

Kupfer(I)-vermittelte oxidative Kreuzkupplung funktionalisierter Alkinyllithiumverbindungen mit Arylmagnesiumreagentien**

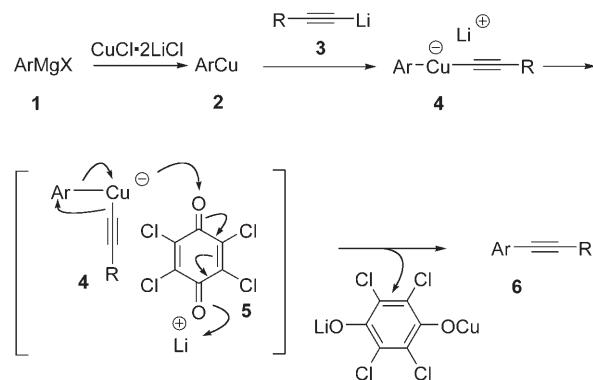
Srinivas Reddy Dubbaka, Marcel Kienle, Herbert Mayr und Paul Knochel*

Professor Dieter Seebach zum 70. Geburtstag gewidmet

Funktionalisierte Alkine sind wichtige Zwischenstufen für die Synthese von Naturstoffen, pharmazeutischen Produkten und organischen Materialien.^[1] z. B. molekularen Drähten.^[2] Die effizientesten Methoden für die Synthese funktionalisierter Alkine durch die Bildung einer C(sp²)-C(sp)-Bindung sind die Sonogashira-Reaktion^[3] und die Negishi-Kreuzkupplung.^[4] Allerdings versagt die Sonogashira-Reaktion sowohl bei der selektiven Monokupplung von Dihalogenarenen und -alkenen als auch bei der Kupplung von sterisch gehinderten Halogenarenen.^[3k]

Vor kurzem haben wir über eine Homokupplung von ungesättigten Magnesium- und Zink-Reagentien unter Verwendung eines Diphenochinons oder von Chloranil (5) als Oxidationsmittel berichtet.^[5] Wenig später haben wir eine verwandte oxidative Aminierung beschrieben, die einen generellen Zugang zu funktionalisierten Aminen eröffnet.^[6] Hier berichten wir nun von einem neuen Typ oxidativer Kupplung^[7] zur Synthese von funktionalisierten Alkinen. So führt die Transmetallierung eines Aryl- oder Heteroaryl-magnesiumhalogenids (ArMgX, 1) unter Verwendung des THF-löslichen Salzes CuCl·2LiCl^[8] zum Kupferreagens ArCu (2), und die anschließende Reaktion mit einer Alkinyllithiumverbindung des Typs 3 ergibt ein gemischtes Lithiumarylmagnesiumalkinylcuprat 4.^[9] Die weitere Umsetzung mit Chloranil (5) liefert über eine oxidative Kreuzkupplung funktionalisierte Alkine des Typs 6 (Schema 1).

Diese Reaktion zeichnet sich durch einen großen Anwendungsbereich aus und toleriert vielzählige funktionelle Gruppen. Als erstes untersuchten wir die Kupplung einer Auswahl von Alkinyllithiumverbindungen mit einem typischen Arylmagnesiumreagens. Dabei wurde zunächst 3,5-Dibrompyridin (7) durch einen Br/Mg-Austausch unter Verwendung von iPrMgCl·LiCl^[10] (1.1 Äquiv., 0°C, 0.5 h; dann



Schema 1. Postulierter Mechanismus für die oxidative Kreuzkupplung einer Arylkupferverbindung 2 mit einer Alkinyllithiumverbindung 3 unter Verwendung von Chloranil (5).

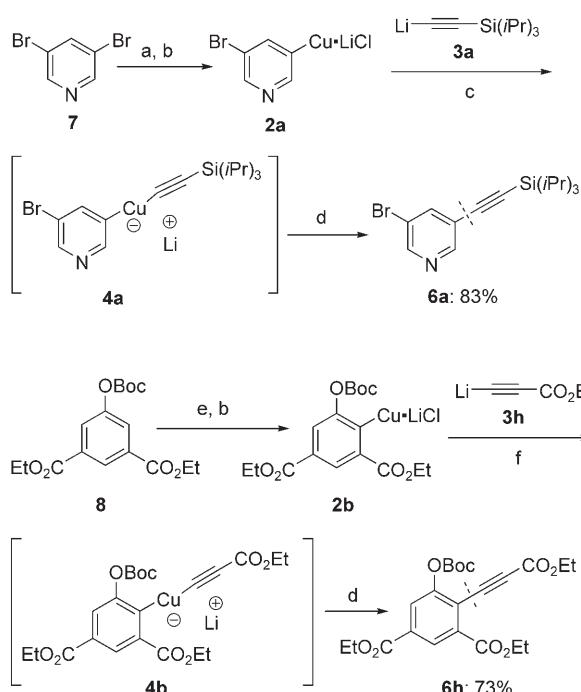
25°C, 0.5 h) zu 5-Brom-3-pyridylmagnesiumchlorid umgesetzt. Anschließend erfolgte eine Transmetallierung zur Kupferverbindung 2a (CuCl·2LiCl^[8] 1.1 Äquiv., -50°C, 25 min). Nach der Zugabe von 3a (2.0 Äquiv., -50°C, 1 h) wurde das entstehende gemischte Cuprat 4a mit Chloranil (1.3 Äquiv., -78→-50°C, 3 h) versetzt, wodurch das alkinillierte Pyridinderivat 6a in 83% erhalten wurde (Schema 2). Alkinyllithiumverbindungen^[11] mit unterschiedlichen aliphatischen Substituenten (Nr. 1/2 in Tabelle 1), einer Vinyleinheit (Nr. 3 in Tabelle 1) oder verschiedenen (hetero)aromatischen Substituenten (Nr. 4-6 in Tabelle 1) lieferen die erwarteten funktionalisierten Alkine 6b-g in 65-75% Ausbeute. Im Allgemeinen ist die Verwendung eines Überschusses der Alkinyllithiumverbindung (3, 1.5-2.0 Äquiv.) notwendig, um eine Homokupplung der Grignard-Verbindung zu vermeiden.

Diese Kreuzkupplung kann auf verschiedene aromatische und heteroaromatische Magnesiumreagentien angewendet werden. Dementsprechend führt die direkte Magnesierung des Diesters 8 mit TMPMgCl·LiCl^[12] (1.1 Äquiv., 0°C, 1 h) zum Arylmagnesiumchlorid 1b, das nach der Transmetallierung mit CuCl·2LiCl^[8] (1.1 Äquiv., -50°C, 25 min) die Kupferverbindung 2b liefert. Diese reagiert anschließend mit Ethyllithiumpropiolat 3h^[13] zu der gemischten Organokupferverbindung 4b. Nach der Reaktion mit Chloranil (1.3 Äquiv., -78°C, 1 h, -78→-50°C, 3 h) wird der ungesättigte Triester 6b in 73% Ausbeute erhalten (Schema 2). Wir haben herausgefunden, dass auch eine Reihe sterisch gehinderter Arylmagnesiumverbindungen^[12b] (1b-e) eine oxidative Kupplung mit Alkinyllithiumverbindungen (3a-e) eingeht, die zu den funktionalisierten Alkinen 6i-p in

[*] Dr. S. R. Dubbaka, Dipl.-Chem. M. Kienle, Prof. Dr. H. Mayr, Prof. Dr. P. Knochel
Ludwig-Maximilians-Universität München
Department Chemie und Biochemie
Butenandtstraße 5-13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77680
E-Mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem SFB 749 für finanzielle Unterstützung. S.R.D. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Wir danken der Chemetall GmbH, der Wacker Chemie AG und der BASF AG für Chemikalien-spenden.

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



Schema 2. Oxidative Kreuzkupplung von funktionalisierteren Kupferreagentien. Reaktionsbedingungen: a) $iPrMgCl\cdot LiCl$ (1.1 Äquiv., $0^\circ C$, 0.5 h; dann $25^\circ C$, 0.5 h); b) $CuCl_2\cdot 2LiCl$ (1.1 Äquiv., $-50^\circ C$, 25 min); c) $3a$ (2.0 Äquiv., $-50^\circ C$, 1 h); d) 5 (1.3 Äquiv., $-78 \rightarrow -50^\circ C$, 3 h); e) $TMPMgCl\cdot LiCl$ (1.1 Äquiv., $0^\circ C$, 1 h); f) $3h$ (2.0 Äquiv., $-78^\circ C$, 1 h). TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

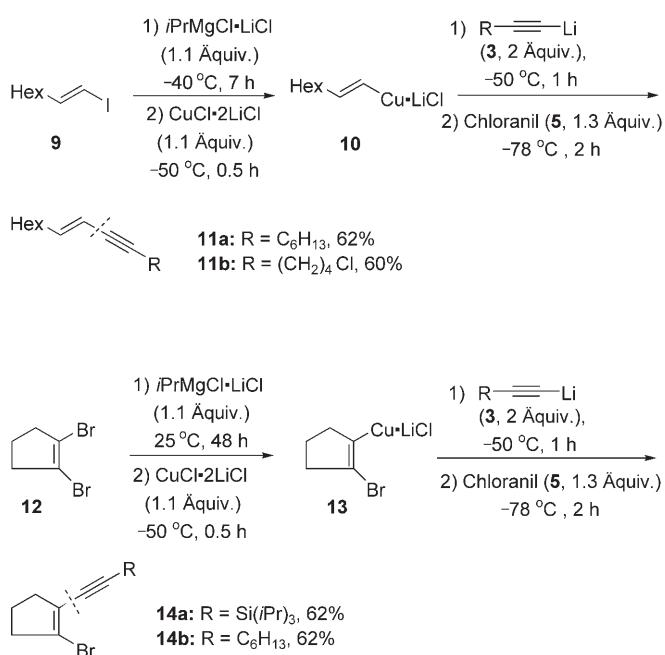
65–74 % Ausbeute führt (Nr. 1–8 in Tabelle 2). Typische substituierte Arylmagnesiumreagentien (Nr. 9–13 in Tabelle 2) reagieren nach unserer Methode mit Alkinyllithiumverbindungen (**3a–b**) zu den erwarteten Alkinen **6q–6u** in 68–77 % Ausbeute. 1-Naphthylmagnesiumbromid liefert nach der Reaktion mit den Alkinyllithiumverbindungen **3e** und **3a** die 1-Alkinynaphthalinderivate **6v** bzw. **6w** in jeweils 70 % Ausbeute (Nr. 14/15 in Tabelle 2).^[14] Die aus **1k**^[12a] oder **11** hergestellten heterocyclischen Kupferverbindungen reagieren mit **3a** bzw. **3b** zu den 2-Alkinylpyridin- und 3-Alkinylbenzofuranderivaten **6x** bzw. **6y** in 62–66 % Ausbeute (Nr. 16/17 in Tabelle 2).

Diese oxidative Kupplung wurde auch auf die stereoselektive Synthese von Eninen angewendet.^[4] Dabei wurde (*E*)-Octenyliodid (**9**)^[15] (*E/Z* > 99:1) mit $iPrMgCl\cdot LiCl$ ($-40^\circ C$, 7 h) in das entsprechende Alkenylmagnesiumreagens überführt. Die Zugabe von $CuCl\cdot 2LiCl$ ergab die Kupferverbindung **10**, die nach der weiteren Zugabe einer Alkinyllithiumverbindung (**3b** oder **3c**), gefolgt von Chloranil (**5**, 1.3 Äquiv., $-78^\circ C$, 2 h), die *E*-Enine (*E/Z* > 99:1) **11a** ($R = C_6H_{13}$, 62 %) bzw. **11b** ($R = (CH_2)_4Cl$, 60 %) ergab. In ähnlicher Weise reagierte 1,2-Dibromcyclopenten (**12**) mit $iPrMgCl\cdot LiCl$ (1.1 Äquiv., $25^\circ C$, 48 h) zu 2-Bromcyclopentenylmagnesiumbromid, das anschließend zum Kupferreagens **13** transmetalliert wurde. Die nachfolgende Zugabe einer Alkinyllithiumverbindung (**3a** oder **3b**, 2 Äquiv., $-50^\circ C$, 1 h) und Chloranil (**5**, 1.3 Äquiv., $-78^\circ C$, 2 h) führte zu den Bromeninen **14a** ($R = Si(iPr)_3$) bzw. **14b** ($R = C_6H_{13}$) in jeweils 62 % Ausbeute (Schema 3).

Tabelle 1: Oxidative Kupplung des Organokupferreagens **2a** mit Alkinyllithiumverbindungen (**3b–g**) unter Verwendung von Chloranil.

Nr.	Alkinyllithiumverbindung	Alkin	Ausb. [%] ^[a]
1	$3b$	$6b$	75 ^[b]
2	$3c$	$6c$	70 ^[b]
3	$3d$	$6d$	70 ^[b]
4	$3e$	$6e$	72 ^[b]
5	$3f$	$6f$	68 ^[b]
6	$3g$	$6g$	65 ^[b]

[a] Ausbeute an analytisch rein isoliertem Produkt. [b] Das Arylmagnesiumreagens wurde durch Br/Mg -Austausch mit $iPrMgCl\cdot LiCl$ hergestellt.



Schema 3. Oxidative Kreuzkupplung von acyclischen und cyclischen Alkenylkupferverbindungen **10** bzw. **13** mit der Alkinyllithiumverbindung **3** unter Verwendung von Chloranil.

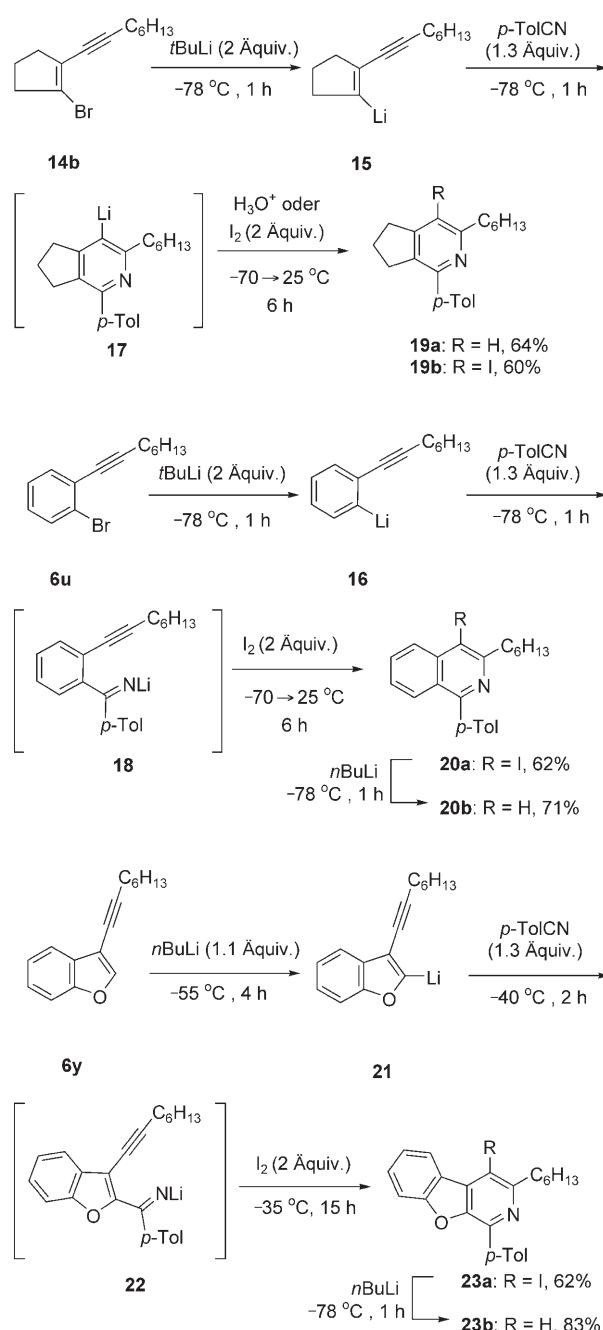
Tabelle 2: Synthese funktionalisierter disubstituierter Alkine durch oxidative Kupplung funktionalisierter gemischter Aryl- und Heteroaryl-lithium-Cuprate unter der Verwendung von Chloranil.

Nr.	Grignard-Reagens	3	Alkin	Ausb. [%] ^[a]
1	1b: R = CO ₂ Et	3e	6i: R = CO ₂ Et	65 ^[b]
2	1c: R = H	3e	6j: R = H	70 ^[b]
3	1d: R = OBoc	3e	6k: R = OBoc	63 ^[b]
4	1b	3a 6l		74 ^[b]
5	1c: R = H	3b 6m: R = H, X = C ₂ H ₅		69 ^[b]
6	1c: R = H	3c 6n: R = H, X = Cl		70 ^[b]
7	1b: R = CO ₂ Et	3c 6o: R = CO ₂ Et, X = Cl		68 ^[b]
8	1e	3a 6p		73 ^[c]
9	1f: R = OMe	3a 6q: R = OMe		68 ^[c]
10	1g: R = I	3a 6r: R = I		77 ^[d]
11	1h: R = CN	3a 6s: R = CN		72 ^[d]
12	1i	3a 6t: R = Si(iPr) ₃		70 ^[d]
13	1i	3b 6u: R = C ₆ H ₁₃		68 ^[d]
14	1j	3e 6v: R = Ph		70 ^[c]
15	1j	3a 6w: R = Si(iPr) ₃		70 ^[c]
16	1k	3a 6x		66 ^[b]
17	1l	3b 6y		62 ^[d]

[a] Ausbeute an analytisch rein isoliertem Produkt. [b] Die Arylmagnesiumverbindung wurde durch Deprotonierung mit TMPMgCl-LiCl (1.1 Äquiv.) hergestellt. [c] Die Arylmagnesiumverbindung wurde durch Magnesiuminsertion aus einem Arylbromid hergestellt. [d] Die Arylmagnesiumverbindung wurde durch Br/Mg-Austausch mit iPrMgCl-LiCl hergestellt.

Die ungesättigten Brom-substituierten Alkine **14b**, **6u** und **6y** (Schema 4) eignen sich gut für die Synthese neuer anellierter Pyridinderivate.^[16] Auf diese Weise führt die Reaktion der Bromide **14b** und **6u** mit tBuLi (2 Äquiv., -78 °C, 1 h) zu den Lithiumintermediaten **15** bzw. **16**, die schnell an p-Tolylnitril (*p*-TolCN)^[17] (1.3 Äquiv., -78 °C, 1 h) addieren.

Im Falle von **15** geht das entstandene Lithiumintermediat eine bemerkenswerte 6-*endo*-dig-Ringschlussreaktion^[18] ein, die zu dem in Position 4 lithiierten Pyridinderivat **17** führt. Nach Iodolyse oder Protonierung werden die funktionalisierten anellierten Pyridinderivate **19a** und **19b** in 64 bzw. 60% Ausbeute erhalten (Schema 4). Im Falle von **16** geht das



Schema 4: Reaktion von 1-Lithium-1,3-eninen mit Nitrilen zu den Pyridinderivaten **19a,b**, **20a,b** und **23a,b**.

resultierende lithiierte Imin nur nach Zugabe von Iod ($-70 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 6 h, Schema 4) einen Ringschluss ein. Diese Methode kann auch auf andere Heterocyclen angewendet werden: So führt die Lithiierung von 3-Alkinylbenzofuran **6y** in Position 2 (*nBuLi* (1.1 Äquiv., -55°C , 4 h) und anschließende Zugabe von *p*-TolCN zum lithiierten Imin **22**. Nach Iodolyse wird die Iodverbindung **23a** in 62% Ausbeute erhalten (Schema 4). Um die Reversibilität dieser Cyclisierung zu testen, wurde das Iodischinolin **20a** mit *nBuLi* (-78°C , 1 h) versetzt. Wir fanden nach der Protonierung keine Ringöffnungsprodukte, sondern nur das Isochinolin **20b**. In ähnlicher Weise liefert die Reaktion von **23a** mit *nBuLi* (-78°C , 1 h) nach anschließender Protonierung nur den Heterocyclus **23b**. Dies belegt, dass die Ringschlussreaktionen von **18** und **22** nicht reversibel sind.

Zusammenfassend haben wir eine neue oxidative Kupplung von Lithiumarylkinkylcupraten beschrieben, die funktionalisierte Alkine und Enine in guten Ausbeuten zugänglich macht. Eine Reihe von Bromalkinen, die mithilfe dieser Methode hergestellt wurden, konnte anschließend in einer Ringschlussreaktion eingesetzt werden, die nützliche anellierte Pyridinderivate lieferte. Weitere Anwendungen dieser Reaktionen werden zurzeit von uns untersucht.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift: Synthese von **6a** (Schema 2): In einem trockenen, mit Argon gefüllten Schlenk-Kolben mit magnetischem Rührkern und Septum wurde **7** (237 mg, 1.0 mmol) vorgelegt. Nach Kühlen auf 0°C wurde tropfenweise *iPrMgCl-LiCl* (0.92 mL, 1.20 M in THF, 1.1 mmol) zugegeben und die Mischung 0.5 h bei 0°C und anschließend 0.5 h bei 25°C gerührt, wodurch das Grignard-Reagens **1a** erhalten wurde. Nach Kühlung auf -50°C wurde **1a** tropfenweise mit CuCl_2LiCl (1.2 mL, 1.0 M in THF, 1.2 mmol) versetzt und die Mischung weitere 25 min gerührt. **3a** (2.0 mmol; hergestellt durch Zugabe von *nBuLi* (2 mmol) zu einer 0.5 M Lösung von Triisopropylsilylacetylen in THF (365 mg, 2 mmol) bei 0°C und anschließendem 30-minütigem Rühren) wurde tropfenweise zum entstandenen Cuprat **2a** gegeben und die Mischung eine weitere Stunde bei -50°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde nun auf -78°C gekühlt und dann langsam binnen 45 min mit **5** (320 mg, 1.3 mmol) in wasserfreiem THF (7 mL) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf -50°C erwärmt und 3 h gerührt. Die Rohmisung wurde mit Et_2O (10 mL) versetzt, auf Kieselgur gegossen und mit Et_2O (ca. 100 mL) nachgewaschen. Die organische Phase wurde mit 2×10 mL NH_4OH (2.0 M in Wasser) gewaschen und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO_4), filtriert und im Vakuum eingeengt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (Pentan/ Et_2O 20:1) ergab das Alkin **6a** (281 mg, 83%) als schwach gelbes, viskoses Öl.

Eingegangen am 11. Juli 2007

Online veröffentlicht am 17. Oktober 2007

Stichwörter: Alkine · Cuprate · Kreuzkupplungen · Stickstoffheterocyclen

Angew. Chem. **2006**, *118*, 4524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4416; c) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.

[3] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467; b) K. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627; c) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46; d) L. A. Agrofoglio, I. Gillaizeau, Y. Saito, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1875; e) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; f) J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359; g) S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633; h) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176; i) S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263; j) R. R. Tykwiński, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1566; k) Übersichtsartikel: H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 834; thematisch ähnliche Veröffentlichungen: l) D. Gelman, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5993; m) M. Eckhardt, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13642; n) T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729; o) A. Köllerhofer, T. Pullmann, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1056; p) V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3679; q) S. R. Dubbaka, P. Vogel, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1793; r) C. Nájera, J. Gil-Moltó, S. Karlström, L. R. Falvello, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1451; s) M. Ansorge, T. J. J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 174; t) S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551.

[4] a) E.-I. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340; b) E.-I. Negishi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 34; c) E.-I. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979; d) E.-I. Negishi, M. Qian, F. Zeng, L. Anastasia, D. Babinski, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1597; e) L. Anastasia, E.-I. Negishi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3111; f) B. Wang, M. Bonin, L. Micouin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3481.

[5] A. Krasovskiy, A. Tishkov, V. del Amo, H. Mayr, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5010.

[6] a) V. del Amo, S. R. Dubbaka, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7838; b) M. Kienle, S. R. Dubbaka, V. del Amo, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 1272; Übersichtsartikel: c) M. Kienle, S. R. Dubbaka, K. Brade, P. Knochel, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4166.

[7] a) B. H. Lipshutz, K. Siegmann, E. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8161; b) B. H. Lipshutz, K. Siegmann, E. Garcia, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2579; c) B. H. Lipshutz, K. Siegmann, E. Garcia, F. Kayser, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9276; d) T. D. Quach, R. A. Batey, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4397; außerdem: e) P. S. Baran, M. P. DeMartino, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7083, zit. Lit.

[8] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390.

[9] B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* **1992**, *41*, 135.

[10] a) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333; b) A. Krasovskiy, B. F. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 159.

[11] Die Alkinyllithiumverbindungen wurden durch Reaktion der entsprechenden Alkine mit *nBuLi* (1.0 Äquiv., 0°C , 0.5 h) erhalten; Details finden sich in den Hintergrundinformationen.

[12] a) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958; b) W. Lin, O. Baron, P. Knochel, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5673.

[13] M. T. Crimmins, D. K. Jung, J. L. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3146.

[14] Diese Naphthalinderivate wurden unter anderem bei der Synthese von Arzneistoffen, Pestiziden, Polymeren und anderen Stoffen eingesetzt: a) *Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of*

- Chemical Technology, Wiley-VCH, New York, **1985**; b) D. M. Bowles, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2000**, 2, 85.
- [15] H. Ren, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4215.
- [16] Eine verwandte Synthese von Pyridinderivaten findet sich hier:
a) Q. Huang, J. A. Hunter, R. C. Larock, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2973;
b) K. R. Roesch, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 86; c) M. Ohtaka, H. Nakamura, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 7339; d) N. Asao, S. Yudha S., T. Nogami, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5526; e) D. Fischer, H. Tomeba, N. K. Pahadi, N. T. Patil, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4764; f) S. Obika, H. Kono, Y. Yasui, R. Yanada, Y. Takemoto, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4462; g) R. Yanada, S. Obika, H. Kono, Y. Takemoto, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3822; h) M. Nakamura, L. Ilies, S. Otsubo, E. Nakamura, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2803.
- [17] Cycloaddition von Nitrilen mit Mono- und Dilithiumbutadienen: J. Chen, Q. Song, C. Wang, Z. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6238.
- [18] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 734.