit den verwandten metallocen-katalysierten Transformationen – in der organischen Synthese etabliert. Mit ihrer Hilfe gelingt der Aufbau komplexer Moleküle aus strukturell einfachen Edukten in konvergenter und atomökonomischer Weise, gelegentlich sogar mit hoher Enantioselektivität. So ist es nicht weiter verwunderlich, daß eine zunehmende Zahl von Arbeitsgruppen diese Reaktion nutzt und weiterentwickelt. Dazu gehört im Zeitalter der kombinatorischen Chemie natürlich auch die Umsetzung festphasengebundener Substrate.^[38]

Stichwörter: Cobalt • Cycloadditionen • Homogene Katalyse • Metallocene • Pauson-Khand-Reaktionen

- [1] a) L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**; b) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- [2] a) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 36; b) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, M. I. Foreman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 977; c) P. L. Pauson, I. U. Khand, *Ann. NY Acad. Sci.* **1977**, 295, 2.
- [3] Übersichten über die Pauson-Khand-Reaktion: a) P. L. Pauson, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5855; b) P. L. Pauson in *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1987**, S. 233; c) N. E. Schore, *Org. React.* **1991**, 40, 1; d) in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1037; e) in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 703; Übersicht über metallvermittelte Cycloadditionen: f) H.-W. Frühauf, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 523.
- [4] a) S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5289; b) N. Jeong, Y. K. Chung, B. Y. Lee, S. H. Lee, S.-E. Yoo, *Synlett* **1991**, 204; c) A. R. Gordon, C. Johnstone, W. J. Kerr, *ibid.* **1996**, 1083.
- [5] a) T. Sugihara, M. Yamada, H. Ban, M. Yamaguchi, C. Kaneko, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2801; b) für eine verwandte Arbeit, in der eine Methode zur In-situ-Komplexierung von Alkinen mit CoBr₂, Zn und CO beschrieben wird, siehe: T. Rajesh, M. Periasamy, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 117.
- [6] a) B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471; b) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 259.
- [7] D. C. Billington, W. J. Kerr, P. L. Pauson, C. F. Farnocchi, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, 213.
- [8] V. Rautenstrauch, P. Mégard, J. Conesa, W. Küster, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1413.
- [9] a) N. Jeong, S. H. Hwang, Y. Lee, Y. K. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3159; b) B. Y. Lee, Y. K. Chung, N. Jeong, Y. Lee, S. H. Hwang, *ibid.* **1994**, 116, 8793; c) N. Y. Lee, Y. K. Chung, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3145; d) N. Jeong, S. H. Hwang, Y. W. Lee, Y. S. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10549.
- [10] B. L. Pagenkopf, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2285.
- [11] a) A. J. Pearson, R. A. Dubbert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 202; b) A. J. Pearson, R. A. Dubbert, *Organometallics* **1994**, 13, 1656; c) T. R. Hoye, J. A. Suriano, *ibid.* **1992**, 11, 2044; d) *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1154; e) C. Mukai, M. Uchiyama, M. Hanaoka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1014; f) N. Jeong, S. J. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4027; g) L. Pagès, A. Llebaria, F. Camps, E. Molins, C. Miravittles, J. M. Moretó, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10449.
- [12] T. Kondo, N. Suzuki, T. Okada, T.-a. Mitsudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6187.
- [13] T. Morimoto, N. Chatani, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3762.
- [14] a) E.-i. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2568; b) E.-i. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2829; c) E.-i. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3336.
- [15] a) K. Tamao, K. Kobayashi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1286; b) *Synlett* **1992**, 539.
- [16] R. B. Grossmann, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5803.
- [17] a) S. C. Berk, R. B. Grossmann, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4912; b) *ibid.* **1994**, 116, 8593; c) F. A. Hicks, S. C. Berk, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2713.
- [18] M. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4498.
- [19] F. A. Hicks, N. M. Kablaoui, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9450.
- [20] Verwendung von ebthi-Komplexen in der enantioselektiven Synthese: A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1262.
- [21] F. A. Hicks, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11688.
- [22] a) P. Bladon, P. L. Pauson, H. Brunner, R. Eder, *J. Organomet. Chem. Asymmetry* **1990**, 1, 711; c) A. M. Hay, W. J. Kerr, G. G. Kirk, D. Middlemiss, *Organometallics* **1995**, 14, 4986.
- [23] a) W. J. Kerr, G. G. Kirk, D. Middlemiss, *Synlett* **1995**, 1085; b) W. J. Kerr, D. M. Lindsay, J. S. Scott, S. Watson, Poster Nr. 318, vorgestellt auf dem 9th Iupac Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, Göttingen, **1997**.
- [24] a) J. Castro, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, A. E. Greene, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 307; b) V. Bernardes, X. Verdaguier, N. Kardos, A. Riera, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. E. Greene, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 575; c) X. Verdaguier, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, V. Bernardes, A. E. Greene, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2153; d) S. Fonquerna, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, *Tetrahedron* **1995**, 51, 4239; e) *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10225; f) E. Montenegro, M. Poch, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 335.
- [25] J. Castro, H. Sörensen, A. Riera, C. Morin, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. E. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9388.
- [26] V. Bernardes, N. Kann, A. Riera, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. E. Greene, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6670.
- [27] J. Castro, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, A. E. Greene, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 9016.
- [28] J. Tormo, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4851.
- [29] a) R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 23; b) J. L. Kent, H. Wan, K. M. Brummond, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2407.
- [30] a) M. Ahmar, F. Antras, B. Cazes, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4417; b) M. Ahmar, O. Chabanis, J. Gauthier, B. Cazes, *ibid.* **1997**, 38, 5277; c) M. Ahmar, C. Locatelli, D. Colombier, B. Cazes, *ibid.* **1997**, 38, 5281.
- [31] a) N. M. Kablaoui, F. A. Hicks, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5818; b) *ibid.* **1997**, 119, 4424.
- [32] M. E. Krafft, A. M. Wilson, O. A. Dasse, B. Shao, Y. Y. Chung, Z. Fu, L. V. R. Bonaga, M. K. Mollmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6080.
- [33] a) T. F. Jamison, S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5505; b) *ibid.* **1997**, 119, 4353.
- [34] K. M. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 207.
- [35] A. Quattropiani, G. Anderson, G. Bernardinelli, E. P. Kündig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4773.
- [36] M. Thommen, R. Keese, *Synlett* **1997**, 231.
- [37] S. G. Van Ornum, J. M. Cook, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3657.
- [38] a) G. L. Bolton, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3433; b) J. L. Spitzer, M. J. Kurth, N. E. Shore, S. D. Najdi, *Tetrahedron* **1997**, 53, 6791; c) G. L. Bolton, J. C. Hodges, J. R. Rubin, *ibid.* **1997**, 53, 6611.