

# Temporäre Bildung eines Cyclopropyl-Oxocarbeniumions ermöglicht eine außerordentlich diastereoselektive Cycloaddition von Donor-Akzeptor-Cyclopropanen

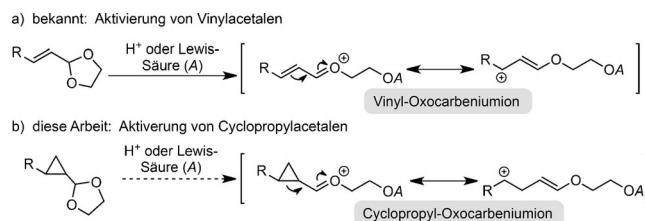
Juliette Sabbatani und Nuno Maulide\*

**Abstract:** Eine neue formale [3+2]-Cycloaddition von Cyclopropylacetalen und Aldehyden wurde entwickelt, in welcher die resultierenden drei Stereozentren der dreifach substituierten Tetrahydrofurane in hoch diastereoselektiver Weise gebildet werden. Die hier beschriebene Methode ist stereokomplementär zu den meisten bereits bekannten Cycloadditionen von Malonat-Diestern, beruht auf der kurzzeitigen Generierung eines Cyclopropyl-Oxocarbeniumions, verläuft unter milden Bedingungen und basiert auf dem Konzept der temporären Aktivierung einer ansonsten inerten Schutzgruppe.

Mehrzahl substituierte Tetrahydrofurane sind weit verbreitete Grundgerüste verschiedener biologisch aktiver Substanzen.<sup>[1]</sup> Die während der letzten Jahre wohl am besten entwickelte Methode für die Bildung dieser Verbindungen ist die [3+2]-Cycloaddition von Donor-Akzeptor(D-A)-Cyclopropanen und Carbonylderivaten.<sup>[2]</sup> Vor allem die Gruppen von Johnson und Waser haben auf diesem Gebiet große Fortschritte erzielt und einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung hin zu einer hoch effizienten und stereoselektiven Methode geleistet.<sup>[3]</sup> Die entscheidende Akzeptorfunktionallität in dieser Herangehensweise ist eine Malonsäurediestergruppe, die durch die Koordination einer Lewis-Säure aktiviert wird, was die zentrale C-C-Bindung entscheidend schwächt. Nichtsdestotrotz muss die Malonsäurediestergruppe bei weiteren Funktionalisierungen der resultierenden Cycloaddukte mühsam entfernt werden.<sup>[4]</sup>

Wie in Schema 1a gezeigt, können  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Acetale unter Einwirkung eines Säurekatalysators Vinyl-Oxo-carbeniumionen bilden.<sup>[5]</sup> Diese Intermediate weisen aufgrund des Vinylogie-Prinzips<sup>[6]</sup> eine stark polarisierte Doppelbindung auf, an der in der weiteren Folge eine Reihe von Transformationen durchgeführt werden kann.<sup>[5]</sup>

Wir folgerten daraus, dass Cyclopropyl-Oxocarbeniumionen, die potentiell aus  $\alpha$ -Cyclopropylacetalen zugänglich sind, möglicherweise auf ähnliche Art aktiviert werden können (Schema 1b). Besonders faszinierte uns die Möglichkeit, dass sich Cyclopropylacetale mit einem geeigneten Substitutionsmuster möglicherweise als neue D-A-Cyclopropane verhalten und daher formale [3+2]-Cycloadditionen ermöglichen. Eine solche Cycloaddition würde drei Stereo-



**Schema 1.** Cyclopropyl-Oxocarbeniumionen als D-A-Cyclopropane.

zentren in einer Reaktion formen, was eine Seltenheit in der Literatur über D-A-Cyclopropane darstellt.<sup>[7]</sup> Sicherlich standen wir vor einer großen Herausforderung, wir wussten aber auch, dass es uns gelingen könnte, einen vielseitigen Syntheseansatz zu entwickeln, wenn die Acetalgruppe im Produkt intakt bliebe.

Hier beschreiben wir die erste [3+2]-Cycloaddition von Cyclopropylacetalen mit Aldehyden unter milden Bedingungen, in der stereoselektiv dreifach substituierte Tetrahydrofurane mit einer einfach funktionalisierbaren, maskierten Aldehydfunktionalität gebildet werden.

Ein erstes Screening verschiedener Dipolarophile zeigte, dass Zimtaldehyd (**2**) effektiv mit einem phenylsubstituierten Cyclopropylacetal **1** in einer Cycloaddition reagiert (Tabelle 1, Nr. 5). Daher führten wir weitere Versuche mit **1** und **2** als Modellsubstrate durch. Schwache Brønsted-Säuren führten zu keiner Reaktion, während starke Säuren wie Trifluormethansulfonsäure sogar bei tiefen Temperaturen zu einer raschen Zersetzung von **1** führten (Tabelle 1, Nr. 1). Infolgedessen richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf Lewis-Säure-Katalysatoren. Während viele von den häufig in Cycloadditionen verwendeten Lewis-Säuren keine katalytische Aktivität zeigten (Tabelle 1, Nr. 2 bis 4), erwiesen sich einige andere, darunter Zinn-, Scandium- und Gold-Katalysatoren, als durchaus effizient (Tabelle 1, Nr. 5 bis 8). Dennoch zeigte sich in diesen ersten Experimenten ein deutlicher Mangel an Diastereoselektivität: Drei von vier möglichen Diastereomeren – **3a**, **3b** und **3c** – wurden in unterschiedlichen Mengen erhalten.

Indium(III)-chlorid und Trimethylsilyl-Trifluormethansulfonat steigerten die Diastereoselektivität zugunsten der Bildung von **3a** (Tabelle 1, Nr. 9). Nach Optimierung von Solvens, Temperatur und Stöchiometrie der Reagentien konnte mit 10 Mol-% *tert*-Butyldimethylsilyl-Trifluormethansulfonat und zwei Äquivalenten Zimtaldehyd in Nitromethan bei  $-25^{\circ}\text{C}$  (Tabelle 1, Nr. 14) das beste Resultat reproduzierbar erzielt werden. Unter diesen Bedingungen wurde **3a** gemäß NMR-Analyse in exzellenten 97% als 9:1-Diastereomerenmischung gebildet (90% isoliert).

[\*] J. Sabbatani, Prof. Dr. N. Maulide

Fakultät für Chemie, Institut für Organische Chemie  
Universität Wien, Währinger Straße 38, 1090 Wien (Österreich)  
E-Mail: nuno.maulide@univie.ac.at  
Homepage: <http://maulide.univie.ac.at>

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601340> zu finden.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Beispiele für die Optimierung der Cycloaddition.

Nr.	2 (Äquiv.)	Katalysator	Solvans	T [°C]	d.r. (a/b/c) <sup>[a]</sup>	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
						[a]
1	1	TfOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78	—	[b]
2	1	In(OTf) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23 <sup>[c]</sup>	—	[d]
3	1	Dy(OTf) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23 <sup>[c]</sup>	—	[d]
4	1	SnCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23 <sup>[c]</sup>	—	Spuren
5	1	Sn(OTf) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23 <sup>[c]</sup>	47:42:11	65
6	1	Sc(OTf) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23 <sup>[c]</sup>	40:40:20	34
7	1	SnCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23 <sup>[c]</sup>	48:30:22	50
8	1	AuCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23 <sup>[c]</sup>	51:46:3	35
9	1	InCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40 <sup>[c]</sup>	71:29:0	66
10	1	TMSOTf	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78	67:33:0	49
11	1	TMSOTf	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	-25	87:13:0	56
12	2	TMSOTf	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	-25	87:13:0	82
13	2	TBSOTf	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0	83:17:0	99
14	2	TBSOTf	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	-25	90:10:0	97

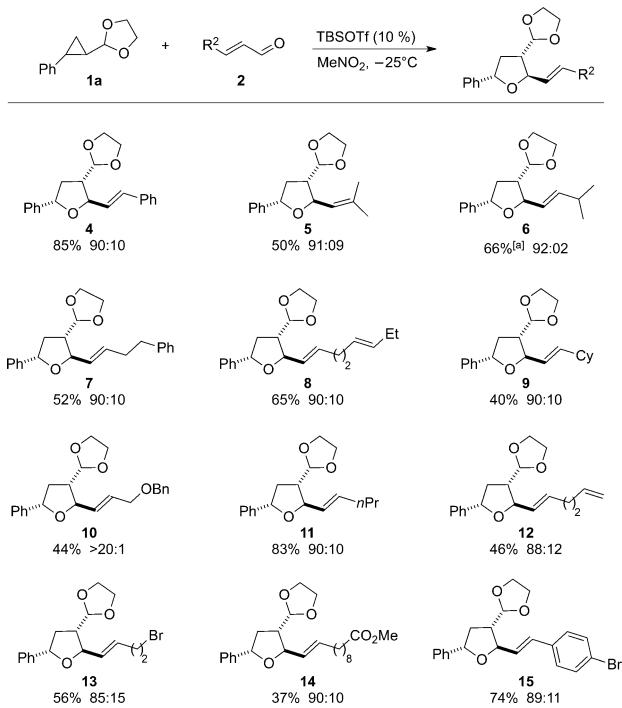
[a] Bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Analyse der Reaktionsmischung mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard.

[b] Zersetzung. [c] Alle Screening-Experimente wurden bei -78°C gestartet und, wenn keine Reaktion beobachtet wurde, wurde langsam aufgewärmt, bis die Reaktion einsetzte. [d] Kein Umsatz wurde beobachtet.

Von Beginn an zeigte sich eine deutlicher Trend zu *trans,trans*-Tetrahydrofuran **3a** als Hauptprodukt. Dagegen ergeben die meisten bereits bekannten [3+2]-Cycloadditionen von D-A-Cyclopropanen und Aldehyden stereoselektiv das *cis*-2,5-Tetrahydrofuran-Addukt.<sup>[2]</sup> Somit ist die von uns beschriebene Methode, die stereoselektiv das 2,5-*trans*-konfigurierte Tetrahydrofuran liefert, stereokomplementär zu den bisherigen Zugängen. Interessanterweise wird die im eingesetzten Cyclopropylacetal vorhandene *trans*-Stellung von Aren und Acetal zu einer *cis*-Stellung im Cycloadditionsprodukt umgekehrt.

Kontrollexperimente zeigen, dass das Diastereomerienverhältnis von Produkt **3** unter diesen Bedingungen auch bei niedrigem Umsatz identisch mit dem Endwert ist. Dies legt nahe, dass die beobachtete Stereoselektivität nicht das Ergebnis einer nachgelagerten thermodynamischen Äquilibrierung ist.<sup>[8]</sup>

Um die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion zu überprüfen, wurden verschiedene ungesättigte Aldehyde in einer [3+2]-Cycloaddition mit **1** umgesetzt (Schema 2). Eine Reihe verschiedener Substrate wurde untersucht, welche die entsprechende Cycloaddition in einer kurzen Reaktionszeit (2 Stunden) vollzogen.<sup>[9]</sup> Die Reaktion zeigte eine zufriedenstellende Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen, darunter interne und terminale Alkene (**8** und **12**), aliphatische und aromatische Halogenide (**13** und **15**), Ester (**14**) und geschützte Alkohole (**10**), die allesamt kompatibel mit den milden Bedingungen waren. Für all diese Beispiele konnte eine hohe Diastereoselektivität zugunsten der gezeigten Produkte erzielt werden. Alle Produkte beinhalten die maskierte Aldehydfunktionalität, auf der die beobachtete Reaktivität beruht.



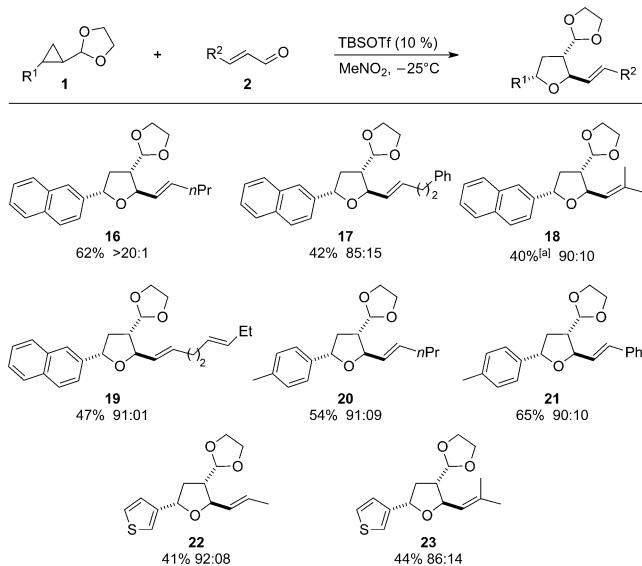
**Schema 2:** Bandbreite der Cycloaddition: Variation der Aldehyde. Reaktionsbedingungen: **1a** (0.1 mmol), **2** (0.2 mmol), TBSOTf (0.01 mmol), Nitromethan (1 mL), -25 °C, 2 h. Die Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten Hauptdiastereomere; d.r.-Werte wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie der Reaktionsmischung bestimmt. [a] TMSOTf wurde als Lewis-Säure verwendet.

An diesem Punkt wollten wir verschiedene Cyclopropylacetal-Derivate für diese Transformation untersuchen. Die Resultate daraus sind in Schema 3 zusammengefasst. Verschiedene aromatische Reste, einschließlich Naphthyl, *p*-Tolyl und Thienyl, ergaben die zugehörigen Tetrahydrofuran-Cycloaddukten in glatten Umsetzungen. Zwar sind die Ausbeuten meistens moderat (eine Konsequenz der geringeren Stabilität von Cyclopropylacetalen **1** unter den Reaktionsbedingungen), die Zunahme an struktureller und stereochemischer Komplexität, die durch diese hoch stereoselektive Cycloaddition ermöglicht wird, ist jedoch beachtenswert.

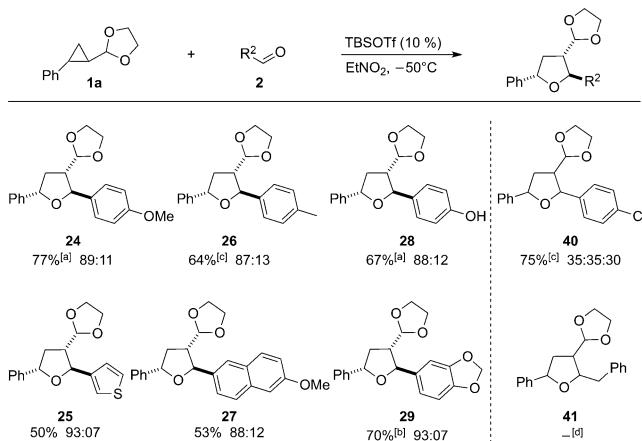
Aufgrund des großen Potenzials, das sich durch  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde als Dipolarophile für Synthesen erschließt, waren wir daran interessiert, das Verhalten verschiedener aromatischer Aldehyde in unserer Cycloaddition zu untersuchen. Tatsächlich waren diese deutlich reaktiver als die zugehörigen Enal-Analoga. Elektronenreiche aromatische Aldehyde lieferten zufriedenstellende Ausbeuten und Diastereoselektivitäten bei noch milder Bedingungen (-50°C).

Die Reaktion eignete sich für Thiophencarbaldehyd (Schema 4, Produkt **25**) und tolerierte sogar ein freies Phenol (Produkt **28**). Elektronenarme oder -neutrale Substrate liefern geringere Stereoselektivitäten bei einer schnelleren Umsetzung des Cyclopropanacetals (Produkt **40**, Schema 4), wohingegen aliphatische Aldehyde sogar bei erhöhter Temperatur nicht reagierten (Produkt **41**, Schema 4).

Diese Beobachtungen, gemeinsam mit der qualitativ höheren Reaktivität aromatischer Aldehyde im Vergleich zu

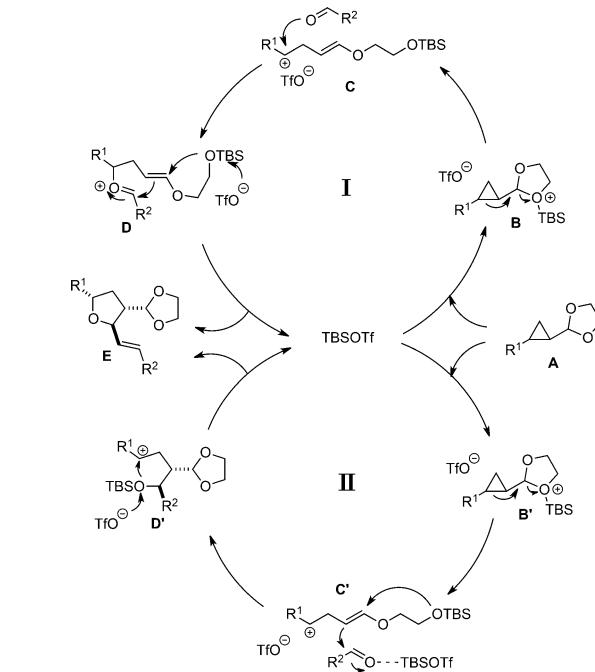


**Schema 3.** Bandbreite der Cycloaddition: Variation der Cyclopropane. Reaktionsbedingungen: **1** (0.1 mmol), **2** (0.2 mmol), TBSOTf (0.01 mmol), Nitromethan (1 mL),  $-25^{\circ}\text{C}$ , 2 h. Die Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten Hauptdiastereomere; d.r.-Werte wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der Reaktionsmischung bestimmt. [a] Die Reaktion wurde bei  $-15^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.



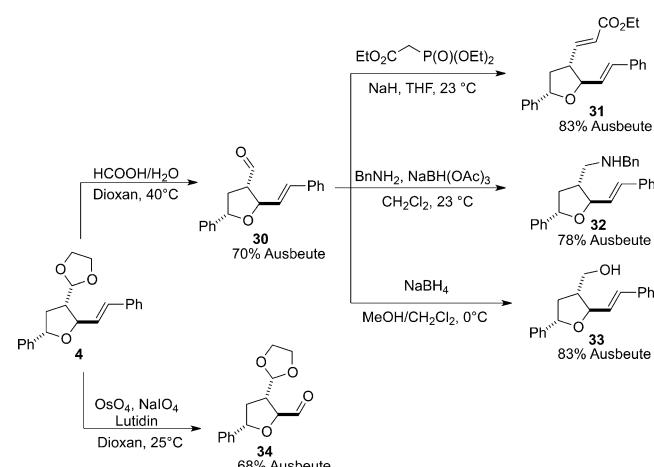
**Schema 4.** Bandbreite der Cycloaddition mit arylsubstituierten Aldehyden. Reaktionsbedingungen: **1a** (0.1 mmol), **2** (0.2 mmol), TBSOTf (0.01 mmol), Nitroethan (1 mL),  $-50^{\circ}\text{C}$ , 2 h. Die Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten Hauptdiastereomere; d.r.-Werte wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der Reaktionsmischung bestimmt. [a] Die Reaktion wurde in Nitromethan bei  $-25^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. [b] Die Reaktion wurde bei  $-40^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. [c] Die Ausbeute bezieht sich auf die Isomerenmischung. [d] Die Temperatur wurde auf  $50^{\circ}\text{C}$  erhöht.

Enalen, lassen zwei mögliche Interpretationen hinsichtlich des tatsächlichen Mechanismus dieser Cycloaddition zu (Schema 5). Unter der Annahme, dass Cyclopropylacetal **1** in einer Lewis-Säure-induzierten Ringöffnung zu dem stabilisierten Carbeniumion **C** reagiert, würde ein Angriff der Aldehyd-Carbonylgruppe zu dem Intermediat **D** führen (Schema 5, Zyklus I), das anschließend zu dem Produkt **E** cyclisieren kann. Während dieser Verlauf durch den Erfolg mit elektronenreichen aromatischen Aldehyden attraktiv wirkt, lässt sich die beobachtete *trans,trans*-Diastereoselektivität damit nur schwer erklären. Alternativ könnte auch eine Mukaiyama-Aldolreaktion (vgl. **C' → D'**), gefolgt von einer Ether-Carbeniumion-Cyclisierung (Schema 5, Zyklus II) zu dem Produkt **E** führen. Um einen der beiden Mechanismen zu bestätigen und auch zu klären, ob der Substitutionsschritt eher  $\text{S}_{\text{N}}\text{1}$ - oder  $\text{S}_{\text{N}}\text{2}$ -artig (über ein enges Ionenpaar, wie bereits von Johnson vorgeschlagen)<sup>[2j]</sup> ist, müssen noch weitere mechanistische Untersuchungen vorgenommen werden.



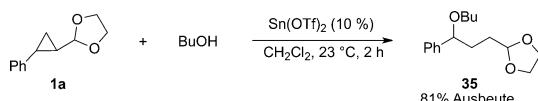
Die beschriebenen Reaktionen liefern hoch funktionalisierte Tetrahydrofurane, die mit bekannten Standardreaktionen leicht weiter modifiziert werden können. Wie in Schema 6 gezeigt, kann das Acetal **4** leicht und ohne bemerkbare Epimerisierung in guter Ausbeute entschützt werden. Anschließend kann die Aldehyd-Funktionalität unter anderem für Olefinierungen, Reduktionen und reduktiven Desulfurierungen genutzt werden.

Die beschriebenen Reaktionen liefern hoch funktionalisierte Tetrahydrofurane, die mit bekannten Standardreaktionen leicht weiter modifiziert werden können. Wie in Schema 6 gezeigt, kann das Acetal **4** leicht und ohne bemerkbare Epimerisierung in guter Ausbeute entschützt werden. Anschließend kann die Aldehyd-Funktionalität unter anderem für Olefinierungen, Reduktionen und reduktiven Desulfurierungen genutzt werden.



tive Aminierungen verwendet werden. Zusätzlich kann die Olefin-Funktionalität von **4** durch oxidative Spaltung in ein Aldehyd umgewandelt werden, was zu dem (einfach geschützten) Dialdehyd **34** führt.

Diese Art der Aktivierung der Cyclopropan-C-C-Bindung beschränkt sich nicht auf Cycloadditionen. Vielmehr liefert auch die nukleophile Addition eines einfachen Alkohols bei Raumtemperatur unter Zinn(II)-Katalyse den Ether **35** in guter Ausbeute (Schema 7).



**Schema 7.** Ringöffnung von Cyclopropan **1a** mit Butanol.

Zusammengefasst haben wir die ersten Beispiele für die Herstellung und Verwendung von Cyclopropyl-Oxocarbeniumionen als Reagentien in der Synthese beschrieben. Entsprechend substituierte Derivate können als Donor-Akzeptor-Cyclopropanbausteine fungieren, die mit Aldehyden hoch diastereoselektive formale [3+2]-Cycloadditionen vollziehen. Diese Herangehensweise ermöglicht die Einführung von drei Stereozentren mit hoher Diastereoselektivität und verläuft stereokomplementär zu bereits bekannten Reaktionen von Cyclopropandiesteren. Die Verwendung von Acetalen als Akzeptorspezies ist insofern interessant, als eine Schutzgruppe eine Plattform für die zwischenzeitliche Generierung eines Elektrophils darstellt. Für dieses Konzept gibt es bisher nur vereinzelte Literaturbeispiele,<sup>[10]</sup> doch es wird sicherlich zunehmend an Bedeutung in der organischen Synthese gewinnen.

## Danksagung

Großer Dank gilt der großzügigen Unterstützung der Universität Wien und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Fördernummer MA 4861/3-1). Weiterhin danken wir Dr. H.-P. Kählig (Universität Wien) für die ausgiebige Unterstützung bei der NMR-Analyse und Zuordnung und R. Oost (Universität Wien) für erste Experimente.

**Stichwörter:** Cycloadditionen · Cyclopropane · Donor-Akzeptor-Verbindungen · Oxocarbeniumionen · Tetrahydrofurane

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6780–6783  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 6892–6895

- [1] J. Wolfe, M. Ha, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 261–290.
- [2] a) H. Reissig, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2981–2984; b) A. Daniewski, T. Kowalczyk-Przewloka, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2976–2980; c) H. Reissig, H. Holzinger, G. Glomsda, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3139–3150; d) H. Reissig, C. Brueckner, H. Holzinger, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2450–2456; e) E. Nakamura,

S. Yamago, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5553–5555; f) I. Yokoe, Y. Sugita, K. Kawai, *Heterocycles* **2000**, *53*, 657–664; g) I. Yokoe, Y. Sugita, K. Kawai, *Heterocycles* **2001**, *55*, 135–144; h) K. Oshima, Z. Han, S. Uehira, T. Tsuritani, H. Shinokubo, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 987–995; i) J. Johnson, P. Pohlhaus, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16014–16015; j) P. D. Pohlhaus, S. D. Sanders, A. T. Parsons, W. Li, J. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8642–8650; k) J. Johnson, A. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3122–3123; l) S. Xing, W. Pan, C. Liu, J. Ren, Z. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3215–3218; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3283–3286; m) J. Johnson, A. Smith, M. Slade, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1996–1999; n) G. Yang, Y. Shen, K. Li, Y. Sun, Y. Hua, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 229–233; o) A. Dobbs, J. Dunn, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2392–2395; p) J. Waser, F. Benfatti, F. Nanteuil, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 386–389; q) J. Waser, F. Benfatti, F. Nanteuil, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4844–4849; r) G. Yang, Y. Sun, Y. Shen, Z. Chai, S. Zhou, J. Chu, J. Chai, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5393–5400; s) J. Waser, F. Nanteuil, E. Serrano, D. Perrotta, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6239–6242.

- [3] Übersichten auf diesem Gebiet: a) M. Kerr, C. Carson, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3051–3060; b) J. Waser, *Top. Heterocycl. Chem.* **2013**, *32*, 225–270; c) S. France, M. Cavitt, L. Phun, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 804–818; d) T. Schneider, J. Kaschel, D. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5504–5523; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5608–5628.
- [4] Elegante Beispiele: a) M. Kerr, I. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1465–1469; b) M. Kerr, M. Johansen, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3497–3500.
- [5] Ausgewählte Beispiele: a) M. Harmata, P. Rashatasakhon, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2371–2395; b) E. Nakamura, M. Nakamura, H. Isobe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1295–1326; c) R. Hsung, C. Ko, J. Feltenberger, S. Ghosh, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1971–1974; d) R. Hsung, J. Feltenberger, C. Ko, J. Deng, S. Ghosh, *Heterocycles* **2012**, *84*, 843–878; e) R. Hsung, J. Deng, C. Ko, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5562–5565; f) P. Nagorny, A. Borovika, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 5719–5725.
- [6] a) R. Fuson, *Chem. Rev.* **1935**, *16*, 1–27; b) R. Fuson, R. Christ, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 893–897.
- [7] a) J. Johnson, M. Campbell, A. Parsons, P. Pohlhaus, S. Sanders, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6317–6325 und Lit. [3d].
- [8] Die erneute Reaktion von beiden bereits isolierten Produktisomeren führte unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen zu keiner Isomerisierung auch nach mehreren Stunden. Daher können Epimerisierung oder gegenseitige Umwandlung der Isomere unter diesen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.
- [9] 2 h wurde als Standardzeit für einen vollständigen Umsatz ausgewählt. Wenn die Reaktionen schon nach einer kürzeren Zeit beendet waren, wurde durch längeres Rühren mit dem Katalysator keine Verringerung von Ausbeute und d.r. festgestellt. Für weitere Details sei auf die Hintergrundinformationen verwiesen.

- [10] Erste Beispiele auf diesem Gebiet: a) S. S. Vershinin, R. M. Makayeva, L. N. Zorina, V. V. Zorin, D. L. Rahmankulov, *Russ. J. Gen. Chem.* **1996**, *66*, 1147–1149; ein weiteres Beispiel für ein maskiertes Donor-Akzeptor-Cyclopropan mit Olefin-Funktionalität: b) V. Ganesh, T. Kundu, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 380–399; zur Katalyse über temporäre Intramolekularität, siehe: c) N. Guimond, M. J. MacDonald, V. Lemieux, A. M. Beauchemin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16571–16577.

Eingegangen am 5. Februar 2016,  
veränderte Fassung am 7. März 2016  
Online veröffentlicht am 21. April 2016