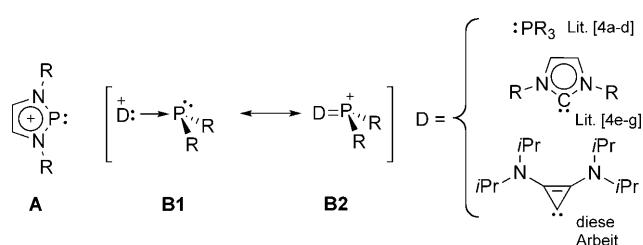


Cyclopropenyliden-stabilisierte Di(aryl/alkyl)phosphoniumkationen: Anwendungen in der homogenen Gold-Katalyse**

Jekaterina Petuškova, Hans Bruns und Manuel Alcarazo*

Phosphoniumkationen der allgemeinen Summenformel $[R_2P]^+$ sind isolobal zu Singulettcarbenen und können genau wie diese durch Abgabe von Elektronendichte an das leere Orbital stabilisiert werden.^[1] Das kann erreicht werden, indem das Phosphoratom entweder in ein heterocyclisches Gerüst eingebunden wird,^[2,3] wie in **A**, oder mit Basen unterschiedlicher Art zu den entsprechenden Lewis-Addukten **B** reagiert (Schema 1).^[4] In beiden Fällen lässt das freie



Schema 1. Allgemeine Struktur eines N-heterocyclischen Phosphoniumkations **A** und die vorstellbaren mesomeren Grenzformeln der Phosphonium-Base-Addukte **B1** und **B2**.

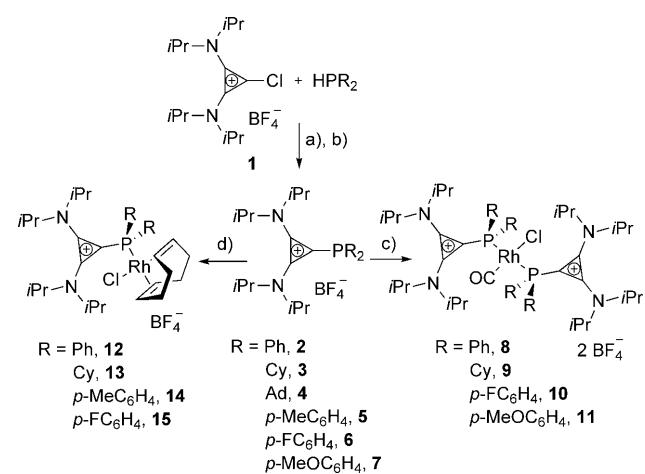
Elektronenpaar am Phosphoratom eine Verwendung dieser Verbindungen als Liganden plausibel erscheinen. Die ihnen eigene positive Ladung macht sie jedoch zu schwachen σ -Donoren und starken π -Akzeptoren.^[5,6] Handelt es sich bei **D** um ein Phosphan, wird in Addukten des Typs **B** die Struktur des Grundzustands von der mesomeren Grenzformel **B2** bestimmt. Daher sind Übergangsmetallkomplexe dieser Verbindungen extrem selten.^[7] Selbst in Fällen, in denen es sich bei **D** um ein N-heterocyclisches Carben (NHC) handelt, sind die Koordinationseigenschaften der resultierenden Addukte nur vergleichbar mit Phosphiten (starken π -Akzeptoren).^[8]

Wir hielten es jedoch für möglich, durch die Wahl eines internen Liganden **D**, der ein stärkerer σ -Donor und noch schwächerer π -Akzeptor ist als ein NHC, Phosphoniumaddukte zu erzeugen, in denen die mesomere Grenzformel **B1**

einen entscheidenden Anteil an der Struktur des Grundzustands hat. So sollten sich Systeme mit Koordinationseigenschaften ähnlich den Phosphanen ergeben, die jedoch eine positive Ladung tragen und somit die physikochemischen Eigenschaften eines Salzes aufweisen. Phosphane mit ioni- schen Substituenten haben ihre Eignung bereits in verschie- denen chemischen Prozessen bewiesen, darunter die Hydro- formylierung von Olefinen als bemerkenswertes Beispiel.^[9] Dabei ist zu beachten, dass im Unterschied zu dem hier vor- liegenden Fall diese Phosphane die geladenen Gruppen aus- nahmslos in der Peripherie tragen und nicht direkt an das Phosphoratom gebunden.^[10]

Um unsere Idee in die Praxis umzusetzen, zogen wir die Verwendung von 1,2-Bis(diisopropylamin)cyclopropenyl-3- ylidien als möglichen internen Carbenliganden in Betracht. Er erfüllt in außergewöhnlichem Maße die bereits genannten elektronischen Voraussetzungen.^[11] Die Cyclopropenyliden-stabilisierten Phosphoniumkationen **2–7** konnten direkt durch Kondensation des einfach zugänglichen Chlorcyclo- propeniumsalzes **1**^[12] mit einer Reihe von sekundären Phos- phanen und anschließendem Anionenaustausch in guten bis hervorragenden Ausbeuten erhalten werden. Diese Synthe- sestrategie ermöglichte die Herstellung der gewünschten Salze im Multigramm-Maßstab als weiße luftstabile Feststoffe (siehe Schema 2 und die Hintergrundinformationen).

Besonders aufschlussreich ist der Vergleich der C-P-Bin- dungslängen in der Röntgenkristallstruktur von **2** (Abbil-



Schema 2. Reagentien und Reaktionsbedingungen (Produktausbeuten in Klammern): a) Phosphan (2 Äquiv.), THF, Rückfluss, 24 h; b) $NaBF_4$ (Überschuss); **2** (90%); **3** (86%); **4** (79%); **5** (96%); **6** (76%); **7** (80%); c) $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ (0.25 Äquiv.), THF; **8** (93%); **9** (91%); **10** (quant.); **11** (quant.); d) $[\text{RhCl}(\text{cod})]$ (0.5 Äquiv., CH_2Cl_2 ; **12** (96%); **13** (88%); **14** (98%); **15** (97%). Cy = Cyclohexyl, Ad = Adamantyl, cod = 1,5-Cyclooctadien.

[*] J. Petuškova, H. Bruns, Dr. M. Alcarazo
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2994
E-Mail: alcarazo@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung. Außerdem danken wir Prof. A. Fürstner für die ständige Ermutigung und Unterstützung, C. Laurich, Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie, Mülheim an der Ruhr, für die elektrochemischen Messungen sowie der Abteilung chemische Kristallographie unseres Instituts.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100338> zu finden.

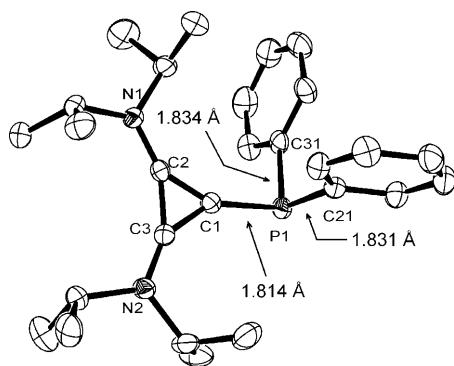


Abbildung 1. Struktur von **2** im Kristall.^[16] (Wasserstoffatome und BF_4^- -Anion sind nicht gezeigt; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.)

dung 1). Die C1-P1-Bindung ist nur geringfügig kürzer als die beiden C-P-Einfachbindungen zwischen dem Phosphoratom und den Phenylringen, aber bedeutend länger als eine typische C-P-Doppelbindung.^[13] Diese Daten zeigen, dass, in Übereinstimmung mit unseren Erwartungen, die Rückbindung vom Phosphoratom zum Cyclopropenylring vernachlässigbar ist.

Die Donorfähigkeit der neuen Phosphoniumaddukte wurde anhand der Frequenz der CO-Streckschwingung ihrer Komplexe **8–11** beurteilt. Die Daten in Tabelle 1 weisen

Tabelle 1: Frequenz der Carbonyl-Streckschwingung der Komplexe $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2](\text{BF}_4)_2$ (**8–11**) im Feststoff und Redoxpotential der entsprechenden Komplexe $[\text{RhCl}(\text{cod})\text{L}](\text{BF}_4)$ (**12–15**). Die Werte für Komplexe mit häufig verwendeten Phosphorliganden sind zum Vergleich aufgeführt.

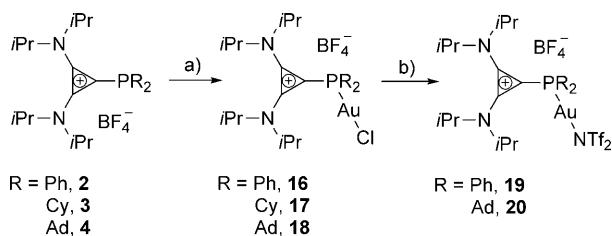
Ligand	R	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{[a]}$ $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2](\text{BF}_4)_2$	$E_{1/2}^{[b]}$ $[\text{RhCl}(\text{cod})\text{L}]\text{BF}_4$
1	$i\text{Pr}-\text{N}^+ \text{PR}_2$	1971	0.955
2	Cy	1968	0.911
3	$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$	1969	n.b. ^[c]
4	$p\text{-FC}_6\text{H}_4$	1976	0.964
5	$p\text{-MeC}_6\text{H}_4$	1969	0.915
6		2003 ^[d]	–
7	$(\text{MeO})_3\text{P}^+$	2011 ^[d]	–
8	Ph_3P^+	1979 ^[e]	0.955
9	Cy_3P^+	1943 ^[e]	0.917

[a] Werte in cm^{-1} . [b] Kalibriert gegen Ferrocen/Ferrocinium ($E_{1/2} = 0.46 \text{ V}$), Bu_4NPf_6 (0.1 M) in CH_2Cl_2 . [c] Nicht bestimmt. [d] Siehe Lit. [8b]. [e] Siehe Lit. [13]. cod = 1,5-Cyclooctadien.

darauf hin, dass die Addukte **2–7** über eine Donorfähigkeit verfügen, die selbst die der Triarylphosphane übertrifft (Nr. 1–5 und 8). Dagegen zeigen analoge Verbindungen mit NHCs als internem Liganden ein Verhalten, das typisch für Phosphite ist (Nr. 6 und 7).^[14] Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen bestätigen diese Schlussfolgerung.

Die Oxidationspotentiale $E_{1/2}$ der Rhodiumkomplexe **12–15**, bestimmt mittels Cyclovoltammetrie, liegen im gleichen Bereich wie die analoger Derivate von Triphenyl- und Tricyclohexylphosphan.^[15] Dieses Ergebnis stützt die Vorstellung, dass die Phosphane und die Phosphoniumaddukte **2–7** in ziemlich ähnlichem Umfang Elektronendichte an das Metallzentrum abgeben, obwohl es sich bei letzteren um kationische Liganden handelt.

Ermöglicht durch diese Einschätzung entschlossen wir uns, das Potenzial dieser Verbindungen in der Katalyse zu evaluieren und stellten einen Satz von Goldkomplexen mit den Kationen der Salze **2–4** als Liganden her (Schema 3). Durch



Schema 3. Reagentien und Reaktionsbedingungen (Produktausbeuten in Klammern): a) $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}]$ (1 Äquiv.), CH_2Cl_2 , RT, 1 h, **16** (97%); **17** (94%); **18** (95%); b) AgNTf_2 (1 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 1 h, **19** (96%); **20** (88%).

Versetzen der Dichlormethan-Lösungen von **2–4** mit $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}]$ wurden die Verbindungen **16–18** in ausgezeichneten Ausbeuten als weiße luftstabile Feststoffe erhalten. Der anschließende Austausch des Chloridions gegen das weniger gut koordinierende Bis(trifluormethansulfonyl)imidat-Anion erwies sich als praktischer Weg, die isolierbaren und dennoch aktiven Katalysatoren **19** und **20** zu erhalten, sodass auf den Einsatz von stark hygroskopischen Silbersalzen als Cokatalysator verzichtet werden konnte.^[17] Weiterhin wurden Kristalle von **16** erhalten, deren Röntgenkristallstruktur die erwarteten Konnektivitäten bestätigte (Abbildung 2).

Um die Katalysatoren **19** und **20** bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit mit gewöhnlichen Phosphan-Gold(I)-Komplexen zu vergleichen, wurden sie für eine Reihe bereits be-

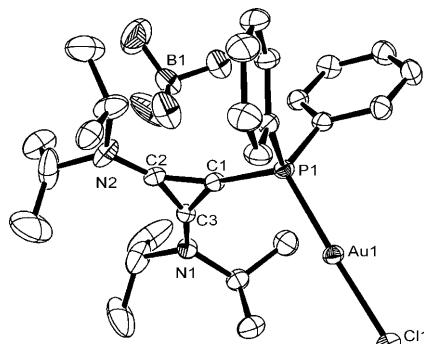
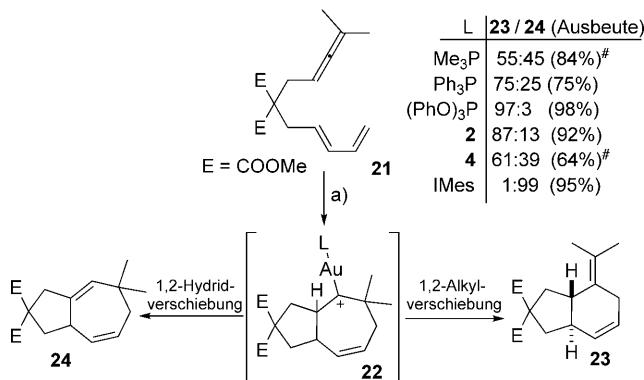


Abbildung 2. Struktur von **16** im Kristall.^[16] (Wasserstoffatome sind nicht gezeigt; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.)

kannter Umwandlungen eingesetzt.^[18] Zunächst wurde die Reaktion des Allen-Diens **21** ausgewählt, da bekannt ist, dass der weitere Reaktionsweg des Intermediats **22** in besonderem Maße von der Elektronendichte am Goldatom abhängt. So bietet sich ein zusätzliches Maß für die Donorfähigkeit unseres Liganden, in diesem Fall basierend auf der gezeigten Reaktivität.^[19]

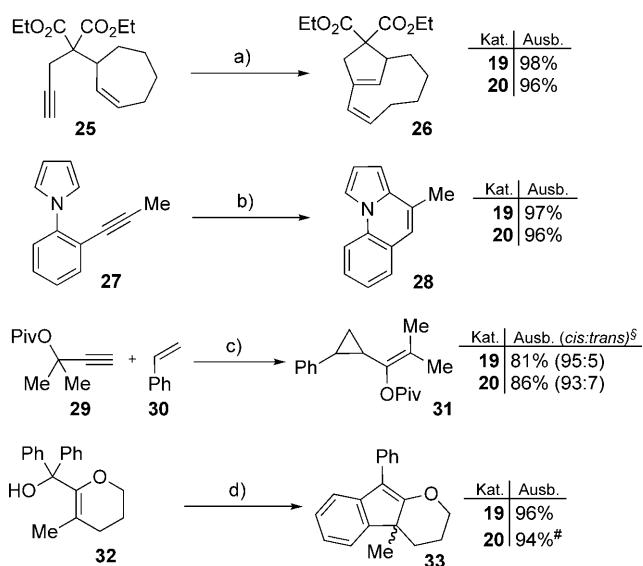
π -azide Liganden L erhöhen den carbokationischen Charakter des Intermediats **22** und begünstigen die Ringverengung durch eine 1,2-Alkylverschiebung. Dagegen erhöhen starke σ -Donoren am Goldzentrum den Carbencharakter und fördern eine 1,2-Hydridverschiebung. Wie aus Schema 4 hervorgeht, erreichen die Katalysatoren **19** und **20** vergleichbare Selektivitäten wie Phosphankomplexe. So bestätigen sich eindeutig die Ergebnisse der spektroskopischen und elektrochemischen Messungen und unsere Arbeitshypothese.



Schema 4. Vergleich des Einflusses verschiedener Liganden auf die Selektivität der Gold-katalysierten Cycloisierung von Allen-Dien **21**. Reaktionsbedingungen: a) [LAuCl] (2 Mol-%), AgBF₄ (2 Mol-%), CH₂Cl₂ RT, 3 h (Nr. 1–3) oder [LAuNTf₂] (2 Mol-%), CH₂Cl₂ RT, 3 h (Nr. 4–6). #: Reaktionszeit 9 h.

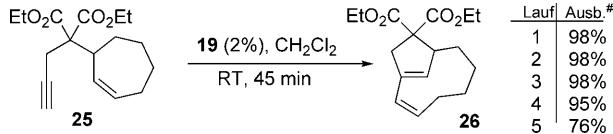
Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Katalysatoren **19** und **20** wurden weiterhin anhand einer Reihe anderer, synthetisch nützlicher und mechanistisch unterschiedlicher Gold(I)-vermittelter Reaktionen demonstriert, darunter die Cycloisomerisierung des Enins **25**,^[20] die Erzeugung des Pyrrolo[1,2-*a*]chinolins **28** aus einem *ortho*-alkinylierten Phenylpyrrol,^[21] die Cyclopropanierung von Styrol^[22] und die bislang unbekannte Abstraktion der Hydroxygruppe des dibenzylischen Alkohols **32**.^[23] Wie in Schema 5 gezeigt, konnten die entsprechenden Produkte in guten bis hervorragenden Ausbeuten isoliert werden. Die Ergebnisse übertreffen in einigen Fällen die mit Ph₃P als Ligand erhaltenen.

Um zu veranschaulichen, dass die kationische Natur dieser Addukte zum Vorteil genutzt werden kann, wurde der Katalysator **19** auf seine Wiederverwendbarkeit geprüft. Hierfür wurde die Cycloisomerisierung des Enins **25** als Modellreaktion gewählt. Der Komplex **19** ist unlöslich in Diethylether, während das Dien **26** in diesem Medium löslich ist. Daher wurde nach vollständigem Umsatz das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und Diethylether zugesetzt. Der Katalysator fiel dabei aus, wurde vom Reaktionsprodukt



Schema 5. Die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der Katalysatoren **19** und **20**. Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) Kat. (1 Mol-%), CH₂Cl₂, RT, 40 min; b) Kat. (2 Mol-%), CH₂Cl₂, RT, 5 h; c) Kat. (1 Mol-%), CH₃NO₂, RT, 3 h. §: Verhältnis durch Gaschromatographie bestimmt; d) Kat. (1 Mol-%), CH₂Cl₂, RT, 30 min. #: Reaktionszeit 4 h; Ausb. = Ausbeute; Piv = Pivaloyl.

durch Filtration abgetrennt und konnte für den nächsten Durchlauf verwendet werden. Wie in Schema 6 gezeigt, konnte die Testreaktion bis zu viermal mit gleichbleibend hoher Ausbeute durchgeführt werden.



Schema 6. Wiederverwendbarkeit des Katalysators in der Cycloisomerisierung des Enins **25**. Reaktionsbedingungen: Enin (0.13 mmol), **19** (2.0 Mol-%), CH₂Cl₂ (2 mL), 45 min, RT; #: Durchläufe 1–3: Ausbeuten an isoliertem Produkt, Durchläufe 4–5: mit Gaschromatographie bestimmte Ausbeuten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Cyclopropenyliden-stabilisierte Phospheniumaddukte wurden erfolgreich hergestellt, und ihr Koordinationsverhalten wurde erforscht. Im Unterschied zu anderen Phosphenium-Carbenaddukten zeigen diese Verbindungen die Eigenschaften klassischer Tri(aryl/alkyl)phosphane, obwohl sie eine positive Ladung tragen. Es wurden außerdem einige Goldkomplexe dieser Phospheniumkationen synthetisiert und erfolgreich als Katalysatoren in mechanistisch unterschiedlichen Umwandlungen angewendet. Die Salzeigenschaften unserer Liganden eröffnen überdies die Möglichkeit der Wiederverwendung dieser Katalysatoren.

Eingegangen am 14. Januar 2011
Online veröffentlicht am 14. März 2011

Stichwörter: Elektrochemie · Gold · Homogene Katalyse · Phospheniumkationen · Wiederverwendbare Katalysatoren

- [1] Ein allgemeiner Überblick über Synthese und Struktur von Phospheniumkationen: a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382; b) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71–106.
- [2] Die Stabilisierung von Phospheniumkationen in Carbocyclen wurde ebenfalls erreicht: A. Schmidpeter, M. Thiele, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 333–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 308–310.
- [3] Beispiele für die Synthese und Reaktivität von N-heterocyclischen Phospheniumkationen: a) M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *41*–49; b) C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. MacDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.* **2008**, 3461–3469; c) D. Gudat, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1307–1316.
- [4] Phosphan-Addukte: a) N. Burford, P. J. Ragogna, R. MacDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404–14410; b) N. Burford, P. J. Ragogna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4307–4315; c) N. Burford, P. J. Ragogna, K. Sharp, R. MacDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9453–9460; Addukte mit Pyridinen und anderen Stickstoffliganden: d) N. Burford, P. Losier, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1087–1091; Addukte mit N-heterocyclischen Carbenen: e) N. Kuhn, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, *625*, 729–734; f) M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, P. Richard, B. Hanquet, I. Tkatchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4877–4883.
- [5] a) H. Nakazawa, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 349–363; b) N. J. Hardman, M. B. Abrams, M. A. Pribisko, T. M. Gilbert, R. L. Martin, G. J. Kubas, R. T. Baker, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1955–1958; c) C. A. Caputo, A. L. Brazeau, Z. Hynes, J. T. Price, H. M. Tounonen, N. D. Jones, *Organometallics* **2009**, *28*, 5261–5265.
- [6] Theoretische Untersuchungen: a) H. M. Tuononen, R. Roesler, J. L. Dutton, P. J. Ragogna, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693–10706; b) B. D. Ellis, P. J. Ragogna, C. L. B. MacDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7857–7867.
- [7] a) P. Le Floch, F. Mathey, *Synlett* **1991**, 743–744; b) H. Werner, B. Klingert, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 395–407.
- [8] a) J. Andrieu, M. Azouri, P. Richard, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1401–1404; b) M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, H. Cattey, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1236–1242; c) S. Saleh, E. Fayad, M. Azouri, J. Hierso, J. Andrieu, M. Picquet, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1621–1628; d) N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2991–2999; e) I. Abdellah, C. Lepetit, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13095–13108; f) J. J. Weigand, K. O. Feldmann, F. D. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16321–16323.
- [9] Siehe zum Beispiel: a) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Band I und II (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**; b) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [10] a) D. M. Chisholm, J. S. McIndoe, *Dalton Trans.* **2008**, 3933–3945; b) jüngste Arbeiten zu Phosphanen, die über eine Methylenbrücke mit Imidazoliumeinheiten verbunden sind: A. Dumrath, X. Wu, H. Neumann, A. Spannenberg, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9172–9176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8988–8992; c) Synthese eines Phosphans mit einem metallierten Substituenten: M. R. Axet, M. Barbazanges, M. Augé, C. Desmarests, J. Moussa, C. Ollivier, C. Aubert, L. Fensterbank, V. Gandon, M. Malacria, L. M. Chamoreau, H. Amouri, *Organometallics* **2010**, *29*, 6636–6638.
- [11] a) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, *312*, 722–724; b) W. W. Schoeller, G. Frey, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4711–4718; die Verwendung dieses Carbens zur Stabilisierung von N^1 bzw. P^1 siehe: c) H. Bruns, M. Patil, J. Carreras, A. Vázquez, W. Thiel, R. Goddard, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3762–3766; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3680–3683; d) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638–5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533.
- [12] a) R. Weiss, K. G. Wagner, C. Priesner, J. Macheleid, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4491–4499; b) ein Wolframkomplex mit einem Cyclopropenyliden-stabilisierten Phospheniumkation wurde bereits erhalten, jedoch auf einem anderen Syntheseweg: N. H. T. Huy, B. Donnadieu, G. Bertrand, F. Mathey, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1225–1228.
- [13] Der Kohlenstoff-Phosphor-Abstand in einem labilen Ylid wie Methylentriphenylphosphoran ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$) ist $1.662(8)$ Å: J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350–365.
- [14] a) S. Otto, A. Rodt, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1–10; b) D. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 763–770.
- [15] Eine ähnliche Studie mit $[(\text{NHC})\text{RhCl}(\text{cod})]$ -Komplexen: a) S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487–1492; b) M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2596–2600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2542–2546.
- [16] CCDC-805226 (**2**) und -805225 (**16**) 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.
- [17] N. Mézailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133–4136.
- [18] Übersichtsartikel zu Gold-vermittelten Umwandlungen: a) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326–3350; b) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; c) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351–3378.
- [19] a) I. Alonso, B. Trillo, F. López, S. Montserrat, G. Ujaque, L. Castedo, A. Lledós, J. L. Mascareñas, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13020–13030; b) P. Mauleón, R. M. Zeldin, A. Z. González, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6348–6349; c) D. Benítez, E. Tkatchouk, A. Z. González, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4798–4801.
- [20] a) B. M. Trost, M. K. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1850–1852; b) A. Fürstner, J. Mlynarski, M. Albert, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11863–11869.
- [21] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556–4575.
- [22] M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002–18003.
- [23] Verwandte Umwandlungen: P. Cordier, C. Aubert, M. Malacria, E. Lacôte, V. Gandon, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8913–8916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8757–8760.