

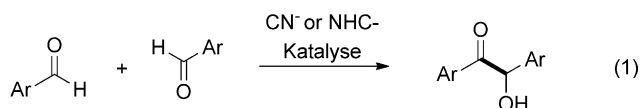
Durch ein N-heterocyclisches Carben katalysierte Umpolung von Michael-Akzeptoren für intermolekulare Reaktionen**

Akkattu T. Biju, Mohan Padmanaban, Nathalie E. Wurz und Frank Glorius*

Dr. Vijay Nair zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Benzoinreaktion – die Kupplung zweier aromatischer Aldehyde [Gl. (1)] – ist einer der wichtigsten von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) katalysierten Reaktionen.^[1] Sie läuft nach einer besonderen Umpolungsstrategie ab und dient zur unkonventionellen Synthese zahlreicher Zielstrukturen.^[2] Erstaunlicherweise ist diese Strategie allerdings auf Aldehyde beschränkt,^[3] und die Umpolung anderer Elektrophile in diesem Gefilde der NHC-Organokatalyse ist sehr selten. 2006 gelang Fu et al. die Entwicklung einer eleganten NHC-katalysierten Umpolung von Michael-Akzeptoren und die Anwendung dieser Strategie in der intramolekularen β -Alkylierung von Michael-Akzeptoren, dem Äquivalent einer Heck-Reaktion.^[4] Während die Kupplung eines aktivierten Olefins/latenten Enolats mit einem weiteren Michael-Akzeptor unter Bildung einer neuen C-C-Bindung an der α -Position des ersteren etabliert ist [Rauhut-Currier-Reaktion, Gl. (2); EWG = elektronenziehende Gruppe],^[5] ist die analoge β -Funktionalisierung eines Michael-Akzeptors weniger entwickelt,^[6] und ein allgemeiner organokatalytischer Ansatz fehlt noch.^[7] Hier berichten wir über die NHC-katalysierte Umpolung von Michael-Akzeptoren und die anschließende intermolekulare Addition an aktivierte Olefine. Die aus dieser β -selektiven Kupplung resultierenden linearen Dimere sind potenziell wichtige Vorstufen für die Synthese von Feinchemikalien und von Polymerintermediaten [Gl. (3)].^[8]

Benzoinkondensation: Verknüpfung zweier Aldehyde

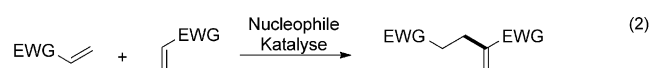


[*] Dr. A. T. Biju
Organic Chemistry Division,
National Chemical Laboratory (CSIR)
Dr. Homi Bhabha Road, Pune – 411008 (Indien)
M. Padmanaban, N. E. Wurz, Prof. Dr. F. Glorius
Westfälische Wilhelms-Universität Münster, NRW Graduate School of Chemistry, Organisch-Chemisches Institut
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: glorius@uni-muenster.de

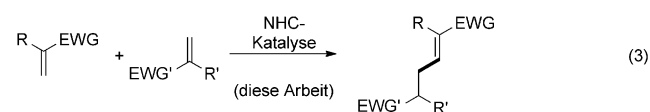
[**] Wir danken der DFG, dem FCI, der Alexander von Humboldt-Stiftung (A.T.B.), der Internationalen NRW Graduate School of Chemistry (M.P.) und der Deutsche Telekom Stiftung (N.E.W.) für großzügige finanzielle Unterstützung. Die Forschung von F.G. wurde durch den Alfred Krupp-Preis für Junge Hochschullehrer der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung finanziert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103555> zu finden.

Dimerisierung von aktivierten Olefinen: Rauhut-Currier-Reaktion



Umpolung von Michael-Akzeptoren: Kupplung zweier aktivierter Olefine



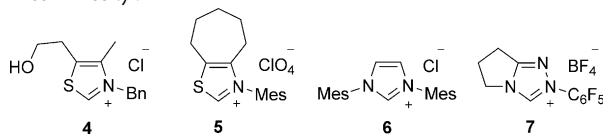
Im Rahmen unserer Arbeiten zur Entwicklung NHC-katalysierter Umsetzungen^[3b-d,9] haben wir kürzlich ein Forschungsprogramm über die NHC-katalysierte Umpolung aktivierter Alkene und folgende intermolekulare Additionsreaktionen gestartet. Der Hauptgedanke ist dabei die Ausdehnung der NHC-Umpolungskatalyse über die Umpolung von Aldehyden hinaus. Unsere aktuelle Studie begann mit der NHC-katalysierten Umpolung der β -Position von *n*-Butylmethacrylat **1a** unter Bildung von Dibutyl-2,5-dimethylhex-2-endioat **2a** (Tabelle 1). Nach einer ausgedehnten Untersuchung fanden wir heraus, dass die Umsetzung von **1a** mit dem durch Deprotonierung mit DBU aus 1,3,4-Triphenyltriazoliumsalz **3**^[10] hergestellten Carben die glatte Bildung von Hex-2-endioat **2a** in 71 % Ausbeute und mit exzellentem *E/Z*-Verhältnis von 97:3 (basierend auf ¹H-NMR-Spektroskopie; Tabelle 1, Nr. 1) ergab. Erstaunlicherweise waren andere übliche NHCs, die aus den Vorstufen **4–7** erhalten wurden, hierfür ungeeignet (Tabelle 1, Nr. 2–5). Kontrollversuche ergaben, dass auch ohne Carbovorstufe **3** oder ohne DBU keine Umpolungsreaktivität erhalten wird (Tabelle 1, Nr. 6 und 7). Auch Phosphine oder Amine waren nicht katalytisch aktiv (Tabelle 1, Nr. 8 und 9), was die besondere Rolle von NHCs in der Umpolung von Michael-Akzeptoren unterstreicht.^[11] Die Verwendung anderer Basen, wie KO^tBu, K₂CO₃ oder K₃PO₄, lieferte das erwünschte Produkt in verringerten Ausbeuten (Tabelle 1, Nr. 10–12), ebenso die Verwendung von anderen Lösungsmitteln als 1,4-Dioxan (Tabelle 1, Nr. 13–15). Schließlich läuft die Reaktion bei verminderter Temperatur nur schleppend ab (Tabelle 1, Nr. 16). Während eine Verringerung der DBU-Menge zu einem Einbruch der Ausbeute führte (Tabelle 1, Nr. 17), konnten mit einem Äquivalent DBU ein vollständiger Umsatz und eine Ausbeute von 96 % erhalten werden, zusammen mit einer exzellenten Diastereoselektivität von 96:4 (Tabelle 1, Nr. 18).^[12]

Diese optimierten Reaktionsbedingungen ermöglichten uns die Untersuchung der Substratbreite dieser ungewöhnli-

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.^[a]

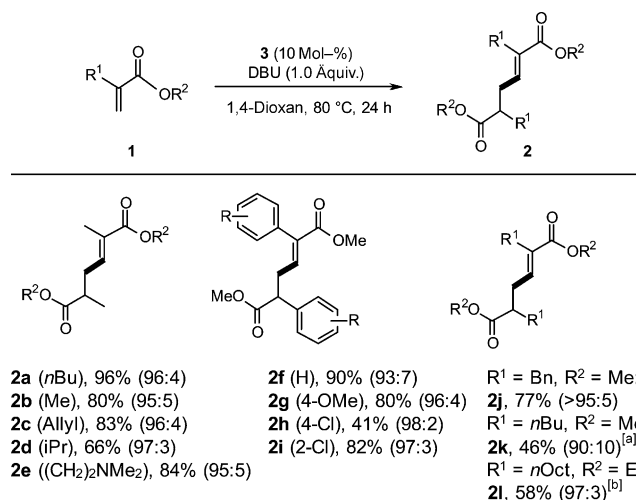
Nr.	Variation der Standardbedingungen ^[a]	Ausb. [%] ^[b]	E/Z ^[c]
1	keine	71 (70) ^[d]	97:3
2	4 statt 3	< 1	n.b.
3	5 statt 3	< 1	n.b.
4	6 statt 3	< 1	n.b.
5	7 statt 3	< 1	n.b.
6	kein 3 , 40 Mol-% DBU	< 1	n.b.
7	kein DBU	< 1	n.b.
8	10 Mol-% PPh ₃ statt 3 und DBU	< 1	n.b.
9	10 Mol-% DMAP statt 3 und DBU	< 1	n.b.
10	KOtBu statt DBU	< 1	n.b.
11	K ₂ CO ₃ statt DBU	6	96:4
12	K ₃ PO ₄ statt DBU	17	98:2
13	THF statt 1,4-Dioxan	57	97:3
14	Toluol statt 1,4-Dioxan	50	94:4
15	DME statt 1,4-Dioxan	64	97:3
16	bei 40 °C, 1.0 Äquiv. DBU	< 1	n.b.
17	10 Mol-% 3 und 10 Mol-% DBU	31	97:3
18	10 Mol-% 3 und 1.0 Äquiv. DBU	98 (96) ^[d]	96:4

[a] Standardbedingungen: **1a** (0.25 mmol), NHC-HX **3** (10 Mol-%), DBU (20 Mol-%), 1,4-Dioxan (0.5 mL), 80 °C und 24 h. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, DMAP = 4-(Dimethylamino)pyridin, DME = 1,2-Dimethoxyethan. [b] Die Ausbeute wurde über ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohgemisches unter Verwendung von CH₂Br₂ als internem Standard bestimmt. [c] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. n.b. = nicht bestimmt. [d] Ausbeute an isoliertem Produkt in Klammern. Mes = Mesityl.



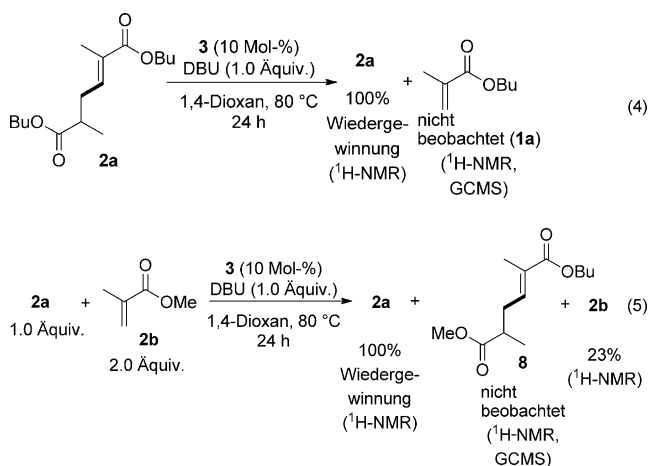
chen NHC-organokatalysierten Umpolung/Dimerisierung (Schema 1). Eine Vielzahl verschiedener Methacrylate zeigte eine hervorragende Reaktivität und die Bildung der Hex-2-endoate in 66–96 % Ausbeute und mit jeweils exzellenten Diastereoselektivitäten (**2a–e**). Weiterhin gelang die glatte Dimerisierung von 2-Phenylacrylat zu **2f** in 90 % Ausbeute. Elektronenschiebende oder -ziehende Gruppen am aromatischen Ring der 2-Arylacrylate wurden gut toleriert (**2g–i**). Weiterhin ergaben auch 2-Alkylacrylate die erwünschten Produkte in guten Ausbeuten und Diastereoselektivitäten (**2j–l**). Die Umsetzung von α,β-ungesättigten Aldehyden wie 2-Ethylacrolein oder Zimtaldehyd scheiterte unter diesen Reaktionsbedingungen allerdings bisher. Inhibierungs-Experimente lassen darauf schließen, dass der Grund hierfür ein irreversibles Binden des Carbens an diese Substrate ist.^[11]

Wir haben mehrere Experimente durchgeführt, um den Mechanismus dieser Umsetzung aufzuklären. Um etwas über die Reversibilität zu lernen und zudem die Stabilität des Produkts **2a** unter Reaktionsbedingungen zu testen, wurde **2a** mit Triazoliumsals **3** und DBU versetzt [Gl. (4)]. Aus



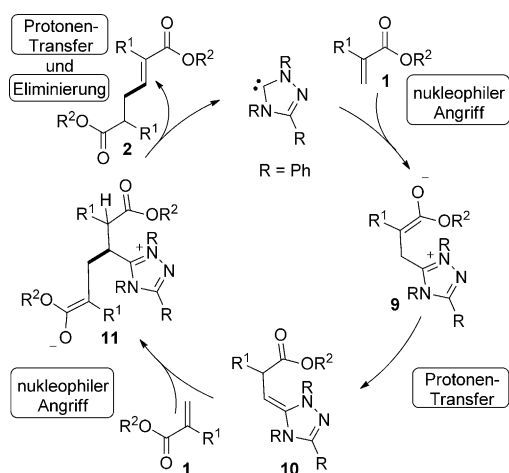
Schema 1. NHC-katalysierte Umpolung von Michael-Akzeptoren: Substratbreite. Standardbedingungen: **1** (1.0 mmol), **3** (10 Mol-%), DBU (1.0 Äquiv.), 1,4-Dioxan (2.0 mL), 80 °C und 24 h. Ausbeuten der isolierten Produkte sind angegeben. E/Z-Verhältnis wurde durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse bestimmt und ist in Klammern angegeben. Bn = Benzyl. [a] 0.25-mmol-Maßstab. [b] Unter Verwendung von 20 Mol-% **3** im 0.5-mmol-Maßstab.

dieser Umsetzung konnte **2a** quantitativ wiedergewonnen werden, ohne die Bildung einer signifikanten Menge von Butylmethacrylat. Weiterhin wurde **2a** zusammen mit Methylmethacrylat mit **3** und DBU versetzt. Hierbei konnte kein Kreuzungsprodukt **8** oder entsprechendes Isomer nachgewiesen werden, **2a** wurde erneut quantitativ zurückerhalten [Gl. (5)].^[11] Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass die Dimerisierung unter den optimierten Reaktionsbedingungen irreversibel ist. Interessanterweise wird die NHC-



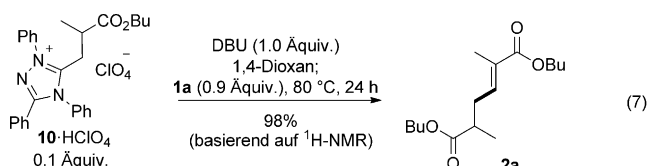
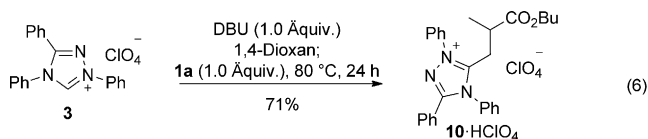
katalysierte Bildung von Benzoin allerdings meistens als reversibel beschrieben.^[13]

Unser derzeitiges Wissen über den Katalysezyklus dieser übergangsmetallfreien Umsetzung ist in Schema 2 zusammengefasst. Die Reaktion startet vermutlich mit der konjugierten Addition des aus **3** gebildeten NHC an das aktivierte

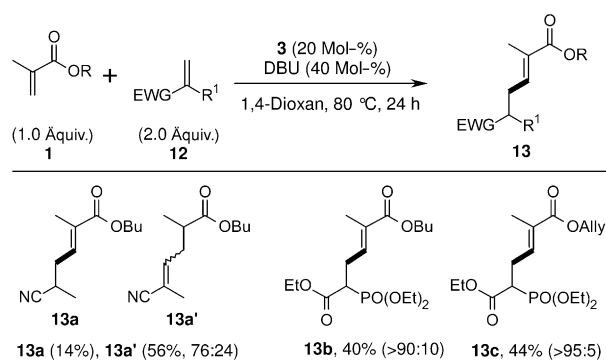


Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus der Reaktion.

Alken **1**, wobei das Esterenolat **9** gebildet wird. **9** reagiert unter Protonentransfer weiter zum Schlüsselintermediat der Umsetzung, zu Enamin **10**. Ähnliche Enamine wurden durch 1:1-Addition des aus **3** erhaltenen NHC an aktivierte Alkene wie Dimethylmaleat, Dimethylfumarat oder Fumarsäuredinitril hergestellt und isoliert.^[14] Intermediat **10** hat große Ähnlichkeit zum Breslow-Intermediat,^[15] das durch Addition von NHCs an Aldehyde erhalten wird, und ist nukleophil am β -Kohlenstoffatom (Umpolung). Dieses Desoxy-Breslow-Intermediat^[16] **10** addiert nun an ein weiteres Molekül **1** unter Bildung des Esterenolats **11**. Nachfolgender Protonentransfer und Eliminierung des NHC führen zur Bildung des beobachteten Produkts **2**. Ein starkes Indiz für die Gegenwart von **10** rührt von der Tatsache her, dass die stöchiometrische 1:1:1-Reaktion von NHC-Vorstufe **3**, DBU und Butylmethacrylat **1a** in der glatten Bildung der entsprechenden protonierten Verbindung **10**·HClO₄ resultierte [Gl. (6)].^[17] Überdies führte das Erwärmen von Substrat **1a** und DBU auf 80 °C in Gegenwart von **10**·HClO₄ zur vollständigen Umsetzung zum Kupplungsprodukt **2a** [Gl. (7)].



Die Untersuchung der Reaktionskinetik durch Veränderung der Menge an DBU lässt darauf schließen, dass zusätzlich zum Verschieben des Gleichgewichts zum freien NHC weiterhin auch die wichtigen Protonierungs-/Deprotonierungsereignisse des Katalysezyklus von der Base beeinflusst



Schema 3. NHC-katalysierte Kreuzkupplung von Michael-Akzeptoren. Standardbedingungen: **1** (1.0 mmol), **12** (2.0 mmol), **3** (20 Mol-%), DBU (40 Mol-%), 1,4-Dioxan (2.0 mL), 80 °C und 24 h. Angegeben sind die Ausbeuten an isoliertem Produkt. *E/Z*-Verhältnis wurde durch GC-MS-Analyse des Rohgemisches bestimmt und ist in Klammern angegeben.

werden.^[11] Dies deckt sich mit der Beobachtung von Fu et al.^[4a] dass die Base am Katalysezyklus beteiligt ist, und wurde auch durch computergestützte mechanistische Untersuchungen gestützt.^[4b]

Ermutigt von dieser NHC-katalysierten Umpolung und Homokupplung von Michael-Akzeptoren, widmeten wir uns schließlich der Kreuzkupplung zweier verschiedener Michael-Akzeptoren (Schema 3). Tatsächlich ergab die Umsetzung von Methacrylat mit Methacrylonitril unter modifizierten Bedingungen die Kreuzkupplungsprodukte **13a** und **13a'** in 70 % Ausbeute.^[18] Zusätzlich konnte auch Phosphorylacrylat mit verschiedenen Methacrylaten in moderater Ausbeute, aber mit sehr guten Diastereoselektivitäten zu den Produkten **13b** und **13c** umgesetzt werden.

Wir haben hier eine übergangsmetallfreie NHC-katalysierte Umpolung von Michael-Akzeptoren („Michael-Umpolung“) und ihre Addition an Michael-Akzeptoren beschrieben. Wir erwarten, dass unsere Arbeit zu einem vermehrten Interesse an der Umpolung von Michael-Akzeptoren und schließlich zur Entwicklung präparativ nützlicher organokatalytischer Varianten führen wird. Weitere Untersuchungen des Mechanismus, die Ausweitung der Substratbreite auf anspruchsvolle Fälle und die Entwicklung einer asymmetrischen Version dieser Katalyse sind lohnenswerte Ziele.

Experimentelles

In ein mit einer Teflonschraubkappe versehenes Schlenk-Rohr wurde in einem Handschuhkasten Triazoliumsalz **3** (39.7 mg, 0.1 mmol) eingefüllt. Anschließend wurde außerhalb des Handschuhkastens 1,4-Dioxan (2.0 mL) mithilfe einer Spritze unter leichtem Argonüberdruck zugegeben. Unter Rühren wurde nun der Michael-Akzeptor **1** (1.0 mmol) zugegeben, gefolgt von der Addition von DBU (152 mg, 149 μ L, 1.0 mmol). Das entstehende Gemisch wurde in einem auf 80 °C vorgeheizten Ölbad 24 h gerührt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Abdampfen des Lösungsmittels, gefolgt von Reinigung durch Säulenchromatographie, lieferte das Produkt **2**.

Eingegangen am 24. Mai 2011

Online veröffentlicht am 21. Juli 2011

Stichwörter: Carbene · Michael-Akzeptoren · Organokatalyse · Stickstoffheterocyclen · Umpolung

- [1] Aufsätze über NHC-Organokatalyse: a) V. Nair, S. Vellalath, 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.* **2009**, 291, 77; f) P.-C. Chiang, J. W. Bode in *RSC Catalysis Series*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**, S. 339; g) C. D. Campbell, K. B. Ling, A. D. Smith, *Catal. Metal Complexes* **2011**, 32, 263; h) A. T. Biju, N. Kuhl, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2011**, DOI: 10.1021/ar2000716; aktuelle Aufsätze über die physikochemischen Eigenschaften von NHCs: i) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940; j) T. Dröge, F. Glorius, *Nachr. Chem.* **2010**, 58, 112.
- [2] Ausgewählte Beispiele von Benzoinreaktionen: a) D. Enders, U. Kallfass, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1743; b) D. Enders, O. Niemeier, T. Balensiefer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1463; c) H. Takikawa, Y. Hachisu, J. W. Bode, K. Suzuki, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3492.
- [3] Erste Berichte zur konjugierten Umpolung von α,β -ungesättigten Aldehyden: a) S. S. Sohn, E. L. Rosen, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14370; b) C. Burstein, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6205. Siehe weiterhin: c) C. Burstein, S. Tschan, X. Xie, F. Glorius, *Synthesis* **2006**, 2418; d) K. Hirano, I. Piel, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 984; e) V. Nair, S. Vellalath, M. Poonoth, E. Suresh, S. Viji, *Synthesis* **2007**, 3195; f) M. He, J. W. Bode, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3131; g) N. Duguet, C. D. Campbell, A. M. Z. Slawin, A. D. Smith, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1108. Siehe weiterhin: h) N. T. Reynolds, J. Read de Alaniz, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9518; i) K. Y.-K. Chow, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8126; j) G.-Q. Li, L.-X. Dai, S.-L. You, *Org. Lett.* **2009**, 11, 1623.
- [4] a) C. Fischer, S. W. Smith, D. A. Powell, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1472; eine rechnergestützte mechanistische Untersuchung dieser Reaktion: b) L. Zhao, X. Y. Chen, S. Ye, Z.-X. Wang, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2733; c) eine ähnliche Umpolung von Acrylamid unter Verwendung stöchiometrischer Mengen PBU_3 : J. H. Gong, Y. J. Im, K. Y. Lee, J. N. Kin, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 1247.
- [5] a) C. E. Aroyan, A. Dermenci, S. J. Miller, *Tetrahedron* **2009**, 65, 4069. Ein NHC-katalysiertes Beispiel für eine Aza-Morita–Baylis–Hillman-Reaktion: b) L. He, T.-Y. Jian, S. Ye, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7466. Für eine interessante NHC-katalysierte Umlagerung von Vinylsulfonen durch konjugierte Addition des NHCs, siehe: c) R. L. Atienza, H. S. Roth, K. A. Scheidt, *Chem. Science* **2011**, DOI: 10.1039/c1sc00194a.
- [6] Eine ähnliche Ru-katalysierte Schwanz-Schwanz-Dimerisierung von Methylmethacrylat: M. Hirano, Y. Hiroi, N. Komine, S. Komiya, *Organometallics* **2010**, 29, 3690.
- [7] Während des Fortgangs unserer Arbeiten erfuhren wir von einem Abstract über die NHC-katalysierte Schwanz-Schwanz-Dimerisierung von Methylmethacrylat: S. Matsuoka, A. Washio, Z. Ohta, A. Katada, K. Ichioka, K. Takagi, M. Suzuki, Abstracts of Papers, the 90th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Osaka, **2010**; 3F703. Die entsprechende Veröffentlichung erschien am 23. Juni 2011 online: S.-i. Matsuoka, Y. Ota, A. Washio, A. Katada, K. Ichioka, K. Takagi, M. Suzuki, *Org. Lett.* **2011**, 13, 3722.
- [8] a) G. M. DiRenzo, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6225; b) M. Brookhart, E. Hauptman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4437; c) M. Brookhart, S. Sabo-Étienne, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2777.
- [9] a) X. Bugaut, F. Liu, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8130; b) I. Piel, M. Steinmetz, K. Hirano, R. Fröhlich, S. Grimme, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5087; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4983; c) T. Jousseau, N. E. Wurcz, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1410; d) M. Padmanaban, A. T. Biju, F. Glorius, *Org. Lett.* **2011**, 13, 98; e) N. Kuhl, F. Glorius, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 573; f) A. T. Biju, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9761; g) A. T. Biju, N. E. Wurcz, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5970; h) K. Hirano, A. T. Biju, I. Piel, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14190.
- [10] a) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1021; elektronischer Effekt auf die Reaktivität Triazol-abgeleiteter Carbene: b) J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 61.
- [11] Siehe weitere Details in den Hintergrundinformationen.
- [12] Die gleiche Ausbeute wurde im 10-mmol-Ansatz erhalten.
- [13] a) D. Enders, J. Han, A. Henseler, *Chem. Commun.* **2008**, 3989; b) P.-C. Chiang, J. Kaebamrung, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3520; c) G.-Q. Li, L.-X. Dai, S.-L. You, *Chem. Commun.* **2007**, 852; ein Bericht über eine irreversible Benzoinreaktion: d) J. A. Murry, D. E. Frantz, A. Soheili, R. Tillyer, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9696.
- [14] a) D. Enders, K. Breuer, J. H. Teles, K. Ebel, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 397; b) D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Liebigs Ann.* **1996**, 2019.
- [15] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3719.
- [16] Aufschlussreiche Berichte und Anwendungen von Desoxy-Breslowintermediaten: a) C. E. I. Knappe, J. M. Neudörfl, A. Jacobi von Wangelin, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 1695; b) N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 631; c) G. H. Alt, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2858.
- [17] Die Identität des ClO_4^- -Gegenanions in 10-HClO_4 konnte noch nicht zweifelsfrei belegt werden.
- [18] Zwei Experimente belegen die Vermutung, dass **13a'** ausgehend vom ursprünglichen Reaktionsprodukt **13** durch Doppelbindungswanderung gebildet wird: Zum einen erwies sich Methacrylonitril (**12a**) in den bereits oben beschriebenen Experimenten (Schema 1) nicht als fähig zu dieser Umpolung und ergab daher kein Homokupplungsprodukt. Zum anderen führte die erneute Umsetzung von isoliertem Produkt **13** unter den Reaktionsbedingungen (ohne zusätzliches Olefin **12a**) zum doppelbindungsisomeren Produkt **13a'**.