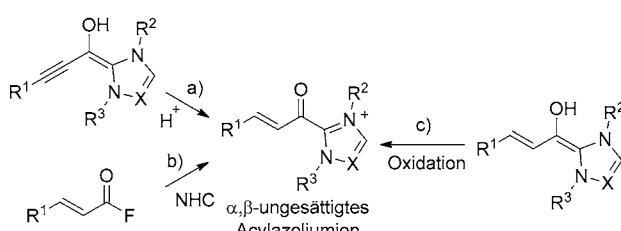


Nukleophile Addition von Enolen und Enaminen an α,β -ungesättigte Acylazoliumionen: Mechanistische Studien**

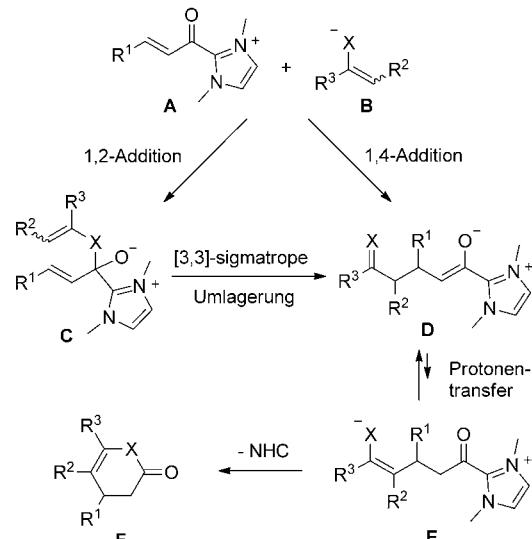
Ramesh C. Samanta, Biplab Maji, Suman De Sarkar, Klaus Bergander, Roland Fröhlich, Christian Mück-Lichtenfeld,* Herbert Mayr* und Armido Studer*

N-Heterocyclische Carbene (NHCs) wurden in den letzten zehn Jahren sehr erfolgreich als Katalysatoren bei verschiedenen CC-Bindungsknüpfungsreaktionen eingesetzt.^[1] Umsetzungen, die über α,β -ungesättigte Acylazoliumionen laufen, fanden dabei große Beachtung. Diese reaktiven Intermediates lassen sich über drei unterschiedliche Wege erzeugen: a) Protonierung eines Breslow-Intermediats, das durch Reaktion eines Inals mit einem NHC gewonnen werden kann,^[2,3] b) Reaktion eines α,β -ungesättigten Acylfluorids mit einem NHC^[4] und c) Oxidation eines Breslow-Intermediats, das aus der Umsetzung eines α,β -ungesättigten Aldehyds mit einem NHC resultiert (Schema 1).^[5]



Schema 1. Unterschiedliche Ansätze zur Erzeugung von Acylazoliumionen.

α,β -Ungesättigte Acylazoliumionen erwiesen sich als reaktive und präparativ sehr nützliche Elektrophile, die durch intermolekulare Reaktionen mit α -Ketoenolen,^[6] β -Diketonen^[7] und Enaminen Dihydropyranone und Dihydropyridone ergeben.^[8] Zwei unterschiedliche Mechanismen wurden für diese Umsetzungen postuliert (Schema 2). Das deproto-



Schema 2. Mögliche Mechanismen für die Reaktion von Enolaten und Enaminen mit Acylazoliumionen A (NHC = *N,N*'-Dimethylimidazolin, X = O, NH).

nierte Enol oder Enamin **B** kann mit **A** über eine Michael-1,4-Addition zum Enolat **D** reagieren.^[7] Alternativ kann **D** auch durch 1,2-Addition unter Bildung von **C** und nachfolgende [3,3]-sigmatrope Umlagerung entstehen.^[6,8] Transfer eines Protons liefert **E**, das schließlich über intramolekulare Acylierung zu den Dihydropyranonen oder Dihydropyridonen **F** weiter reagiert. Hier liefern wir experimentelle und theoretische Befunde, dass ein isoliertes Acylazoliumsalz mit verschiedenen Nukleophilen nach dem 1,4-Additionsweg reagiert. Darüber hinaus stellen wir die erste Kristallstruktur eines α,β -ungesättigten Acylazoliumions **A** vor.^[9]

Um die Reaktivität von Acylazoliumionen detailliert zu studieren, entschieden wir uns, ein solches Intermediat **A** herzustellen, vollständig zu charakterisieren und dessen Reaktivität gegenüber verschiedenen Nukleophilen zu untersuchen. Die Synthese von **A** ($R^1 = \text{Ph}$) erwies sich als erstaunlich einfach. Deprotonierung von *N*-Methylimidazol mit *n*BuLi in THF bei -78°C in Anwesenheit von TMEDA und anschließende Zugabe von Zimtsäuremethylester bei niedriger Temperatur lieferten das Keton **1** in 54% Ausbeute (Schema 3).^[10] Die Reaktion von **1** mit MeOTf in Et_2O bei Raumtemperatur und Reinigung mittels Kristallisation führen zum Acylazoliumsalz **2** (82%).

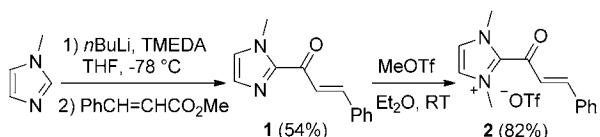
Die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 1)^[11] zeigt, dass die C=C-Bindung und die Carbonylgruppe nahezu perfekt coplanar angeordnet sind (Torsionswinkel = $6.2(9)^\circ$). In

[*] R. C. Samanta, Dr. S. De Sarkar, Dr. K. Bergander, Dr. R. Fröhlich, Dr. C. Mück-Lichtenfeld, Prof. Dr. A. Studer
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: cml@uni-muenster.de
studer@uni-muenster.de

B. Maji, Prof. Dr. H. Mayr
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandstr. 5-13 (Haus F), 81377 München (Deutschland)
E-Mail: herbert.mayr@cup.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die NRW International Graduate School of Chemistry (Stipendium für R.C.S.) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 749) unterstützt. Wir danken Prof. Stefan Grimme für die Bereitstellung von Infrastruktur.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201109042> zu finden.



Schema 3. Synthese des Acylazoliumsalzes **2**. TMEDA = Tetramethyl-ethylenediamin.

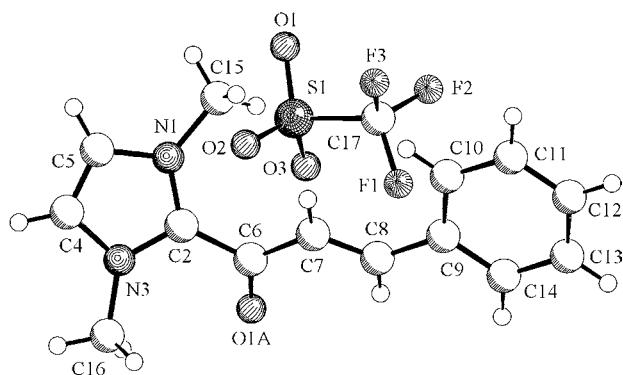
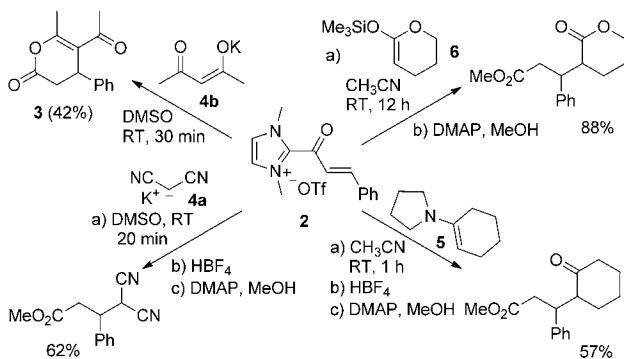


Abbildung 1. Struktur von **2** im Festkörper als repräsentatives Beispiel einer Verbindung des Typs **A**.

dieser Konformation ist die Carbonylgruppe in der Lage, die C-C-Doppelbindung für eine 1,4-Additionsreaktion zu aktivieren. Die Fünfringebebene ist relativ zur Carbonylgruppe verdreht (Torsionswinkel 35,5°).

Zuerst studierten wir die Reaktion des Azoliumsalzes **2** mit verschiedenen Nukleophilen in CH_3CN oder DMSO bei Raumtemperatur (RT). β -Diketone und β -Ketoester reagieren bekanntermaßen mit Akzeptoren **A** unter Ausbildung von Cyclen vom Typ **F**. In der Tat lieferte die Reaktion von **2** mit deprotoniertem Acetylaceton das Dihydropyran **3** (Schema 4). Die bei der Umsetzung mit deprotoniertem Malonodinitril **4a**, dem Enamin **5** und dem Ketenacetal **6** entstehenden Acylazolium-Salze ließen sich nicht isolieren. Daher setzten wir sie mit HBF_4 (1 Äquiv.; für **4a** und **5** zur Protonierung der intermediären Enolate) und anschließend mit MeOH und *N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP,



Schema 4. Reaktionen von **2** mit verschiedenen Nukleophilen. DMSO = Dimethylsulfoxid, 4-DMAP = Dimethylaminopyridin.

2 Äquiv.) um, wobei die entsprechenden Methylester in moderaten bis guten Ausbeuten (57–88 %) erhalten wurden.

Die Kinetik der Additionsreaktionen von **4–6** an **2** verfolgten wir bei 20°C in wasserfreiem DMSO oder wasserfreiem CH₃CN mittels UV-Spektroskopie anhand des Abfalls der Absorption von **2** bei $\lambda_{\text{max}} = 333$ nm (in DMSO) oder bei $\lambda_{\text{max}} = 326$ nm (in CH₃CN) unter Verwendung der früher beschriebenen Ausrüstung.^[12] Sämtliche kinetischen Experimente führten wir unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung mit einem Überschuss an Nukleophil durch. Aus dem exponentiellen Abfall der UV/Vis-Absorption von **2** ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} (s⁻¹) ermitteln. Die Auftragungen von k_{obs} gegen die Konzentrationen der Nukleophile waren linear und zeigten vernachlässigbare Achsenabschnitte (Tabellen S1–S6, Hintergrundinformationen). Die Steigungen dieser Geraden entsprechen den in Tabelle 1 aufgeführten Geschwindigkeits-

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen von **2** mit den Nukleophilen **4**, **5** und **6** bei 20°C.

Nukleophil		$N/s_N^{[a]}$	$k [M^{-1} s^{-1}]$
	4a	19.36/0.67	$2.29 \times 10^5^{[b]}$
	4b	17.64/0.73	$5.84 \times 10^4^{[b]}$
	4c	16.27/0.77	$9.03 \times 10^3^{[b]}$
	4d	13.91/0.86	$2.75 \times 10^2^{[b]}$
	5	16.42/0.70	$4.96 \times 10^2^{[c]}$
	6	10.52/0.78	$6.19 \times 10^{-2}^{[c]}$

[a] Nukleophil-spezifische Parameter N und s_N aus Lit. [13]. [b] Lösungsmittel DMSO. [c] Lösungsmittel CH_3CN .

konstanten zweiter Ordnung k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$). Wir stellten zudem fest, dass der Wechsel des Gegenions von **2** vom Triflat zum Iodid die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Acetylacetonat (acac^-) nur leicht veränderte. Die Addition von acac^- an das Acylazoliumiodid erfolgte bei 20°C in DMSO mit einer Geschwindigkeitskonstante von $6.14 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Tabelle S7), in guter Übereinstimmung mit dem für Triflat **2** gemessenen Wert von $5.84 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Die Abbildung 2 zeigt, dass $(\lg k)/s_N$ linear mit N korreliert,^[12] sodass Gleichung (1) erfüllt ist, welche Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung aus dem Elektrophil-spezifischen Parameter E und den beiden Lösungsmittel-abhängigen Nukleophil-spezifischen Parametern N und s_N errechnet. Wir können daher folgern, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion von **2** mit **4–6** mechanistisch analog den Reaktionen von **4–6** mit Benzhydrylium-Ionen ist, die bekanntermaßen über CC-Bindungsknüpfung ablaufen (siehe Reaktionen auf Seite S43, Hintergrundinformationen). Die Reaktionen mit Benz-

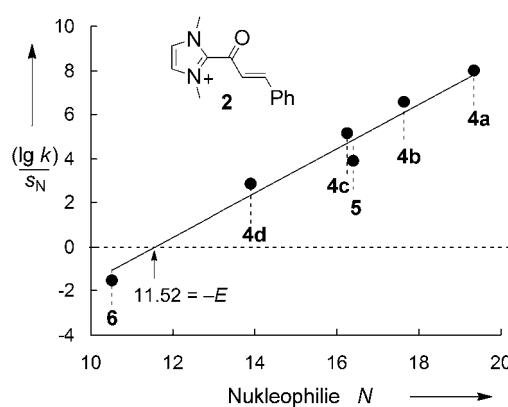


Abbildung 2. Auftragung von $(\lg k)/s_N$ zu N für die Reaktionen von **2** mit den Nukleophilen **4**, **5** und **6** (Lösungsmittel sind in Tabelle 1 spezifiziert). Die Steigung der Korrelationslinie ist nach Gleichung (1) auf 1.0 fixiert.

hydrylium-Ionen nutzten wir früher zur Bestimmung der in Tabelle 1 aufgeführten N - und s_N -Parameter.

$$\lg k_{20^\circ\text{C}} = s_N(E + N) \quad (1)$$

Diese kinetischen Experimente schließen allerdings einen Angriff der Nukleophile an die Carbonylgruppe von **2** in einem schnellen vorgelagerten Gleichgewicht nicht aus, bei dem die 1,2-Addukte in kleiner, für die Kinetik irrelevanter Konzentration gebildet werden. Da jedoch ein primärer Angriff an die Carbonylgruppe mit nachfolgender [3,3]-sigmatroper Umlagerung nicht für sämtliche Nukleophile aus Tabelle 1 formuliert werden kann, müsste man annehmen, dass der Zweistufenprozess zufälligerweise mit derselben Geschwindigkeitskonstante verläuft wie die direkte konjugate Addition an **2**. Dies erachten wir als ein sehr unwahrscheinliches Szenario.

Einsetzen der k -Werte (Tabelle 1) und der bekannten N - und s -Parameter für die verwendeten Nukleophile in Gleichung (1) lieferte durch Minimierung der Fehlerquadrate den Elektrophilie-Parameter $E = -11.52$ für **2** (Abbildung 2). Dieser Wert wird in Abbildung 3 mit E -Werten anderer Elektrophile verglichen. Die Abbildung 3 zeigt, dass aufgrund des starken elektronenziehenden Charakters des Imidazolium-Ringes das Acylazolium-Ion **2** um 7 Größenordnungen elektrophiler ist als das strukturell verwandte Chalkon. Die Reaktivität von **2** ist vergleichbar mit der von elektronenarmen neutralen Michael-Akzeptoren wie Benzylidenmalonodinitril und 2-Benzyliden-indan-1,3-dion.^[13] Jedoch ist die Elektrophilie von **2** 1000-mal niedriger als die strukturell verwandter Iminiumionen, die sich vom Hayashi-Jorgensen-Pyrrolidin ableiten, und gar 10^4 - bis 10^6 -mal niedriger als die der von MacMillans Imidazolidinonen abgeleiteten Iminiumionen.^[13]

Um weitere Informationen über den Mechanismus zu gewinnen, verfolgten wir die Umsetzung von **2** mit Acetylacetone in Anwesenheit von Base mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie. Wir stellten dabei fest, dass Acetyl-

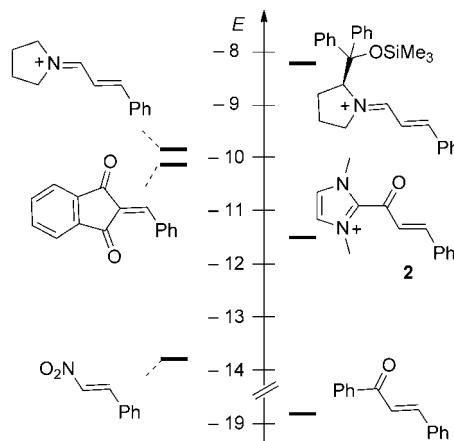


Abbildung 3. Vergleich der Elektrophilie-Parameter E von **2** und weiterer Elektrophile. E -Parameter aus Lit. [13].

aceton mit **2** in $[D_8]\text{THF}$ in Abwesenheit einer Base bei Raumtemperatur nicht reagiert. Die NMR-Probe wurde daraufhin auf -78°C abgekühlt und DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1.5 Äquiv.) zugegeben. Das NMR-Röhrchen wurde umgehend in den auf -40°C vorgekühlten NMR-Probenkopf transferiert. Die Resonanzen des Acylazoliumions verschwanden, und neue breite Signale, die wir einem Intermediat des Typs **D** zuordnen, erschienen (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). In Übereinstimmung mit dem kinetischen Experiment mit **4b** zeigt die NMR-Studie, dass die Reaktion von **2** mit deprotoniertem Acetylacetone selbst bei niedriger Temperatur sehr schnell abläuft (weniger als 30 s, die für das Mischen und den Transfer in den Probenkopf erforderlich sind). Ein Intermediat des Typs **C** aus einer 1,2-Addition detektierten wir dabei nicht, weil es entweder nicht gebildet wird oder sehr schnell die nachfolgende sigmatrope Umlagerung eingeht. Beim Aufwärmen der Probe auf -20°C blieben die NMR-Signale unverändert. Jedoch führte weiteres Erwärmen auf Raumtemperatur zur Bildung von **3** (siehe Schema 4), das einen Vertreter des Strukturtyps **F** repräsentiert. Aus diesem NMR-Experiment lässt sich folgern, dass die intramolekulare Acyllierung von **E** zu **F** unter Freisetzung des Carbens erst bei Temperaturen oberhalb von -20°C abläuft. Wir führten weitere NMR-Experimente mit deprotoniertem Malonodinitril und 3-Aminocrotonitril als Nukleophile durch und identifizierten eindeutig die entsprechenden 1,4-Additionsprodukte (siehe Hintergrundinformationen). Hinweise auf die Bildung von Intermediaten, die sich aus der 1,2-Addition ableiten, wurden dabei nicht erhalten (3-Aminocrotonitril könnte über C-N-Bindungsknüpfung in einer 1,2-Addition reagieren). In sämtlichen NMR-Experimenten identifizierten wir Intermediat vom Typ **D** (für acac^- nach O-Silylierung), aber nicht die entsprechenden Protonentransfer-Intermediat **E** (siehe Hintergrundinformationen). Offensichtlich ist die Umprotonierung von **D** zu **E** ein reversibler Prozess, wobei das Gleichgewicht auf der Seite von **D** liegen muss.

Da weder die kinetischen noch die NMR-Experimente ein schnelles vorgelagertes Gleichgewicht bei der Reaktion von **2** mit deprotoniertem Acetylacetone ausschließen konn-

ten, entschieden wir uns, dieses Problem mit DFT-Rechnungen anzugehen. Wir untersuchten die Addition von deprotoniertem Acetylaceton an **2** mit einem meta-GGA-Funktional (TPSS) unter Einbeziehung einer Korrektur für Dispersionswechselwirkungen und einem Triple-Zeta-Basisatz (TPSS-D3(BJ)/def2-TZVP).^[14] Darüber hinaus nutzten wir in allen Berechnungen ein Kontinuumsolvatationsmodell (COSMO),^[15] um Lösungsmittelleffekte in THF ($\epsilon = 7.58$) zu berücksichtigen (siehe Hintergrundinformationen).

Wir stellten eine stark exotherme Bildung ($-23.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) eines Kontaktionenpaares **2/acac}^-** in THF fest (Schema 2, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{COCH}_3$, $R^3 = \text{CH}_3$, $X = \text{O}$). Bemühungen, die Energie des entsprechenden Intermediates **C** zu berechnen, schlugen fehl. **C** ist kein lokales Minimum auf der Potentialfläche und dissoziiert zum Ionenpaar **2/acac}^-**, was zeigt, dass **C** kein Intermediat sein kann. Die 1,4-Addition führt jedoch zu einem stabilen Intermediat **D** mit einer relativen Energie zu den isolierten Reaktanten von $-25.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Wir lokalisierten einen Übergangszustand für die CC-Bindungsknüpfung des Additionsschrittes (Abbildung 4).

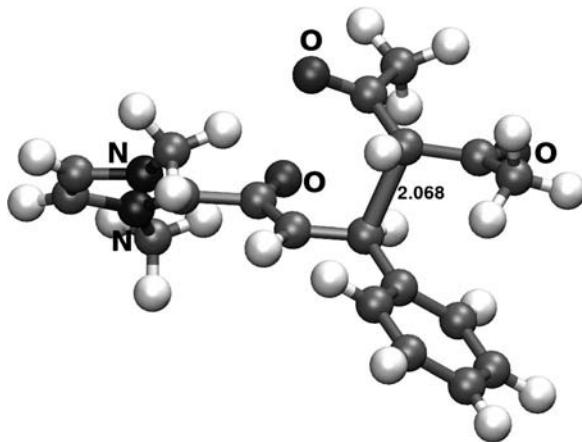


Abbildung 4. Mit DFT-D3(BJ) + COSMO optimierte Struktur des Übergangszustands der 1,4-Addition von deprotoniertem acac an **2**. Der C-C-Abstand ist in Å gegeben.

Diese Struktur zeigt auch, dass die 1,4-Addition in Übereinstimmung mit den NMR-Experimenten zum *cis*-Enolat führt (Hintergrundinformationen). Die relative Energie des Übergangszustands liegt bei $-17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese sehr niedrige Barriere ($\Delta E^\ddagger = 5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf **2/acac}^-** bezogen, ohne Nullpunktenergiekorrektur) erlaubt somit eine schnelle 1,4-Addition selbst bei tiefen Temperaturen, wie im NMR-Experiment beobachtet.

Um Lösungsmittelleffekte zu adressieren, berechneten wir auch die relative Energie ΔE zwischen dem Ionenpaar (**2/acac}^-**) und dem 1,4-Addukt, sowie die entsprechende Barriere ΔE^\ddagger der 1,4-Addition in DMSO ($\epsilon = 46.7$) und CH_3CN ($\epsilon = 37.5$). Es resultierten sehr ähnliche Werte, was uns schließen lässt, dass Lösungsmittelleffekte für diese Reaktion schwach sind (DMSO: $\Delta E^\ddagger = 6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta E = -1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$; CH_3CN : $\Delta E^\ddagger = 6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta E = -1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die berechnete Barriere stimmt zudem gut mit der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ überein, die aus $\Delta G^\ddagger =$

$10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, abgeleitet vom kinetischen Experiment (siehe Tabelle 1) unter der Annahme von $\Delta S^\ddagger = -20 \text{ e.u.}$, hervor geht.

Da viele NHC-katalysierte Reaktionen mit Triazolderivaten durchgeführt werden, führten wir zusätzliche Berechnungen für die Umsetzung von acac^- mit dem Triazolderivat von **2** (siehe Schema 1, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$, $X = \text{N}$) durch. Diese Additionsreaktion war sogar noch etwas exothermer (THF: $\Delta E = -4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta E^\ddagger = 4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$; CH_3CN : $\Delta E = -4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta E^\ddagger = 4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) mit niedrigerer Barriere. Interessanterweise lokalisierten wir für dieses System ein Intermediat für den 1,2-CC-Additions weg (siehe Hintergrundinformationen). Allerdings lag dessen Energie bei $+13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (THF). Daher lässt sich die 1,2-Addition zumindest für die Reaktion mit deprotoniertem acac auch für das Triazolderivat ausschließen.

Zusammenfassend haben wir das Acylazoliumion **2** synthetisiert und vollständig charakterisiert. DFT-Rechnungen und kinetische Experimente zeigten eindeutig, dass Acetylaceton, das Enamin **5** und der Silylenolether **6** mit dem α,β -ungesättigten Acylazoliumion **2** über eine 1,4-Michael-Addition reagieren. Auf der Basis der kinetischen Experimente und der Berechnungen kann der alternative Mechanismus über eine 1,2-Addition mit nachfolgender [3,3]-sigmatroper Umlagerung für die CC-Bindungsknüpfung ausgeschlossen werden.

Eingegangen am 21. Dezember 2011,
veränderte Fassung am 10. Februar 2012
Online veröffentlicht am 13. April 2012

Stichwörter: Acylazoliumionen · N-heterocyclische Carbene · Nukleophile Additionen · Organokatalyse · Reaktionskinetik

- [1] Übersichten zu NHC-Katalyse: a) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606; b) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988; c) V. Nair, S. Vellalath, B. P. Babu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2691; d) J. L. Moore, T. Rovis, *Top. Curr. Chem.* **2009**, *291*, 77; e) V. Nair, R. S. Menon, A. T. Biju, C. R. Sinu, R. R. Paul, A. Jose, V. Sreekumar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5336.
- [2] Richtungsweisende Arbeiten zur Homoenoatchemie mittels NHC-Katalyse: 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.
- [3] K. Zeitler, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 637. Siehe auch Lit. [6] und [7b,c]. Früher Bericht zur Protonierung eines Homoenoolats: A. Chan, K. A. Scheidt, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 905. Siehe auch: S. S. Sohn, J. W. Bode, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3873.
- [4] a) S. J. Ryan, L. Candish, D. W. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14176; b) L. Candish, D. W. Lupton, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4836; c) S. J. Ryan, L. Candish, D. W. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4694; d) S. Ryan, L. Candish, D. W. Lupton, *Synlett* **2011**, 2275; e) S. J. Ryan, A. Stasch, M. N. Paddon-Row, D. W. Lupton, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1113.
- [5] Zur Bildung von Acylazoliumionen durch Oxidation mit einem externen 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; c) C. Noonan, L. Baragwanath, S. J. Connan, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4003; d) J. Guin, S. De Sarkar, S. Grimme, A. Studer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8855;

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8727; e) S. De Sarkar, S. Grimme, A. Studer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1190; f) S. De Sarkar, A. Studer, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1992; g) C. A. Rose, K. Zeitler, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4552; h) Y.-C. Xin, S.-H. Shi, D.-D. Xie, X.-P. Hui, P.-F. Xu, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6527; i) S. Iwahana, H. Iida, E. Yashima, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8009; j) B. Maji, S. Vedachalan, X. Ge, S. Cai, X.-W. Liu, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3016; k) S. De Sarkar, A. Biswas, C. H. Song, A. Studer, *Synthesis* **2011**, 1974; l) R. S. Reddy, J. N. Rosa, L. F. Veiros, S. Caddick, P. M. P. Gois, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3126.
- [6] a) J. Kaeobamrung, J. Mahatthananchai, P. Zheng, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8810; b) J. Mahatthananchai, P. Zheng, J. W. Bode, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1673.
- [7] a) S. De Sarkar, A. Studer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9266; b) Z.-Q. Zhu, J.-C. Xiao, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2455; c) Z.-Q. Zhu, X.-L. Zheng, N.-F. Jiang, X. Wan, J.-C. Xiao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8670; d) Z.-Q. Rong, M.-Q. Jia, S.-L. You, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4080.
- [8] B. Wanner, J. Mahatthananchai, J. W. Bode, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5378.
- [9] Kristallstruktur eines Benzoylazolium-Salzes: N. Kuhn, M. Steimann, M. Walker, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 129.
- [10] a) A. Miyashita, A. Kurachi, Y. Matsuoka, N. Tanabe, Y. Suzuki, K.-i. Iwamoto, T. Higashino, *Heterocycles* **1997**, *44*, 417; b) L. M. Ferreira, A. M. Lobo, S. Prabhakar, A. C. Teixeira, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3541.
- [11] CCDC 857879 (**2**) enthält 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.
- [12] a) H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938; b) H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500; c) R. Lucius, R. Loos, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 97; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 91; d) H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 66; e) H. Mayr, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1807; f) H. Mayr, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3612.
- [13] Für eine umfassende Liste der Nukleophilie-Parameter *N* und der Elektrophilie-Parameter *E* siehe: <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/mayr/DBintro.html>.
- [14] a) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; c) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; d) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [15] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799.