



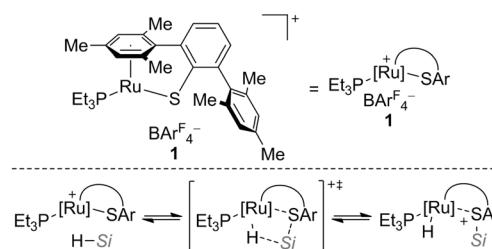
Katalytische 1,4-selektive Hydrosilylierung von Pyridinverbindungen und benzanellierten Verwandten**

C. David F. Königs, Hendrik F. T. Klare und Martin Oestreich*

Der NAD(P)H/NAD(P)⁺-Redoxkreislauf mit seiner reversiblen 1,4-Dihydropyridin/Pyridiniumion-Umwandlung ist einer der grundlegenden Prozesse in biologischen Systemen.^[1] Außerhalb des lebenden Organismus ist die Hinreaktion – also Reduktion durch Oxidation des 1,4-Dihydropyridinderivats – einfach, und das spiegelt sich gerade in der Verwendung von 1,4-Dihydropyridinderivaten^[2] als Reduktionsmittel in der Organokatalyse wider.^[3] Die Rückreaktion ist allerdings äußerst anspruchsvoll, und bis heute ist keine hinreichend allgemeine Methode für die partielle Reduktion von Pyridinderivaten bekannt.^[4,5] Dass die Desaromatisierung von Pyridinderivaten mithilfe einer Birch-Reduktion einen Zugang zu präparativ wertvollen Bausteinen bietet, wurde bereits vor fast einem Jahrhundert erkannt.^[6] Birch und Karakhanov untersuchten später diese Reduktionen mit solvatisierten Elektronen systematischer, jedoch nur mit begrenztem Erfolg,^[7] und erst kürzlich stellten Donohoe und Mitarbeiter das Potenzial dieser Methode für ausgewählte Systeme unter Beweis.^[8] Ein anderer offensichtlicher Ansatz ist die partielle Hydrierung von Pyridinderivaten mit Diwasserstoff unter Übergangsmetallkatalyse,^[9] aber das Problem der Überreduktion der reaktiveren Enaminzwischenstufe ist bisher noch ungelöst. Die Arbeitsgruppen von Hill und Suginome führten jüngst unabhängig voneinander eine nennenswerte alternative Strategie ein, die eine partielle Reduktion von Pyridinderivaten durch Magnesium(II)-^[10] oder Rhodium(I)-katalysierte^[11] Hydroborierung ermöglicht.^[12] Vor diesen wegweisenden Beiträgen wurde die homogene Hydrosilylierung^[13] von Pyridinderivaten von Harrod und Mitarbeitern unter Einsatz eines Titanocen(III)-Katalysators untersucht, die Chemoselektivität war allerdings lediglich moderat.^[14] Abgesehen von diesem einzelnen Bericht blieb die ungelöste Aufgabe ein weiteres Jahrzehnt bestehen, bis Nikonov und Mitarbeiter eine Pyridinhydrosilylierung unter Verwendung eines kationischen Ruthenium(II)-Komplexes $[\text{Cp}(\text{iPr}_3\text{P})\text{Ru}(\text{MeCN})_2]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$ oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; Cp = Cyclopentadienyl) vorstellten.^[15] Die Anwendungsbreite dieser Katalyse war letztlich recht eingeschränkt, aber einige

Pyridinderivate reagierten 1,4-selektiv bei Raumtemperatur, und das war zweifelsohne ein wichtiger Schritt nach vorn. Trotz dieser maßgeblichen Fortschritte auf den Gebieten der Hydroborierung^[10,11] und Hydrosilylierung^[14,15] von Pyridinderivaten sind die letztgenannten Methoden bei weitem noch nicht allgemein anwendbar.

Unser Labor zeigte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Ohki und Tatsumi, dass der Thiolat-verbrückte kationische Ruthenium(II)-Komplex **1**^[16] (Schema 1, oben)



Schema 1. Thiolat-verbrückter kationischer Ruthenium(II)-Komplex mit einer polaren Ru-S-Bindung und seine Anwendung in der Si-H-Bindungsaktivierung durch σ -Bindungsmetathese ($\text{Si} = \text{Triorganosilylgruppe, Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-Bis}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl}$).

kooperativ Si-H-Bindungen aktiviert.^[17] Die polare Ru-S-Bindung von **1** vermittelt die heterolytische Spaltung von Si-H-Bindungen in ein Ruthenium(II)-Hydrid und ein Schwefelstabilisiertes Siliciumkation über eine σ -Bindungsmetathese (Schema 1, unten). Das katalytisch erzeugte Siliciumelektrophil in Kombination mit dem Ruthenium(II)-Hydrid machte den Weg zu einigen bemerkenswerten dehydrierenden Kupplungen frei^[17a-c] und ist auch in der Lage, die Hydrodefluorierung von CF_3 -Gruppen über einen einzigartigen Mechanismus zu katalysieren.^[17d]

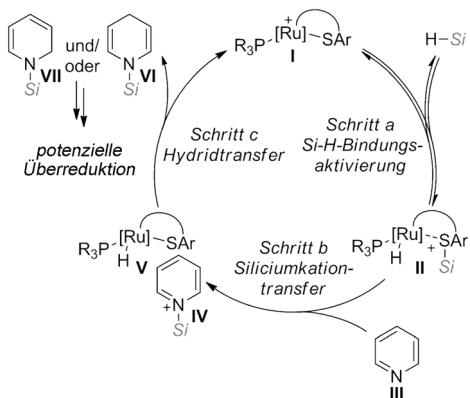
Wir zogen daher in Betracht, dass die aus **1** und einem Triorganosilan durch Si-H-Bindungsaktivierung generierte Zwischenstufe **II** (Schritt *a* in Schema 2) das Siliciumkation auf das Stickstoffatom von **III** übertragen kann (Schritt *b* in Schema 2). Das Pyridiniumion **IV** wäre anschließend für einen nukleophilen Angriff des aus **V** freigesetzten Hydrids aktiviert (Schritt *c* in Schema 2), was zu **VI** (1,4-Hydridtransfer) und/oder **VII** (1,2-Hydridtransfer) führen könnte. Die Mechanismen des nukleophilen Angriffs an Pyridinium- und gleichermaßen Chinoliniumionen werden nach wie vor kontrovers diskutiert.^[18] Was das Hydrid als Nukleophil betrifft, lieferten Norton und Mitarbeiter stichhaltige Beweise, dass die 1,4-Reduktion einer Ruthenium(II)-katalysierten Hydrierung eines Acylpyridiniumions einem Zwei-Stufen-Radikalmechanismus gehorcht, während die 1,2-Reduktion über einen einstufigen ionischen Mechanismus verläuft.^[9a]

[*] Dipl.-Chem. C. D. F. Königs, Dr. H. F. T. Klare,
Prof. Dr. M. Oestreich

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: martin.oestreich@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.organometallics.tu-berlin.de>

[**] Diese Arbeit wurde von der Technischen Universität Berlin gefördert. M.O. dankt der Einstein Stiftung (Berlin) für eine Stiftungsprofessur.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305028> zu finden.

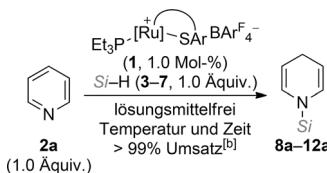


Schema 2: Vorgeschlagener Katalyzyklus der Hydrosilylierung von Pyridin (das Gegenanion $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$ ist nicht gezeigt).

Weiterhin umfasste die Arbeit von Nikonov und Mitarbeitern EPR-Messungen, die auf das Vorhandensein einer paramagnetischen Ruthenium-zentrierten Zwischenstufe hindeuteten.^[15] Wir berichten hier über die Anwendung des Katalysators **1** in der regioselektiven Hydrosilylierung von Pyridinderivaten und dessen benzanellierte Verwandten ohne jede Überreduktion. Die neue Methode toleriert anspruchsvolle Substitutionsmuster und folgt wahrscheinlich einem anderen Reaktionsmechanismus.

Wir begannen, verschiedene Triorganosilane in der Reduktion der Stammverbindung Pyridin (**2a**) zu testen (Tabelle 1). Damit eine Si-H-Bindungsaktivierung am Katalysator **1** erfolgt, müssen diese Triorganosilane in die Tasche passen, die der sperrige Thiolatligand und das Rutheniumfragment um die Ru-S-Bindung bilden. Aus unseren vorherigen Arbeiten wussten wir bereits, dass die sterische Situation mit Me_2PhSiH (**3**), MePh_2SiH (**4**) und EtMe_2SiH (**5**) gut ausgewogen ist, aber nicht mit Et_3SiH (**6**) und Ph_3SiH (**7**).^[17] Wir stellten nun fest, dass die drei Triorganosilane **3–5** mit

Tabelle 1: Suche nach geeigneten Triorganosilanen als Reduktionsmittel.^[a]



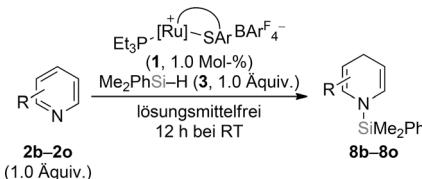
Nr.	Silan Si-H	T [°C]	t [h]	Produkt	Ausb. [%] ^[c]
1	Me_2PhSiH (3)	RT	7	8a	94 ^[d]
2	MePh_2SiH (4)	45	14	9a	96
3	EtMe_2SiH (5)	RT	7	10a	84
4	Et_3SiH (6)	60	14	11a	— ^[e]
5	Ph_3SiH (7)	60	14	12a	— ^[e]

[a] Alle Reaktionen wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 durchgeführt (Einzelheiten in den Hintergrundinformationen). [b] Der Umsatz wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Entfernung des Katalysators durch Filtration über eine geringe Menge an desaktiviertem Kieselgel. [d] 91 % Ausbeute nach In-situ-Erzeugung des Katalysators **1** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (Einzelheiten in den Hintergrundinformationen). [e] Keine Reaktion.

äquimolaren Mengen von **2a** in Gegenwart von nur 1.0 Mol-% des vorab gebildeten Ruthenium(II)-Komplexes **1** reagierten, wobei die 1,4-Dihydropyridinderivate **8a–10a** als einziges Regiosomer ohne jegliche Überreduktion erhalten wurden (Tabelle 1, Nr. 1–3). Die Katalysen mit den Silanen **3** und **5** verliefen ohne Zusatz eines Lösungsmittels glatt bei Raumtemperatur, und selbst Katalysatorbeladungen von nur 0.1 Mol-% vermittelten die Hydrosilylierung von **2a** immer noch in 86 % Ausbeute an isoliertem Produkt, allerdings bei einer verlängerten Reaktionszeit von 30 h. Bemerkenswerterweise wirkt sich eine In-situ-Generierung des koordinativ ungesättigten Katalysators **1** aus dem entsprechenden luftstabilen Chloridkomplex durch Umsetzung mit $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ nicht nachteilig auf den Umsatz aus, wodurch das Arbeiten mit dem Sauerstoff-empfindlichen 16-Elektronen-Komplex **1** in einer Glovebox umgangen wird (Tabelle 1, Nr. 1, Fußnote [d]). Etwas unerwartet war MePh_2SiH (**4**) nicht so reaktiv wie zuvor (Tabelle 1, Nr. 2).^[17] Die sperrigeren Triorganosilane **6** und **7** zeigten selbst bei erhöhten Temperaturen keinen Umsatz (Tabelle 1, Nr. 4 und 5), aber dies ist wiederum der mangelnden Reaktivität im Si-H-Aktivierungsschritt geschuldet.

Die einfache 1,4-Hydrosilylierung von Pyridin stimmt gut mit dem Befund von Nikonov und Mitarbeitern überein,^[15] allerdings erwies sich unser Verfahren als breit anwendbar auf 3-substituierte Pyridinderivate **2b–2f** mit sowohl elektronegativ schiebenden als auch -ziehenden Substituenten (Tabelle 2, Nr. 1–5). Selbst Halogenide wurden toleriert (Tabelle 2,

Tabelle 2: Katalytische 1,4-selective Hydrosilylierung von Pyridinderivaten.^[a,b]



Nr.	Substrat	Produkt	Ausb. [%] ^[c,d]
1	2b ($R = \text{Me}$)	8b	84
2	2c ($R = \text{Ph}$)	8c	98
3	2d ($R = \text{Br}$)	8d	96
4	2e ($R = \text{Cl}$)	8e	76
5	2f ($R = \text{F}$)	8f	76
6	2g ($R = \text{Me}$)	8g	80
7	2h ($R = \text{CF}_3$)	8h	88
8	2i ($R = \text{Et}$)	8i	89 ^[e]
9	2j ($R = i\text{Pr}$)	8j	75 ^[f]
10	2k ($R = \text{Ph}$)	8k	13 ^[f]
11	2l ($R = \text{Cl}$)	8l	— ^[g]
12	2m ($R = \text{Me}$)	8m	80 ^[h]
13	2n ($R = \text{Cl}$)	8n	98
14	2o ($R = \text{F}$)	8o	84

[a]–[c] Siehe Tabelle 1. [d] Bildung von Spuren an $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{O}$ infolge unvollständigen Umsatzes durch Hydrolyse des verbliebenen (aktivierten) Silans. [e] Umsatz, 15 % $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{O}$ als Verunreinigung. [f] Umsatz. [g] Die Bildung des 1,4-Dihydropyridinderivats **8a** ($R = \text{H}$) zusammen mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{O}$ wurde beobachtet. [h] 80 % Umsatz nach 12 h bei 45 °C.

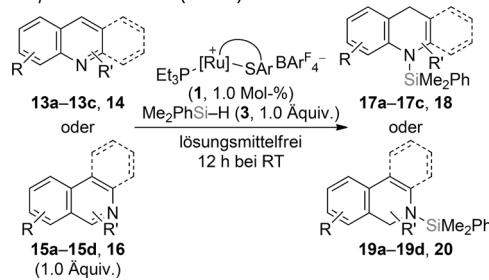
Nr. 3–5), und es wurde keine Debromierung beobachtet (vgl. Lit. [15]). Wir erwähnen an dieser Stelle, dass Lewis-basische funktionelle Gruppen wie Carboxy- oder Cyangruppen nicht mit dem Katalysator **1** und dem Siliciumelektrophil vereinbar waren. Bemerkenswerterweise vereiteln Substituenten in *para*-Position zum Stickstoffatom weder die Hydrosilylierung noch lenken sie die Regioselektivität von der 1,4- zur 1,2-Reduktion. Die in 4-Position substituierten Pyridinderivate **2g** und **2h** reagierten glatt, **2i** und **2j** waren sterisch zu anspruchsvoll, wurden aber dennoch selektiv in die entsprechenden 4-substituierten 1,4-Dihydropyridinderivate überführt (Tabelle 2, Nr. 6–9). Einzig ein Phenylsubstituent an C4 wie in **2k** unterband die Hydrosilylierung nahezu vollständig (Tabelle 2, Nr. 10).

In einem unabhängigen Experiment unter Verwendung von deuteriertem Silan [²H]-**3** und Pyridinderivat **2g** wurde ein Deuteriumeinbau ausschließlich in der 4-Position vorgenommen (für Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen). Dehalogenierung wurde mit einem Chlor substituenten an C4 beobachtet (Tabelle 2, Nr. 11). Die 3,5-substituierten Pyridinderivate **2m–2o** reagierten ebenfalls glatt (Tabelle 2, Nr. 12–14). Nur Pyridinderivate mit *ortho*-Substituenten wurden in der Katalyse nicht umgesetzt. Wir führen dies auf sterische Hinderung zurück, die eine Übertragung des Siliciums vom Schwefel-stabilisierten Silylumion auf das Stickstoffatom des Pyridinderivats erschwert (vgl. Schritt *b* in Schema 2).

Wir testeten dennoch Chinolinverbindungen/Acridin sowie Isochinolinverbindungen/Phenanthridin unter unseren Reaktionsbedingungen (Tabelle 3). Zu unserer Überraschung wurden Chinolin (**13a**) und sein Derivat **13b** mit einem Bromatom an C6 sowie selbst das 2-Phenyl-substituierte Chinolinderivat **13c** 1,4-selektiv reduziert (Tabelle 3, Nr. 1–3). Angesichts der Präzedenzfälle in der Literatur waren diese Befunde in Bezug auf Regio- wie auch Chemoselktivität unerwartet.^[19,20] Acridin (**14**) ließ sich vergleichbar gut umsetzen (Tabelle 3, Nr. 4). Im Falle von Isochinolin (**15a**) und seinen Derivaten **15b–15d** wäre eine 1,4-Reduktion mit der Desaromatisierung des anellierten Benzolrings verbunden, und diese Heteroarene einschließlich Phenanthridin (**16**) ergeben stattdessen die 1,2-reduzierten Heterocyclen (Tabelle 3, Nr. 5–9). Die Reaktionen der sterisch stärker gehinderten 1- und 3-Methyl-substituierten Isochinolinderivate **15c** bzw. **15d** zeigten keinen vollständigen Umsatz, aber hier handelt es sich erneut um besonders anspruchsvolle Substrate. Die partielle Reduktion von Isochinolinverbindungen ist schwierig und wird meist von einer Überreduktion begleitet.^[19]

Der Befund, dass 4-Alkyl-substituierte Pyridinderivate die Hydrosilylierung ausschließlich 1,4-selektiv eingehen, eröffnete die Möglichkeit, mithilfe von „radical clocks“^[21] in der 4-Position zwischen einem zweistufigen radikalischen^[9a,15] und einem einstufigen ionischen 1,4-Hydridtransfer zu unterscheiden. Wir wählten die mögliche Ringöffnung des Cyclopropylmethylradikals (wie in **2p**) und die mögliche Spirocyclisierung des 5-Hexenylradikals (wie in **2q**) als mechanistische Sonden (Abbildung 1). Die beiden Pyridinderivate **2p** und **2q** reagierten zwar langsam unter den Standardbedingungen (vgl. Tabelle 2), wurden jedoch aus-

Tabelle 3: Katalytische 1,4-selektive Hydrosilylierung von Chinolinderivaten/Acridin (oben) und 1,2-selektive Hydrosilylierung von Isochinolinderivaten/Phenanthridin (unten).^[a,b,d]



Nr.	Substrat	Produkt	Ausb. [%] ^[c]
1			97
2			94
3			92
4			97 ^[e]
5			97
6			91
7			71 ^[f]
8			75 ^[g]
9			98

[a]–[d] Siehe Tabelle 2. [e] Die Reaktion wurde bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C durchgeführt. [f] Umsatz. [g] Umsatz, 27% (Me₂PhSi)₂O als Verunreinigung.

schließlich in die entsprechenden 1,4-Dihydropyridinderivate **8p** bzw. **8q** überführt. Wir fanden weder für eine Ringöffnung noch für eine Spirocyclisierung spektroskopische Hinweise

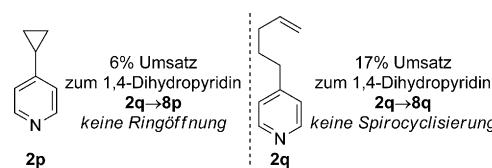


Abbildung 1: Potenzielle „radical clocks“ für die Untersuchung der 1,4-Hydridübertragung: einstufiger ionischer Mechanismus gegenüber zweistufigem Radikalmechanismus.

(für Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen). Diese Befunde sind allerdings nicht völlig schlüssig, da die mutmaßliche Radikalzwischenstufe tertiär und resonanzstabilisiert wäre. Geschwindigkeitskonstanten für derartige Systeme stehen nicht zur Verfügung, werden aber voraussichtlich eher niedrig sein. Die Tatsache, dass die Cyclopropylgruppe intakt bleibt (zugegebenermaßen bei geringem Umsatz) deutet unserer Meinung nach dennoch auf einen ionischen Mechanismus hin.

Die vorliegende Methode bietet ein praktikables Hilfsmittel für die chemo- und regioselektive Hydrosilylierung von verschiedenen Pyridinverbindungen und verwandten Stickstoff-haltigen Heterocyclen. Die Reaktionen verlaufen mit äquimolarem Verhältnis von Substrat und Silan bei niedrigen Katalysatorbeladungen außergewöhnlich glatt (abgesehen von $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{O}$ -Verunreinigungen durch unvollständigen Umsatz des Silans in wenigen Fällen) und bedürfen keiner aufwendigen Reinigung der oxidationsempfindlichen partiell gesättigten Heterocyclen. Die ausgeprägte 1,4-Selektivität in der Hydrosilylierung von Pyridin- und Chinolinverbindungen wird voraussichtlich über einen einstufigen ionischen Hydridtransfer auf die Pyridinium- bzw. Chinoliniumionenzwischenstufe erzielt, was die vorliegende Arbeit von früheren Berichten eines Radikalmechanismus unterscheidet.

Eingegangen am 11. Juni 2013

Online veröffentlicht am 1. August 2013

Stichwörter: Homogene Katalyse · Hydrosilylierungen · Regioselektivität · Si-H-Aktivierung · Stickstoffheterocyclen

- [1] N. Pollak, C. Dölle, M. Ziegler, *Biochem. J.* **2007**, *402*, 205–218.
- [2] Übersichten zur Chemie von Dihydropyridinderivaten bieten:
a) U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 1–42; b) D. M. Stout, A. I. Meyers, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 223–243; c) R. Lavilla, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2002**, 1141–1156.
- [3] Eine Übersicht bietet: a) S. G. Ouellet, A. M. Walji, D. W. C. MacMillan, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1327–1339; wegweisende Originalarbeiten: b) M. Rueping, E. Sugimoto, C. Azap, T. Theissmann, M. Bolte, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3781–3783; c) S. Hoffmann, A. M. Seayad, B. List, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7590–7593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7424–7427; d) R. I. Storer, D. E. Carrera, Y. Ni, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 84–86.
- [4] a) J. G. Keay, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1986**, *39*, 1–77; b) J. G. Keay in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 579–602.
- [5] Unkonventionelle Wege zur Herstellung von 1,4-Dihydropyridinderivaten aus Pyridiniumionen werden in folgender Übersicht diskutiert: F. Hollmann, I. W. C. E. Arends, K. Buehler, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 762–782.
- [6] a) B. D. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1925**, 215–216; b) B. D. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1937**, 300–302; c) A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1270; d) S. Danishefsky, A. Nagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 373.
- [7] A. J. Birch, E. A. Karakhanov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 480–481.
- [8] a) T. J. Donohoe, A. J. McRiner, P. Sheldrake, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3861–3863; b) T. J. Donohoe, A. J. McRiner, M. Hellwell, P. Sheldrake, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2001**, 1435–1445.
- [9] a) A. P. Shaw, B. L. Ryland, M. J. Franklin, J. R. Norton, J. Y.-C. Chen, M. Lynn Hall, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9668–9674 (ein Beispiel einer Ruthenium(II)-katalysierten 1,4-Reduktion eines Acypyridiniumions, 58% Umsatz); b) Q.-A. Chen, M.-W. Chen, C.-B. Yu, L. Shi, D.-S. Wang, Y. Yang, Y.-G. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16432–16435 (ein Beispiel einer Ruthenium(II)-katalysierten 1,4-Reduktion eines Hantzsch-Esters, 69% Umsatz).
- [10] M. Arrowsmith, M. S. Hill, T. Hadlington, G. Kociok-Köhn, C. Weetman, *Organometallics* **2011**, *30*, 5556–5559.
- [11] K. Oshima, T. Ohmura, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3699–3702.
- [12] Sugimoto und Mitarbeiter berichteten auch über eine Palladium(II)-katalysierte Silaborierung von Pyridinderivaten, wodurch abhängig vom Substitutionsmuster 1,4- oder 1,2-Dihydropyridinderivate erhalten wurden: K. Oshima, T. Ohmura, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7324–7327.
- [13] Heterogene Hydrosilylierungen von Pyridinderivaten: a) N. C. Cook, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3283–3284; b) N. C. Cook, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3396–3403.
- [14] a) L. Hao, J. F. Harrod, A.-M. Lebuis, Y. Mu, R. Shu, E. Samuel, H.-G. Woo, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3314–3318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3126–3129; b) J. F. Harrod, R. Shu, H.-G. Woo, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1075–1085.
- [15] a) D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonorov, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1420–1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1384–1387; ein Highlight bietet: b) K. Osakada, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3929–3930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3845–3846.
- [16] Y. Ohki, Y. Takikawa, H. Sadohara, C. Keseneimer, B. Engendahl, E. Kapatina, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1625–1635.
- [17] a) H. F. T. Klare, M. Oestreich, J.-i. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312–3315; b) C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2842–2845; c) C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabellla, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1506–1508; d) T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1248–1251.
- [18] Eine Übersicht, die dieses Problem diskutiert, bietet: I. S. Podubnyi, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1995**, 774–815 (*Chem. Heterocycl. Compd.* **1995**, *31*, 682–714), zit. Lit.
- [19] A. M. Voutchkova, D. Gnanamgari, C. E. Jakobsche, C. Butler, S. J. Miller, J. Parr, R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1815–1821.
- [20] S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884–4886.
- [21] a) D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 317–323; b) M. Newcomb, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1151–1176.