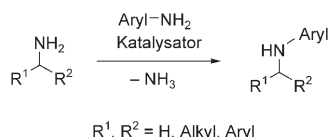


# Eine allgemeine rutheniumkatalysierte Synthese von aromatischen Aminen\*\*

Dirk Hollmann, Sebastian Bähn, Annegret Tillack und Matthias Beller\*

Aromatische und heteroaromatische Amine haben eine herausragende Bedeutung als biologisch aktive Substanzen. Zudem sind Arylamine wichtige Ausgangsprodukte für Groß- und Feinchemikalien sowie Agrarprodukte.<sup>[1]</sup> Dementsprechend ist die Entwicklung effizienter Methoden zur Synthese von Anilinen von großem Interesse. Atomökonomische Methoden wie die Lewis-Säure-katalysierte Aminierung,<sup>[2]</sup> die intermolekulare Hydroaminierung<sup>[3]</sup> und die Hydroaminomethylierung<sup>[4]</sup> bieten einen guten Zugang zu substituierten Anilinen. Besonders bedeutend ist die palladium- und kupferkatalysierte Aminierung von Arenen mit Halogen-, Tosyl- und Triflatsubstituenten.<sup>[5,6]</sup> Aniline sind besser verfügbar und preiswerter als diese Substrate. Theoretisch ist es möglich, Aniline direkt und unter Abgabe von Ammoniak als einzigem Nebenprodukt mit aliphatischen Aminen umzusetzen (Schema 1).

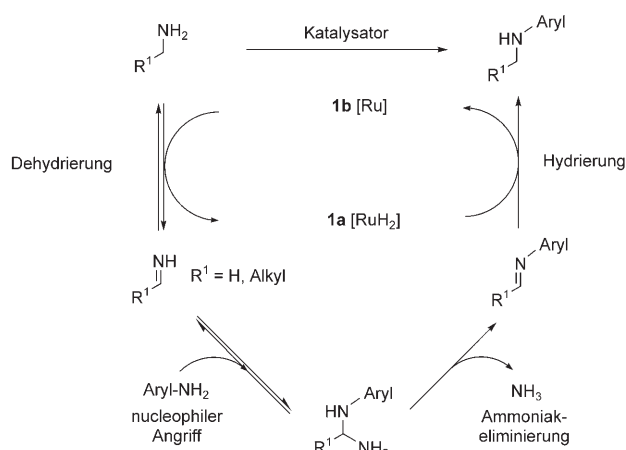


Schema 1. Synthese von aromatischen Aminen.

Wir entwickelten kürzlich ein Verfahren zur Herstellung von sekundären Aminen aus primären und sekundären Alkoholen.<sup>[7]</sup> Das Katalysatorsystem bestand dabei aus Rutheniumcarbonyl ( $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ) und *N*-Phenyl-2-(dicyclohexylphosphanyl)pyrrol. Nach dieser Methode konnten wir zwar aliphatische Amine, nicht jedoch Arylamine umsetzen. Williams und Hamid beschrieben einen alternativen Ruthenium-dppf-Komplex, der die Umsetzung primärer Alkohole mit aliphatischen Aminen und Anilinderivaten katalysiert.<sup>[8]</sup>

Hier präsentieren wir eine neue Methode zur Synthese substituierter aromatischer Amine, die die Vorteile des Systems von Williams und unseres Katalysatorsystems kombiniert; dabei werden aliphatische Amine direkt mit Arylami-

nen umgesetzt. Analog zur Aminierung von Alkoholen läuft diese Reaktion nach einem Hydrogen-borrowing-Mechanismus ab (Schema 2).<sup>[9]</sup> In der ersten Stufe entsteht durch De-



Schema 2. Katalytischer Wasserstofftransfer bei der N-Alkylierung von Anilinen mit aliphatischen Aminen.

hydrierung des aliphatischen Amins ein Imin, das anschließend nucleophil von einem Arylamin angegriffen wird, wobei sich ein instabiles Aminoaminal bildet. Nach Eliminierung von Ammoniak wird das Imin zum Amin hydriert.<sup>[10]</sup> Der Wasserstoff für die Hydrierung wird aus der Dehydrierung des Amins gewonnen, weshalb kein zusätzlicher Wasserstoff oder eine weitere Wasserstoffquelle benötigt werden. Anders als bei der reduktiven Aminierung kann daher auf Hochdruckausrüstung verzichtet werden. Das Prinzip der Dehydrierung/Hydrierung in Kombination mit einer bestimmten Reaktion fand auch bei der Alkanmethathese,<sup>[11]</sup> der  $\beta$ -Alkylierung<sup>[12]</sup> und der Wittig- oder Knoevenagel-Reaktion<sup>[13–15]</sup> Anwendung.

Zu Beginn unserer Studien setzten wir Anilin mit *n*-Hexylamin um. Zunächst testeten wir verschiedene Rutheniumkatalysatoren (Tabelle 1). Unter Standardbedingungen (150 °C, kein Lösungsmittel) wurden 1 Mol-% Katalysator und ein Überschuss an Anilin (2 Äquiv.) eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass nur der Shvo-Komplex (**1**)<sup>[16,17]</sup> sowie der (Shvo-H<sub>2</sub>)-Komplex (**2**) die Reaktion katalysieren (Tabelle 1, Nr. 15 und 16). **1** zeigte schon bei der Transferhydrierung eine herausragende Aktivität. Studien zum Mechanismus wurden von Bäckvall<sup>[18]</sup> und Casey et al.<sup>[19]</sup> durchgeführt. Dabei wurde nachgewiesen, dass **1** in zwei Spezies dissoziiert: Der 18-Elektronen-Komplex **1a** ist aktiv in der Hydrierung und der 16-Elektronen-Komplex **1b** in der Dehydrierung (Schema 3). Alle anderen getesteten Katalysatoren, darunter

[\*] D. Hollmann, S. Bähn, Dr. A. Tillack, Prof. Dr. M. Beller  
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V.  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-1281-51113  
E-Mail: matthias.beller@catalysis.de  
Homepage: <http://www.catalysis.de>

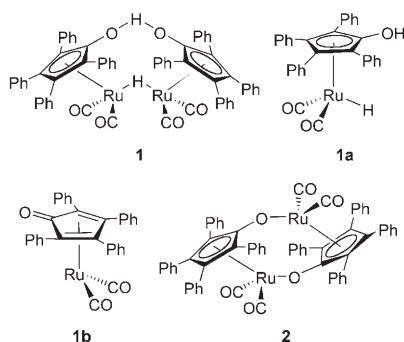
[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt vom BMBF, der DFG (BE 1931/16-1, Leibniz-Preis) und dem FCI.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

**Tabelle 1:** Screening von Katalysatoren für die Arylierung von *n*-Hexylamin.<sup>[a]</sup>

$\text{H}_2\text{N}-\text{CCCCCC} + \text{Anilin} \xrightarrow[ - \text{NH}_3 ]{1 \text{ Mol-\% Katalysator}} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CCCCCC}$		
Nr.	Katalysator	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	–	–
2	[{Ru(+)–binap}(Cl)} <sub>2</sub> ]	–
3	[Ru(Cl) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O]	–
4	[RuCO(H) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	2
5	[Ru(Cl) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	5
6	[{Ru(Cl)(cod)} <sub>2</sub> ]	–
7	[RuCp <sub>2</sub> ]	–
8	[{RuCp*}(Cl) <sub>2</sub> ] <sub>x</sub>	–
9	[RuCp*(cod)(Cl)]	–
10	[{Ru( <i>p</i> -Cymol)(Cl) <sub>2</sub> }] <sup>[c]</sup>	14
11	[{Ru( <i>p</i> -Cymol)(Cl) <sub>2</sub> }/TsDPEN] <sup>[d]</sup>	–
12	[{Ru( <i>p</i> -Cymol)(Cl) <sub>2</sub> }/dppf] <sup>[d]</sup>	9
13	[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	–
14	[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]/cataCXium PCy	–
15	Shvo (1)	94
16	Shvo–H <sub>2</sub> (2)	70

[a] Reaktionsbedingungen: 1 Mol-% Katalysator in Bezug auf *n*-Hexylamin, 2 mmol *n*-Hexylamin, 4 mmol Anilin, 150 °C, 24 h. [b] Umsätze und Ausbeuten wurden mit Hexadecan als internem Standard mittels GC-Analyse bestimmt. Umsätze und Ausbeuten basieren auf der Umsetzung von *n*-Hexylamin und *N*-Hexylanilin. [c] 4 Mol-% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. [d] 2 Mol-% Ligand, 4 Mol-% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4-Å-MS. Binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl, Bipy = Bipyridin, cod = Cycloocta-1,5-dienyl, Cp = Cyclopentadienyl, Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl, TsDPEN = *N*-(4-Toluolsulfonyl)-1,2-diphenylethylendiamin, dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen, cataCXium PCy = *N*-Phenyl-2-(dicyclohexylphosphanyl)pyrrol.


**Schema 3.** Shvo-Komplex (1), aktive Spezies 1a, 1b und (Shvo–H<sub>2</sub>)-Komplex (2).

das Ruthenium-dppf-System von Hamid und Williams<sup>[8]</sup> (Tabelle 1, Nr. 12), das TsDPEN-System von Noyori<sup>[20]</sup> (Tabelle 1, Nr. 11) und unser Rutheniumcarbonyl-Phosphan-System<sup>[7]</sup> (Tabelle 1, Nr. 14), zeigten wenig oder keine Aktivität.

Da die Reaktion noch vergleichsweise hohe Temperaturen erforderte, wollten wir als nächstes die Temperaturbedingungen optimieren (Tabelle 2, Nr. 1–4). Dabei zeigte sich, dass Temperaturen über 140 °C wesentlich für die Reaktion sind. Unter 140 °C fand kaum eine Reaktion mit Anilin statt, und Diamine entstanden als Nebenprodukte; dies

**Tabelle 2:** Arylierung of *n*-Hexylamin mit Anilin unter verschiedenen Bedingungen.<sup>[a]</sup>

$$\text{H}_2\text{N}-\text{CCCCCC} + \text{Anilin} \xrightarrow[-\text{NH}_3]{1 \text{ Mol-\% 1}} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CCCCCC}$$

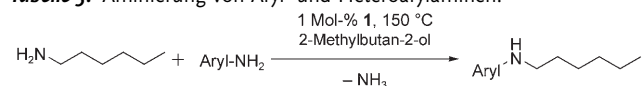
Nr.	T [°C]	Lösungsmittel	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	150	–	95
2	140	–	95
3	130	–	60
4	120	–	12
5	140	Heptan	> 99
6	140	Cyclohexan	> 99
7	140	Toluol	> 99
8	140	Acetonitril	96
9	140	DMF	90 <sup>[c]</sup>
10	140	DMSO	> 99
11	140	2-Methylbutan-2-ol	> 99

[a] Reaktionsbedingungen: 1 Mol-% Shvo-Komplex in Bezug auf *n*-Hexylamin, 2 mmol *n*-Hexylamin, 4 mmol Anilin, 24 h. [b] Umsätze und Ausbeuten wurden mit Hexadecan als internem Standard mittels GC-Analyse bestimmt. Umsätze und Ausbeuten basieren auf der Umsetzung von *n*-Hexylamin und *N*-Hexylanilin. [c] Nebenprodukt war Formylanilin.

spiegelt sich auch in den niedrigen Ausbeuten wider. Weiterhin prüften wir, ob Lösungsmittel für die Reaktion genutzt werden können (Tabelle 2, Nr. 5–11), was besonders wichtig ist, da einige Arylamine nicht in flüssiger Form vorliegen. Tatsächlich lassen sich unpolare (Heptan, Cyclohexan, Toluol, Tabelle 2, Nr. 5–7), polare aprotische (Acetonitril, DMSO, Tabelle 2, Nr. 8 und 10) und polare protische Lösungsmittel (2-Methylbutan-2-ol, Tabelle 2, Nr. 11) für die Reaktion verwenden. In allen Lösungsmitteln wurden vollständige Umsätze und sehr hohe Ausbeuten erreicht.

Um die Anwendungsbreite von 1 zu demonstrieren, wurden verschiedene Aryl- und Alkylamine untersucht. Die Reaktionen wurden mit 1 Mol-% 1 und mit zwei Äquivalenten Anilin bei 150 °C<sup>[21]</sup> durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde 2-Methylbutan-2-ol eingesetzt, da es sich nach der Reaktion sehr leicht durch Destillation abtrennen lässt. Die Ergebnisse der Umsetzung mit Arylaminen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Mit aktivierten und elektronenreichen Anilinen wie *o/p*-Toluidin und *o/p*-Anisidin (Tabelle 3, Nr. 1, 2, 4 und 5) wurden hohe Ausbeuten von 93 % und mehr erzielt. Schwierig war die Umsetzung von *n*-Hexylamin mit sterisch gehinderten 2,6-dimethyl-substituierten Anilinen. Dabei wurde eine niedrige Ausbeute von 34 % erhalten (Tabelle 3, Nr. 3). Darüber hinaus konnten pharmazeutisch interessante Aniline – 3,4,5-Trimethoxyanilin und 3,4-(Methylenedioxy)anilin – in hohen Ausbeuten von 97 bzw. 86 % umgesetzt werden (Tabelle 3, Nr. 6 und 7).

Des Weiteren wurden halogenierte Aniline als selektive Arylierungsmittel verwendet. Mit 4-Fluor-, 4-Chlor-, und 4-Bromanilin entstanden die entsprechenden alkylierten Aniline in sehr guten Ausbeuten (Tabelle 3, Nr. 8–10). Diese Umsetzungen sind besonders interessant, da sie einen Zugang zu alkylierten Halogenanilinen eröffnen, die mithilfe der palladiumkatalysierten Buchwald-Hartwig-Aminierung schwierig herzustellen sind. Im Anschluss wurde die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen untersucht, wobei wir feststellten, dass der Katalysator Nitro-, Nitril- und Amid-

**Tabelle 3:** Aminierung von Aryl- und Heteroarylaminen.<sup>[a]</sup>


Nr.	Anilin	Produkt	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1			98
2			93
3			34
4			98
5			97
6			97
7			86
8			99
9			97
10			94
11			20
12			76
13			95
14			83
15			96
16			77

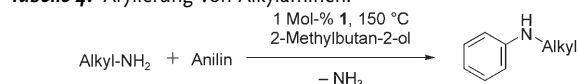
[a] Reaktionsbedingungen: 1 Mol-% Shvo-Komplex **1** in Bezug auf *n*-Hexylamin, 2 mmol *n*-Hexylamin, 4 mmol Arylamin, 2-Methylbutan-2-ol, 150°C, 24 h. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt basierend auf *n*-Hexylamin.

gruppen toleriert (Tabelle 3, Nr. 11–14). Bei der Reaktion mit 4-Nitroanilin bildeten sich mehrere Zersetzungsprodukte, was die geringe Ausbeute von nur 20% erklärt (Tabelle 3, Nr. 11). Außer Anilinen konnten auch heterocyclische Aminopyridine eingesetzt werden. 2- und 3-Aminopyridin wurden vollständig mit *n*-Hexylamin umgesetzt (Tabelle 3, Nr. 15 und 16).

Fazit: Die Ausbeuten hängen offenbar nicht stark von der Donor- oder Akzeptorsubstitution des Arylamins ab. Des Weiteren wird eine Vielzahl von funktionellen Gruppen toleriert. Lediglich die schlechte Umsetzung mit sterisch stark gehinderten 2,6-dimethyl-substituierten Anilinen sowie die Zersetzung von Nitroanilinen bleiben Probleme, die noch zu lösen sind (Tabelle 3, Nr. 3 und 11).

Zum Abschluss untersuchten wir das Substratspektrum der Alkylamine (Tabelle 4). Unverzweigte Alkylamine wie *n*-Octyl-, Phenethyl- und Benzylamin ergaben sehr gute Ausbeuten (Tabelle 4, Nr. 1–3). Verzweigte Amine, wie 2-Octylamin, Cyclohexylamin oder Cyclooctylamin, wurden ebenfalls in sehr guten Ausbeuten von 99% isoliert (Tabelle 4, Nr. 4–6). Darüber hinaus wurden Furan-, Thiophen- und Indol-substituierte Amine umgesetzt (Tabelle 4, Nr. 7–9).

Wir haben ein Verfahren entwickelt, das erstmals die Synthese von alkylierten aromatischen Aminen aus einfachen

**Tabelle 4:** Arylierung von Alkylaminen.<sup>[a]</sup>


Nr.	Amin	Produkt	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1			99
2			99
3			94
4			99
5			99
6			99
7			89
8			97
9			93

[a] Reaktionsbedingungen: 1 Mol-% **1** in Bezug auf Alkylamin, 2 mmol Alkylamin, 4 mmol Anilin, 2-Methylbutan-2-ol, 150°C, 24 h. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt basierend auf Alkylamin.

Anilinen über eine Transferhydrierung ermöglicht. Eine Reihe von funktionalisierten Arylaminen und aliphatischen Aminen wurde mithilfe des Shvo-Komplexes in hohen Ausbeuten zu Alkylarylaminen umgesetzt. Es ist zu betonen, dass halogenierte Aniline ebenso wie heterocyclische Aminopyridine hergestellt werden können. Diese basen- und damit salzfreie Methode kann eine vorteilhafte Alternative zu den herkömmlichen Methoden für die Synthese substituierter Aniline bilden.

## Experimentelles

Allgemeine Vorschrift am Beispiel der Synthese von *N*-(2-(Thiophen-2-yl)ethyl)anilin (Tabelle 4, Nr. 8): In einem ACE-Druckrohr wurden unter Argon der Shvo-Komplex (**1**; 0.02 mmol) und 2-(Thiophen-2-yl)ethanamin (2 mmol) in 2-Methylbutan-2-ol (0.5 mL) und Anilin (4 mmol) gelöst. Das Druckrohr wurde verschlossen und 24 h bei 150 °C in einem Ölbad erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Pentan/Ethylacetat 20:1) gereinigt. *N*-(2-(Thiophen-2-yl)ethyl)anilin (393.5 mg, 97 %) wurde als schwach rötliches Öl erhalten.

Eingegangen am 12. Juli 2007

Online veröffentlicht am 21. September 2007

**Stichwörter:** Aminierungen · Anilin · Homogene Katalyse · Ruthenium · Shvo-Katalysator

- [1] a) *The Chemistry of Anilines*, Bd. 1 (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley-Interscience, New York, **2007**; b) J. F. Hartwig in *Handbook of Organo-palladium Chemistry for Organic Synthesis*, Bd. 1 (Hrsg.: E.-I. Negishi), Wiley-Interscience, New York, **2002**, S. 1051.
- [2] Lewis-Säure-katalysierte Aminierung: a) K. Motokura, N. Nakagiri, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4617–4620; b) V. Terrasson, S. Marque, M. Georgy, J.-M. Campagne, D. Prim, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2063–2067.
- [3] Inter-molekulare Hydroaminierung: a) P. Horrillo-Martínez, K. C. Hultsch, A. Gil, V. Branchadell, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3311–3325; b) A. V. Lee, L. L. Schafer, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2243–2255; c) J. Michaux, V. Terrasson, S. Marque, J. Wehbe, D. Prim, J.-M. Campagne, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2601–2603; d) K. Marcsekova, S. Doye, *Synthesis* **2007**, 145–154; e) A. Tillack, V. Khedkar, H. Jiao, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 5001–5012; f) A. L. Odom, *Dalton Trans.* **2005**, 225–233; g) J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 507–516; h) A. Tillack, H. Jiao, I. G. Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2409–2420; i) S. Doye, *Synlett* **2004**, 1653–1672; j) J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795–813; k) T. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–704.
- [4] Hydroaminomethylierung: a) K.-S. Mueller, F. Koc, S. Ricken, P. Eilbracht, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 826–835; b) L. Routaboul, C. Buch, H. Klein, R. Jackstell, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7401–7405; c) A. Moballigh, A. Seayad, R. Jackstell, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10311–10318; d) P. Eilbracht, L. Bäracker, C. Buss, C. Hollmann, B. E. Kitsos-Rzychon, C. L. Kranemann, T. Rische, R. Roggenbuck, A. Schmidt, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3329–3366.
- [5] Palladiumkatalysierte Aminierung von Halogenarenen: a) L. J. Li, Z. Wang, L. H. Mitchell, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3606–3607; b) C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Organometallics* **2007**, *26*, 2758–2767; c) S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5142–5148; d) J. F. Hartwig, *Synlett* **2006**, 1283–1294; e) O. Navarro, N. Marion, J. Mei, S. L. Buchwald, C. Mauger, G. Mignani, U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 23–39; f) A. Zapf, M. Beller, T. H. Riermeier in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Bd. 1 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 231; g) Q. Shen, S. Shekhar, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1395–1399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1371–1375; h) S. Harkal, F. Rataboul, A. Zapf, C. Fuhrmann, T. Riermeier, A. Monsees, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1742–1748.
- [6] Kupferkatalysierte Aminierung von Halogenarenen: a) M. Taillefer, N. Xia, N. Ouali, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 952–954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 934–936; b) D. Jiang, H. Fu, Y. Jiang, Y. Zhao, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 672–674; c) X. Guo, H. Rao, H. Fu, Y. Jiang, Y. Zhao, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2197–2202; d) H. Zhang, Q. Qai, D. Ma, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5164–5173; e) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2337–2364; f) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5558–5607; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400–5449; g) F. Y. Kwong, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 793–796; h) F. Y. Kwong, A. Klapars, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 581–584.
- [7] a) D. Hollmann, A. Tillack, D. Michalik, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 403–410; b) A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8881–8885.
- [8] M. H. S. A. Hamid, J. M. J. Williams, *Chem. Commun.* **2007**, 725–727.
- [9] Übersichtsartikel: M. H. S. A. Hamid, P. A. Slatford, J. M. J. Williams, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1555–1575.
- [10] Die Kondensation von Alkylaminen verläuft nach einem analogen Hydrogen-borrowing-Mechanismus: A. Miyazawa, K. Saitou, K. Tanaka, T. M. Gädda, M. Tashiro, G. K. S. Prakash, G. L. Olah, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1437–1439; C. W. Jung, J. D. Fellmann, P. E. Garrou, *Organometallics* **1983**, *2*, 1042–1044.
- [11] Alkanmetathese: a) A. S. Goldman, A. H. Roy, Z. Huang, R. Ahuja, W. Schinski, M. Brookhart, *Science* **2006**, *312*, 257–261; b) J.-M. Basset, C. Coperet, D. Soulivong, M. Taoufik, J. Thivolle-Cazat, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6228–6231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6082–6085; c) F. Blanc, C. Coperet, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6347–6349; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6201–6203.
- [12]  $\beta$ -Alkylierung von Alkoholen: a) T. Matsu-ura, S. Sakaguchi, Y. Obora, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8306–8308; b) R. Martinez, D. J. Ramon, M. Yus, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8982–8987; c) R. Martinez, D. J. Ramon, M. Yus, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8988–9001; d) K.-I. Fujita, C. Asai, T. Yamaguchi, F. Hanasaka, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4017–4019.
- [13] Übersichtsartikel zur Bildung von C-C-Bindungen: a) G. Guillena, D. J. Ramón, M. Yus, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2410–2416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2358–2364.
- [14] Bildung von C-C-Bindungen über die Wittig-Reaktion: a) S. Burling, B. M. Paine, D. Nama, V. S. Brown, M. F. Mahon, T. J. Prior, P. S. Pregosin, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1987–1995; b) P. J. Black, M. G. Edwards, J. M. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4367–4378; c) M. G. Edwards, J. M. J. Williams, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4934–4937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4740–4743.
- [15] Knoevenagel-Reaktion: P. A. Slatford, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6787–6789, zit. Lit.
- [16] Übersichtsartikel zum Shvo-Katalysator: a) R. Karvembu, R. Prabhakaran, N. Natarajan, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 911–918; b) R. Prabhakaran, *Synlett* **2004**, 2048–2049.
- [17] a) M. J. Mays, M. J. Morris, P. R. Raithby, Y. Shvo, D. Czarkie, *Organometallics* **1989**, *8*, 1162–1167; b) Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400–7402; c) Y. Shvo, R. M. Laine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 753–754.

- [18] a) J. S. M. Samec, A. H. Ell, J. B. Åberg, T. Privalov, L. Eriksson, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14293–14305; b) J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237–248; c) J. B. Åberg, J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2006**, 2771–2773; d) J. S. M. Samec, L. Mony, J.-E. Bäckvall, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 909–916; e) J. S. M. Samec, A. H. Ell, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2004**, 2748–2749.
- [19] C. P. Casey, S. W. Singer, D. R. Powell, R. K. Hayashi, M. Kavana, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090–1100.
- [20] a) C. A. Sandoval, T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, R. Noyori, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 102–110; b) T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 393–406; c) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226–236.
- [21] Damit die Reaktion für alle Substrate vollständig abläuft, wurden die Reaktionen bei 150°C durchgeführt.
-