



[2+2]-Photocycloaddition von 3-Alkenyloxy-2-cycloalkenonen: enantioselektive Lewis-Säure-Katalyse und Ringerweiterung**

Richard Brimiouille und Thorsten Bach*

Abstract: Durch Verwendung substöchiometrischer Mengen (50 Mol-%) einer chiralen Lewis-Säure ist es gelungen, die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition der Titelverbindungen mit hoher Enantioselektivität (bis zu 94% ee) zu realisieren. Die resultierenden tricyclischen Produkte unterziehen sich im sauren Milieu einer Ringerweiterungsreaktion, in deren Verlauf der Cyclobutanring gespalten wird und racemisierungsfrei anellierte Sieben- oder Achtringe gebildet werden. Die Ringerweiterung kann unter BF_3 -Katalyse mit einer diastereoselektiven Reduktion (Triethylsilan) oder Allylübertragung (Allyltrimethylsilan) kombiniert werden (48–87% Ausbeute).

Die Ringspannung eines Cyclopropans oder Cyclobutans lässt sich dazu nutzen, um in einem di- oder tricyclischen Gerüst eine Ringerweiterung vorzunehmen.^[1] Durch Spaltung einer C-C-Bindung können insbesondere sieben- und achtgliedrige Carbocyclen erzeugt werden, die ein wiederkehrendes Element in zahlreichen Naturstoffen sind und deren Herstellung durch konventionelle Verfahren problematisch ist.^[2] Im Zusammenhang mit [2+2]-Photocycloadditionen sind neben radikalischen Fragmentierungen^[3,4] bevorzugt die retro-Aldol-Reaktion (deMayo-Reaktion)^[5] und die retro-Mannich-Reaktion^[6] genutzt worden, um eine solche Ringerweiterung durchzuführen. Ein etwaiges stereogenes Zentrum, das sich an der gebrochenen Bindung befindet, geht dabei – zumindest temporär – verloren, während andere stereogene Zentren des Gerüsts ihre Konfiguration behalten. Vor diesem Hintergrund ist die Frage nach einem enantioselektiven, photochemischen Aufbau von Cyclobutonen eine zentrale Herausforderung, die in der Vergangenheit sehr häufig durch Auxiliar-kontrollierte Methoden^[7] oder durch Verwendung stöchiometrischer chiraler Template gelöst wurde.^[8] In jüngster Zeit gibt es nun erstmals Hinweise darauf, dass auch katalytische enantioselektive Verfahren einer [2+2]-Photocycloaddition^[9] hierfür genutzt werden können.^[10,11] Wir zeigen hier, dass mithilfe einer chiralen

Lewis-Säure eine enantioselektive [2+2]-Photocycloaddition von 2-Cycloalkenonen durchgeführt werden kann und dass darüber hinaus die durch diese Reaktion erzeugten Cyclobutane bislang kaum beachtete Ringöffnungs- und Ringerweiterungsreaktionen eingehen.

Am Anfang unserer Untersuchung stand der Wunsch zu zeigen, dass die von uns zuvor für Dihydropyridone beschriebene enantioselektive Lewis-Säure-Katalyse der Enon-[2+2]-Photocycloaddition^[10d] allgemein anwendbar ist, und wir haben die Studie mit 3-But-3-enyloxy-2-cyclohexenon (**1a**) begonnen. Die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition dieser Verbindung ist bekannt^[12] und führt zum racemischen Produkt **rac-2a**, dessen Enantiomere sehr gut durch chirale GC-Analyse getrennt werden können. Die von uns bislang für enantioselektive [2+2]-Photocycloadditionen eingesetzte Lewis-Säure **3a**^[10b,d] ergab jedoch eine nur moderate Enantioselektivität (Tabelle 1, Eintrag 1). Eine aus-

Tabelle 1: Beispiele zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für die enantioselektive, intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition des 2-Cyclohexenons **1a** in Gegenwart chiraler Lewis-Säuren **3**.

The reaction scheme shows the photocycloaddition of compound **1a** (c = 20 mM) at -70 °C in CH_2Cl_2 over 24 h under UV irradiation ($h\nu(\lambda)$). The catalyst is a complex organometallic compound featuring a central boron atom coordinated to an aryl group (Ar), a quaternary ammonium cation, and a bromide anion ($\text{Br}_3\text{Al}^{\prime\prime}\text{B}^{\prime\prime}\text{Ar}$). The product **2a** is shown in its chair conformation. Three different aryl groups (Ar) are used: **3a** (phenyl), **3b** (4-fluorophenyl), and **3c** (2,4-difluorophenyl).

Eintrag ^[a]	Kat.	Menge ^[b] [mol %]	$\lambda^{[c]}$ [nm]	Leistung ^[d] [W]	Umsatz ^[e] [%]	ee ^[f] [%]
1	3a	50	300	36	80	46
2	3b	50	300	36	89	75
3	3c	50	300	36	67	80
4	—	—	300	36	79	—
5	3c	50	300	84	98	56
6	3c	40	300	36	42	80
7	3c	30	300	36	25	74
8 ^[g]	3c	50	366	128	52	80
9 ^[g]	3c	50	300	36	99	80

[a] Alle Reaktionen wurden in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei einer Substratkonzentration von 20 mM und bei einer Temperatur von -70°C durchgeführt (Duranfilter). [b] Menge des eingesetzten Katalysators.

[c] Emissionsmaximum^[13] der verwendeten Fluoreszenzlampe. [d] Gesamtleistung der Fluoreszenzlampe. [e] Der Umsatz wurde durch GC-Analyse bestimmt. [f] Der Enantiomerenüberschuss (ee) wurde aus dem durch GC-Analyse bestimmten Verhältnis der Enantiomere berechnet.

[g] Die Bestrahlungsdauer betrug 48 Stunden.

[*] M. Sc. R. Brimiouille, Prof. Dr. T. Bach

Lehrstuhl für Organische Chemie I und Catalysis Research Center (CRC), Technische Universität München Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)

E-Mail: thorsten.bach@ch.tum.de

Homepage: http://www.oc1.ch.tum.de/home_en/

** Dieses Projekt wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, GRK 1626) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt (Promotionsstipendium an R.B.). Wir danken Olaf Ackermann, Florian Mayr und Marcus Wegmann für ihre Hilfe bei der HPLC-Analyse.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407832> zu finden.

gedehnte Optimierung bezüglich des Arylrests Ar am Oxa-zaborolidingerüst **3** (siehe Hintergrundinformationen) lieferte mit den Lewis-Säuren **3b** (Eintrag 2) und **3c** (Eintrag 3) deutlich bessere Ergebnisse.

Als Bestrahlungsquellen wurden in diesen Experimenten Fluoreszenzlampe verwendet, deren Emissionsmaximum bei $\lambda = 300 \text{ nm}$ ^[13] liegt. Diese Wahl beruhte auf der für das Cyclohexenon **1a** beobachteten Verschiebung des Absorptionsmaximums im UV/Vis-Spektrum von 245 nm ($\varepsilon = 21\,790 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nach 281 nm ($\varepsilon = 27\,270 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bei Komplexierung mit einer Lewis-Säure (Abbildung 1). Die Wir-

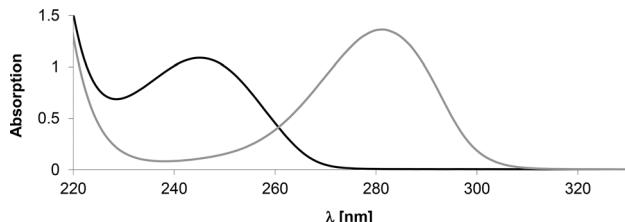


Abbildung 1. UV/Vis-Spektrum der Verbindung **1a** in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel ($c = 0.5 \text{ mm}$) ohne Lewis-Säure (schwarze Kurve) und nach Zugabe von 10 Äquivalenten EtAlCl_2 (graue Kurve).

kung der Lewis-Säure basiert darauf, dass im Komplex eine sehr hohe Absorption in einem Bereich erfolgt, in dem das nichtkomplexierte Substrat nur schwach absorbiert.^[10d] Dennoch genügt in Abwesenheit einer Lewis-Säure diese schwache Absorption – im vorliegenden Fall die $n\pi^*$ -Bande bei $\lambda = 299 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 90 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) –, um eine relativ schnelle [2+2]-Photocycloaddition zu ermöglichen (Tabelle 1, Eintrag 4).

Der Photonenfluss wurde durch die Leistung (Anzahl der Lampen) geregelt, wobei bei zu hohem Photonenfluss (Eintrag 5) die Reaktion zwar schneller beendet war, aber die Enantioselektivität wegen der racemischen Hintergrundreaktion (siehe oben) abnahm.^[10d] Erfreulicherweise ergab Katalysator **3c** auch bei einer Beladung mit 40 Mol-% eine noch hohe Enantioselektivität (Eintrag 6), allerdings bei niedrigerem Umsatz. Bei 30 Mol-% Katalysatorbeladung nahm der Umsatz ebenso ab wie die Enantioselektivität (Eintrag 7). Fluoreszenzlampen mit einer rotverschobenen Emission^[13] lieferten hinsichtlich der Enantioselektivität ein ähnliches Resultat wie die 300-nm-Lampen. Selbst bei hoher Leistung war jedoch der Umsatz niedrig (Eintrag 8). Die Reaktion **1a**–**2a** konnte bei längeren Reaktionszeiten ohne Verlust der Enantioselektivität zu vollem Umsatz gebracht werden (Eintrag 9).

Unter den Bedingungen des Eintrags 9 der Tabelle 1 wurde das Produkt **2a** in 90% Ausbeute und mit 80% ee erhalten (Tabelle 2, Eintrag 1). Weitere Cycloalkenone **1** reagierten unter den optimierten Bedingungen ähnlich effektiv^[14] und mit teilweise sogar deutlich höherer Enantioselektivität (Einträge 2, 5–9). Lediglich sterisch anspruchsvolle (Eintrag 3) und elektronenarme Olefine (Eintrag 4) ergaben geringfügig niedrigere Selektivitäten. Mechanistisch gehen wir in Analogie zur oben erwähnten bathochromen Verschiebung mit EtAlCl_2 von einer Komplexierung der Substrate durch die chirale Lewis-Säure aus, die den gleichen

Tabelle 2: Ausbeuten und Enantioselektivitäten für die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition der 2-Cycloalkenone **2**.

Eintrag	Substrat ^[a]	Leistung ^[b] [W]	t ^[c] [h]	Produkt	Ausb. ^[d] [%]	ee ^[e] [%]
1		36	48		90	80
2		84	24		93 ^[f]	82
3		84	48		93 ^[g]	75
4		54	48		91	76
5		84	48		81	86
6		48	24		94 ^[h]	86
7		72	48		69	87
8		84	48		86 ^[i]	82
9		84	48		93	94

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Edukt in einem Karussellreaktor mit Fluoreszenzlampe (je 6 W Leistung; Emissionsmaximum bei $\lambda = 300 \text{ nm}$)^[13] als Lichtquelle durchgeführt. [b] Gesamtleistung der verwendeten Fluoreszenzlampe. [c] Bestrahlungsdauer. [d] Ausbeute an isoliertem Produkt. [e] Der Enantiomerenüberschuss (ee) wurde aus dem durch GC-Analyse bestimmten Verhältnis der Enantiomere berechnet. [f] Die Reaktion wurde auch in größerem Maßstab (0.6 mmol) durchgeführt (81 % Ausbeute, 85 % ee). [g] Bezogen auf den Umsatz (55 %). [h] Bezogen auf den Umsatz (72 %). [i] Bezogen auf den Umsatz (29 %).

photophysikalischen Effekt hat. Der hohe Extinktionskoeffizient des Komplexes von Substrat und Lewis-Säure bei $\approx 300 \text{ nm}$ führt dazu, dass die Hintergrundreaktion des Sub-

strats unterdrückt wird und die [2+2]-Photocycloaddition nur in Gegenwart der chiralen Lewis-Säure stattfindet. Basierend auf der für Oxazaborolidine vorgeschlagenen Seitendifferenzierung, die bislang nicht nur in thermischen,^[15] sondern auch in photochemischen Reaktionen^[10b,d] experimentell bestätigt wurde, wurde auch die Zuordnung der absoluten Konfiguration vorgenommen.

Nach Beendigung der Photoreaktion wurden die Reaktionsgemische stets bei -70°C mit einer Base (NEt_3) versetzt, da sich beim Auftauen in Anwesenheit der Lewis-Säure **3c** Produkte einer Ringöffnung zu bilden schienen. In der Tat ist für die Reaktion **1f** → **2f** berichtet worden, dass eine solche Ringöffnung auftreten kann, die aber unter Eliminierung eines Protons zu einer achiralen Verbindung führt.^[14b,16] Bei Produkt **2b** (Tabelle 2, Eintrag 2), das anstelle eines Protons eine Methylgruppe am Kohlenstoffatom C3a des Hexahydro-2H-benzo[1,4]cyclobuta[1,2-b]furan-Ringgerüsts trägt, kann die Eliminierung nicht stattfinden, und folgerichtig wurde bei Behandlung dieser Verbindung mit einer Brønsted-Säure (1N HCl in CH_2Cl_2) der Tricyclus **4b** in sehr guter Ausbeute isoliert (Abbildung 2). Es handelt sich dabei um das Acetal eines

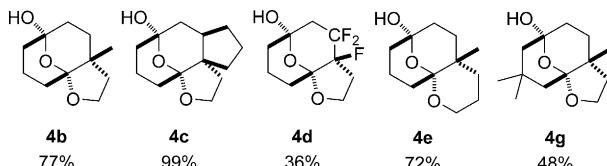
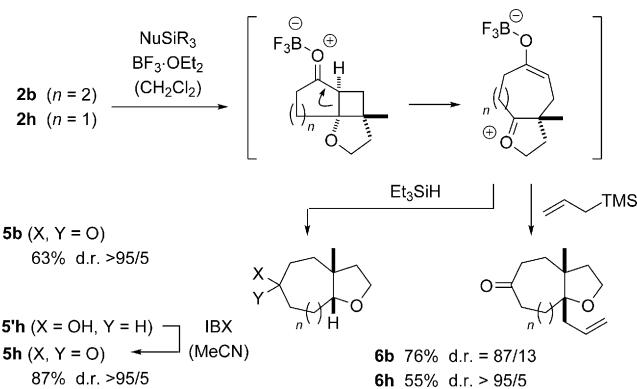


Abbildung 2. Produkte **4** und Ausbeuten der Säure-katalysierten Ringöffnung (HCl in CH_2Cl_2) verschiedener Cyclobutane **2** aus der intramolekularen [2+2]-Photocycloaddition.

1,5-Cyclooctandions, das wiederum das Produkt einer Cyclobutan-Ringerweiterung (siehe unten) ist. Die Reaktion ist allgemein anwendbar, und in gleicher Weise wurden auch die Produkte **4c**, **4d**, **4e** und **4g** erhalten.

Die Zuordnung der Relativkonfiguration war für die Produkte **4** nicht trivial, da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale sehr stark überlagern. Obwohl das Cyclobutan **2d** – vermutlich aufgrund des Elektronenzugs der Fluorsubstituenten – vergleichsweise schwer zu hydrolysieren war und niedrige Ausbeuten ergab, erwies sich das Produkt **4d** als nützlich, weil für diesen Fall klare NOE-Zuordnungen getroffen werden konnten (siehe Hintergrundinformationen). Die Bildung der tricyclischen Produkte **4** vollzieht sich diastereoselektiv unter Retention des im Verlauf der [2+2]-Photocycloaddition gebildeten stereogenen Zentrums an der Position C3a. Für die Produkte **4d** (76% ee) und **4e** (86% ee) wurde explizit nachgewiesen, dass der Enantiomerentüberschuss im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien **2d** und **2e** unverändert bleibt.

Die Ringerweiterung lässt sich durch Bildung eines Oniumions verstehen, das aus den Produkten der [2+2]-Photocycloaddition nach Aktivierung der Carbonylgruppe mit einer Lewis- oder Brønsted-Säure und durch Fragmentierung der zentralen C-C-Bindung entsteht (Schema 1).^[17] In der Hoffnung, dass ein solches Intermediat auch im Sinne einer intermolekularen Weiterreaktion eingesetzt werden



Schema 1. Diastereoselektive, BF_3 -katalysierte Ringöffnung der beiden Photocycloadditionsprodukte **2b** und **2h** zu den Cyclooctanonen **5b** und **6b** sowie zu den Cycloheptanonen **5h** und **6h**.

könnte,^[18] haben wir die Produkte **2b** und **2h** mit einer Lewis-Säure und einem Silylnucleophil (NuSiR_3) behandelt. Mit Et_3SiH als Hydridquelle wurde im Fall des Achtrings direkt das erwartete Cyclooctanon **5b** erhalten, wohingegen unter denselben Reaktionsbedingungen im Falle von **2h** eine Überreduktion eintrat, die sich aber sehr einfach durch Oxidation (IBX = 2-Iodoxybenzoësäure) des intermediär gebildeten Cycloheptanols **5h'** zum Keton **5h** beheben ließ. Die Reaktion verlief mit perfekter Diastereoselektivität, wie es aufgrund der besseren Abschirmung der konkaven Unterseite durch den Carbocyclus zu erwarten war.^[19] In gleicher Weise konnte unter Verwendung von Allyltrimethylsilan auch eine diastereoselektive C-C-Verknüpfung realisiert werden, wobei das Produkt **6b** mit einer Ausbeute von 76% (d.r. = 87/13) erhalten wurde und das Produkte **6h** sogar diastereomerenrein (d.r. > 95/5) anfiel.

Zusammenfassend ist es uns gelungen, zum ersten Mal Vertreter der wichtigsten Substratklasse einer [2+2]-Photocycloaddition (2-Cycloalkenone) in einer enantioselektiven intramolekularen Variante dieser Reaktion umzusetzen. Diese Untersuchung belegt somit, dass das bislang nur am Beispiel der 5,6-Dihydro-4-pyridone^[10d] gezeigte Prinzip einer enantioselektiven Reaktionssteuerung durch gezielte Anregung des Lewis-Säure/Substrat-Komplexes breit anwendbar ist. Überdies eröffnen die im konkreten Fall erhaltenen Produkte einen neuartigen Zugang zu interessanten Molekülgerüsten, wobei das Octahydrocyclohepta[b]furan-Gerüst (Verbindungen **5h**, **6h**) besondere Relevanz zu haben scheint.^[20]

Eingegangen am 1. August 2014
Online veröffentlicht am 22. September 2014

Stichwörter: Cycloaddition · Enantioselektivität · Lewis-Säuren · Photochemie · Ringerweiterung

- [1] Übersichten: a) H. N. C. Wong, M.-Y. Hon, C.-W. Tse, Y.-C. Yip, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 165–198; b) P. Dowd, W. Zhang, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2091–2115; c) J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1485–1537; d) C. A. Carson, M. A. Kerr, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3051–3060.

- [2] Übersichten: a) G. Mehta, V. Singh, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 881–930; b) J. W. Blunt, B. R. Copp, M. H. G. Munro, P. T. Northcote, M. R. Prinsep, *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 15–61; Beispiele: c) N. A. Petasis, M. A. Petane, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5757–5821; d) M. A. Battiste, P. M. Delphrey, D. C. Wright, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3438–3447.
- [3] Übersichten zu Fragmentierungen und ihrer Nutzung in der Synthese: a) W. Oppolzer, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 135–141; b) J. D. Winkler, C. M. Bowen, F. Liotta, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2003–2020; c) J. Iriondo-Alberdi, M. F. Greaney, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *4801*–4815; d) N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103; e) T. Bach, J. P. Hehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1000–1045; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1032–1077.
- [4] Beispiele für radikalische Fragmentierungen: a) G. L. Lange, C. Gottardo, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2183–2187; b) M. T. Crimmins, S. Huang, L. E. Guise-Zawacki, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6519–6522; c) M. T. Crimmins, Z. Wang, L. A. McKerlie, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1747–1756; d) G. L. Lange, L. Furlan, M. C. MacKinnon, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5489–5492; e) J. P. Hehn, E. Herdtweck, T. Bach, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1892–1895.
- [5] Übersichten: a) H. Hikino, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3582–3583; b) P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 41–47; c) W. Oppolzer, T. Godel, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2583–2584.
- [6] Beispiele zur [2+2]-Photocycloaddition/retro-Mannich-Sequenz: a) J. D. Winkler, C. L. Muller, R. D. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4831–4832; b) J. D. Winkler, P. M. Hershberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4852–4856; c) J. D. Winkler, R. D. Scott, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8971–8975; d) J. D. Winkler, J. M. Axtell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6425–6426.
- [7] Beispiele: a) L. M. Tolbert, M. B. Ali, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1742–1744; b) A. I. Meyers, S. A. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 306–307; c) M. Demuth, A. Palomer, H.-D. Sluma, A. K. Dey, C. Krüger, M.-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1117–1119; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1093–1095; d) C. Chen, V. Chang, X. Cai, E. Duesler, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6433–6434; e) H. Saito, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1900–1906.
- [8] Beispiele: a) T. Bach, H. Bergmann, K. Harms, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2302–2304; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2391–2393; b) T. Bach, H. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11525–11526; c) A. Furutani, K. Katayama, Y. Uesima, M. Ogura, Y. Tobe, H. Kurosawa, K. Tsutsumi, T. Morimoto, K. Kakiuchi, *Chirality* **2006**, *18*, 217–221; d) D. Albrecht, F. Vogt, T. Bach, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4284–4296; e) S. C. Coote, T. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14948–14951.
- [9] Übersichten: a) M. T. Crimmins, T. L. Reinhold, *Org. React.* **1993**, *44*, 297–588; b) J. Mattay, R. Conrads, R. Hoffmann in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4. Aufl., Band E 21c (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schumann), Thieme, Stuttgart **1995**, S. 3085–3132; c) P. Margaretha in *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Vol. 12 (Hrsg.: A. G. Griesbeck, J. Mattay), Marcel Dekker, New York, **2005**, S. 211–237; d) J. P. Hehn, C. Müller, T. Bach in *Handbook of Synthetic Photochemistry* (Hrsg.: A. Albini, M. Fagnoni), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 171–215.
- [10] a) C. Müller, A. Bauer, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6640–6642; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6767–6769; b) H. Guo, E. Herdtweck, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7782–7785; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7948–7951; c) C. Müller, A. Bauer, M. M. Maturi, M. C. Cuquerella, M. A. Miranda, T. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16689–16697; d) R. Brimioulle, T. Bach, *Science* **2013**, *342*, 840–843; e) R. Alonso, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4368–4371; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4457–4460; f) J. Du, K. L. Skubi, D. M. Schultz, T. P. Yoon, *Science* **2014**, *344*, 392–396; g) N. Vallavojju, S. Selvakumar, S. Jockusch, M. P. Sibi, J. Sivaguru, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5604–5608; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5710–5714; h) M. M. Maturi, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7661–7664; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7793–7796.
- [11] Kurze Übersicht: R. Neier, *Science* **2014**, *344*, 368–369.
- [12] a) M. C. Pirrung, N. J. G. Webster, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3603–3613; b) J. Mattay, A. Banning, E. W. Bischof, A. Heidbreder, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2119–2127.
- [13] Emissionsspektren: M. M. Maturi, M. Wenninger, R. Alonso, A. Bauer, A. Pöthig, E. Riedle, T. Bach, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7461–7472.
- [14] Neben **2a** sind zwei weitere Produkte literaturbekannt; a) **2d**: D. A. Fort, T. J. Woltering, M. Nettekoven, H. Knust, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10169–10172; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10316–10319; b) **2f**: Y. Tamura, H. Ishibashi, Y. Kita, M. Ikeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 101–102.
- [15] a) D. H. Ryu, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6388–6390; b) E. J. Corey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2100–2117; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2134–2151; c) R. C. Johnston, P. H.-Y. Cheong, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 5057–5064.
- [16] Für einen alternativen Ringöffnungspfad der Cycloadditionsprodukte, siehe: a) E. W. Bischof, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7137–7140; b) J. Cossy, P. Aclinou, V. Bellosta, N. Furet, J. Baranne-Lafont, D. Sparfel, C. Souchaud, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1315–1316; c) W. D. Shipe, E. J. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7025–7035.
- [17] Für eine verwandte Ringöffnung von thermisch erzeugten Cyclobutanen, siehe: S. Yamago, A. Takeichi, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1123–1124.
- [18] Beispiele aus der Cyclopropanchemie: a) M. Yu, B. L. Pagenkopf, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4639–4640; b) S. J. Gharpure, M. K. Shukla, U. Vijayasree, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5466–5469. Übersichtsartikel: c) H.-U. Reissig, R. Zimmer, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1151–1196; d) M. A. Cavitt, L. H. Phun, S. France, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 804–818.
- [19] a) H. O. House, G. S. Nomura, D. VanDerveer, J. E. Wissinger, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2408–2416; b) C. Mehta, N. Krishnamurthy, S. R. Karra, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5765–5775.
- [20] Eine Literatursuche ergab mehr als 2500 Naturstoffe, die ein Octahydrocyclohepta[b]furan-Gerüst aufweisen.