

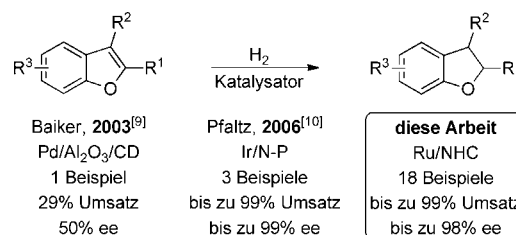
Ruthenium-NHC-katalysierte hoch asymmetrische Hydrierung von Benzofuranen**

Nuria Ortega, Slawomir Urban, Bernhard Beiring und Frank Glorius*

Die asymmetrische Hydrierung von aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen ist einer der direktesten Wege zur Synthese von gesättigten oder teilweise gesättigten cyclischen Molekülen, die in vielen biologisch aktiven Verbindungen enthalten sind.^[1] Beginnend mit einer Arbeit von Murata und Mitarbeitern im Jahr 1987, welche bei der Hydrierung von 2-Methylchinoxalin erstmals einen Enantiomerenüberschuss erzielen konnten, wurden beeindruckende Fortschritte in der asymmetrischen Hydrierung von gewissen Heterocyclen gemacht. Hauptsächlich N-Heterocyclen wie Chinoline,^[3] Chinoxaline^[2,4] und Indole^[5] wurden erfolgreich mit über 90 % *ee* auf homogenkatalysiertem Weg unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren oder Brønsted-Säure-Organokatalysatoren zu den entsprechenden Tetrahydrochinolinen, Tetrahydrochinoxalinen und Indolinen reduziert. Trotz großer Anstrengungen in den letzten Jahren stellt die asymmetrische Hydrierung einiger wichtiger Substratklassen, speziell (Nicht-N-)Heterocyclen wie Furane, Thiophene, Benzofurane und Benzothiophene noch immer eine Herausforderung dar. Daher sind neue, effiziente und hoch enantioselektive Methoden, welche Zugang zu den entsprechenden reduzierten Analoga bieten, äußerst wünschenswert.

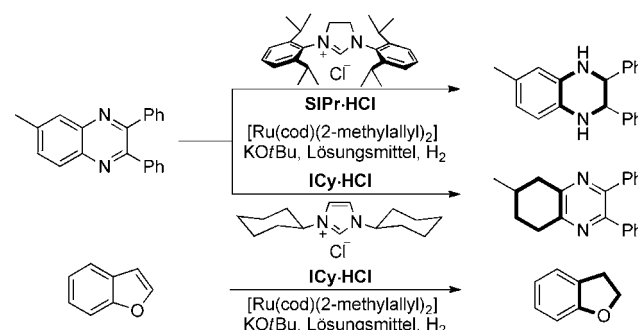
In der Literatur finden sich zahlreiche Berichte zur Synthese von 2,3-Dihydrobenzofuranen.^[6] Auch wenn die Hydrierung als der direkteste Weg zu diesen Produkten erscheint, ist dieser Prozess schwieriger als die Hydrierung vieler anderer heterocyclischer Verbindungen.^[7] Häufig wird die teilweise Zersetzung des Furanrings zum 2-Ethylcyclohexanol und β -Cyclohexylethanol beobachtet.^[6,8] Bezüglich der asymmetrischen Hydrierung von Benzofuranen finden sich lediglich zwei Berichte in der Literatur: 2003 konnten Baiker und Mitarbeiter mit einer Kombination aus Pd/Al₂O₃ und Cinchonidinderivaten die reduzierte 2-Benzofurancarbonsäure mit 50 % *ee* in geringer Ausbeute erhalten.^[9] Auf dem Gebiet der homogenen Katalyse nutzten Pfaltz und

Mitarbeiter Pyridin-Phosphinit-Iridium-Komplexe um einige 2,3-Dihydrobenzofurane mit exzellenten Enantiomerenüberschüssen zu erhalten (Schema 1).^[10] Allerdings waren längere Reaktionszeiten nötig, und es wurden nur drei dieser Substrate beschrieben. Hier berichten wir über eine sehr effiziente, hoch regio- und enantioselektive Hydrierung von substituierten Benzofuranen unter milden Bedingungen.



Schema 1. Asymmetrische Hydrierung von Benzofuranen.

Kürzlich haben wir über eine neue Methode zur enantioselektiven Hydrierung des carbocyclischen Rings substituiert Chinoxaline unter Verwendung des Rutheniumkomplexes eines chiralen N-heterocyclischen Carbens^[11] (NHC) berichtet.^[12] Dies war das erste Beispiel einer katalysierten asymmetrischen Hydrierung eines carbocyclischen Rings einer aromatischen Verbindung. Zusätzlich könnte über die Wahl des NHCs zwischen der selektiven Hydrierung des Carbocyclus (mit dem NHC ICy) und des Heterocyclus (mit dem NHC SIPr) umgeschaltet werden (Schema 2). Obwohl die Struktur und die Wirkungsweise dieses neuen Katalysatorsystems noch nicht bekannt sind, haben wir seine Reaktivität an anderen anspruchsvollen Substraten untersucht. Überraschenderweise wurde, als wir den mit ICy ge-



Schema 2. Umschalten zwischen der Hydrierung des Carbocyclus und des Heterocyclus. Es wurden jeweils vollständige Regioselektivitäten (> 99:1) und quantitative Ausbeuten erzielt.

[*] Dr. N. Ortega, S. Urban, B. Beiring, Prof. Dr. F. Glorius
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Organisch-Chemisches Institut
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: glorius@uni-muenster.de
Homepage:
<http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/glorius/index.html>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 858) für großzügige finanzielle Unterstützung. Die Forschung von F.G. wird unterstützt durch den Alfred-Krupp-Preis für junge Hochschullehrer der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung. Ebenfalls danken wir BASF (Prof. Dr. Klaus Ditrach) für die Spende kostbarer chiraler Amine (ChiPros). NHC = N-heterocyclisches Carben.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107811> zu finden.

bildeten Ru-Katalysator in der Hydrierung von Benzofuran anwendeten, selektiv der heterocyclische Ring reduziert und ausschließlich das entsprechende 2,3-Dihydrobenzofuran erhalten.

Interessanterweise ergab auch die Hydrierung von 2-Phenylbenzofuran (**1a**) das entsprechende racemische 2,3-Dihydrobenzofuran **2a** in quantitativer Ausbeute und mit vollständiger Regioselektivität. Ermutigt durch diese Ergebnisse testeten wir, ob der zuvor entwickelte chirale Ruthenium-NHC-Komplex, gebildet aus dem Imidazoliumsalz **3a**, eine enantioselektive Hydrierung von substituierten Benzofuranen vermitteln kann.^[13] Als wir **1a** im Hydrierprozess bei 60 bar H₂ und 80 °C einsetzten, konnte allerdings, wahrscheinlich wegen Zersetzung des Katalysators, nur Startmaterial zurückgewonnen werden (Tabelle 1, Nr. 1). Bei niedrigerer Temperatur von 40 °C wurde jedoch ein vollständiger

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die asymmetrische Hydrierung von 2-Phenylbenzofuran (**1a**).^[a]

Nr.	NHC-HX	Lösungsmittel	T [°C]	p(H ₂) [bar]	Ausb. ^[b] [%]	e.r. ^[c]
1	3a	Toluol	80	60	n.b.	n.b.
2	3a	Toluol	40	60	> 99	96:4
3	3b	Toluol	40	60	> 99	94:6
4	3a	Toluol	25	10	> 99	97:3
5	3a	<i>n</i> -Hexan	25	10	> 99	99:1

[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(cod)(2-methylallyl)₂] (0.015 mmol), KOtBu (0.045 mmol) und **3a** oder **3b** (0.03 mmol) wurden bei 70 °C im gezeigten Lösungsmittel (2 mL) für 12 h gerührt, danach wurde dies zu **1a** (0.30 mmol) gegeben und die Hydrierung fand unter oben aufgeführten Bedingungen über 16 h statt. [b] Angegeben sind Ausbeuten an isoliertem Produkt. [c] E.r.-Werte wurden mit HPLC an einer chiralen stationären Phase bestimmt; n.b. = nicht bestimmt.

Umsatz zum gewünschten Produkt erreicht. Darüber hinaus wurde ein gutes Enantiomerenverhältnis von 96:4 erhalten. Weiterhin war es möglich, die Reaktion bei noch niedrigerer Temperatur (25 °C) und geringerem Wasserstoffdruck (10 bar) durchzuführen, was reproduzierbar einen leichten Anstieg des Enantiomerenverhältnisses auf 97:3 mit sich brachte (Nr. 4). Die Variation des Lösungsmittels ergab, dass unpolare, aprotische Lösungsmittel wie *n*-Hexan und Toluol für diese Umsetzung am besten geeignet sind, wobei die Verwendung von *n*-Hexan eine Steigerung des Enantiomerenverhältnisses auf 99:1 ergab (Nr. 5). Die Verwendung des aus **3b** erhaltenen ungesättigten NHCs führte zu vergleichbaren Ergebnissen im Umsatz und der Regioselektivität, jedoch sank das Enantiomerenverhältnis des Produktes **2a** leicht (Nr. 3).

Nachdem die optimierten Reaktionsbedingungen feststanden, wurden zahlreiche substituierte Benzofurane getes-

tet, um die Vielfältigkeit des Katalysatorsystems zu untersuchen (Tabelle 2). Interessanterweise verändert sich die Reaktivität der 2-Phenylbenzofurane deutlich mit den elektro-

Tabelle 2: Substratbreite der asymmetrischen Hydrierung der Benzofurane **1a–q**.^[a]

1a-q		2a-q			
	2a 99% (99:1 e.r.)		2b 73% (96:4 e.r.) ^[b]		2c 99% (99:1 e.r.) ^[b]
	2d 99% (99:1 e.r.) ^[b]		2e 99% (99:1 e.r.) ^[b]		2f 99% (98.5:1.5 e.r.)
	2g 99% (99:1 e.r.)		2h ^[c] 99% (96:4 e.r.) 99% (96:4 e.r.) ^[d]		2i 99% (95:5 e.r.)
	2j 99% (94:6 e.r.)		2k 99% (93.5:6.5 e.r.)		2l 38% (87.5:12.5 e.r.) ^[b]
	2m 99% (92:8 e.r.)		2n 99% (99:1 e.r.)		2o 99% (93:7 e.r.)
	2p 99% (79:21 e.r.) ^[b]		2q 99% (99:1 e.r.) ^[b]		

[a] [Ru(cod)(2-methylallyl)₂] (0.015 mmol), **3a** (0.03 mmol), KOtBu (0.045 mmol), *n*-Hexan (2 mL) wurden bei 70 °C für 12 h gerührt, danach wurde dies zu den Substraten **1a–q** (0.3 mmol) gegeben. Die Hydrierung wurde bei 10 bar H₂ und 25 °C für 16 h durchgeführt. Angegeben sind Ausbeuten an isoliertem Produkt. E.r.-Werte wurden mit HPLC an einer chiralen stationären Phase bestimmt. Die Zuordnung der stereochemischen Konfiguration der 2-Alkyl- und Aryl-substituierten Produkte erfolgte in Analogie zu **2h** und Corsifuran A. [b] Die Reaktion wurde bei 60 bar H₂ und 40 °C für 16 h durchgeführt. [c] Die absolute Konfiguration von **2h** wurde durch Vergleich der Daten der optischen Rotation mit einem in der Literatur beschriebenen Wert bestimmt (siehe die Hintergrundinformationen). Zudem gelang die Synthese von Corsifuran A,^[15] eines 2-Aryl-substituierten 2,3-Dihydrobenzofurans, mit der hier beschriebenen Methode, was erneut den Vergleich der optischen Rotation mit in der Literatur beschriebenen Daten ermöglichte. [d] Mit 0.5 Mol-% Katalysator.

nischen Eigenschaften der Substituenten: Wenn der Phenylring elektronenziehende Gruppen in *para*-Position enthält, wie Fluor (**1g**) oder Trifluormethyl (**1f**), läuft die Reaktion leicht bei 10 bar Wasserstoffdruck und Raumtemperatur, mit vollständigem Umsatz und sehr gutem Enantiomerenverhältnis, ab. Wenn jedoch der Phenylring elektronenschiebende Substituenten, z.B. eine Methoxygruppe (**1e**), trägt, wurde ein geringer Umsatz zum gewünschten Produkt beobachtet. Im letzteren Fall konnte aber ein vollständiger Umsatz erreicht werden, indem die Reaktion bei 60 bar

Wasserstoffdruck und 40°C durchgeführt wurde; das exzellente Enantiomerenverhältnis von 99:1 blieb auch unter diesen Bedingungen erhalten. Außerdem wurde der Effekt des Substitutionsmusters am 2-Phenylring auf die Reaktivität untersucht. Die Reaktion gelingt gut mit 2-(*p*-Tolyl)benzofuran (**1d**) und 2-(*m*-Tolyl)benzofuran (**1c**) bei vollständigem Umsatz und Enantiomerenverhältnissen von 99:1, aber im Fall von 2-(*o*-Tolyl)benzofuran (**1b**) sinkt die Reaktivität, und das Produkt konnte nur in 73 % Ausbeute und mit e.r. 96:4 isoliert werden. Unseres Wissens ist dies der erste Bericht über eine hoch asymmetrische Hydrierung von arylsubstituierten Benzofuranen.

Im Fall von alkylsubstituierten Benzofuranen läuft die Reaktion für viele primäre und sekundäre Alkylketten mit perfektem Umsatz und hoher Enantioselektivität ab (**1h–k**). Unter Beibehaltung des vollständigen Umsatzes wurde eine leichte Verminderung des Enantiomerenverhältnisses beobachtet, wenn die Länge oder Substitution der Kette erhöht wurde. Die Reaktion funktioniert sogar mit dem 2-(*tert*-Butyl)benzofuran (**1l**), wenn auch mit geringerem Umsatz und Enantiomerenüberschuss. Das gewünschte Produkt konnte ebenfalls für das 2-Benzylbenzofuran (**1m**) mit e.r. 92:8 erhalten werden. Der Wechsel des Substituenten zur Position 3 in **1o** führte zu einer leichten Verminderung der Enantioselektivität (93:7), verglichen mit dem Regioisomer **1h**, aber die perfekte Regioselektivität und der Umsatz blieben erhalten. Die absolute Konfiguration konnte, durch Vergleich der Daten der optischen Rotation von **2h**, als *R* zugeordnet werden (siehe Tabelle 2).

Überdies wurde der Einfluss der Substitution am Carbocyclus des Benzofurans untersucht. Wenn 6-(*tert*-Butyl)-2-phenylbenzofuran (**1n**) eingesetzt wurde, konnte das entsprechende 2,3-Dihydrobenzofuran **2n**, verglichen mit dem Analogon **2a**, ohne Veränderung des Enantiomerenverhältnisses oder der Reaktivität erhalten werden. Weiterhin wurde der Einfluss der Anwesenheit weiterer aromatischer Ringe untersucht. Die Hydrierung von 2-(Benzofuran-2-yl)pyridin (**1p**) ergab das entsprechende 2,3-Dihydrobenzofuran-Derivat **2p** ohne Anzeichen für die Hydrierung des Pyridinrings, jedoch sank das Enantiomerenverhältnis erheblich im Vergleich zum Phenylanalogon **1a**. Der Grund für diese Beobachtung könnte mit der Fähigkeit des Substrats, ein Chelat zu bilden, zusammenhängen. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde auch 3-(Benzofuran-2-yl)pyridin (**1q**) hydriert, was ausschließlich zur Bildung des 2,3-Dihydrobenzofurans **2q** mit einem exzellenten Enantiomerenverhältnis von 99:1 führte.

Mit all den vorliegenden Ergebnissen entschieden wir uns, das kinetische Verhalten dieses Hydrierprozesses zu untersuchen. Hierzu wurde das 2-Methylbenzofuran (**1h**) als Modells substrat gewählt. Zunächst wurde herausgefunden, dass eine signifikant reduzierte Katalysatormenge (0.5 Mol-%) ausreicht, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen und eine TON von 200 zu erreichen (Tabelle 2). Weiterhin wurde die Reaktion unter Verwendung von 0.5 Mol-% Katalysator nach bestimmten Zeitabschnitten gestoppt und analysiert. Überraschenderweise war die Reaktion schon nach 2 Stunden vollendet. Als die Reaktionszeit allerdings auf 1 Stunde reduziert wurde, konnte nur Startmaterial zurückgewonnen

werden.^[14] Eine genauere Untersuchung zeigte, dass nahezu alles Substrat zwischen 70 und 80 Minuten zu 2-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran (**2h**) umgesetzt wurde, was eine TOF von 1092 h⁻¹ ergibt. Es scheint, dass eine Induktionsperiode von 1 h benötigt wird, um die katalytisch aktive Spezies zu bilden. Einmal gebildet, liefert diese Spezies den meisten Umsatz innerhalb von 10 Minuten, was die hohe Effektivität des Katalysators belegt.

Wir haben einen chiralen Ruthenium-NHC-Komplex erfolgreich in einer sehr effektiven, regioselektiven und hoch asymmetrischen Hydrierung von substituierten Benzofuranen angewendet. Hervorzuheben sind die vom Katalysator erreichten sehr hohen TOF- und guten TON-Werte. Darüber hinaus haben wir eine sehr einfache und direkte Methode zur asymmetrischen Synthese von wertvollen 2,3-Dihydrobenzofuranen vorgestellt. Die Charakterisierung des Katalysators, mechanistische Aspekte der Reaktion und die Hydrierung weiterer anspruchsvoller Substrate werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem Handschuhkasten wurden [Ru(cod)(2-methylallyl)₂] (4.8 mg, 0.015 mmol), **3a** (14.1 mg, 0.03 mmol) und wasserfreies KO^tBu (5.0 mg, 0.045 mmol) in ein ausgeheiztes druckstabiles Reaktionsgefäß mit Rührmagnet eingewogen. Außerhalb des Handschuhkastens wurde die Mischung unter Argon in Hexan (2 mL) suspendiert und 12 h bei 70°C gerührt. Die Suspension wurde unter Argon in ein Glasgefäß überführt, welches das Benzofuran **1a–q** (0.03 mmol) und einen Rührmagnet enthielt. Anschließend wurde das Glasgefäß in einem 150-mL-Edelstahlhochdruckreaktor unter Argon platziert. Der Reaktor wurde verschlossen und jeweils dreimal mit Wasserstoffgas gefüllt (10 bar bzw. 60 bar) und entlüftet, bevor der angegebene Reaktionsdruck eingestellt wurde. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 25°C bzw. 40°C gerührt. Nach dem vorsichtigen Entlüften des Reaktors wurde die Reaktionsmischung unter Verwendung von Pentan/EtOAc (9:1) über Kieselgel filtriert, um die analytisch reine Verbindung **2a–q** zu erhalten. Das Enantiomerenverhältnis aller Verbindungen wurde mit HPLC an einer chiralen stationären Phase bestimmt.

Eingegangen am 6. November 2011

Online veröffentlicht am 3. Januar 2012

Stichwörter: 2,3-Dihydrobenzofurane · Asymmetrische Hydrierungen · Heterocyclen · N-Heterocyclische Carbene · Ruthenium

- [1] Übersichtsartikel zur Hydrierung aromatischer Verbindungen: a) P. J. Dyson, *Dalton Trans.* **2003**, 2964; b) F. Glorius, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 4171; c) Y. G. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1357; d) R. Kuwano, *Heterocycles* **2008**, 76, 909.
- [2] S. Murata, T. Sugimoto, S. Matsuura, *Heterocycles* **1987**, 26, 763.
- [3] Ausgewählte Beispiele für die asymmetrische Hydrierung von Chinolinen: a) W. B. Wang, S. M. Lu, P. Y. Yang, X. W. Han, Y. G. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10536; b) L. Xu, K. H. Lam, J. Ji, J. Wu, Q. H. Fan, W. H. Lo, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2005**, 1390; c) M. T. Reetz, X. Li, *Chem. Commun.* **2006**, 2159; d) M. Rueping, A. P. Antonchick, T. Theissmann, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3683; e) W. J. Tang, S. F. Zhu, L. J. Xu, Q. L. Zhou, Q. H. Fan, H. F. Zhou, K. Lam, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2007**, 613;

- f) Z. J. Wang, G. J. Deng, Y. Li, Y. M. He, W. J. Tang, Q. H. Fan, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1243; g) Z. W. Li, T. L. Wang, Y. M. He, Z. J. Wang, Q. H. Fan, J. Pan, L. J. Xu, *Org. Lett.* **2008**, 10, 5265; h) N. Mršić, L. Lefort, J. A. F. Boogers, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1081; i) M. Rueping, T. Theissmann, S. Raja, J. W. Bats, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1001; j) S. M. Lu, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1101; k) X.-B. Wang, Y.-G. Zhou, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 5640; l) H. F. Zhou, Z. W. Li, Z. J. Wang, T. L. Wang, L. J. Xu, Y. M. He, Q. H. Fan, J. Pan, L. Q. Gu, A. S. C. Chan, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8464; m) Z. J. Wang, H. F. Zhou, T. L. Wang, Y. M. He, Q. H. Fan, *Green Chem.* **2009**, 11, 767; n) F.-R. Gou, W. Li, X. Zhang, Y.-M. Liang, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2441; o) T. Wang, L.-G. Zhuo, Z. Li, F. Chen, Z. Ding, Y. He, Q.-H. Fan, J. Xiang, Z.-X. Yu, A. S. C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9878. Verwendung eines chiralen Auxiliars in der heterogenkatalysierten asymmetrischen Hydrierung von Pyridinen und Chinolinen: p) F. Glorius, N. Spielkamp, S. Holle, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2850; q) M. Heitbaum, R. Fröhlich, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 357.
- [4] Ausgewählte Beispiele für die asymmetrische Hydrierung von Chinoxalinen: a) C. Bianchini, P. Barbaro, G. Scapacci, E. Farnetti, M. Graziani, *Organometallics* **1998**, 17, 3308; b) C. Bianchini, P. Barbaro, G. Scapacci, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 26; c) C. J. Cobley, J. P. Henschke, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 195; d) J. P. Henschke, M. J. Burk, C. G. Malan, D. Herzberg, J. A. Peterson, A. J. Wildsmith, C. J. Cobley, G. Casy, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 300; e) L. Qiu, F. Y. Kwong, J. Wu, W. H. Lam, S. Chan, W. Y. Yu, Y. M. Li, R. Guo, Z. Zhou, A. S. C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5955; f) W. Tang, L. Xu, Q.-H. Fan, J. Wang, B. Fan, Z. Zhou, K.-H. Lam, A. S. C. Chan, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9135; g) N. Mršić, T. Jerphagnon, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2549; h) M. Rueping, F. Tato, F. R. Schoepke, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2688; i) D. Cartigny, T. Nagano, T. Ayad, J. P. Genêt, T. Ohshima, K. Mashima, V. R. Vidala, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1886; j) Q.-A. Chen, D.-S. Wang, Y.-G. Zhou, Y. Duan, H.-J. Fan, Y. Yang, Z. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6126.
- [5] Ausgewählte Beispiele für die asymmetrische Hydrierung von Indolen: a) R. Kuwano, K. Sato, T. Kurokawa, D. Karube, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7614; b) R. Kuwano, K. Kaneda, T. Ito, K. Sato, T. Kurokawa, Y. Ito, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2213; c) R. Kuwano, M. Kashiwabara, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2653; d) N. Mršić, T. Jerphagnon, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, 21, 7; e) A. Baeza, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2036; f) D.-S. Wang, Q. A. Chen, W. Li, C. B. Yu, Y. G. Zhou, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8909; g) D.-S. Wang, J. Tang, Y.-G. Zhou, M.-W. Chen, Y. Duan, G.-F. Jiang, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 803; h) Y. Duan, M.-W. Chen, Z.-S. Ye, D.-S. Wang, Q.-A. Chen, Y.-G. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 7193.
- [6] Übersichtsartikel zum derzeitigen Stand der Synthese von 2,3-Dihydrobenzofuranen: F. Bertolini, M. Pineschi, *Org. Prep. Proced. Int.* **2009**, 41, 385.
- [7] E. Baralt, S. J. Smith, J. Hurwitz, I. T. Horvatz, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5187.
- [8] N. I. Shuikin, I. I. Dmitriev, T. P. Dobrynina, *Chem. Abstr.* **1941**, 35, 2508.
- [9] M. Maris, W.-R. Huck, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2003**, 219, 52.
- [10] a) S. Kaiser, S. P. Smidt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5194. Weitere Pionierarbeiten mit Ir/P-N-Komplexen: b) S. Bell, B. Wüstenberg, S. Kaiser, F. Menges, T. Netscher, A. Pfaltz, *Science* **2006**, 311, 642; c) D. H. Woodmansee, M.-A. Müller, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Chem. Sci.* **2010**, 1, 72.
- [11] Zur Verwendung von NHCs als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse und Organometallchemie: a) S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, Berlin, **2007**; c) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768; d) S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1523; e) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612. Übersichtsartikel zu den physikochemischen Eigenschaften von NHCs: f) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940. Übersichtsartikel zu NHC-Organokatalyse: g) K. Hirano, I. Piel, F. Glorius, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 786; h) A. T. Biju, N. Kuhl, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 1182; i) H. U. Vora, T. Rovis, *Aldrichimica Acta* **2011**, 44, 3; j) V. Nair, R. S. Menon, A. T. Biju, C. R. Sinu, R. R. Paul, A. Jose, V. Sreekumar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5336; k) P.-C. Chiang, J. W. Bode, *N-Heterocyclic Carbenes as Organic Catalysts in N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools* (Hrsg.: S. Díez-González), Royal Society of Chemistry, London, **2011**, S. 399; l) J. L. Moore, T. Rovis, *Top. Curr. Chem.* **2010**, 291, 77; m) E. M. Phillips, A. Chan, K. A. Scheidt, *Aldrichimica Acta* **2009**, 42, 55; n) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5606.
- [12] S. Urban, N. Ortega, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3803.
- [13] Der Katalysator wurde vor der Reaktion erzeugt: [Ru(cod)(2-methylallyl)₂], KOrBu und das Imidazoliumsalz (**3a** oder **3b**) wurden 12 h bei 70 °C in Hexan gerührt, wonach dies zu **1a** gegeben und die Hydrierung unter den in Tabelle 1 gezeigten Bedingungen durchgeführt wurde.
- [14] NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeuten sind angegeben. Für weitere Informationen siehe die Hintergrundinformationen.
- [15] Über die Synthese von Corsifuran A wird in Kürze berichtet werden.