

# Milde Rhodium(III)-katalysierte direkte C-H-Allylierung von Arenen mit Allylcarbonaten\*\*

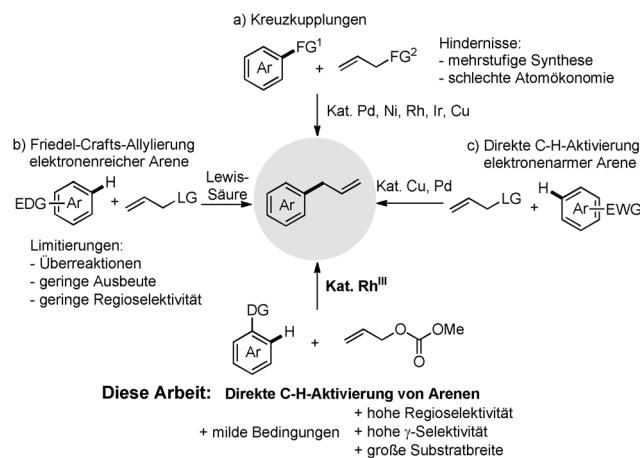
Honggen Wang, Nils Schröder und Frank Glorius\*

Aufgrund der Vielseitigkeit der Allylgruppe hinsichtlich ihrer Umwandlung in andere funktionelle Gruppen ermöglicht ihre Einführung an ein aromatisches System den schnellen Aufbau komplexer Moleküle. Zusätzlich findet sich die Allyleinheit selbst in vielen Naturstoffen und biologisch aktiven Verbindungen.<sup>[1]</sup> Deswegen hat die Synthese von Allylarenen große Beachtung auf sich gezogen. Kreuzkupplungen von präfunktionalisierten Arenen haben sich für diesen Zweck als besonders wertvoll erwiesen (Schema 1a).<sup>[2]</sup> Nichtsdestotrotz

bezüglich ist die Lewis-Säure-katalysierte Friedel-Crafts-Allylierung von elektronenreichen Arenen seit Jahren bekannt, diese Strategie hat aber die Nachteile einer begrenzten Substratbreite, einer niedrigen Regioselektivität und des Auftretens von Überreaktionen (Schema 1b).<sup>[4]</sup>

Innerhalb der letzten Jahre hat sich die metallkatalysierte direkte C-H-Bindungsfunktionalisierung als effektive Reaktion für viele C-C- und C-X-Bindungsknüpfungen erwiesen.<sup>[5]</sup> Trotz ihrer Bedeutung wurde die direkte C-H-Allylierung aber nur selten realisiert. Beispielsweise wurde unabhängig voneinander von Miura, Zhang und Sawamura gezeigt, dass sich elektronenarme Arene, wie Polyfluorarene und Azole, in Gegenwart eines Kupfer-<sup>[6]</sup> oder Palladiumkatalysators<sup>[7]</sup> allylieren lassen (Schema 1c). Ebenfalls ist die Ruthenium-<sup>[8]</sup> und Rhenium-katalysierte<sup>[9]</sup> *ortho*-Allylierung von 2-Phenylpyridinen beziehungsweise Benzoaten bei hohen Temperaturen bekannt. Jedoch wurden ein signifikantes Ausmaß an Doppelbindungsverschiebung, eine schlechte Regioselektivität und/oder eine begrenzte Substratbreite beobachtet. Vor kurzem wurde eine elegante C-H-Allylierung ausgehend von Allenen als Allylquelle beschrieben.<sup>[10]</sup> Der notwendige Gebrauch mehrfach substituierter Allene schränkt jedoch die Vielfalt der Produkte aufgrund der spezifischen Substitutionsmuster ein. Nachfolgend berichten wir über eine Rhodium(III)-katalysierte<sup>[11]</sup> direkte C-H-Allylierung, die von einfach erhältlichen Allylcarbonaten als Allylquelle ausgeht.<sup>[12]</sup> Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen<sup>[5g]</sup> mit exzellenter  $\gamma$ -Selektivität und einer großen Substratbreite.

Wir begannen unsere Studien mit der Untersuchung der Allylierung von *N,N*-Diisopropylamid (**1a**).<sup>[13]</sup> Der Einfluss verschiedener Allylektrophile wurde zuerst in Anwesenheit des zuvor gebildeten kationischen Katalysators  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$  und PivOH in Toluol bei 120 °C untersucht (Tabelle 1). Während Allylbromid (**2a**) nicht wie gewünscht reagierte, zeigten andere Allylquellen wie Allylacetat (**2b**), das Allylphosphat **2c** und das Allylcarbonat **2d** die Bildung des gewünschten Produkts (Nr. 1–4). In Einklang mit früheren Beobachtungen wurden erhebliche Mengen des thermodynamisch günstigeren Produktes **4a** gebildet.<sup>[8]</sup> Diallyliertes Produkt konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Interessanterweise konnte die Reaktionstemperatur auf 65 °C gesenkt werden, wenn das Katalysatorsystem  $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]/\text{AgSbF}_6$  (1:4) in Chlorbenzol als Lösungsmittel eingesetzt wurde. In diesem Fall ergab das Allylcarbonat **2d** bessere Reaktivität, jedoch ein schlechteres Isomerenverhältnis **3a**/**4a** (Nr. 5 und 6). Wir vermuteten, dass bei Umsetzungen mit dem Allylphosphat **2c** die gebildete Phosphorsäure für das erhöhte Verhältnis **3a**/**4a** verantwortlich ist. Die hohe Reaktivität konnte auch schon bei 35 °C beobachtet werden; unter diesen Bedingungen verbesserte sich das Isomerenver-



**Schema 1.** Verschiedene Synthesenäste für Allylarene. DG = dirigierende Gruppe, EDG = elektronenschiebende Gruppe, EWG = elektronenziehende Gruppe, FG = funktionelle Gruppe, LG = Abgangsgruppe.

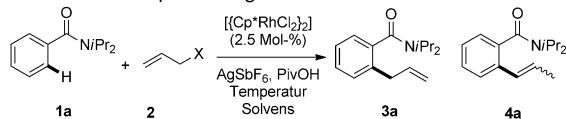
wäre aus schritt- und atomökonomischer Sicht die Einführung von Allylgruppen ausgehend von einfachen C-H-Bindungen ein gradlinigerer und attraktiverer Ansatz.<sup>[3]</sup> Dies-

[\*] Dr. H. Wang, N. Schröder, Prof. Dr. F. Glorius  
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 Corinna Nimphius für die Synthese einiger Substrate. Diese Arbeit wurde unterstützt von dem Europäischen Forschungsrat im Zuge des Siebten Rahmenprogrammes der europäischen Gemeinschaft (FP7 2007–2013)/ERC-Fördernummer 25936 und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (IRTG Münster-Nagoya). Die Forschung von F.G. wurde unterstützt durch den Alfried-Krupp-Preis für junge Hochschullehrer der Alfried Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201301165> zu finden.

Tabelle 1: Reaktionsoptimierung.<sup>[a]</sup>

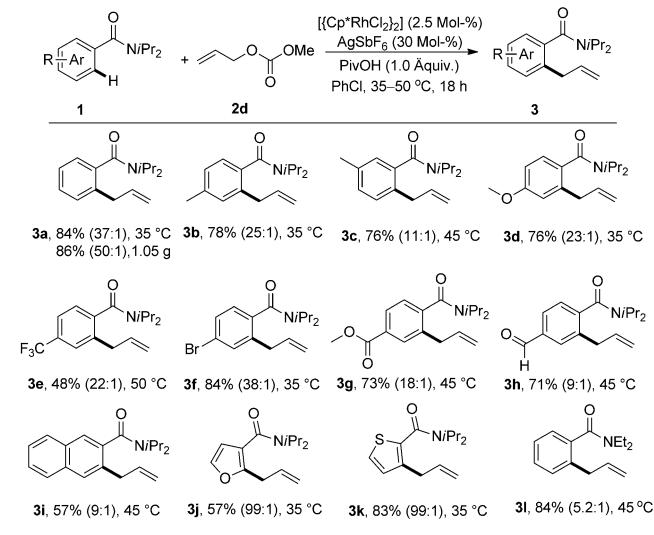


Nr.	X =	Solvans	T [°C]	$\text{AgSbF}_6$ (Mol-%)	<b>3a/4a</b> <sup>[b]</sup>	Ausb. <sup>[c]</sup> [%]
1 <sup>[d]</sup>	<b>Br (2a)</b>	$\text{PhCH}_3$	120	—	—	0
2 <sup>[d]</sup>	<b>OAc (2b)</b>	$\text{PhCH}_3$	120	—	5.2:1	8
3 <sup>[d]</sup>	<b>OPO(OEt)<sub>2</sub> (2c)</b>	$\text{PhCH}_3$	120	—	10:1	61
4 <sup>[d]</sup>	<b>OCOOMe (2d)</b>	$\text{PhCH}_3$	120	—	1.6:1	30
5	<b>2c</b>	$\text{PhCl}$	65	10	7:1	62
6	<b>2d</b>	$\text{PhCl}$	65	10	1:1	86
7	<b>2d</b>	$\text{PhCl}$	35	10	12:1	85
8 <sup>[e]</sup>	<b>2d</b>	$\text{PhCl}$	35	10	4.4:1	83
9 <sup>[f]</sup>	<b>2d</b>	$\text{PhCl}$	35	10	32:1	66
10	<b>2d</b>	DCE	35	10	8:1	70
11	<b>2d</b>	$\text{PhCF}_3$	35	10	10:1	69
12	<b>2d</b>	tAmylOH	35	10	24:1	49
13	<b>2d</b>	$\text{PhCl}$	35	15	15:1	80
14	<b>2d</b>	$\text{PhCl}$	35	20	25:1	79
15	<b>2d</b>	$\text{PhCl}$	35	30	37:1	84
16	<b>2d</b>	$\text{PhCl}$	35	30	50:1	86 <sup>[g]</sup>

[a] **1a** (0.2 mmol), **2** (0.4 mmol),  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  (2.5 Mol-%),  $\text{AgSbF}_6$  (0–30 Mol-%), PivOH (1.0 Äquiv.), Solvens (1 mL), 18 h. [b] Bestimmt mit GC-MS. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt. [d]  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$  (5 Mol-%). [e] PivOH (0.5 Äquiv.). [f] PivOH (2.0 Äquiv.). [g] 5-mmol-Ansatz.

hältnis **3a/4a** auf 12:1 (Nr. 7). Das Isomerenverhältnis ist in der Tat abhängig von der Säuremenge: Eine Verringerung der PivOH-Menge auf 0.5 Äquiv. ergab ein schlechteres Verhältnis, während eine Erhöhung auf 2.0 Äquiv. ein besseres Verhältnis von 32:1 ergab (Nr. 8 und 9). Jedoch wurde die Reaktivität durch die erhöhte Menge an PivOH herabgesetzt, möglicherweise durch die konkurrierende Koordination von PivOH an das Metall.<sup>[14]</sup> Eine Überprüfung verschiedener Lösungsmittel ergab, dass Chlorbenzol sich am besten eignete (Nr. 10–12). Die entscheidende Verbesserung von Reaktivität und Selektivität wurde durch den Einsatz eines leichten Überschusses an  $\text{AgSbF}_6$  erzielt (Nr. 13–15). Dadurch wurde in Gegenwart von  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  (2.5 Mol-%)/ $\text{AgSbF}_6$  (30 Mol-%) eine Produktausbeute von 84 % mit einem Isomerenverhältnis **3a/4a** von 37:1 erreicht. Um die Anwendbarkeit dieses Systems zu zeigen, wurde eine Reaktion im Grammaßstab durchgeführt, die eine Ausbeute von 86 % und ein Isomerenverhältnis von 50:1 lieferte.

Mithilfe der optimierten Bedingungen sollte die Anwendungsbreite der Reaktion untersucht werden (Schema 2). Aufgrund des großen Wertes terminaler Alkene wurde hierzu das einfache Allylcarbonat **2d** verwendet. Die milden Reaktionsbedingungen ermöglichten die *ortho*-Allylierung von Benzamiden mit verschiedensten elektronenziehenden und elektronenschiebenden funktionellen Gruppen in moderaten bis guten Ausbeuten (48–86 %). Beachtenswert sind die Methoxy- (**3d**), Trifluormethyl- (**3e**), Brom- (**3f**), Ester- (**3g**) und Formylgruppen (**3h**) – wertvolle funktionelle Gruppen, die das Produkt für weitere Funktionalisierungen zugänglich machen. Eine exzellente Regioselektivität wurde beobachtet, wenn das 3-Methyl-substituierte Substrat **1c** eingesetzt

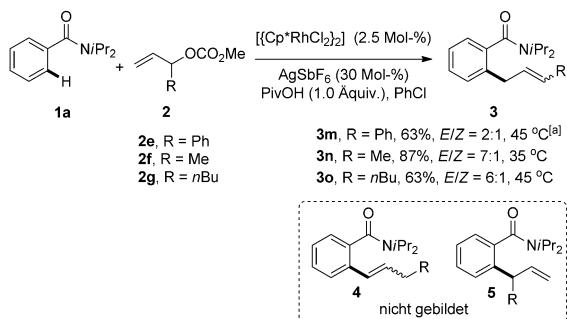


Schema 2.  $\text{Rh}^{III}$ -katalysierte Allylierung von tertiären Benzamiden **1** mit **2d**. Reaktionsbedingungen: **1** (0.4 mmol), **2d** (0.8 mmol),  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  (2.5 Mol-%),  $\text{AgSbF}_6$  (30 Mol-%), PivOH (1.0 Äquiv.), PhCl (2 mL). 3/4-Verhältnisse angegeben in Klammern wurden mit GC-MS bestimmt.

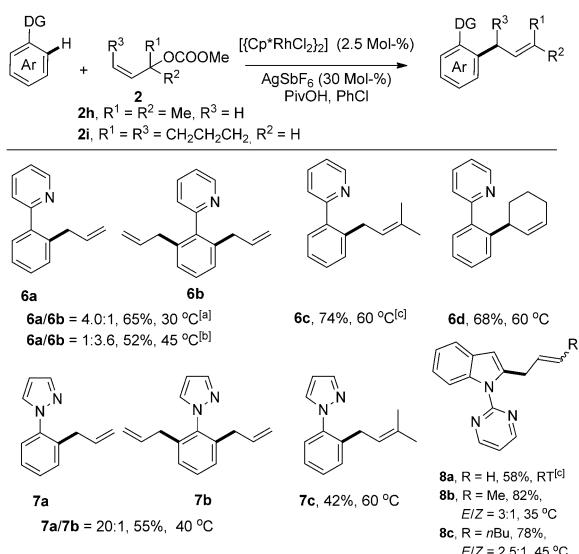
wurde, mit bevorzugter Allylierung an der sterisch leichter zugänglichen Position (**3c**). Elektronenziehende Substituenten verlangsamten die Reaktion (**3e**, **3g**, **3h**), jedoch konnten durch eine erhöhte Reaktionstemperatur gute Ausbeuten erzielt werden. 2-Naphthamid **1i** zeigte sich ebenfalls als geeignetes Substrat und lieferte ausschließlich das  $\beta$ -allylierte Produkt in 57 % Ausbeute. Überdies wurden Furan- und Thiophenringe toleriert, sodass wertvolle allylierte Heterocyclen erhalten werden konnten. Die Reaktion des Furan-derivats **1j** fand ausschließlich an der  $\alpha$ -Position statt. In allen Fällen wurden exzellente Isomerenverhältnisse (bis 99:1) erhalten, und keine diallylierten Produkte konnten nachgewiesen werden. Es können jedoch nicht nur die sperrigen *N,N*-Diisopropylbenzamide eingesetzt werden, sondern auch das weniger gehinderte *N,N*-Diethylbenzamid **1l** lieferte das gewünschte Produkt in hoher Ausbeute, wenn auch mit einem geringeren Isomerenverhältnis.

Von diesen Ergebnissen ermutigt, untersuchten wir als nächstes die Substratbreite bezüglich elektrophiler Allylverbindungen. Während lineare Allylcarbonate wie Zimtcarbonate vollständig inert waren, zeigte das verzweigte Isomer 1-Phenylallylcarbonat **2e** gute Reaktivität. Die Reaktion verlief ausschließlich  $\gamma$ -selektiv (**5** konnte nicht nachgewiesen werden) und lieferte **3m** als Diastereomerengemisch mit einem *E/Z*-Verhältnis von 2:1. Alkylsubstituierte Carbonate **2** zeigten vergleichbare oder bessere Ausbeuten und deutlich höhere Diastereomerenverhältnisse (bis 7:1). In keinem Fall konnten die Produkte **4** einer Doppelbindungsverschiebung nachgewiesen werden (Schema 3).

Um weiterhin die Leistungsfähigkeit des beschriebenen Protokolls zu zeigen, wurde die Allylierung auf weitere Substrate angewendet (Schema 4). 2-Phenylpyridin zeigte exzellente Reaktivität, und eine selektive Mono- und Di-allylierung wurde durch Anwendung verschiedener Temperaturen und Einsatz unterschiedlicher Mengen an Carbonat



**Schema 3.** Rh<sup>III</sup>-katalysierte Allylierung von *N,N*-Diisopropylbenzamid (**1a**) mit substituierten Allylcarbonaten **2**. Reaktionsbedingungen siehe Schema 2. [a] AgSbF<sub>6</sub> (10 Mol-%).

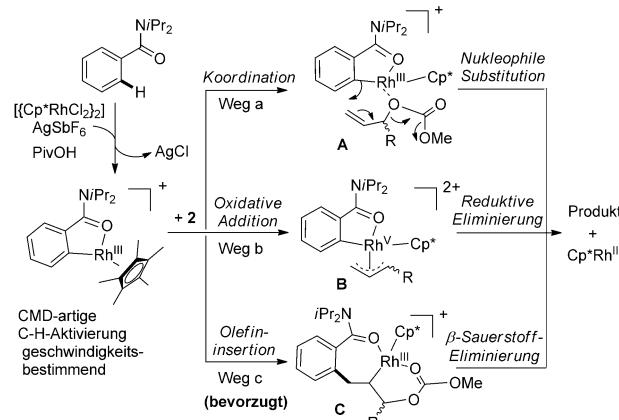


**Schema 4.** Rh<sup>III</sup>-katalysierte Allylierung verschiedener Substrate. Reaktionsbedingungen siehe Schema 2. [a] **2d** (2.0 Äquiv.). [b] **2d** (4.0 Äquiv.). [c] AgSbF<sub>6</sub> (10 Mol-%).

**2d** erreicht. Überdies konnte die Prenylgruppe, die in vielen Naturstoffen und biologisch aktiven Molekülen vorkommt,<sup>[1]</sup> eingebaut werden, wobei **6c** als einziges Isomer erhalten wurde.<sup>[15]</sup> Cyclohex-2-en-1-ylmethylecarbonat lieferte ebenfalls das gewünschte Produkt in guter Ausbeute. Allylierung und Prenylierung von 1-Phenyl-1*H*-pyrazol waren ebenso möglich, jedoch in geringeren Ausbeuten. Außerdem gelang uns die herausfordernde C2-selektive Allylierung von Indolen<sup>[16]</sup> mithilfe der abtrennbaren dirigierenden Gruppe Pyrimidyl. Bei Einsatz des phenylsubstituierten Carbonates **2e** wurde jedoch ein nichttrennbares Gemisch von C2- und C3-allyliertem Produkt erhalten.

Um einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen, wurde der kinetische Isotopeneffekt (KIE) bei Verwendung der Substrate **1a** und [ $D_5$ ]-**1a** untersucht. Es ergab sich ein KIE-Wert von 5.4,<sup>[17]</sup> der auf einen C-H-Bindungsbruch im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt<sup>[18]</sup> und einen Mechanismus mit konzertierter Metallierung und Deprotonierung („concerted metalation–deprotonation“, CMD) hindeutet.<sup>[19]</sup>

Drei mögliche mechanistische Szenarien werden für die folgende C-C-Bindungsknüpfung vorgestellt (Schema 5): Die Koordination des Carbonat-Sauerstoffatoms an Rh<sup>III</sup> könnte eine intramolekulare nukleophile Substitution bevorzugen (Weg a).<sup>[20]</sup> Alternativ würde die oxidative Addition des Al-



**Schema 5.** Mögliche Mechanismen.

lyelektrophils an die Rh<sup>III</sup>-Spezies einen  $\pi$ -Allylrhodium(V)-Komplex erzeugen, der durch reduktive Eliminierung das Produkt freisetzt und den Rh<sup>III</sup>-Katalysator regeneriert (Weg b). Aufgrund der  $\gamma$ -Selektivität für alle Fälle und dadurch, dass es nur wenige Beispiele für die direkte Beobachtung einer Rh<sup>V</sup>-Spezies gibt,<sup>[21]</sup> erscheint dieser Weg wenig bevorzugt. Im Weg c wird eine siebengliedrige Rh<sup>III</sup>-Spezies **C** durch migratorische Insertion der Allyldoppelbindung in die Rh-C-Bindung gebildet, in welcher das Carbonat-Sauerstoffatom an das Metall bindet. Die Koordination der dirigierenden Gruppe verhindert möglicherweise die *syn*- $\beta$ -Hydrideliminierung aufgrund von konformativen Einschränkungen.<sup>[22]</sup> Zusätzlich vermuten wir, dass die  $\beta$ -Sauerstoffeliminierung einfacher sein sollte, da die analoge  $\beta$ -Sauerstoffeliminierung bei Organorhodium(I)-Komplexen bekannt ist.<sup>[23]</sup> Ebenfalls wurde eine Vielzahl von Rh<sup>III</sup>-katalysierten oxidativen Mizoroki-Heck-Reaktionen entwickelt, in denen auf die C-H-Bindungsaktivierung eine migratorische Insertion folgt.<sup>[24,25]</sup> Aufgrund dieser Befunde glauben wir, dass Weg c am wahrscheinlichsten in dieser Reaktion ist. Das AgSbF<sub>6</sub> dient möglicherweise der Aktivierung des Allylcarbonates, einer Änderung der Polarität des Reaktionsmediums, oder es oxidiert die Rh-H-Spezies, welche für die Doppelbindungsverschiebung verantwortlich ist.<sup>[26]</sup>

Zusammenfassend haben wir eine Rh<sup>III</sup>-katalysierte intermolekulare direkte C-H-Allylierung mit einfach zugänglichen Allylcarbonaten vorgestellt. Dieses Protokoll bietet eine neue Möglichkeit zur Allylierung elektronisch neutraler Arene. Die Reaktion zeigt eine vollständige  $\gamma$ -Selektivität, hohe Isomerenverhältnisse, gute Substratbreite und Kompatibilität mit funktionellen Gruppen. Der Schlüssel zum Erfolg ist der Einsatz eines leichten Überschusses an AgSbF<sub>6</sub> unter milden Reaktionsbedingungen. Wir erwarten, dass dieses Protokoll ergänzend zu bereits bestehenden Methoden für die Allylierung verschiedener Arene eingesetzt werden kann.

Eingegangen am 8. Februar 2013  
Online veröffentlicht am 10. April 2013

**Stichwörter:** Allylierungen · C-C-Bindungsknüpfung · C-H-Aktivierung · Regioselektivität · Rhodium

- [1] Ausgesuchte Beispiele: a) J. L. Farmer, H. N. Hunter, M. G. Organ, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17470; b) G. Ni, Q.-J. Zhang, Z.-F. Zheng, R.-Y. Chen, D.-Q. Yu, *J. Nat. Prod.* **2009**, *72*, 966; c) B. M. Trost, O. R. Thiel, H.-C. Tsui, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11616.
- [2] F. C. Pigge, *Synthesis* **2010**, 1745, zit. Lit.
- [3] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259.
- [4] a) C. C. Price, *Org. React.* **1946**, *3*, 1; b) M. Kodomari, S. Nawa, T. Miyoshi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1895; c) M. Niggemann, M. J. Meel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3684.
- [5] Aktuelle Übersichten zur C-H-Aktivierung: a) J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Nature Chem.* **2013**, DOI: 10.1038/nchem.1607; b) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960; c) N. Kuhl, M. N. Hopkinson, J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10236; d) C. Zhu, R. Wang, J. R. Falck, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1502; e) M. C. White, *Science* **2012**, *335*, 807; f) K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788; g) T. Newhouse, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3362; h) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315; i) L. McMurray, F. O'Hara, M. J. Gaunt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1885; j) C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215; k) C.-L. Sun, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293; l) S. H. Cho, J. Y. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068; m) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624; n) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147; o) R. Jazzar, J. Hitce, A. Renaudat, J. Sofack-Kreutzer, O. Baudoin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2654; p) R. Giri, B.-F. Shi, K. M. Engle, N. Maugel, J.-Q. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3242; q) M. Lautens, P. Thansandote, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5874; r) O. Daugulis, H.-Q. Do, D. Shabashov, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074. Übersicht zur C-H-Aktivierung unter milden Bedingungen: s) J. Wencel-Delord, T. Dröge, F. Liu, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740.
- [6] a) T. Yao, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2990; b) Y. Makida, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4122.
- [7] a) S. Fan, F. Chen, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5918; b) Y. B. Yu, S. Fan, X. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14643.
- [8] S. Oi, Y. Tanaka, Y. Inoue, *Organometallics* **2006**, *25*, 4773.
- [9] Y. Kuninobu, K. Ohta, K. Takai, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10791.
- [10] a) Y. J. Zhang, E. Skucas, M. J. Krische, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4248; b) R. Zeng, C. Fu, S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9597; c) B. Ye, N. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 636.
- [11] Übersichten zur Rh<sup>III</sup>-katalysierten C-H-Aktivierung: a) G. Song, F. Wang, X. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651; b) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212; c) F. W. Patureau, J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Aldrichimica Acta* **2012**, *45*, 31.
- [12] Ein einzelnes Beispiel für die Rh<sup>III</sup>-katalysierte direkte Allylierung mit Allylacetat: A. S. Tsai, M. Brasse, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 540.
- [13] a) J. Wencel-Delord, C. Nimpfius, F. W. Patureau, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2247; b) J. Wencel-Delord, C. Nimpfius, H. Wang, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13001; c) N. Schröder, J. Wencel-Delord, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8298.
- [14] M. Pham, B. Ye, N. Cramer, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10610.
- [15] Die Kupplung von **1a** mit **2h** oder **2i** war bisher nicht erfolgreich, es konnte kein gewünschtes Produkt identifiziert werden.
- [16] T. Yamakawa, E. Ideue, J. Shimokawa, T. Fukuyama, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9262.
- [17] Siehe die Hintergrundinformationen für Details.
- [18] E. M. Simmons, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3066.
- [19] D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118.
- [20] Nukleophiler Substitutionsmechanismus in der Rh<sup>III</sup>-Chemie: a) L. Yang, C. A. Correia, C.-J. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1269; b) C. Grohmann, H. Wang, F. Glorius, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 656; c) K.-H. Ng, Z. Zhou, W.-Y. Yu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 272.
- [21] a) J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2538; b) X. Wan, X. Wang, Y. Luo, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, *Organometallics* **2002**, *21*, 3703; c) S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *Organometallics* **2007**, *26*, 4160.
- [22] D.-H. Wang, K. M. Engle, B.-F. Shi, J.-Q. Yu, *Science* **2010**, *327*, 315.
- [23] Beispiele: a) M. Murakami, H. Igawa, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 4182; b) T. Miura, M. Shimada, S.-Y. Ku, T. Tamai, M. Murakami, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7101; c) N. Sakiyama, K. Noguchi, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5976.
- [24] Beispiele für Rh<sup>III</sup>-katalysierte oxidative Mizoroki-Heck-Reaktionen: a) K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1407; b) N. Umeda, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7094; c) S. Mochida, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3024; d) S. H. Park, J. Y. Kim, S. Chang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2372; e) J. Chen, G. Song, C.-L. Pan, X. Li, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5426; f) F. Wang, G. Song, X. Li, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5430; g) F. W. Patureau, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9982; h) F. W. Patureau, T. Basset, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1064; i) S. Rakshit, C. Grohmann, T. Basset, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2350; j) H. Li, Y. Li, X.-S. Zhang, K. Chen, X. Wang, Z.-J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15244.
- [25] Beispiele jüngster Entwicklungen in Rh<sup>III</sup>-katalysierten C-H-Aktivierungen: a) K. Morimoto, M. Itoh, K. Hirano, T. Satoh, Y. Shibata, K. Tanaka, M. Miura, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5359; b) M. Itoh, K. Hirano, T. Satoh, Y. Shibata, K. Tanaka, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1365; c) J. Y. Kim, S. H. Park, J. Ryu, S. H. Cho, S. H. Kim, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9110; d) Y. Lian, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3088; e) Y. Lian, T. Huber, K. D. Hesp, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 657; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 629; f) J. M. Neely, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 66; g) T. K. Hyster, L. Knörr, T. R. Ward, T. Rovis, *Science* **2012**, *338*, 500; h) B. Ye, N. Cramer, *Science* **2012**, *338*, 504; i) J. Dong, Z. Long, F. Song, N. Wu, Q. Guo, J. Lan, J. You, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 608; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 580; j) K. Chen, H. Li, Z.-Q. Lei, Y. Li, W.-H. Ye, L.-S. Zhang, J. Sun, Z.-J. Shi, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9851; k) B.-J. Li, H.-Y. Wang, Q.-L. Zhu, Z.-J. Shi, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3948; l) N. Guimond, S. I. Gorrelsky, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6449; m) D. R. Stuart, P. Alsabeh, M. Kuhn, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18326; n) X. Xu, Y. Liu, C.-M. Park, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9372; o) J. Jayakumar, K. Parthasarathy, C.-H. Cheng, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 201;

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 197; p) W.-W. Chan, S.-F. Lo, Z. Zhou, W.-Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13565; q) C. Wang, H. Chen, Z. Wang, J. Chen, Y. Huang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7242; r) W. Zhen, F. Wang, M. Zhao, Z. Du, X. Li, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11819; s) H. Wang, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7318; t) H. Wang, C. Grohmann, C. Nimphius, F. Glorius, *J. Am. Chem.*

*Soc.* **2012**, *134*, 19592; u) N. Kuhl, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8230.

[26] a) M. E. Tauchert, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1482; b) X. Li, S. Yu, F. Wang, B. Wan, X. Yu, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2577.