

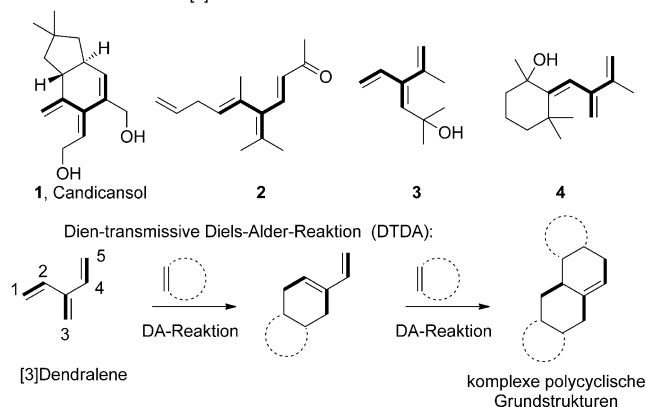
[3]Dendralensynthese: Rhodium(III)-katalysierte Alkenyl-C-H-Aktivierung und Kupplungsreaktion mit Allenylcarbinolcarbonat**

Honggen Wang, Bernhard Beiring, Da-Gang Yu, Karl D. Collins und Frank Glorius*

Professor Henning Hopf gewidmet

Dendralene, auch bekannt als acyclische kreuzkonjugierte Polyene, wurden lange als wichtige Klasse mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe vernachlässigt.^[1] Wegen ihrer einzigartigen Rolle in Polymerchemie,^[2] theoretischer Chemie^[3] und Synthesechemie^[4] wuchs allerdings in den vergangenen Jahren das Interesse an Dendralenen. Dabei ist es wenig überraschend, dass die einfachsten Dendralene,^[5] die [3]Dendralene oder kreuzkonjugierten Triene, am meisten Aufmerksamkeit erhalten haben.^[2–4] Ihre Wichtigkeit spiegelt sich wider in ihrem Vorkommen als Motivstruktur in einer steigenden Zahl an Naturstoffen,^[6] und besonders in ihrer Verwendung bei Dien-transmissiven Diels-Alder-Reaktionen (DTDA),^[7] die eine rasche Konstruktion von komplexen mehrcyclischen Strukturen ermöglicht (Schema 1).^[8]

natürlich vorkommende [3]Dendralene:



Schema 1. [3]Dendralene in Naturstoffen und Synthese.

[*] Dr. H. Wang, B. Beiring, Dr. D.-G. Yu, Dr. K. D. Collins, 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 N. Kuhl, N. Schröder, C. Nimphius, C. Weitkamp, und D. Dietrich für experimentelle Unterstützung. Diese Arbeit wurde unterstützt vom Europäischen Forschungsrat im Zuge des Siebten Rahmenprogrammes der europäischen Gemeinschaft (FP7 2007–2013)/ERC-Fördernummer 25936 und der Alexander von Humboldt-Stiftung (D.-G. Yu). Die Forschung von F.G. wird unterstützt durch den Alfred Krupp-Förderpreis für junge Hochschullehrer der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung.

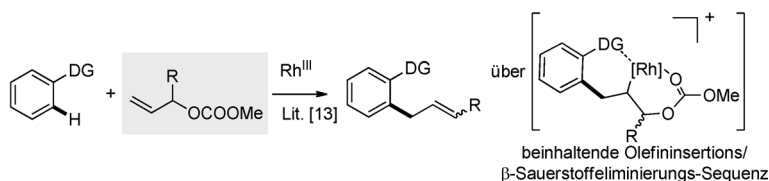
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306754> zu finden.

Bislang ist eine Handvoll Vorschriften zur [3]Dendralen-Synthese verfügbar.^[9] Die häufig harschen Reaktionsbedingungen und die Limitierungen in den Substitutionsmustern machen es nötig, geradlinige und effiziente Alternativen für die Synthese dieser Verbindungen zu entwickeln. Im Laufe der vergangenen Jahre hat sich die Rh^{III}-katalysierte C-H-Funktionalisierung als vielseitige Methode zur Knüpfung verschiedenster C-C- und C-X-Bindungen herausgestellt.^[10–12] Kürzlich haben wir über eine Rh^{III}-katalysierte Allylierung von aromatischen C-H-Bindungen, unter Verwendung von Allylcarbonaten als Elektrophilen, berichtet.^[13] Es scheint, dass die Reaktion über einen neuartigen Olefininsertions/ β -Sauerstoffeliminierungs-Mechanismus abläuft (Schema 2a).^[14] Diese Art des Reaktionsweges in C-H-Aktivierungsreaktionen wurde nur selten genutzt. Des Weiteren haben wir eine oxidative Anellierung von Allenen mit *N*-(Pivaloxy)benzamidin in Gegenwart eines Rh^{III}-Katalysators entwickelt, bei der die Carborhodierung zu einem monosubstituierten Allenintermediat, mit einer am zentralen Kohlenstoffatom gebildeten C-C-Bindung, führte (Schema 2b).^[15] Aufbauend auf diesen beiden Reaktionen hofften wir, dass das Ersetzen von Allylcarbonat durch Allenylcarbinolcarbonat zu einer ähnlichen Allencarborhodierungs/ β -Sauerstoffeliminierungs-Sequenz führt und daher Produkte mit wertvoller Dienfunktionalität hervorbringt. Hier berichten wir über eine Rh^{III}-katalysierte [3]Dendralensynthese mithilfe einer Alkenyl-C-H-Aktivierung und Kupplung mit Allenylcarbinolcarbonaten (Schema 2c). Die Reaktion wurde auf aromatische C-H-Aktivierung ausgeweitet, um Dien-substituierte Arene effizient zu generieren.^[16]

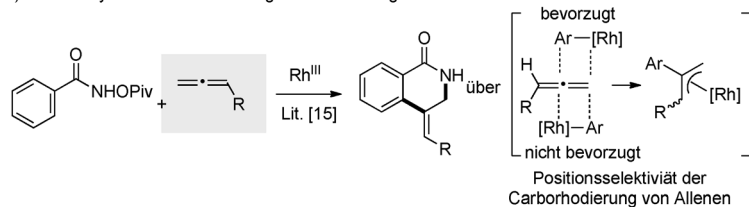
Wegen der wertvollen kreuzkonjugierten Trienprodukte und ihrer sonst schwierigen Synthese waren unsere Versuche auf die Alkenyl-C-H-Funktionalisierung fokussiert. Zu Beginn der Studie untersuchten wir die Reaktion von Zimtsäureamid **5a** mit dem verzweigten 1-Methyl-substituierten Allenylcarbinolcarbonat **6a**. Die Reaktion verlief in Gegenwart von [Cp*Rh(MeCN)₃](SbF₆)₂ (5.0 Mol-%; Cp* = C₅Me₅) und PivOH (0.5 Äquiv.) in CH₂Cl₂ bei 60 °C reibungslos, und das 5-substituierte [3]Dendralen **7aa** konnte in 79 % Ausbeute als einziges Stereoisomer erhalten werden [Gl. (1)].^[17] Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Reaktion auch in einem Maßstab von 5 mmol einfach und ohne Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gelingt.^[18] Es ist zu erwähnen, dass Acrylamide eine wichtige und leicht zugängliche Klasse von Grundbausteinen sind.

Daraufhin wurde die Substratbreite untersucht, und wie in Tabelle 1 aufgeführt, wurde eine Vielzahl Acrylamide und Kupplungspartner mit verschiedenen funktionellen Gruppen

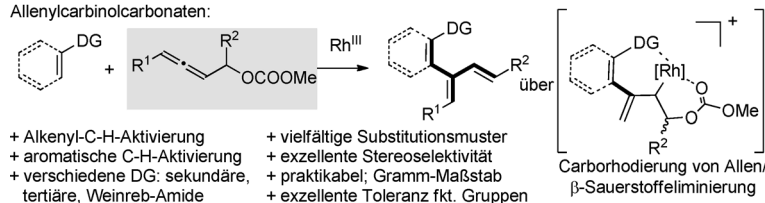
a) Rh^{III}-katalysierte direkte C-H-Allylierung mit Allylcarbonaten:



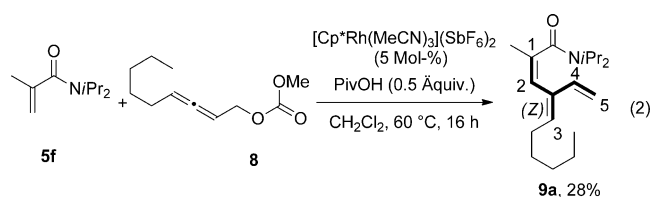
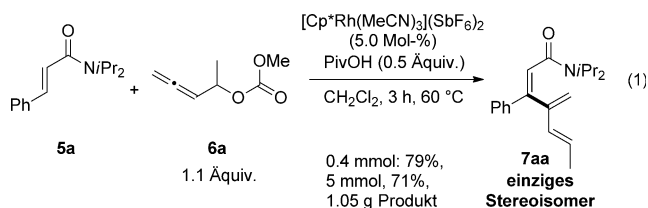
b) Rh^{III}-katalysierte C-H-Aktivierung und Anellierung mit Allenen:



c) diese Arbeit: Rh^{III}-katalysierte C-H-Aktivierung und Kupplung mit Allenylcarbinolcarbonaten:



Schema 2. Rationales Design eines Rh^{III}-katalysierten Dieneinbaus. DG = dirigierende Gruppe, Piv = Pivaloyl.



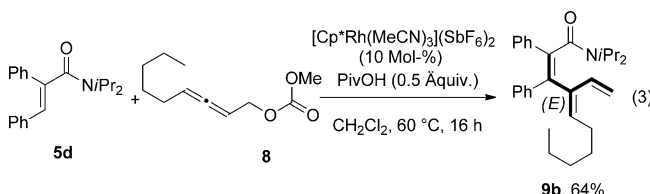
umgesetzt.^[19] Zimtsäureamid **5b** und **5c**, die eine OMe- und CF₃-Gruppe tragen, ergaben die entsprechenden [3]Dendralenprodukte **7ba** bzw. **7ca** in guten Ausbeuten.

Gegenüber dem reaktiven 2-phenylsubstituierten Zimtsäureamid **5d** hemmte das 2-Methylzimtsäureamid **5e** die Reaktion erheblich, und **7ea** konnte nur in geringer Ausbeute isoliert werden. 2-Methylacrylamid **5f** war jedoch ein sehr gutes Substrat für diese Reaktion, und hoher Umsatz konnte beobachtet werden. Die erhaltene moderate Ausbeute (**7fa**) ist auf langsame Zersetzung des Produktes zurückzuführen. Wir möchten zwei Beispiele hervorheben: Das 3-bromsubstituierte Acrylamid **5g** konnte reibungslos in einer Ausbeute von 78 % zu **7ga** umgesetzt werden. Der Bromsubstituent ist ein wertvoller und zuverlässiger Verknüpfungspunkt für weitere Umsetzungen. Das Fumarsäurederivat **5h**, ein sehr elektronenarmes Alken, wurde ohne Probleme in das Produkt **7ha** umgesetzt. Nicht nur tertiäre, sondern auch sekundäre Amide, *N*-*n*-Butylamid **5i** und *N*-Methylamid **5j**, konnten als dirigierende Gruppen eingesetzt werden. Nennenswert ist, dass das Weinrebamid **5k** eine angemessene Ausbeute ergab, wodurch die Möglichkeit für weitere Funktionalisierung besteht.

Die Reaktion zeigt ebenfalls ein breites Substratspektrum auf Seiten des Allenylcarbinolcarbonatpartners. Sowohl un-

substituierte ($R^5 = H$) als auch Alkyl- ($R^5 = \text{Alkyl}$) und Aryl-substituierte ($R^5 = \text{Ph}$) Allenylcarbinolcarbonate **6** lieferten die entsprechenden Produkte in guten Ausbeuten. In einigen Fällen wurde eine Desaktivierung des Katalysators beobachtet. Um guten Umsatz sicherzustellen, wurde daher eine zweite Portion vom Katalysator und **6** zugegeben. Die Stereoselektivitäten waren in allen Fällen exzellent ($> 20:1$).

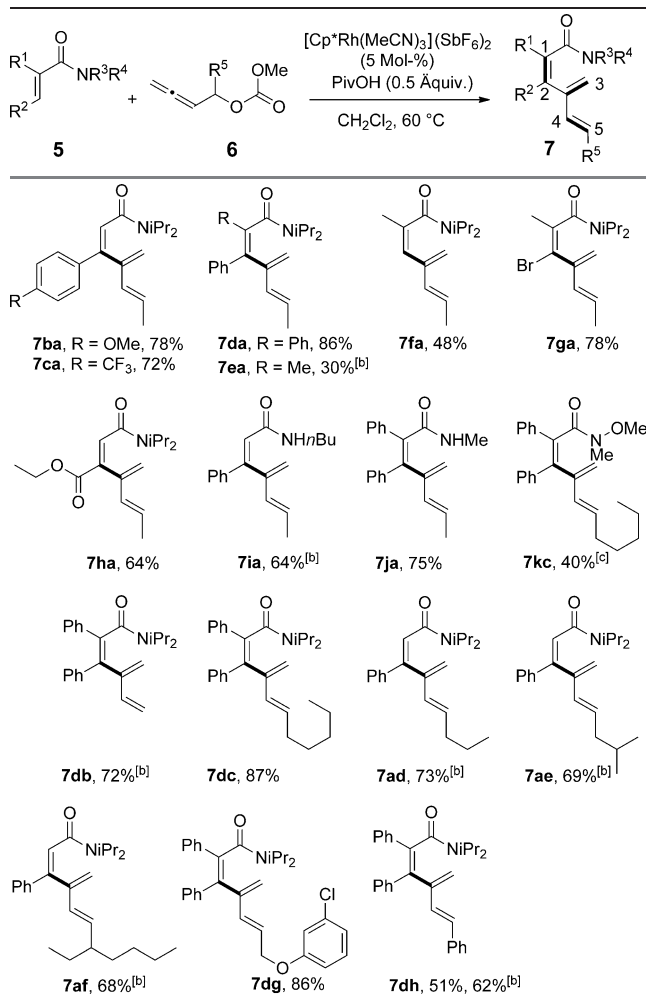
Da diese Methode auf 5-substituierte [3]Dendralene begrenzt war, wollten wir linear substituierte Allenylcarbinolcarbonate verwenden, die möglicherweise zu 3-substituierten [3]Dendralenen und einem vielfältigeren Produktspektrum führen würden. Wie erwartet ergab die Umsetzung des α -substituierten **5f** mit **8** das erwünschte **9a** in 28 % Ausbeute und mit vollständiger *Z*-Selektivität an der neu gebildeten Doppelbindung [Gl. (2)]. Überraschenderweise konnte unter Verwendung des α,β -disubstituierten Acrylamids **5d** eine bessere Ausbeute (64 %) erhalten werden, aber mit einer vollkommen umgekehrten Stereoselektivität – das *E*-Isomer wurde gebildet [Gl. (3); siehe unten für Erläuterung der Stereoselektivität].



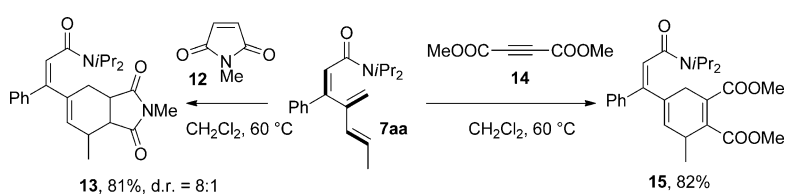
Wir wollten ebenfalls die C-H-Funktionalisierung an aromatischen Systemen untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion eine zuverlässige Methode ist, um Dienfunktionalität am Benzamid **10** unter modifizierten Reaktionsbedingungen mit 15 Mol-% Cu(OAc)₂ einzuführen (Tabelle 2).^[12i] Cu(OAc)₂ könnte als Oxidationsmittel fungieren, um den aktiven Rh^{III}-Katalysator zu regenerieren, der durch unproduktive Reaktionspfade deaktiviert wurde. Sehr viele funktionelle Gruppen, einschließlich Oxycarbonyl, Trifluormethyl, Formyl, Methoxy, Chlor und Brom wurden gut toleriert. Die Verwendung von weniger sterisch gehinderten Amiden, wie *N,N*-Diethylbenzamid (**10b**) oder *N,N*-Dimethylbenzamid (**10c**), resultierte ebenfalls in guten Ausbeuten.

Um abschließend die Anwendbarkeit der [3]Dendralenprodukte in der Synthese zu demonstrieren, wurden Diels-Alder-Reaktionen mit verschiedenen Dienophilen durchgeführt (Schema 3). Die Reaktion von **7aa** mit *N*-Methylma-

Tabelle 1: Substratbreite der Reaktion.^[a]



[a] **5** (0.4 mmol), **6** (0.44 mmol), [Cp*Rh(MeCN)₃](SbF₆)₂ (5.0 Mol-%), PivOH (0.5 Äquiv.), CH₂Cl₂ (2 mL), 60 °C, 2–24 h, Ausbeuten an isoliertem Produkt. [b] Eine zweite Portion von [Cp*Rh(CH₃CN)₃](SbF₆)₂ (5 Mol-%) und **6** (0.44 mmol) wurde zugegeben. [c] 40 °C.

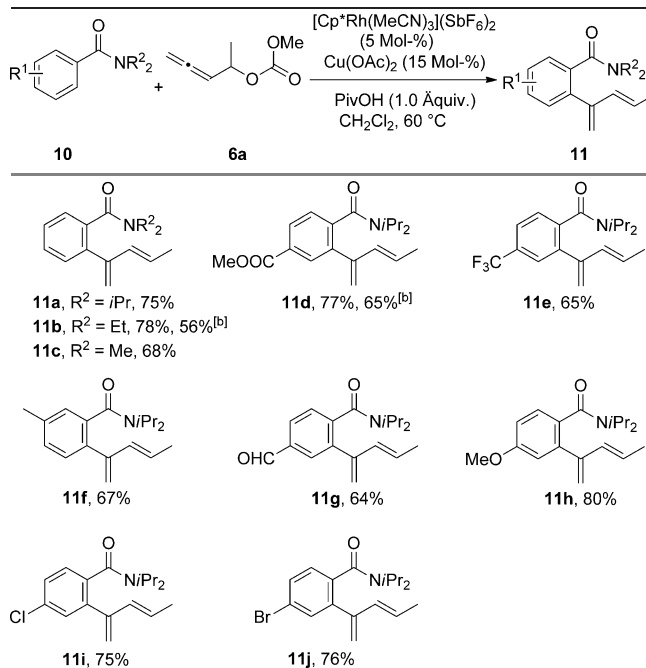


Schema 3. Diels-Alder-Reaktionen des [3]Dendralenprodukts.

leimid (**12**) verlief unter Bildung des Cyclohexens **13** in 81 % Ausbeute und mit einer Diastereoselektivität von 8:1. Die Reaktion fand ausschließlich am weniger sterisch abgeschirmten und elektronenreichen Dienrest statt. Entsprechend ergab das Dimethylacetylendicarboxylat **14** das Cyclohexadien **15** in guter Ausbeute.

Ein möglicher Reaktionsverlauf wurde aufgestellt. Die C-H-Aktivierung wird durch die dirigierende Gruppe und PivOH unterstützt (Schema 4a). Allenkoordination, gefolgt

Tabelle 2: Substratbreite der Reaktion.^[a]

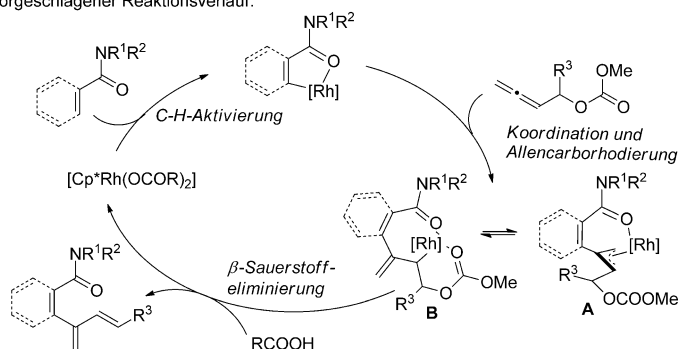


[a] **10** (0.4 mmol), **6a** (0.8 mmol), [Cp*Rh(MeCN)₃](SbF₆)₂ (5.0 Mol-%), Cu(OAc)₂ (15 Mol-%), PivOH (1.0 Äquiv.), CH₂Cl₂ (2 mL), 60 °C, 3–24 h, Ausbeuten an isoliertem Produkt. [b] Ohne Cu(OAc)₂, **6a** (0.48 mmol).

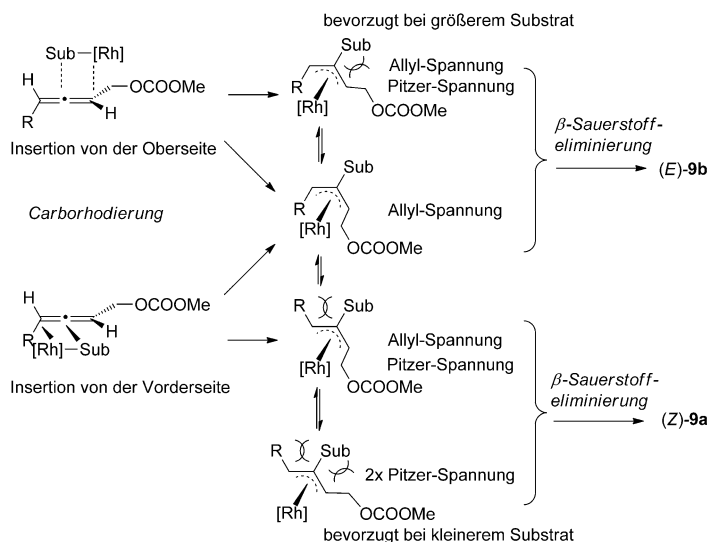
von einer regioselektiven Carborhodierung, führt zum π -Allyl-Rhodium(III)-Komplex **A**, der im Gleichgewicht mit dem η^1 -Allyl-Rhodium(III)-Komplex **B** steht. Eine nachfolgende formale β -Sauerstoffeliminierung ergibt das Endprodukt und regeneriert den Rh^{III}-Katalysator.^[20] Die Stereoselektivität in den 3-substituierten [3]Dendralenprodukten **8** bedarf einer Erklärung (Schema 4b). Vier verschiedene Rh^{III}-Komplexe könnten bei der Carborhodierung gebildet worden sein. Innerhalb dieser Komplexe herrscht sowohl 1,3-Allyl- als auch Pitzer-Spannung. Bei sterisch gehinderten Substraten dominiert die Pitzer-Spannung, wodurch das *E*-Isomer selektiv erhalten wird. Die 1,3-Allyl-Spannung ist dominanter, wenn es sich um ein kleineres Substrat handelt. Als Ergebnis wird die Bildung des *Z*-Isomers beobachtet.^[21]

Wir haben eine Rh^{III}-katalysierte Alkenyl-C-H-Aktivierung und Kupplung mit Allenylcarbinolcarbonaten entwickelt. Diese Methode bietet eine neue, effektive und gradlinige [3]Dendralensynthese mit Zugang zu einer Vielfalt an Produkten mit diversen Substitutionsmustern. Weiterhin ist die Reaktion hoch stereoselektiv und tolerant gegenüber verschiedenen dirigierenden und zahlreichen funktionellen Gruppen. Ebenfalls wurde gezeigt, dass die Reaktion robust, praktikabel und in größerem Maßstab durchführbar ist. Diese Methode wurde auf die Synthese Dien-substituierter Arene ausgeweitet. Wir erwarten, dass diese neue Methode, komplementär zu bereits vorhandenen, Einsatz in der [3]Dendralenchemie finden wird.

a) Vorgeschlagener Reaktionsverlauf:



b) Erläuterung zur Stereoselektivität von Produkt 9:



Schema 4. Mechanistische Hypothese und Erläuterung zur Stereoselektivität von Produkt 9. Sub = Substrat.

Eingegangen am 1. August 2013

Online veröffentlicht am 2. Oktober 2013

Stichwörter: [3]Dendralen · C-C-Kupplungen · C-H-Aktivierung · Diene · Triene

- [1] Übersichtsartikel: a) H. Hopf in *Classics in Hydrocarbon Chemistry: Syntheses, Concepts, Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; b) H. Hopf, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 705; c) H. Hopf, *Nature* **2009**, *460*, 183; d) H. Hopf, M. S. Sherburn, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2298.
- [2] a) W. J. Bailey, J. Economy, M. E. Hermes, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3295; b) R. C. Blume, U.S. Pat. 3,860,669, **1973**; c) C. D. Diakoumakos, J. A. Mikroyannidis, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *53*, 201.
- [3] U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzeretti, V. Muhlenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298.
- [4] a) L. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 571; b) M. Wehbe, Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 1027; c) A. D. Payne, A. C. Willis, M. S. Sherburn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12188; d) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6479; e) A. J. Frontier, C. Collison, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7577; f) M. A. Tius, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2193; g) G. Bojase, A. D. Payne, A. C. Willis, M. S. Sherburn,

Angew. Chem. **2008**, *120*, 924; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 910; h) C. J. Rieder, K. J. Winberg, F. G. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7504; i) W. Li, M. Shi, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8852; j) H. Hopf, S. Yildizhan, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2029; k) G. Bojase, T. V. Nguyen, A. D. Payne, A. C. Willis, M. S. Sherburn, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 229; l) N. J. Green, A. L. Lawrence, G. Bojase, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8333.

- [5] A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 81.
- [6] a) A. Arnone, R. Cardillo, V. Dimodugno, G. Nasini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 1995; b) J. Wang, Z. Hu, J. Feng, Z. Su, X. Zhang, *Xibei Zhiwu Xuebao* **2008**, *28*, 1239; c) D. H. E. Tattje, R. Bos, A. P. Bruins, *Planta Med.* **1980**, *38*, 79; d) M. Manzoor-i-Khuda, M. Rahman, M. Yusaf, J. U. Chowdhury, M. A. Wahab, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* **1987**, *22*, 152.
- [7] O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1525.
- [8] a) W. J. Bailey, C. H. Cunov, L. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2787; b) S. Kanemasa, H. Sakoh, E. Wada, O. Tsuge, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3312; c) S. Kanemasa, H. Sakoh, E. Wada, O. Tsuge, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 1869; d) S. Woo, S. Legoupy, S. Parra, G. F. Alex, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1013; e) A. Melekhov, P. Forgione, S. Legoupy, A. G. Fallis, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2793; f) M. D. Clay, D. Riber, A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 559; g) T. A. Bradford, A. D. Payne, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 491.
- [9] Einige aktuelle Beispiele: a) M. Arisawa, T. Sugihara, M. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **1998**, 2615; b) H.-M. Chang, C.-H. Cheng, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1767; c) K. M. Brummond, H. Chen, P. Sill, L. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15186; d) C. S. Chin, H. Lee, H. Park, M. Kim, *Organometallics* **2002**, *21*, 3889; e) B. Kang, D.-H. Kim, Y. Do, S. Chang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3041; f) M. Shi, L.-X. Shao, *Synlett* **2004**, 807; g) S. Bräse, H. Wertal, D. Frank, D. Vidović, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4167; h) T. A. Bradford, A. D. Payne, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4861; i) N. A. Miller, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 937; j) H. L. Shimp, A. Hare, M. McLaughlin, G. C. Micalizio, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3437; k) A. D. Payne, G. Bojase, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4836; l) S. Kim, D. Seomoon, P. H. Lee, *Chem. Commun.* **2009**, 1873; m) K. Beydoun, H.-J. Zhang, B. Sundararaju, B. Demerseman, M. Achard, Z. Xi, C. Bruneau, *Chem. Commun.* **2009**, 6580; n) R. Singh, S. K. Ghosh, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10809; o) H. Toombs-Ruane, E. L. Pearson, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6639.
- [10] Aktuelle Übersichtsartikel zu C-H-Aktivierung: a) T. Newhouse, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3362; b) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315; c) L. McMurray, F. O'Hara, M. J. Gaunt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1885; d) C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215; e) N. Kuhl, M. N. Hopkinson, J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10236; f) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624; g) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147; h) K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788; i) O. Daugulis, H.-Q. Do, D. Shabashov, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074; j) C.-L. Sun, B.-J. Li,

- Z.-J. Shi, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293; k) S. H. Cho, J. Y. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068; l) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960; m) C. Zhu, R. Wang, J. R. Falck, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1502; n) P. B. Arockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879; o) J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 369; p) J. Wencel-Delord, T. Dröge, F. Liu, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740.
- [11] Aktuelle Übersichtsartikel über Rh^{III}-katalysierte 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; d) S. Chiba, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 1554.
- [12] Ausgewählte Rh^{III}-katalysierte 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) Y. Unoh, Y. Hashimoto, D. Takeda, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3258; c) K. Shin, S. Y. Baek, S. Chang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8031; d) 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; e) T. K. Hyster, K. E. Ruhl, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5364; f) T. K. Hyster, L. Knörr, T. R. Ward, T. Rovis, *Science* **2012**, *338*, 500; g) B. Ye, N. Cramer, *Science* **2012**, *338*, 504; h) D.-S. Kim, J.-W. Park, C.-H. Jun, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11334; 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) B.-J. Li, H.-Y. Wang, Q.-L. Zhu, Z.-J. Shi, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3948; k) N. Guimond, S. I. Gorelsky, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6449; l) X. Xu, Y. Liu, C.-M. Park, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9372; m) J. Jayakumar, K. Parthasarathy, C.-H. Cheng, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 197; n) W.-W. Chan, S.-F. Lo, Z. Zhou, W.-Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13565; o) C. Wang, H. Chen, Z. Wang, J. Chen, Y. Huang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7242; p) X. Li, S. Yu, F. Wang, B. Wan, X. Yu, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2577; q) J. Wencel-Delord, C. Nimphius, F. W. Patureau, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2247; r) J. Wencel-Delord, C. Nimphius, H. Wang, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13001; s) N. Schröder, J. Wencel-Delord, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8298; t) H. Wang, C. Grohmann, C. Nimphius, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19592; u) Z. Shi, C. Grohmann, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5393; v) D.-G. Yu, M. Suri, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8802; w) Z. Shi, D. C. Koester, M. Bouladakis-Arapinis, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12204; x) B. Liu, Y. Fan, Y. Gao, C. Sun, C. Xu, J. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 468; y) T. J. Gong, B. Xiao, W.-M. Cheng, W. Su, J. Xu, Z.-J. Liu, L. Liu, Y. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10630.
- [13] a) H. Wang, N. Schröder, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5386.
- [14] Beispiele in der Rh^I-Chemie: 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.
- [15] a) H. Wang, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7318; b) R. Zeng, J. Ye, C. Fu, S. Ma, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1963.
- [16] Ausgewählte 1,3-Dielsynthesen: a) A. L. Hansen, J.-P. Ebran, M. Ahlquist, P.-O. Norrby, T. Skydstrup, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3427; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3349; b) S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5821; c) T. Kurahashi, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6336; d) Y. Nakao, A. Yada, S. Ebata, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2428.
- [17] Ohne Zugabe des Rh^{III}-Katalysators wurde kein Produkt beobachtet.
- [18] 7.5 Mol-% des Katalysators wurden zugegeben, um besseren Umsatz zu erhalten (siehe Hintergrundinformationen für Details).
- [19] Ein Robustheits-Screen wurde durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen für Details): a) K. D. Collins, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 597; b) K. D. Collins, F. Glorius, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 7817; c) N. Kuhl, N. Schröder, J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3860.
- [20] a) A. S. Tsai, M. Brasse, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 540; b) C. Feng, D. Feng, T.-P. Loh, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3670; c) Z. Qi, X. Li, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8995.
- [21] a) R. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1841.