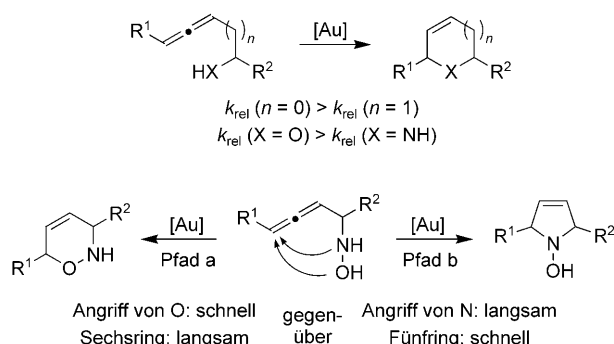


# Strukturelle Vielfalt durch Goldkatalyse: stereoselektive Synthese von *N*-Hydroxypyrrolinen, Dihydroisoxazolen und Dihydro-1,2-oxazinen\*\*

Christian Winter und Norbert Krause\*

Goldkatalysierte *endo*- oder *exo*-selektive Cycloisomerisierungen funktionalisierter Allene sind eine wertvolle Methode zur Synthese chiraler Heterocyclen.<sup>[1]</sup> Auf diese Weise konnte bereits eine Vielzahl fünf- und sechsgliedriger Heterocyclen aufgebaut werden, die ein Sauerstoff-,<sup>[2,3]</sup> Stickstoff-,<sup>[4,5]</sup> oder Schwefelatom<sup>[6]</sup> enthalten. Interessanterweise verläuft die goldkatalysierte *endo*-Cycloisomerisierung von  $\alpha$ -Hydroxyallenen<sup>[2a-d]</sup> meist schneller als die der entsprechenden Aminoallene.<sup>[4a,b]</sup> Dies lässt sich auf eine Desaktivierung des Goldkatalysators durch die Lewis-basische Aminogruppe zurückführen. Weiterhin verläuft die *endo*-Cyclisierung  $\alpha$ -funktionalisierter Allene zu Fünfring-Heterocyclen in der Regel schneller als die Cyclisierung  $\beta$ -funktionalisierter Allene unter Bildung von Dihydropyranen oder Dihydropyridinen<sup>[2c,d]</sup> (Schema 1).



**Schema 1.** Oben: Unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten der *endo*-Cycloisomerisierung funktionalisierter Allene; unten: mögliche Folgen für die Cyclisierung von *N*-Hydroxy- $\alpha$ -aminoallen.

Diese Beobachtungen haben Auswirkungen auf die goldkatalysierte *endo*-Cycloisomerisierung von Allenen mit zwei benachbarten Heteroatomen, z.B. von *N*-Hydroxy- $\alpha$ -aminoallen (Schema 1): Einerseits sollte der Angriff des Sauerstoffatoms am endständigen Allen-C-Atom kinetisch

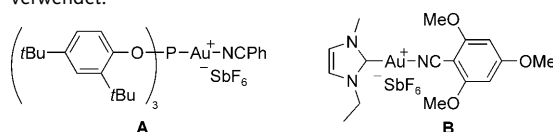
begünstigt, die Bildung des sechsgliedrigen Dihydrooxazins aber benachteiligt sein (Pfad a). Andererseits sollte der nucleophile Angriff des Stickstoffatoms langsam, die Bildung des fünfgliedrigen *N*-Hydroxypyrrolins aber schnell verlaufen (Pfad b). Da nicht absehbar ist, welcher Ringschluss diesen intramolekularen Wettstreit gewinnt, und da die goldkatalysierte Cyclisierung von Allenen bisher nur auf Substrate mit nur einem Heteroatom angewendet wurde,<sup>[7]</sup> haben wir die Cyclisierung verschiedener allenischer Hydroxylamine genauer studiert.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit dem allenischen Hydroxylamin **1a**, das aus dem entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxyallen<sup>[4a,b]</sup> durch eine Mitsunobu-Reaktion mit *N,O*-Boc-Hydroxylamin<sup>[8]</sup> (Boc = *tert*-Butoxycarbonyl) und anschließendes Entschützen zugänglich ist. Die Umsetzung mit 5 Mol-% AuCl<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur für 30 min ergab das *N*-Hydroxypyrrolin **2a**<sup>[9]</sup> in 77 % Ausbeute durch regioselektive 5-*endo*-Cyclisierung (Tabelle 1, Nr. 1). Unter Verwendung von Gold(I)-chlorid konnte die Ausbeute auf exzellente 94 % gesteigert werden (Tabelle 1, Nr. 2); bei nahezu gleicher Ausbeute ließ sich die Katalysatorbeladung in diesem Fall auf 1 Mol-% verringern (Tabelle 1, Nr. 3). Mit den kationischen Goldkomplexen **A**,<sup>[10]</sup> **B**<sup>[10]</sup> oder [AuCl(PPh<sub>3</sub>)]/AgBF<sub>4</sub> (Tabelle 1, Nr. 4–6) wurden dagegen längere Reaktionszeiten und geringere Ausbeuten an **2a** beobachtet. Auch unter Verwendung von AgBF<sub>4</sub> konnte eine Cyclisierung

**Tabelle 1:** Goldkatalysierte Cycloisomerisierung des allenischen Hydroxylamins **1a** zum *N*-Hydroxypyrrolin **2a**.

Nr.	Präkatalysator	<i>t</i> [h]	Ausb. [%]
1	AuCl <sub>3</sub>	0.5	77
2	AuCl	0.5	94
3 <sup>[a]</sup>	AuCl	7	87
4	<b>A</b>	18	40 <sup>[b]</sup>
5	<b>B</b>	1	62 <sup>[c]</sup>
6	[AuCl(PPh <sub>3</sub> )]/AgBF <sub>4</sub>	16	43
7	AgBF <sub>4</sub>	2	88
8 <sup>[d]</sup>	HAuCl <sub>4</sub> /LiCl	2	64

[a] Mit 1 Mol-% AuCl. [b] 7 % Ausgangsverbindung isoliert. [c] 37 % Ausgangsverbindung isoliert. [d] Wasser wurde anstelle von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verwendet.



[\*] C. Winter, Prof. N. Krause  
Organische Chemie, Technische Universität Dortmund  
Otto-Hahn-Straße 6, 44227 Dortmund (Deutschland)  
Fax: (+49) 231-755-3884  
<http://www.chemie.tu-dortmund.de/groups/krause/index.html>  
E-Mail: [norbert.krause@tu-dortmund.de](mailto:norbert.krause@tu-dortmund.de)

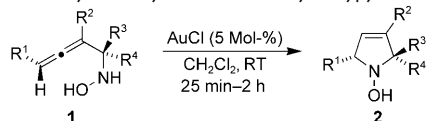
[\*\*] Wir danken der Konrad-Adenauer-Stiftung (Stipendium für C.W.) sowie Prof. A. M. Echavarren (ICIQ Tarragona, Spanien) für Proben der Präkatalysatoren **A** und **B**.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200902355> zu finden.

zu **2a** erreicht werden, wobei die Reaktion aber langsamer als jene in Gegenwart von AuCl ablief und die Ausbeute etwas niedriger ausfiel (Tabelle 1, Nr. 7). Eine Cyclisierung von **1a** in Wasser ist durch den Einsatz von Tetrachlorogoldsäure<sup>[11]</sup> möglich (Tabelle 1, Nr. 8). Alle Cycloisomerisierungen verliefen mit 5-*endo*-Regioselektivität und unter vollständigem Chiralitätstransfer.

Mit Gold(I)-chlorid in Dichlormethan konnten die *N*-Hydroxy- $\alpha$ -aminoallene **1b–g** mit unterschiedlichen Substituenten in hohen Ausbeuten in die entsprechenden *N*-Hydroxy-3-pyrroline **2b–g** umgewandelt werden (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Goldkatalysierte Synthese der *N*-Hydroxypyrroline **2b–g**.



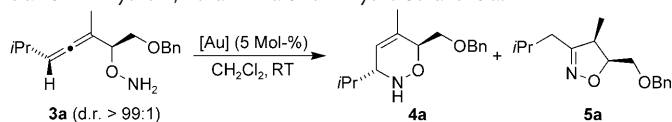
Nr.	1	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	2 (Ausb. [%])
1	<b>1b</b>	<i>i</i> Pr	Me	H	CH <sub>2</sub> OBn	<b>2b</b> (76)
2	<b>1c</b>	<i>n</i> Bu	Me	CH <sub>2</sub> OBn	H	<b>2c</b> (80)
3	<b>1d</b>	Ph	Me	CH <sub>2</sub> OBn	H	<b>2d</b> (73)
4	<b>1e</b>	<i>n</i> Bu	Me	CH <sub>2</sub> OH	H	<b>2e</b> (67)
5 <sup>[a]</sup>	<b>1f</b>	Me	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	<b>2f</b> (78)
6	<b>1g</b>	<i>i</i> Pr	H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	<b>2g</b> (77)

[a] **1f** wurde als 1:1-Diastereomergemisch eingesetzt. Bn = Benzyl.

Durch die stereoselektive Umsetzung des zu **1a** diastereomeren Allens **1b** wurde das hohe Maß an Stereokontrolle dieser Cyclisierungen demonstriert (Tabelle 2, Nr. 1). Außer Alkyl- und Arylgruppen am Allen werden auch Ether- (Tabelle 2, Nr. 1–3), Alkohol- (Tabelle 2, Nr. 4) und Esterfunktionen toleriert (Tabelle 2, Nr. 6). Bemerkenswert ist die goldkatalysierte Cyclisierung des Allens **1e**, das drei nucleophile Gruppen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position enthält, aber ausschließlich die 5-*endo*-Cyclisierung zum *N*-Hydroxypyrrolin **2e** eingeht (Tabelle 2, Nr. 4).

Nachdem wir die hohe Regioselektivität der goldkatalysierten Cyclisierung der *N*-Hydroxy- $\alpha$ -aminoallene **1** nachgewiesen hatten, wandten wir uns nun allenischen Hydroxylaminen mit vertauschten Heteroatomen zu. Hierfür wurde der Hydroxylaminether **3a** durch eine Mitsunobu-Reaktion des entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxyallens<sup>[4a,b]</sup> mit *N*-Hydroxyphthalimid und anschließende Hydrazinolyse hergestellt.<sup>[12]</sup> Die Umsetzung von **3a** mit AuCl/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur ergab eine Mischung aus dem 3,6-Dihydro-1,2-oxazin **4a** (47 % Ausbeute) und dem 4,5-Dihydroisoxazol **5a** (19 %; Tabelle 3, Nr. 1). Beide Heterocyklen entstanden erneut durch den nucleophilen Angriff des Stickstoffatoms, und die Bildung des Dihydrooxazins **4a** verlief unter vollständigem Chiralitätstransfer. Ein Wechsel zu AuCl<sub>3</sub> sowie eine zusätzliche Verringerung der Lewis-Acidität durch Verwendung koordinierender Lösungsmittel wie Acetonitril oder THF verschoben das Produktverhältnis nur geringfügig zugunsten von **5a** (Tabelle 3, Nr. 2–4). Unter Verwendung der kationischen Gold(I)-Komplexe [Au(PPh<sub>3</sub>)]BF<sub>4</sub> oder **A**<sup>[10]</sup> konnte eine selektive Cycloisomerisierung von **3a** zum Dihydro-

**Tabelle 3:** Goldkatalysierte Cycloisomerisierung des Hydroxylaminethers **3a** zum Dihydro-1,2-oxazin **4a** und Dihydroisoxazol **5a**.



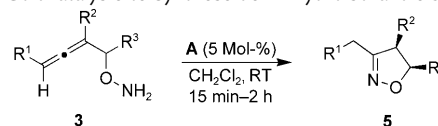
Nr.	Präkatalysator	t [h]	4a: Ausb. [%] (d.r.)	5a: Ausb. [%] (d.r.)	4a/5a
1	AuCl	2.5	47 (> 99:1)	19 (87:13)	71:29
2	AuCl <sub>3</sub>	2.5	49 (> 99:1)	15 (89:11)	77:23
3 <sup>[a]</sup>	AuCl <sub>3</sub>	3.0	35 (> 97:3)	16 (87:13)	69:31
4 <sup>[b]</sup>	AuCl <sub>3</sub>	62	40 (> 98:2)	26 (87:13)	61:39
5	[Au(PPh <sub>3</sub> )]BF <sub>4</sub> <sup>[c]</sup>	1.5	3 (nb) <sup>[d]</sup>	69 (79:21)	4:96
6	<b>A</b>	1.5	3 (nb) <sup>[d]</sup>	81 (94:6)	4:96

[a] Unter Verwendung einer Stammlösung von AuCl<sub>3</sub> in MeCN. [b] Durchgeführt in THF. [c] In situ hergestellt aus [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] und AgBF<sub>4</sub>. [d] Nicht bestimmt.

isoxazol **5a** erreicht werden (Tabelle 3, Nr. 5 und 6). Dabei ergab **A** nicht nur eine gute Ausbeute von 81 %, sondern führte auch fast ausschließlich zur Bildung des *cis*-substituierten Heterocyclus (d.r. 94:6).

Unter diesen optimierten Bedingungen konnten die Hydroxylaminether **3b–g** in sehr guten Ausbeuten in die entsprechenden Dihydroisoxazole **5b–g** überführt werden (Tabelle 4). Hierbei werden sowohl Benzyl- und Silyl ether (Tabelle 4, Nr. 1–3) als auch Esterfunktionen (Tabelle 4, Nr. 6) und terminale Allene (Tabelle 4, Nr. 2 und 3) toleriert. Die

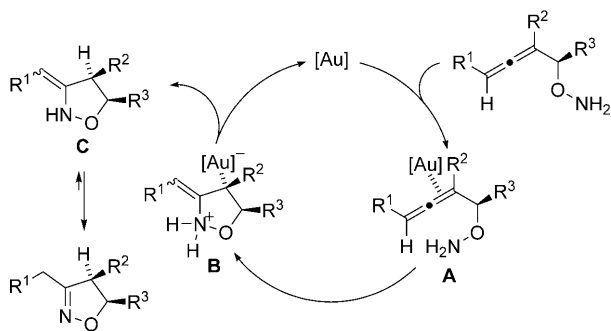
**Tabelle 4:** Goldkatalysierte Synthese der Dihydroisoxazole **5b–g**.



Nr.	3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	5 (Ausb. [%])	d.r.
1	<b>3b</b>	<i>n</i> Bu	Me	CH <sub>2</sub> OBn	<b>5b</b> (77)	95:5
2	<b>3c</b>	H	Me	CH <sub>2</sub> OBn	<b>5c</b> (72)	95:5
3	<b>3d</b>	H	Me	CH <sub>2</sub> OTBS	<b>5d</b> (78)	51:49
4	<b>3e</b>	Me	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	<b>5e</b> (87)	–
5	<b>3f</b>	Me	H	Me	<b>5f</b> (86)	–
6	<b>3g</b>	<i>i</i> Pr	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	<b>5g</b> (86)	–

Benzyl-geschützten Dihydroisoxazole **5a–c** wurden mit hoher *cis*-Selektivität erhalten, wohingegen der *tert*-Butyldimethylsilyl(TBS)-Ether **5d** (Tabelle 4, Nr. 3) als 1:1-Diastereomergemisch isoliert wurde. Ein mechanistisches Modell für die *cis*-selektive Bildung der Heterocyklen **5a–c** ist in Schema 2 gezeigt.

Die Koordination des Goldzentrums durch die den Heteroatomen benachbarte Allen-Doppelbindung führt zunächst zum  $\pi$ -Komplex **A** und bewirkt damit eine 5-*endo*-Cyclisierung zur zwitterionischen Spezies **B**. In dieser nimmt der voluminöse Goldkatalysator zur Minimierung sterischer Wechselwirkungen bevorzugt die *trans*-Position zum Rest R<sup>3</sup> ein. Protodeaurierung unter Retention der Konfiguration ergibt anschließend das exocyclische Enamin **C**, das schließ-



**Schema 2.** Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung der *cis*-substituierten Dihydroisoxazole **5a–c**.

lich zum stabileren Dihydroisoxazol isomerisiert. Ein alternativer Mechanismus in Form einer Koordination des Katalysators an die distale Allen-Doppelbindung würde durch eine 5-*exo*-Cyclisierung ebenfalls zum Dihydroisoxazol **5** führen, liefert allerdings keine plausible Erklärung für die hohe *cis*-Selektivität.

Nachdem wir nun einen neuen regio- und stereoselektiven Zugang zu den Dihydroisoxazolen **5** erschlossen hatten, wandten wir uns der 6-*endo*-Cycloisomerisierung allenischer Hydroxylaminether zu. Tatsächlich konnte unter Verwendung des *tert*-Butoxycarbamats **6a** anstelle des ungeschützten Hydroxylaminethers **3a** mit 5 Mol-% AuCl das Boc-geschützte Dihydrooxazin **7a** regio- und stereoselektiv erhalten werden (Tabelle 5, Nr. 1). Nicht nur die Cyclisierung alkyl-

**Tabelle 5:** Goldkatalysierte Cycloisomerisierung allenischer Hydroxylaminether **6** zu Dihydro-1,2-oxazinen **7**.

Nr.	6	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	7 (Ausb. %)
1	<b>6a</b>	<i>i</i> Pr	H	CH <sub>2</sub> OBn	<b>7a</b> (75)
2	<b>6b</b>	<i>n</i> Bu	H	CH <sub>2</sub> OBn	<b>7b</b> (85)
3	<b>6c</b>	Ph	H	CH <sub>2</sub> OBn	<b>7c</b> (30)
4	<b>6d</b>	Me	Me	CH <sub>2</sub> OMe	<b>7d</b> (82)

substituierter Allene war möglich, sondern auch die des Phenyllallens **6c**, wobei die Ausbeute an **7c** aber wegen Verunreinigungen (die aus einer Vorstufe von **6c** stammten) niedrig ausfiel (30%; Tabelle 5, Nr. 3). Im Unterschied zu AuCl ergab AuCl<sub>3</sub> nur einen unvollständigen Umsatz, und die kationischen Goldkomplexe ([AuCl(PPh<sub>3</sub>)]/AgBF<sub>4</sub> oder **A**) oder AgBF<sub>4</sub> bewirkten eine Zersetzung des Substrates.

Wir haben einen neuartigen Zugang zu drei chiralen Typen von Heterocyclen – *N*-Hydroxy-3-pyrrolinen, 4,5-Dihydroisoxazolen und 3,6-Dihydro-1,2-oxazinen – in Form einer goldkatalysierten Cycloisomerisierung allenischer Hydroxylamine eröffnet. In allen Fällen erfolgt der Ringschluss hoch regio- und stereoselektiv durch den 5- oder 6-*endo*-Angriff des Stickstoffatoms am Allen. Die Synthese der drei Heterocyclen repräsentiert die erste goldkatalysierte Trans-

formation von Allensubstraten zum Aufbau von Ringsystemen mit mehr als einem Heteroatom. Allenische Hydroxylaminether können unter Verwendung kationischer Goldkomplexe selektiv in die Dihydroisoxazole überführt werden, wohingegen die Cyclisierung *N*-Boc-geschützter Hydroxylamine zu den entsprechenden Dihydrooxazinen führt. Dieser Zugang ist auch deswegen besonders vielseitig, weil alle drei Heterocyclen stereoselektiv aus demselben  $\alpha$ -Hydroxyallen zugänglich sind. Weitere Reaktionen von Allensubstraten unter Münzmetallkatalyse sowie deren Anwendung bei der zielgerichteten Synthese werden derzeit in unserer Gruppe untersucht.

## Experimentelles

In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr wurde das Allen **1a** (60.0 mg, 230  $\mu$ mol) in absolutem Dichlormethan (4 mL) gelöst und mit AuCl (2.7 mg, 11.5  $\mu$ mol) versetzt. Nach Erreichen eines vollständigen Umsatzes (30 min, DC-Kontrolle) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat/Triethylamin 91:6:3) gereinigt, wobei 56.5 mg (94 %) *N*-Hydroxypyrrolin **2a** als gelbes Öl erhalten wurden.

Eingegangen am 3. Mai 2009

Online veröffentlicht am 15. Juli 2009

**Stichwörter:** Allene · Cycloisomerisierungen · Gold · Heterocyclen · Homogene Katalyse

- [1] Kürzlich erschienene Übersichtsartikel zur stereoselektiven Cycloisomerisierung von Allenen und zum Chiralitätstransfer: a) N. Bongers, N. Krause, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2208–2211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2178–2181; b) N. Krause, V. Belting, C. Deutsch, J. Erdsack, H.-T. Fan, B. Gockel, A. Hoffmann-Röder, N. Morita, F. Volz, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1063–1069; c) R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5382–5391; d) V. Gandon, G. Lemiere, A. Hours, L. Fensterbank, M. Malacria, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7644–7648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7534–7538; e) H. C. Shen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3885–3903; f) J. Muzart, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5815–5849; g) R. A. Widenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555–4563; h) Z. Zhang, C. Liu, R. E. Kinder, X. Han, H. Qian, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9066–9073.
- [2] *endo*-Cyclisierungen: a) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2537–2538; b) N. Krause, A. Hoffmann-Röder, J. Canisius, *Synthesis* **2002**, 1759–1774; c) B. Gockel, N. Krause, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4485–4488; d) C. Deutsch, B. Gockel, A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Synlett* **2007**, 1790–1794; e) F. Volz, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1519–1521; f) J. Erdsack, N. Krause, *Synthesis* **2007**, 3741–3750; g) Ö. Aksin, N. Krause, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1106–1112; h) Y. Sawama, Y. Sawama, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3573–3579; i) M. Poonoth, N. Krause, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 117–122; j) F. Volz, S. H. Wadman, A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1902–1910; k) J.-E. Kang, E.-S. Lee, S.-I. Park, S. Shin, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7431–7433; l) C. T. Hyland, L. S. Hegedus, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8658–8660; m) M. Brasholz, H.-U. Reissig, *Synlett* **2007**, 1294–1298; n) J. Piera, P. Krumlinde, D. Struebing, J.-E. Bäckvall, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2235–2237; o) B. Alcaide, P. Almendros, T. Martinez del Campo, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6804–6807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6684–6687; p) S. Kim, P. H. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 547–551; q) R. Zriba, V. Gandon, C.

- Aubert, L. Fensterbank, M. Malacria, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1482–1491; r) J. Park, S. H. Kim, P. H. Lee, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5067–5070; s) L.-P. Liu, B. Xu, M. S. Mashuta, G. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17642–17643; t) B. Alcaide, P. Almendros, T. Martinez del Campo, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7756–7759; u) B. Alcaide, P. Almendros, T. Martinez del Campo, E. Soriano, J. L. Marco-Contelles, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1901–1908; v) B. Alcaide, P. Almendros, T. Martinez del Campo, E. Soriano, J. L. Marco-Contelles, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1909–1928.
- [3] *exo*-Cyclisierungen: a) Z. Zhang, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 287–289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 283–285; b) Lit. [2o]; c) Lit. [2u]; d) Lit. [2v].
- [4] *endo*-Cyclisierungen: a) N. Morita, N. Krause, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4121–4123; b) N. Morita, N. Krause, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4634–4641; c) Lit. [2c]; d) P. H. Lee, H. Kim, K. Lee, M. Kim, K. Noh, H. Kim, D. Seomonn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1874–1877; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1840–1843.
- [5] *exo*-Cyclisierungen: a) N. T. Patil, L. M. Lutete, N. Nishina, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4749–4751; b) R. LaLonde, B. D. Sherry, E. J. Kang, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2452–2453; c) Z. Zhang, C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2887–2889; d) Z. Zhang, C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14148–14149.
- [6] N. Morita, N. Krause, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1930–1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1897–1899.
- [7] a) Goldkatalysierte Cycloisomerisierung propargylierter Hydroxylamine zu 2,5-Dihydroisoxazolen: H.-S. Yeom, E.-S. Lee, S. Shin, *Synlett* **2007**, 2292–2294. b) Ein einzelnes Beispiel einer goldkatalysierten Cycloisomerisierung eines allenischen Hydroxylamins zu einem Isoxazolidin wurde als unsaubere Reaktion beschrieben: R. W. Bates, J. A. Nemeth, R. H. Snell, *Synthesis* **2008**, 1033–1038.
- [8] a) M. A. Staszak, C. W. Doecke, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7043–7044; b) D. W. Knight, M. P. Leese, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2593–2595.
- [9] Die Bildung von **2a** wurde durch Reduktion der OH-Gruppe mit Zn/AcOH unter Bildung des bekannten 3-Pyrrolins<sup>[4a,b]</sup> nachgewiesen.
- [10] a) C. H. M. Amijs, V. Lopez-Carrillo, M. Raducan, P. Perez-Galan, C. Ferrer, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7721–7730; b) E. Jiménez-Núñez, C. K. Claverie, C. Bour, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8010–8013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7892–7895.
- [11] C. Winter, N. Krause, *Green Chem.* **2009**, DOI: 10.1039/B905823K.
- [12] E. Grochowski, J. Jurczak, *Synthesis* **1976**, 682–684.