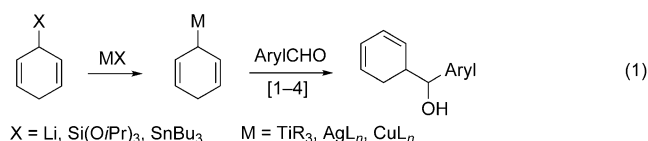


## Decarboxylierende Kupplung

Stereospezifische Palladium-katalysierte decarboxylierende C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)-Kupplung von 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäure-Derivaten mit Aryliodiden\*\*

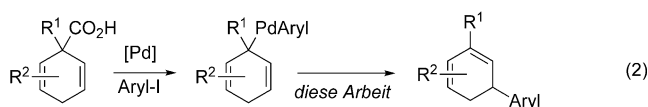
Chih-Ming Chou, Indranil Chatterjee und Armido Studer\*

Während der letzten Jahre haben wir gezeigt, dass metallierte Cyclohexadiene wertvolle Intermediate in der asymmetrischen Synthese darstellen. So reagieren chirale Cyclohexadienyl-Titan-Derivate, die leicht über Transmetallierung der entsprechenden Lithium-Verbindungen zugänglich sind, mit Aldehyden in exzellenten Stereoselektivitäten [Gl. (1)].<sup>[1]</sup> Zudem lassen sich Desymmetrisierungen von Cyclohexadienen<sup>[2]</sup> mit Silber- und Kupfer-Katalysatoren unter Nutzung von silylierten und stanniierten Cyclohexadienen durchführen.<sup>[3,4]</sup> Diese Methoden lassen sich gegenwärtig jedoch nur zur Metallierung von 1,4-Cyclohexadien anwenden. (Die Erzeugung substituierter Cyclohexadienyl-Metall-Intermediate war leider nicht möglich.) Weiterhin zeigten nur Aldehyde und Sulfinylimine<sup>[5]</sup> als Elektrophile akzeptable Reaktivitäten. Daher studierten wir Cyclohexadienyl-Palladium-Komplexe, wofür auch Aryliodide als Reaktionspartner geeignet sein sollten.



Als Vorstufen können dabei Cyclohexadiencarbonsäuren eingesetzt werden, die durch Birch-Reduktion leicht herstellbar sind [Gl. (2)].<sup>[6]</sup> Hervorzuheben gilt, dass auch substituierte Cyclohexadienyl-derivate über den Birch-Ansatz zugänglich sind und die Erzeugung von Organometallverbindungen über Decarboxylierung der entsprechenden Metallcarboxylate bereits gut untersucht ist.<sup>[7-9]</sup> Aufgrund sterischer Effekte müssten die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die C-C-Bindungsknüpfung stark beeinflussen, und somit sollte die Regioselektivität der C-C-Knüpfung steuerbar sein. Wir präsentieren hier hoch stereospezifische Pd-katalysierte Arylierungen von Cyclohexadiencarbonsäuren. Während

stereoselektive Allylierungen über decarboxylierende Metallierungen bereits beschrieben wurden,<sup>[8]</sup> sind unseres Wissens stereoselektive C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)-Bindungsknüpfungen über decarboxylierende Arylierungen unbekannt.



Um unser Konzept zu validieren, untersuchten wir zuerst die decarboxylierende Kupplung der leicht erhältlichen 1-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure (**1a**; siehe die Hintergrundinformationen) mit Iodbenzol in Gegenwart von 10 mol-% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 20 mol-% P(o-Tol)<sub>3</sub> und verschiedenen Basen in Toluol bei 110 °C für 26 h.

Mit *t*BuOK, *t*BuOLi und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fiel das phenylierte Cyclohexadien **2a** nicht oder nur in geringer Ausbeute an (Tabelle 1, Nr. 1–3). Der Wechsel zu Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> führte zu einem

Tabelle 1: Decarboxylierende Kupplung von **1a** mit Iodbenzol zu **2a**.

$$\text{1a (1 Äquiv.)} + \text{Iodbenzol (1 Äquiv.)} \xrightarrow[\text{Lösungsmittel, Temperatur, 26 h}]{10 \text{ mol\% [Pd], Base}} \text{2a}$$

Nr. <sup>[a]</sup>	Pd-Kat.	Base <sup>[b]</sup>	LM	T [°C]	Ligand <sup>[c]</sup>	Ausb. [%] <sup>[d]</sup>
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	<i>t</i> BuOK	Toluol	110	P(o-Tol) <sub>3</sub>	8
2	Pd(OAc) <sub>2</sub>	<i>t</i> BuOLi	Toluol	110	P(o-Tol) <sub>3</sub>	0
3	Pd(OAc) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	P(o-Tol) <sub>3</sub>	< 2
4	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	P(o-Tol) <sub>3</sub>	30
5	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	–	15
6	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	PPh <sub>3</sub>	12
7	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	PCy <sub>3</sub>	27
8	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	PtBu <sub>3</sub>	47
9	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	dppb	< 2
10	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	Binap	< 2
11	<b>[Pd(dba)<sub>2</sub>]</b>	<b>Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Toluol</b>	<b>110</b>	–	<b>63</b>
12	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	–	59
13	[Pd(dba) <sub>2</sub> ]	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	PtBu <sub>3</sub>	57
14	[Pd(dba) <sub>2</sub> ]	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	90	–	< 2
15	[Pd(dba) <sub>2</sub> ]	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	THF	60	–	41
16	[Pd(dba) <sub>2</sub> ]	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DCE	80	–	36
17 <sup>[e]</sup>	[Pd(dba) <sub>2</sub> ]	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	–	55
18 <sup>[f]</sup>	[Pd(dba) <sub>2</sub> ]	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	110	–	41

[a] Testexperimente bei 0.3 M durchgeführt. [b] Mit 1.1 Äquiv. Base.

[c] Mit 20 mol-% Additiv. [d] Ausbeute an isoliertem Produkt. [e] Mit 5 mol-% Pd. [f] Mit 1.5 Äquiv. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

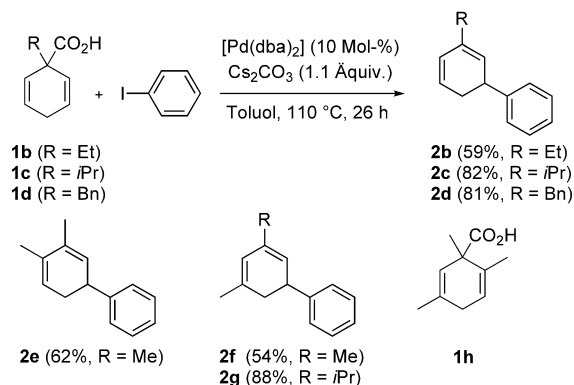
[\*] Dr. C.-M. Chou, I. Chatterjee, Prof. Dr. A. Studer  
Organisch-Chemisches Institut  
Westfälische Wilhelms-Universität  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: studer@uni-muenster.de

[\*\*] Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung (Stipendium für C.-M.C.) und der NRW Graduate School of Chemistry (Stipendium für I.C.) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103450> zu finden.

etwas besseren Ergebnis (30%, Nr. 4). Anschließend studierten wir den Effekt des P-Liganden unter Beibehaltung von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als Base. Die Reaktion ohne P-Ligand lieferte eine schlechtere Ausbeute (Nr. 5). Elektronenreiche einzählige Phosphane führten zu moderaten Ausbeuten, und Diphosphane unterdrückten den gewünschten Prozess (Nr. 6–10). Beim Wechsel zu  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  oder  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  als Präkatalysator und ohne Ligand erhöhte sich die Ausbeute signifikant (Nr. 11, 12); der Zusatz von  $\text{PrBu}_3$  senkte die Ausbeute hingegen (Nr. 13). Daher erfolgten die nachfolgenden Optimierungen ohne Ligandenzusatz. Lösungsmittelstudien zeigten, dass Toluol am besten für diese Reaktion geeignet ist (Nr. 14–16). Minderung der  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ -Menge oder Erhöhen der Menge an  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  führten zu niedrigeren Ausbeuten (Nr. 17, 18). Auf der Grundlage dieser Optimierungsstudien führten wir die nachfolgenden Experimente jeweils mit 10 mol-%  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ , 1.1 Äquiv.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  und 1.1 Äquiv. eines Aryliodids in Toluol bei 110 °C während 26 h durch.

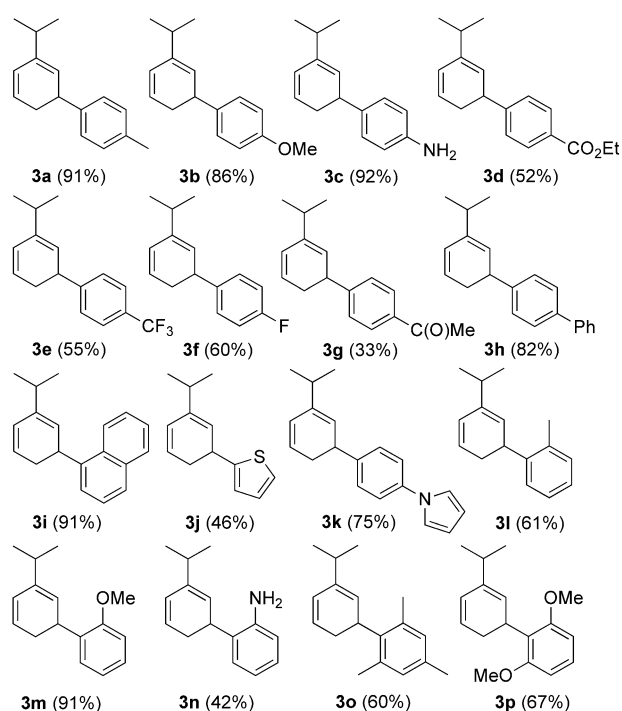
Um die Substratbreite der Methode zu evaluieren, stellten wir die Cyclohexadiencarbonsäuren **1b–g** her und setzten diese mit Iodbenzol unter optimierten Bedingungen zu **2b–g** um (siehe Schema 1 und die Hintergrundinformationen). Die



**Schema 1.** Decarboxylierende Kupplung von substituierten 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäuren mit Iodbenzol. dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone.

Größe des  $\alpha$ -Substituenten beeinflusste die Reaktion, wobei die höchsten Ausbeuten mit den Isopropyl- und Benzyl-substituierten Säuren **1c,d** resultierten. Ohne  $\alpha$ -Substituent wurden niedrige Ausbeuten erzielt. Die zuverlässige Birch-Reduktion ermöglichte die Synthese substituierter Cyclohexadiencarbonsäuren. Eine zusätzliche Methylgruppe an der 2- oder 3-Position von 2,5-Cyclohexadiencarbonsäure wurde bei der decarboxylierenden Phenylierung toleriert: Die Reaktionen lieferten **2e** und **2f** in exzellenten Regioselektivitäten. Wiederum zeigte das Isopropyl-substituierte Derivat eine höhere Ausbeute als das Methyl-substituierte (siehe **2g**), jedoch ließ sich das 2,5-Dimethyl-Derivat **1h** vermutlich aufgrund sterischer Effekte nicht umsetzen.

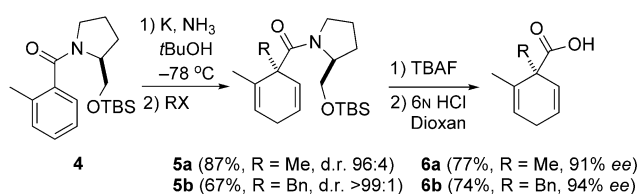
Anschließend variierten wir das Aryliodid in der Pd-katalysierten decarboxylierenden Kupplung mit **1c**. Die Produkte **3a–p** fielen in moderaten bis exzellenten Ausbeuten an. Methoxy-, Methyl-, Amino-, Ethoxycarbonyl-, Trifluormethyl-, Fluor- und Acylsubstituenten in der *para*-Position des



Aryliodids wurden dabei toleriert, wir beobachteten jedoch starke elektronische Effekte. Während die decarboxylierenden Kupplungen von Aryliodiden mit elektronenschiebenden Substituenten die entsprechenden Produkte in hohen Ausbeuten lieferten, waren Iodbenzole mit elektronenziehenden Gruppen deutlich weniger reaktiv. 4-Iodbiphenyl, 1-Iodnaphthalin und auch *N*-Phenylpyrrol reagierten dagegen in guten Ausbeuten zu **3h**, **3i** und **3k**. Die reduktive Eliminierung, die mit der über  $\beta$ -H-Eliminierung ablaufenden Aromatisierung konkurriert, ist bekanntermaßen schneller für elektronenreiche Arylgruppen. Dies spiegelt sich in den Ausbeuten der isolierten Produkte wider.

Heteroarene können diese decarboxylierende Kupplung ebenfalls eingehen, wie das Beispiel mit 2-Iodthiophen unter Bildung von **3j** gezeigt. Auch *ortho*-substituierte Aryliodide ließen sich in die entsprechenden Kupplungsprodukte überführen (**3l–n**). Sogar sterisch gehinderte, 2,6-disubstituierte Aryliodide reagierten mit **1c** (siehe **3o,p**).

Ermutigt durch diese Ergebnisse entschieden wir uns, stereospezifische decarboxylierende Kupplungen zu studieren. Hierzu synthetisierten wir die chiralen 2-Methyl-2,5-cyclohexadiencarbonsäuren **6a,b** in enantiomerenangereicherter Form nach einem abgewandelten Literaturprotokoll über eine Folge aus asymmetrischer Birch-Reduktion und Alkylierung (siehe Schema 2 und die Hintergrundinformationen).<sup>[10]</sup> Die Amide **5a,b** resultierten aus dem Amid **4** in guten Ausbeuten und guten bis exzellenten Diastereoselektivitäten. Amidhydrolyse über Desilylierung und anschließende Amid-Ester-Transacylierung mit nachfolgender Esterhydrolyse lieferten die Säuren **6a,b** mit hohen *ee*-Werten in guten Ausbeuten.<sup>[11]</sup> Für **6a** ließ sich der *ee*-Wert durch Umkristallisation auf 99% erhöhen. Die relative Konfiguration des Hauptisomers **5a** wurde nach Desilylierung eindeutig über

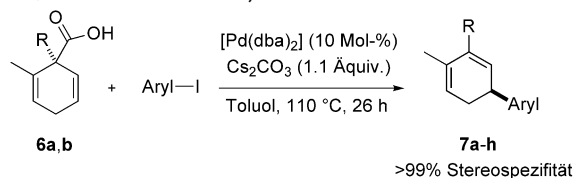


**Scheme 2.** Synthese der optisch aktiven 2-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure-Derivate **6a,b**. TBAF = Tetra-*n*-butylammoniumfluorid, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

eine Kristallstrukturanalyse des entsprechenden Alkohols zugeordnet (siehe die Hintergrundinformationen).

Die enantiomerenangereicherte Säure **6a** (93% *ee* nach einer Umkristallisation) wurde mit Iodobenzol unter optimierten Bedingungen zum Dien **7a** umgesetzt (62% Ausbeute). Dabei erhielten wir **7a** mit 93% *ee*, was zeigt, dass die decarboxylierende Kupplung mit perfekter Stereospezifität ablief (Tabelle 2, Nr. 1). Das Produkt **7a** mit 99% *ee* resul-

**Tabelle 2:** Stereospezifische Pd-katalysierte decarboxylierende Kupplung von **6a,b** mit verschiedenen Aryliodiden.

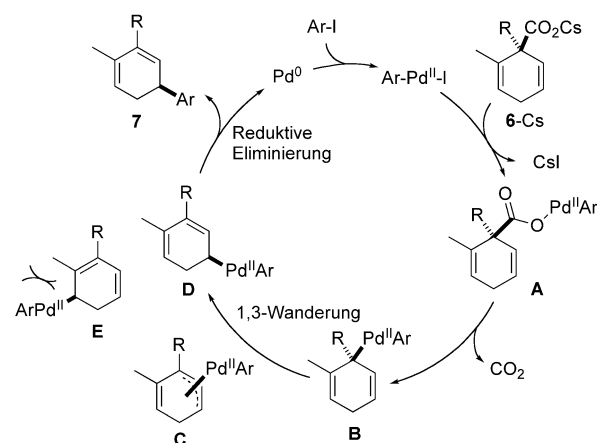


Nr.	R	<i>ee</i> ( <b>6</b> ) [%] <sup>[a]</sup>	Aryl	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>	<i>ee</i> ( <b>7</b> ) [%] <sup>[c]</sup>
1	Me	93 <sup>[d]</sup>	Ph	62	93 ( <b>7a</b> )
2	Me	99 <sup>[e]</sup>	Ph	63	99 ( <b>7a</b> )
3	Me	93 <sup>[d]</sup>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66	93 ( <b>7b</b> )
4	Me	99 <sup>[e]</sup>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	68	99 ( <b>7b</b> )
5	Me	93 <sup>[d]</sup>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	73	93 ( <b>7c</b> )
6	Me	99 <sup>[e]</sup>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	99 ( <b>7c</b> )
7	Me	99 <sup>[e]</sup>	4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	77	99 ( <b>7d</b> )
8	Me	99 <sup>[e]</sup>	1-Naphthyl	72	99 ( <b>7e</b> )
9	Bn	94	Ph	81	94 ( <b>7f</b> )
10	Bn	94	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92	94 ( <b>7g</b> )
11	Bn	94	4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93	94 ( <b>7h</b> )

[a] Bestimmt durch GC-Analyse an chiraler Säule. [b] Ausbeuten an isoliertem Produkt. [c] Bestimmt durch HPLC-Analyse an chiraler Säule. [d] Eine Umkristallisation. [e] Zwei Umkristallisationen.

tierte aus der Reaktion mit stark enantiomerenangereicherter Säure **6a** (Nr. 2). Wie zu erwarten, lief diese Reaktion auch mit substituierten Aryliodiden mit exzellenter Stereospezifität und guten Ausbeuten ab (**7b–d**, Nr. 3–7). Die decarboxylierende Kupplung von 1-Iodnaphthalin mit **6a** lieferte **7e** mit 99% *ee* (Nr. 8). Ähnliche Ergebnisse erhielten wir bei den Umsetzungen der benzylierten Säure **6b**. Dabei resultierten die Diene **7f–h** in sehr guten Ausbeuten (Nr. 9–11).

In Schema 3 ist der von uns postulierte Mechanismus der Pd-katalysierten decarboxylierenden Kupplung dargestellt. Oxidative Addition von Pd<sup>0</sup> an das Aryliodid erzeugt ArPd<sup>II</sup>I, das einen Ligandenaustausch mit dem Cäsiumcarboxylat von **6** unter Bildung des Intermediats **A** eingeht. Decarb-

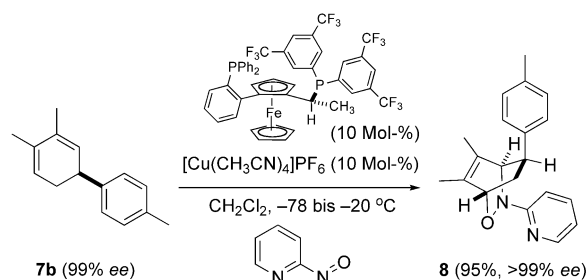


**Scheme 3.** Postulierter Katalysezyklus (Ar = Aryl).

oxylierung führt zum 2,5-Cyclohexadienyl-Palladium-Komplex **B** unter Retention der Konfiguration. Stereospezifische 1,3-Palladium-Wanderung, möglicherweise über den Allyl-Palladium-Komplex **C**, führt zu dem 2,4-Cyclohexadienyl-Palladium-Intermediat **D**, das schließlich in einer reduktiven Eliminierung das Dien **7** liefert. Die gleichzeitige Freisetzung von Pd<sup>0</sup> schließt den Katalysezyklus. Die direkte Bildung von **C** über eine Decarboxylierung von **A** ist ebenfalls denkbar. Die 1,3-Pd-Wanderung ausgehend **B** könnte auch zu dem regioisomeren Palladium-Komplex **E** führen. Aus sterischen Gründen läuft die reduktive Eliminierung hierbei wahrscheinlich langsam ab, und **B** kann aus **E** durch eine erneute 1,3-Pd-Wanderung zurückgebildet werden. In Nebenreaktionen können **B**, **D** und **E** über  $\beta$ -H-Eliminierung direkt (für **D**, **E**) oder nach Tautomerisierung (für **B**) zu den entsprechenden Arenen reagieren.

Die chiralen Produktdiene stellen sehr interessante Bausteine für die Synthese dar. Um dies zu illustrieren, setzten wir das Dien **7b** mit Nitrosopyridin unter Nutzung einer von uns kürzlich entwickelten Kupfer-katalysierten Nitroso-Diels-Alder(NDA)-Reaktion um.<sup>[12]</sup> Die Seiten- und auch die Regioselektivität ließen sich dabei perfekt steuern, und das Addukt **8** fiel als isomerenreine Verbindung in hoher Ausbeute an (Schema 4).<sup>[13]</sup> Wie früher gezeigt, steuert das Chiralitätszentrum am Dien in Kooperation mit dem chiralen Kupfer-Komplex die Regioselektivität der NDA-Reaktion.<sup>[12]</sup>

Zusammenfassend haben wir hoch stereospezifische Pd-katalysierte decarboxylierende Arylierungen von 2,5-Cyclo-



**Scheme 4.** Regioselektive Nitroso-Diels-Alder-Reaktion.

hexadien-1-carbonsäure-Derivaten vorgestellt. Die dabei anfallenden 5-Aryl-1,3-Cyclohexadiene sind wertvolle Synthesebausteine.<sup>[14]</sup> Die eingesetzten Säuren sind über eine Birch-Reduktion leicht zugänglich. Unseres Wissens ist die stereoselektive C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)-Bindungsknüpfung über eine decarboxylierende Arylierung noch nicht beschrieben.

Eingegangen am 19. Mai 2011

Online veröffentlicht am 19. Juli 2011

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen · Birch-Reduktion · C-C-Bindungsknüpfung · Homogene Katalyse · Palladium

- [1] a) F. Schleth, A. Studer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 313; b) F. Schleth, T. Vogler, K. Harms, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4171; Anwendungen in der Radikalchemie: c) J. C. Walton, A. Studer, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 794.
- [2] A. Studer, F. Schleth, *Synlett* **2005**, 3033.
- [3] R. Umeda, A. Studer, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2175.
- [4] R. Umeda, A. Studer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 993.
- [5] M. S. Maji, R. Fröhlich, A. Studer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1847.
- [6] a) P. W. Rabideau, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1579; b) P. W. Rabideau, Z. Marcinow, *Org. React.* **1992**, *42*, 1; c) G. S. R. Subbarao, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1443; d) T. Krüger, K. Vorn-dran, T. Linker, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12082.
- [7] Übersichtsartikel: a) L. J. Goossen, N. Rodriguez, K. Goossen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3100; b) T. Satoh, M. Miura, *Synthesis* **2010**, *20*, 3395; c) J. D. Weaver, A. Recio III, A. J. Grenning, J. A. Tunge, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1846; bahnbrechende Arbeiten: d) A. G. Myers, D. Tanaka, M. R. Mannion, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11250; e) D. Tanaka, S. P. Romeril, A. G. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10323; f) L. J. Goossen, G. Deng, L. M. Levy, *Science* **2006**, *313*, 662; g) P. Forgione, M. C. Brochu, M. St-Onge, K. H. Thesen, M. D. Bailey, F. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11350.
- [8] Erzeugung von Allylmetallverbindungen oder Enolaten unter Decarboxylierung: a) E. C. Burger, J. A. Tunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10002; b) S. R. Waetzig, J. A. Tunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4138; c) S. R. Waetzig, J. A. Tunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14860; d) J. D. Weaver, J. A. Tunge, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4657; e) A. J. Grenning, J. A. Tunge, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 740; f) J. D. Weaver, B. J. Ka, D. K. Morris, W. Thompson, J. A. Tunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12179; g) H. He, X.-J. Zheng, Y. Li, L.-X. Dai, S.-L. You, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4339; h) B. M. Trost, J. Xu, T. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18343; i) B. M. Trost, J. Xu, T. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11852; j) J. T. Mohr, T. Nishimata, D. C. Behenna, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11348; k) M. Nakamura, A. Hajra, A. K. Endo, E. Nakamura, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7248; l) B. M. Trost, B. Schöffner, M. Osipov, D. A. A. Wilton, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3548.
- [9] C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-, C(sp<sup>2</sup>-C(sp<sup>3</sup>)- und C(sp)-C(sp<sup>3</sup>)-Kupplungen über metallkatalysierte decarboxylierende Arylierungen: a) W. H. Fields, J. J. Chruma, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 316; b) R. R. P. Torregrosa, Y. Ariyaratna, K. Chattopadhyay, J. A. Tunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9280; c) R. Shang, Z. Yang, Y. Wang, S. Zhang, L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14391; d) R. Shang, D.-S. Ji, L. Chu, Y. Fu, L. Liu, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4470; e) H.-P. Bi, L. Zhao, Y.-M. Liang, C.-J. Li, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 792; f) H.-P. Bi, W.-W. Chen, Y.-M. Liang, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3246; g) C. Zhang, D. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1798; h) R. Jana, R. Trivedi, J. A. Tunge, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3434.
- [10] a) A. G. Schultz, P. Sundararaman, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4591; b) A. G. Schultz, M. Macielag, P. Sundararaman, A. G. Taveras, M. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7828; c) A. G. Schultz, P. Sundararaman, M. Macielag, F. P. Lavieri, M. Welch, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4575; d) A. G. Schultz, *Chem. Commun.* **1999**, 1263.
- [11] Während der Hydrolyse beobachteten wir eine leichte Abnahme des *ee*-Werts, möglicherweise aufgrund einer reversiblen Koch-Haaf-Reaktion. Siehe: a) H. Koch, W. Haaf, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *618*, 251; b) J. A. Peters, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, *92*, 379; c) J. A. Peters, J. Rog, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, *93*, 248.
- [12] a) C. K. Jana, A. Studer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6542; b) C. K. Jana, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6326; c) C. K. Jana, S. Grimme, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9078; I. Chatterjee, C. K. Jana, M. Steinmetz, S. Grimme, A. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 945.
- [13] Die Zuordnung der relativen Konfiguration beruht auf einer <sup>1</sup>H-NMR-Analyse. Die beobachtete Regioselektivität in der NDA-Reaktion ist in Übereinstimmung mit unserem Modell (siehe Lit. [12a,b]) und stützt damit auch die richtige Zuordnung der absoluten Konfiguration von **7b**.
- [14] S. L. Poe, J. P. Morken, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4189.