

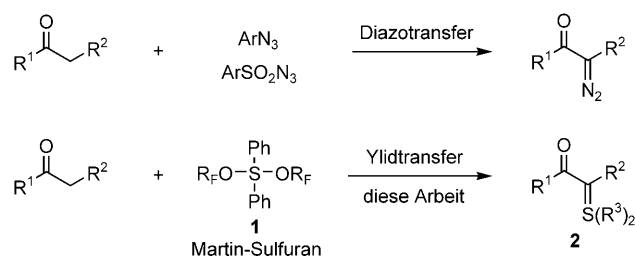
Direkter Ylidtransfer auf Carbonylverbindungen und Heteroarene**

Xueliang Huang, Richard Goddard und Nuno Maulide*

Ausgehend von den Pionierarbeiten in den Gruppen von Corey und Johnson in den sechziger Jahren^[1] wurden Sulfonium- und Sulfoxonium-Ylide zu Reagentien von zentraler Bedeutung in der organischen Chemie.^[2] Außer zum Aufbau von einfachen, kleinen Ringsystemen wie Epoxiden,^[3] Cyclopropanen^[4] und Aziridinen^[5] eignen sich Sulfonium-Ylide in Kombination mit geeigneten Reagentien auch zum Aufbau komplexerer Molekülgerüste durch in den letzten Jahren entwickelte Kaskadencyclisierungen.^[6] Vielleicht weniger bekannt, wenngleich ebenso interessant sind Berichte, die auf die antimikrobielle Wirkung der Schwefel-Ylide aufmerksam machen.^[7] In den letzten Jahren richtet sich das Interesse verstärkt auf das Potenzial von Sulfonium-/Sulfoxonium-Yliden, unter geeigneten Bedingungen als Vorstufen von Metallcarbenen fungieren zu können.^[8] Das Gebiet der Metallcarbenoid-Donoren wird fast ausschließlich von α -Diazocarbonylverbindungen dominiert.^[9] Allerdings erschweren Toxizität und Gefährlichkeit dieser Substanzklasse seit jeher ihren Einsatz in der Synthese. Insbesondere kann durch Zersetzung frei werdendes Stickstoffgas leicht zu unkontrollierten exothermen Vorgängen führen, was die großtechnische Anwendbarkeit erheblich einschränkt.^[8c]

Während α -Diazocarbonylverbindungen in der Regel in einem einzigen Schritt durch eine von einer Reihe sogenannter Diazotransferreaktionen hergestellt werden,^[10] ist das analoge Konzept des Ylidtransfers interessanterweise kaum entwickelt (Schema 1).^[11] Tatsächlich ist die Standardmethode zur Synthese von Sulfonium- und Sulfoxonium-Yliden immer noch das von Corey und Yao vor über 40 Jahren eingeführte Verfahren.^[12] Es beruht auf der Deprotonierung von Sulfonium-/Sulfoxoniumsalzen, die in separaten Substitutionsreaktionen hergestellt werden müssen, und erfordert den Einsatz einer starken Base.

Ironischerweise besteht der gegenüber der oben beschriebenen Methode wettbewerbsfähigste Prozess für die Herstellung von Sulfonium-Yliden in der Zersetzung von Diazoverbindungen in Gegenwart von Sulfiden. Dieser Prozess birgt jedoch eigene Unzulänglichkeiten, wie den Einsatz von Metallsalzen in (häufig) stöchiometrischer Menge oder die vorgeschaltete Synthese und Handhabung von toxischen



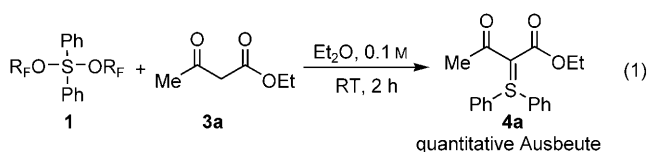
Schema 1. Vergleich der Synthesen von Diazocarbonylverbindungen und carbonylstabilisierten Schwefel-Yliden. R^1 – R^3 : Alkyl, Aryl, elektronenziehende Gruppe; R_f : $C_6H_5(CF_3)_2C$.

und explosiven Diazoverbindungen.^[13] Hier berichten wir über einfache, hocheffiziente Ylidtransferreaktionen des Martin-Sulfurans (**1**; Schema 1), die einen direkten Zugang zu aliphatischen und aromatischen Ylid-Derivaten mit interessanten Struktureigenschaften ermöglichen.

Das Martin-Sulfuran (**1**), benannt nach dem Wissenschaftler, in dessen Gruppe diese Verbindung im Jahr 1971 zum ersten Mal synthetisiert wurde,^[14] ist ein in der organischen Synthese weitverbreitetes Dehydratisierungsreagens, das zumeist zur Dehydratisierung von Alkoholen eingesetzt wird.^[15,16] Wir vermuteten, dass **1** gegenüber geeigneten Carbonylverbindungen als Ylidtransferreagens auftreten und so die Bildung von Diphenylsulfonium-Yliden (**2**, $R^3 = Ph$) ermöglichen könnte. Unseres Wissens wurde **1** bisher nicht für einen solchen Zweck eingesetzt.^[17]

Um unsere Hypothese zu testen, begannen wir unsere Arbeiten mit leicht verfügbarem Acetessigsäureethylester **3a** als Modells substrat und untersuchten dessen Reaktion mit **1**. Erfreulicherweise führte die Behandlung von **3a** mit 1.5 Äquiv. **1** in Diethylether zur quantitativen Bildung einer einzigen Verbindung [Gl. (1)]. Sorgfältige Strukturanalyse mithilfe von NMR-Spektroskopie und hochauflösender Massenspektrometrie stützte die vorgeschlagene Struktur **4a**. Den eindeutigen Beweis für die Struktur und Geometrie des Produkts lieferte die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 1).^[18]

Ermutigt durch diese Ergebnisse untersuchten wir den Anwendungsbereich dieser Ylidtransferreaktion. Wie in Schema 2 zusammengefasst, lieferte ein breites Spektrum an Substraten die entsprechenden Sulfonium-Ylide in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten. Ketoester wie **3a–d** einschließ-



[*] Dr. X. Huang, Dr. R. Goddard, Dr. N. Maulide
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2999
E-Mail: maulide@mpi-muelheim.mpg.de
Homepage: <http://www.kofo.mpg.de/maulide>

[**] Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung für die Finanzierung unserer Forschung. Großzügige Unterstützung von unseren HPLC-, NMR- und Röntgenstrukturanalyse-Abteilungen wird dankend anerkannt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002919> zu finden.

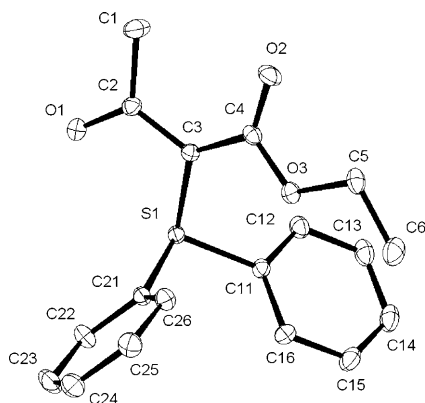
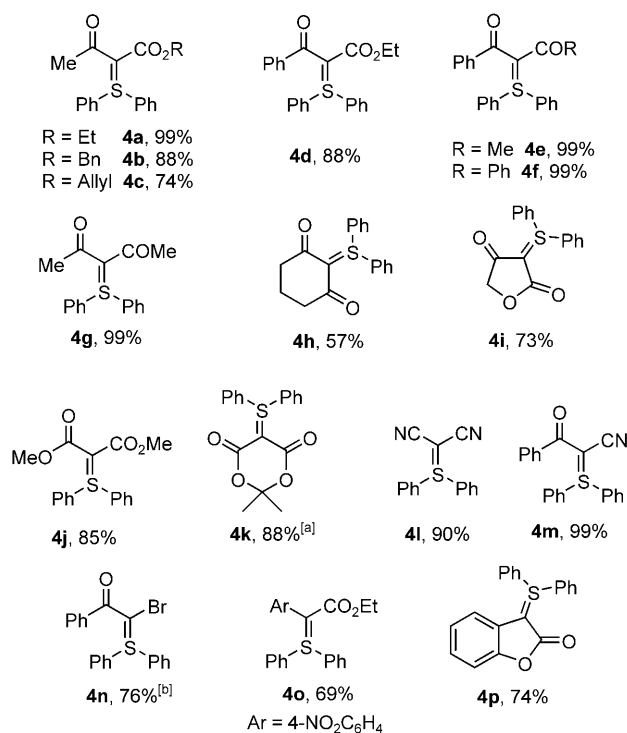
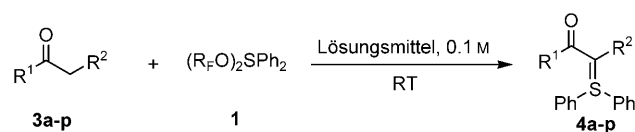


Abbildung 1. Molekülstruktur von **4a** im Festkörper. Schwingungsellip-



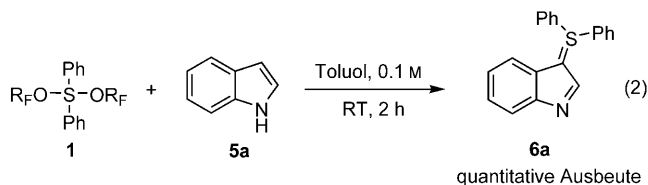
Schema 2. Direkter Ylidtransfer auf methylenaktive Verbindungen mithilfe von **1**. Ausbeute an reinem, isoliertem Produkt. Alle Reaktionen wurden, falls nicht anders erwähnt, in Diethylether mit 1.5 Äquiv. **1** durchgeführt. [a] Chloroform als Lösungsmittel. [b] Dichlormethan als Lösungsmittel.

lich der Tetronsäure **3i** reagierten glatt mit **1**. Auch die Umsetzungen der acyclischen Diketone **3e–g** mit aromatischen oder aliphatischen Resten und die Reaktion des cyclischen Vertreters **3h** verliefen in guten bis quantitativen Ausbeuten. Erfreulicherweise erwiesen sich Dimethylmalonat (**3j**), das analoge Malononitril (**3l**) und Meldrumsäure (**3k**) ebenfalls als ausgezeichnete Kandidaten für diese Reaktion und lie-

ferten **4j–l** in hohen Ausbeuten. Darüber hinaus konnten auch für die Acetophenone **3m/3n** und die Phenylacetatderivate **3o/3p** die entsprechenden Ylide **4m/4n** bzw. **4o/4p** in hohen Ausbeuten erhalten werden. Dem von α -Bromacetophenon abgeleitete Ylid **4n** kommt besondere Bedeutung zu, da das ylidische C-Atom eine Abgangsgruppe trägt und ähnliche Verbindungen als wirksame Fungizide bekannt sind. Während frühere Syntheserouten auf der Bromierung/Deprotonierung der unsubstituierten Ylide, die separat hergestellt werden mussten, beruhten,^[19] ermöglicht unsere Methode die Synthese von **4n** in einem einzigen Schritt.^[20]

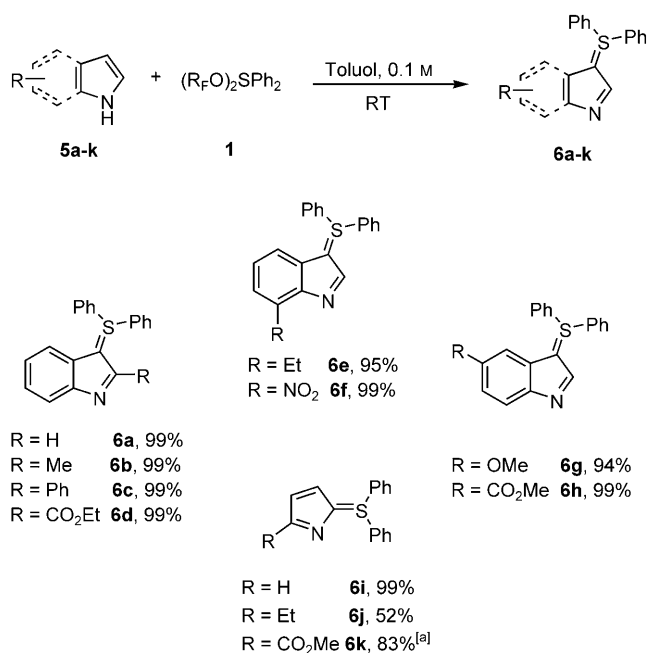
An dieser Stelle sei erwähnt, dass **1** in besonderem Maße für den Ylidtransfer geeignet zu sein scheint. Alternative Methoden (z. B. Kombinationen von Sulfoxiden mit diversen Dehydratisierungsreagentien) sind zwar bekannt,^[11] jedoch werden diese durch geringe Ausbeuten, harsche Reaktionsbedingungen und ein einigermaßen begrenztes Anwendungsspektrum beeinträchtigt. Mechanistisch kann die in Schema 2 dargestellte Reaktion entweder durch Deprotonierung durch dissoziiertes Martin-Sulfuran eingeleitet werden, der ein Angriff des Schwefelatoms folgt, oder aber über eine direkte nucleophile Substitutionsreaktion des Enol-Tautomers verlaufen.

Fasziniert von der Einfachheit des Verfahrens wendeten wir uns anspruchsvolleren Substratklassen zu. Insbesondere stellten wir die Hypothese auf, dass dieser leistungsstarke Ylidtransfer mithilfe von **1** auch zur Friedel-Crafts-artigen Desaromatisierung geeigneter Heterocyclen genutzt werden könnte. Tatsächlich reagierte Indol (**5a**) innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur problemlos und quantitativ mit **1** zum Indol-3-sulfonium-Ylid **6a** [Gl. (2)].^[21] Der auffallend leichte Zugang zu **6a** ermutigte uns, auch zu **5a** verwandte Verbindungen auf ihre Eignung in der Ylidtransferreaktion zu untersuchen.



Wie aus den Ergebnissen in Schema 3 ersichtlich wird, scheint diese Reaktion einen breiten Anwendungsbereich zu haben. Ein bemerkenswertes Spektrum an Indolen mit elektronenreichen, neutralen oder auch elektronenarmen Substituenten – **5a–h** – konnte problemlos umgesetzt werden. Darüber hinaus ist auch die Position der Substituenten im Wesentlichen frei wählbar, und alle Ylide **6a–h** wurden in quantitativer Ausbeute erhalten.

Darüber hinaus waren auch Pyrrol (**5i**) und dessen Derivate **5j,k** als Substrate bestens geeignet. Erwartungsgemäß wurde das Pyrrol-2-sulfonium-Ylid **6i** als alleiniges Regioisomer erhalten.^[22] Dagegen bedingte die Gegenwart einer Estergruppe in **5k** die Bildung kleiner Mengen des isomeren 4-Sulfonium-Ylids, was vermutlich auf den stark *meta*-dirigierenden Effekt der Esterfunktion zurückzuführen ist. Die



Scheme 3. Direkter Ylidtransfer auf heteroaromatische Verbindungen mithilfe von **1**. Ausbeute an reinem, isoliertem Produkt. [a] Daneben wurden 16% des 4-Sulfonium-Ylids erhalten.

Robustheit der Reaktion zeigt sich weiterhin darin, dass sie auch in größerem Maßstab sehr einfach gelingt: Das Indol-derivat **5d** konnte im Multigramm-Maßstab problemlos in das entsprechende Sulfonium-Ylid **6d** überführt werden.^[23]

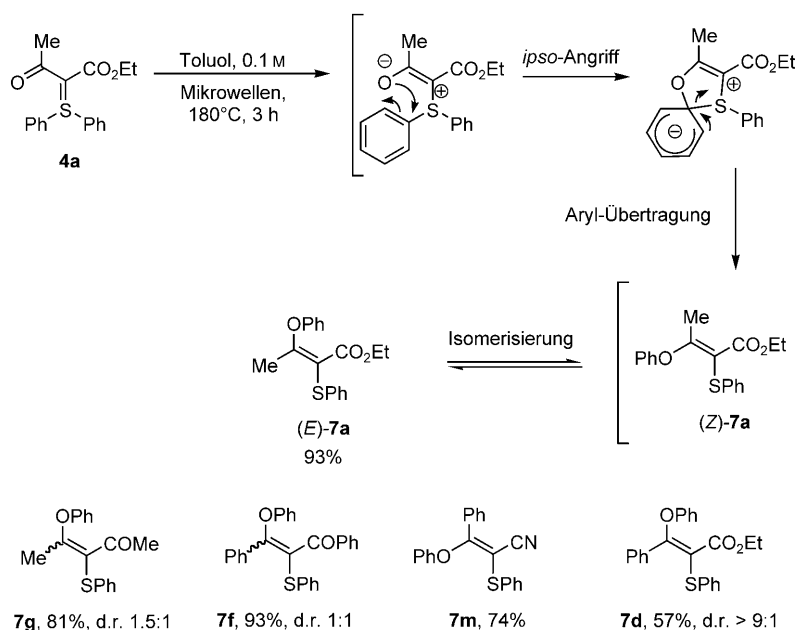
Zusätzlich zur Struktur von **4a** wurden auch die Strukturen von **4g**, **4j**, **4l**, **4m** und **4n** im Kristall bestimmt.^[24] Diese zeigten einen interessanten Trend auf, der am deutlichsten in der Koordinationsumgebung des ylidischen C-Atoms in Erscheinung tritt. Während das die elektronenziehenden Gruppen CN und COPh enthaltende **4m** einen relativ langen S-C-Abstand von 1.734(1) Å und einen großen C-C(=S)-C-Winkel von 126.4(1)° aufweist, ist in **4n**, das den weniger stark elektronenziehenden Rest Br enthält, der S-C-Abstand auf 1.688(2) Å reduziert und der C-C(=S)-C-Winkel auf 118.1(2)° verkleinert (Tabelle 1). In Einklang mit der Zunahme an negativer Ladung auf dem ylidischen C-Atom liegt dieses in **4n** leicht pyramidalisiert vor (0.15 Å aus der S-Br-C(=O)-Ebene entfernt), was darauf hinweist, dass dieses C-Atom äußerst basisch ist und die ylidische Resonanzform dominiert. Im Gegensatz dazu bleiben die Winkel um das S-Atom in der Reihe im Wesentlichen unverändert, was darauf hindeutet, dass nur wenig Elektronendichte vom ylidischen C-Atom an das S-Atom zurückgegeben wird.^[25] Im Fall von **4g** ist die Struktur eines analogen Selenurans bereits bekannt,^[26] in dem die C-C(=X)-C-Winkel deutlich größer sind (134.10° verglichen mit im Mittel 126.9(2)°). Im Selenuran sind jedoch nicht nur die Winkel größer, sondern auch beide Carbonylsauer-

Tabelle 1: Röntgenographisch ermittelte S-C-Abstände [Å] sowie R¹-C-R²- und Ph-S-Ph-Winkel [°] der Schwefel-Ylide in Abhängigkeit von den Substituenten R¹ und R².

Substanz	R ¹	R ²	$\left[\begin{array}{c} \text{Ph} \quad d \quad \text{R}^1 \\ \beta \quad \text{C} \quad \alpha \\ \text{Ph} \quad \text{S} \quad \text{R}^2 \end{array} \right] \longleftrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{R}^1 \\ \text{Ph} \quad \text{S} \quad \text{R}^2 \end{array} \right]$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; font-size: small;"> Sulfuran Ylid </div>		
			<i>d</i>	<i>α</i>	<i>β</i>
4n	Br	COPh	1.688(2)	118.1(2)	101.8(1)
4l	CN	CN	1.718(1)	121.8(1)	103.2(4)
4j	COOMe	COOMe	1.724(2)	121.0(2)	104.5(1)
4g	COMe	COMe	1.729(1)	126.5(1)	105.0(1)
			1.723(1)	127.3(1)	105.2(1)
4a	COMe	COOEt	1.7300(6)	126.25(5)	105.65(3)
4m	CN	COPh	1.734(1)	126.4(1)	102.8(1)

stoffatome zum Se-Atom (*Z*, *Z*) ausgerichtet, während bei **4g** zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle vorliegen, die *E*- bzw. *Z*-konfiguriert sind. Ganz offensichtlich reagiert die Geometrie des Ylids besonders empfindlich auf die elektronischen Gegebenheiten am Carbanion.

Die strukturelle Komplexität der hergestellten Verbindungen spiegelt sich auch in einem ungewöhnlichen Reaktivitätsprofil wider. Beispielsweise initiiert die Thermolyse von **4a** eine saubere S→O-Phenylmigration, was zur Bildung von (*E*)-**7a** führt (Schema 4). Dieses Verhalten korreliert vermutlich mit dem aus der Kristallstrukturanalyse^[24] bekannten kurzen Abstand zwischen dem Ketocarbonyl-Sauerstoffatom und dem Diphenylschwefel-Ylid. Wir sind daher der Meinung, dass diese Umlagerung über einen *ipso*-Angriff des „negativ geladenen“ Sauerstoffatoms auf den proximalen „aktivierten“ aromatischen Ring verläuft (Schema 4).^[27,28] Dieses faszinierende Verhalten zeigte keineswegs nur **4a**; auch seine Analoga konnten problemlos zu den entsprechenden tetra-



Scheme 4. Durch Thermolyse ausgelöste S→O-Phenylmigration am Beispiel von **4a**.

substituierten Olefinen **7d–m** isomerisiert werden (Schema 4). Die Endprodukte waren nicht immer ausschließlich *E*-konfiguriert, was vermutlich durch *E/Z*-Isomerisierung der gebildeten push-pull-substituierten Olefine bedingt wird.^[29]

Die hier vorgestellte Ylidtransferreaktion erlaubt die direkte und einfach durchzuführende Synthese von Schwefel-Yliden aus methylenaktiven und heteroaromatischen Verbindungen und bietet eine zu den bekannten Diazoreaktionen analoge leistungsstarke Schwefelvariante. Das einfach zugängliche Sulfuran **1** und seine vorzügliche Reaktivität unter ausgesprochen milden Bedingungen sind dafür ausschlaggebend. Tatsächlich erwies sich **1** als einzigartig für die direkte Synthese von Schwefel-Yliden in hoher Ausbeute geeignet, und die hier beschriebene Reaktion sollte daher breite Anwendung in der Synthese von Schwefel-Yliden finden. Darüber hinaus haben wir einen ausgeprägten Einfluss von variierender Elektronendichte auf die Ylid-Geometrie festgestellt, was künftige Synthesep lanungen und die Entdeckung neuer Umwandlungen von Schwefel-Yliden beeinflussen könnte.

Eingegangen am 14. Mai 2010,

veränderte Fassung am 9. August 2010

Online veröffentlicht am 11. Oktober 2010

Stichwörter: Strukturaufklärung · Sulfurane · Transferreaktionen · Umlagerungen · Ylide

- [1] a) A. W. Johnson, R. B. Lacount, *Chem. Ind.* **1958**, 1440; b) A. W. Johnson, R. B. Lacount, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 417; c) E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3782; d) A. W. Johnson, V. J. Hruby, J. L. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 918; e) E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1353.
- [2] a) M. B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, **2001**; b) F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis*, Kluwer Academic, New York, **2001**; ausgewählte Übersichten: c) B. M. Trost, L. S. Melvin, *Sulfur Ylides*, Academic Press, New York, **1975**; d) A.-H. Li, L.-X. Dai, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2341; e) V. K. Aggarwal, C. L. Winn, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 611; f) Y. Tang, S. Ye, X.-L. Sun, *Synlett* **2005**, 2720; g) E. M. McGarrigle, E. L. Meyers, O. Illa, M. A. Shaw, S. L. Riches, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5841.
- [3] Ausgewählte Beispiele: a) V. K. Aggarwal, E. Alonso, G. Hynd, K. M. Lydon, M. J. Palmer, M. Porcelloni, J. R. Studley, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1430; b) M. Davoust, J.-F. Brière, P. Metzner, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 3048; c) V. K. Aggarwal, J. P. H. Charmant, D. Fuentes, J. N. Harvey, G. Hynd, D. Ohara, W. Picoul, R. Robiette, C. Smith, J.-L. Vasse, C. L. Winn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2105; d) D. M. Badine, C. Hebach, V. K. Aggarwal, *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 438; e) O. Illa, M. Arshad, A. Ros, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1828.
- [4] Jüngste Beispiele: a) V. K. Aggarwal, E. Alonso, G. Fang, M. Ferrara, G. Hynd, M. Porcelloni, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1433; b) R. K. Kunz, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3240; c) V. K. Aggarwal, E. Grange, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 568.
- [5] a) A.-H. Li, Y.-G. Zhou, L.-X. Dai, X.-L. Hou, L.-J. Xia, L. Lin, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1317; b) Lit. [4a]; c) D. Morton, D. Pearson, R. A. Field, R. A. Stockman, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2377; d) D. Morton, D. Pearson, R. A. Field, R. A. Stockman, *Chem. Commun.* **2006**, 1833; e) R. Robiette, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2726.
- [6] a) M. G. Unthank, N. Hussain, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7066; b) X.-L. Sun, Y. Tang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 937; c) L.-Q. Lu, Y.-J. Cao, X.-P. Liu, J. An, C.-J. Yao, Z.-J. Ming, W.-J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6946; d) L.-Q. Lu, F. Li, J. An, J.-J. Zhang, X.-L. An, Q.-L. Hua, W.-J. Xiao, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9542.
- [7] G. R. Reddy, G. R. Reddy, S. Sarada, *Biochem. Int.* **1989**, 19, 215.
- [8] Sulfonium-Ylide: a) P. Müller, D. Fernandez, P. Nury, J.-C. Rossier, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 935; b) M. Gandelman, B. Rybtchinski, N. Ashkenazi, R. M. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5372; c) M. Gandelman, K. M. Naing, B. Rybtchinski, E. Poverenov, Y. Ben-David, N. Ashkenazi, R. M. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15265; Sulfonium-Ylide: d) J. E. Baldwin, R. M. Adlington, C. R. A. Godfrey, D. W. Gollin, G. J. Vaughan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1434; e) I. K. Mangion, I. K. Nwamba, M. Shevlin, M. A. Huffman, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3566.
- [9] a) M. P. Doyle, M. A. McKervy, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley, New York, **1998**; b) M. P. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 911; c) H. M. L. Davies, J. R. Manning, *Nature* **2008**, 451, 417; d) M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, L. Zhou, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 704, zit. Lit.
- [10] a) M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds – Properties and Synthesis*, Academic Press, Orlando, **1986**; b) G. Maas, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8186.
- [11] a) A. Hochrainer, F. Wessely, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 721; b) A. F. Cook, J. G. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 740; c) K. Friedrich, J. Rieser, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 641; d) K. Schank, C. Schuhknecht, *Synthesis* **1978**, 678; e) S. Katayama, T. Watanabe, M. Yamahuchi, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, 38, 3314.
- [12] a) Siehe Lit. [1b]; b) A. J. Speziale, C. C. Tung, K. W. Ratts, A. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3460; platin- und goldkatalysierte In-situ-Erzeugung von Sulfonium-Yliden: c) P. W. Davies, S. J. C. Albrecht, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8372.
- [13] Ausgewählte Beispiele: a) W. Ando, T. Yagihara, S. Tozune, T. Migita, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2786; b) W. Ando, T. Yagihara, S. Tozune, I. Imai, J. Suzuki, T. Toyama, S. Nakaido, T. Migita, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1721; c) M. Ma, L. Peng, C. Li, X. Zhang, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15016; d) S. C. Valdez, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14638; Beispiele für den Einsatz von in situ erzeugten Diazoverbindungen: e) V. K. Aggarwal, A. Thompson, R. V. H. Jones, M. C. H. Standen, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8368; f) V. K. Aggarwal, E. Alonso, I. Bae, G. Hynd, K. M. Lydon, M. J. Palmer, M. Patel, M. Porcelloni, J. Richardson, R. A. Stenson, J. R. Studley, J. Vasse, C. L. Winn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10926.
- [14] a) J. C. Martin, R. J. Arhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2339; b) J. C. Martin, R. J. Arhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2341; c) I. C. Paul, J. C. Martin, E. F. Perozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6674; d) R. J. Arhart, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4997; e) I. C. Paul, J. C. Martin, E. F. Perozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5010; f) J. C. Martin, R. J. Arhart, J. A. Franz, E. F. Perozzi, L. J. Kaplan, *Org. Synth.* **1977**, 57, 22.
- [15] a) J. C. Martin, R. J. Arhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4327; b) J. C. Martin, R. J. Arhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5003; c) J. C. Martin, J. A. Franz, R. J. Arhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4604; d) J. A. Franz, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 583.

- [16] Ausgewählte Beispiele für den Einsatz von **1** als Dehydratisierungsreagens in der Totalsynthese: a) P. S. Baran, J. M. Richter, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7450; b) A. Kuramochi, H. Usuda, K. Yamatsugu, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14200; c) K. C. Nicolaou, Q.-Y. Toh, D. Y.-K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11292; d) J. M. Richter, Y. Ishihara, T. Masuda, B. W. Whitefield, T. Llamas, A. Pohjakallio, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17938; e) K. C. Nicolaou, H. Zhang, A. Ortiz, P. Dagneau, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8605; f) M. Movassaghi, M. Tjandra, J. Qi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9648.
- [17] Pionierarbeiten auf dem Gebiet der carbonyl-stabilisierten Sulfonium-Ylide: a) Lit. [8b]; b) K. W. Ratts, A. N. Yao, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1185; c) B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 138; d) H. Nozaki, K. Nakamura, M. Takaku, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 3675; e) L. Field, H.-K. Chu, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1768; f) J. Galloy, W. H. Watson, D. Craig, C. Guidry, M. Morgan, R. McKeller, Jr., A. L. Ternay, G. Martin, *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, *20*, 399; g) S. Furukawa, J. Igarashi, M. Watanabe, T. Kinoshita, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 227.
- [18] Diese Reaktion erwies sich als mit vielen Lösungsmitteln verträglich: In Lösungsmitteln von Toluol bis Acetonitril wurde **4a** in sehr guten Ausbeuten gebildet; siehe Hintergrundinformationen.
- [19] a) K. W. Ratts, A. N. Yao, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1689; b) K. W. Ratts (Monsanto Co.), US 3538229, **1970**.
- [20] Entsprechende Diazoverbindungen sind kaum bekannt. Für ein seltenes Beispiel siehe V. M. Balci, R. Schalenbach, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 809.
- [21] a) G. D. Daves, Jr., W. R. Anderson, Jr., M. V. Pickering, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 301; b) K. H. Park, G. A. Gray, G. D. Daves, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7475; c) K. H. Park, G. D. Daves, Jr., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 780; d) K. Hartke, D. Strangemann, *Heterocycles* **1986**, *24*, 2399; e) K. Hartke, D. Teuber, H.-D. Gerber, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3261; f) H. H. Wendebourg, K. Hartke, *Synthesis* **1989**, 329; g) A. Fürstner, M. Alcarazo, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8426; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8302.
- [22] Die hier beschriebene Einstufensynthese ist eine bedeutende Verbesserung gegenüber früheren Synthesewegen. Zu **6a-k** verwandte Verbindungen waren bisher nur über (oftmals langwierige) mehrstufige Synthesesequenzen zugänglich; siehe Lit. [21c] und [21d].
- [23] Die Menge an **1** konnte bis auf 1.0 Äquiv. bei nur marginal verringerter Ausbeute reduziert werden. Beispielsweise lieferte die Reaktion von **3a** mit 1.0 Äquiv. **1** das Ylid **4a** in einer Ausbeute von 85%; siehe Hintergrundinformationen.
- [24] CCDC 776545 (**4a**), 776546 (**4g**), 776547 (**4j**), 776548 (**4l**), 776550 (**4m**), 776549 (**4n**), 785393 (**4o**), 776551 (**6d**), 776552 (**6k**), 776553 (**7m**) enthalten 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 erhältlich.
- [25] Diese Folgerung ist in Einklang mit den Ergebnissen theoretischer Studien, nach denen die Beteiligung von d-Orbitalen in hyperkoordinierten Molekülen von Elementen der zweiten Periode ausgeschlossen ist: E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7940.
- [26] K.-T. H. Wei, I. C. Paul, M.-M. Y. Chang, J. I. Musher, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4099.
- [27] Der vorliegende Prozess ist mechanistisch mit der Smiles-Umlagerung verwandt: a) J. F. Burnett, R. E. Zalher, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273; b) W. E. Truce, E. M. Kreider, W. W. Brand, *Org. React.* **1970**, *18*, 99.
- [28] a) M. Takaku, Y. Hayasi, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1243; für Umlagerungen, die durch Grignard-Reagentien initiiert werden, siehe: Lit. [17d]; b) neueste Übersichten über schwefelvermittelte Umlagerungen: *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin, **2007**, Band 274 und 275.
- [29] Die Konfiguration von (*E*)-**7a** wurde mithilfe von NOE-Experimenten ermittelt; siehe Hintergrundinformationen.