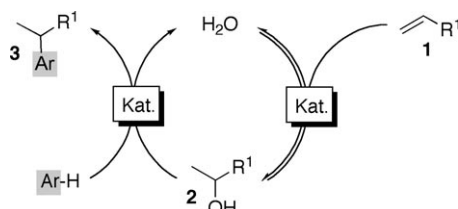


Calcium-katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung bei Raumtemperatur

Meike Niggemann* und Matthias J. Meel

Friedel-Crafts-Reaktionen zählen zu den ältesten und wirkungsvollsten C-C-Verknüpfungsmethoden zur Funktionalisierung aromatischer Verbindungen.^[1] Ein lebhaftes Interesse an der Synthese polycyclischer Arene, die als Grundgerüste ungezählter biologisch aktiver Naturstoffe nach wie vor große industrielle und akademische Bedeutung haben, hat in den letzten Jahren das Forschungsfeld der Friedel-Crafts-Reaktionen neu aufleben lassen.^[2] Eine Reihe von katalytischen Verfahren hat die ursprünglichen, weniger umweltverträglichen abgelöst. Einen weiteren Schritt auf dem Weg zu ökologisch und ökonomisch günstigeren Arenfunktionalisierungen stellt der Einsatz von Alkoholen als Elektrophile dar, da Wasser als einziges Koppelprodukt bei der Umsetzung dieser leicht zugänglichen und gut verfügbaren Substrate anfällt.^[3] Idealerweise wäre ein Reaktionsverlauf über einen gekoppelten Katalysezyklus denkbar, wie in Schema 1 dargestellt.



Schema 1. Gekoppelte Arenfunktionalisierung.

In einem ersten Reaktionsschritt würde sich durch die (Lewis-)Säure-katalysierte Addition von Wasser an eine Doppelbindung ein Gleichgewicht zwischen dem Olefin **1** und dem Markownikow-Produkt **2** einstellen.^[4] Da in diesem Gleichgewicht häufig nur geringe Mengen des Alkohols **2** vorliegen, ist eine gekoppelte Katalyse ideal, um diese Reaktion in der Synthese nutzen. Im weiteren Verlauf der Transformation erfolgt dann, vorzugsweise mithilfe desselben Katalysators, die Funktionalisierung des Arens mit dem Alkohol **2**. Wasser wäre somit nicht mehr ein Koppelprodukt, sondern lediglich ein Mediator, und eine Vielzahl von bislang in Friedel-Crafts-Reaktionen unreaktiven Olefinen könnten für diese Reaktion aktiviert werden. Auf dem Weg zu einer solchen gekoppelten Katalyse erschien es uns zunächst sinn-

voll, eine geeignete Lewis-Säure für eine effiziente Arenfunktionalisierung mit Alkoholen zu identifizieren.

Aufbauend auf Arbeiten von Ishii^[5] zur Lanthanoid-katalysierten Umsetzung von sekundären α -Arylalkoholen zu Diarylmethanen wurden in den letzten Jahren einige Übergangsmetallkatalysatoren^[3,6,7] beschrieben. Übergangsmetallfreie Transformationen wurden mithilfe von Aluminium^[8] und unter Indium-,^[9] Bismut-,^[10] Iod-^[11] oder Säurekatalyse^[12,13] realisiert. Die Umsetzung von Propargyl- und Allylalkoholen, die nicht durch einen zusätzlichen α -Arylsubstituenten aktiviert sind, ist im Rahmen einer intermolekularen Friedel-Crafts-Reaktion allerdings nur in wenigen Fällen gelungen.^[7,12,14,15] Palladium-^[16] und Molybdän-katalysierte^[17] Reaktionen seien hier ausgenommen, da sie nach einem anderen Mechanismus verlaufen. Auch die Arylierung von tertiären Benzylalkoholen^[18] und tertiären Propargylalkoholen^[14] konnte noch nicht unter milden Reaktionsbedingungen realisiert werden. Eine intermolekulare Arylierung eines tertiären Allylalkohols ist unseres Wissens bislang ebenfalls nicht gelungen. Ein zentrales Problem der Friedel-Crafts-Addition ist nach wie vor die geringe Funktionsgruppentoleranz, da auch bei den neueren katalytischen Verfahren zu meist wenig milde Reaktionsbedingungen erforderlich sind.

In den letzten Jahren etabliert sich neben der Organokatalyse das Konzept der nachhaltigen Metallkatalyse. Eine rasch wachsende Zahl an Publikationen zeigt, dass eine Reihe von Komplexen mit Eisen statt der „edlen“ Übergangsmetalle wie Pd, Rh oder Au als effiziente Katalysatoren verwendet werden können.^[19] Als umweltverträgliche Lewis-Säuren gewinnen Bismutsalze zunehmend an Bedeutung.^[20] Die katalytische Aktivität der ungiftigen Erdalkalimetalle ist trotz ihrer guten Verfügbarkeit und ihrer geringen Kosten erstaunlicherweise praktisch unerforscht.^[21] Als besonders vielversprechendes Erdalkalimetall ist Calcium hervorzuheben, da zum einen interessante Ähnlichkeiten seiner chemischen Eigenschaften zu denen der Seltenerdmetalle beobachtet wurden^[22] und zum anderen in den letzten Jahren erste Anwendungen dieses Metalls als Katalysator ermöglicht werden konnten.^[23]

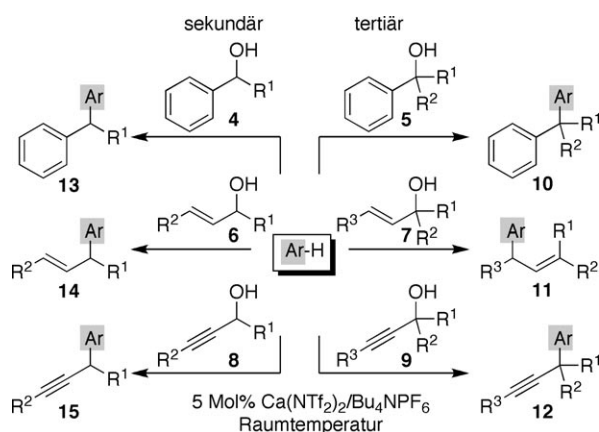
Wir möchten hier einen neuartigen Calcium-Katalysator für die Alkylierung elektronenreicher Arene mit sekundären und tertiären Benzyl-, Allyl- und auch Propargylalkoholen bei Raumtemperatur vorstellen (Schema 2). Das neue Katalysatorsystem ermöglicht erstmals eine generelle Arylierung von Allyl- und Propargylalkoholen, ohne dass eine zusätzliche Aktivierung durch einen Phenylsubstituenten in α -Stellung (R^1) erforderlich ist.

Unsere Untersuchungen begannen mit der Optimierung der Reaktionsbedingungen anhand der in Tabelle 1 dargestellten Modellreaktion. 5 Mol % des Calcium-Katalysators $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ ermöglichten in Gegenwart von 5 Mol % Bu_4NPF_6 eine Umsetzung der Modellsubstrate **16** und **17** zu dem ge-

[*] Prof. Dr. M. Niggemann, Dr. M. J. Meel
Institut für Organische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-809-2127
E-Mail: niggemann@oc.rwth-aachen.de
Homepage: <http://www.oc.rwth-aachen.de>



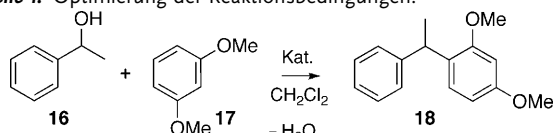
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200907227> zu finden.



Schema 2. Calcium-katalysierte Arenfunktionalisierung mit Alkoholen.

wünschten Produkt **18** innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur. Eine Mehrfachfunktionalisierung des Arens konnte durch den Einsatz von nur 3 Äquivalenten dieses Reaktionspartners unterdrückt werden. Bemerkenswert ist außerdem die hohe Regioselektivität der Reaktion: Die Substitution wurde ausschließlich in *o,p*-Stellung zu den Methoxygruppen von Resorcindimethylether (**17**) beobachtet.^[24] Die Reaktion gelang nur in nichtkoordinierenden, aprotischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Dichloräthan oder Hexan. Die Verbindungen LiNTf₂, Ba(NTf₂)₂, Ca(OTf)₂ und Ca(BF₄)₂ zeigten keine oder nur geringe katalytische Aktivität (Tabelle 1; Nr. 1, 5, 7–8). Ohne den Zusatz des Additivs Bu₄NPF₆ konnte mit keiner der untersuchten (Lewis-)Säuren ein Umsatz erzielt werden. Ähnlich wie bei dem von Shibasaki beschriebenen Katalysatorsystem Bi(OTf)₂/MPF₆^[25] schien auch hier das Kation des Hexafluorophosphat-Additivs wenig Einfluss zu haben (Nr. 4), was möglicherweise auf die Bildung einer reaktiveren CaNTf₂PF₆-Spezies hinweist.

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.^[a]



Nr.	Katalysator [Mol %]	Additiv [Mol %]	t [h]	Ausb. ^[b] [%]
1	LiNTf ₂ (10)	Bu ₄ NPF ₆ (5)	16	68
2	Mg(NTf ₂) ₂ (5)	Bu ₄ NPF ₆ (5)	16	–
3	Ca(NTf₂)₂ (5)	Bu₄NPF₆ (5)	1	85
4	Ca(NTf ₂) ₂ (5)	NH ₄ PF ₆ (5)	2	82
5	Ba(NTf ₂) ₂ (5)	Bu ₄ NPF ₆ (5)	16	22
6	Ca(NTf ₂) ₂ (5)	–	16	–
7	Ca(OTf) ₂ (5)	Bu ₄ NPF ₆ (5)	16	47
8	Ca(BF ₄) ₂ (5)	Bu ₄ NPF ₆ (5)	16	25
9	HNTf ₂ (5)	Bu ₄ NPF ₆ (5)	20	5
10	HNTf ₂ (0.1)	Bu ₄ NPF ₆ (0.1)	23	–
11	HOTf (5)	Bu ₄ NPF ₆ (5)	23	3

[a] Arylalkohol **16** (0.5 mmol) und Aren **17** (1.5 mmol) wurden in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst. Additiv und (Lewis-)Säure wurden bei Raumtemperatur zugegeben, und es wurde für die angegebene Zeit gerührt. [b] Ausbeute an isoliertem **18**.

Andere Calciumquellen wie Calciumhalogenide oder Ca(OiPr)₂, Ca(OAc)₂ und Ca(TFA)₂ zeigten, wie Mg(NTf₂)₂ (Nr. 2), auch in Gegenwart von Hexafluorophosphat keine Reaktivität. Bei der Verwendung von 5 Mol % HNTf₂ oder HOTf (Nr. 9, 10 bzw. Nr. 11) konnte zwar in Gegenwart des Hexafluorophosphatsalzes ein vollständiger Umsatz von Phenylethanol **16** erzielt werden, die Selektivität war allerdings gering. Ohne den Zusatz von Bu₄NPF₆ oder bei einer Katalysatorbeladung mit 1 oder 0.1 Mol % des jeweiligen Säure-Additiv-Paars kam die Reaktion zum Erliegen (Nr. 10).

Tabelle 2 zeigt die Produkte der Umsetzungen von **17** mit einer Reihe von sekundären Alkoholen unter optimierten

Tabelle 2: Addition sekundärer Alkohole an Aren **17**.^[a]

Nr.	Alkohol	Produkt ^[b]	t [h]	Ausb. ^[c] [%]
1	19	26	1	87
2	20	27	1	83
3	21	28	4	76
4	22	29	5	68
5	23	30	5	77
6	24	31	4	80
7	25	32	4	88

[a] Alkohol (0.5 mmol) und Aren **17** (1.5 mmol) wurden in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst. 5 Mol % Bu₄NPF₆ und 5 Mol % Ca(NTf₂)₂ wurden bei Raumtemperatur zugegeben, und es wurde für die angegebene Zeit gerührt. [b] Ar = *o,p*-Dimethoxyphenyl; Regioselektivität gemäß NMR-spektroskopischer und GC-Analyse. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt.

Bedingungen. Die sekundären Benzylalkoholderivate **19** und **20** wurden innerhalb von nur einer Stunde in sehr guten Ausbeuten aryliert. Auch der Propargylalkohol **21** sowie die cyclischen Allylalkohole **22** und **23**, die, soweit uns bekannt, mit keinem der bislang für diesen Reaktionstyp beschriebenen Katalysatoren umgesetzt werden konnten, ließen sich problemlos in die Produkte **28–30** überführen. Lineare Allylalkohole wie **24** und **25** wurden ebenfalls erfolgreich transformiert. Die Reaktionen dauerten merklich länger, wenn kein α -Aryls substituent den Alkohol für die Ionisierung aktivierte (Nr. 3–7), aber die hohe Reaktivität des Katalysatorsystems gewährleistete auch hier eine vollständige Um-

setzung innerhalb von nur 4–5 h bei Raumtemperatur. Die Substitution des Arens erfolgte in allen Fällen, wie auch schon bei der Umsetzung mit **16** beobachtet (Tabelle 1), in *o,p*-Stellung zu den Methoxygruppen von **17**.^[24]

Die in Tabelle 3 aufgeführten Umsetzungen mit tertiären Alkoholen gelangen ebenfalls unter den sehr milden Reak-

Tabelle 3: Addition tertiärer Alkohole an Aren **17**.^[a]

Nr.	Alkohol	Produkt ^[b]	t [h]	Ausb. ^[c] [%]
1			1	90
2			2	87
3			2	79
4			2	71
5			2	82
6			2	72
7		–	–	–
8			2	88
9			1	70
10			1	81
11			4	70

[a] Alkohol (0.5 mmol) und Aren **17** (1.5 mmol) wurden in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst. 5 Mol% Bu₄NPF₆ und 5 Mol% Ca(NTf₂)₂ wurden bei Raumtemperatur zugegeben, und es wurde für die angegebene Zeit gerührt. [b] Ar = *o,p*-Dimethoxyphenyl; Regioselektivität gemäß NMR-spektroskopischer und GC-Analyse. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt.

tionsbedingungen mit hohen Ausbeuten und sehr guten Selektivitäten. Die Reaktionszeiten waren hier kürzer als bei den Umsetzungen mit sekundären Alkoholen. Benzyl- (Nr. 1) und Propargylalkohole (Nr. 2–5) reagierten zu den verzweigten Produkten **44** bzw. **45–48**. Eine Sonderstellung nahmen die Allylalkohole ein, welche zu den linearen Produkten **49–53** reagierten (Nr. 6–11). Ein tertiärer Alkohol wie **39**, bei dem ein Angriff des Nucleophils an der allylischen Position blockiert ist, zeigte indes keine Reaktivität (Nr. 7). Die erfolgreiche Umsetzung des Propargylalkohols **36** ver-

deutlicht noch einmal die milden Reaktionsbedingungen, unter denen auch der säurelabile primäre TBS-Ether stabil bleibt. Eine Sonderstellung nahm der Allylalkohol **43** ein. Die nach der Arylierung zunächst exocyclische Doppelbindung isomerisierte unter den Reaktionsbedingungen zu der endocyclischen Doppelbindung in **53**. Diese Umlagerung ist bei vollständigem Umsatz zu ungefähr 50% abgeschlossen und nach weiteren drei Stunden gänzlich erfolgt.

Darüber hinaus interessierten wir uns für die Reaktivität verschiedener Arene und Heteroarene (Tabelle 4), wobei wir uns auf die Umsetzung des vergleichsweise reaktionsträgen sekundären Allylalkohols **22** und des tertiären Propargylal-

Tabelle 4: Addition von Arenen an Allylalkohol **22** (Nr. 1–7) und Propargylalkohol **34** (Nr. 8–11).^[a]

Nr.	Aren	Produkt	t [h]	Ausb. ^[b] [%]
1			5	81
2			5	74
3			5	80
4			5	82
5			5	81
6			5	89
7			5	90
8			2	93
9			2	86
10			2	78
11			2	91

[a] Alkohol (0.5 mmol) und Aren (1.5 mmol) wurden in CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst. 5 Mol% Bu₄NPF₆ und 5 Mol% Ca(NTf₂)₂ wurden bei Raumtemperatur zugegeben, und es wurde für die angegebene Zeit gerührt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt; Regioselektivität gemäß NMR-spektroskopischer und GC-Analyse.

kohols **34** beschränkten. Es zeigte sich, dass eine Reihe von elektronenreichen Arenen in guten bis sehr guten Ausbeuten bei Raumtemperatur alkyliert werden. Die Substitution der beiden Alkohole zeigte die gleiche Regioselektivität wie zuvor bei der Reaktion mit Resorcindimethylether. Der elektrophile Angriff des aus dem Allylkohol **22** hervorgegangenen sekundären Allylkations auf Arene mit weniger stark dirigierenden Substituenten war allerdings weniger regioselektiv als zuvor bei dem Angriff auf Resorcindimethylether (**17**; vergleiche Nr. 2, 5 und 6). Das analoge tertiäre Propargylkation hingegen reagierte selektiv (Nr. 8–11).

Wir haben eine allgemeine Calcium-katalysierte Arenfunktionalisierung entwickelt, die eine selektive Alkylierung von Arenen mit sekundären und tertiären Benzyl-, Propargyl- und Allylkoholen ermöglicht. Die Anwendungsbreite der bislang bis auf wenige Ausnahmen auf sekundäre Benzylalkoholderivate beschränkten Reaktion konnte mit dem neuen Katalysatorsystem beträchtlich erweitert werden. Typische Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur ohne Zusatz starker Säuren oder Basen, und ein Luft- oder Feuchtheitsausschluss ist nicht notwendig. Funktionelle Gruppen wie phenolische Hydroxyfunktionen, primäre TBS-Ether, Furan- und Thiophenringe wurden unter diesen milden Bedingungen toleriert. Eine Calciumverbindung konnte somit als geeignete Lewis-Säure für die geplante gekoppelte Arenfunktionalisierung identifiziert werden. Weitere Untersuchungen auf dem Weg zu einer solchen Transformation werden gegenwärtig von uns durchgeführt.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden ohne besondere Schutzmaßnahmen an der Luft durchgeführt. Arylierung von Phenylethanol: In einem Reagenzglas wurden **16** (0.5 mmol) und **17** (1.5 mmol) in Dichlormethan (1 mL) gelöst. Bu_4NPF_6 (5 Mol %) und $\text{Ca}(\text{NTf}_2)_2$ (5 Mol %) wurden zugesetzt, und die Reaktionslösung wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur Isolierung des Produkts wurde die Reaktionslösung mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (5 mL) versetzt, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer konzentriert. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Hexan/ Et_2O 50:1) lieferte 85 % analysenreines **18**. ^1H -NMR (300 MHz; CDCl_3): δ = 7.26–7.24 (m, 1H) 7.22–7.19 (m, 3H), 7.16–7.11 (m, 1H), 7.05–7.01 (m, 1H), 6.46–6.41 (m, 2H), 4.47 (q, J = 7.2 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 1.54 ppm (d, J = 7.2 Hz, 1H); ^{13}C -NMR (90 MHz; CDCl_3): δ = 159.0, 157.7, 146.7, 128.0, 127.9, 127.6, 125.6, 125.5, 103.9, 98.6, 55.5, 55.4, 37.1, 21.2 ppm; MS (EI): m/z (%): 242.1 (70), 227.1 (100), 165.1 (15), 91.1 (64); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3466, 3025, 2962, 2931, 2836, 1611, 1586, 1502, 1456, 1293, 1207, 1036 cm^{-1} .

Eingegangen am 22. Dezember 2009

Online veröffentlicht am 9. April 2010

Stichwörter: Allylkohole · Arenfunktionalisierung · Benzylalkohole · Calcium · Friedel-Crafts-Reaktionen

- [1] G. A. Olah, *Friedel–Crafts and Related Reactions*, Band 2, Wiley-Interscience, New York, **1964**.
- [2] a) M. Bandini, E. Emer, S. Tommasi, A. Umani-Ronchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3527; b) M. Bandini, A. Melloni, A. Umani-Ronchi, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 560; *Angew. Chem. Int. Ed.*

- 2004**, 43, 550; c) T. B. Poulsen, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2903.
- [3] M. Bandini, M. Tragni, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 1501.
- [4] a) D. J. Nelson, C. Brammer, R. Li, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 6454; b) J. Dey, A. C. O'Donoghue, R. A. M. O'Ferrall, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8561; c) Y. Chiang, A. J. Kresge, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6363; d) A. J. Kresge, Y. Chiang, P. Fitzgerald, R. S. McDonald, G. H. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4907.
- [5] M. Noji, T. Ohno, K. Fujii, N. Futaba, H. Tajima, K. Ishii, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9340.
- [6] a) J. Choudhury, S. Podder, S. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6162; b) I. Iovel, K. Mertins, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3913; c) J. H. Liu, E. Muth, U. Florke, G. Henkel, K. Merz, J. Sauvageau, E. Schwake, G. Dyker, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 456; d) K. Mertins, I. Iovel, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 238; e) J. Kischel, I. Iovel, K. Mertins, A. Zapf, M. Beller, *Org. Lett.* **2006**, 8, 19; f) B. Das, M. Krishnaiah, K. Laxminarayana, K. Damodar, D. N. Kumar, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 42; g) C. M. Chu, W. J. Huang, J. T. Liu, C. F. Yao, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6881; h) E. Bustelo, P. H. Dixneuf, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 393; i) J. J. Kennedy-Smith, L. A. Young, F. D. Toste, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1325; j) Z. P. Zhan, J. L. Yu, H. J. Liu, Y. Y. Cui, R. F. Yang, W. Z. Yang, J. P. Li, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8298; k) Z. P. Zhan, W. Z. Yang, R. F. Yang, J. L. Yu, J. P. Li, H. J. Liu, *Chem. Commun.* **2006**, 3352; l) M. Georgy, V. Boucard, J. M. Campagne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14180; m) M. Bandini, A. Eichholzer, P. Kotrusz, M. Tragni, S. Troisi, A. Umani-Ronchi, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 319; n) I. F. Nieves, D. Schott, S. Gruber, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **2007**, 90, 271.
- [7] W. D. Rao, P. W. H. Chan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 2426.
- [8] W. B. Wheatley, C. T. Holdrege, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 568.
- [9] M. Yasuda, T. Somyo, A. Baba, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 793.
- [10] M. Rueping, B. J. Nachtsheim, W. Jeawsuwan, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1033.
- [11] G. J. Sun, Z. Y. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4929.
- [12] J. Le Bras, J. Muzart, *Tetrahedron* **2007**, 63, 7942.
- [13] a) K. Motokura, N. Nakagiri, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6006; b) R. Sanz, A. Martínez, J. M. Alvarez-Gutiérrez, F. Rodríguez, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1383; c) F. Mühlthau, O. Schuster, T. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9348; d) F. Mühlthau, D. Stadler, A. Goeppert, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, T. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9668.
- [14] a) H. Davies, *J. Appl. Chem.* **1959**, 9, 137; A. I. Kakhniashvili, *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, 32, 4011; b) F. Le Goffic, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1343.
- [15] K. Nasarow, *Chem. Abstr.* **1941**, 431.
- [16] B. M. Trost, J. Quancard, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6314.
- [17] a) Y. Yamamoto, K. Itonaga, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10705; b) A. V. Malkov, P. Spoor, V. Vinader, P. Kočovský, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5308.
- [18] a) C. A. van Walree, M. R. Roest, W. Schuddeboom, L. W. Jenneskens, J. W. Verhoeven, J. M. Warman, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8395; b) V. Tambotseva, I. P. Tsukervanik, *J. Gen. Chem. USSR* **1945**, 15, 820.
- [19] a) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3317; b) B. Plietker in *Iron Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; c) A. Correa, O. G. Mancheno, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1108; d) B. D. Sherry, A. Furstner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1500.
- [20] R. M. Hua, *Curr. Org. Synth.* **2008**, 5, 1.

- [21] U. Kizmaier, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5790.
- [22] a) S. Harder, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2714; b) W. Maudez, M. Meuwly, K. M. Fromm, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8302.
- [23] a) M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670; b) S. Kobayashi, T. Tsubogo, S. Saito, Y. Yamashita, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 807; c) T. Tsubogo, S. Saito, K. Seki, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13321; d) H. Van Nguyen, R. Matsubara, S. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5927; e) M. J. V. Eynden, J. P. Stambuli, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5289.
- [24] Bestimmt durch NMR-spektroskopische und gaschromatographische Analyse.
- [25] H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1611.
-