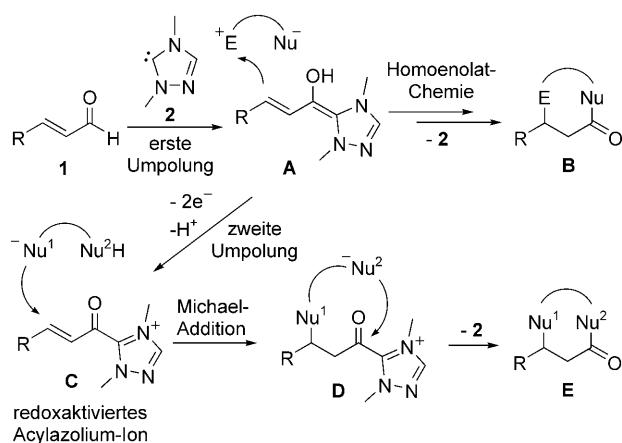


NHC-katalysierte Michael-Additionen an α,β -ungesättigte Aldehyde unter Redoxaktivierung**

Suman De Sarkar und Armido Studer*

C-C-Verknüpfungen zählen zweifelsfrei zu den wichtigsten Reaktionen in der organischen Chemie. Als Vertreter dieser Klasse haben 1,4-Additionen an α,β -ungesättigte Aldehyde (Michael-Additionen) eine besondere Bedeutung.^[1] In der Regel werden zwei unterschiedliche Strategien zur Aktivierung von Michael-Akzeptoren genutzt: a) Aktivierung mit Lewis-^[2] oder Brønsted-Säuren^[3] und b) Aktivierung als Iminium-Ionen.^[4] Die Gruppen von Bode und Glorius zeigten unabhängig voneinander,^[5] dass α,β -ungesättigte Aldehyde **1** mit N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) **2** zu den umgepolten^[6] Intermediate **A** umgesetzt werden, die als Homoenolate an der β -Position mit unterschiedlichen Elektrophilen reagieren. Der Katalysator wird schließlich über eine intramolekulare Acylierung unter Bildung von **B** freigesetzt (Schema 1).^[7]

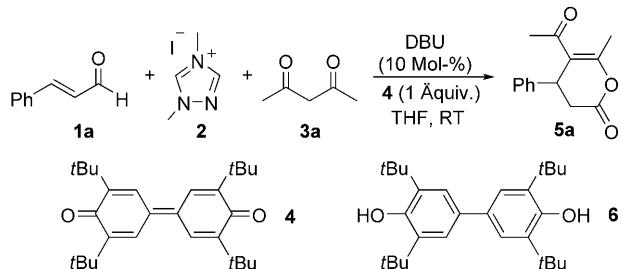


Schema 1. Redoxaktivierung von α,β -ungesättigten Aldehyden und nachfolgende 1,4-Addition.

Wir haben kürzlich gezeigt, dass sich Breslow-Intermediate **A** mit milden organischen Oxidationsmitteln zu Acylazolium-Ionen **C** oxidieren lassen, die mit verschiedenen O-Nukleophilen eine effiziente O-Acylierung unter Bildung der

entsprechenden Ester eingehen.^[8–10] Auf Basis dieser Studien entschieden wir uns, solche Intermediate **C** auch als Michael-Akzeptoren für 1,4-Additionen unter Verwendung weicher C-Nukleophile zu nutzen. Im Bereich der Biosynthese wurde über diesen Ansatz bereits berichtet, und eine aktuelle Arbeit von Lupton beschreibt NHC-katalysierte 1,4-Additionen an aktivierte α,β -ungesättigte Carbonsäurederivate über Intermediate des Typs **C**.^[11–13] Die von uns geplante NHC-katalysierte oxidative Redoxaktivierung von α,β -ungesättigten Aldehyden entspricht einer doppelten Umpolung der Reaktivität an der β -Position des Aldehyds. Um den Katalyzyklus zu schließen, sind C-Nukleophile erforderlich, die eine zweite nukleophile Einheit (Nu^2) aufweisen, welche nach erfolgter Michael-Addition einen 1,2-Angriff an das intermediär erzeugte Acylazolium-Ion **D** unter Bildung von **E** und Freisetzung des NHC-Katalysators eingeht. Hier stellen wir erste Ergebnisse zu diesem Ansatz vor.

Zunächst studierten wir die Reaktion von Zimtaldehyd (**1a**) mit Acetylacetone (**3a**) unter Nutzung des Triazolium-Salzes **2** als Carbenvorstufe (10 Mol-%) in Gegenwart von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen (DBU, 10 Mol-%) in THF bei Raumtemperatur. Mit dem leicht zugänglichen Chinon **4** (1 Äquiv.)^[14] als organisches Oxidationsmittel bildete sich durch Michael-Addition und Cyclisierung das Produkt **5a** in 91% Ausbeute (2 h). Als weiteres Produkt fiel das Bisphenol **6** an, das sich leicht wieder zu **4** oxidieren lässt (Schema 2, Tabelle 1, Nr. 1). Zur Optimierung wiederholten wir dieses



Schema 2. Reaktion von Zimtaldehyd mit Acetylaceton unter oxidativer NHC-Katalyse.

Experiment unter Variation der Bedingungen. Die Mengen an Katalysator (bis 1 Mol-%) und **3a** (bis 1.5 Äquiv.) konnten ohne Ausbeuteverlust gesenkt werden (Nr. 2–4, 7), mit 1 Mol-% Katalysator musste die Reaktionszeit jedoch auf 6 h verlängert werden (Nr. 7). Die Reaktion war langsamer bei Verminderung der Menge an DBU (Nr. 5), und weniger Acetylacetone (1.1 Äquiv.) führte ebenfalls zu einer niedrige-

[*] S. De Sarkar, Prof. Dr. A. Studer
Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 281-83-36523
E-Mail: studer@uni-muenster.de

[**] Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Organokatalyse“ (SPP 1179). NHC = N-heterocyclisches Carben.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004593> zu finden.

Tabelle 1: Reaktion von **1a** mit **3a** bei unterschiedlichen Bedingungen.

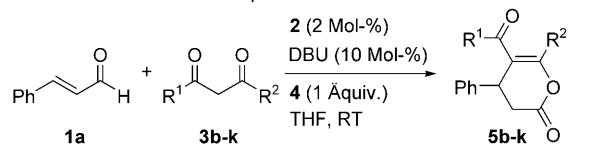
Nr.	Katalysator [Mol-%]	Acetylaceton [Äquiv.]	t [h]	Ausb. [%] ^[a]
1	10	3.0	2.0	91
2	5	3.0	2.0	89
3	2	3.0	2.5	87
4	2	1.5	2.5	91
5 ^[b]	2	1.5	6.0	86
6	2	1.1	2.5	78
7	1	1.5	6.0	89

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] Mit 3 Mol-% DBU.

ren Ausbeute (Nr. 6). Daher führten wir die nachfolgenden Experimente meistens mit 2 Mol-% Katalysator und 1.5 Äquiv. Nukleophil durch.

Um die Anwendungsbreite dieser redoxaktivierten Michael-Reaktion zu studieren, testeten wir verschiedene 1,3-Dicarbonylverbindungen in der Reaktion mit Zimtaldehyd (Tabelle 2).^[15] Symmetrische 1,3-Diketone mit aliphatischen

Tabelle 2: Variation des Nukleophils.



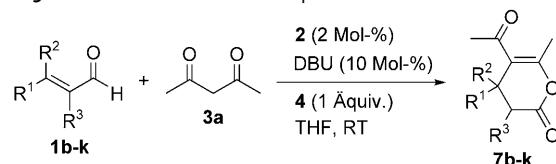
R ¹	R ²	Produkt	t [h]	Ausb. [%] ^[a]
Et	Et	5b	8.0	89
Ph	Ph	5c	4.0	82
Ph	Me	5d	2.5	86 ^[b,c]
OEt	Me	5e	2.5	80
O <i>i</i> Pr	Me	5f	2.5	74
OMe	Et	5g	2.5	81
OMe	CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	5h	2.5	76
OEt	Ph	5i	4.0	81
OMe	4-MeOC ₆ H ₄	5j	8.0	76
N-Morpholiny ^[d]	Me	5k	12.0	51

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] Ausbeute beider Regiosomere. [c] Regiosomerenverhältnis 8:1. [d] Mit 5 Mol-% Katalysator und 1.1 Äquiv. DBU.

oder aromatischen Substituenten lieferten die entsprechenden Produkte **5b** und **5c** in guten Ausbeuten. Mit diesen sperrigen Nukleophilen lief die Reaktion allerdings langsamer ab. Eine gute Regioselektivität (Verhältnis 8:1) erhielten wir bei der Reaktion mit dem unsymmetrischen 1,3-Diketon **3d**. In der Cyclisierung zu **5d** wirkte hierbei wahrscheinlich aufgrund sterischer Effekte die Ketofunktion neben der Methylgruppe bevorzugt als Nukleophil. β -Ketoester reagierten ebenfalls effizient als Nukleophile in dieser NHC-katalysierten oxidativen 1,4-Addition (\rightarrow **5e-j**, 74–81%). Es zeigte sich, dass β -alkylsubstituierte β -Ketoester schneller umgesetzt werden als die entsprechenden β -arylstsubstituierten β -Ketoester. Die Reaktion mit β -Ketoamid **3k** war deutlich langsamer und erforderte mehr Katalysator (5 Mol-%). Zudem musste die Base in stöchiometrischer Menge zugesetzt werden (\rightarrow **5k**, 51%).

Anschließend untersuchten wir die NHC-katalysierte Michael-Addition von Acetylaceton (**3a**) mit verschiedenen α,β -ungesättigten Aldehyden **1b-k** (Tabelle 3). Elektronen-

Tabelle 3: Variation des Michael-Akzeptors.



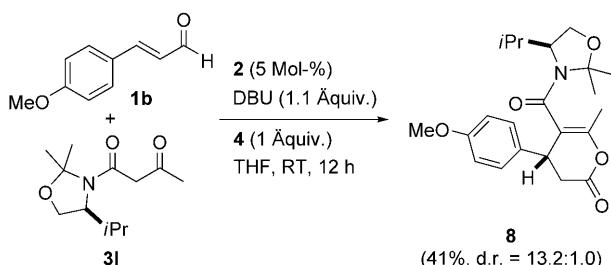
R ¹	R ²	R ³	Produkt	t [h]	Ausb. [%] ^[a]
4-MeOC ₆ H ₄	H	H	7b	1.5	89
4-Me ₂ NC ₆ H ₄	H	H	7c	4.0	85
4-MeOCOC ₆ H ₄	H	H	7d	1.5	82
2-NO ₂ C ₆ H ₄	H	H	7e	1.5	86
2-Thienyl	H	H	7f	1.5	75
Me	H	H	7g	2.5	81
<i>i</i> Pr	H	H	7h	2.5	92
CH=CHCH ₃	H	H	7i	2.5	91
Ph ^[b]	H	Me	7j	48.0	34 ^[c,d]
Me ^[b]	Me	H	7k	36.0	73

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] Mit 10 Mol-% Katalysator und 15 Mol-% DBU. [c] Ausbeute beider Diastereomere. [d] Diastereomerenverhältnis 1.5:1.

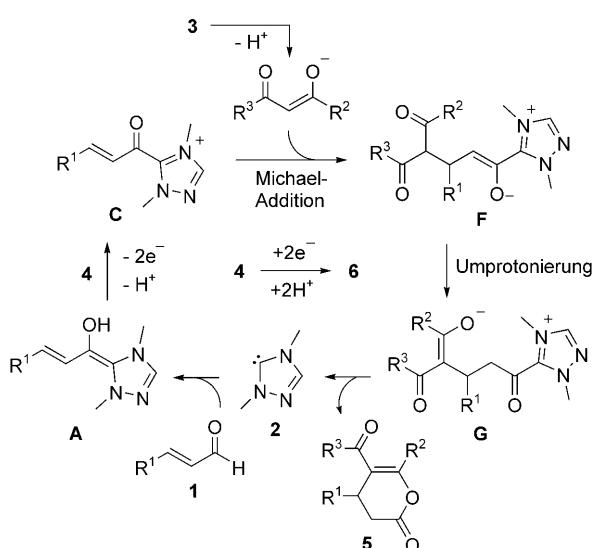
reiche und elektronenarme *para*-substituierte Zimtaldehyd-Derivate lieferten die entsprechenden Dihydropyranone in hohen Ausbeuten (\rightarrow **7b-d**, 82–89%). *ortho*-Nitrozimtaldehyd (\rightarrow **7e**, 86%) sowie das heteroarylsubstituierte Enal (\rightarrow **7f**, 75%) reagierten mit Acetylaceton zu den gewünschten Additions-Cyclisierungs-Produkten. Die Umsetzung mit Crotonaldehyd verlief ebenfalls effizient (\rightarrow **7g**), und auch das sperrigere isopropylsubstituierte Enal **1h** wurde in exzellenter Ausbeute zum Dihydropyranon **7h** umgesetzt (92%). Die Addition am Dienal **1i** erfolgte hoch regioselektiv am β -Kohlenstoffatom des Akzeptors (\rightarrow **7i**, 91%). Der α -substituierte α,β -ungesättigte Aldehyd **1j** lieferte in der Reaktion mit **3a** das Produkt **7j** in niedrigerer Ausbeute (34%) und mit mäßiger Diastereoselektivität (d.r. 1.5:1.0). Zudem erforderte dieses Substrat den Zusatz einer größeren Menge an Katalysator.^[16] Hervorzuheben ist, dass die Addition an das β -disubstituierte Enal **1k** das Dihydropyranon **7k** in 73% Ausbeute lieferte. Dies dokumentiert das Potenzial der neuen Methode zum Aufbau quartärer Kohlenstoffzentren. Größere Katalysatormengen und eine längere Reaktionszeit waren hierzu jedoch erforderlich.

Eine hohe Diastereoselektivität wurde bei der Reaktion des chiralen β -Ketoamids **3l** mit *para*-Methoxyzimtaldehyd (**1b**) erzielt (Schema 3).^[17]

Schema 4 zeigt den von uns postulierten Katalyzyklus. Die Reaktion des Aldehyds **1** mit dem Carben **2** führt zum elektronenreichen Enaminol **A**. Zwei-Elektronen-Oxidation mit nachfolgender Deprotonierung von **A** mit dem Oxidationsmittel **4** liefert den redoxaktivierten Michael-Akzeptor **C**.^[8] Konjugierte Addition mit dem wahrscheinlich deprotonierten 1,3-Dicarbonylderivat bildet **F**. Umprotonierung (\rightarrow



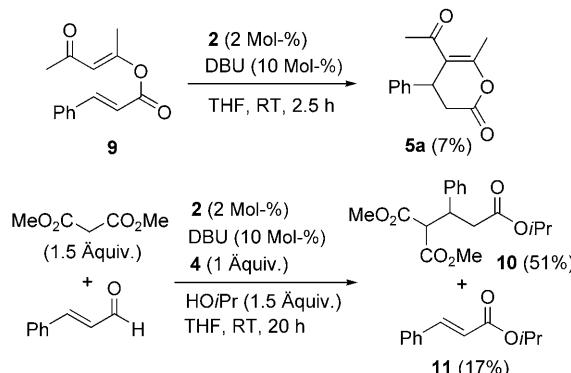
Schema 3. Diastereoselektive Michael-Addition mit einem chiralen β -Ketoamid.



Schema 4. Vorgeschlagener Katalysezyklus.

G) und Cyclisierung erzeugen schließlich das Dihydropyranon **5** unter Freisetzung des Carbens **2**.

Um andere mögliche Reaktionsmechanismen auszuschließen, führten wir Kontrollexperimente durch. Die Reaktion könnte auch über kinetische O-Acylierung des Enolats mit **C** unter Bildung eines Enolesters **9** ablaufen (Schema 5). Die anschließende NHC-vermittelte Fragmentierung sollte das Acylazolium-Ion **C** und das Enolat wieder freisetzen,^[12] das in einer 1,4-Addition zu **F** weiterreagieren kann (ther-



Schema 5. Kontrollexperimente.

modynamisches Produkt). Wir schließen gegenwärtig die kinetische O-Acylierung als möglichen Reaktionsweg aus, da die Umsetzung von **9** unter optimierten Reaktionsbedingungen **5a** in nur 7% Ausbeute lieferte. Ausgehend von Zimtaldehyd wird dieses Produkt unter entsprechenden Bedingungen jedoch in 91% Ausbeute gebildet. Das acylierte Enolat **9** scheint somit kein kinetisch konkurrierendes Intermediat darzustellen. Weiterhin haben wir gezeigt, dass Dimethylmalonat unter optimierten Bedingungen mit Zimtaldehyd in Gegenwart von 2-Propanol (1.5 Äquiv., 20 h) in einer Dreikomponentenreaktion das Produkt **10** (51%) liefert. Als Nebenprodukt fiel Ester **11** über direkte O-Acylierung von 2-Propanol mit **C** an. Die Wiederholung dieses Experiments ohne Zugabe von 2-Propanol führte zu keinem Umsatz, was eindeutig zeigt, dass **10** nicht aus der Ringöffnung des entsprechenden Dihydropyranons mit 2-Propanol resultiert.^[18] Die Michael-Addition von **3a** an Zimtaldehyd lief ohne das Chinon **4** unter sonst identischen Bedingungen nicht ab. Somit ist die Redoxaktivierung des Akzeptors für die konjugierte Addition essenziell.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass α,β -ungesättigte Aldehyde unter oxidativer NHC-Katalyse als redoxaktivierte Michael-Akzeptoren mit verschiedenen 1,3-Dicarbonylverbindungen zu Dihydropyranonen reagieren. Als mildes Oxidationsmittel nutzten wir das leicht zugängliche Chinon **4**. Die meisten der verwendeten Substrate sind kommerziell erhältlich. Die Reaktionen sind experimentell leicht durchführbar und laufen unter milden Bedingungen mit geringen Mengen eines preiswerten Carbens als Katalysator effizient ab. Bei Verwendung eines chiralen β -Ketoamids konnte eine hohe Diastereoselektivität erzielt werden.

Eingegangen am 26. Juli 2010

Online veröffentlicht am 21. Oktober 2010

Stichwörter: Carbene · Michael-Additionen · Redoxaktivierung · Stereoselektivität · Umpolung

- [1] Übersichten zu Michael-Additionen: a) B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771; b) J. Leonard, E. Diez-Barra, S. Merino, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2051; c) M. P. Sibi, S. Manyem, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8033; d) N. Krause, A. Hoffmann-Röder, *Synthesis* **2001**, *171*; e) S. C. Jha, N. N. Joshi, *ARKIVOC* **2002**, *VII*, 167; f) J. L. Vicario, D. Badia, L. Carrillo, *Synthesis* **2007**, 2065.
- [2] a) J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1259; b) S. Pelzer, T. Kauf, C. van Wüllen, J. Christoffers, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 308; c) J. Comelles, M. Moreno-Manas, E. Pérez, A. Roglans, R. M. Sebastian, A. Vallribera, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6834; d) U. Kazmaier, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5790.
- [3] a) P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289; b) P. M. Pihko, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2062; c) M. Rueping, C. Azap, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7832; d) T. Akiyama, J. Itoh, K. Fuchibe, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 999; e) M. S. Taylor, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1520; f) J. P. Malerich, K. Hagihara, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14416; g) W. J. Nodes, D. R. Nutt, A. M. Chippindale, A. J. A. Cobb, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16016.

- [4] Konjugierte Additionen an α,β -ungesättigte Aldehyde unter Aminkatalyse: a) J. F. Austin, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1172; b) N. A. Paras, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7894; c) S. Brandau, A. Landa, J. Franzén, M. Marigo, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4305; d) A. Carbone, M. Marigo, C. North, A. Landa, K. A. Jørgensen, *Chem. Commun.* **2006**, 4928; e) Y. K. Chen, M. Yoshida, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9328; f) A. Carbone, S. Cabrera, M. Marigo, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1119; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1101; g) M. Rueping, E. Sugiono, E. Merino, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6329; h) M. Rueping, A. Kuenkel, F. Tato, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3699.
- [5] a) C. Burstein, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6205; b) S. S. Sohn, E. L. Rosen, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14370. Weitere ausgewählte Arbeiten: c) V. Nair, S. Vellalath, M. Poonoth, E. Suresh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8736; d) E. M. Phillips, T. E. Reynolds, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2416; e) A. Chan, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2740.
- [6] a) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239; b) D. Seebach, R. Henning, J. Gonnermann, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 234. Charakterisierung der Ketoform eines Breslow-Intermediats: c) A. Berkessel, S. Elfert, K. Etzenbach-Effers, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7120.
- [7] Neuere Übersichten zu NHC-katalysierten Umsetzungen: a) K. Zeitler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7506; b) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606; c) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988; d) V. Nair, S. Vellalath, B. P. Babu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2691.
- [8] a) J. Guin, S. De Sarkar, S. Grimme, A. Studer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8727; b) S. De Sarkar, S. Grimme, A. Studer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1190; c) S. De Sarkar, A. Studer, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1992.
- [9] Ausgewählte Beispiele zu NHC-katalysierten Veresterungen mit internen Redoxreaktionen: a) G. A. Grasa, T. Güveli, R. Singh, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2812; b) K. Y.-K. Chow, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8126; c) N. T. Reynolds, J. R. deAlaniz, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9518; d) S. S. Sohn, J. W. Bode, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6021; e) E. M. Phillips, M. Wadamoto, A. Chan, K. A. Scheidt, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3107; f) K. Zeitler, C. A. Rose, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1759; g) Y. Yamaki, A. Shigenaga, J. Li, Y. Shimohigashi, A. Otaka, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3278.
- [10] NHC-katalysierte oxidative Veresterungen mit MnO_2 als Oxidationsmittel: a) B. E. Maki, A. Chan, E. M. Phillips, K. A. Scheidt, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 371; b) B. E. Maki, K. A. Scheidt, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4331. Mit organischen Oxidationsmitteln: c) S. W. Tam, L. Jimenez, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1503; d) A. Miyashita, Y. Suzuki, I. Nagasaki, C. Ishiguro, K.-I. Iwamoto, T. Higashino, *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, *45*, 1254; e) C. Noonan, L. Baragwanath, S. J. Connolly, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4003.
- [11] S. J. Ryan, L. Candish, D. W. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14176. Während Lupton Acylfluoride oder Enolester einsetzte, nutzt unser Ansatz leicht zugängliche α,β -ungesättigte Aldehyde. Zudem läuft die hier vorgestellte Umsetzung unter milder Bedingungen ab und benötigt geringe Mengen an Katalysator.
- [12] 1,4-Addition an α,β -ungesättigte Acylazolium-Ionen in der Biosynthese: a) N. Khaleeli, R. Li, C. A. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9223; b) M. Merski, C. A. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15750.
- [13] Während des Verfassens dieses Manuskripts berichteten Bode et al. über NHC-katalysierte Claisen-Umlagerungen über intermediär erzeugte α,β -ungesättigte Acylazolium-Ionen: J. Kaeobamrungr, J. Mahatthananchai, P. Zheng, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8810.
- [14] M. S. Kharasch, B. S. Joshi, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1439. 4 ist aus *o,o'-Di-tert-butylphenol* (Aldrich 29.1 US\$/500 g) durch Behandlung mit O_2 leicht zugänglich.
- [15] Synthese von Dihydropyranonen durch NHC-katalysierte Hetero-Diels-Alder-Reaktion: a) M. He, G. J. Uc, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15088; b) M. He, B. J. Beahm, J. W. Bode, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3817. Weitere Methoden: c) D. A. Evans, R. J. Thomson, F. Franco, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10816; d) T. Tozawa, H. Nagao, Y. Yamane, T. Mukaiyama, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 123; e) M. A. Calter, J. Wang, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2205.
- [16] Die relative Konfiguration der Isomere wurde nicht zugeordnet.
- [17] Die absolute Konfiguration am neu gebildeten Stereozentrum wurde nach Umwandlung von **8** und nachfolgendem Vergleich mit einer analogen Verbindung zugeordnet (siehe die Hintergrundinformationen).
- [18] Dieses Experiment zeigt, dass zumindest mit Dimethylmalonat als Nukleophil eine Claisen-Umlagerung, wie von Bode et al. kürzlich in Lit. [13] vorgeschlagen, nicht durchlaufen wird.