

Ein alternativer Mechanismus für die Cobalt-katalysierte Isomerisierung von terminalen Alkenen zu (Z)-2-Alkenen**

Anastasia Schmidt, Alexander R. Nödling und Gerhard Hilt*

Abstract: Die Cobalt-katalysierte selektive Isomerisierung von terminalen Alkenen hin zum thermodynamisch weniger stabilen (Z)-2-Alken bei Raumtemperatur läuft über einen neuartigen Mechanismus ab, der die Übertragung eines Wasserstoffs von einem Ph_2PH -Liganden zur Ausgangsverbindung und die Bildung eines Phosphoniumkomplexes, aus dem durch eine 1,2-H-Wanderung der Ph_2PH -Komplex regeneriert wird, einschließt.

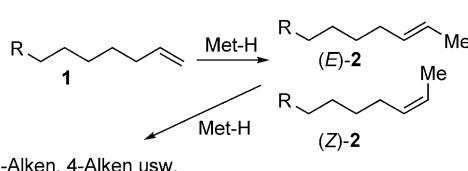
Für die Isomerisierung von Alkenen gibt es im Wesentlichen zwei unterschiedliche Reaktionsweisen. Zum einen kann die Isomerisierung über die Inversion der Doppelbindungskonfiguration erfolgen. Hierfür sind unterschiedliche Methoden bekannt, wie photochemische Isomerisierungen^[1] oder einige chemische Umsetzungen.^[2] Zum anderen kann eine Isomerisierung eines Alkens durch Wanderung der Doppelbindung entlang einer Kohlenstoffkette erfolgen. Wird ein terminales Alken **1** in einer solchen Reaktion eingesetzt, so führt die Verschiebung der Doppelbindung um eine Position zu einem *E/Z*-Gemisch des 2-Alkens (**2**). Bei der Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren verläuft die Isomerisierungsreaktion in den meisten Fällen über einen Metall-Hydridkomplex (Met-H) (Schema 1).^[3] Gemäß dem allgemein an-

vorzugt zur Bildung des (Z)-2-Alkens führt.^[4] Neben der Bildung des gewünschten 2-Alkens führt der Katalysator leider auch zu weiteren Isomerisierungen entlang der Kohlenstoffkette, so dass auch höhere Isomere (3-Alkene usw.) detektiert werden. Auch wird das zunächst gebildete (Z)-2-Alken mit der Zeit zum thermodynamisch stabileren (*E*)-2-Alken isomerisiert. Einige 1-Alkene, wie Allylbenzol, werden zudem hauptsächlich in das (*E*)-2-Alken überführt.

Im Verlauf unserer Untersuchungen zu Cobalt-Katalysatorsystemen für die Isomerisierung von 1,3-Dienen^[5] fanden wir den dpppBuEt-Liganden,^[6] der die gewünschte Umsetzung von 1-Hexadecen (**1**, $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$; 95 % Umsatz, Raumtemperatur, 5 h) zu *E/Z*-**2** mit nur sehr geringen Mengen der unerwünschten höheren Homologen ermöglichte. Leider waren die Ergebnisse der Reaktion mit dem Katalysatorsystem bestehend aus $[\text{CoBr}_2(\text{dpppBuEt})]$, Zinkpulver und Zinkiodid nur schwer reproduzierbar, was uns zu eingehenden Untersuchungen veranlasste. Schließlich manifestierte sich die Vermutung, dass geringe Mengen an Verunreinigung des Liganden durch Ph_2PH aus der Ligandensynthese zur Bildung der aktiven Katalysatorspezies führen könnten. Dementsprechend reagierte 1-Hexadecen (**1**) nach Zugabe einer katalytischen Menge von Ph_2PH zum Präkatalysator innerhalb von 1.5 h zu *E/Z*-**2** mit einem *E/Z*-Verhältnis von 15:85 und einem Umsatz von 95 %. Nun war die Cobalt-katalysierte Isomerisierung sehr gut reproduzierbar und verlief unter sehr milden Reaktionsbedingungen im mmol-Maßstab oft mit Reaktionsdauern von nur 1–3 h. Die Umsetzungen wurden in wasserfreiem Dichlormethan bei Raumtemperatur (mit wenigen Ausnahmen) unter Ausschluss von Sauerstoff mit kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen ohne vorherige Reinigung durchgeführt.

In Kontrollexperimenten konnten wir zeigen, dass alle Komponenten der Katalysatormischung notwendig sind, um die gewünschte Umsetzung in einer kurzen Reaktionsdauer bei Raumtemperatur zu gewährleisten. Ebenso konnte ein Einfluss der eingesetzten Ph_2PH -Menge sowohl auf die Reaktionsdauer als auch auf das *E/Z*-Verhältnis festgestellt werden. Je höher der Ph_2PH -Anteil, desto schneller läuft die Reaktion ab, wenngleich mit einem verringerten Überschuss an *Z*-Isomer. Die Isomerisierungsreaktion von 1-Alkenen unter Einsatz des Präkatalysators mit einem Liganden vom dppp-Typ (wie dppp, bdpp oder dpppBuEt)^[6] und Ph_2PH als Additiv unter den in Schema 2 angegebenen Reaktionsbedingungen konnte auf eine Vielzahl von terminalen Alkenen angewendet werden. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Isomerisierungsreaktionen mit dppp verlaufen am schnellsten, allerdings werden die Produkte mit einem niedrigeren *E/Z*-Verhältnis im Vergleich zu den anderen hier



Schema 1. Allgemeiner Mechanismus für die Isomerisierung von Alkenen durch einen Metallhydridkomplex.

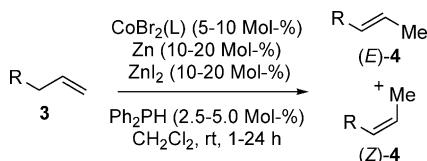
erkannten Mechanismus erfolgt die Isomerisierung über die Addition und β -Hydrid-Eliminierung von Met-H, was formal einer 1,3-Hydridwanderung entspricht.

Unter den bekannten Übergangsmetallkatalysierten Isomerisierungsreaktionen findet sich eine von Weix und Holland beschriebene Cobalt-katalysierte Isomerisierung mit einem Katalysator, der ausgehend von einem 1-Alken be-

[*] Dipl.-Chem. A. Schmidt, Dipl.-Chem. A. R. Nödling, Prof. Dr. G. Hilt
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg (Deutschland)
E-Mail: Hilt@chemie.uni-marburg.de

[**] Wir danken der BASF SE für die großzügige Chemikalienspende (dpppBuEt).

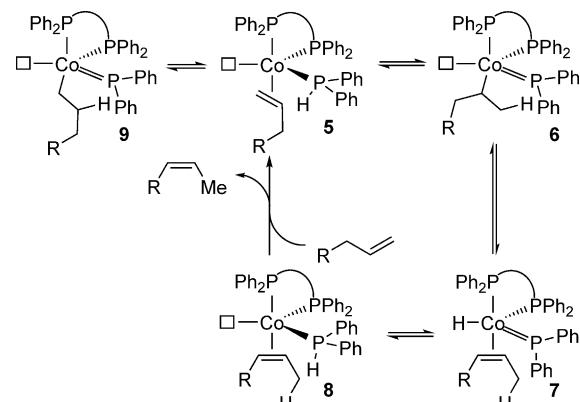
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409902> zu finden.



Schema 2. Cobalt-katalysierte Isomerisierung von terminalen Alkenen.

verwendeten Liganden gebildet. Bei verzweigten und sterisch anspruchsvolleren Substraten wurden mit bdpp die besten Ergebnisse erzielt, während für die einfachen, unverzweigten Substrate dpppBuEt der Ligand der Wahl war. Einfache Alkene ohne oder mit funktionellen Gruppen, die mindestens zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen von der terminalen Doppelbindung entfernt sind, wie **3a**, **3b**, **3h-j** und **3l**, geben die gewünschten (*Z*)-2-Alkene in sehr guten Ausbeuten und guten Stereoselektivitäten. Mit einem Arylsubstituenten in homoallylischer Position (**3c**) vergrößerte sich der Anteil an *E*-Isomer signifikant, und bei Allylbenzol **3d** oder Allylether **3p** wurde ausschließlich das *E*-Isomer erhalten. Interessanterweise werden zusätzliche Methylsubstituenten in homoallylischer Stellung (**3e**, **3f**, **3q**) nicht nur toleriert, sondern führen wie im Falle des komplexeren Startmaterials **3e** (Eintrag 5) mit einer gesteigerten Selektivität von *E*:*Z* = 8:92 zu besseren Ergebnissen (verglichen mit **3c**, Eintrag 3). Die höchste *Z*-Selektivität wurde für Homoallylpinakolboronsäureester **3k** beobachtet. In diesem Fall wurde der *Z*-konfigurierte Allylboronsäureester **4k** mit einer exzellenten Ausbeute und Selektivität bei nur sehr geringen Mengen anderer Isomere gebildet. In einigen Fällen war die Reaktivität des Katalysators so hoch, dass niedrige Temperaturen notwendig waren, um gute Resultate zu erzielen (**4g**, **4k**, **4l**). Eine interessante Beobachtung war die Inversion des *E*/*Z*-Verhältnisses (Einträge 14 und 15) bei Anwesenheit einer Carbonylgruppe in Nachbarschaft der terminalen Doppelbindung, wie in **3n**, was wir uns durch eine zusätzliche Koordination der Carbonylgruppe erklären. Es wurde ebenso eine kinetische Diskriminierung für **3r** beobachtet, dabei wurde nur die Doppelbindung der Allylether-Einheit *E*-selektiv isomerisiert. Erwähnenswert ist die Tatsache, dass verlängerte Reaktionszeiten die unerwünschte Isomerisierung des (*Z*)-2-Alkens zum (*E*)-2-Alken zur Folge haben (siehe Hintergrundinformationen). Dieser Prozess setzt ein, sobald etwa 90 % des Ausgangsmaterials umgesetzt wurden. Ein großer Vorteil der Cobalt-katalysierten Isomerisierung ist, dass höhere Homologen nur in Spuren gebildet werden und deren Anteil nur nach verlängerten Reaktionszeiten zunimmt (bis zu 9 % nach 24 h Reaktionszeit für 1-Hexadecen (**3a**)). Diese Tatsache führt uns zu der Annahme, dass die Isomerisierung nicht nach dem allgemein anerkannten Mechanismus der Addition und Eliminierung der Cobalhydridspezies an die Doppelbindung verläuft.^[3] Stattdessen muss die Rolle von Ph₂PH als aktiver Bestandteil des Reaktionsmechanismus berücksichtigt werden, was uns zu dem folgenden mechanistischen Vorschlag führte (Schema 3).

Der niedervalente Cobalt(I)-Komplex **5**, generiert durch Reduktion des Cobalt(II)-Präkatalysators, koordiniert das terminale Alken, den dppp-Liganden und das Ph₂PH-Additiv.



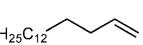
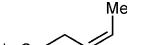
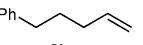
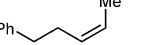
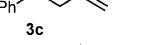
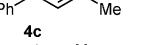
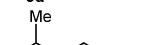
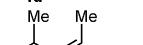
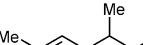
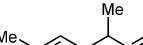
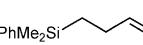
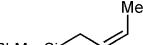
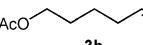
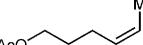
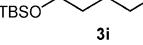
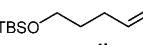
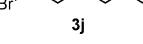
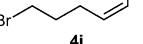
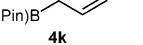
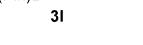
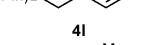
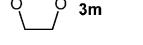
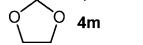
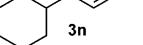
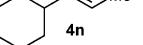
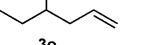
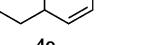
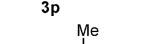
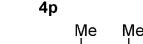
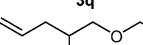
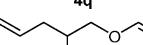
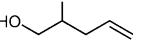
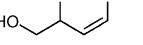
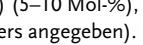
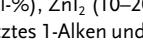
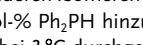
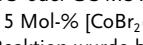
Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus der Cobalt-katalysierten Isomerisierung von Alkenen mit Beteiligung von Ph₂PH.

Dabei verbleibt eine freie Koordinationsstelle am Cobaltzentrum.^[7] Die herausragende Aktivität des Cobaltkomplexes kann durch eine Übertragung des Wasserstoffatoms von der P-H-Einheit auf das terminale Kohlenstoffatom der Doppelbindung und die Bildung einer Cobalalkylspezies (**6**) erklärt werden. Die freie Koordinationsstelle am Cobaltzentrum ermöglicht eine β -Hydrid-Eliminierung aus der allylischen Position, infolgedessen es zu einer Migration der Doppelbindung kommt. Daraus resultiert eine 1,3-Hydrid-Wanderung, und die Cobalhydridspezies **7** wird gebildet. Dabei geht der Ph₂PH-Ligand in **5** in einen Phosphoniumartigen Liganden in den Strukturen **6** und **7** über.^[8] Wenn das Intermediat **7** kurzlebig ist und eine 1,2-H-Wanderung von Cobalt zu Phosphor (**7**→**8**) stattfindet, hat das Cobalhydrid-Intermediat **7** nur eine kurze Lebensdauer, wodurch die Bildung von höheren Homologen durch wiederholte Addition des Cobalhydrids an das 2-Alken und höhere Isomere unterbunden wird. Die kinetisch kontrollierte Bildung des *Z*-Isomers ist auf den sterischen Anspruch des dppp-Liganden zurückzuführen. Zusätzlich führt die niedrigere Bindungsaffinität des Cobaltkatalysators zum 2-Alken im Vergleich zum terminalen Alken zu einem schnellen Austausch des Produkts durch das Ausgangsmaterial, sodass mit der Bildung der aktiven Cobaltspezies **5** der Katalysezyklus geschlossen wird.

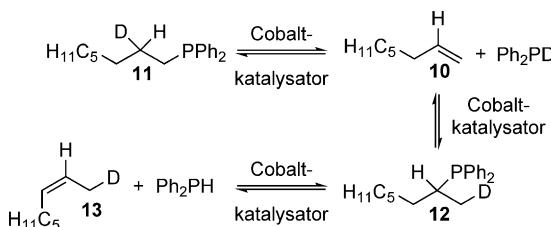
Als unproduktive Nebenreaktion muss die Bildung der Cobalalkylspezies **9** berücksichtigt werden. Auch wenn diese Reaktionssequenz nicht zum gewünschten Produkt führt, ist dieser Pfad wichtig, um den beobachteten Einbau von Deuterium im Rahmen von Experimenten mit deuterierten Ausgangsverbindungen zu verstehen.

Zunächst wurden stöchiometrische Mengen an Ph₂PD (96 % D) eingesetzt, um zu verifizieren, dass das Deuteriumatom auf das terminale Kohlenstoffatom (**5** nach **6**) und auf den Kohlenstoff in 2-Position via **5** nach **9** des 1-Hexadecens im ersten Schritt übertragen wird. Der Deuteriumgehalt in Position 1 des isolierten (*E*/*Z*)-2-Hexadecens war hoch (51 %), und eine beachtliche Menge an Deuterium (18 %) wurde am olefinischen Kohlenstoffatom in Position 2 nachgewiesen (siehe Hintergrundinformationen). Als alternativen mechanistischen Vorschlag haben wir eine reversible Cobalt-katalysierte Hydrophosphinierung^[9] in Betracht gezogen, also

Tabelle 1: Ergebnisse der Cobalt-katalysierten Isomerisierung von Alkenen.^[a]

Eintrag	L	1-Alken (3)	Hauptprodukt (4)	Ausbeute (Umsatz)	E:Z-Verhältnis (Summe anderer Isomere)
1	dpppBuEt	 3a	 4a	99% (95%)	15:85 (3%)
2	bdpp	 3b	 4b	92% (90%)	14:86 (<1%)
3	dppp	 3c	 4c	80% ^[b] (51%)	55:45 (<1%)
4	dppp	 3d	 4d	59% (100%)	100:0 (<1%)
5	bdpp	 3e	 4e	84% ^[c] (83%)	8:92 (<1%)
6	dpppBuEt	 3f	 4f	86% (89%)	13:87 (<1%)
7	bdpp	 3g	 4g	91% ^[d] (100%)	19:81 (<1%)
8	dpppBuEt	 3h	 4h	99% (92%)	16:84 (<1%)
9	dpppBuEt	 3i	 4i	95% (96%)	14:86 (<1%)
10	dpppBuEt	 3j	 4j	71% (93%)	26:74 (<1%)
11	bdpp	 3k	 4k	96% ^[e] (97%)	4:96 (3%)
12	bdpp	 3l	 4l	94% ^[d] (95%)	14:86 (5%)
13	bdpp	 3m	 4m	80% (95%)	16:84 (<1%)
14	dppp	 3n	 4n	84% ^[f] (93%)	83:17 (9%)
15	dpppBuEt	 3o	 4o	91% (88%)	13:87 (<1%)
16	dppp	 3p	 4p	99% (100%)	100:0 (<1%)
17	bdpp	 3q	 4q	84% ^[f] (84%)	18:82 (<1%)
18	bdpp	 3r	 4r	98% (100%)	87:13 (<1%)
19	dppp	 3s	 4s	72% (88%)	22:78 (8%)

[a] Reaktionsbedingungen: $\text{CoBr}_2(L)$ (5–10 Mol-%), Zn (10–20 Mol-%), ZnI_2 (10–20 Mol-%), Ph_2PH (2.5–5 Mol-%), 1-Alken 3 (0.5 mmol, 1.0 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 1–24 h, RT (wenn nicht anders angegeben). Nicht umgesetztes 1-Alken und andere Isomere wurden nicht vom Produkt abgetrennt und sind in die Ausbeute einbezogen (wenn nicht anders angegeben). Umsätze und E:Z-Verhältnisse wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, GC- oder GC-MS-Analyse bestimmt. Die Menge an anderen Isomeren wurde durch GC- oder GC-MS-Analyse bestimmt. [b] Nach 7 h wurden weitere 10 Mol-% $\text{CoBr}_2(L)$, 20 Mol-% Zn , 20 Mol-% ZnI_2 , 5 Mol-% Ph_2PH hinzugegeben. [c] 15 Mol-% $[\text{CoBr}_2(\text{bdpp})]$, 30 Mol-% Zn , 30 Mol-% ZnI_2 , 7.5 Mol-% Ph_2PH wurden verwendet. [d] Die Reaktion wurde bei 3 °C durchgeführt. [e] Die Reaktion wurde bei –3 °C durchgeführt. [f] Das Edukt wurde säulenchromatographisch abgetrennt. $\text{BPin} = \text{Pinakolboronsäureester}$, $\text{TBS} = \text{tert-Butyldimethylsilyl}$.



Schema 4. Deuterium-Markierungsexperiment zur Verifizierung der Addition und Eliminierung via Hydrophosphinierung.

eine *anti*-Markownikoff- oder Markownikoff-Addition von Ph₂PH an 1-Octen (**10**, Schema 4) mit der Bildung von **11** und **12**. Ausgehend von **11** kann sich die 2-deuterierte Ausgangsverbindung bilden, wohingegen ausgehend von **12** das 1-deuterierte Edukt oder das gewünschte *Z*-konfigurierte Produkt zugänglich sind.

Um zu überprüfen, inwiefern der alternative Mechanismus in der Cobalt-katalysierten Isomerisierung eine Rolle spielt, wurde statt Ph₂PH das nicht deuterierte Isomer von **11**, 1-Octyldiphenylphosphin, in der Isomerisierung von 1-Hexadecen (**3a**) eingesetzt. Die Reaktion verlief sehr langsam (49% Umsatz nach 25 h), dennoch wurde (*Z*)-2-Hexadecen **4a** ebenso wie mit dem Ph₂PH-Additiv gebildet. Sollte das Alkylphosphin **11** also ein Intermediat in der Reaktion darstellen, hätten 1-Octen oder (*Z*)-2-Octen als Nebenprodukte detektiert werden müssen, was aber nicht der Fall war. Auch konnte kein Isomerisierungsprodukt (**4a**) beobachtet werden, wenn das Markownikoff-Produkt der Hydrophosphinierung, 2-Octyldiphenylphosphin (**12**), als Additiv verwendet wurde. Daher konnte die Cobalt-katalysierte Addition/Eliminierung von Ph₂PH als alternativer Mechanismus ausgeschlossen werden, da sich 1- und 2-Octyldiphenylphosphin nicht als Intermediate in der Isomerisierungsreaktion erwiesen haben.

Als nächstes haben wir 3,3-Dideutero-1-hexadecen (**14**) mit dem Katalysatorgemisch in Gegenwart von nicht-deuteriertem Alken **3i** umgesetzt (Schema 5), um zu beweisen, dass

etwa 25 % an Produkt **15** und etwa 20 % von **16** in der Produktmischung bewiesen (siehe Hintergrundinformationen). Aus diesen Ergebnissen schließen wir, dass sowohl das Deuteriumatom von **14** als auch das Wasserstoffatom von **3i** auf das Cobaltatom übertragen wurde, es zu einem Alkenaustausch kam und die Isomerisierung folglich über die intermediären Kobaltkomplexe **6**, **7** und **8** abläuft.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass eine Cobalt-katalysierte Isomerisierung von terminalen Alkenen zu (*Z*)-2-Alkenen durch die Zugabe des entscheidenden Additivs Ph₂PH realisiert werden kann. Das gewünschte *Z*-Isomer wird bevorzugt gebildet, eine Vielzahl von funktionellen Gruppen toleriert und zusätzliche Methylgruppen in homoallylischer Position werden nicht nur toleriert, sondern führen in einem Fall sogar zu besseren Ergebnissen. Wir sind zuversichtlich, dass der neuartige Mechanismus und die milden Reaktionsbedingungen eine Motivation für weitere Entwicklungen auf diesem Gebiet sind.

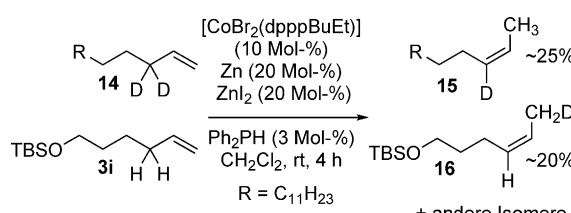
Experimentelles

Repräsentative Synthesevorschrift: Wasserfreies Zinkiodid (10–20 Mol-%), Zinkpulver (10–20 Mol-%) und Cobaltkomplex (5–10 Mol-%) werden unter Argon in 0.5 mL wasserfreiem Dichlormethan suspendiert. Nach 10-minütigem Rühren werden 2.5–5 Mol-% Ph₂PH (0.125 M in CH₂Cl₂) hinzugegeben, und es wird weitere 10 Minuten gerührt. Danach werden 0.50 mmol des 1-Alkens **3** (1 Äquiv.) hinzugefügt, und die Reaktionsmischung wird bei entsprechender Temperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels GC oder GC-MS-Analyse verfolgt. Die Reaktionsmischung wird über wenig Kieselgel mit Pentan oder Pentan/Diethylether filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Eingegangen am 9. Oktober 2014

Online veröffentlicht am 27. November 2014

Stichwörter: Alken · Cobalt · Doppelbindungswanderung · Isomerisierung · Stereoselektivität



Schema 5. Deuterium-Markierungsexperiment zur Verifizierung des intermolekularen Wasserstofftransfers.

es sich bei der Reaktion nicht um eine intramolekulare 1,3-Hydridwanderung handelt.

Die in dieser Reaktion erhaltenen 2-Alkene wurden getrennt und untersucht. Während das Isomerisierungsprodukt aus **14** (> 95 % D) einen verringerten Deuteriumgehalt aufweist, enthält das Isomerisierungsprodukt aus **3i** (natürlicher Isotopengehalt) nun einen deutlich höheren Anteil an Deuterium. Der Austausch von Deuterium/Wasserstoff unter den Ausgangsverbindungen wurde durch die Identifizierung von

- [1] a) K. Singh, S. J. Straig, J. D. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5275–5278; b) Y. Ito, Y. Uozu, T. Dote, M. Ueda, T. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 189–198.
- [2] a) N. F. Jain, P. F. Cirillo, J. V. Schaus, J. S. Panek, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8723–8726; b) J. Q. Yu, M. J. Gaunt, J. B. Spencer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4627–4629; c) U. H. Andrews, J. E. Baldwin, M. W. Grayston, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 287–292; d) M. T. Reetz, M. Plachky, *Synthesis* **1976**, 199–200.
- [3] a) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3. Aufl., Wiley, New York, **2001**, S. 226–228; b) G. W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, **1980**, S. 31–35.
- [4] a) C. Chen, T. R. Dugan, W. W. Brennessel, D. J. Weix, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 945–955; b) G. Hilt, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2484–2485; c) G. Erdogan, D. B. Grotjahn, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2818–2821; d) C. R. Larsen, G. Erdogan, D. B. Grotjahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1226–1229; e) S. M. M. Knapp, S. E. Shaner, D. Kim, D. Y. Shopov, J. A. Tendler, D. M. Pudalov, A. R. Chianese, *Organometallics* **2014**, *33*, 473–484; f) R. Jennerjahn, R. Jackstell, I. Piras, R. Franke, H. Jiao, M. Bauer, M. Beller, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 734–739; g) L.-G. Zhuo, Z.-K. Yao, Z.-X. Yu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4634–4637;

- h) M. Mayer, A. Welther, A. J. von Wangelin, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1567–1571; i) T. Kobayashi, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1078–1083; j) H. J. Lim, C. R. Smith, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4565–4572; k) D. B. Grotjahn, C. R. Larsen, J. L. Gustafson, R. Nair, A. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9592–9593.
- [5] a) A. Schmidt, G. Hilt, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2407–2410; b) Y. N. Timsina, S. Biswas, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6215–6218; c) F. Pünner, A. Schmidt, G. Hilt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1270–1273; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1296–1299; d) M. Sodeoka, H. Yamada, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4906–4911; e) M. Sodeoka, S. Satoh, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4823–4824.
-
- [6] dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, bdpp = 2,4-Bis(diphenylphosphino)pentan, dpppBuEt = 2-Butyl-2-ethyl-1,3-bis(diphenylphosphino)propan.
- [7] L. Fiebig, J. Kutner, G. Hilt, M. Schwarzer, G. Frenking, H.-G. Schmalz, M. Schäfer, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10485–10493.
- [8] Führende Literatur: a) L. Rosenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606–626; b) J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499–501; c) W. Malisch, K. Grün, O. Fey, C. Abd El Baky, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 285–291.
- [9] Führende Literatur: W. Malisch, B. Klüpfel, D. Schumacher, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 95–110.