

OH-dirigierte Alkinylierung von 2-Vinylphenolen mit Ethynylbenziodoxolonen: ein schneller Zugang zu terminalen 1,3-Eninen**

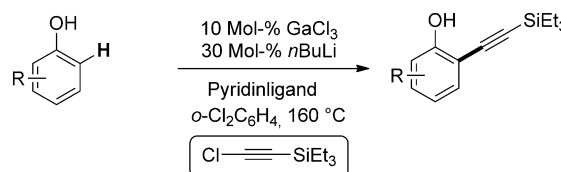
Peter Finkbeiner, Ulrich Kloeckner und Boris J. Nachtsheim*

Abstract: Wir berichten über die Entwicklung der ersten direkten Alkinylierung von 2-Vinylphenolen. Das optimierte hypervalente Iodreagens TIPS-EBX* ermöglicht zusammen mit $[(Cp^*RhCl_2)_2]$ als Übergangsmetallkatalysator die Konstruktion einer Vielzahl von hochsubstituierten 1,3-Eninen in Ausbeuten von bis zu 98%. Diese neue C-H-aktivierende Methode zeichnet sich durch eine exzellente Chemoselektivität und reine (Z)-Stereoselektivität aus, ist dabei besonders mild und toleriert viele funktionelle Gruppen. Des Weiteren wurden Modifikationen der so erhaltenen 1,3-Enine untersucht. Unseres Wissens ist diese Reaktion das erste Beispiel einer OH-dirigierten C-H-Alkinylierung mit hypervalenten Iodreagentien.

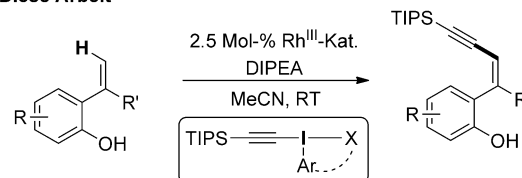
Die Übergangsmetall-katalysierte C-H-Aktivierung bietet einen einfachen Weg zum Aufbau komplexer Moleküle aus gering substituierten Vorläufern.^[1] Die direkte Alkinylierung von (hetero)aromatischen und olefinischen C-H-Bindungen ist von besonderem Interesse, da die so erhaltenen 1,3-Enine wertvolle Struktur motive in vielen biologisch aktiven Verbindungen sind und außerdem in Leuchtdioden eingesetzt werden können.^[2–4] Darüber hinaus sind es nützliche Vorläufer für effiziente Synthesen vieler Carbo- und Heterocyclen.^[5–7] An einem Metallzentrum koordinierende Gruppen ermöglichen dabei die hochselektive Aktivierung spezifischer C-H-Bindungen in einem Molekül.^[8] Dies führte zur Entwicklung effizienter Methoden der direkten C-H-Alkinylierung und chemoselektiven Synthese von 2-Alkynyl-substituierten Heteroaromaten.^[9] Für die direkte Alkinylierung von Aromaten und Alkenen werden häufig stickstoffhaltige dirigierende Gruppen wie Amide, Pyridine, Pyrazole, Oxazoline und N-Oxide genutzt.^[10] Im Allgemeinen ist eine freie Hydroxygruppe, wie sie in einem Phenol oder Naphthol vorkommt, als dirigierende Gruppe für solche Transformationen ungeeignet. Sie kann zum einen als konkurrierendes Nukleophil fungieren und direkt mit dem elektrophilen Alkin reagieren oder nach der initialen C-H-Alkinylierung zur Bildung von unerwünschten sauerstoffhaltigen Hetero- und Spirocyclen führen.^[11,12] In einer wegweisenden Arbeit von Yamaguchi

und Mitarbeitern wurde das erste und bislang einzige Protokoll einer direkten *ortho*-Alkinylierung von elektronenreichen Phenolen mit $GaCl_3$ als Katalysator und Triethylsilylchloroethin als elektrophile Alkin-Transferreagens vorgestellt (Schema 1 a).^[13] Trotz seiner Bedeutung hat diese

a) Yamaguchi und Mitarbeiter, 2002



b) Diese Arbeit



Schema 1. Alkinylierungen von Phenol. DIPEA = Diisopropylethylamin, TIPS = Triisopropylsilyl.

Methode große Nachteile, wie einen beschränkten Substratbereich und harsche Reaktionsbedingungen (160 °C, $nBuLi$ als Base). Überdies muss diese Reaktion mehr als eine Lewis-Säure-vermittelte Additions-/Eliminierungs-Kaskade verstanden werden und nicht als eine OH-dirigierte C-H-aktivierende Alkinylierung. Soweit bekannt, ist eine solche Reaktion bislang noch nicht beschrieben worden.

Hypervalente Iodverbindungen sind vielseitige elektrophile Reagentien, die in letzter Zeit vermehrt Anwendung in Alkin-Transferreaktionen finden.^[14] 1-Silylethynyl-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-one (Silyl-EBX) werden aufgrund ihrer einfachen und zuverlässigen Herstellung sowie eines ausgeglichenen Verhältnisses zwischen Stabilität und Reaktivität besonders häufig als elektrophile Alkintransferreagentien verwendet.^[15] Kürzlich wurde ihre Anwendung in direkten Rh^{III} -katalysierten Alkinylierungsreaktionen erstmals gezeigt.^[16] Wir berichten hier über ihre Verwendung in einer Rh^{III} -katalysierten direkten C-H-Alkinylierung von 2-Vinylphenolen (Schema 1 b). Diese Reaktion bietet einen schnellen und effizienten Zugang zu hochsubstituierten 1,3-Eninen^[17] und ist zudem ein seltenes Beispiel für eine OH-dirigierte Alkinylierung unter C-H-aktivierenden Bedingungen.

Zu Beginn unserer Studien untersuchten wir die oxidative Kupplung von 2-(1-Methylvinyl)phenol (**1a**) mit TIPS-EBX. Der Umsatz von **1a** mit $[(Cp^*RhCl_2)_2]$ als C-H-aktivierendem

[*] P. Finkbeiner, U. Kloeckner, Jun.-Prof. Dr. B. J. Nachtsheim
Institut für Organische Chemie
Eberhard Karls-Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18 (Deutschland)
E-Mail: boris.nachtsheim@uni-tuebingen.de

[**] Wir danken der DFG (NA 955/1-1), dem Fonds der Chemischen Industrie (Sachkostenzuschuss) und der Carl-Zeiss-Stiftung (Promotionsstipendium für P.F.) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201412148> zu finden.

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen.

1a **2a**

Alkynylbenziodoxolone TIPS-EBX TIPS-EBX*

Nr. ^[a]	Iodan	Base ^[c]	Lösungs- mittel	T [°C]	t [h]	Ausb. [%]
1 ^[b]	TIPS-EBX	–	MeCN	40	6	59
2 ^[b]	TIPS-EBX	DIPEA	MeCN	RT	4	65
3	TIPS-EBX	DIPEA	MeCN	RT	4	75
4	TIPS-EBX*	DIPEA	MeCN	RT	2	91
5 ^[d]	TIPS-EBX*	DIPEA	MeCN	RT	3	81
6	TIPS-EBX*	DIPEA	DCE ^[e]	RT	2	79
7	TIPS-EBX*	DIPEA	Toluol	RT	6	59
8	TIPS-EBX*	DIPEA	DMF ^[e]	RT	6	21

[a] Reaktionen wurden mit 0.2 mmol **1a** und 0.24 mmol des Iodans durchgeführt. [b] 10 Mol-% AgOAc wurden zugegeben. [c] 1.5 Äquiv. der Base wurden zugegeben. [d] Reaktionen wurden mit 1 Mol-% des Rh^{III}-Katalysators durchgeführt. [e] DCE = 1,2-Dichlorethan, DMF = *N,N*-Dimethylformamid.

Übergangsmetallkatalysator und AgOAc führte zur Bildung von **2a**, das in 59 % Ausbeute isoliert wurde (Tabelle 1, Eintrag 1). Die Zugabe von DIPEA als Base beschleunigte die Reaktion selbst bei Raumtemperatur merklich, und **2a** konnte in 65 % Ausbeute erhalten werden (Tabelle 1, Eintrag 2). Schließlich stellte sich jedoch heraus, dass **2a** auch ohne die Zugabe eines Kokatalysators in 75 % Ausbeute isoliert werden konnte (Tabelle 1, Eintrag 3).

Im NMR-Spektrum des Rohprodukts konnte die Entstehung signifikanter Mengen diverser Nebenprodukte beobachtet werden. Insbesondere wurden die Benzoesäureester **3** (4 % Ausbeute) und **4** (5 % Ausbeute) identifiziert (Abbildung 1). Verbindung **4** ist das Produkt einer sich anschließenden OH-Alkinylierung, gefolgt von der Hydrolyse der Dreifachbindung.^[11] Das aus einer *ortho*-Alkinylierung des Phenols resultierende Derivat sowie das entsprechende *E*-konfigurierte Stereoisomer konnten hingegen nicht nachge-

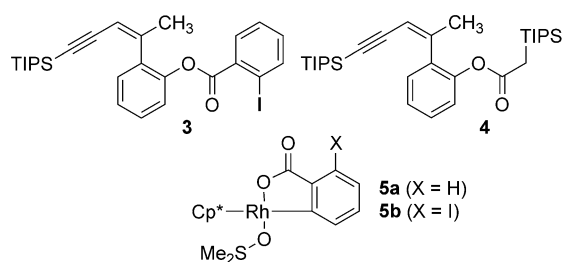
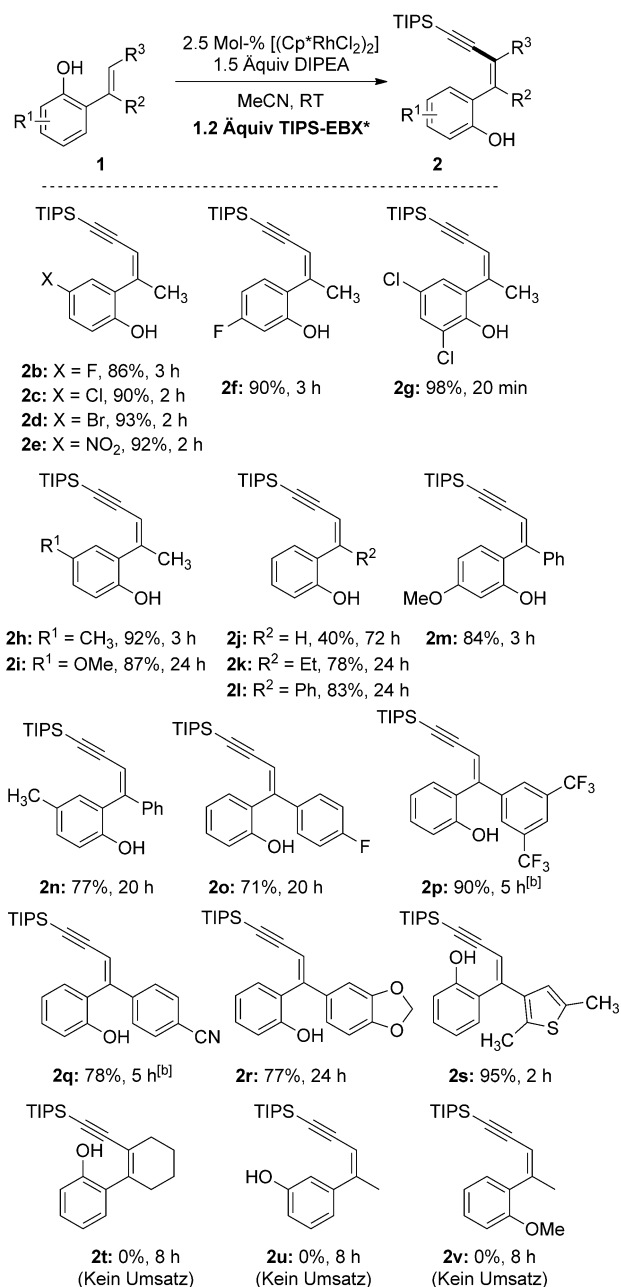


Abbildung 1. Analyse der Nebenprodukte.

wiesen werden, was noch einmal die perfekte Chemo- und Stereoselektivität dieser Chelat-gestützten Reaktion demonstriert. Bei einer ausführlichen Literaturrecherche zu Rh^{III}-vermittelten C-H-Insertionen stießen wir zudem auf einen Bericht von Maitlis und Mitarbeitern aus dem Jahre 1987. Hierin wird die Entstehung eines cyclometallierten Rhodiumbenzoats **5a** durch *ortho*-C-H-Insertion eines Rh^{III}Cp*-Komplexes in Benzoesäure beschrieben.^[18] In unserem Fall könnte die vom TIPS-EBX stammende 2-Iodbenzoesäure zur unerwünschten Bildung des unreaktiven Rhodacyclus **5b** führen. Zur Unterdrückung dieser unerwünschten Insertion des Rh^{III}-Katalysators in die C6-H6-Bindung der 2-Iodbenzoesäure, und um die Entstehung von **3** sterisch zu hindern, wurde das Alkynylbenziodoxolon modifiziert und das *ortho*-CH₃-substituierte Derivat TIPS-EBX* synthetisiert. Eine signifikant höhere Reaktivität von TIPS-EBX* gegenüber TIPS-EBX haben bereits Waser und Mitarbeiter für Gold(I)-katalysierte Alkinylierungen von Indolen festgestellt.^[15b] Im Zuge dieser strukturellen Optimierung konnte **2a** schließlich in exzellenten Ausbeuten von 91 % erhalten werden (Tabelle 1, Eintrag 4). Die Verringerung der Katalysatorbelastung auf 1 Mol-% (Tabelle 1, Eintrag 5) hatte einen negativen Einfluss auf die Produktausbeute (81 %). Abschließend wurde der Lösungsmiteleinfluss untersucht, jedoch konnte die Effizienz der Reaktion nicht weiter verbessert werden (Tabelle 1, Einträge 6–8).

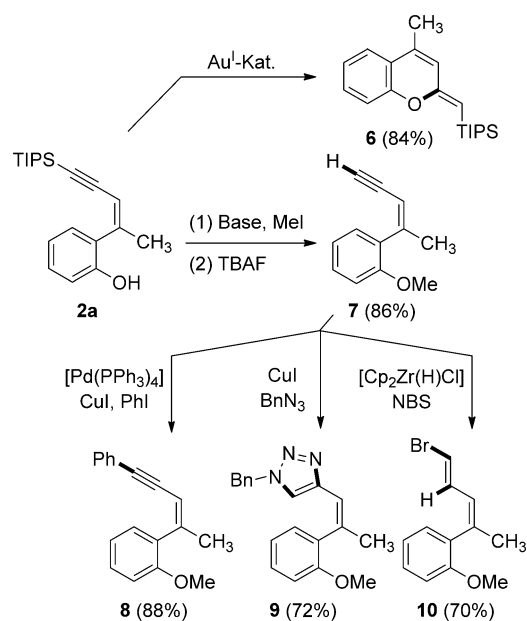
Mithilfe der optimierten Reaktionsbedingungen wurde der Substratbereich der Reaktion untersucht (Schema 2). Elektronenarme 2-(1-Methylvinyl)phenole, wie 4- und 5-halogenierte und 4-Nitro-substituierte Derivate, reagierten in sehr guten Ausbeuten (86–93 %) zu den Produkten **2b–2f**. 4,6-Dichlor-substituiertes 2-(1-Methylvinyl)phenol zeigte eine besonders hohe Reaktivität und ergab **2g** in 98 % Ausbeute. Elektronenreiche Derivate mit einem 4-Methyl- und 4-Methoxy-Substituenten ergaben die Verbindungen **2h** und **2i** in 92 % bzw. 87 % Ausbeute. Anschließend wurde das Substitutionsmuster der exozyklischen Doppelbindung variiert. Im Falle von 2-Vinylphenol (R² = H) war die Reaktion sehr langsam, und das gewünschte Produkt **2j** konnte nach 72 h in einer mäßigen Ausbeute von 40 % isoliert werden. Durch die Einführung einer Ethylgruppe konnte die Reaktivität wiederhergestellt werden, und **2k** wurde in 78 % Ausbeute erhalten. 2-(1-Phenylvinyl)phenole (R² = Ph) reagierten gut und ergaben die Verbindungen **2l–2n** in 77–84 % Ausbeute. Als nächstes wurde die Arylgruppe der 1-Arylviny-Seitenkette variiert (**2o–2s**). 4-Fluorphenyl sowie 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-Substituenten ergaben **2o** und **2p** in 71 % bzw. 90 % Ausbeute. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen wurde für **2p** das Lösungsmittel Acetonitril gegen 1,2-Dichlorethan ausgetauscht. Auch im Falle des 4-Cyanophenyl-Derivats war dieser Änderung nötig, und **2q** konnte schließlich in 78 % Ausbeute isoliert werden. Heterocyclische Substituenten, wie Benzo[d][1,3]dioxol und 2,5-Dimethylthiophen erbrachten die erwünschten Produkte **2r** und **2s** in 77 % und 95 % Ausbeute. Für β-Alkyl-substituierte Substrate wurden keine Produkte einer C-H-Alkinylierung beobachtet (**2t**). Abschließend konnte auch der maßgebende Einfluss der 2-Hydroxyfunktion nachgewiesen werden – so wurde mit 3-(1-Methylvinyl)phenol das gewünschte alkylierte Produkt **2u**



Scheme 2. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur mit 0.2 mmol **1**, 0.24 mmol TIPS-EBX*, 0.30 mmol Hünigs Base und 2.5 Mol-% [(Cp*RhCl₂)₂] (Cp* = Pentamethylcyclopentadien) in 2 mL MeCN durchgeführt. [b] Die Reaktion wurde in 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel durchgeführt.

nicht erhalten. Eine *O*-Methylierung von 2-(1-Methylvinyl)phenol unterdrückte die Reaktion ebenfalls komplett (**2v**). In all diesen Fällen (**2t–2v**) wurde kein Umsatz zu den entsprechenden Produkten festgestellt. Stattdessen wurden große Teile des eingesetzten Ausgangsmaterials (> 80 %) re-isoliert.

Abschließend wurde die grundlegende Reaktivität der so erhaltenen 1,3-Enine mit **2a** als Modellsubstrat untersucht (Schema 3). Unter dem Einfluss eines kationischen Gold(I)-Katalysators, [(MeCN)AuPPh₃][SbF₆], erhält man durch 6-*exo*-

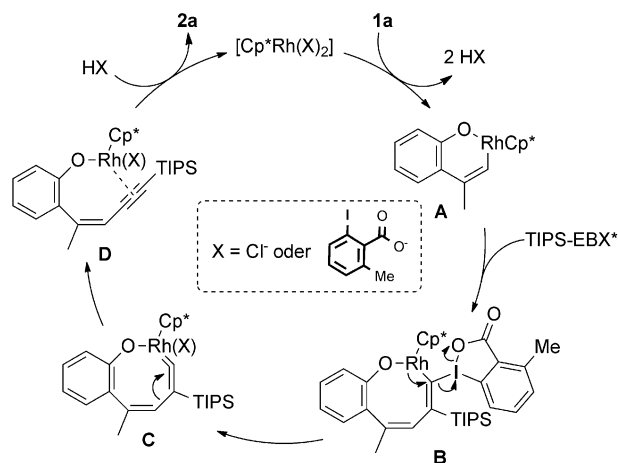


Scheme 3. Derivatisierung von Modellsubstrat **2a**. TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid, NBS = *N*-Bromsuccinimid.

dig-Cyclisierung von **2a** das entsprechende 2*H*-Chromen **6** in 84 % Ausbeute. Für die weiteren Modifizierungen der Dreifachbindung musste die freie OH-Funktion geschützt werden. Methylierung von **2a** gefolgt von der Entfernung der TIPS-Schutzgruppe ergab das terminale 1,3-Enin **7** in 86 % Ausbeute. Ausgehend hiervon führte eine Sonogashira-Kupplung mit Iodobenzol zum Bis(aryl)enin **8** in 88 % Ausbeute.

Eine Kupfer-katalysierte Huisgen-Cycloaddition ergab das Triazol **9** in 72 % Ausbeute, und eine Reaktion mit Schwartz-Reagens und NBS erzeugte das entsprechende Dien **10** in einer Ausbeute von 70 %.

Unter Berücksichtigung von mechanistischen Studien und Vorschlägen anderer Gruppen, die im Bereich der Rh^{III}-katalysierten C-H-Bindungsaktivierung arbeiten, postulieren wir für die zugrundeliegende Reaktion einen den in Schema 4 gezeigten Mechanismus.^[12a,b,16a,d] Ausgehend von einem Base-



Scheme 4. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus.

unterstützten Ligandenaustausch mit **1a** und nachfolgender C-H-Bindungsaktivierung mittels einer Additions-/Eliminierungs-Kaskade wird Rhodacyclus **A** gebildet. Durch Insertion der zum hypervalenten Iod benachbarten Dreifachbindung des TIPS-EBX* entsteht Rhodacyclus **B**, der durch Eliminierung von 2-Iod-6-methylbenzoat den Rhodiumvinyliden-Komplex **C** bildet. 1,2-Migration der vinylischen Gruppierung, gefolgt von einem erneuten Ligandenaustausch ergibt schließlich das gewünschte Produkt **2a** und regeneriert den Rhodium(III)-Katalysator.

Zusammengefasst wurde ein mildes und hocheffektives Protokoll für die elektrophile Alkinylierung von 2-Vinylphenolen unter Verwendung eines Rhodium(III)-Katalysators und modifiziertem TIPS-EBX* entwickelt. Die Reaktion zeichnet sich durch die Zusammenführung einer OH-dirigierten Reaktion mit einem elektrophilen Alkin-Transferreagens aus und ist einfach durchzuführen. Die Produkte wurden mit perfekter (Z)-Stereoselektivität in sehr guten Ausbeuten von bis zu 98% erhalten. Es wurden weder Produkte einer ungewollten zweiten Alkinylierung des Alkens noch des Aromaten beobachtet. Der präparative Nutzen dieser neu gefundenen Reaktion wurde anhand weiterer Umwandlungen der wertvollen 1,3-Enine demonstriert.

Stichwörter: Alkine · C-H-Aktivierung · Enine · Iodreagentien · Rhodium

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4949–4952
Angew. Chem. **2015**, *127*, 5033–5036

- [1] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) N. Kuhl, N. Schröder, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1443; b) D. Y. K. Chen, S. W. Youn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9452; c) D. A. Colby, A. S. Tsai, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 814; d) G. Song, F. Wang, X. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651; e) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315; f) K. Hirano, M. Miura, *Synlett* **2011**, 294; g) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624; h) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147.
- [2] Übersichtsartikel: a) M. El-Shazly, B. D. Barve, M. Korinek, J. R. Liou, D. W. Chuang, Y. B. Cheng, M. F. Hou, J. J. Wang, Y. C. Wu, F. R. Chang, *Curr. Top. Med. Chem.* **2014**, *14*, 1076.
- [3] Jüngste Beispiele für 1,3-Enine als Strukturmotiv in biologisch aktiven Verbindungen: a) S. C. N. Queiroz, C. L. Cantrell, S. O. Duke, D. E. Wedge, V. K. Nandula, R. M. Moraes, A. L. Cerdeira, *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 5893; b) Y.-H. Hsieh, F.-H. Chu, Y.-S. Wang, S.-C. Chien, S.-T. Chang, J.-F. Shaw, C.-Y. Chen, W.-W. Hsiao, Y.-H. Kuo, S.-Y. Wang, *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 3153; c) H. M. Sheldrake, C. Jamieson, S. I. Pascu, J. W. Burton, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 238; d) S. F. Wnuk, E. Lewandowska, P. R. Sacasa, L. N. Crain, J. Zhang, R. T. Borchardt, E. De Clercq, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 5251; e) N. El-Jaber, A. Estévez-Braun, A. G. Ravelo, O. Muñoz-Muñoz, A. Rodríguez-Afonso, J. R. Murguía, *J. Nat. Prod.* **2003**, *66*, 722; f) A. Fontana, G. d'Ippolito, L. D'Souza, E. Mollo, P. S. Parameswaram, G. Cimino, *J. Nat. Prod.* **2000**, *64*, 131.
- [4] Jüngste Beispiele für 1,3-Enine als optoelektronische Materialien: a) O. S. Morozov, A. F. Asachenko, D. V. Antonov, V. S. Kochurov, D. Y. Parashuk, M. S. Nechaev, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2671; b) Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592.
- [5] V. Michelet, P. Y. Toullec, J. P. Genêt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4268–4315; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4338–4386.
- [6] a) A. Nishimura, E. Tamai, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6613; b) Z. J. Yang, B. L. Hu, C. L. Deng, X. G. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1962; c) P. Y. Tseng, S. C. Chuang, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2165; d) D. Kang, J. Kim, S. Oh, P. H. Lee, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5636; e) J. Xu, Y. Wang, D. J. Burton, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2555; f) Y. Wang, J. Xu, D. J. Burton, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7780; g) Y. Wang, D. J. Burton, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5295.
- [7] a) E. Li, W. Yao, X. Xie, C. Wang, Y. Shao, Y. Li, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2960; b) M. P. Huestis, L. Chan, D. R. Stuart, K. Fagnou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1338; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1374.
- [8] Übersichtsartikel über C-H-Aktivierungen mittels dirigierender Gruppen: a) F. Zhang, D. R. Spring, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6906; b) S. De Sarkar, W. Liu, S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1461; c) G. Yan, A. J. Borah, M. Yang, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2375; d) L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281; e) P. B. Arockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879; f) V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731.
- [9] Übersichtsartikel: A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2096; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2140.
- [10] a) Y. H. Xu, Q. C. Zhang, T. He, F. F. Meng, T. P. Loh, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1539; b) Y. Ano, M. Tobisu, N. Chatani, *Synlett* **2012**, 2763; c) Y. Ano, M. Tobisu, N. Chatani, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 354; d) M. Tobisu, Y. Ano, N. Chatani, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3250.
- [11] Direkte Alkinylierung von Phenolen mit Alkinyliodonium-Salzen: S. Nikas, N. Rodios, A. Varvoglis, *Molecules* **2000**, *5*, 1182.
- [12] a) A. Seoane, N. Casanova, N. Quiñones, J. L. Mascareñas, M. Gulías, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7607; b) A. Seoane, N. Casanova, N. Quiñones, J. L. Mascareñas, M. Gulías, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 834; c) D. J. Burns, H. W. Lam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9931; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10089; d) J. Nan, Z. Zuo, L. Luo, L. Bai, H. Zheng, Y. Yuan, J. Liu, X. Luan, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17306; e) S. Wang, P. Li, L. Yu, L. Wang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5968; f) S. Nicolai, J. Waser, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6324.
- [13] K. Kobayashi, M. Arisawa, M. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8528.
- [14] Übersichtsartikel: a) J. P. Brand, J. Waser, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4165; b) J. P. Brand, D. F. Gonzalez, S. Nicolai, J. Waser, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 102.
- [15] EBX-Salze können in Au- und Pd-katalysierten Alkinylierungen von Heterocyclen genutzt werden: a) J. P. Brand, J. Waser, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 744; b) J. P. Brand, C. Chevalley, R. Scopelliti, J. Waser, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5655; c) J. P. Brand, J. Charpentier, J. Waser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9346; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9510; d) S. Nicolai, S. Erard, D. F. González, J. Waser, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 384.
- [16] Jüngste Beispiele von Rh- und Ir-katalysierten C-H-Alkinylierungen mit EBX-Derivaten: a) C. Feng, T.-P. Loh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2722; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2760; b) F. Xie, Z. Qi, S. Yu, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4780; c) C. Feng, D. Feng, T.-P. Loh, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9865; d) K. D. Collins, F. Lied, F. Glorius, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4459; e) J. Jeong, P. Patel, H. Hwang, S. Chang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4598.
- [17] Aktuelle Übersichtsartikel zur Synthese von Eninen: R. Chin-chilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1783.
- [18] J. M. Kisenyi, G. J. Sunley, J. A. Cabeza, A. J. Smith, H. Adams, N. J. Salt, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2459.

Eingegangen am 18. Dezember 2014,
veränderte Fassung am 14. Januar 2015
Online veröffentlicht am 23. Februar 2015