

Anionen-induzierte enantioselektive Cyclisierung von Diinamiden zu Pyrrolidinen durch kationische Gold-Komplexe**

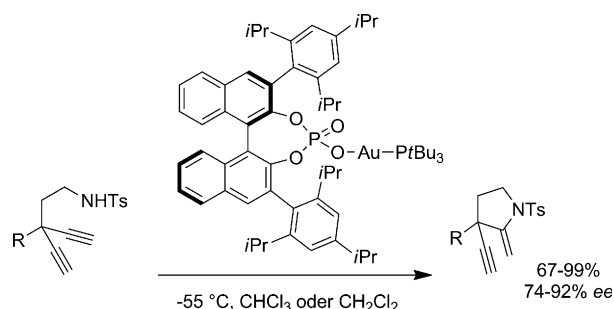
Asmaa Kamal Mourad, Juliane Leutzow und Constantin Czekelius*

Professor Konstantin-Alexander Hossmann zum 75. Geburtstag gewidmet

Nur wenige Metalle haben im Bereich der homogenen Katalyse eine ähnlich rasante Entwicklung erfahren wie Gold angesichts der Vielzahl von mechanistisch diversen Reaktionen, über die berichtet wurde.^[1] Die Fähigkeit von Gold-Komplexen, C-C-Mehrfachbindungen unter milden Bedingungen für den Angriff verschiedener Nucleophile zu aktivieren, macht diese Klasse von Katalysatoren sehr interessant für die Bildung von ungewöhnlichen und komplexen Strukturmotiven.^[2–4] Enantioselektive Methoden, die optisch aktive Gold-Katalysatoren verwenden, sind dagegen viel seltener.^[5] Unter Verwendung von chiralen Phosphan- oder Carbenliganden wurden verlässliche Methoden, besonders für die Umsetzung von Allenen und Eninen, entwickelt.^[6] Es sind jedoch nur wenige Beispiele für enantioselektive Heterofunktionalisierungen von einfachen Alkinen bekannt.^[7,8] Besonders terminale Alkine sind in diesem Zusammenhang schwierige Substrate. Dies liegt in der linearen Koordinationsgeometrie von Gold(I)-Alkin-Komplexen begründet, die zu einem großen Abstand zwischen Ligand und Nucleophil führt. Aufbauend auf der Entwicklung von chiralen Brønsted-Säuren durch Akiyama berichteten Toste und Mitarbeiter über die erfolgreiche Verwendung von chiralen Gegenionen in der Gold-Katalyse. Dadurch wurden die Möglichkeiten zur Stereokontrolle bedeutend erweitert, wie durch die Funktionalisierung von Allenen gezeigt wurde.^[9,10]

Kürzlich entwickelten wir eine neue Methode zur Gold-katalysierten Cyclisierung von 1,4-Diinen.^[7a,11] Wir konnten zeigen, dass Diinole und Diinamide durch kationische Gold-Komplexe effizient zu den entsprechenden ungesättigten Heterocyclen umgesetzt werden. Eine Untersuchung von optisch aktiven Phosphan- oder Carbenliganden ergab jedoch nur Produkte mit Enantioselektivitäten bis 60 % ee.^[7a,11] Hier berichten wir über eine effiziente enantioselektive Cycloisomerisierung von Diinamiden. Diese ist das erste Beispiel für

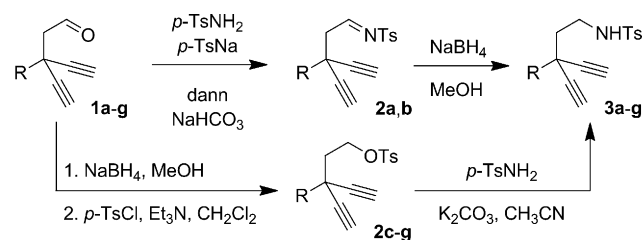
eine hochstereoselektive Desymmetrisierung von terminalen Alkinen durch Gold-Katalysatoren mit chiralen Gegenionen (Schema 1). Die Methylenpyrrolidin-Produkte weisen ein



Schema 1. Enantioselektive Desymmetrisierung von 1,4-Diinamiden.

vollständig Kohlenstoff-substituiertes, quartäres Stereozentrum auf. Solche Strukturelemente finden sich in vielen Naturstoffen, z.B. in Alkaloiden. Ihre Synthese in enantiomerenreiner Form ist dabei stets eine Herausforderung.^[12,13]

Die Diinamid-Substrate **3a–g** wurden ausgehend von den entsprechenden Diinalen **1a–g** durch Bildung der *p*-Tosylimine **2a,b** und nachfolgende Reduktion mit NaBH₄ oder über eine S_N2-Reaktion der *p*-Toluolsulfonate **2c–g** mit *p*-Toluolsulfonamid hergestellt (Schema 2).^[11a,14]



Schema 2. Synthese der 1,4-Diinamide.

Nach erfolgreicher Herstellung der Substrate untersuchten wir zuerst geeignete Reaktionsbedingungen für ihre Gold-katalysierte Cycloisomerisierung. Die Studien ergaben, dass kationische Gold-Komplexe zur effizienten Bildung der Methylenpyrrolidine führen (Tabelle 1).^[15] Durch Verwendung von Katalysatoren mit verschiedenen chiralen Phosphanen wurden die Produkte in Ausbeuten bis 93 % isoliert, jedoch wurden nur sehr niedrige Enantioselektivitäten beobachtet (Tabelle 1, Nr. 4).

[*] A. K. Mourad, J. Leutzow, Dr. C. Czekelius
Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: cczekeli@chemie.fu-berlin.de

A. K. Mourad
Fayoum University, University Zone
Fayoum, 63514 (Ägypten)

[**] Diese Arbeit wurde großzügig durch die DFG im Rahmen des Emmy-Noether-Programms gefördert (CZ 183/1). A.K.M. ist dankbar für ein DAAD-Promotionsstipendium. Dr. Roman Rüttinger wird gedankt für seinen experimentellen Beitrag zur Anwendung chiraler Phosphanliganden (Tabelle 1).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205416> zu finden.

Tabelle 1: Untersuchung von Phosphanliganden für die Gold-katalysierte Desymmetrisierung von Diinamiden.

Nr.	Katalysator ^[16]	Mol-%	Solvens	Zeit [h]	Ausb. [%]	ee [%] ^[a]
1	[(Ph ₃ P)AuCl]/AgBF ₄	4	THF	1	92	–
2	[(DTBM-OMe-Biphep)AuCl]/AgBF ₄	4	CH ₂ Cl ₂	1	84	< 3
3	[(Tol-Binap)(AuOPNB) ₂]	5	THF	3	7	n.b. ^[b]
4	[(Tol-Binap)(AuCl) ₂]/AgBF ₄	8	THF	18	93	9
			CH ₂ Cl ₂			
5	[(DTBM-Segphos)(AuOPNB) ₂]	1	THF	3	11	< 3
6	[(DTBM-Segphos)(AuCl) ₂]/AgBF ₄	8	THF	18	66	9
			CH ₂ Cl ₂			

[a] Bestimmt durch HPLC auf chiraler Festphase. [b] Nicht bestimmt.

In Anbetracht der enttäuschenden Resultate bei Verwendung chiraler Liganden untersuchten wir kationische Gold-Komplexe mit optisch aktiven Gegenionen abgeleitet von Binol-Hydrogenphosphat.^[17] Wir konnten zeigen, dass diese Katalysatoren in der beabsichtigten Cycloisomerisierung aktiv sind (Tabelle 2). Echavarren und Mitarbeiter beobachteten für eng verwandte Gold-Phosphat-Komplexe (L = PPh₃, R = SiPh₃) die Bildung stabiler Gold-Acetylide mit 1,6-Eninen, die keine Cycloisomerisierung mehr eingingen.^[18] Möglicherweise werden auch in unserem Fall der Diinamide **3** vergleichbare Gold-Acetylide gebildet, aber durch reversible Protonierung durch die *p*-Tosylamid-Gruppe könnte hier die beobachtete katalytische Aktivität wieder hergestellt werden.

Die Untersuchungen zeigten, dass die Substitution in 3,3'-Position in **5** bezüglich der Enantioselektivität der Reaktion

Annahme eines Konfaktionspaares, welches durch den kationischen Gold-Alkin-Komplex und das anionische chirale Phosphat gebildet wird.^[19] Besonders chlorierte Lösungsmittel wie CH₂Cl₂ oder CHCl₃ lieferten gute Ergebnisse (> 99 %, 92 % ee, Nr. 15). Die Enantiomerenreinheit des Produkts konnte durch einfache Umkristallisation aus *n*-Hexan auf 96 % ee gesteigert werden. Es wurde beobachtet, dass die Selektivitäten deutlich variierten, wenn der kationische Gold-Katalysator aus dem Gold-Chlorid-Komplex und TriPAG in situ erzeugt wurde. Reproduzierbare Ergebnisse wurden dagegen erhalten, wenn der Gold-Phosphat-Komplex vorher in reiner Form isoliert wurde.

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurde die Methode bezüglich des Substratspektrums evaluiert. Diine mit aromatischen und aliphatischen Substituenten erwiesen sich hierbei als geeignet, und die Produkte wurden in Ausbeuten von 67–99 % isoliert (Tabelle 3).

Überraschenderweise zeigten Diine mit Alkylgruppen eine sehr viel langsamere Cycloisomerisierung als die entsprechenden aromatischen Derivate und erforderten daher größere Mengen an Katalysator (15 Mol-%). In diesen Fällen wurden die höchsten Enantioselektivitäten durchgehend in CH₂Cl₂ anstatt in CHCl₃ erhalten.

Zusammenfassend haben wir eine Desymmetrisierung von 1,4-Diinamiden durch asymmetrische Gold-Katalyse entwickelt. Durch eine Cycloisomerisierung werden Methylenpyrrolidine unter Verwendung kationischer Gold-Katalysatoren mit optisch aktiven und kommerziell erhältlichen Binol-Phosphaten als Gegenionen gebildet. Beste Ergebnisse wurden in chlorierten Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen erhalten. Die Produkte sind sehr wertvolle chi-

Tabelle 2: Diinamid-Desymmetrisierung mithilfe optisch aktiver Gegenionen.

Nr.	L	R (Anion)	Mol-%	Solvens	T [°C]	Zeit [h]	Ausb. [%]	ee [%]
1	Ph ₃ P	SiPh ₃	4	CH ₂ Cl ₂	RT	20	67	14
2	Ph ₃ P	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	4	CH ₂ Cl ₂	RT	1	87	30
3	Ph ₃ P	9-Anthracenyl	4	CH ₂ Cl ₂	RT	2	71	6
4	Ph ₃ P	9-Phenanthryl	4	CH ₂ Cl ₂	RT	2	23	16
5	Ph ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	4	CH ₂ Cl ₂	RT	2	87	56
6	Ph ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	4	THF	RT	1	12	< 3
7	Ph ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	4	Toluol	RT	24	20	42
8	Cy ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	4	CH ₂ Cl ₂	RT	2	< 5	57
9	<i>t</i> Bu ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	4	CH ₂ Cl ₂	RT	4	93	73
10	dppm	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	5	CH ₂ Cl ₂	–55	4	27	< 3
11	Ph ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	4	CH ₂ Cl ₂	–35	24	72	84
12	<i>t</i> Bu ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	4	CH ₂ Cl ₂	–35	24	73	86
13	<i>t</i> Bu ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	5	CH ₂ Cl ₂	–55	48	89	89
14	<i>t</i> Bu ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	5	CH ₂ Cl ₂ / <i>n</i> -Pentan	–55	24	53	82
15	<i>t</i> Bu ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	5	CHCl ₃	–55	22	> 99	92
16	<i>t</i> Bu ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	2	CHCl ₃	–55	92	67	89
17	<i>t</i> Bu ₃ P	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂	5	CHCl ₃ / CCl ₄	–55	66	73	89

Tabelle 3: Gold-katalysierte enantioselective Synthese von Methylenpyrrolidinen.^[a]

Nr.	Substrat	Produkt	Zeit	Ausb. [%] ^[b]	ee [%] ^[c]
1			22 h	> 99	92
2			24 h	94	77
3			21 h	> 99	86
4			21 h	93	82
5			24 h	87	81
6 ^[d] 7 ^[d,e]			7 d 7 d	47 67	77 82
8 ^[d] 9 ^[d,e]			7 d 7 d	53 80	64 74

[a] Reaktionsbedingungen: Katalysator (5 Mol-%), -55°C , Chloroform (außer in 7 und 9), 0.1 m. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Bestimmt durch HPLC auf chiraler Festphase. [d] 15 Mol-% Katalysator wurden eingesetzt. [e] CH_2Cl_2 wurde anstatt von CHCl_3 verwendet.

rale Bausteine für die organische Synthese, da sie ein vollständig Kohlenstoff-substituiertes, quartäres Stereozentrum aufweisen und in enantiomerenreiner Form auf anderem Wege nur schwer hergestellt werden können. Gegenwärtig untersuchen wir die Anwendung dieser neuen Methode zum Aufbau komplexerer Strukturen, wie in Alkaloiden.

Eingegangen am 9. Juli 2012

Online veröffentlicht am 28. September 2012

Stichwörter: Alkine · Asymmetrische Katalyse · Gold · Pyrrolidine · Stickstoffheterocyclen

- [1] Jüngere Übersichtsartikel: a) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266; b) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239; c) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180; d) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351; e) A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3208; f) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *Synlett* **2010**, 675; g) A. S. K. Hashmi, M. Bührle, *Aldrichimica Acta* **2010**, *43*, 27; h) A. S. Dudnik, N. Chernyak, V. Gevorgyan, *Aldrichimica Acta* **2010**, *43*, 37; i) H. Huang, Y.

Zhou, H. Liu, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 897; j) M. Bandini, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1358; k) A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657; l) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2448.

- [2] Ausgewählte Beispiele für die Verwendung von N-Nucleophilen: a) Y. Fukuda, K. Utimoto, H. Nozaki, *Heterocycles* **1987**, *25*, 297; b) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, S. Schymura, J. Visus, W. Frey, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4905; c) J. Zhang, C.-G. Yang, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1798; d) C. Brouwer, C. He, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1744; e) N. Nishina, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3314; f) R. L. LaLonde, B. D. Sherry, E. J. Kang, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2452; g) I. Nakamura, U. Yamagishi, D. Song, S. Konta, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2284; h) Z. Zhang, C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14148; i) Z. Zhang, S. D. Lee, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5372; j) T. de Haro, C. Nevado, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 906.
- [3] Ausgewählte Beispiele für die Verwendung von O-Nucleophilen: a) Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729; b) A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey, J. W. Bats, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4391; c) S. Antonietti, E. Genin, V. Michelet, J.-P. Genêt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9976; d) V. Belting, N. Krause, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4489; e) Z. Zhang, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 283; f) R. Zriba, V. Gandon, C. Aubert, L. Fensterbank, M. Malacria, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1482; g) C.-Y. Yang, G.-Y. Lin, H.-Y. Liao, S. Datta, R.-S. Liu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4907; h) B. Alcaide, P. Almendros, J. M. Alonso, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4405.
- [4] Ausgewählte Beispiele für die Verwendung von C-Nucleophilen: a) Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405; b) A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553; c) A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285; d) M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002; e) N. Marion, S. Díez-González, P. de Frémont, A. R. Noble, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3647; f) S. López, E. Herrero-Gómez, P. Pérez-Galán, C. Nieto-Oberhuber, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6029; g) M. A. Tarselli, A. R. Chianese, S. J. Lee, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6670; h) M. R. Luzung, P. Mauleón, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12402; i) S. F. Kirsch, J. T. Binder, B. Crone, A. Duschek, T. T. Haug, C. Liébert, H. Menz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2310; j) D. Garayalde, K. Krüger, C. Nevado, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 911.
- [5] Jüngere Übersichtsartikel: a) N. Bongers, N. Krause, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2178; b) R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5382; c) S. Sengupta, X. Shi, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 609; d) A. Pradal, P. Y. Toullec, V. Michelet, *Synthesis* **2011**, 1501.
- [6] Ausgewählte Beispiele: a) M. P. Muñoz, J. Adrio, J. C. Carretero, A. M. Echavarren, *Organometallics* **2005**, *24*, 1293; b) A. Martínez, P. García-García, M. A. Fernández-Rodríguez, F. Rodríguez, R. Sanz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4633; c) L. Zhang, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6962; d) C.-M. Chao, E. Genin, P. Y. Toullec, J.-P. Genêt, V. Michelet, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 538; e) Y. Matsumoto, K. B. Selim, H. Nakanishi, K.-I. Yamada, Y. Yamamoto, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 404; f) F. Liu, Y. Yu, J. Zhang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5613; *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5505; g) F. Liu, D. Qian, L. Li, X. Zhao, J. Zhang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6669; h) S. G. Sethofer, T. Meyer, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8276; i) P. Y. Toullec, T. Blarrie, V. Michelet, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2888; j) A. Fürstner, L. Morency, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5030; k) Y. Zhang, J. Zhang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4710.
- [7] a) K. Wilckens, M. Uhlemann, C. Czekelius, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13323; b) A. S. K. Hashmi, M. Hamzić, F. Rominger, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13318; c) M. Murai, J. Uenishi, M. Uemura, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4788; d) M. J. Campbell, F. D. Toste, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1369; e) S. Handa, L. M. Slaughter, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2912; f) Z. Chai, Z.-F. Xie, X.-Y. Liu, G. Zhao, J.-D. Wand, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2947; g) E. Tomás-Mendivil, P. Y. Toullec, J. Díez, S. Conejero, V. Michelet, V. Cadierno, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2520.
- [8] Eine Silber-katalysierte Desymmetrisierung von 1,4-Diinen: S. Kikuchi, S. Yoshida, Y. Sugawara, W. Yamada, H.-M. Cheng, K. Fukui, K. Sekine, I. Iwakura, T. Ikeno, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 698.
- [9] a) G. L. Hamilton, E. J. Kang, M. Mba, F. D. Toste, *Science* **2007**, *317*, 496; b) J. Lacour, D. Linder, *Science* **2007**, *317*, 462; c) K. Aikawa, M. Kojima, K. Mikami, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6073; d) R. L. LaLonde, Z. J. Wang, M. Mba, A. D. Lackner, F. D. Toste, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 608; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 598; e) M. Kojima, K. Mikami, *Synlett* **2012**, *57*; f) R. J. Phipps, G. L. Hamilton, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 603.
- [10] Anwendungen von verwandten chiralen Phosphorsäure-Derivaten: a) M. Terada, *Synthesis* **2010**, 1929; b) G. Adair, S. Mukherjee, B. List, *Aldrichimica Acta* **2008**, *41*, 31; c) T. Akiyama, J. Itoh, K. Yokota, K. Fuchibe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1566; d) T. Akiyama, H. Morita, J. Itoh, K. Fuchibe, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2583; e) S. Mayer, B. List, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4193; f) X.-Y. Liu, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4204; g) C. Wang, Z.-Y. Han, H.-W. Luo, L.-Z. Gong, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2266; h) Z.-Y. Han, R. Guo, P.-S. Wang, D.-F. Chen, H. Xiao, L.-Z. Gong, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5963; i) F. Drouet, C. Lalli, H. Liu, G. Masson, J. Zhu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 94; j) S.-H. Shi, F.-P. Huang, P. Zhu, Z.-W. Dong, X.-P. Hui, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2010.
- [11] a) R. Rüttinger, J. Leutzow, M. Wilsdorf, K. Wilckens, C. Czekelius, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 224; b) K. Wilckens, D. Lentz, C. Czekelius, *Organometallics* **2011**, *30*, 1287.
- [12] Übersichtsartikel: a) K. Fuji, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2037; b) J. Christoffers, A. Baro, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1473; c) B. M. Trost, C. Jiang, *Synthesis* **2006**, 369; d) C. Hawner, C. A. Alexakis, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7295; e) R. S. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 1; f) T. Rovis, *New Frontiers in Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: K. Mikami, M. Lautens), Wiley, Hoboken, **2007**, S. 275.
- [13] a) A. D. Lebsack, J. T. Link, L. E. Overman, B. A. Stearns, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9008; b) M. C. Willis, L. H. W. Powell, C. K. Claverie, S. J. Watson, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1249; c) K. Mori, T. Katoh, T. Suzuki, T. Noji, M. Yamanaka, T. Akiyama, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9652; d) J. Y. Lee, Y. S. You, S. H. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1772.
- [14] F. Chemla, V. Hebbe, J.-F. Normant, *Synthesis* **2000**, 75.
- [15] Andere metallvermittelte Synthesen von Pyrrolidinen durch Hydroaminierung von Alkinen: a) L. M. Lutete, I. Kadota, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1622; b) M. Narsireddy, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9698; c) H.-F. Wang, T. Yang, P.-F. Xu, D. J. Dixon, *Chem. Commun.* **2009**, 3916.
- [16] DTBM-OMe-Biphep = 2,2'-Bis[di(3,5-di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl)phosphanyl]-6,6'-dimethoxy-1,1'-biphenyl; Tol-Binap = 2,2'-Bis(di-*p*-tolylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl; DTBM-Segphos = 5,5'-Bis[di(3,5-di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl)phosphanyl]-4,4'-bi-1,3-benzodioxol; OPNB = *p*-Nitrobenzoat.
- [17] Die Verwendung eines Silberphosphats abgeleitet von (*S*)-Vapof führte zur Bildung von racemischem Produkt.
- [18] M. Raducan, M. Moreno, C. Bour, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 52.
- [19] a) N. Salvi, L. Belpassi, D. Zuccaccia, F. Tarantelli, A. Macchi, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2679; b) A. S. K. Hashmi, *Nature* **2007**, *449*, 292.