

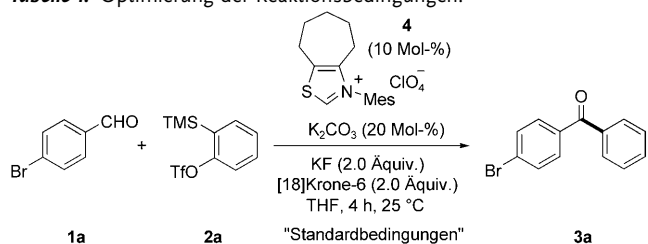
Eine intermolekulare, durch N-heterocyclische Carbene katalysierte Hydroacylierung von Arinen**

Akkattu T. Biju und Frank Glorius*

Arine sind wegen ihrer hohen Reaktivität häufig verwendete Intermediate in der organischen Synthese.^[1] Durch die Einführung von 2-(Trimethylsilyl)aryltriflaten als milde Arin-Vorstufen hat dieses Gebiet erheblich an Interesse gewonnen.^[2] Abgesehen von zahlreichen Anwendungen in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen^[3] gilt die Aufmerksamkeit in jüngster Zeit zunehmend der Verwendung von Arinen in Übergangsmetallfreien Reaktionen, wie der direkten Addition von Nucleophilen an Arine und anschließenden Reaktion mit Elektrophilen.^[4] Dies entspricht formal der Insertion des Arins in eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Heteroatom- oder Heteroatom-Wasserstoff-Bindung.^[1c,5] Erstaunlicherweise ist die Insertion von Arinen in die C_{Formyl}-H-Bindung von Aldehyden bisher nicht bekannt.^[6] Dabei wäre sie nicht nur mechanistisch interessant, sondern auch eine vielversprechende Übergangsmetallfreie Synthesestrategie zur Herstellung verschiedenster Arylketone [Gl. (1)]. Ausgehend von der von uns beschriebenen durch N-heterocyclische Carbene (NHCs)^[7] katalysierten intramolekularen Hydroacylierung von nichtaktivierten Alkenen und Alkinen^[8] vermuteten wir, dass Arine ebenfalls als Akzeptoren eines in einer NHC-katalysierten Umpolungsreaktion^[9] generierten Acylanions fungieren könnten. Hier berichten wir über eine NHC-organokatalysierte formale Insertion eines Arins in die C_{Formyl}-H-Bindung von Aldehyden – die

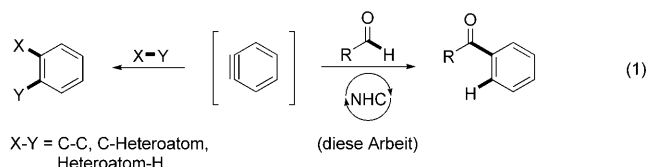
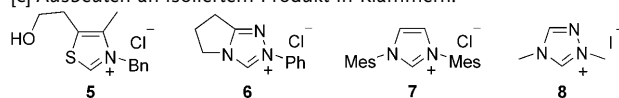
intermolekulare Hydroacylierung^[10] von Arinen, und das mit einem besonders hohen Grad an Chemoselektivität.

Unsere Untersuchungen begannen mit der Umsetzung von 4-Brombenzaldehyd (**1a**) mit dem aus 2-Trimethylsilylaryltriflat (**2a**) in situ generierten Arin und jeweils 2.0 Äquiv. KF und [18]Krone-6. In Gegenwart der Carben-Vorstufe **4**^[8,11] und von K₂CO₃ wurde 4-Brombenzophenon (**3a**) in einer Ausbeute von 60% erhalten (ermittelt durch GC-MS; Tabelle 1, Nr. 1), während sich die etablierten Carben-Vorstufen **5–8** als deutlich weniger effektiv erwiesen (Tabelle 1, Nr. 2–5). Die Reaktionsführung mit DBU oder NaH als Base ergab keinen Umsatz zum Produkt (Tabelle 1, Nr. 6 bzw. 7). Bei Verwendung von KOtBu hingegen konnte

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.^[a]


Nr.	Variation der Standardbedingungen ^[a]	Ausbeute 3a [%] ^[b]
1	keine	60
2	5 statt 4	5
3	6 statt 4	4
4	7 statt 4	0
5	8 anstatt 4	12
6	DBU statt K ₂ CO ₃	0
7	NaH statt K ₂ CO ₃	0
8	KOtBu statt K ₂ CO ₃	78
9	TBAF als Fluoridquelle	13
10	CsF und CH ₃ CN statt KF und THF	30
11	1,4-Dioxan statt THF	27
12	DME statt THF	49
13	10 Mol-% K ₂ CO ₃ statt 20 Mol-%	75
14	10 Mol-% KOtBu statt 20 Mol-% K ₂ CO ₃	83
15	15 Mol-% 4 und 15 Mol-% K ₂ CO ₃	90
16	15 Mol-% 4 und 15 Mol-% KOtBu	98 (92) ^[c]

[a] Standardbedingungen: **1a** (0.25 mmol), **2a** (0.3 mmol), NHC-HX (10 Mol-%), K₂CO₃ (20 Mol-%), KF (0.5 mmol), [18]Krone-6 (0.5 mmol), THF (1.0 mL), 25 °C und 4 h. Bn = Benzyl, DBU = 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en, DME = 1,2-Dimethoxyethan, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl. [b] Die Ausbeuten wurden durch GC-MS-Analyse des Rohprodukts unter Verwendung von Mesitylen als internem Standard bestimmt. [c] Ausbeuten an isoliertem Produkt in Klammern.



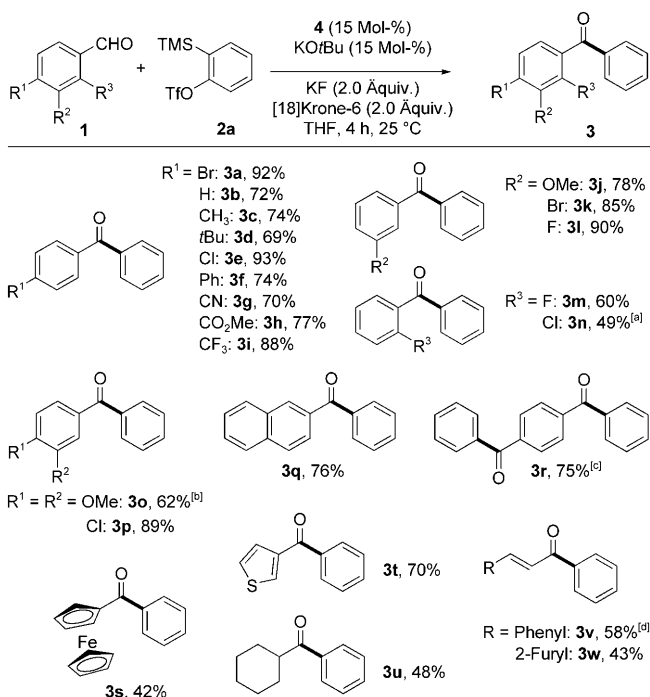
[*] Dr. A. T. Biju, Prof. Dr. F. Glorius
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3202
E-Mail: glorius@uni-muenster.de
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/glorius/index.html>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander von Humboldt-Stiftung (Stipendium für A.T.B.) für großzügige finanzielle Unterstützung. Die Forschung von F.G. wird unterstützt durch den Alfred Krupp-Förderpreis für junge Hochschullehrer der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung. N. Kuhl sei zudem für wertvolle experimentelle Beiträge gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201005490> zu finden.

eine Steigerung der Ausbeute an **3a** auf 78% festgestellt werden (Tabelle 1, Nr. 8). Die Variation der Fluoridquelle hin zu Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) oder CsF (Tabelle 1, Nr. 9 bzw. 10) sowie die Verwendung anderer Lösungsmittel anstelle von THF verbesserten die Reaktivität nicht (Tabelle 1, Nr. 11, 12). Durch den Einsatz von **4** und Base in einem 1:1-Verhältnis (Tabelle 1, Nr. 13, 14) und die Erhöhung der Katalysatormenge sowie der Menge an KOtBu auf 15 Mol-% konnte das beste Ergebnis erhalten werden, bei dem **3a** in einer Ausbeute von 92% isoliert wurde (Tabelle 1, Nr. 16). Unter den optimierten Bedingungen wurden keine Produkte der direkten Addition des NHC oder des Aldehyds^[6] an das elektrophile Arin beobachtet.

Ausgehend von den optimierten Reaktionsbedingungen wurde die Substratbreite der neuartigen Insertionsreaktion von Arinen untersucht (Schema 1). Benzaldehyd konnte dabei ebenso umgesetzt werden wie eine Vielzahl aromatischer Aldehyde mit elektronenschiebenden und -ziehenden Gruppen in der 3- und 4-Position, deren Benzophenonprodukte in Ausbeuten zwischen 69–93% erhalten wurden (**3a–l**). Analog zu anderen NHC-organokatalysierten Reaktionen reagierten Benzaldehyde mit Substituenten in 2-Position in signifikant geringeren Ausbeuten zum Produkt. Dennoch konnten 2-F- und 2-Cl-Benzophenon (**3m**, **3n**) noch in zufriedenstellenden Mengen isoliert werden, wobei für **3n** eine höhere Reaktionstemperatur von 60°C benötigt wurde. Auch zweifach substituierte Aldehyde und 2-Naphthaldehyd konnten umgesetzt werden (**3o–q**). Die Reaktion von Tere-



phthalaldehyd führte zur Bildung von 1,4-Dibenzoylbenzol (**3r**) in einer Ausbeute von 75%. Diese neuartige Reaktion ist aber nicht auf die Herstellung einfacher Benzophenone beschränkt: Auch Ferrocencarbaldehyd sowie heterocyclische und aliphatische Aldehyde können unter den milden Reaktionsbedingungen in mäßigen bis guten Ausbeuten umgesetzt werden (**3s–u**), was das Produktspektrum der C-H-Insertionsreaktionen von Arinen zusätzlich erweitert. Zudem ist es möglich, α,β-ungesättigte Aldehyde zu verwenden, die in dieser Umpolungsreaktion in mäßigen Ausbeuten zum jeweiligen α,β-ungesättigten Keton umgesetzt werden (**3v,w**).

In einem nächsten Schritt sollte das Substitutionsmuster der Arin-Vorstufe **2** variiert werden (Tabelle 2). Die symmetrischen, 4,5-disubstituierten Arin-Vorstufen **2b** und **2c** reagierten in guten Ausbeuten zu den Benzophenonen **9b**

Tabelle 2: Variation der Arin-Vorstufe.^[a]

Nr.	Arin-Vorstufe	Produkt(e), Ausbeute [%]
1	2a	9a , 70%
2	2b–c	9b , 70%; 9c , 77%
3	2d	9d , 34%; 9d' , 33%
4	2e	9e , 21%; 9e' , 54%

[a] Standardbedingungen: **1a** (0.5 mmol), **2** (0.6 mmol), **4** (15 Mol-%), KOtBu (15 Mol-%), KF (1.0 mmol), [18]Krone-6 (1.0 mmol), THF (2.0 mL), 25°C und 4 h. Ausbeuten an isoliertem Produkt angegeben.

bzw. **9c**, wogegen die Reaktion des aus **2d** generierten, unsymmetrischen Arins eine 1:1-Mischung zweier trennbarer Regioisomere **9d/9d'** ergab (Tabelle 2, Nr. 1–3). Die Hydroacylierung des unsymmetrischen Naphthalins **2e** lieferte in einer Gesamtausbeute von 75% die trennbaren Regioisomere **9e** und **9e'** (Tabelle 2, Nr. 4), deren Produktverteilung mit dem bevorzugten Angriff des Breslow-Intermediats an das sterisch weniger gehinderte Kohlenstoffatom zu erklären ist. Ein Konkurrenzexperiment zwischen den elektronisch verschiedenen Arin-Vorstufen **2a** und **2c** zeigte, dass weder **2a** noch **2c** bevorzugt zum jeweiligen Produkt reagieren. Es ist daher plausibel, dass der elektronische Charakter des Arins keinen Einfluss auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der NHC-katalysierten C-H-Insertion hat.^[12]

Zur Analyse des Reaktionsmechanismus wurden weitere Experimente durchgeführt. So konnte durch ein Konkurrenzexperiment zwischen dem aus **2a** gebildeten, unsubstituierten Arin und elektronisch unterschiedlichen Aldehyden gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der

Reihenfolge **1c**(4-Me) < **1b**(4-H) < **1h**(4-CO₂Me) zunimmt, wobei **1h** unter Standardbedingungen ca. 11-mal schneller reagiert als **1c**.^[12] Dies lässt darauf schließen, dass der elektronische Charakter des Aldehyds den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion maßgeblich beeinflusst.^[13] Da elektronenarme Aldehyde schneller reagieren als elektronenreiche, ist anzunehmen, dass bei der Hydroacylierung von Arinen die Elektrophilie des Aldehyds wichtiger ist als die Nucleophilie des Breslow-Intermediats.^[14]

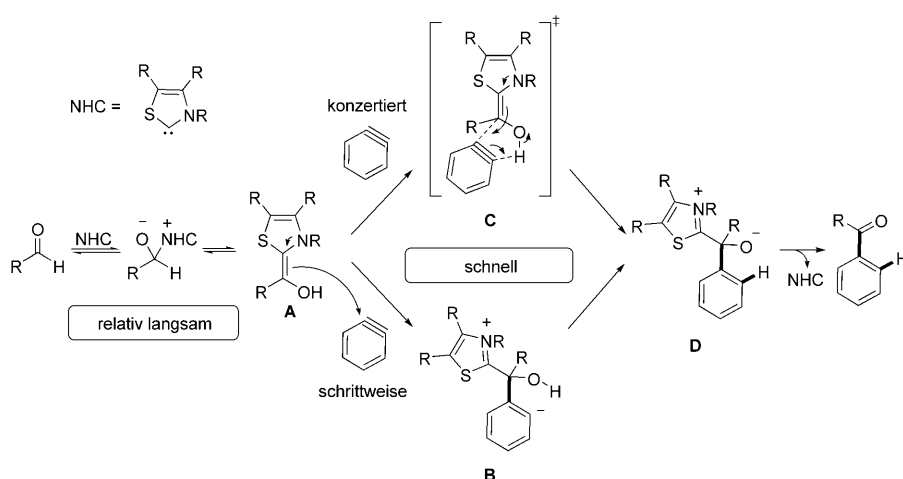
Die beschriebenen Beobachtungen lassen sich in einem ersten Vorschlag für den Mechanismus zusammenfassen (Schema 2). Nach der reversiblen Bildung des Breslow-Intermediats **A**^[12,15] folgt dessen schrittweiser Angriff an das in situ gebildete Arin, wobei zunächst Zwitterion **B** mit negativer Ladung am aromatischen Ring gebildet wird und schließlich Umprotonierung das Alkoxid-Intermediat **D** liefert.^[16] Alternativ ist auch ein konzertierter Übergangszustand^[8,17] **C** möglich, analog zur Reaktion eines 1,3-Dipols mit einem Arin.^[18] Jeder dieser letzteren Schritte scheint dabei schneller zu sein als die Bildung des Breslow-Intermediats.^[12] Anschließend Abspaltung des NHC-Katalysators unter Bildung des Ketonprodukts schließt den Katalysezyklus.

Eine neuartige, übergangsmetallfreie, NHC-organokatalysierte, intermolekulare Hydroacylierung von Arinen zur Herstellung von Benzophenonen sowie α,β -ungesättigten und anderen Arylketonen wurde vorgestellt. Es ist das erste Beispiel, das die Kompatibilität von NHCs mit Arinen demonstriert. Zudem beschreibt die hier vorgestellte Studie eine einzigartige formale Insertion von Arinen in eine C_{Formyl}-H-Bindung unter milden Bedingungen. Weitere mechanistische Studien dieser Umsetzung sowie verwandte NHC-organokatalysierte Reaktionen sind Gegenstand unserer derzeitigen Forschung.

Experimentelles

Allgemeine Versuchsvorschrift: Im Handschuhkasten wurden Thiazoliumsalz **4** (27.9 mg, 0.075 mmol), trockenes KOtBu (8.4 mg, 0.075 mmol), KF (58.1 mg, 1.0 mmol) und [18]Krone-6 (264.3 mg, 1.0 mmol) in ein ausgeheiztes, druckstabiles Reaktionsgefäß, versehen mit einem Rührmagneten, eingewogen. Der Aldehyd **1** (0.5 mmol) wurde außerhalb des Handschuhkastens in einer Argonatmosphäre hinzugefügt. Die Mischung wurde in THF (2 mL) gelöst und unter Rühren mit 2-(Trimethylsilyl)phenyltriflat (**2a**) (0.179 g, 146 μ L, 0.6 mmol) versetzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 4 h bei 25 °C gerührt. Anschließend wurde mit EtOAc (2 mL) verdünnt, durch Kieselgel filtriert und mit EtOAc (10 mL) gewaschen. Entfernen des Lösungsmittels, gefolgt von säulenchromatographischer Reinigung, ergab das jeweilige Arylketon **3**.

Eingegangen am 2. September 2010
Online veröffentlicht am 12. November 2010



Schema 2. Vorgeschlagerener Mechanismus der Reaktion.

Stichwörter: Arine · Benzophenone · Hydroacylierungen · N-heterocyclische Carbene · Organokatalyse

- [1] Übersichtsartikel: a) H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 502; b) H. Pellissier, M. Santelli, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 701; Highlight-Artikel: c) D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3579, zit. Lit.
- [2] a) Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, 1211; eine modifizierte Versuchsvorschrift: b) D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, *Synthesis* **2002**, 1454.
- [3] Ausgewählte Beispiele: a) Z. Qiu, Z. Xie, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5729; b) M. Jegannathan, S. Bhuvaneshwari, C.-H. Cheng, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 391; c) T. Gerfaud, L. Neuville, J. Zhu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 572; d) Z. Liu, R. C. Larock, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2535; e) J. L. Henderson, A. S. Edwards, M. F. Greaney, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7426; f) X. Zhang, R. C. Larock, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3973; g) E. Yoshikawa, K. V. Radhakrishnan, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7280; h) D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827.
- [4] Ausgewählte Beispiele: a) F. Sha, X. Huang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3458; b) A. A. Cant, G. H. V. Bertrand, J. L. Henderson, L. Roberts, M. F. Greaney, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5199; c) K. Okuma, A. Nojima, N. Matsunaga, K. Shioji, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 169; d) H. Yoshida, T. Morishita, H. Fukushima, J. Ohshita, A. Kunai, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3367; e) Y. K. Ramtohl, A. Chartrand, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1029; f) H. Yoshida, H. Fukushima, J. Ohshita, A. Kunai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11040; g) C. Raminelli, Z. Liu, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4689; h) J. Zhao, R. C. Larock, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4273; i) H. Yoshida, H. Fukushima, J. Ohshita, A. Kunai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3935.
- [5] Wegweisende Beispiele: a) C. D. Gilmore, K. M. Allan, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1558; b) U. K. Tambar, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5340; c) Z. Liu, R. C. Larock, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13112; d) H. Yoshida, E. Shirakawa, Y. Honda, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3247.

- [6] Formale Addition von Arinen an die C=O-Bindung von Aldehyden: a) H. Heaney, J. M. Jablonski, *Chem. Commun.* **1968**, 1139; b) H. Heaney, C. T. McCarty, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 123; c) H. Yoshida, M. Watanabe, H. Fukushima, J. Ohshita, A. Kunai, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4049.
- [7] Übersichtsartikel zur NHC-Organokatalyse: a) V. Nair, S. Velalath, B. P. Babu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2691; 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) E. M. Phillips, A. Chan, K. A. Scheidt, *Aldrichimica Acta* **2009**, 42, 55; e) J. L. Moore, T. Rovis, *Top. Curr. Chem.* **2010**, 291, 77; aktuelle Übersichtsartikel zu physikalisch-chemischen Eigenschaften von NHCs: f) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940; g) T. Dröge, F. Glorius, *Nachr. Chem.* **2010**, 58, 112.
- [8] a) K. Hirano, A. T. Biju, I. Piel, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14190; b) A. T. Biju, N. E. Wurcz, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5970; verwandte Arbeit: c) J. He, S. Tang, J. Liu, Y. Su, X. Pan, X. She, *Tetrahedron* **2008**, 64, 8797.
- [9] Ausgewählte aktuelle Beispiele: a) V. Nair, V. Varghese, R. R. Paul, A. Jose, C. R. Sinu, R. S. Menon, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2653; b) J. Kaeobamrung, J. Mahatthananchai, P. Zheng, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8810; c) L. Gu, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 914; d) S. Vedachalam, J. Zeng, B. K. Gorityala, M. Antonio, X.-W. Liu, *Org. Lett.* **2010**, 12, 352; e) Y. Kawanaka, E. M. Phillips, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18028; f) S. J. Ryan, L. Candish, D. W. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14176; g) S. P. Lathrop, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13628; h) D. Enders, A. Henseler, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1749; i) B. E. Maki, K. A. Scheidt, *Org. Lett.* **2008**, 10, 4331; j) J. Read de Alaniz, M. S. Kerr, J. L. Moore, T. Rovis, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2033; k) D. Enders, O. Niemeier, T. Balensiefer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1463; l) H. Takikawa, Y. Hachisu, J. W. Bode, K. Suzuki, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3492; m) C. Burstein, S. Tschan, X. Xie, F. Glorius, *Synthesis* **2006**, 2418.
- [10] Übersichtsartikel zu übergangsmetallkatalysierten Hydroacylierungen: a) M. C. Willis, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 725; ausgewählte Artikel: b) C.-H. Jun, H. Lee, J.-B. Hong, B.-I. Kwon, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2146; c) K. Tanaka, G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11492; d) T. Tsuda, T. Kiyoi, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2554; verwandte Gold-katalysierte Hydroacylierungen: e) R. Skouta, C.-J. Li, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1117.
- [11] a) R. Lebeuf, K. Hirano, F. Glorius, *Org. Lett.* **2008**, 10, 4243; siehe auch: b) K. Hirano, I. Piel, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 984.
- [12] Weitere Details finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [13] Detaillierte Studie zur Kinetik von Benzoinreaktionen: M. J. White, F. J. Leeper, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5124.
- [14] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3719.
- [15] Auch Benzoin kann in dieser Reaktion als Substrat verwendet werden.
- [16] Das Intermediat **B** mit CO₂ anzufangen, indem **1a** mit **2a** unter den optimierten Bedingungen in Gegenwart von CO₂ umgesetzt wurde, gelang nicht. Anstelle des Säurederivats konnte nur **3a** erhalten werden. Für ein erfolgreiches Beispiel zum Abfangen eines von Arin abgeleiteten Anions mit CO₂ siehe: H. Yoshida, T. Morishita, J. Ohshita, *Org. Lett.* **2008**, 10, 3845.
- [17] Analoge Transformationen mit einem fünfgliedrigen Übergangszustand: a) J.-G. Roveda, C. Clavette, A. D. Hunt, S. I. Gorelsky, C. J. Whipp, A. M. Beauchemin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8740; b) A. M. Beauchemin, J. Moran, M.-E. Lebrun, C. Séguin, E. Dimitrijevic, L. Zhang, S. I. Gorelsky, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1410; c) J. Moran, S. I. Gorelsky, E. Dimitrijevic, M.-E. Lebrun, A.-C. Bédard, C. Séguin, A. M. Beauchemin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17893; d) W. Oppolzer, A. C. Spivey, C. G. Bochet, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3139.
- [18] Ausgewählte Beispiele: a) T. Jin, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3387; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3323; b) F. Shi, J. P. Waldo, Y. Chen, R. C. Larock, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2409; c) A. V. Dubrovskiy, R. C. Larock, *Org. Lett.* **2010**, 12, 1180.