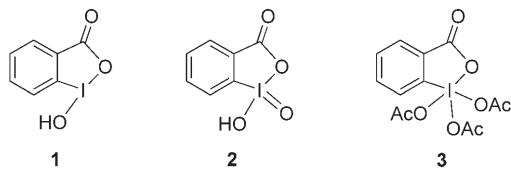


## Tetrafluor-IBA und -IBX: hypervalente Iodreagentien\*\*

Robert D. Richardson, Jameel M. Zayed, Sabine Altermann, Daniel Smith und Thomas Wirth\*

Hypervalente Iodreagentien,<sup>[1]</sup> besonders cyclische Iodane und Periodane wie IBA (1), IBX (2) und Dess-Martin-Periodinan (DMP, 3), haben vielfältige Anwendungen in der

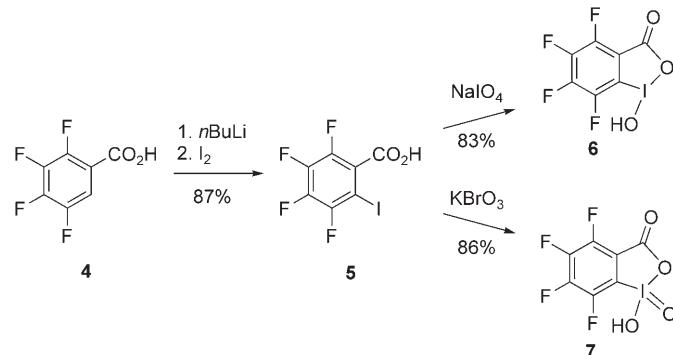


Synthese gefunden:<sup>[2]</sup> DMP (3) hat sich bei der selektiven Oxidation von Alkoholen zu Carbonylverbindungen und in Kaskadenreaktionen bewährt.<sup>[3]</sup> IBX (2) kann eine Vielzahl nützlicher Transformationen bewirken,<sup>[2b]</sup> darunter die Einführung einer  $\alpha,\beta$ -Doppelbindung in Carbonylverbindungen,<sup>[4]</sup> Oxidationen benzylischer Methylen- und Methylgruppen oder Cyclisierungen durch Ein-Elektronen-Übertragungsprozesse.<sup>[5]</sup>

IBX (2) hat jedoch mehrere Nachteile: Es kann explodieren<sup>[6]</sup> und ist schwer löslich, sodass Anwendungen oft auf polare Lösungsmittel wie DMSO beschränkt sind<sup>[3–5]</sup> und die Reaktionen oftmals bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden müssen. Die Zugabe von Additiven zu 2 zur Stabilisierung<sup>[7]</sup> oder Reaktivitätserhöhung<sup>[4]</sup> die Funktionalisierung des Arylrests in 2 zur Erhöhung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln<sup>[8]</sup> oder in Wasser<sup>[9]</sup> sowie die Anknüpfung an einen Polymerträger<sup>[10]</sup> haben nur einige der Probleme gelöst. Auch theoretische Untersuchungen mit dem Ziel einer Reaktivitätssteigerung wurden publiziert.<sup>[11]</sup> IBA (1) und seine Derivate sind wegen ihrer geringen Reaktivität als Oxidationsmittel und besonders als Hypernucleofuge selten in der Synthese anzutreffen.<sup>[12]</sup> Von der erhöhten Löslichkeit und Reaktivität von [Bis(trifluoracetoxy)iod]pentfluorbenzol<sup>[13]</sup> und anderen hypervalenten Iodverbindungen mit fluorierten Seitenketten<sup>[14]</sup> inspiriert, haben wir die

Fluorierung des Arylrests von 2-Iodbenzoësäure zur Lösung vieler der Probleme mit cyclischen Iodanen vorgeschlagen. Hier berichten wir von den unseres Wissens ersten hypervalenten Verbindungen, die aus 2,3,4,5-Tetrafluor-6-iodbenzoësäure (5) erhalten werden, und diskutieren ihre Strukturen und Reaktivitäten.

Verbindung 5 wurde bereits als Produkt einer Iodolyse organischer Quecksilerverbindungen beschrieben.<sup>[15]</sup> Um den Einsatz giftiger Verbindungen zu vermeiden und höhere Ausbeuten zu erreichen, entwickelten wir eine eigene Synthese von 5. Deprotonierung von kommerziell erhältlicher 2,3,4,5-Tetrafluorbenzoësäure (4) mit einem Überschuss *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei (notwendigen) niedrigen Temperaturen, gefolgt von einer Reaktion mit elementarem Iod, lieferte 5 in von der Ansatzgröße unabhängigen, guten Ausbeuten (Schema 1). Die Säure 5 konnte leicht durch Waschen mit Hexan gereinigt werden.



Schema 1. Synthese von 5–7.

Die Oxidation von 5 zum  $\lambda^3$ -Iodan 6 (FIBA) gelang unter Modifizierung der Reaktionsbedingungen bei der Synthese von IBA (1):<sup>[16]</sup> Die Säure 5 wurde unter Rückfluss mit einem Äquivalent Natriumperiodat in Trifluoressigsäure/Wasser (1:1) umgesetzt, wobei 6 in guten Ausbeuten rein erhalten wurde, was  $^{19}\text{F}$ -NMR- und  $^{19}\text{F}\text{ }^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch bestätigt wurde (Schema 1). Ein Überschuss Natriumperiodat führte zur Bildung nicht abtrennbarer Iod(V)-Produkte. Bei der Synthese von IBA findet unter diesen Reaktionsbedingungen keine derartige Überoxidation statt.  $\lambda^5$ -Iodan 7 (FIBX) wurde ebenfalls in guten Ausbeuten und hoher Reinheit ( $^{19}\text{F}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}\text{ }^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse) durch Umsetzung von 5 mit Kaliumbromat in verdünnter Schwefelsäure erhalten, analog zur Synthese von IBX (2).<sup>[17]</sup> Die Reaktion von 5 mit rauchender Salpetersäure in Trifluoressigsäureanhydrid [unter diesen Reaktionsbedingungen wird Pentfluoriodbenzol zur entsprechenden Bis(trifluoracetoxy)iodverbin-

[\*] Dr. R. D. Richardson, J. M. Zayed, S. Altermann, D. Smith, Prof. Dr. T. Wirth  
School of Chemistry  
Cardiff University  
Park Place, Cardiff CF10 3AT (Großbritannien)  
Fax: (+44) 29-2087-6968  
E-Mail: wirth@cf.ac.uk  
Homepage: <http://www.cf.ac.uk/chemistry/wirth>

[\*\*] Wir danken R. J. Jenkins für die temperaturabhängigen NMR- und  $^{19}\text{F}$ -Entkopplungsexperimente sowie J. C. Knight für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse. EPSRC danken wir für Unterstützung und dem „National Mass Spectrometry Service Centre“ in Swansea für massenspektrometrische Daten.

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

dung oxidiert<sup>[18]</sup>] führten zur Bildung des Iod(III)-Reagens **6**, allerdings in geringerer Reinheit. Versuche zur Oxidation von **5** mit Trifluorperessigsäure<sup>[19]</sup> oder mit Dimethyldioxiran<sup>[20]</sup> waren erfolglos, und das Startmaterial wurde unverändert zurückgewonnen. Auch konnte **7** nicht in das entsprechende fluorierte Dess-Martin-Periodinan überführt werden. Die Reaktion mit Essigsäure und Acetanhydrid führte zur vollständigen Reduktion zu der Iod(I)-Verbindung, und eine Reaktion mit Trifluoressigsäureanhydrid ergab laut <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum nur ein komplexes Gemisch.

Die <sup>19</sup>F<sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **5–7** zeigen eine Tieffeldverschiebung des mit dem Iodatom verknüpften Kohlenstoffatoms um 23.7 ppm bei Oxidation von Iod(I) zu Iod(III) und eine weitere Tieffeldverschiebung von 17.1 ppm nach Oxidation zu Iod(V) (Tabelle 1). Bei den nichtfluorierten

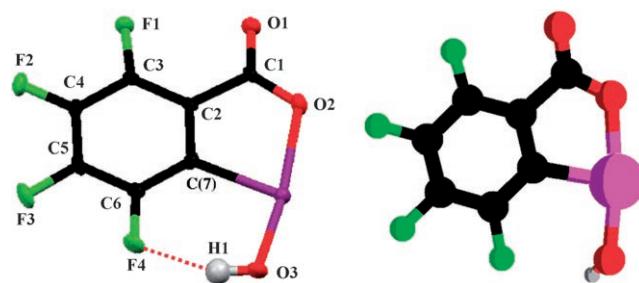
**Tabelle 1:** <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen [ppm] ausgewählter Kohlenstoffatome in cyclischen Iodanen.

	I <sup>I</sup>	I <sup>III</sup>	I <sup>V</sup>
$\delta(\text{C=O})^{[b]}$	<b>5:</b> 164.1	<b>6:</b> 162.4	<b>7:</b> 162.6
$\delta(\text{C=O})$	<b>168.1</b> <sup>[a][24]</sup>	<b>1:</b> 167.7 <sup>[24]</sup>	<b>2:</b> 167.5 <sup>[23]</sup>
$\delta(\text{C-I})^{[b]}$	<b>5:</b> 77.1	<b>6:</b> 100.8	<b>7:</b> 117.9
$\delta(\text{C-I})$	94.0 <sup>[a][24]</sup>	1: 120.4 <sup>[24]</sup>	2: 146.6 <sup>[23]</sup>
$\Delta\delta(\text{C=O})$ zu I <sup>I</sup> <sup>[b]</sup>	0.0	−1.7	−1.5
$\Delta\delta(\text{C=O})$ zu I <sup>I</sup>	0.0	−0.4	−0.6
$\Delta\delta(\text{C-I})$ zu I <sup>I</sup> <sup>[b]</sup>	0.0	+23.7	+40.8
$\Delta\delta(\text{C-I})$ zu I <sup>I</sup>	0.0	+26.4	+52.6

[a] 2-Iodbenzoësäure. [b] Tetrafluorderivat.

Verbindungen wird eine ähnliche Tieffeldverschiebung von 26.4 bzw. 26.2 ppm des gleichen Kohlenstoffatoms beobachtet (Tabelle 1).<sup>[21]</sup> Ähnliche Trends von <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen werden bei Oxidation nichtcyclischer Aryliodide zu den jeweiligen Iod(III)- und Iod(V)-Verbindungen beobachtet.<sup>[21]</sup> So kann man bereits anhand der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren eine klare Unterscheidung zwischen den verschiedenen Oxidationsstufen des Iods vornehmen. Dagegen sind die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen der Carbonylgruppe unabhängig von der Oxidationsstufe des Iodatoms. Die IR-Wellenzahlen der Carbonylgruppe wurden ursprünglich zur Zuordnung der cyclischen Strukturen von IBA (**1**) und IBX (**2**) genutzt.<sup>[22]</sup> Die Wellenzahl der C=O-Schwingung von **5**<sup>[15]</sup> beträgt 1705 cm<sup>−1</sup>, nach Oxidation zu Iod(III) findet man 1643 cm<sup>−1</sup> (**6**), und die weitere Oxidation zu Iod(V) liefert einen Wert von 1661 cm<sup>−1</sup> (**7**). Die IR-Wellenzahlen für 2-Iodbenzoësäure,<sup>[23]</sup> **1**<sup>[22,23]</sup> und **2**<sup>[23]</sup> betragen 1680, 1620 bzw. 1640 cm<sup>−1</sup>. Die Carbonylwellenzahlen bei Ersatz der vier Wasserstoffatome durch Fluor unterscheiden sich um etwa 20 cm<sup>−1</sup>. Die IR-Spektren können daher zur raschen Bestimmung der Oxidationsstufe von 2-Iodbenzoësäuren herangezogen werden.

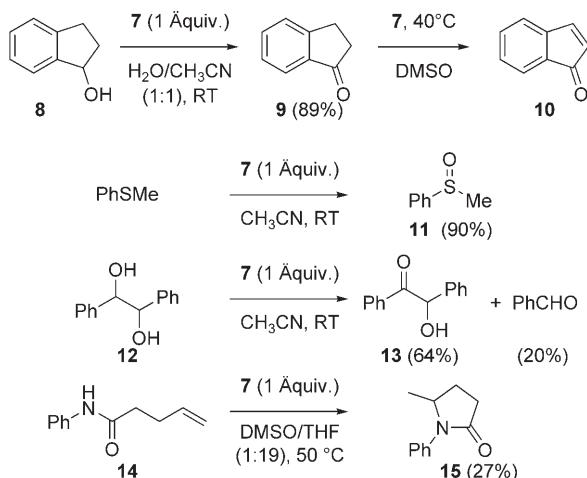
Die Struktur von FIBA (**6**) wurde röntgenographisch zweifelsfrei zugeordnet (Abbildung 1).<sup>[25]</sup> Sie ähnelt bis auf den vergrößerten Winkel C7–I1–O3 [97° (**6**) gegenüber 89° (**1**)], der der intramolekularen O3–H1–F4-Wasserstoffbrücke Rechnung trägt, stark derjenigen von **1**.<sup>[26]</sup> Die berechnete Struktur von **6** auf dem HF/6-31G(d,p)-Niveau<sup>[27]</sup> mit einem LANL2DZ(d,p)-Basissatz für Iod<sup>[28]</sup> zeigt ebenfalls eine Vorzugskonformation mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke, allerdings ist diese Struktur nicht ganz planar.



**Abbildung 1:** Experimentelle (links) und berechnete Molekülstruktur (rechts) von **6**.

Die Acidität von FIBA (**6**) und FIBX (**7**) ist sicher höher als die von IBA (**1**) bzw. IBX (**2**), allerdings ist davon auszugehen, dass Mechanismen einstufiger Oxidationsprozesse dadurch nicht beeinflusst werden.<sup>[29]</sup> Die erhöhte Acidität kann jedoch einen Einfluss auf säureempfindliche Folgereaktionen haben.<sup>[30]</sup> **7** ist besser wasserlöslich als **2**, seine Löslichkeit in perfluorierten Lösungsmitteln ist jedoch vernachlässigbar. **7** ist reaktiver als **2**, was durch mehrere Reaktionen bestätigt wird. Bekanntlich reagiert **2** in einer Radikalreaktion mit THF bei  $T > 80^\circ\text{C}$ .<sup>[5a]</sup> Untersuchungen zur Reaktivität von **7** mit <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen zeigten, dass **7** mit THF bei bereits 40°C reagiert.

Einfache Oxidationen gelingen mit FIBX (**7**) ähnlich effizient wie mit IBX (**2**), mit dem Vorteil, dass andere Lösungsmittel als DMSO verwendet werden können. So wird 2-Indanol (**8**) bei Raumtemperatur in einem Acetonitril-Wasser-Gemisch (1:1) binnen vier Stunden vollständig zu Indanon **9** oxidiert (Schema 2). In diesem Lösungsmittelgemisch wird auch keine Weiteroxidation zum  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Indanon **10** beobachtet. Die Oxidation von **8** zu **9** verläuft rascher in DMSO (30 min), und selbst bei Raumtemperatur wird **10** gebildet. Bei dieser Reaktion erzeugtes **6** reagiert mit **9** (siehe Schema 3), was zu Nebenreaktionen in der  $\alpha$ -Position von **9** führt. Auch andere Lösungsmittel können für Oxidationen verwendet werden: So lässt sich Thioanisol in Acetonitril in 90% Ausbeute zum Sulfoxid **11** oxidieren. Dabei müssen keine quartären Ammoniumsalze zur Erhöhung von



**Schema 2:** Reaktionen mit FIBX (**7**).

Löslichkeit und Reaktivität<sup>[7b,31]</sup> zugesetzt werden, und es wird kein Sulfon gebildet. Anders als **2**<sup>[32]</sup> kann **7** Diole wie **12** spalten, bei Raumtemperatur in Acetonitril werden Benzoin (**13**) und Benzaldehyd erhalten. **7** kann auch die radikalische Cyclisierung ungesättigter Amide wie **14** induzieren. Die Cyclisierung verläuft etwas rascher als mit **2** und liefert das Lactam **15**. Nach sechs Stunden bei 90 °C beträgt der Umsatz 35 % mit **7** und 30 % mit **2**. Die Oxidation von THF durch **7** ist allerdings ein bedeutender Reaktionsweg.

Es gibt viele aktuelle Beispiele für durch **2** vermittelte Reaktionen, von denen hier die  $\alpha$ -Hydroxylierung von  $\alpha$ -Alkinylketonen,<sup>[33]</sup> die Synthese von Z-Endionen,<sup>[34]</sup> die Aromatisierung von Dihydropyridinen,<sup>[35]</sup> oxidative Passerini-Reaktionen,<sup>[36]</sup> Diolspaltungen,<sup>[37]</sup> Alkinkupplungen<sup>[38]</sup> und Oxidationen von Aldehyden zu Nitrilen<sup>[39]</sup> erwähnt werden sollen. Die Verwendung von FIBX (**7**) anstelle von IBX (**2**) in einigen dieser Reaktionen ist vielversprechend.

Wegen seiner geringen Reaktivität lohnt sich der Einsatz von IBA (**1**) kaum<sup>[40]</sup> – anders sieht es hingegen bei seinem Tetrafluorderivat FIBA (**6**) aus: Die mit Diphenyldiselenid katalysierte Cyclisierung von **16** zum Butenolid **17** gelingt mit **6** (Schema 3),<sup>[41]</sup> nicht aber mit **1**. Das Gleiche gilt für  $\alpha$ -

## Experimentelles

Synthese von **5**: *n*-Butyllithium (68 mL, 2.5 M in Hexan, 170 mmol) wird bei –78 °C zu einer Lösung von **4** (15 g, 77 mmol) in wasserfreiem THF (250 mL) gegeben. Die entstandene Suspension wird 3 h bei –78 °C gerührt, anschließend wird langsam eine Lösung von Iod (23 g, 90 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) zugegeben, bis die braune Farbe des Iods nicht mehr verschwindet. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gewärmt und bei Verschwinden der braunen Färbung zusätzliche Iodlösung zugegeben. Die Reaktion wird durch tropfenweise Zugabe von gesättigter Natriumhydrogensulfit-Lösung bis zur Entfärbung gestoppt und dann eingeeengt. Das Rohprodukt wird mit Hexan (100 mL) 4 h gerührt. **5** (18.2 g, 57 mmol, 74 %) wird als Feststoff abfiltriert, mit Hexan (30 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Einengen des Filtrats und Rühren mit Hexan (20 mL) wird weitere Säure **5** (3.2 g, 10 mmol, 13%; Gesamtausbeute: 21.4 g, 67 mmol, 87 %) erhalten.

Schmp. 125–126 °C;  $^{19}\text{F}$ -NMR (283 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ )  $\delta_{\text{F}} = -116.0$  (1F, dd,  $J = 24.3, 6.9$  Hz, ICCF), –140.5 (1F, dd,  $J = 20.8, 10.4$  Hz, HO<sub>2</sub>CCCF), –152.4 (1F, t,  $J = 20.8$  Hz, CFCFCFCF), –154.2 ppm (1F, t,  $J = 24.3$  Hz, CFCFCFCF);  $^{19}\text{F}$  $^{13}\text{C}$ -NMR (76 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ )  $\delta_{\text{C}} = 164.1$  (C=O), 149.7 (CC=O), 147.2 (CF), 143.7 (CF), 139.8 (CF), 125.6 (CF), 77.1 ppm (CI).

Synthese von **6**: In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[16]</sup> werden **5** (1.60 g, 5 mmol) und Natriumperiodat (1.1 g, 5.1 mmol) in Trifluoressigsäure (10 mL) und dest. Wasser (10 mL) 3 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die entstandene Suspension wird im Vakuum eingeeengt, in Eiswasser (5 mL) aufgeschlämmt, abfiltriert, mit Eiswasser (5 mL) und Hexan (10 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man **6** (1.40 g, 4.17 mmol, 83 %). Eine Probe zur Röntgenstruktur- und Elementaranalyse wurde durch Umkristallisation aus MeCN/DMSO (etwa 4:1) als prismenförmige Kristalle erhalten.

Schmp. 179–180 °C; IR:  $\tilde{\nu} = 3060, 1643, 1619, 1596, 1496, 1349, 1055, 597$  cm<sup>–1</sup>;  $^{19}\text{F}$ -NMR (283 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ )  $\delta_{\text{F}} = -140.0$  (1F, dd,  $J = 24.3, 10.4$  Hz, CFCFCFCF), –140.1–140.5 (1F, m, CFCFCFCF), 148.0 (1F, td,  $J = 24.3, 10.4$  Hz, CFCFCFCF), –151.1 ppm (1F, t,  $J = 24.3$  Hz, CFCFCFCF);  $^{19}\text{F}$  $^{13}\text{C}$ -NMR (76 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ )  $\delta_{\text{C}} = 162.4$  (C=O), 148.5 (CF), 148.7 (CF), 144.0 (CC=O), 141.8 (CF), 118.5 (CF), 100.8 ppm (CI); MS (EI)  $m/z$  (%): 320(8), 376 (28), 177 (18), 148 (23), 127 (36), 99 (53), 44 (100); C,H-Analyse (%) ber. für C<sub>7</sub>HF<sub>4</sub>IO<sub>3</sub>: C 25.01, H 0.30; gef. C 24.93, H 0.25.

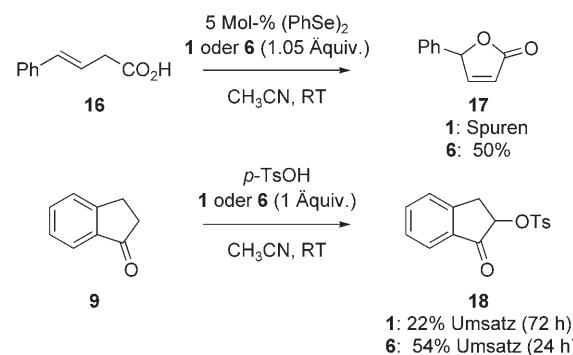
Synthese von **7**: In Anlehnung an eine Vorschrift von Mullins et al.<sup>[17]</sup> wurde **5** (1.92 g, 6 mmol) bei 65 °C binnen 15 min portionsweise zu einer Lösung von Kaliumbromat (2.2 g, 13.2 mmol, 2.1 Äquiv.) in wässriger Schwefelsäure (20 mL, 2 M) gegeben. Die dabei erhaltene Suspension wird 3 h bei 75 °C gerührt (Vorsicht: Brom wird freigesetzt). Die Lösung färbt sich zunächst orange, schließlich wird nach Entfärbung eine weiße Suspension erhalten. Das Reaktionsgemisch wird bis unter –5 °C in einer Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt. Die Lösung wird abfiltriert und mit Eiswasser (2 × 10 mL) und Ethanol (10 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man **7** (1.81 g, 5.14 mmol, 86 %) als Feststoff.

Schmp. 203–204 °C (Zers.); IR:  $\tilde{\nu} = 3425, 1660, 1637, 1501, 1472, 1360, 1061, 797$  cm<sup>–1</sup>;  $^{19}\text{F}$ -NMR (283 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ )  $\delta_{\text{F}} = -137.8$ –138.3 (1F, m, CFCFCFCF), –138.6–139.0 (1F, m, CFCFCFCF), –147.2 (1F, td,  $J = 24.3, 8.4$  Hz, CFCFCFCF), –151.1 ppm (1F, td,  $J = 24.3, 8.6$  Hz, CFCFCFCF);  $^{19}\text{F}$  $^{13}\text{C}$ -NMR (76 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ )  $\delta_{\text{C}} = 162.6$  (C=O), 147.6 (CF), 145.4 (CF), 143.6 (CC=O), 143.0 (CF), 131.6 (CF), 117.9 ppm (CI); MS (EI)  $m/z$  (%): 320 (5), 303 (8), 176 (16), 148 (27), 127 (32), 99 (34), 84 (44), 49 (100); C,H,I-Analyse (%) ber. für C<sub>7</sub>HF<sub>4</sub>IO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O: C 22.72, H 0.81, I 34.3; gef. C 22.66, H 0.23, I 34.52.

Eingegangen am 25. Mai 2007

Online veröffentlicht am 23. Juli 2007

**Stichwörter:** Fluor · Hypervalente Verbindungen · IBX · Iod · Oxidationen



Schema 3. Reaktionen mit FIBA (6).

Funktionalisierungen: So kann **9** mit **6** in der  $\alpha$ -Position tosyliert werden. **18** wird mit **6** in immerhin mäßigen Ausbeuten erhalten, mit **1** in wesentlich schlechteren.

Attraktiv ist die Möglichkeit, das Oxidationsmittel im Reaktionsgemisch  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch verfolgen zu können. Da hierfür keine deuterierten Lösungsmittel notwendig sind, können Reaktionsmischungen direkt analysiert werden. Anders als bei Reaktionen mit **2** und **3**, wo Iod(III)-Verbindungen wie **1** als Produkte isoliert werden können, lassen sich in vielen von **7** vermittelten Reaktionen nur Iod(V)- und Iod(I)-Verbindungen  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch beobachten.

FIBA (**6**) und FIBX (**7**) bieten Vorteile bei einigen der genannten Reaktionen, die nun in üblichen organischen Lösungsmitteln ausgeführt werden können. Wegen ihrer erhöhten Reaktivität sollten sogar neue Transformationen oder katalytische Reaktionen möglich sein.<sup>[42]</sup> Derivate von **6** könnten auch alternative Wege zu Tetrafluorbenz-in-bahnien.<sup>[43]</sup> Ein Vergleich der Reaktivitäten in Experiment und Theorie wird zurzeit durchgeführt.

- [1] a) V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2523–2584; b) *Top. Curr. Chem.* (Hrsg.: T. Wirth), **2003**, 224; c) R. M. Moriarty, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2893–2903; d) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3722–3731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3656–3665.
- [2] a) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2893–2895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2812–2814; b) T. Wirth in *Organic Synthesis Highlights V* (Hrsg.: H.-G. Schmalz, T. Wirth), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 144–150; c) U. Ladziata, V. V. Zhdankin, *Synlett* **2007**, 527–537.
- [3] a) K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, K. Sugita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2212–2220; b) K. C. Nicolaou, K. Sugita, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2221–2232.
- [4] K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 993–996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1035–1038.
- [5] a) K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, S. Barluenga, K. W. Hunt, R. Kranich, J. A. Vega, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2233–2244; b) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2245–2258.
- [6] Vorsicht! **2** und **3** explodieren bei Stoß oder beim Erhitzen auf über 200°C: J. B. Plumb, D. J. Harper, *Chem. Eng. News* **1990**, *68*, 3.
- [7] a) A. Ozanne, L. Pouysegu, D. Depernet, B. Francois, S. Quideau, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2903–2906; b) A. Ozanne-Beaudenon, S. Quideau, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5869–5873.
- [8] A. R. Katritzky, B. L. Duell, H. D. Durst, B. L. Knier, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3972–3978.
- [9] A. P. Thottumkara, T. K. Vinod, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 569–572.
- [10] a) M. Mülbaier, A. Giannis, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4530–4532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4393–4394; b) G. Sorg, A. Mengel, G. Jung, J. Rademann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4532–4535; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4395–4397; c) N. N. Reed, M. Delgado, K. Hereford, B. Clapham, K. D. Janda, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 2047–2049; d) Z. Lei, C. Denecker, S. Jegasothy, D. C. Sherrington, N. K. H. Slater, A. J. Sutherland, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1635–1637; e) P. Lecarpentier, S. Crosignani, B. Linclau, *Mol. Diversity* **2005**, *9*, 341–351; f) Z. Q. Lei, H. C. Ma, Z. Zhang, Y. X. Yang, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 840–844.
- [11] J. T. Su, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14146–14147.
- [12] M. Ochiai, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 224, 5–68.
- [13] a) Y. Harayama, M. Yoshida, D. Kamimura, Y. Wada, Y. Kita, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4893–4899; b) R. M. Moriarty, R. Pennmasta, I. Prakash, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 877–880.
- [14] a) C. Rocaboy, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 88–95; b) V. Tesevic, J. A. Gladysz, *Green Chem.* **2005**, *7*, 833–836; c) V. Tesevic, J. A. Gladysz, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7433–7440.
- [15] A. G. Massey, N. A. A. Al-Jabar, R. E. Humphries, G. B. Deacon, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 25–39.
- [16] L. Kraszkiewicz, L. Skulski, *ARKIVOC* **2003**, *6*, 120–125.
- [17] R. K. Boeckmann, P. Shao, J. J. Mullins, *Org. Synth. Coll.* **2004**, *10*, 696–701.
- [18] M. Schmeisser, K. Dahmen, P. Satori, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1633–1637.
- [19] T. K. Page, T. Wirth, *Synthesis* **2006**, 3153–3155.
- [20] V. V. Zhdankin, A. Y. Koposov, D. N. Litvinov, M. J. Ferguson, R. McDonald, T. Luu, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6484–6491.
- [21] A. R. Katritzky, J. K. Gallos, H. D. Durst, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 815–822.
- [22] R. Bell, K. J. Morgan, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1209–1214.
- [23] M. Frigerio, M. Santagostino, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8019–8022.
- [24] A. R. Katritzky, B. L. Duell, J. K. Gallos, H. D. Durst, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 1007–1011.
- [25] CCDC 641182 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [26] E. Shefter, W. Wolf, *Nature* **1964**, *203*, 512–513.
- [27] a) Rechnungen wurden mit Gaussian 98 Revision A.9 durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**; 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.
- [28] Der LANL2DZ(d,p)-Basissatz wurde als „Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/02/06“ vom „Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory“ als Teil des „Pacific Northwest Laboratory, P. O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA“ erhalten. Das „Pacific Northwest Laboratory“ ist ein Labor vom „Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830“. Der LANL2DZ(d,p)-Basissatz wurde erstmals beschrieben von: P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310; diffuse und Polarisierungsfunktionen von: C. E. Check, T. O. Faust, J. M. Bailey, B. J. Wright, T. M. Gilbert, L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8111–8116.
- [29] M. J. Gallen, R. Goumont, T. Clark, F. Terrier, C. M. Williams, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2995–3000; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2929–2934.
- [30] M. Narendra, M. S. Reddy, V. P. Kumar, Y. V. D. Nageswar, K. R. Rao, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1971–1973.
- [31] H. Tohma, S. Takizawa, H. Watanabe, Y. Kita, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4547–4550.
- [32] S. De Munari, M. Frigerio, M. Santagostino, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9272–9279.
- [33] S. F. Kirsch, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10210–10212.
- [34] B. Crone, S. F. Kirsch, *Chem. Commun.* **2006**, 764–766.
- [35] J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, A. K. Basak, G. Baishya, A. V. Narasiah, *Synthesis* **2006**, 451–454.
- [36] T. Ngouansavanh, J. Zhu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3495–3497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3575–3577.
- [37] J. N. Moorthy, N. Singhal, K. Senapati, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 767–771.
- [38] J. Yan, F. Lin, Z. Yang, *Synthesis* **2007**, 1301–1303.
- [39] N. D. Arote, D. S. Bhalerao, K. G. Akamanchi, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3651–3653.
- [40] M. Ochiai, A. Nakanishi, T. Suefuji, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2923–2926.
- [41] D. M. Browne, O. Niyomura, T. Wirth, *Org. Lett.* **2007**, DOI: 10.1021/ol.071223y.
- [42] R. D. Richardson, T. Wirth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4510–4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4402–4404.
- [43] a) J. P. N. Brewer, H. Heaney, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 4709–4712; b) H. H. Wenk, W. Sander, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1837–1844.