

Schwefelylide

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201608144
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201608144

Schwefelylide durch (3+2)-Cycloaddition von Arinen mit Vinylsulfiden – stereoselektive Synthese hoch substituierter Alkene

Yuanming Li, Christian Mück-Lichtenfeld und Armido Studer*

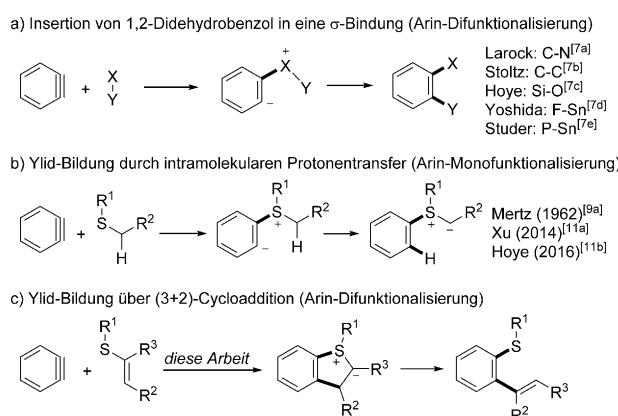
Abstract: Die Reaktion von *in situ* erzeugten Arinen mit Vinylsulfiden liefert benzanellierte Schwefelylide in einer (3+2)-Cycloaddition. Die intermediär auftretenden Ylide lassen sich mit Elektrophilen abfangen (über Protontransfer oder durch erneute Arinaddition) und nach anschließender β -Eliminierung mit hoher Stereoselektivität in di-, tri- oder tetra-substituierte Alkene überführen. Experimentelle Untersuchungen und DFT-Rechnungen beleuchten den Mechanismus dieser Kaskadenreaktion.

Arine erfuhren in den letzten Jahren verstärkte Aufmerksamkeit in der organischen Chemie,^[1,2] auch aufgrund der Entwicklung neuer Methoden zu ihrer Herstellung.^[3] Zudem nutzen zahlreiche neue Synthesemethoden Arine als Intermediate,^[4,5] und auch in der Naturstoffsynthese findet die Arinchemie Anwendung.^[6] Wegen ihres tiefliegenden LUMO reagieren Arine effizient mit vielen anionischen und neutralen Nukleophilen. Sie sind zudem dafür bekannt, unter Bildung von *ortho*-disubstituierten Arenen in zahlreiche σ -Bindungen zu insertieren (Schema 1a).^[7] Die Reaktion von Arinen mit Thioethern wurde überraschenderweise bisher nicht umfassend untersucht.^[8,9] Bislang wurde diesbezüglich gezeigt, dass bei Einsatz eines Alkythioethers, der ein α -CH-

Proton trägt, das primäre Arin-Zwitterion einen schnellen intramolekularen 1,4-Protontransfer durchläuft und so das entsprechende Schwefelylid^[10] erzeugt (Schema 1b), das anschließend zu wertvollen Produkten weiterreagieren kann.^[9a,11]

Hier berichten wir über die direkte (3+2)-Cycloaddition von Vinylthioethern ohne α -CH-Proton mit 1,2-Didehydrobenzol unter Bildung von Schwefelyliden, aus denen nach Protontransfer und β -Eliminierung mit hohen Stereoselektivitäten die entsprechenden trisubstituierten Alkene hervorgehen (Schema 1c). Mechanistische Experimente und auch theoretische Studien zu dieser Kaskade werden diskutiert (siehe Schema 6 und Abbildung 1). Man beachte zudem, dass die hier beschriebene Cycloaddition einen konzeptionell neuen Ansatz zur direkten Erzeugung von Schwefelyliden beschreibt. Des Weiteren zeigen wir, dass das intermediäre Schwefelylid je nach Vinylsubstituenten im Ausgangssulfid mit einem zweiten Arin reagieren kann, um nach Protontransfer und β -Eliminierung mit hoher Stereoselektivität te-trasubstituierte Alkene^[12] zu bilden.

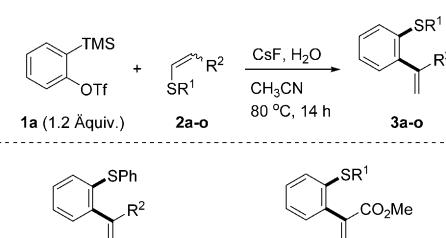
Wir begannen unsere Studien mit (*Z*)-3-(Phenylthio)acrylat (**2a**) und dem *o*-Silylaryltriflat **1a**^[3a] als Arinvorstufe (Schema 2). Bei einem umfangreichen Screening der Reaktionsbedingungen (siehe Hintergrundinformationen, SI) erzielten wir das beste Ergebnis für die Reaktion von **1a** (1.2 Äquiv.) mit **2a** (1 Äquiv.) in Gegenwart von CsF (2.4 Äquiv.) und H₂O (2 Äquiv.) in CH₃CN bei 80 °C über 14 h, wobei Thioether **3a** in einer Ausbeute von 63 % erhalten und 27 % des Startmaterials **2a** zurückgewonnen wurden. Die Ausbeute sank in Abwesenheit von Wasser drastisch (43 %),^[13] große Ansätze (4 mmol) gelangen mit einer Ausbeute an **3a** von 63 %.



Schema 1. Insertion von Arinen in σ -Bindungen und Reaktion mit Thioethern.

[*] Y. Li, Dr. C. Mück-Lichtenfeld, Prof. Dr. A. Studer
 Westfälische Wilhelms-Universität
 Organisch-Chemisches Institut
 Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
 E-Mail: studer@uni-muenster.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201608144> zu finden.



3a (63%, R ² = CO ₂ Me)	3i (50%, R ¹ = 2-Naphthyl)
3b (50%, R ² = CO ₂ Eti)	3j (60%, R ¹ = 4-MeC ₆ H ₄)
3c (60%, R ² = CO ₂ t-Bu)	3k (60%, R ¹ = 4-MeOC ₆ H ₄)
3d (45%, R ² = CONE ₂)	3l (50%, R ¹ = 2-BrC ₆ H ₄)
3e (35%, R ² = COPh)	3m (nicht erhalten, R ¹ = C ₆ F ₅)
3f (41%, R ² = COMe)	3n (50%, R ¹ = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)
3g (55%, R ² = CF ₃)	3o (19%, R ¹ = <i>t</i> -Bu); 3a (31%)
3h (5%, R ² = C ₆ H ₅)	

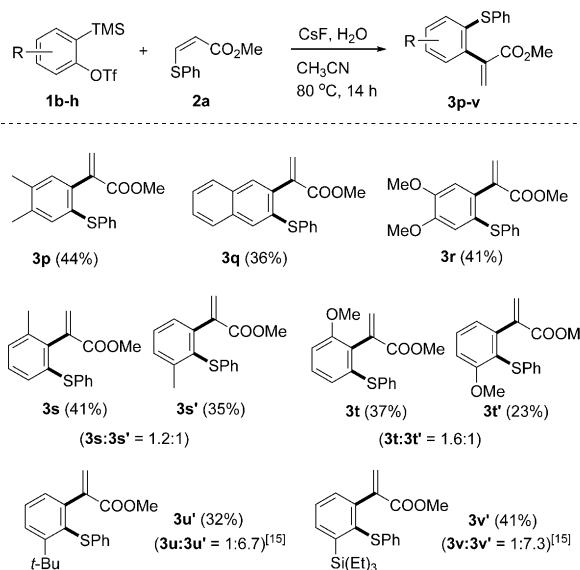
Schema 2. Reaktion von **1a** mit verschiedenen Vinylsulfiden. OTf = Trifluormethansulfonyl, TMS = Trimethylsilyl.

Unter den optimierten Bedingungen und Beibehalten von **1a** als Arin vorstufe wurde das Vinylsulfid variiert. Die Konfiguration des Ausgangsvinylsulfids beeinflusst das Reaktionsergebnis nicht; daher wurden die Sulfide **2b–o** entweder als reines *Z*-Isomer, als *E/Z*-Mischung oder als reines *E*-Isomer eingesetzt (siehe SI). Wie erwartet haben unterschiedliche Estersubstituenten keinen wesentlichen Einfluss auf das Reaktionsergebnis, und die angestrebten Produkte **3b** (Ethylester) und **3c** (*tert*-Butylester) wurden in Ausbeuten von 50 bzw. 60 % erhalten. Geringfügig niedrigere Ausbeuten resultierten für die amid- und ketofunktionalisierten Sulfide (siehe **3d–f**). Das trifluormethylierte Vinylsulfid lieferte das gewünschte Produkt **3g** in einer Ausbeute von 55 %. Bei Einsatz des phenylsubstituierten Derivats wurden nur geringe Mengen des Thioethers **3h** gebildet, und als Hauptprodukt fiel PhSPh an (siehe SI).

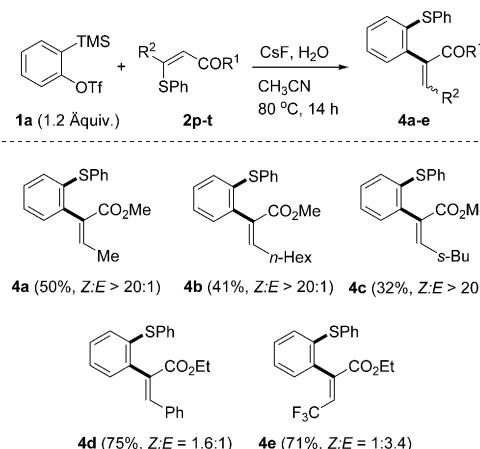
Anschließend untersuchten wir den Effekt des Substituenten R¹ durch Austausch der Phenylgruppe in **2a** gegen verschiedene Arylgruppen oder die *tert*-Butylgruppe (siehe **2i–o**). Arylsubstituenten mit elektronenschiebenden Gruppen wurden toleriert (siehe **3i,j**). Auch mit dem sterisch gehinderten elektronenärmeren *ortho*-Bromphenylsulfid **2l** fand die Reaktion statt, ergab aber eine etwas niedrigere Ausbeute (siehe **3l**). Der Einsatz des Vinylsulfids **2m** mit einer Pentafluorphenylgruppe führte nicht zur Bildung des angestrebten Reaktionsprodukts, und 77 % von **2m** wurden reisoliert, was sich vermutlich auf die reduzierte S-Nukleophilie des Perfluorderivats zurückführen lässt. Das sterisch gehinderte 2,6-Dimethylphenyl-substituierte Sulfid **2n** lieferte Alken **3n** in einer Ausbeute von 50 %. Der Einsatz des *tert*-Butylsulfids **2o** ergab das gewünschte Produkt **3o** in geringerer Ausbeute (19 %); hier fiel Hauptprodukt **3a** in einer Ausbeute von 31 % an isoliertem Produkt an. Offenbar reagiert **3o** mit 1,2-Didehydrobenzol zu **3a** weiter, über Aduktbildung, 1,4-Protontransfer und folgende C-S-Bindungs-spaltung unter Freisetzung von Isobutene.

In weiterführenden Studien untersuchten wir die Substratbreite der Reaktion bezüglich der Arinkomponente sowie die Regiochemie durch Verwendung asymmetrischer Arine, jeweils mit Vinylsulfid **2a** unter optimierten Bedingungen (Schema 3). Symmetrische Arine wie 2,3-Didehydronaphthalin und 3,4-Dimethoxy-1,2-didehydrobenzol liefern die gewünschten Produkte **3p–r** in moderaten Ausbeuten. Der Einsatz asymmetrischer Arine, wie 3-Methyl-1,2-didehydrobenzol und 3-Methoxy-1,2-didehydrobenzol, führte mit geringer Regioselektivität zu den entsprechenden Produkten **3s/3s'** und **3t/3t'** (Ausbeuten an isoliertem Produkt: 76 bzw. 60 %). Durch Vergrößern des 3-Substituenten im Arin-Intermediat konnte die Regioselektivität deutlich verbessert werden; 3-*tert*-Butyl-1,2-didehydrobenzol sowie 3-Triethylsilyl-1,2-didehydrobenzol^[14] ermöglichen die Bildung von **3u'** und **3v'** als Hauptisomere mit einer Regioselektivität von 7:1.^[15]

Als Nächstes wandten wir uns der Reaktion von trisubstituierten Vinylsulfiden **2p–t** mit Arinen zu (Schema 4). Die Reaktion von β-Phenylthiylcrotonsäureester **2p** mit **1a** ergab das trisubstituierte Alken **4a** in einer Ausbeute von 50 % als reines *Z*-Isomer. Ausgezeichnete Selektivitäten wurden auch im Fall der Hexyl- und *sec*-Butyl-substituierten Acrylate **2q**



Schema 3. Reaktion von **2a** mit verschiedenen Arinen.

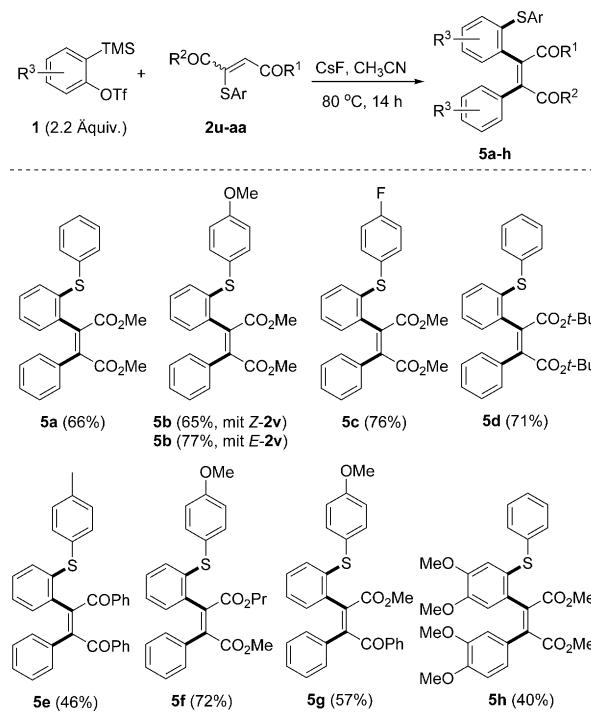


Schema 4. Herstellung trisubstituierter Alkene.

und **2r** bei Umsetzung zu **4b** bzw. **4c** erreicht. Der Zimtsäureester **2s** lieferte das angestrebte Produkt **4d** in guter Ausbeute, jedoch mit geringer *Z*-Selektivität. Ein CF₃-Substituent (**2t**) wird unter optimierten Bedingungen an der β-Position toleriert und führt zu **4e** in guten Ausbeuten (71 %) mit moderater *E*-Selektivität.^[16]

Überraschenderweise stellten wir mit den α-Ester- oder α-AcyI-substituierten Vinylsulfiden **2u–aa** einen anderen Reaktionsverlauf fest (Schema 5): Unter den beschriebenen optimierten Bedingungen resultierte aus der Reaktion von *in situ* generiertem 1,2-Didehydrobenzol mit (Z)-Phenylthiylmalonsäuredimethylester (**2u**) außer dem erwarteten trisubstituierten Alken auch das tetrasubstituierte *Z*-Alken **5a** (24 %). Optimierungsstudien (siehe SI) zeigten, dass diese Umsetzung am besten in Abwesenheit von Wasser und unter Verwendung von 2.2 Äquiv. an **1a** bei 80 °C über 14 h gelang (**5a**; Ausbeute an isoliertem Produkt: 66 %).

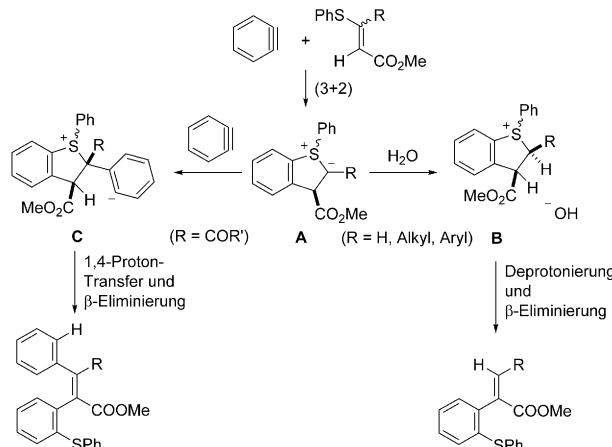
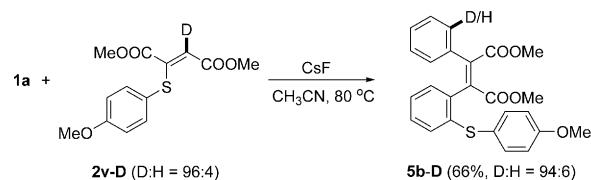
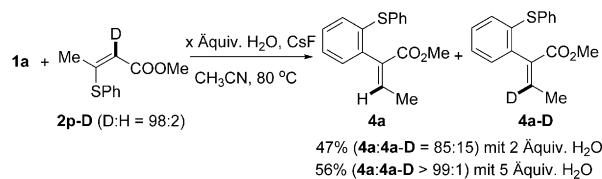
Höhere Ausbeuten wurden durch Austausch des S-Phenyl-Substituenten in **2u** durch *para*-Methoxy- (**2v**) oder *para*-Fluorophenyl-Substituenten (**2w**) erreicht; die entspre-



Schema 5. Herstellung tetrasubstituierter Alkene.

chenden Alkene **5b** bzw. **5c** wurden so in guten Ausbeuten erhalten (65 bzw. 76%). Die Vinylsulfide **2u**, **2v** und **2w** kamen als Z-Isomere zum Einsatz. Um den Einfluss der Konfiguration zu untersuchen, wiederholten wir die Reaktion mit (*E*)-**2v**: Alken **5b** ließ sich in einer Ausbeute von 77 % als reines Z-Isomer isolieren, was auf eine nicht stereospezifische Reaktion schließen lässt. Der *tert*-Butylmalonsäureester **2x** lieferte Produkt **5d** in einer Ausbeute von 71 %. Wie die erfolgreiche Umsetzung zu Alken **5e** ausgehend von **2y** zeigt, kann das Vinylsulfid auch mit zwei Benzoylgruppen aktiviert werden. Durch Einführen von zwei unterschiedlichen Funktionalitäten im Ausgangsmalonsäureester **2z** lässt sich vollständige Stereokontrolle zur Bildung von Alkenen mit vier unterschiedlichen Substituenten erzielen (siehe **5f**). Im Rahmen der Untersuchungen wurde so Ketoester **5g** aus **2aa** stereoselektiv hergestellt. Die Reaktion mit (*Z*)-Phenylthiylmalonsäuredimethylester (**2u**) wurde zudem mit 3,4-Dimethoxy-1,2-didehydrobenzol zum Produkt **5h** durchgeführt, um die Variabilität auf Seiten der Arinkomponente zu demonstrieren.

Um Einblicke in den Mechanismus zu erhalten, wiederholten wir die Reaktion von 1,2-Didehydrobenzol mit **2p** und **2v** unter Verwendung der entsprechenden deuterierten Sulphide **2p-D** und **2v-D** (Schema 6). Im Fall von **2p-D** wurde unter optimierten Bedingungen (2 Äquiv. H₂O) das Produkt **4a** in einer Ausbeute von 47 % und einem Deuteriumgehalt von lediglich 15 % isoliert. Für dieselbe Reaktion in Gegenwart von fünf Äquivalenten H₂O war der Deuteriumgehalt hingegen fast 0 %. Dies zeigt, dass H₂O in der Kaskade die Protonenquelle darstellt und ein intramolekularer Protonentransfer ausgeschlossen werden kann. Dies ließ sich zudem durch theoretische Studien untermauern, wo für den 1,2-Protontransfer eine hohe Barriere (35 kcal mol⁻¹) be-



Schema 6. Mechanistische Experimente und vorgeschlagener Mechanismus.

rechnet wurde (siehe SI).^[17] Mit **2v-D** erhielten wir das Produkt **5b-D** mit einem Deuteriumgehalt von 94 % in einer Ausbeute von 66 %, was einen intramolekularen Protontransfer anzeigt. Basierend auf diesen Studien schlagen wir den folgenden von DFT-Rechnungen gestützten Mechanismus vor (siehe unten): Das Vinylsulfid reagiert mit 1,2-Didehydrobenzol in einer (3+2)-Cycloaddition zum Schwefelylid **A**.^[18] In Gegenwart von Wasser wird **A** im Fall von R = H, Alkyl oder Aryl zum Sulfoniumsalz **B** protoniert. Die Protonierung erfolgt diastereoselektiv *anti* zum CO₂Me-Substituenten.^[19] In der folgenden *anti*-β-Eliminierung agiert das Hydroxidanion als Base und liefert somit die Alkene **3** und **cis**-**4**.

Trägt das Schwefelylid **A** Ester- oder Acylsubstituenten, wird es von 1,2-Didehydrobenzol zum Zwitterionaddukt **C** abgefangen, wobei die Abfangreaktion diastereoselektiv *anti* zur abschirmenden Esterfunktion verläuft. Dies erklärt zudem, warum *E*- und *Z*-Vinylsulfide oder Mischungen der beiden zum selben Produkt führen. Wie durch die Deuterierungsexperimente untermauert, führen intramolekularer 1,4-Protontransfer und folgende β-Eliminierung zu den tetrasubstituierten *cis*-Alkenen **5**.

Die vorgeschlagene einleitende (3+2)-Cycloaddition von 1,2-Didehydrobenzol mit dem Vinylsulfid **2a** (*E*- und *Z*-Isomer) wurde mithilfe von DFT-Rechnungen untersucht (PW6B95-D3/def2-TZVP + COSMO; mehr Details siehe SI). Wir stellten dabei eine asynchrone Bildung der beiden Bin-

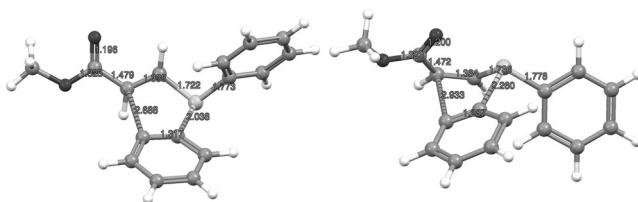


Abbildung 1. Übergangszustand der (3+2)-Cycloaddition von 1,2-Dihydrobenzol mit (*E*)-**2a** (links) und mit (*Z*)-**2a** (rechts).

dungen für beide Isomere fest (Abbildung 1). Trotz der anfänglichen Bildung der C-S-Bindung verläuft die Reaktion konzertiert, d.h., entlang des Reaktionspfads lässt sich kein anderes Intermediat ermitteln. Die freie Aktivierungsenthalpie ist mit $7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ für (*Z*)-**2a** und $8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für (*E*)-**2a** sehr gering und wird durch entropische Beiträge dominiert. Dies korreliert mit der hochreaktiven Natur der Arine. Aufgrund der pyramidalen Geometrie des Schwefelatoms können Schwefelylide **A** als *cis*- oder *trans*-Isomer gebildet werden, die freie Aktivierungsenthalpie für die gegenseitige Isomerisierung ist zu hoch (35 kcal mol^{-1} ; siehe SI).

Die Selektivität der einleitenden Cycloaddition von (*E*)-**2a** wird durch die Konformation um die C-SPh- σ -Bindung kontrolliert. Insgesamt konnten wir vier Konformere von (*E*)-**2a** mit ähnlichen Energien finden, die zu ähnlichen Energien der Übergangszustände (ÜZ) führen, wobei zwei ÜZ zum *cis*-S-Ylid **A** und zwei zum *trans*-S-Ylid **A** führen. (In Abbildung 1 ist nur der ÜZ mit der geringsten Energie dargestellt, der zum *cis*-S-Ylid **A** führt; für alle Weiteren siehe die SI.) Hieraus folgt, dass die Cycloaddition nicht stereoselektiv verläuft.^[19] Im Unterschied dazu wurde für Substrat (*Z*)-**2a** ein Hauptkonformer gefunden, das über den ÜZ mit der niedrigsten Energie stereoselektiv zum *trans*-S-Ylid **A** reagiert (Abbildung 1).

Zusammenfassend präsentieren wir einen neuen Ansatz zur direkten Erzeugung von Schwefelyliden durch eine Reaktion von *in situ* generierten Arinen mit Arylvinylsulfiden. Die Schwefelylide können entweder protoniert oder durch ein zweites Äquivalent des Arins abgefangen werden, und es resultieren dabei hoch substituierte Alkene. Die vorgestellte Chemie ist in unseren Augen nicht nur mit Blick auf die neue Reaktivität interessant (ein neuer Ansatz zur direkten Bildung von S-Yliden), sondern ist auch zur Herstellung hoch substituierter Alkene als reine Stereoisomere nützlich.

Danksagung

Wir danken Dr. Klaus Bergander für die NMR-spektroskopischen Messungen und Dr. Shyamal Chakrabarty für die Bereitstellung einiger der verwendeten Triflate. Diese Arbeit wurde durch das China Scholarship Council (Stipendium für Y. Li) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Stichwörter: Alkene · Arine · Cycloadditionen · Schwefelylide · Synthesemethoden

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14435–14438
Angew. Chem. **2016**, *128*, 14649–14653

- [1] a) H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 502–528; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 518–546; b) R. Sanz, A. Suárez, *Arene Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2015**, S. 299–336.
- [2] a) R. Sanz, *Org. Prep. Proced. Int.* **2008**, *40*, 215–291; b) A. E. Goetz, S. M. Bronner, J. D. Cisneros, J. M. Melamed, R. S. Paton, K. N. Houk, N. K. Garg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2758–2762; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2812–2816.
- [3] a) Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1211–1214; b) I. Sapountzis, W. Lin, M. Fischer, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4364–4366; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4464–4466; c) A. M. Dyke, A. J. Hester, G. C. Lloyd-Jones, *Synthesis* **2006**, 4093–4112; d) T. K. Shah, J. M. Medina, N. K. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4948–4954.
- [4] a) H. Yoshida, J. Ohshita, A. Kunai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 199–219; b) A. Bhunia, S. R. Yetra, A. T. Biju, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140–3152; c) Y. Zeng, L. Zhang, Y. Zhao, C. Ni, J. Zhao, J. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2955–2958; d) R. Karmakar, D. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4459–4470.
- [5] D. Wu, H. Ge, S. H. Liu, J. Yin, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22727–22738.
- [6] a) C. M. Gampe, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3766–3778; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3829–3842; b) P. M. Tedross, B. M. Stoltz, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550–3577.
- [7] a) Z. Liu, R. C. Larock, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13112–13113; b) U. K. Tambar, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5340–5341; c) T. R. Hoye, B. Baire, D. Niu, P. H. Willoughby, B. P. Woods, *Nature* **2012**, *490*, 208–212; d) H. Yoshida, R. Yoshida, K. Takaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8629–8632; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8791–8794; e) Y. Li, S. Chakrabarty, C. Mück-Lichtenfeld, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 802–806; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 813–817. Siehe auch: f) D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3579–3581; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3659–3661; g) T. Taniguchi, D. P. Curran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13150–13154; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13366–13370; h) B. Rao, X. Zeng, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 314–317.
- [8] J. Nakayama, *J. Sulfur Chem.* **2009**, *30*, 393–468.
- [9] a) V. Franzen, H.-I. Joschek, C. Mertz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *654*, 82–91; b) H. Hellmann, D. Eberle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *662*, 188–201; c) H. H. Wasserman, J. M. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5322–5323.
- [10] a) A.-H. Li, L.-X. Dai, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2341–2372; b) V. K. Aggarwal, C. L. Winn, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 611–620; c) E. M. McGarrigle, E. L. Myers, O. Illa, M. A. Shaw, S. L. Riches, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5841–5883; d) X.-L. Sun, Y. Tang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 937–948; e) L.-Q. Lu, J.-R. Chen, W.-J. Xiao, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1278–1293; f) J.-R. Chen, X.-Q. Hu, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5301–5365.
- [11] a) H.-D. Xu, M.-Q. Cai, W.-J. He, W.-H. Hu, M.-H. Shen, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 7623–7626; b) J. Chen, V. Palani, T. R. Hoye, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4318–4321.
- [12] Stereoselektive Synthese hoch substituierter Alkene: a) K. Itami, T. Kamei, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14670–14671; b) K. Itami, M. Mineno, N. Muraoka, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11778–11779; c) C. Zhou, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3765–3777; d) H. Tsuji, Y. Ueda, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11854–11855; e) Z. He, S. Kirchberg, R. Fröhlich, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3699–3702; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3759–3762; f) Z. He, B. Wibbeling, A. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3639–3647; g) J. Jiao, K. Nakajima, Y. Nishihara, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3294–3297; h) C. Zhu, G. Xu, D. Ding, L. Qiu, J. Sun, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4244–4247; i) J. Dai, M.

- Wang, G. Chai, C. Fu, S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2532–2535; j) X. Wang, A. Studer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2977–2980.
- [13] T. Kaicharla, M. Thangaraj, A. T. Biju, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1728–1731.
- [14] S. M. Bronner, J. L. Mackey, K. N. Houk, N. K. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13966–13969.
- [15] Nur das Hauptisomer wurde isoliert und das Verhältnis über ¹H-NMR-Spektroskopie des Rohprodukts bestimmt. Die Selektivität beim Silylderivat kann durch das „distortion model“ (Lit. [14]) verstanden werden, und die Selektivität beim *tert*-butylierten Arin wird über sterische Effekte kontrolliert unter der Annahme, dass der SPh-Substituent sterisch weniger anspruchsvoll ist als die Esterfunktion.
- [16] Die *E*-Selektivität stieg auf 14:1 wenn die 3.4:1-Mischung 12 h unter Standardbedingungen behandelt wurde, was auf eine Isomerisierung von **4e** schließen lässt. Dagegen änderte sich die *Z/E*-Selektivität nicht im Fall von **4d** (siehe SI).
- [17] In Abwesenheit von H₂O kann auch CH₃CN als Protodonator fungieren, wie durch ein Experiment in CD₃CN gezeigt wurde; siehe SI.
- [18] W. Ye, L. Zhang, C. Ni, J. Rong, J. Hu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10596–10599.
- [19] Die Protonierung oder Arinaddition erfolgt jeweils *trans* zur Esterfunktion. Wir vermuten, dass wegen der signifikant kürzeren C-C-Bindungen gegenüber den C-S-Bindungen die Esterfunktion näher zum reagierenden C-Atom liegt als die S-Phenylgruppe, und daher schirmt die Esterfunktion im *trans*-S-Ylid **A** das eintretende Elektronenophil besser ab als die SPh-Gruppe.

Eingegangen am 20. August 2016
Online veröffentlicht am 13. Oktober 2016