

Katalysierte Tandemreaktion aus Cyclisierung und Pinakol-Umlagerung von 3-Silyloxy-1,5-eninen**

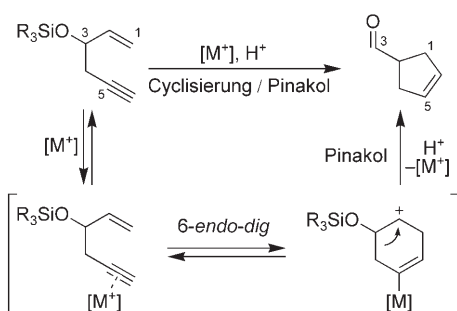
Stefan F. Kirsch,* Jörg T. Binder, Benedikt Crone, Alexander Duschek, Timm T. Haug, Clémence Liébert und Helge Menz

Der effiziente Aufbau von Naturstoffen und zunehmend komplexen Pharmazeutika erfordert die stete Entwicklung neuer Methoden für ihre stereokontrollierte Synthese. In diesem Zusammenhang haben sich kationische Cyclisierungen, die durch eine Pinakol-Umlagerung terminiert werden, als wertvoll erwiesen.^[1–3] Beispielsweise nutzten Overman und Mitarbeiter Tandemreaktionen aus Prins-Cyclisierung und Pinakol-Umlagerung für die Synthese von oxacyclischen und carbocyclischen Naturstoffen wie (–)-Citreooviral^[4] und (+)-Shahamin K.^[5] Verschiedene funktionelle Gruppen zur Initiierung von kationischen Reaktionskaskaden mit anschließender Pinakol-Umlagerung wurden bereits detailliert untersucht,^[6] weit weniger geläufig ist dagegen die Aktivierung von π -Systemen zu diesem Zweck.^[7] Hier berichten wir über die erste Tandemreaktion aus Cyclisierung und Pinakol-Umlagerung, die durch eine Gold(I)-katalysierte Alkin-Aktivierung initiiert wird.

In Weiterführung unserer Studien auf diesem Gebiet^[8] identifizierten wir 3-Silyloxy-1,5-enine als potenziell nützliche Substratklasse (Schema 1). Wir erwarteten, dass die Ko-

ordination eines weichen Kations an die Alkynylgruppe eine 6-endo-dig-Carbocyclisierung einleitet.^[9–11] Nach unserem Plan sollte das kationische Intermediat^[12] einer irreversiblen Pinakol-Umlagerung unterliegen, die durch nachfolgende Protonierung der Kohlenstoff-Übergangsmetall-Bindung an C5 bei gleichzeitiger Regenerierung des Katalysators eine Cyclopenteneinheit liefert.

Um die Durchführbarkeit dieses Konzeptes zu prüfen, untersuchten wir einführend die Umsetzung von 3-Triethylsilyloxy-1,5-enin **1a** zu Aldehyd **2a** (Tabelle 1). Wegen ihrer besonderen Affinität zu Alkinen erhofften wir uns von Edelmetallkationen wie Pt^{II}, Au^I oder Au^{III} eine nennenswerte Aktivität in dieser Reaktion.^[13,14] Zur Vermeidung einer konkurrierenden Heterocyclisierung durch eine freie Hydroxygruppe^[9,12] wurden 3-Silyloxy-1,5-enine eingesetzt. Dies machte eine externe Protonenquelle zur Rückgewinnung des Katalysators durch Protonolyse erforderlich.^[15] Die Umsetzung von Enin **1a** in Gegenwart einer katalytischen Menge an PtCl₂ in Toluol bei 100 °C lieferte nach 24 h den *cis*-verknüpften Carbocyclus **2a** in einer Ausbeute an isoliertem Produkt von 37 %, wobei 1.1 Äquiv. 2-Propanol als Protonenquelle verwendet wurden. In 30 % Ausbeute wurde die Biarylverbindung **3a** erhalten, deren Bildung vermutlich aus einer konkurrierenden Aromatisierung des vorgeschlagenen sechsgliedrigen kationischen Intermediates resultiert. Unter Verwendung des kationischen Triphenylphosphingold(I)-Komplexes, der sich durch Aktivierung von 10 Mol-% [AuCl(PPh₃)] mit 5 Mol-% AgSbF₆ erhalten ließ, wurde **1a** in einer sauberen und schnellen Reaktion in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur in Aldehyd **2a** überführt. Die Reaktion kann auch bei geringerer Katalysatorbeladung durchgeführt werden (2 Mol-% [AuCl(PPh₃)]/1 Mol-% AgSbF₆), jedoch wird dann für einen vollständigen Umsatz eine längere Reaktionsdauer benötigt. Da sowohl das Ausgangsmaterial als auch das Produkt bereits durch Spuren von AgSbF₆ vollständig zersetzt werden, führten Katalysatoren, die in situ durch Dechlorierung von [AuCl(PPh₃)] mit AgSbF₆ erzeugt wurden, zu geringen Ausbeuten. Infolgedessen wurde [AuCl(PPh₃)] vor seiner Verwendung als Katalysator durch Reaktion mit 0.5 Äquiv. AgSbF₆ in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur aktiviert. Die Aktivierung von [AuCl(PPh₃)] durch AgBF₄ wurde ebenfalls untersucht, ohne dass unter diesen Bedingungen Produktbildung beobachtet wurde. Ohne Anionenaustausch war [AuCl(PPh₃)] unreaktiv. Sterisch anspruchsvolle Alkohole wie 2-Propanol erwiesen sich als effiziente Additive für Cyclisierungs-Pinakol-Reaktionen.^[16] Die Verwendung von Wasser als Protonenquelle lieferte das gewünschte Produkt in verminderten Ausbeuten.

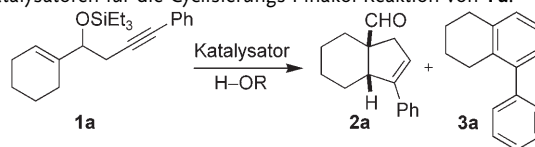


Schema 1. Geplante Tandemreaktion aus Cyclisierung und Pinakol-Umlagerung.

[*] Dr. S. F. Kirsch, J. T. Binder, B. Crone, A. Duschek, T. T. Haug, C. Liébert, H. Menz
Department Chemie
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2891-3315
E-Mail: stefan.kirsch@ch.tum.de

[**] Dieses Projekt wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Olaf Ackermann für HPLC-Unterstützung sowie Prof. Thorsten Bach und seiner Gruppe für hilfreiche Anregungen und großzügige Unterstützung.

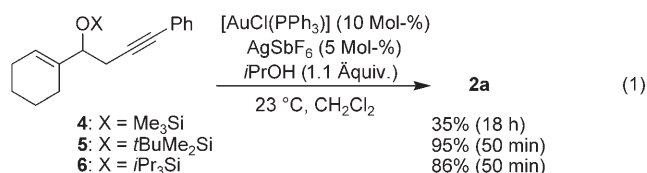
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 1: Effizienz von Übergangsmetallkatalysatoren für die Cyclisierungs-Pinacol-Reaktion von **1a**.^[a]


Nr.	Katalysator (Mol-%)	Bedingungen	Ausbeute [%] ^[b]		
			1a ^[c]	2a	3a
1	PtCl ₂ (5)	<i>i</i> PrOH (1.1 Äquiv.), 100°C, Toluol, 24 h	0	37	30
2	CuI (10)	<i>i</i> PrOH (1.1 Äquiv.), 80°C, DMF, 24 h	44	21	15
3 ^[d]	[AuCl(PPh ₃)] (10)/AgSbF ₆ (5)	<i>i</i> PrOH (1.1 Äquiv.), 23°C, CH ₂ Cl ₂ , 10 min	0	93	0
4 ^[d]	[AuCl(PPh ₃)] (2)/AgSbF ₆ (1)	<i>i</i> PrOH (1.1 Äquiv.), 23°C, CH ₂ Cl ₂ , 150 min	0	81	0
5 ^[d]	[AuCl(PPh ₃)] (10)/AgSbF ₆ (5)	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O (10:1), 23°C, 60 min	0	39	0
6	[AuCl(PPh ₃)] (10)/AgBF ₄ (5)	<i>i</i> PrOH (1.1 Äquiv.), 23°C, CH ₂ Cl ₂ , 24 h	> 95	0	0
7	[{Au(PPh ₃) ₃ O}BF ₄] (5)	<i>i</i> PrOH (1.1 Äquiv.), 23°C, CH ₂ Cl ₂ , 24 h	> 95	0	0
8	AgSbF ₆ (5)	<i>i</i> PrOH (1.1 Äquiv.), 23°C, CH ₂ Cl ₂ , 60 min	0	0	0

[a] Bedingungen: **1a** (0.1 M), Katalysator, Additiv, Lösungsmittel. [b] Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung. [c] Zurückgewonnene Ausgangsverbindung. [d] Der Präkatalysator [AuCl(PPh₃)] wurde durch Reaktion mit 0.5 Äquiv. AgSbF₆ in CH₂Cl₂ aktiviert.

Andere Trialkylsilylether lieferten ebenfalls Cyclopentenprodukte [Gl. (1)]. Die in der Reaktion von Silylether **4**



(X = Me₃Si) beobachtete niedrige Ausbeute resultiert sehr wahrscheinlich aus dem teilweisen Verlust der SiMe₃-Gruppe unter den Reaktionsbedingungen. Dagegen führten stabilere Silylether wie **5** (X = *t*BuMe₂Si) und **6** (X = *i*Pr₃Si) zur sauberen Bildung von Aldehyd **2a**.

Die Anwendungsbreite dieser Dominoreaktion wird aus Tabelle 2 ersichtlich. Eine Vielzahl an 3-Silyloxy-1,5-eninen mit Aryl-, Heteroaryl-, Alkyl- und Wasserstoffsubstitution am Alkinterminus wurde effizient in die entsprechenden Cyclopentenderivate überführt. Wie der Aufbau von quartären Kohlenstoffzentren und komplexen bicyclischen Verbindungen (z. B. **2**, **8**, **18**) veranschaulicht, ist der einfache Zugang zu komplexen Strukturelementen ein besonderes Merkmal dieser neuen Route zu Cyclopentenderivaten.^[17] Wichtig ist die Tatsache, dass alle Reaktionen in dieser Studie nur ein einziges Diastereomer lieferten (d.r. > 95:5).^[18]

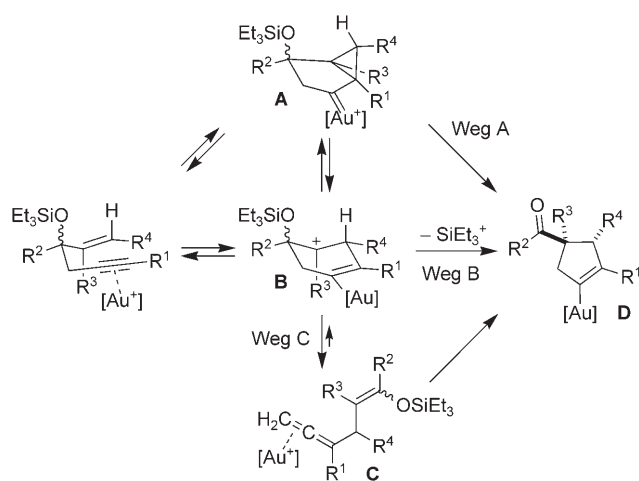
Dem ursprünglichen Entwurf entsprechend sind diese Befunde

im Einklang mit einem Cyclisierungs-Pinacol-Mechanismus, in dem das sich im Gleichgewicht mit Cyclopropylgoldcarben **A** befindende kationische Intermediat **B** durchlaufen wird (Schema 2, Weg B). Alternativ könnte die Reaktion auch direkt über Spezies **A** (Weg A) verlaufen.^[9,12c] Ein Mechanismus, bei dem das sechsgliedrige Intermediat **B** zum Allenintermediat **C** weiterreagiert, ist ebenfalls möglich

Tabelle 2: Au^I-katalysierte Tandemreaktionen aus Enin-Cyclisierung und Pinacol-Umlagerung.^[a]

Nr.	Substrat	Produkt ^[b]	Ausbeute [%] ^[c]
1			83
2	R ¹ = <i>o</i> -MeO(C ₆ H ₄)	2c	81
3	R ¹ = 2-Thienyl	2d	71
4	R ¹ = Me	2e	54
5	R ¹ = H	2f	68
6			73
7 ^[d]			72
8 ^[d]	R ² = H, R ⁴ = Me	11	28
9 ^[e]	R ² = H, R ⁴ = H	12	28
	R ² = Me, R ⁴ = Me	13	55
10			50
11			67
12			65

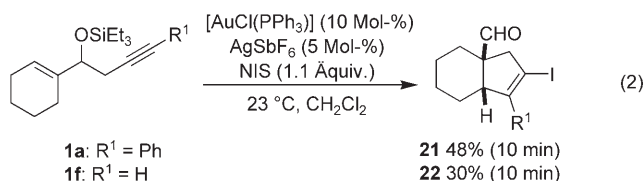
[a] Bedingungen: Substrat (0.1 M), 10 Mol-% [AuCl(PPh₃)], 5 Mol-% AgSbF₆, 1.1 Äquiv. *i*PrOH, 23°C, CH₂Cl₂. [b] Die Relativkonfiguration wurde durch ¹H-NMR-NOE-Experimente bestimmt. [c] Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung. [d] X = *t*BuMe₂Si. [e] X = Et₃Si.



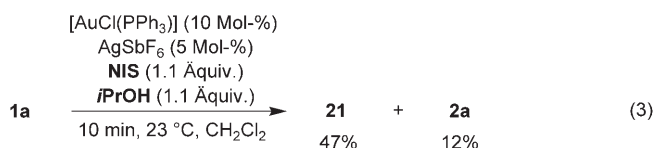
Schema 2. Plausibler Cyclisierungs-Pinacol-Mechanismus.

(Weg C). In dieser Sequenz würde einer auf „cyclization induced rearrangement“ (CIR)^[19] basierenden [3,3]-sigmatropen Umlagerung eine intramolekulare 5-*endo-trig*-Cyclisierung folgen.^[15,20] In jedem Fall ergibt die Protodemetallierung des resultierenden Organogoldintermediates **D** das Produkt bei gleichzeitiger Regenerierung des Katalysators.

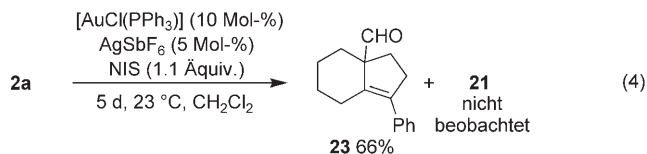
Durch Verwendung anderer Elektrophile sollte die Anwendungsbreite der Au^I-katalysierten Sequenz vergrößert werden. So wurde Alkenyliodid **21** in Gegenwart von *N*-Iodsuccinimid (NIS) (10 Mol-% [AuCl(PPh₃)], 5 Mol-% AgSbF₆, 1.1 Äquiv. NIS, 23 °C, CH₂Cl₂) in einer schnellen, Au^I-katalysierten Reaktion aus Enin **1a** (R¹ = Ph) in 48 % Ausbeute erhalten [Gl. (2)]. Ohne einen Au^I-Katalysator



wurde das Ausgangsmaterial nicht umgesetzt.^[21] Eine detaillierte Diskussion des Mechanismus der Au^I-katalysierten Umlagerung in Gegenwart von NIS wäre an dieser Stelle verfrüht, es soll aber angemerkt werden, dass die selektive Einführung des Iodsubstituenten an C5 durch eine schnelle Ioddemetallierung von Vinylgold(I)-Intermediat **D** erklärt werden kann.^[22] Die Verwendung einer Mischung von *i*PrOH und NIS führte zur hauptsächlichen Bildung von Iodalddehyd **21** [Gl. (3)]. Auszuschließen ist hier ein Mechanismus, der über eine schnelle Reaktion zu Cyclopenten **2a** und eine anschließende Iodierung der neu gebildeten Alkenfunktion



läuft, da unter den Reaktionsbedingungen Aldehyd **2a** nicht zu Iodcyclopenten **21** umgesetzt wurde. Stattdessen bildete sich in einer langsamen Reaktion **23**, das Produkt der Doppelbindungsisomerisierung [Gl. (4)].



Zusammenfassend gilt: Polyfunktionelle Cyclopentenderivate können stereoselektiv in einer effizienten Au^I-katalysierten Sequenz aus 3-Silyloxy-1,5-eninen synthetisiert werden. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach einem neuartigen Mechanismus aus Cyclisierung und anschließender Umlagerung des kationischen Organogoldintermediates. Obwohl sich unsere Untersuchungen auf diesem Gebiet noch in einer frühen Phase befinden, ist der große Nutzen dieser neuen Methode zum Aufbau von Carbocyclen bereits offensichtlich. Weitere Anwendungen dieses Konzeptes und detaillierte mechanistische Studien sind derzeit in Arbeit.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift (Synthese von **2a**; Tabelle 1, Nr.3): Eine Lösung von [AuCl(PPh₃)] (22.4 mg, 10 Mol-%) in CH₂Cl₂ (0.3 mL) wurde zu einer Lösung von AgSbF₆ (7.8 mg, 5 Mol-%) in CH₂Cl₂ (0.3 mL) gegeben. Die Mischung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende Suspension wurde durch Celite filtriert und im Vakuum eingedunstet. Zum Rückstand wurde eine Lösung von **1a** (156 mg, 0.45 mmol) und *i*PrOH (0.04 mL, 0.50 mmol) in CH₂Cl₂ (4.5 mL) gegeben. Die bläuliche Lösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum eingedunstet. Nach säulenchromatographischer Trennung über Kieselgel (Pentan/EtOAc 98:2) wurde **2a** als farbloses Öl erhalten (94.7 mg, 0.42 mmol, 93 %). *R*_f = 0.42 (Pentan/EtOAc 95:5); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.20–1.26 (m, 2H), 1.43–1.45 (m, 1H), 1.57–1.66 (m, 3H), 1.68–1.72 (m, 1H), 2.06–2.10 (m, 1H), 2.53 (d, *J* = 16.7 Hz, 1H), 2.70 (dd, *J* = 16.7, 2.7 Hz, 1H), 3.16 (t, *J* = 5.8 Hz, 1H), 6.02 (s, 1H), 7.23 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.32 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.41 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 9.52 ppm (s, 1H); ¹³C-NMR (90.6 MHz, CDCl₃): δ = 21.9, 22.9, 27.1, 28.5, 36.3, 44.1, 56.7, 123.5, 126.1, 127.4, 128.6, 135.4, 148.0, 205.6 ppm. MS (70 eV): *m/z* (%): 226 (58) [*M*⁺], 197 (100), 156 (52); HR-MS: ber. für C₁₆H₁₈O: 226.1358, gef.: 226.1356.

Eingegangen am 6. November 2006

Online veröffentlicht am 20. Februar 2007

Stichwörter: Cyclisierungen · Dominoreaktionen · Gold · Homogene Katalyse · Umlagerungen

[1] Übersichten: L. E. Overman, L. D. Pennington, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7143.

[2] Weitere Beispiele: a) J.-H. Youn, J. Lee, J. K. Cha, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2935; b) B. M. Trost, A. Brandi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5041.

[3] Übersichten zu Dominoreaktionen: a) K. C. Nicolaou, D. J. Edmonds, P. G. Bulger, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7292; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7134; b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115.

- [4] N. Hanaki, J. T. Link, D. W. C. MacMillan, L. E. Overman, W. G. Trankle, J. A. Wurster, *Org. Lett.* **2000**, 2, 223.
- [5] A. D. Lebsack, L. E. Overman, R. J. Valenteckovich, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4851.
- [6] L. E. Overman, J. P. Wolfe, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6421.
- [7] a) S. F. Kirsch, J. T. Binder, C. Liébert, H. Menz, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5878; b) E. Jiménez-Núñez, C. K. Clavierie, C. Nieto-Oberhuber, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5452; c) J. P. Markham, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9708.
- [8] a) H. Menz, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4795; b) J. T. Binder, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2151; c) M. H. Suhre, M. Reif, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3925.
- [9] Katalytische Cycloisomerisierungen von 1,5-Eninen bei gleichzeitiger Reaktion mit Nucleophilen: a) L. Zhang, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6962; b) M. R. Luzung, J. P. Markham, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10858.
- [10] Weitere Cycloisomerisierungen von 1,5-Eninen durch π -Aktivierung: a) S. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14274; b) J. Sun, M. P. Conley, L. Zhang, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9705; c) N. Marion, P. de Fremont, G. Lemiere, E. D. Stevens, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2006**, 2048; d) F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4129; e) V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8654.
- [11] Übersichten zu Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen von Eninen: a) S. Ma, S. Yu, Z. Gu, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 200; b) C. Bruneau, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2328; c) A. M. Echavarren, C. Nevado, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 431; d) S. T. Diver, A. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1317.
- [12] Ausgewählte Beispiele zu Sequenzen, die durch π -Aktivierung bei gleichzeitiger Reaktion mit Nucleophilen initiiert werden. 1. Alkine: a) P. Y. Toullec, E. Genin, L. Leseurre, J.-P. Genêt, V. Michelet, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7427; b) J. Barluenga, A. Diéguez, A. Fernández, F. Rodríguez, F. J. Fañanás, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2091; c) C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1677; d) V. Belting, N. Krause, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4489; e) A. S. K. Hashmi, M. C. Blanco, E. Kurpejović, W. Frey, J. W. Bats, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 709; f) A. Fürstner, P. W. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15024; g) C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2402; h) C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2627; i) A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2285; 2. Alkene: j) A. Fürstner, C. Aïssa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6306; k) J. H. Koh, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3459.
- [13] Übersichten zur Goldkatalyse: a) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333; b) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7896; c) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6990; d) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 387.
- [14] Neuere Beispiele zu goldkatalysierten Dominoreaktionen: a) P. Dubé, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12062; b) D. Hildebrandt, G. Dyker, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6728; c) J. Zhao, C. O. Hughes, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7436; d) I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12050; e) C. Nieto-Oberhuber, S. López, E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5916; f) J. Zhang, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6856; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6704; g) A. L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16804; h) A. S. K. Hashmi, L. Grundl, *Tetrahedron* **2005**, 61, 6231.
- [15] S. T. Staben, J. J. Kennedy-Smith, D. Huang, B. K. Corkey, R. L. LaLonde, F. D. Toste, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5991.
- [16] Die Zugabe von *t*BuOH (1.1 Äquiv.) ergab für **2a** eine Ausbeute von 86%, während MeOH zu einer Mischung von nicht weiter identifizierten Verbindungen führte.
- [17] Die Umlagerung von 1,5-Eninen war auf Substrate limitiert, die Alkene mit einem zusätzlichen Substituenten an C2 aufwiesen. Bei der versuchten Umlagerung von 1,2-disubstituierten Alkenen konnten unter den Reaktionsbedingungen nur Spuren des gewünschten Cyclopentens beobachtet werden. In diesen Fällen kann die Bildung des Hauptproduktes über eine Sequenz aus Eliminierung und anschließender Hydratisierung der Dreifachbindung erklärt werden.
- [18] Andere Diastereomere wurden bei der ¹H-NMR-Analyse der Reaktionsmischung nicht beobachtet.
- [19] a) L. E. Overman, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 579; b) B. D. Sherry, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15978.
- [20] Maßgebliche Referenz zur Allenaktivierung durch Au^I: N. Morita, N. Krause, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1897, zit. Lit.
- [21] Unter Verwendung einer bereits etablierten Methode für elektrophile Cyclisierungen durch I₂ wurde **21** in geringen Ausbeuten aus **1a** gebildet [I₂ (3 Äquiv.), NaHCO₃ (3 Äquiv.), 23 °C, 18 h, CH₃CN, 11 %]: T. Yao, X. Zhang, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 7679, zit. Lit.
- [22] Beispiele zur Reaktion einer Vinylgoldspezies mit elektrophilem Iod: a) A. Buzas, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2006**, 8, 515; b) A. Buzas, F. Istrate, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1957; c) A. Buzas, F. Gagosz, *Synlett* **2006**, 2727.