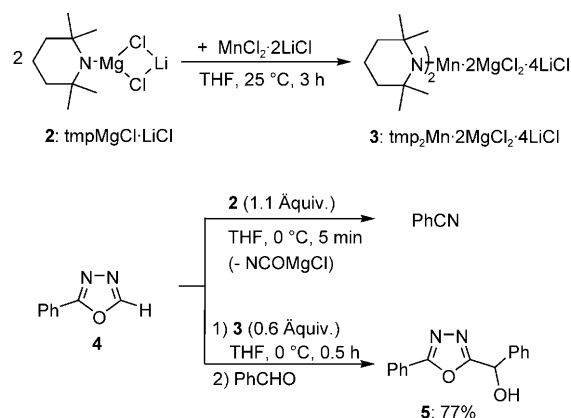


Gesteuerte Manganierung funktionalisierter Arene und Heterocyclen mithilfe von $\text{tmp}_2\text{Mn}\cdot 2\text{MgCl}_2\cdot 4\text{LiCl}$ *

Stefan H. Wunderlich, Marcel Kienle und Paul Knochel*

Die gesteuerte Metallierung von Arenen und Heteroarenen ist von großer Bedeutung, da sie eine direkte Funktionalisierung nichtaktivierter C-H-Bindungen unter vollständiger Bildung einer metallorganischen Zwischenstufe ermöglicht. Die Lithiierung ungesättigter organischer Verbindungen wurde hierfür intensiv untersucht.^[1] Darüber hinaus suchte man nach Metallierungsprozessen, die besser mit funktionellen Gruppen verträglich sind und bei Raumtemperatur ablaufen. Die Entwicklung diverser 'at-Basen ist in diesem Zusammenhang sehr vielversprechend.^[2,3] Der Gebrauch der sterisch gehinderten, mit LiCl komplexierten Metallamide $\text{tmp}_n\text{M}^1\cdot x\text{M}^2\text{X}_m\cdot y\text{LiCl}$ (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl; $\text{M}^1 = \text{Mg}$,^[4] Zn ,^[5] Al ,^[6] $\text{M}^2 = \text{Mg}$), führte zu ebenso hoch chemoselektiven wie regioselektiven Metallierungen. Die Gegenwart von LiCl ist hierbei entscheidend, da es die Löslichkeit der Metallbasen und die kinetische Basizität erhöht, indem Molekülaggregate aufgebrochen werden.^[7]

Die Synthese von Übergangsmetallamiden wurde angedacht, da Übergangsmetalle andere Reaktivitätsmuster aufweisen als Hauptgruppenelemente.^[8] Speziell Mangan ist wegen des geringen Preises, der niedrigen Toxizität und der vielseitigen Reaktivität von großem Interesse.^[9] Hier berichten wir über eine neue Manganbase,^[10] die durch ihre einzigartige Chemoselektivität und Reaktivität effiziente C-C- und C-N-Bindungsknüpfungen ermöglicht. Darüber hinaus machen die bequemen Metallierungsbedingungen diese Base zu einem vielseitigen Reagens für die Synthese. Durch Zugabe von käuflichem $\text{tmpMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (**2**; 2.0 Äquiv.) zu $\text{MnCl}_2\cdot 2\text{LiCl}$ ^[11] (1 Äquiv.) bei 0 °C, gefolgt von 3 h Rühren bei 25 °C, erhält man das Manganamid **3** als 0.5 M Lösung in THF (Schema 1). Die Base **3** ist thermisch stabil und kann bei 25 °C mehr als 8 Wochen ohne merkliche Zersetzung gelagert werden. Erste Experimente zeigen deutlich, dass die neue Manganbase eine von der Magnesiumbase **2** abweichende Reaktivität aufweist. Die Reaktion von **2** mit 2-Phenyl-1,3,4-oxadiazol (**4**) ergibt lediglich Produkte der Ringöffnung



Schema 1. Synthese und Reaktivität von **3** im Vergleich zu **2**.

(PhCN und NCOMgCl), wohingegen die Metallierung mit **3** zu der entsprechenden Di(heteroaryl)manganspezies führt. Diese addiert glatt an Benzaldehyd, wodurch der Alkohol **5** in 77 % Ausbeute entsteht (Schema 1).

Wir haben festgestellt, dass viele funktionalisierte Arene zügig unter diesen praktischen Bedingungen manganisiert werden. Methyl-4-brombenzoat (**6a**) reagiert mit **3** (0.6 Äquiv.) innerhalb von 3.5 h bei 25 °C zu dem Diarylmanganreagens **7a**, ohne dass der empfindliche Methylester gespalten wird. Eine Cu^I-katalysierte Acylierung mit $\text{CuCN}\cdot 2\text{LiCl}$ ^[12] (20 Mol-%) und 2-Thienoylchlorid (1.2 Äquiv.) ergibt das Keton **8a** in 77 % Ausbeute. Das hoch funktionalisierte Benzophenonderivat **6b** wird durch die Reaktion mit **3** (0.6 Äquiv., 25 °C, 2 h) in die entsprechende Manganverbindung **7b** überführt. Eine Cu^I-katalysierte Allylierung mit 3-Bromcyclohexen (1.2 Äquiv.) ergibt dann das Produkt **8b** in 74 % Ausbeute (Schema 2).

Im Anschluss an die Manganierung können auch Pd-katalysierte Arylierungen ausgeführt werden. Die Reaktion von Methyl-3-chlorbenzoat (**6c**) mit **3** (0.6 Äquiv., 25 °C, 2 h) ergibt ein Diarylmanganintermediat, das durch eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung^[13] ($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (2.5 Mol-%), 25 °C, 12 h) mit 1-Iod-3-trifluormethylbenzol (1.1 Äquiv.) in das *ortho,ortho'*-disubstituierte Biphenyl **8c** überführt wird (77 % Ausbeute; Tabelle 1, Nr. 1). Analog erhält man das Biphenyl **8d** in 80 % Ausbeute durch die Manganierung von Methyl-4-chlorbenzoat (**6d**) und nachfolgende Kreuzkupplung mit 3-Iodtoluol (Nr. 2).



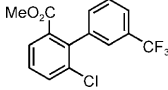
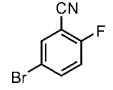

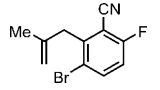


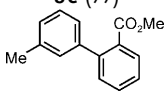
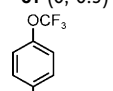
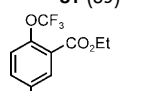


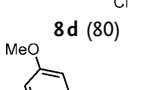
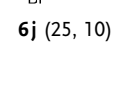

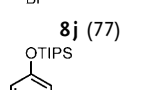


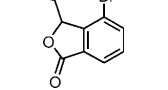
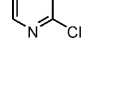
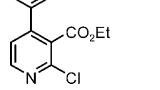


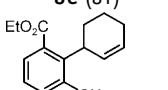
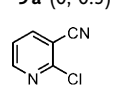

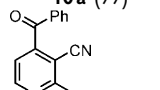


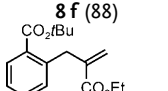
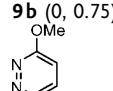

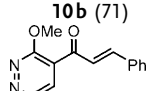
Die Diarylmanganintermediate reagieren auch rasch mit Aldehyden.^[14] Die Manganierung von Methyl-3-brombenzoat (**6e**) mit **3** (0.6 Äquiv., 25 °C, 2 h) führt zu einer Man-

[*] S. H. Wunderlich, M. Kienle, Prof. Dr. P. Knochel
Department Chemie & Biochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-776-80
E-Mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

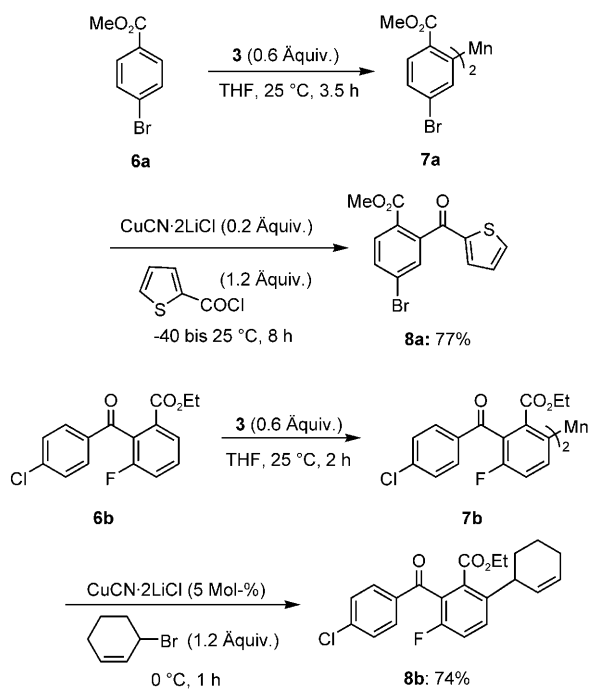
[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Europäischen Forschungsrat und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung. Wir danken Evonik AG (Hanau), BASF AG (Ludwigshafen), W. C. Heraeus GmbH (Hanau) und Chemetall GmbH für großzügige Chemikalienspenden.
 tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200903505> zu finden.

Tabelle 1: Manganierung von aromatischen Substraten (**6c–j**) und Heterocyclen (**9a–d**) mit **3** und Reaktionen mit Elektrophilen.

Nr.	Substrat ^[a]	Elektrophil	Produkt ^[b]	Nr.	Substrat ^[a]	Elektrophil	Produkt ^[b]
1				7			
2				8		NC-CO ₂ Et	
3				9			
4				10		PhCOCl	
5				11			
6				12			

[a] Die Bedingungen der Metallierung mit **3** sind in Klammern angegeben (T [°C], t [h]). [b] Die Ausbeute [%] an isoliertem analysenreinem Produkt ist in Klammern angegeben.


Schema 2. Manganierung funktionalisierter Arene mit **3**, gefolgt von einer Acylierung oder Allylierung.

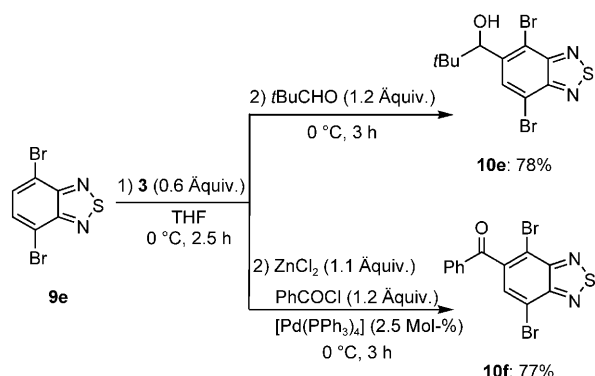
ganspezies, die mit 4-Methoxybenzaldehyd (1.2 Äquiv.) das Lacton **8e** in 81 % Ausbeute bildet (Nr. 3).^[15] Einige Arene mit Ester- oder Cyangruppe (**6f–i**) können mit der Base **3** zu den entsprechenden Diarylmanganverbindungen umgesetzt werden, die in Cu-katalysierten Allylierungen mit verschiedenen Allylbromiden in 73–88 % Ausbeute abgefangen werden können (Nr. 4–7). 4-Trifluormethoxybrombenzol (**6j**) wurde mithilfe von **3** (0.6 Äquiv.; 25 °C, 10 h) ebenso in der *ortho*-Position zur CF₃O-Gruppe manganiiert. Die nachfolgende Acylierung mit NC-CO₂Et führt zu dem disubstituierten Ethylbenzoat **8j** in 77 % Ausbeute (Nr. 8).

Eine Reihe funktionalisierter Heterocyclen konnte ebenso manganiiert werden: Der Nicotinerster **9a** geht mit **3** (0.6 Äquiv.; 0 °C, 0.5 h) eine vollständige Metallierung zu dem erwarteten Manganreagens ein. Nach einer Pd⁰-katalysierten Kreuzkupplung ([Pd(PPh₃)₄] (2.5 Mol-%); 0 °C, 5 h) mit *p*-TIPSOC₆H₄I (1.1 Äquiv.; TIPS = Triisopropylsilyl) führt dies zu dem funktionalisierten Pyridin **10a** in 77 % Ausbeute (Nr. 9). Gleichermäßen können das cyansubstituierte Pyridin **9b** und das Pyrazin **9c** mit **3** (0.6 Äquiv.) bei 0 °C (30–45 min) vollständig metalliert werden. Nach Cu^I-katalysierter Acylierung werden die Ketone **10b** bzw. **10c** in 71 und 88 % Ausbeute erhalten (Nr. 10, 11). Der elektronenreichere Heterocyclen *N*-Benzylbenzimidazol (**9d**) reagiert glatt mit **3** (0 °C, 30 min). Der gewünschte Alkohol **10d** konnte nach

Addition an 4-*i*PrC₆H₄CHO in 84 % Ausbeute isoliert werden (Nr. 12).

Die Funktionalisierung des Benzothiadiazolgerüsts ist im Hinblick auf mögliche Anwendungen bei der Herstellung neuer Materialien besonders bedeutend.^[16] Eine neuartige Funktionalisierung von 3,6-Dibrombenzothiadiazol (**9e**) in 4-Stellung wird durch die Reaktion von **9e** mit **3** (0.6 Äquiv.; 0 °C, 2.5 h) möglich. Die entstehende Di(heteroaryl)manganverbindung reagiert mit Pivaldehyd zu dem Alkohol **10e** (78 % Ausbeute). Alternativ ergibt eine Pd-katalysierte Benzoylierung das Keton **10f** in 77 % Ausbeute (Schema 3).^[17]

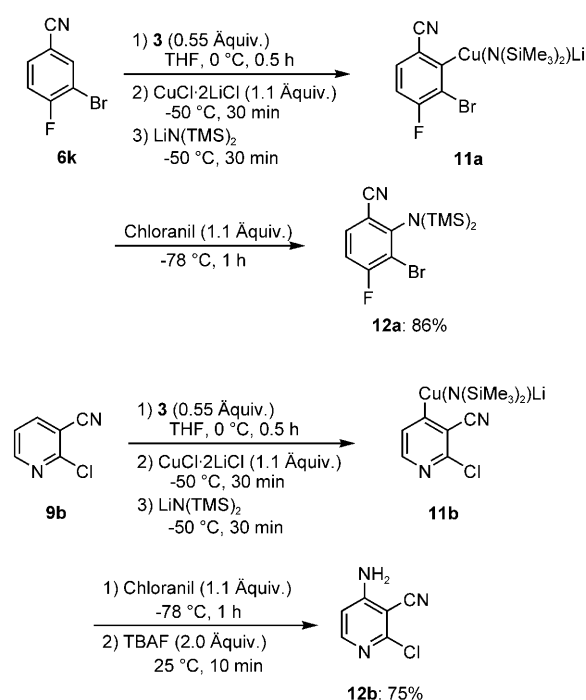
Kürzlich haben wir die oxidative Aminierung von Organomagnesiumreagentien^[18] mithilfe von Chloranil und Kupferamiden beschrieben.^[19] Wir haben festgestellt, dass



Schema 3. Manganierung von 3,6-Dibrombenzothiadiazol (**9e**) mit **3** und Reaktionen mit Elektrophilen.

Arylkupferreagentien, die aus Diarylmanganverbindungen (erhalten durch Metallierung mit **3**) erzeugt wurden, zu höheren Ausbeuten führen als solche, die über entsprechende Magnesiumspezies (erhalten durch Metallierung mit **2**) gewonnen wurden. So ergibt die Umsetzung von 3-Brom-4-fluorbenzonitril (**6k**) mit **3** (0.55 Äquiv., 0 °C, 30 min) gefolgt von der Reaktion mit CuCl·2LiCl (1.1 Äquiv., –50 °C, 30 min) und der Zugabe von LiN(SiMe₃)₂ (2.0 Äquiv., –50 °C, 1 h) das Lithium-Amidocuprat **11a**. Die Umsetzung mit Chloranil (1.1 Äquiv., –78 °C, 1 h) liefert das Trimethylsilyl-(TMS)-geschützte Anilin **12a** in 86 % Ausbeute (Schema 4). Die gleiche Sequenz mit dem entsprechenden Arylmagnesiumreagens ergibt eine um 10 % niedrigere Ausbeute des Anilins **12a**.^[20] Eine ähnliche Aminierung wurde an dem funktionalisierten Pyridin **9b** ausgeführt. Die gleiche Abfolge führt zunächst zu dem Lithium-Amidocuprat **11b**; nach oxidativer Aminierung mit Chloranil und Entschützen mit TBAF (2.0 Äquiv., 25 °C, 10 min) konnte das ungeschützte 4-Aminopyridin **12b** in 75 % Ausbeute isoliert werden (Schema 4).

Diese Reaktionssequenz erwies sich als sehr allgemein anwendbar, und verschiedene aminierte Arene und Pyridine konnten erhalten werden (Tabelle 2). Durch Umsetzung des Benzonitrils **6k** mit diversen Lithiumamiden und nachfolgende oxidative Aminierung gelingt die Synthese der Amine **12c–f** in 66–73 % Ausbeute (Nr. 1–4, Tabelle 2). Das ver-

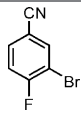
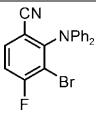
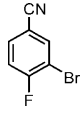

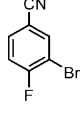
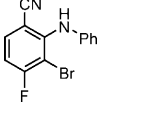
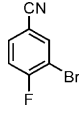
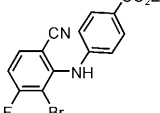
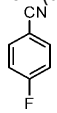
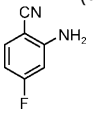
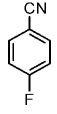
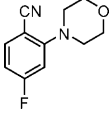
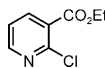



Schema 4. Oxidative Aminierung eines manganiierten Arens oder Heteroarens zur Synthese der Amine **12a,b**. TBAF = tetrabutylammoniumfluorid.

wandte Benzonitril **6l** und das Nicotinat **9a** können ebenso zu dem Anilin **12g** (75 %, Nr. 5) und zu den Aminen **12h** und **12i** in 65 bzw. 81 % Ausbeute oxidativ aminierte werden (Nr. 6, 7).

Zusammenfassend haben wir eine praktische Manganierung von Arenen und Heteroarenen beschrieben. Diese Metallierungsprozedur ist mit diversen funktionellen Gruppen verträglich (Methylester, Ketone, Nitrile als Substrate) und findet bei 0–25 °C statt, sodass sich die tiefen Temperaturen umgehen lassen, die bei Verwendung von tmpMgCl·LiCl (**2**) benötigt werden. Die auf diesem Weg erhaltenen funktionalisierten Diarylmanganverbindungen reagieren mit einer Vielzahl von Elektrophilen unter Pd- oder Cu-Katalyse. Des Weiteren sind die Diarylmanganverbindungen für oxidative Aminierungen geeignet, was die Synthese hoch funktionalisierter Amine ermöglicht. Die Anwendung dieses Manganierungsverfahrens auf komplexere ungesättigte Substrate wird derzeit von uns untersucht.

Tabelle 2: Synthese funktionalisierter Amine **12** durch oxidative Aminierung von Diarylmanganreagentien mit Lithiumamiden mithilfe von Chloranil.

Nr.	Substrat ^[a]	Lithiumamid	Produkt ^[b]
1	 6k (0, 0.5)	LiNPh ₂	 12c (66, 59 ^[c])
2	 6k (0, 0.5)	Li-N ⁺ (O)C ₄ H ₈	 12d (73, 62 ^[c])
3	 6k (0, 0.5)	Li-N ⁺ (TBS)C ₆ H ₅	 12e (66)
4	 6k (0, 0.5)	Li-N ⁺ (TBS)C ₆ H ₄ CO ₂ Et	 12f (66 ^[d])
5	 6l (25, 2)	LiN(SiMe ₃) ₂	 12g (75 ^[e])
6	 6l (25, 2)	Li-N ⁺ (O)C ₄ H ₈	 12h (81)
7	 9a (0, 0.5)	LiN(SiMe ₃) ₂	 12i (65 ^[e])

[a] Die Bedingungen der Metallierung mit **3** sind in Klammern angegeben (T [°C], t [h]). [b] Die Ausbeute [%] an isoliertem analysenreinem Produkt ist in Klammern angegeben. [c] Ausbeute der Reaktion nach Metallierung mit dem Magnesiumreagens **2**. [d] Entschützung mit TBAF (1 Äquiv.). [e] Entschützung mit TBAF (2 Äquiv.).

Experimentelles

5: In einem mit Argon befüllten 25-mL-Schlenk-Rohr mit magnetischem Rührkern und Septum wurde eine Lösung von **4** (290 mg, 2 mmol) in wasserfreiem THF (1 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. **3** (0.5 M in THF, 2.4 mL, 2.4 mmol) wurde tropfenweise hinzugefügt, und die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt. PhCHO (254 mg, 2.4 mmol) wurde bei 0 °C zugegeben, und die Mischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und Extraktion mit Diethylether wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 1:1) ergab **5** (390 mg, 77 %) als farblosen Feststoff.

Eingegangen am 29. Juni 2009

Online veröffentlicht am 28. August 2009

Stichwörter: Amidbasen · Gesteuerte Metallierungen · Kreuzkupplungen · Mangan · Oxidative Aminierungen

- [1] a) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879; b) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206; c) M. Schlosser, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 376; d) A. Turck, N. Plé, F. Mongin, G. Quéguiner, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4489; e) F. Mongin, G. Quéguiner, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4059; f) F. Leroux, P. Jeschke, M. Schlosser, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 827; g) R. Chinchilla, C. Nájera, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2667.
- [2] a) H. Naka, M. Uchiyama, Y. Matsumoto, A. E. H. Wheatley, M. McPartlin, J. V. Morey, Y. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1921; b) R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3802; c) H. Naka, J. V. Morey, J. Haywood, D. J. Eisler, M. McPartlin, F. Garcia, H. Kudo, Y. Kondo, M. Uchiyama, A. E. H. Wheatley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16193; d) M. Uchiyama, Y. Kobayashi, T. Furuyama, S. Nakamura, Z. Kajihara, T. Miyoshi, T. Sakamoto, Y. Kondo, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 472; e) S. Usui, Y. Hashimoto, J. V. Morey, A. E. H. Wheatley, M. Uchiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15102; f) F. Chevallier, F. Mongin, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 595; g) A. Seggio, F. Chevallier, M. Vaultier, F. Mongin, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6602; h) J.-M. L'Helgoual'ch, A. Seggio, F. Chevallier, M. Yonehara, E. Jeanneau, M. Uchiyama, F. Mongin, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 177; i) W. Clegg, S. H. Dale, E. Hevia, L. M. Hogg, G. W. Honeyman, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, L. Russo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 731; j) P. Alborés, L. Carrella, W. Clegg, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, E. Rentschler, L. Russo, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3317; k) R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 743.
- [3] a) L. M. Carrella, W. Clegg, D. V. Graham, L. M. Hogg, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, E. Rentschler, L. Russo, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4746; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4662; b) V. L. Blair, W. Clegg, B. Conway, E. Hevia, A. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, L. Russo, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 65; c) V. L. Blair, L. M. Carrella, W. Clegg, B. Conway, R. W. Harrington, L. M. Hogg, J. Klett, R. E. Mulvey, E. Rentschler, L. Russo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6208; d) V. L. Blair, L. M. Carrella, W. Clegg, J. Klett, R. E. Mulvey, E. Rentschler, L. Russo, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 856.
- [4] a) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958; b) W. Lin, O. Baron, P. Knochel, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5673; c) N. Boudet, J. R. Lachs, P. Knochel, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5525; d) N. Boudet, S. R. Dubbaka, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1715; e) A. H. Stoll, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 113; f) M. Mosrin, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2497; g) G. C. Clososki, C. J. Rohbogner, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7681; h) C. J. Rohbogner, G. C. Clososki, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1503.
- [5] a) S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7685; b) S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4705; c) M. Mosrin, P. Knochel, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1837.
- [6] S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1501.
- [7] a) P. García-Álvarez, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, S. Weatherstone, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8079; b) A. Krasovskiy, B. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 159.
- [8] B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 31.

- [9] S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1501.
- [10] Eine ausgezeichnete Übersicht: a) J. F. Normant, G. Cahiez in *Modern Synthetic Methods, Vol. 3* (Hrsg.: R. Scheffold), Wiley, Chichester, **1983**, S. 173; b) K. Oshima, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 1; c) H. Shinokubo, K. Oshima, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2081; d) J. M. Concellón, H. Rodríguez-Solla, V. del Amo, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10184; e) G. Cahiez, C. Duplais, J. Buendia, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1434.
- [11] G. Cahiez, A. Alexakis, J. F. Normant, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 639.
- [12] a) P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390; b) P. Knochel, S. A. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6146.
- [13] G. Cahiez, F. Mahuteau-Betzer in *Handbook of Functionalized Organometallics, Vol. 2* (Hrsg.: P. Knochel), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 541.
- [14] a) G. Cahiez, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 3383; b) G. Friour, G. Cahiez, A. Alexakis, J. F. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, 515; siehe auch Lit. [7e] und [11].
- [15] Enolisierbare aliphatische Aldehyde können ebenso eingesetzt werden. Zum Beispiel ergibt die Reaktion von **7f** mit *c*HexCHO das Additionsprodukt in 76% Ausbeute (siehe die Hintergrundinformationen).
- [16] a) J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-C. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, *317*, 222; b) T. Clarke, A. Ballantyne, F. Jamieson, C. Brabec, J. Nelson, J. Durrant, *Chem. Commun.* **2009**, 89.
- [17] a) E. Negishi, V. Bagheri, S. Chatterjee, F. T. Luo, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5181; b) R. A. Grey, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2288.
- [18] a) V. del Amo, S. R. Dubbaka, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7838; b) M. Kienle, S. R. Dubbaka, V. del Amo, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 1272; c) M. Kienle, S. R. Dubbaka, K. Brade, P. Knochel, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4166.
- [19] a) H. Yamamoto, K. Maruoka, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2739–2740; b) A. Casarini, P. Dembech, D. Lazzari, E. Marini, G. Reginato, A. Ricci, G. Seconi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5620–5623; c) A. Alberti, F. Canè, P. Dembech, D. Lazzari, A. Ricci, G. Seconi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1677–1681; d) F. Canè, D. Brancaleoni, P. Dembech, A. Ricci, G. Seconi, *Synthesis* **1997**, 545–548; e) P. Bernardi, P. Dembech, G. Fabbri, A. Ricci, G. Seconi, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 641–643.
- [20] Experimentelle Details können den Hintergrundinformationen entnommen werden.