

Angewandte Berichtigung

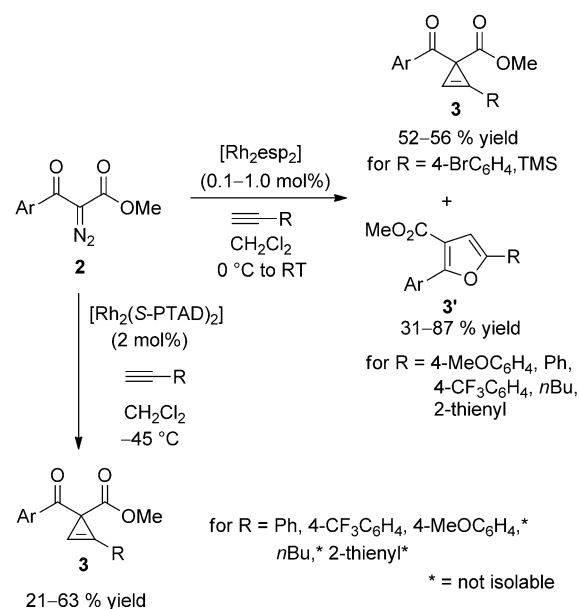


Indium-Catalyzed Cycloisomerizations of Cyclopropene-3,3-Dicarbonyl Compounds: Efficient Access to Benzo-Fused Heteroaromatics and Heterobiaryls

L. H. Phun, J. Aponte-Guzman, S. France* 3252–3256

Angew. Chem. 2012, 124

DOI: 10.1002/ange.201107717



Scheme 2. Rhodium(II)-catalyzed cyclopropanation.

2D-NMR-spektroskopische Studien brachten die Autoren dieser Zuschrift zu der Erkenntnis, dass die ursprüngliche Strukturzuweisung einiger Cyclopropene inkorrekt war; bei den Verbindungen **3 a**, **3 b** und **3 d–3 m** handelt es sich statt dessen um Furanderivate. Unter den für die Cyclopropenierung beschriebenen Bedingungen (mit $[\text{Rh}_2\text{esp}_2]$) wird, in Abhängigkeit vom Alkylsubstituenten, entweder das Furan oder das Cyclopropen erhalten: Mit $\text{R} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, Ph , $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $n\text{Bu}$ und 2-Thienyl werden die Furane **3'** in 32–87% Ausbeute gebildet, mit $\text{R} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ und TMS entstehen dagegen die Cyclopropene **3 a** bzw. **3 n** in 56 und 52% Ausbeute (siehe Schema 2). Werden die Cyclopropenierungen mit $[\text{Rh}_2(\text{Oct})_4]$ oder $[\text{Rh}_2(\text{S-PTAD})_4]$ bei -45°C ausgeführt, so ist in allen Fällen die Cyclopropen-Bildung bevorzugt. Cyclopropene mit elektronenschiebenden Gruppen ($4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $n\text{Bu}$, CH_2TMS und 2-Thienyl) können zwar nicht blitzchromatographisch isoliert werden, sie lassen sich aber für weitere Umsetzungen in situ erzeugen.

Die Furanderivate wandeln sich durch eine $\text{In}(\text{OTf})_3$ -katalysierte Ringöffnung über zwitterionische Intermediate in die beobachteten benzanellierten Produkte um. Wie in der Zuschrift beschrieben, ergeben auch die Cyclopropene diese benzanellierten Produkte (siehe Tabelle 1).

Die Autoren entschuldigen sich für diesen Fehler.

Tabelle 1: $\text{In}(\text{OTf})_3$ -catalyzed cyclopropene cycloisomerizations.^[a]

Entry	3	4	t [h]	Yield [%]
1			12	15 (86) ^[d]
2			8	63 (86) ^[d]
3			12	86
4		–	24	— ^[e]
5		–	24	— ^[e]
6			7.5	29 (68) ^[d]
7			7	25 (83) ^[d]

[a] Reactions run with cyclopropene (1 equiv) and $\text{In}(\text{OTf})_3$ (5 mol%) in CH_2Cl_2 at 25°C . [b] Yields of product isolated after column chromatography. [c] Not isolated and used crude due to instability. [d] Values in parentheses represent the yields obtained when the furan **3'** was employed under the reaction conditions. [e] No reaction after 24 h.