

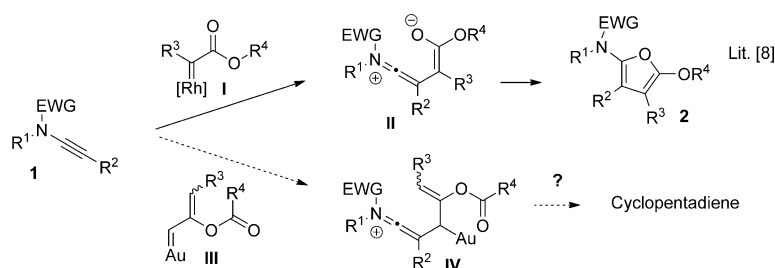
Gold-Katalyse: hochfunktionalisierte Cyclopentadienderivate durch intermolekulare Cyclisierung von Inamiden und Propargyl-carboxylaten**

Eva Rettenmeier, Andreas M. Schuster, Matthias Rudolph, Frank Rominger, Christoph A. Gade und A. Stephen K. Hashmi*

Nach der ersten Herstellung eines Inamids 1972^[1] blieb diese Substratklasse beinahe dreißig Jahre lang so gut wie unerforscht. Dies änderte sich mit dem Beginn des neuen Jahrtausends, als ein wahrer „Inamid-Boom“ durch neue Synthesemethoden ausgelöst wurde. Diese ermöglichten die Herstellung von Startmaterialien unter milderen Bedingungen und mit einer höheren Toleranz für funktionelle Gruppen. Nach ersten Arbeiten, in denen hypervalente Iodreagentien verwendet wurden,^[2] dominieren mittlerweile zunehmend Kupfer-katalysierte Inamidsynthesen das Feld.^[3] Basierend auf dieser leichten Verfügbarkeit von Inamiden als Startmaterialien wurde in den letzten Jahren eine große Zahl nützlicher organischer Transformationen publiziert, die zu vielfältigen Synthesebausteinen führen.^[4] Wegen der außergewöhnlichen Fähigkeit von Gold zur Aktivierung von Mehrfachbindungen^[5] wurden Inamide auch als Substrate in Gold-katalysierten Reaktionen für eine Reihe von nützlichen Transformationen verwendet.^[6]

Alle diese Reaktionen wurden durch den Angriff eines Nucleophils an der π -aktivierten Dreifachbindung des Inamids eingeleitet. Eine Ausnahme ist eine Gold-katalysierte Dimerisierung von Inamiden, die kürzlich von Gagosz et al. publiziert wurde.^[7] Diese erstaunliche Transformation nutzt die ambivalente Natur des Inamids: Wegen des benachbarten Heteroatoms können Inamide an ihrem β -Kohlenstoffatom auch als Nucleophile reagieren. Angeregt durch einen Beitrag von Li und Hsung, die über eine Synthese von Aminofuranen durch Reaktion von Inamiden mit Diazomalonaten oder Phenyliodonium-Yliden berichtet hatten,^[8] vermuteten wir, dass aus Propargylestern generierte Goldcarbenoide ausreichend elektrophil sein sollten, um eine selektive Reaktion unter Nutzung der Nucleophilie der Inamide zu ermöglichen.

Diese Spezies sind einfach zugänglich unter milden Bedingungen^[9] und enthalten darüber hinaus eine zusätzliche C-C-Doppelbindung, die einen anderen Reaktionspfad, der zu hochsubstituierten Cyclopentadienderivaten führt, möglich machen sollte (Schema 1).^[10]



Schema 1. Bekannte und vorgeschlagene Reaktionen von Inamiden mit Metall-Carbenoiden. EWG = elektronenziehende Gruppe.

Tabelle 1: Orientierendes Katalysator-Screening.^[a]

Nr.	Katalysator	Ausb. [%]
1	AuCl ₃	komplexe Mischung
2		–
3	[Ph ₃ PAuCl]/AgNTf ₂	4
4	[Ph ₃ PAuCl]/AgSbF ₆	2
5		13
6	6/AgSbF ₆	8
7	[SPhosAuCl]/AgNTf ₂	23
8	[SPhosAuCl]/AgSbF ₆	33
9	[IPrAuCl]/AgNTf ₂	58
10	[IPrAuCl]/AgSbF ₆	32
11	AgNTf ₂	–

[a] SPhos = 2-Dicyclohexylphosphanyl-2',6'-dimethoxybiphenyl, Tf = Triflat, Ts = Tosyl.

[*] Dipl.-Chem. E. Rettenmeier, Dr. A. M. Schuster, Dr. M. Rudolph, Dr. F. Rominger, C. A. Gade, Prof. Dr. A. S. K. Hashmi
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: hashmi@hashmi.de
Homepage: <http://www.hashmi.de>

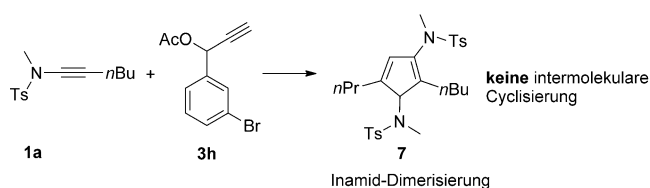
[**] Wir danken Umicore AG & Co. KG für die großzügige Spende von Goldsalzen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201301382> zu finden.

Für orientierende Experimente stellten wir das Inamid **1a** gemäß der Vorschrift von Hsung et al.^[3d] her und führten ein kurzes Screening mit Propargylacetat **3a** durch (Tabelle 1). Zwar sind 1,2-Acetatverschiebungen auch für Au^{III}-Verbindungen bekannt,^[11] allerdings wurde im Fall des einfachen AuCl₃ nur eine komplexe Mischung erhalten (Tabelle 1, Nr. 1), während kein Umsatz des Startmaterials mit dem Pyridincarboxylat-Au^{III}-Komplex **5** beobachtet wurde.^[12] Triphenylphosphangold(I)-chlorid, entweder durch AgNTf₂ oder AgSbF₆ aktiviert, ergab nur Spuren an Produkt (Tabelle 1, Nr. 3 bzw. 4). Erste vielversprechende Resultate wurden mit dem durch AgNTf₂ aktivierten NAC-Komplex (NAC = nitrogen acyclic carbene) **6** erhalten, allerdings wurden nur 13 % Ausbeute detektiert (Tabelle 1, Nr. 5). Beim Wechsel zum SPhos-Liganden stieg die Ausbeute signifikant (Tabelle 1, Nr. 7 und 8), aber die mit Abstand besten Ergebnisse wurden mit dem kommerziell erhältlichen [IPrAuCl] (IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) erhalten, das in Kombination mit AgNTf₂ als Halogenabfänger gute Ausbeuten lieferte (Tabelle 1, Nr. 9). Für den IPr-Liganden wurde ein starker Einfluss des Gegenions beobachtet: Beim Wechsel von SbF₆[−] zu NTf₂[−] stieg die Ausbeute von 32 auf 58 %. Das Kontrollexperiment mit Silbertriflimid allein ergab überhaupt keinen Umsatz (Tabelle 1, Nr. 11).

Nach diesem kurzen Optimierungsprozess führten wir die Umsetzung im präparativen Maßstab durch. Es wurden 53 % eines Produktes erhalten, das in der Tat die beiden Ausgangsverbindungen in atomökonomischer Weise kombinierte.^[13] Die NMR-spektroskopische Analyse mithilfe zweidimensionaler NMR-Spektren (HMBC, HSQC) ermöglichte uns die Zuordnung zum gewünschten hochfunktionalisierten Cyclopentadienderivat **4a** (Tabelle 2, Nr. 1). Der abschließende Nachweis wurde durch die Ergebnisse einer Röntgenkristallstrukturanalyse von **4a** erbracht.^[14]

Um die Anwendungsbreite und die Grenzen dieser Transformation zu untersuchen, synthetisierten wir eine Serie von Inamiden und setzten diese mit verschiedenen Propargylcarboxylaten unter den optimierten Bedingungen um. Die ersten Experimente wurden mit dem Inamid **1a** und einer Serie verschieden substituierter Propargylacetate durchgeführt. *para*-Substituierte Phenylreste in Propargylposition zeigten ähnliche Reaktivität (Tabelle 2, Nr. 2–4; 30–56 %), dagegen verringerte sich die Ausbeute mit einer Methoxygruppe in *meta*-Position der aromatischen Gruppe erheblich (Tabelle 2, Nr. 5; 17 %). In diesem Fall übt die Methoxygruppe des Arens keinen mesomeren Effekt auf das π -System des Alkins aus. Ein sogar stärker desaktiviertes System mit einem elektronenziehenden Bromsubstituenten in *meta*-Position führte nicht zum gewünschten Produkt (Schema 2). Stattdessen fand eine Dimerisierung des Inamids statt. Dieses



Schema 2. Dimerisierung als konkurrierender Reaktionspfad.

Tabelle 2: Synthese der Cyclopentadienderivate **4** unter den optimierten Bedingungen.^[a]

Nr.	Acetat	Inamid	Produkt	Ausb. [%]
1		1a		53
2		1a		47
3		1a		56
4		1a		30
5		1a		17
6		1b		70
7		1c		71
8		1c		82
9		1c		56

Tabelle 2: (Fortsetzung)

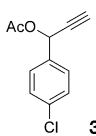
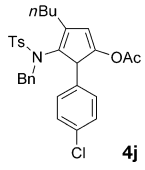
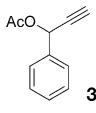
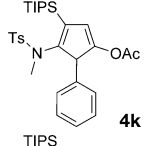
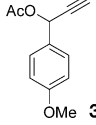
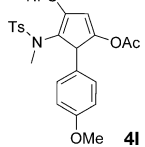
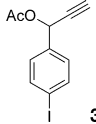
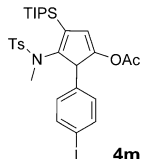
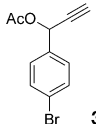
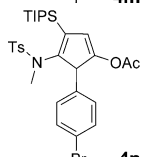
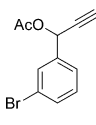
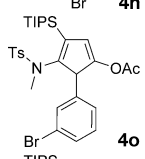
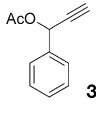
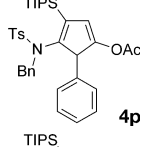
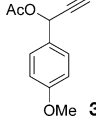
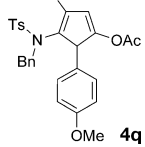
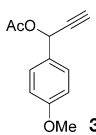
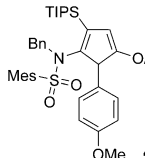
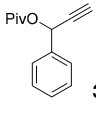
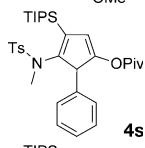
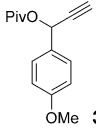
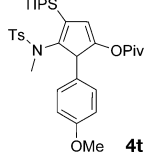
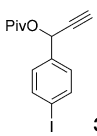
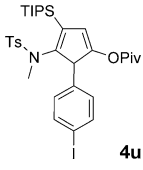
Nr.	Acetat	Inamid	Produkt	Ausb. [%]
10		1 c		52
11		1 d		49
12		1 d		82
13		1 d		72
14		1 d		55
15		1 d		34
16		1 e		60
17		1 e		74
18		1 f		63
19		1 d		60
20		1 d		82

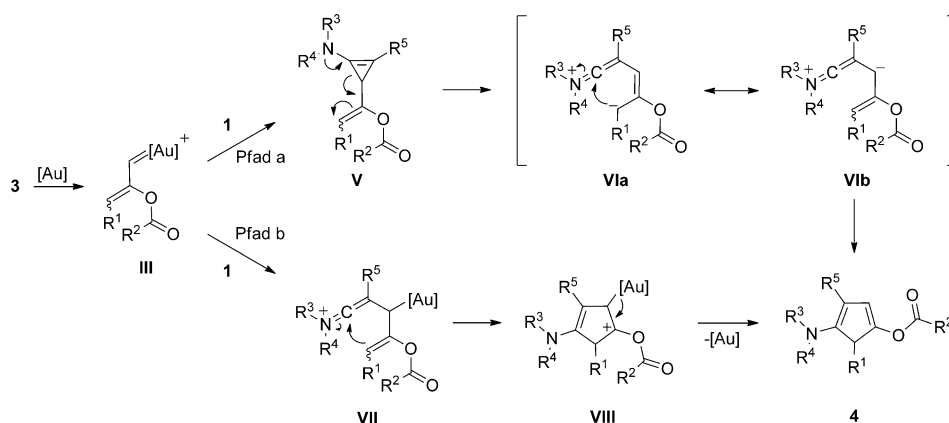
Tabelle 2: (Fortsetzung)

Nr.	Acetat	Inamid	Produkt	Ausb. [%]
21		1 d		67

[a] Bn = Benzyl, Piv = Pivaloyl, Mes = Mesityl, TIPS = Triisopropylsilyl.

Inamid-Dimerisierungsprodukt wurde jedoch nur beobachtet, wenn keine Reaktionen mit den Carbenoidvorstufen abliefen. Dieser Befund zeigt, dass bei Bildung eines Carbenoids dieses den konkurrierenden Reaktionspfad zurückdrängt oder die Hauptmenge des Katalysators nicht für die Inamid-Homodimerisierung zur Verfügung steht, da er im Gold-Carbenoid gebunden ist. Diese Hypothese wird durch die Beobachtung gestützt, dass in allen anderen Fällen (selbst wenn die Ausbeuten des Produkts der intermolekularen Cyclisierung nicht sehr gut ausfielen) keine Spuren von Dimerisierung in den $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektren sichtbar waren. Trotzdem lieferten Substrate, die keine Wasserstoffatome für eine konkurrierende Hydridverschiebung trugen, erheblich höhere Ausbeuten: von 56 % (Tabelle 2, Nr. 3) auf 70 % (Tabelle 2, Nr. 6) für die *tert*-Butylgruppe. Es scheint plausibel, dass durch eine Hydridverschiebung ausgelöste, konkurrierende Reaktionspfade auch bei den intermolekularen Cyclisierungen auftreten können, aber die sterisch anspruchsvolle Umgebung könnte den produktbildenden Weg bevorzugen.

Als nächstes änderten wir den Alkylsubstituenten am Stickstoffatom. Beim Übergang von Methyl zu Benzyl sollte kein ausgeprägter elektronischer Effekt, sondern eher die höhere Sperrigkeit der Benzylgruppe eine Rolle spielen (Tabelle 2, Nr. 7–9). Die Kreuzdimerisierung ist in der Tat effizienter als mit dem Methyl-substituierten Inamid. Für **3a**, **3c** und **3d** konnte ein signifikanter Zuwachs in den Ausbeuten erhalten werden (71, 82 bzw. 56 %). Selbst **3f** mit einem elektronenarmen *p*-Chlorbenzyl-Substituenten konnte in akzeptablen Ausbeuten umgesetzt werden (Tabelle 2, Nr. 10; 52 %). Als nächstes testeten wir eine Serie von Triisopropylsilyl-substituierten Inamiden in Kombination mit verschiedenen substituierten Propargylacetaten. Für **3c** und **3d** waren die Ausbeuten viel höher als für die analogen Verbindungen mit linearen Alkylgruppen (Tabelle 2, Nr. 12 und 13; 82 bzw. 72 %). Dies ist in Übereinstimmung mit dem oben genannten Anstieg der Ausbeute für Gruppen, denen keine konkurrierende Hydridverschiebung möglich ist. Die einzige Ausnahme ist **3a** mit nur 49 % Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 11). Zur Komplettierung der Serie von Halogen-substituierten Arenen bezogen wir die Brom-substituierten Reaktanten **3g** und **3h** mit ein. Nicht unerwartet fiel die Ausbeute für die *para*-Substitution (Tabelle 2, Nr. 14; 55 %) höher als für die *meta*-Substitution aus (Tabelle 2, Nr. 15; 34 %), was ebenfalls mit einer größeren sterischen und elektronischen Wechselwirkung erklärt werden kann. Substrate, die zwei sperrige Gruppen – die Triisopropylsilyl- und die Benzylgruppe – tragen, wurden auch untersucht. Die erhaltenen Ausbeuten



Schema 3. Mechanistischer Vorschlag.

waren ebenfalls moderat bis gut (Tabelle 2, Nr. 16 und 17; 60 bzw. 74 %), trotz des sterischen Anspruchs, der sich in der Festkörperstruktur von **4p** zeigt.^[14] Die sogar noch anspruchsvollere Mesitylsulfonylgruppe im Inamid **1f** führte zu einer Verringerung der Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 18; 63 %). Der Wechsel zur sterisch größeren Pivaloylgruppe als wandernde Carboxygruppe beeinflusste die Ausbeuten nicht signifikant; diese waren denen der Acetyl-substituierten Derivate vergleichbar (Tabelle 2, Nr. 19–21; 60, 82 und 67 %).

Ein mechanistischer Vorschlag^[15] für die Cyclopentadiensynthese ist in Schema 3 dargestellt. Nach der Bildung des Gold-Carbenoids **III** über eine 1,2-Acyloxyverschiebung halten wir zwei mechanistische Szenarien für plausibel: Pfad a beschreibt eine Cyclopropanierung des elektronenreichen Inamids. Dies ist eine unbekannte Reaktion für aus Propargylacetaten generierte Gold-Carbenoide, aber kürzlich haben Davies und Briones über die Cyclopropanierung interner Alkine mit aus Diazoacetaten hergestellten Gold-Carbenoiden berichtet.^[16] Der nächste Schritt besteht in einer Ringöffnung, die durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom ausgelöst wird. Das so gebildete zwitterionische Keteniminiumion/Allylanion **VI** geht einen Ringschluss zum Endprodukt **4** ein. Diese Cyclopropan/Cyclopentadien-Umlagerung könnte auch konzertiert^[17] oder als Gold-assistierter Prozess verlaufen.^[18] Der alternative Pfad b enthält eine schrittweise Reaktion, in der das nucleophile Kohlenstoffatom des Inamids das elektrophile Carben-Kohlenstoffatom angreift und so die Keteniminium-Zwischenstufe **VII** liefert. Danach findet ein Ringschluss über einen Angriff der elektronenreichen Doppelbindung am Iminium-Kohlenstoffatom

statt. Eliminierung des $[Au]^+$ -Fragments und Freisetzung des Produkts **4** schließen den Katalysezyklus.

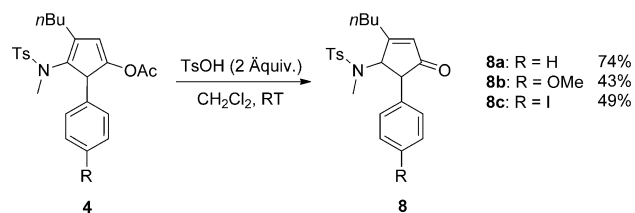
Als Beispielreaktion zur Demonstration des Synthesepotenzials der erhaltenen Cyclopentadiene wurden Verbindungen des Typs **4** unter sauren Bedingungen umgesetzt (Schema 4). Zu unserer Überraschung wurden die Cyclopentenonderivate **8** als einzige Produkte erhalten. Die Position der Doppelbindung (die nicht mit dem Benzolring in Konjugation steht) wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse von **8a** bestimmt.^[15] Cyclopentenonderivate sind nützliche Syntheseeziele, weil sie mögliche Intermediate für die Synthese biologisch wichtiger Verbindungen sind.^[19]

Zusammenfassend können hochsubstituierte Cyclopentadienderivate über die Aktivierung von Inamiden durch hochelektrophile Gold-Carbenoide erhalten werden. Die Produkte entstehen in atomökonomischer Weise unter milden Reaktionsbedingungen. Diese Methode eröffnet neue Möglichkeiten, das Potenzial von Inamiden in Kombination mit Gold-Katalyse zu nutzen.

Eingegangen am 16. Februar 2013

Online veröffentlicht am 24. April 2013

Stichwörter: Cyclopentadien · Dimerisierungen · Gold · Inamide · Propargylcarboxylate



Schema 4. Entschützen von Cyclopentadien- zu Cyclopentenonderivaten unter sauren Bedingungen.

- [1] Z. Janousek, J. Collard, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 993–993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 917–918.
- [2] a) B. Witulski, T. Stengel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 495–498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 489–492; b) B. Witulski, M. Gössmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1879–1880; c) B. Witulski, T. Stengel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2521–2524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2426–2430; d) J. D. Rainier, J. E. Imbriglio, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2037–2039; e) B. Witulski, M. Gössmann, *Synlett* **2000**, 1793–1797; f) J. D. Rainier, J. E. Imbriglio, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7272–7276; g) B. Witulski, T. Stengel, J. M. Fernández-Hernández, *Chem. Commun.* **2000**, 1965–1966; h) B. Witulski, C. Alayrac, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3415–3418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3281–3284.
- [3] Repräsentative Beispiele: a) M. O. Frederick, J. A. Mulder, M. R. Tracey, R. P. Hsung, J. Huang, K. C. M. Kurtz, L. Shen, C. J. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2368–2369; b) J. R. Dunetz, R. L. Danheiser, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4011–4014; c) Y. Zhang, R. P. Hsung, M. R. Tracey, K. C. M. Kurtz, E. L. Vera, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1151–1154; d) X. Zhang, Y. Zhang, J. Huang, R. P. Hsung, K. C. M. Kurtz, J. Oppenheimer, M. E. Petersen, I. K. Sagamanova, L. Shen, M. R. Tracey, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4170–4177; e) A. L. Kohnen, J. R. Dunetz, R. L. Danheiser, *Org. Synth.* **2007**, *84*, 88–101; f) I. K. Sagamanova, K. C. M. Kurtz, R. P. Hsung, *Org. Synth.* **2007**, *84*, 359–367; g) K. Dooleweerd, H. Birkedal, T. Ruhland, T. Skrydstrup, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9447–9450; h) T. Hamada, X. Ye, S. S. Stahl, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2008**, *130*, 833–835; i) A. Coste, G. Karthikeyan, F. Couty, G. Evano, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4445–4449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4381–4385; j) A. Coste, F. Couty, G. Evano, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4454–4457.
- [4] Übersichtsartikel zur Inamidchemie: a) C. A. Zifcsak, J. A. Mulder, R. P. Hsung, C. Rameshkumar, L.-L. Wei, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7575–7606; b) K. A. DeKorver, H. Li, A. G. Lohse, R. Hayashi, Z. Lu, Y. Zhang, R. P. Hsung, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5064–5106; c) G. Evano, A. Coste, K. Jouvin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2902–2921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2840–2859.
- [5] a) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936; b) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333–346; c) R. Skouta, C.-J. Li, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4917–4938; d) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239–3265; e) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266–3325; f) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351–3378; g) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1766–1775; h) S. Sengupta, X. Shi, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 609–619; i) C. Nevado, *Chimia* **2010**, *64*, 247–251; j) A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657–1712; k) J. Xiao, X. Li, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7364–7375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7226–7236; l) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2448–2462.
- [6] a) S. Couty, C. Meyer, J. Cossy, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6878–6882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6726–6730; b) A. S. K. Hashmi, R. Salathé, W. Frey, *Synlett* **2007**, 1763–1766; c) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, J. W. Bats, W. Frey, F. Rominer, T. Oeser, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6672–6678; d) F. M. Istrate, A. K. Buzas, I. D. Jurberg, Y. Odabachian, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 925–928; e) A. S. K. Hashmi, S. Pankajakshan, M. Rudolph, E. Enns, T. Bander, F. Rominger, W. Frey, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2855–2875; f) S. Couty, C. Meyer, J. Cossy, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1809–1832; g) P. W. Davies, A. Cremonesi, L. Dumitrescu, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9093–9097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8931–8935; h) C. F. Xu, M. Xu, Y.-X. Jia, C.-Y. Li, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1556–1559; i) P. W. Davies, A. Cremonesi, N. Martin, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 379–381; j) R. B. Dateer, K. Pati, R.-S. Liu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7200–7202; k) R. B. Dateer, B. S. Shaibu, R.-S. Liu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 117–121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 113–117.
- [7] S. Kramer, Y. Odabachian, J. Overgaard, M. Rottländer, F. Gagosz, T. Skrydstrup, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5196–5200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5090–5094.
- [8] H. Li, R. P. Hsung, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4462–4465.
- [9] a) V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8654–8655; b) P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2004**, 2546–2547; c) M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002–18003; d) N. Marion, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2806–2809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2750–2752; e) G. Lemièrre, V. Gandon, K. Cariou, T. Fukuyama, A.-L. Dhimané, L. Fensterbank, M. Malacria, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2207–2209; f) D. J. Gorin, I. D. G. Watson, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3736–3737; g) A. Correa, N. Marion, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 730–733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 718–721; h) G. Li, G. Zhang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3740–3741; i) G. Lemièrre, V. Gandon, K. Cariou, A. Hours, T. Fukuyama, A.-L. Dhimané, L. Fensterbank, M. Malacria, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2993–3006; j) Y. Wang, B. Lu, L. Zhang, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9179–9181; k) F. Miegé, C. Meyer, J. Cossy, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 717–734; l) C. A. Sperger, J. E. Tungen, A. Fiksdahl, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3719–3722.
- [10] Eine verwandte, Rhodium-katalysierte Transformation: J. F. Briones, J. Hansen, K. I. Hardcastle, J. Autschbach, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17211–17215.
- [11] a) A. Fürstner, P. Hannen, *Chem. Commun.* **2004**, 2546–2547; b) A. Fürstner, P. Hannen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3006–3019; c) X. Moreau, J.-P. Goddard, M. Bernard, G. Lemièrre, J. M. López-Romero, E. Mainetti, N. Marion, V. Mouries, S. Thorimbert, L. Fensterbank, M. Malacria, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 43–48; d) T. Kusakabe, K. Kato, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1511–1517.
- [12] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, M. Rudolph, E. Kurpejovic, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6707–6709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6545–6547.
- [13] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [14] CCDC 923717 (**4a**), 923718 (**4p**) und 923719 (**8a**) enthalten 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.
- [15] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5360–5369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 5232–5241.
- [16] J. F. Briones, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11916–11919.
- [17] M. M. Haley, B. Biggs, W. A. Looney, R. D. Gilbertson, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3457–3460.
- [18] Z.-B. Zhu, M. Shi, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10219–10222.
- [19] a) J. Dauvergne, A. M. Happe, S. M. Roberts, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2551–2557; b) J. Dauvergne, A. M. Happe, V. Jadhav, D. Justice, M.-C. Matos, P. J. McCormack, M. R. Pitts, S. M. Roberts, S. K. Singh, T. J. Snapea, J. Whittall, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2559–2567; c) F. A. Davis, Y. Wu, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1269–1272; d) M. Zaja, S. Blechert, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9629–9634; e) G. K. Veits, D. R. Wenz, J. Read de Alaniz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9674–9677; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9484–9487; klassische Synthese von Cyclopentenonderivaten: f) J. Blanco-Urgoiti, L. Anorbe, L. Perez-Serrano, G. Dominguez, J. Perez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 32–42; g) S. E. Gibson, N. Mainolfi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3082–3097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3022–3037; h) M. A. Tius, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2193–2206; i) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6479–6517; j) A. J. Frontier, C. Collison, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7577–7606; k) T. N. Grant, C. J. Rieder, F. G. West, *Chem. Commun.* **2009**, 5676–5688.