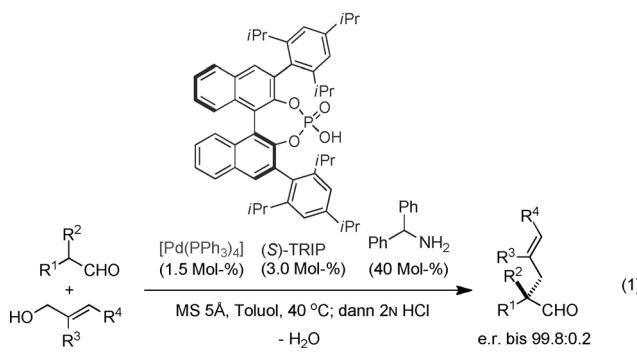


Direkte asymmetrische α -Allylierung von Aldehyden mit Allylalkoholen, ermöglicht durch das Zusammenwirken dreier Katalysatoren**

Gaoxi Jiang und Benjamin List*

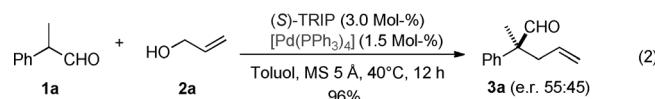
Tsuji-Trost-Allylierungen sind Pd^0 -katalysierte Reaktionen, in denen verschiedene Nukleophile durch Allylalkoholderivate, beispielsweise Allylacetate, allyliert werden.^[1] Asymmetrische katalytische Varianten dieser Reaktion beruhen üblicherweise auf der Verwendung neutraler chiraler Liganden.^[1,2] Wir haben vor kurzem einen anderen Ansatz auf Basis von chiralen Gegenanionen vorgestellt, welche bei der Reaktion in katalytischen Mengen zugesetzt werden.^[3,4] Wir fanden eine asymmetrische α -Allylierung α -verzweigter Aldehyde mit Benzhydrylallylamin als Allylierungsreagens sowie $[Pd(PPh_3)_4]$ und der chiralen Brønsted-Säure TRIP als Katalysatoren.^[4a] Hier stellen wir die erste hoch enantioselektive α -Allylierung von Aldehyden mit einfachen Allylalkoholen vor [Gl. (1)]. Die Reaktion wird durch das Zusammenwirken dreier Spezies katalysiert, $[Pd(PPh_3)_4]$, Benzhydrylamin und TRIP, und stellt ein weiteres Beispiel für das Konzept der asymmetrischen Gegenanionen-vermittelten Katalyse (ACDC) dar.^[4]



Während in den letzten Jahren große Fortschritte in der asymmetrischen Katalyse von Tsuji-Trost-Allylierungen erzielt worden sind, ist die direkte Verwendung von Allylalkoholen als Allylierungsmittel immer noch extrem selten^[5] oder, im Fall von Carbonyl-Nukleophilen, völlig unbekannt.^[6,7] Auf Basis unserer Untersuchungen zur Verwendung chiraler Ge-

genanionen in der asymmetrischen Pd -Katalyse^[4a] wuchs unser Interesse, unser vorheriges Protokoll durch die direkte Verwendung von Allylalkoholen anstelle von Benzhydrylallylaminen, die separat hergestellt werden müssen, substanziell zu verbessern.

In unseren bisherigen Untersuchungen haben wir postuliert, dass unsere Reaktion über das Äquivalent eines π -Allyl- Pd -TRIP-Ionenpaares als kritische Zwischenstufe verläuft, das mit dem Enamin aus dem freiwerdenden Benzhydrylamin und dem Aldehyd reagiert. Wir spekulierten nun, dass der selbe π -Allyl- Pd -Komplex auch ausgehend vom Allylalkohol durch das Zusammenwirken von TRIP und $[Pd(PPh_3)_4]$ zugänglich sein sollte. Diese These stützend konnten wir kürzlich zeigen, dass die Kombination einer achiralen Brønsted-Säure (Benzoesäure) und $[Pd(PPh_3)_4]$ einen äußerst leistungsfähigen Zweikomponenten-Katalysator für die nicht-asymmetrische α -Allylierung von Aldehyden darstellt.^[8] Diese Reaktion findet in Abwesenheit von Pd nicht statt und verläuft über ein massenspektrometrisch nachweisbares π -Allyl- Pd -Intermediat, und nicht über eine Claisen-Umlagerung, wie man vielleicht vermuten könnte.^[6a,b] Offensichtlich sind Konzentration und Nukleophilie der Enolform des Aldehyds zum Stattfinden der Reaktion ausreichend. Wir fanden jetzt, dass TRIP und $[Pd(PPh_3)_4]$ die α -Allylierung von 2-Phenylpropionaldehyd (**1a**) mit Allylalkohol (**2a**) effizient katalysiert, allerdings ist die Enantioselektivität hierbei enttäuschend [Gl. (2)].



Wir vermuteten, dass das geringe Enantiomerenverhältnis darauf zurückzuführen ist, dass sowohl das *E*- als auch das *Z*-Enol, die zu verschiedenen Produktenantiomeren reagieren, unter den Reaktionsbedingungen gebildet werden (Abbildung 1). In unserer vorherigen hoch enantioselektiven Vari-

[*] Dr. G. Jiang, Prof. Dr. B. List
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: list@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Wir danken A. Lee für die freundliche Spende von racemischen Aldehyden sowie M. W. Alachraf für MS-Untersuchungen. Wir bedanken uns bei der Max-Planck-Gesellschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103263> zu finden.

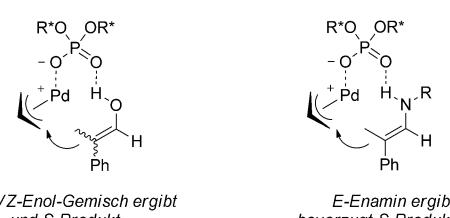


Abbildung 1. Entwicklung einer Arbeitshypothese.

ante wurde durch Umsetzung mit Benzhydrylamin ein Enamin erzeugt, von dem wir erwarten, dass es hauptsächlich über das bevorzugte *E*-Isomer reagiert. Hieraus ergab sich der Lösungsansatz für das Enantioselektivitätsproblem bei der α -Allylierung von Aldehyden mit Allylalkoholen: Unter Verwendung eines Amins als drittem Katalysator sollte die Reaktion wiederum ausschließlich über das nukleophilere Enamin ablaufen, was, wenn unser Ansatz korrekt ist, letztlich wieder zu hoher Enantioselektivität führen müsste (Abbildung 1).

Auf der Basis dieser Hypothese führten wir erste Experimente durch. Ein Gemisch aus den Substraten **1a** und **2a** wurde mit katalytischen Mengen an $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (1.5 Mol-%) und (S)-TRIP (3.0 Mol-%) in Anwesenheit verschiedener Amine für 12 h bei 40°C zur Reaktion gebracht. Dabei wurde der Aldehyd **3a** in unterschiedlichen Ausbeuten und Enantioselektivitäten erhalten (Tabelle 1).

In der Tat führte die Zugabe von 40 Mol-% eines Amins zu einer drastischen Verbesserung des Enantiomerenverhältnisses. Beispielsweise wurde mit Amin **A1**, ein e.r. von 88:12 erhalten (Nr. 2). Wie auf der Basis unserer vorherigen Studien zu erwarten war, ergab die Untersuchung verschiedener Amine (Nr. 2–6) die besten Ergebnisse für Benzhydrylamin (**A5**): Das Produkt **3a** wurde in 97% Ausbeute und einer ausgezeichneten Enantioselektivität von e.r. 97:3 erhalten (Nr. 6). Es ist bemerkenswert, dass 40 Mol-% des Amins **A5** notwendig sind, um die hohe Enantioselektivität zu gewährleisten. Eine Verringerung der Menge dieses Co-katalysators führt zu geringeren Ausbeuten und Enantioselektivitäten (Nr. 7). Dies scheint hauptsächlich auf Produkt-hemmung aufgrund der verhältnismäßig langsamen Hydrolyse des zunächst gebildeten Benzhydrylimins von **3a** unter den Reaktionsbedingungen zurückzugehen. In der Tat ist eine

Tabelle 1: Entwicklung der hoch enantioselektiven Reaktion.^[a]

| Nr. | Amin | Ums. [%] ^[b] | e.r. ^[d] | Reaktionsbedingungen: | |
|------------------|-----------|--------------------------|---------------------|-----------------------|---|
| | | | | (S)-TRIP (3.0 Mol-%) | $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (1.5 Mol-%) |
| 1 | – | 96 | 55:45 | | |
| 2 | A1 | 83 | 88:12 | | |
| 3 | A2 | 94 | 92.5:7.5 | | |
| 4 | A3 | > 99 (96) ^[c] | 91:9 | | |
| 5 | A4 | 19 | 55:45 | | |
| 6 | A5 | > 99 (97) ^[c] | 97:3 | | |
| 7 ^[e] | A5 | 88 | 92:8 | | |

[a] Reaktionsbedingungen: **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.4 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (1.5 Mol-%), (S)-TRIP (3.0 Mol-%), Amin (40 Mol-%), 5-Å-MS (100 mg), Toluol (1.0 mL), 40°C, 12 h. [b] Bestimmt durch GC-MS oder ^1H -NMR-Spektroskopie. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt in Klammern. [d] Bestimmt durch HPLC nach Reduktion zum Alkohol mit NaBH_4 . [e] Unter Verwendung von 30 Mol-% **A5**.

saure Aufarbeitung der Reaktionsgemische notwendig, um dessen vollständige Hydrolyse zu gewährleisten.

Nachdem wir Bedingungen für die asymmetrische α -Allylierung von Aldehyden mit Allylalkohol entwickelt hatten, untersuchten wir als nächstes die Anwendungsbreite und Einschränkungen unserer Methode. Wie in Tabelle 2

Tabelle 2: Asymmetrische α -Allylierung verschiedener Aldehyde.^[a]

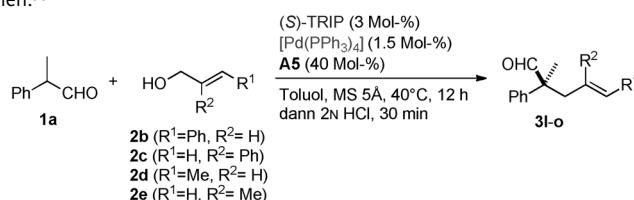
| Nr. | R^1 | R^2 | Prod. | Reaktionsbedingungen: | |
|---------------------|-------------------------------|--------------|-----------|-----------------------|---|
| | | | | (S)-TRIP (3 Mol-%) | $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (1.5 Mol-%) |
| 1 | C_6H_5 | Me | 3a | 97 | 97:3 |
| 2 | 4-MeO- C_6H_4 | Me | 3b | 95 | 97:3 |
| 3 | 4-Me- C_6H_4 | Me | 3c | 94 | 99.8:0.2 |
| 4 | 3-Me- C_6H_4 | Me | 3d | 94 | 96:4 |
| 5 | 4-Ph- C_6H_4 | Me | 3e | 98 | 96:4 |
| 6 | 4-Cl- C_6H_4 | Me | 3f | 98 | 95:5 |
| 7 ^[c] | 2-F- C_6H_4 | Me | 3g | 94 | 96:4 |
| 8 | 3-F- C_6H_4 | Me | 3h | 97 | 96:4 |
| 9 | 6-MeO-2-Naph | Me | 3i | 96 | 96:4 |
| 10 ^[d] | C_6H_5 | Et | 3j | 77 | 81:19 |
| 11 ^[d,e] | Cyclohexyl | Me | 3k | 90 | 84.5:15.5 |

[a] Reaktionsbedingungen: **1** (0.2 mmol), **2a** (0.4 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (1.5 Mol-%), (S)-TRIP (3.0 Mol-%), **A5** (40 Mol-%), 5-Å-MS (100 mg), Toluol (1.0 mL), 40°C, 12 h. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] 24 h Reaktionszeit. [d] $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (5.0 Mol-%), (S)-TRIP (10 Mol-%), **A5** (80 Mol-%), 72 h. [e] 80 Mol-% (S)-1-Phenylethylamin anstelle von **A5**, 110°C, 24 h. [f] Bestimmt durch HPLC (nach Reduktion zum Alkohol mit NaBH_4) oder durch GC an chiraler Festphase.

gezeigt, ist die Reaktion auf eine recht große Bandbreite an aromatischen Aldehyden mit α -Methyl-Substituenten anwendbar; die Aryleinheit kann dabei sowohl Donor- als auch Akzeptorgruppen in verschiedenen Positionen aufweisen. Die Reaktion diverser Aldehyde (**1a–i**) mit Allylalkohol (**2a**, 2 Äquiv.) in Gegenwart von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (1.5 Mol-%), (S)-TRIP (3.0 Mol-%), **A5** (40 Mol-%) sowie 5-Å-Molsieb bei 40°C in Toluol lieferte nach 12 h die entsprechenden α -allylierten Aldehyde **3a–i** in 94–98% Ausbeuten und mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten (e.r. bis 99.8:0.2; Nr. 1–9).

In Vergleich hierzu ergab unser vorheriges Protokoll ähnliche Enantioselektivitäten allerdings in leicht geringerer Ausbeute.^[4a] Für den Aldehyd **1j**, mit einem α -Ethyl-Substituenten, war eine etwas größere Katalysatormenge notwendig, um das entsprechende Produkt **3j** in 77% Ausbeute und mit e.r. 81:19 zu erhalten. Während aliphatische Aldehyde mit diesem Protokoll keine akzeptablen Umsätze erbrachten, fanden wir, dass der Aldehyd **1k** mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, (S)-TRIP sowie 80 Mol-% (S)-1-Phenylethylamin anstelle von Benzhydrylamin (**A5**), und beim Erhitzen auf 110°C, mit hoher Ausbeute und vielversprechender Enantioselektivität zum allylierten Produkt **3k** reagierte (Nr. 11).

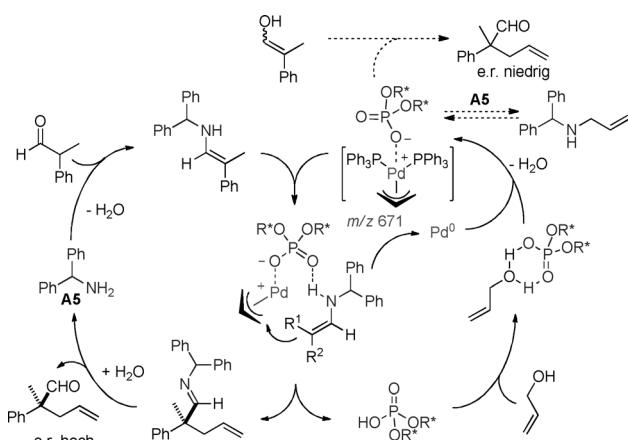
Außerdem kann unsere Methode auf eine Reihe von substituierten Allylalkoholen ausgeweitet werden (Tabelle 3). Die Reaktion von Aldehyd **1a** mit vier unterschiedlich substituierten Allylalkoholen (**2b–e**) ergab die entsprechenden Produkte **3l–o** mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten (e.r. bis 99.3:0.7).

Tabelle 3: Asymmetrische α -Allylierung mit verschiedenen Allylalkoholen.^[a]

| Nr. | Produkt | Ausb. [%] ^[f] | e.r. ^[g] |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 1 ^[b,c] | R ¹ =Ph, R ² =H | 3I | 96 |
| 2 ^[b] | R ¹ =H, R ² =Ph | 3m | >99:1 |
| 3 ^[d] | R ¹ =Me, R ² =H | 3n | 66 |
| 4 ^[e] | R ¹ =H, R ² =Me | 3o | 95 |

[a] Reaktionsbedingungen: 1 (0.2 mmol), 2a (0.4 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (1.5 Mol-%), (S)-TRIP (3.0 Mol-%), A5 (40 Mol-%), 5-Å-MS (100 mg), Toluol (1.0 mL), 40°C, 12 h. [b] 0.21 mmol 2. [c] 60 mol-% A5, 24 h. [d] [Pd(PPh₃)₄] (3.0 Mol-%), (S)-TRIP (6.0 Mol-%). [e] [Pd(PPh₃)₄] (5.0 Mol-%), (S)-TRIP (10 Mol-%), 60 h. [f] Ausbeute an isoliertem Produkt. [g] Bestimmt durch HPLC (nach Reduktion zum Alkohol mit NaBH₄).

Wir schlagen derzeit einen Mechanismus vor, der aus drei verflochtenen Katalysezyklen besteht (Abbildung 2). Zunächst gibt es einen Enamin-Katalysezyklus, in welchem der Aldehyd durch das primäre Amin A5 zum Enamin aktiviert wird. Das Enamin wird durch das π -Allyl-Pd-Phosphat über ein Intermediat allyliert, das alle drei Katalysatoren beinhaltet und zur Bildung des Produkt-Imins sowie zur Regenerierung von Pd⁰ und TRIP weiterreagiert. Die Hydrolyse des Imins führt schließlich zum Produkt. Das π -Allyl-Pd-Phosphat-Intermediat wird in einem zweiten Katalysezyklus erzeugt, der die oxidative Addition von Pd⁰ in den aktivierte Allylalkohol beinhaltet.^[9] Dieses Intermediat kann auch mit Benzhydrylamin selbst reagieren, was zu Benzhydrylallylamin führt. Diese Reaktion sollte jedoch reversibel sein und bleibt so vermutlich ohne Auswirkungen. Der dritte Katalysezyklus beschreibt die Brønsted-Säure-Katalyse durch TRIP, welches den Allylalkohol für die Pd-Insertion aktiviert.

**Abbildung 2:** Mechanismusvorschlag für die α -Allylierung von Aldehyden.

Wie bereits erwähnt, vermuten wir, dass die hohe Enantioselektivität auf einen ACDC-Komplex zurückgeht der alle drei Katalysatoren beinhaltet, also das Amin, welches zur Bildung eines konfigurativ festgelegten *E*-Enamins führt, Pd^{II}, und das chirale Gegenanion. Die Hydrolyse des primär gebildeten Imins ist verhältnismäßig langsam, was zu Produkthemmung führt und somit relativ große Amin-Mengen notwendig macht, um sicherzustellen, dass die Reaktion über das Enamin schneller abläuft als die konkurrierende Reaktion über das Enol. Der von uns vorgeschlagene Mechanismus wird durch massenspektrometrische Untersuchungen gestützt, in denen das π -Allyl-Pd-Kation (*m/z* 671) detektiert werden konnte. Das Enamin-Intermediat und das vom Produkt abgeleitete Imin konnten ebenfalls detektiert werden (siehe die Hintergrundinformationen). Ein alternativer Claisen-Umlagerungs-Mechanismus konnte durch die Verwendung von deuteriertem Allylalkohol (CH₂=CHCD₂OH) ausgeschlossen werden, der das aus dem π -Allyl-Pd-Mechanismus zu erwartende Gemisch liefert (siehe die Hintergrundinformationen).^[6a]

Zusammenfassend haben wir die erste hoch enantioselektive direkte α -Allylierung von α -verzweigten Aldehyden mit Allylalkoholen entwickelt. Die asymmetrische Induktion wird durch das Einführen eines chiralen Anions in den aktivierte Komplex, also über eine ACDC-Strategie, erreicht. Unsere Reaktion erzeugt in nur einem Schritt ausgehend von leicht verfügbaren (zumeist kommerziell erhältlichen) Verbindungen, vollständig Kohlenstoff-substituierte quartäre Stereozentren. Besonders bedeutsam ist, dass einfache Allylalkohole direkt verwendet werden können und keine Derivatisierung in einem separaten Schritt notwendig ist.

Eingegangen am 12. Mai 2011,
veränderte Fassung am 7. Juni 2011
Online veröffentlicht am 13. September 2011

Stichwörter: Allylalkohol · Allylierungen · Chirale Gegenionen · Palladium · Phosphat

- [1] a) S. A. Godleski in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, New York, **1991**; b) J. Tsuji, *Transition Metal Reagents and Catalysts*, Wiley, New York, **2000**; c) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921; d) J. D. Weaver, A. Recio III, A. J. Grenning, J. A. Tunge, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1846.
- [2] Aktuelle Übersichten: a) B. M. Trost, M. R. Machacek, A. Apolnick, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 747; b) J. T. Mohr, B. M. Stoltz, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1476; c) Z. Lu, S. Ma, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 258; d) S. Norskian, C.-W. Chang, *Curr. Org. Synth.* **2009**, *6*, 264; e) D. Montserrat, P. Oscar, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 312. Für aktuelle Fortschritte, siehe: f) B. M. Trost, J. Xu, M. Reichle, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 282; g) É. Bélanger, K. Cantin, O. Messe, M. Tremblay, J. F. Paquin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1034; h) M. Braun, T. Meier, F. Laicher, P. Meletis, M. Fidan, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 303; i) P. Butti, R. Rochat, A. D. Sadow, A. Togni, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4878; j) C. Wang, J. A. Tunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8118; k) Y. Mata, O. Pàmies, M. Diéguez, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3217; l) B. M. Trost, J. Xu, T. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18343; m) J.-P. Chen, C.-H. Ding, W. Liu, X.-L. Hou, L.-X. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**,

- 132, 15493; n) J. Dugal-Tessier, G. R. Dake, D. P. Gates, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4667.
- [3] Beispiele aus der Organokatalyse: a) S. Mayer, B. List, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4193; b) N. J. A. Martin, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13368; c) X. Wang, B. List, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1119; d) P. García-García, F. Lay, P. García-García, C. Rabalakos, B. List, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4427; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4363.
- [4] Beispiele aus der Übergangsmetallkatalyse: a) S. Mukherjee, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11336; b) S. Liao, B. List, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 628. Weitere unabhängige Beispiele: c) G. L. Hamilton, E. J. Kang, M. Mba, F. D. Toste, *Science* **2007**, *317*, 496; d) R. L. LaLonde, Z. J. Wang, M. Mba, A. D. Lackner, F. D. Toste, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 608; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 598. Eine aktuelle Übersicht zur Kombination von chiralen Phosphorsäuren und Metallkatalyse: C. Zhong, X. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2999.
- [5] Verwendung von Lewis-Säure zur Aktivierung von Allylalkohol für die asymmetrische Allylierung: a) B. M. Trost, J. Quancard, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6314; b) Y. Yamashita, A. Gopalarathnam, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7508.
- [6] Nichtasymmetrische Allylierungen von α -verzweigten Aldehyden mit Allylalkohol: a) K. C. Brannock, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3379; b) P. D. Magnus, M. S. Nobbs, *Synth. Commun.* **1980**, *10*, 273; c) M. Kimura, Y. Horino, R. Mukai, S. Tanaka, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10401; d) M. Hut'ka, S. Toma, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 1175; e) I. Usui, S. Schmidt, B. Breit, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1453; f) L.-W. Xu, G. Gao, F.-L. Gu, H. Sheng, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1441.
- [7] Übersichten zur Verwendung von Allylalkohol mit anderen Nukleophilen: a) Y. Tamaru, M. Kimura, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 979; b) M. Kimura, Y. Tamaru, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2009**, *6*, 392. Für verwandte Studien siehe: c) K. E. Atkins, W. E. Walker, R. M. Manyik, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3821; d) X. Lu, L. Lu, J. Sun, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 245; e) X. Lu, X. Jiang, X. Tao, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 109; f) D. E. Bergbreiter, D. A. Weatherford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 883; g) I. Stráy, I. G. Stará, P. Kočovský, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 529; h) Y. Masuyama, M. Kagawa, Y. Kurusu, *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 1121; i) T. Satoh, M. Ikeda, M. Miura, M. Nomura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4877; j) S.-C. Yang, Y.-C. Tsai, *Organometallics* **2001**, *20*, 763; k) F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968; l) K. Manabe, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3241; m) N. T. Patil, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3101; n) Y. Kayaki, T. Koda, T. Ikariya, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2595; o) H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4085; p) S. Chandrasekhar, V. Jagadeeshwar, B. Saritha, C. Narsihmulu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6506; q) O. Piechaczyk, C. Thoumazet, Y. Jean, P. Floc'h, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14306; r) K. Bravo-Altamirano, J. L. Montchamp, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4169; s) L. Coudray, K. Bravo-Altamirano, J. L. Montchamp, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1123; t) I. Usui, S. Schmidt, M. Keller, B. Breit, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1207; u) J. A. van Rijn, A. den Dunnen, E. Bouwman, E. Drent, *J. Mol. Catal. A* **2010**, *329*, 96; v) Y. Tao, B. Wang, B. Wang, L. Qu, J. Qu, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2726; w) R. Matsubara, K. Masuda, J. Nakano, S. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8662; x) Zur Verwendung von Enaminen in einer Iridium-katalysierten allylischen Alkylierung mit Allylcarbonaten: D. J. Weix, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7720.
- [8] G. Jiang, B. List, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1667.
- [9] Zur Bildung von π -Allyl-Pd-Spezies durch oxidative Addition von Allylalkoholen an Pd^0 in Gegenwart von Carbonsäuren, siehe Lit. [6e], [7l], und [7m].