

Mangankatalysierte Synthese von *cis*- β -Aminosäureestern mittels metallorganischer C-H-Aktivierung von Ketiminien**

Weiping Liu, Daniel Zell, Michael John und Lutz Ackermann*

Abstract: Mangankatalysierte C-H-Funktionalisierungen von Ketiminien schaffen die Voraussetzung für die Synthese von *cis*- β -Aminosäureestern mittels regio- und stereoselektiver Alkenanellierung. Die metallorganische C-H-Aktivierung weist eine gute Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf und liefert hochfunktionalisierte β -Aminosäurederivate mit großer Substratbreite.

Wichtige Strukturmotive für nichtnatürliche β -Peptide und zugleich vielseitige Intermediate in der organischen Synthese, das sind β -Aminosäuren.^[1] Aus diesem Grund werden effiziente Methoden für die Synthese substituierter β -Aminosäuren weiterhin intensiv gesucht. Katalysierte C-H-Aktivierungen haben in den letzten Jahren zunehmend geholfen, die Ökonomie von Syntheserouten zu verbessern.^[2] Im letzten Jahrzehnt wurden dabei weitestgehend Komplexe teurer 4d- oder 5d-Edelmetalle wie Palladium, Iridium oder Rhodium eingesetzt. Dagegen wurde das Potenzial häufig vorkommender 3d-Metallkomplexe als Katalysatoren für C-H-Funktionalisierungen noch nicht ausgeschöpft.^[3] Trotz aktueller Fortschritte bei Nickel-, Cobalt- und Eisenkatalysatoren^[3] werden Mangankomplexe immer noch selten als Katalysatoren in metallorganischen C-H-Aktivierungen eingesetzt,^[4] obwohl Mangan das dritthäufigste Übergangsmetall nach Eisen und Titan ist. Die Forschung auf dem Gebiet der Mangankatalyse wurde bisher von radikalischen Outer-Sphere-Oxygenierungen und -Halogenierungen mithilfe hochvalenter Manganspezies dominiert.^[5-7] Entsprechend sind nur wenige Beispiele für metallorganische C-H-Aktivierungen mit kostengünstigen Mangankatalysatoren bekannt, darunter die Pionierarbeiten der Gruppen von Kuninobu und Takai^[8] sowie aktuelle Arbeiten der Gruppe von Wang.^[9] Im Rahmen unserer Forschung zu nachhaltigen C-H-Funktionalisierungen^[10] entwickelten wir eine neuartige mangankatalysierte direkte Synthese von β -Aminosäurederivaten mithilfe leicht zugänglicher Imine, die über eine metallorganische C-H-Aktivierung abläuft. Unser Ansatz

zeichnet sich vor allem durch eine exzellente Toleranz funktioneller Gruppen, eine beispiellose mangankatalysierte C-H-Aktivierung/Alkenanellierung sowie eine vielseitige Kaskadenreaktion mit außergewöhnlicher *cis*-Diastereoselektivität aus.

Zu Beginn unserer Untersuchungen suchten wir nach den optimalen Reaktionsbedingungen für die geplante C-H-Funktionalisierung des Ketimins **1a** (Tabelle 1). Interessan-

Tabelle 1: Studie zur Optimierung der mangankatalysierten C-H-Aktivierung.^[a]

Nr.	Katalysator	Lösungsmittel	T [°C]	Ausb. [%]
1	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	PhMe	100	59
2	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	PhMe	140	45
3	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	PhMe	120	87
4	$[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$	PhMe	120	11 ^[b]
5	MnCl_2	DCE	120	— ^[b]
6	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	DCE	120	94
7	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	1,4-Dioxan	120	77
8	—	DCE	120	—
9	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	DCE	120	<3
10	$[\text{Ni}(\text{cod})_2]$	DCE	120	— ^[b]

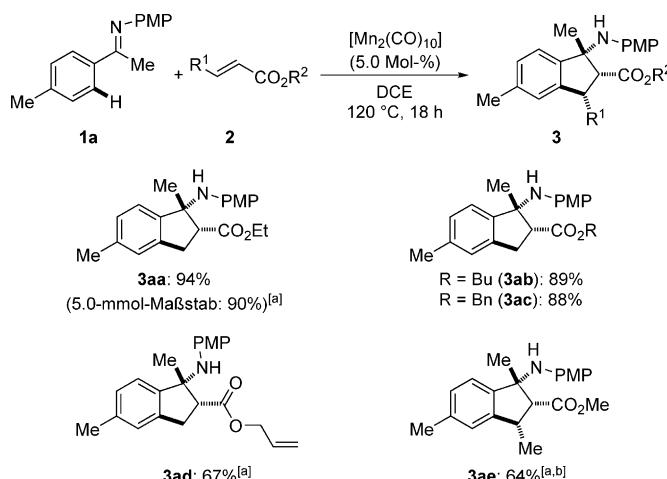
[a] Allgemeine Reaktionsbedingungen: **1a** (0.5 mmol), **2a** (1.0 mmol), Katalysator (5.0 Mol-%), Lösungsmittel (1.0 mL), 120°C, 18 h, Ausbeute an isoliertem Produkt. DCE = 1,2-Dichlorethan; PMP = *para*-Methoxy-phenyl. [b] Katalysator (10 Mol-%).

terweise lieferten katalytische Mengen an $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ direkt den *cis*- β -Aminosäureester **3aa** (Einträge 1–3), wobei Amine oder Metallacetate als Additive für eine effiziente Alkenanellierung nicht erforderlich waren. Die außergewöhnliche *cis*-Konfiguration von **3aa** konnte mithilfe detaillierter zweidimensionaler NMR-Studien eindeutig bestimmt werden.^[11] Nachfolgende Optimierungsstudien belegten die einzigartige Aktivität von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ als Katalysator (Einträge 3–5), wobei die besten Ergebnisse in Toluol oder DCE als Lösungsmittel erzielt wurden (Einträge 3, 6 und 7). Mit ausgewählten Cobalt- und Nickelkomplexen wurde **3aa** nicht erhalten, sondern nur das Startmaterial zurückgewonnen (Einträge 9 und 10). Während eine ähnliche Umsetzung von Ketonen zu Indenen mit dem teuren 5d-Rheniumkomplex $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})_2]$ nur bei 150–180°C katalysiert wird,^[12] läuft unsere Reaktion unter deutlich milderem^[13] Reaktionsbedingungen ab. Damit ist auf diesem Weg das empfindliche β -Aminosäuremotiv effizient zugänglich.

[*] M. Sc. W. Liu, M. Sc. D. Zell, Dr. M. John, Prof. Dr. L. Ackermann
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Georg-August-Universität
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: Lutz.Ackermann@chemie.uni-goettingen.de
Homepage: <http://www.org.chemie.uni-goettingen.de/ackermann/>

[**] Wir danken dem Europäische Forschungsrat für eine Förderung nach dem European Community's Seventh Framework Program (FP7 2007–2013)/ERC Grant agreement no. 307535 und dem Chinese Scholarship Program für großzügige Unterstützung (Stipendium an W.L.).

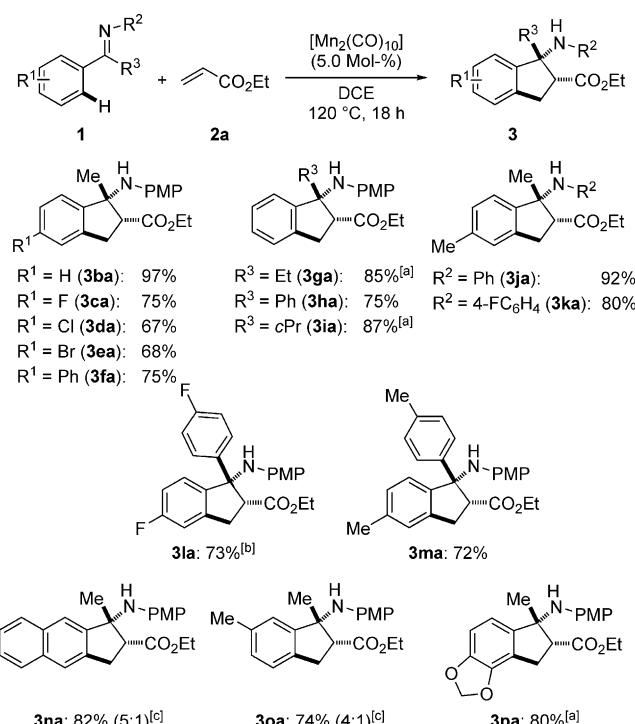
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411808> zu finden.



Schema 1. Mangankatalysierte C-H-Funktionalisierung mit Alkenen 2.
[a] In PhMe. [b] Mit 10 Mol-% $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$.

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen untersuchten wir die Anwendungsbreite der mangankatalysierten C-H-Funktionalisierung des Imins **1a** (Schema 1). Dabei stellte sich heraus, dass eine Vielzahl an Alkenen **2a-d** mit exzellenter Regio- und Diastereoselektivität in die gewünschten *cis*- β -Aminosäureester **3** überführt werden konnte. Bemerkenswerterweise war die Reaktion nicht auf terminale Alkene **2** beschränkt, sondern auch das bedeutend anspruchsvollere innere Alken **E-2e** wurde effizient umgesetzt. Das Produkt **3ae** wurde selektiv unter exzellenter Kontrolle der drei benachbarten Stereozentren gebildet. Ein Z-Crotonat, ein Zimtsäureester und ein Methacrylat lieferten dagegen nur Spuren der gewünschten Produkte. Die Verlässlichkeit der mangankatalysierten Alkenanellierung wurde eindrucksvoll durch die vergleichbar hohe Ausbeute einer Reaktion im 5-mmol-Maßstab veranschaulicht.

Der Mangankatalysator akzeptiert auch eine große Bandbreite an substituierten Iminen **1** (Schema 2). So tolerierte das Katalysatorsystem eine Vielzahl funktioneller Gruppen, einschließlich Cyclopropyl-, Ester-, Fluor-, Chlor- und Bromsubstituenten, was sich als hilfreich für weitere Derivatisierungen der Verbindungen **3** erweisen könnte. Allgemein verliefen die Alkenanellierungen von Alkyl- und Arylketiminen **1** ähnlich effizient, während die Reaktion mit einem Aldimin (nicht gezeigt) nur Spuren des entsprechenden Produkts ergab. Insbesondere die chemoselektive Umsetzung des ethylsubstituierten Ketimins **1g** am aromatischen Rest ist ein eindeutiger Beleg für eine metallorganische C-H-Aktivierung (siehe unten), denn radikalische Reaktionen sollten zum Bruch der schwächeren $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ -Bindungen führen. In intramolekularen Konkurrenzexperimenten mit den zusätzlich *meta*-substituierten Arenen **1n** und **1o** wurden wegen sterischer Wechselwirkungen überwiegend die Regioisomere **3na** bzw. **3oa** gebildet. Dagegen führte das mit Hilfe eines Dioxolansubstituenten erzeugte *meta*-Substitutionsmuster im Aren **1p** zur ortsselektiven C-H-Funktionalisierung an dessen C-2-Position.^[14] Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass der Dioxolansubstituent als sekundäre dirigierende Gruppe fungieren kann.



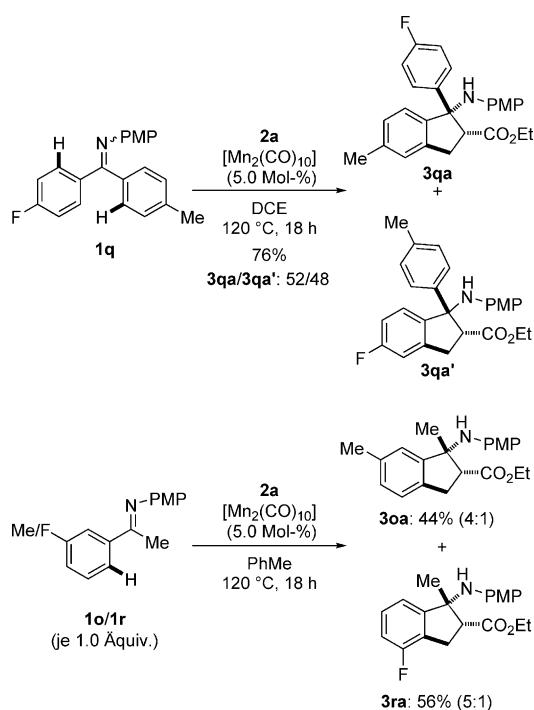
Schema 2. Mangankatalysierte C-H-Funktionalisierung mit Iminen **1**.
[a] In PhMe. [b] Mit 10 Mol-% $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. [c] Hauptregioisomer gezeigt; Verhältnis der Regioisomere in Klammern.

Angesichts der beachtlichen Chemo- und Stereoselektivität der neuartigen mangankatalysierten C-H-Aktivierung begannen wir mechanistische Studien zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Zu diesem Zweck durchgeführte intra- und intermolekulare Konkurrenzexperimente zwischen Arenen **1** mit unterschiedlichen Substituenten zeigten lediglich einen geringen Einfluss der elektronischen Natur des Substrats auf die Reaktivität (Schema 3).

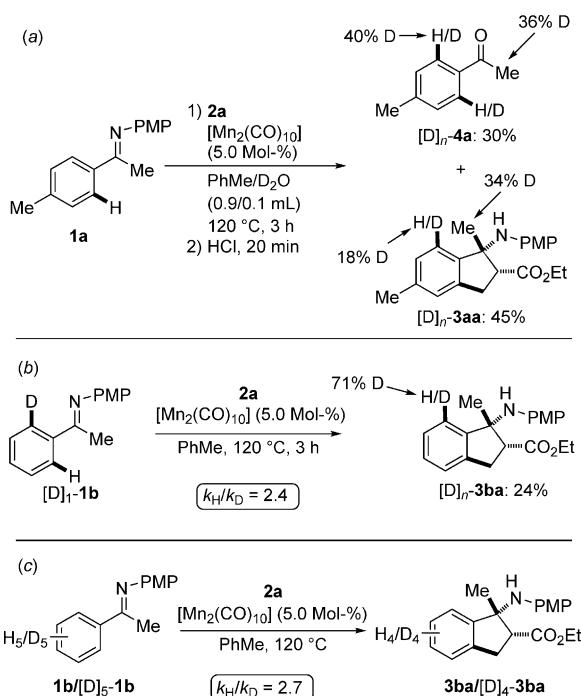
C-H-Funktionalisierungen in Gegenwart von D_2O deuteten einen reversiblen H/D-Austausch an. Diese Interpretation wird durch die Beobachtung gestützt, dass sowohl im Acetophenon $[\text{D}]_n\text{-4a}$ als auch im Produkt $[\text{D}]_n\text{-3aa}$ partiell Deuterium eingebaut wurde (Schema 4a). Der intramolekulare kinetische Isotopeneffekt (KIE) der mangankatalysierten C-H-Funktionalisierung wurde zu $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 2.4$ bestimmt (Schema 4b). Zusätzlich wurde ein intermolekularer KIE von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 2.7$ mithilfe der Anfangsgeschwindigkeiten unabhängig durchgeführter Reaktionen der Substrate **1b** und $[\text{D}]_5\text{-1b}$ ermittelt (Schema 4c). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass der C-H-Metallierungsschritt kinetisch relevant ist.

Es ist erwähnenswert, dass der Wirkmechanismus des metallorganischen Katalysators (siehe unten) mithilfe einer erfolgreichen mangankatalysierten C-H-Funktionalisierung an Luft oder in Gegenwart des Radikalfängers TEMPO aufgezeigt werden konnte (Schema 5). Die C-H-Aktivierung des Ketimins **1a** an Luft hebt weiterhin die Unempfindlichkeit dieses einfachen Katalysatorsystems hervor.

Auf der Grundlage unserer mechanistischen Untersuchungen schlagen wir einen plausiblen Katalysezyklus für die Bildung der β -Aminosäureester **3** vor (Schema 6). Die C-H-

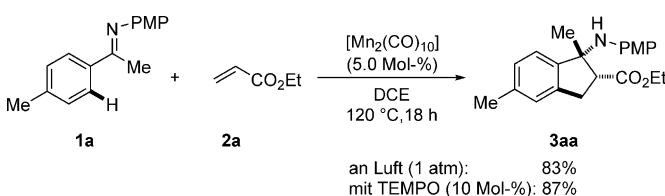


Schema 3. Intra- und intermolekulare Konkurrenzexperimente. Bei **3oa** und **3ra** ist jeweils das Hauptregioisomer gezeigt und das Verhältnis der Regioisomere in Klammern angegeben.

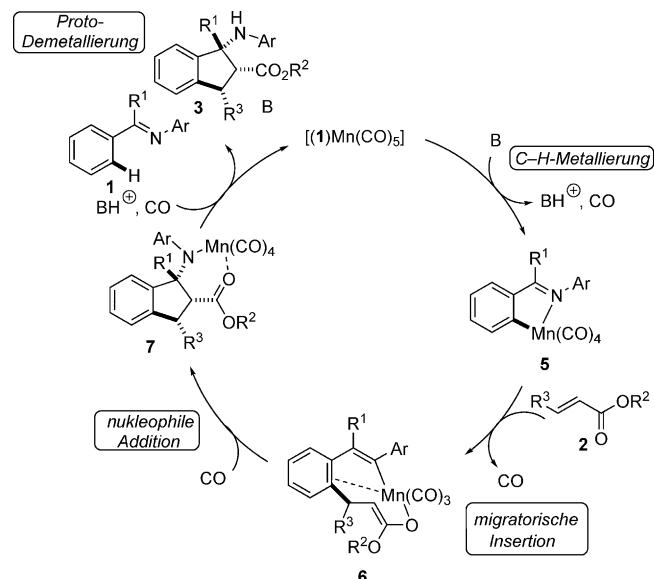


Schema 4. H/D-Austauschexperimente und Bestimmung des KIE.

Metallierung des Ketimins **1** zu Beginn findet vermutlich basengestützt statt^[15] und führt zum Intermediat **5**. Darauf folgt eine Carbomanganierung des α,β -ungesättigten Esters **2** durch regioselektive migratorische Insertion von **2** in die Mn-C-Bindung des Metallacyclus **5**. Die schwach koordinierende^[16,17] Alkyloxycarbonylgruppe unterstützt danach die Bil-



Schema 5. C-H-Funktionalisierung in Gegenwart von Radikalfängern.

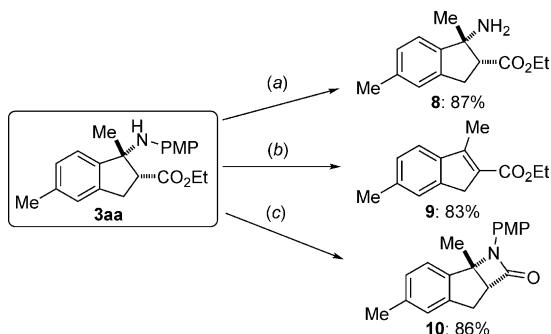


Schema 6. Postulierter Katalysezyklus.

dung des Manganenolats **6**, das nukleophil am Kohlenstoffatom der Imingruppe angreift und so intramolekular den Komplex **7** bildet. Vermutlich wird die Cyclisierung durch Chelatisierung der Imin- und Esterenolatgruppe durch das Manganatom erleichtert, was zugleich die hohe *cis*-Diastereoselektivität erklären könnte. Schließlich führt die Proto-Demettierung des Komplexes **7** zum gewünschten *cis*- β -Aminosäureester **3** und regeneriert den katalytisch aktiven Mangankomplex.

Um die Nützlichkeit der erhaltenen β -Aminoester **3** aufzuzeigen, untersuchten wir deren weitere Modifizierung (Schema 7). So wurde Verbindung **3aa** selektiv in den β -Aminoester **8** mit einer freien Aminogruppe überführt (Schema 7a). Die Leistungsfähigkeit der mangankatalysierten C-H-Aktivierung konnte schließlich eindrucksvoll mit der stufenökonomischen Synthese des nützlichen Bausteins **9** (Schema 7b) und des vielfältig nutzbaren β -Lactamgerüsts von Verbindung **10** (Schema 7c) demonstriert werden.

Wir haben hier die erste mangankatalysierte^[18] Alken-anellierung mittels C-H-Aktivierung vorgestellt, die einen nützlichen und stufenökonomischen Zugang zu synthetisch wertvollen β -Aminosäureestern bietet. Das praktikable Reaktionsprotokoll zeichnet sich durch seine hohe katalytische Effizienz, eine hohe Toleranz funktioneller Gruppen sowie eine außergewöhnliche *cis*-Diastereoselektivität aus. Die Leistungsfähigkeit dieser mangankatalysierten metallorganischen C-H-Aktivierung zeigte sich insbesondere an der ex-



Schema 7. Modifizierung des Produkts **3 aa**. Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) CAN (2.5 Äquiv.), $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1), 23°C , 3 h. b) PhMe, 160°C , 14 h. c) LiHMDS (1.5 Äquiv.), THF, $0^\circ\text{C} \rightarrow 23^\circ\text{C}$, 10 h. CAN = Cerammoniumnitrat, LiHMDS = Lithiumbis(trimethylsilyl)amid.

zellenten Regio- und Chemoselektivität, die die Synthese empfindlicher β -Aminosäureester unter milden Reaktionsbedingungen ermöglichte.

Stichwörter: Aminosäuren · C-H-Aktivierung · Mangan · Reaktionsmechanismen · Selektivität

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4092–4096
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4165–4169

- [1] Übersichten: a) L. Kiss, F. Fülpö, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1116–1169; b) D. Seebach, J. Gardiner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1366–1375; c) F. Gnad, O. Reiser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1603–1624; d) R. P. Cheng, S. H. Gellman, W. F. DeGrado, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3219–3232.
- [2] Ausgewählte Übersichten zu C-H-Funktionalisierungen: a) T. Manganaw, J. A. Ellman, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 1097–1104; b) S. Tani, T. N. Uehara, J. Yamaguchi, K. Itami, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 123–135; c) S. A. Girard, T. Knauber, C.-J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 74–100; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 76–103; d) X.-S. Zhang, K. Chen, Z.-J. Shi, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2146–2159; e) V. S. Thirunavukkarasu, S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 29–39; f) J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 369–375; g) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960–9009; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9092–9142; h) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094–5115; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5196–5217; i) L. McMurray, F. O'Hara, M. J. Gaunt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1885–1898; j) O. Baudoin, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4902–4911; k) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212–11222; l) O. Daugulis, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *292*, 57–84; m) L. Ackermann, R. Vicente, A. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792–9826; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9976–10011; n) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238; o) R. G. Bergman, *Nature* **2007**, *446*, 391–393.
- [3] Aktuelle Übersichten zu C-H-Funktionalisierungen mit 3d-Übergangsmetallkatalysatoren: a) K. Gao, N. Yoshikai, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1208–1219; b) L. Ackermann, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8948–8954; c) E. Nakamura, T. Hatakeyama, S. Ito, K. Ishizuka, L. Ilies, M. Nakamura, *Org. React.* **2014**, *83*, 1–209; d) J. Yamaguchi, K. Muto, K. Itami, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 19–30; e) N. Yoshikai, *Synlett* **2011**, 1047–1051; f) Y. Nakao, *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 242–251; g) E. Nakamura, N. Yoshikai, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6061–6067; h) A. Kulkarni, O. Daugulis, *Synthesis* **2009**, 4087–4109; ausgewählte Beispiele für kupferkatalysierte C-H-Aktivierungen: i) H.-Q. Do, O. Daugulis, J. Am. Chem. Soc. **2008**, *130*, 1128–1129; j) L. Ackermann, H. K. Potukuchi, D. Landsberg, R. Vicente, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3081–3084; k) X. Chen, X.-S. Hao, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, J. Am. Chem. Soc. **2006**, *128*, 6790–6791; l) W. C. P. Tsang, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14560–14561; m) eine aktuelle Übersicht: X.-X. Guo, D.-W. Gu, Z. Wu, W. Zhang, *Chem. Rev.* **2015**, DOI: 10.1021/cr500410y, zit. Lit. [4] C. Wang, *Synlett* **2013**, 1606–1613.
- [5] A. Gunay, K. H. Theopold, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1060–1081.
- [6] Ausgewählte Beispiele: a) D. Shen, C. Miao, S. Wang, C. Xia, W. Sun, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1108–1111; b) W. Liu, J. T. Groves, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6024–6027; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6140–6143; c) J. J. Dong, D. Unjaroen, F. Mecozzi, E. C. Harvey, P. Saisaha, D. Pijper, J. W. de Boer, P. Alsters, B. L. Feringa, W. R. Browne, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1774–1778; d) W. Liu, X. Huang, M.-J. Cheng, R. J. Nielsen, W. A. Goddard III, J. T. Groves, *Science* **2012**, *337*, 1322–1325; e) R. V. Ottenbacher, D. G. Samsonenko, E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4310–4313; f) X. Wu, M. S. Seo, K. M. Davis, Y.-M. Lee, J. Chen, K.-B. Cho, Y. N. Pushkar, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20088–20091; g) W. Liu, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12847–12849; h) J. F. Hull, D. Ballells, E. L. O. Sauer, C. Raynaud, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7605–7616, zit. Lit.; Beispiele für manganvermittelte C-H-Metallierungen: i) L. H. P. Gommans, L. Main, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 761–762; j) R. C. Cambie, M. R. Metzler, P. S. Rutledge, P. D. Woodgate, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C26–C30; k) G. J. Depree, L. Main, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 281–291; l) L. Liebeskind, J. R. Gasdaska, J. S. McCallum, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 669–677.
- [7] Beispiele für radikalische C-C-Kupplungen: a) K. Hattori, A. Ziadi, K. Itami, J. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4105–4107; b) Y. Unoh, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12975–12979; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13213–13217; c) K. Oisaki, J. Abe, M. Kanai, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 4569–4572; d) X. Liu, B. Sun, Z. Xie, X. Qin, L. Liu, H. Lou, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3104–3112, zit. Lit.
- [8] a) Y. Kuninobu, Y. Nishina, T. Takeuchi, K. Takai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6518–6520; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6638–6640; b) Y. Kuninobu, Y. Fujii, T. Matsuki, Y. Nishina, K. Takai, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2711–2714.
- [9] a) R. He, Z.-T. Huang, Q.-Y. Zheng, C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4950–4953; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5050–5053; b) B. Zhou, P. Ma, H. Chen, C. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14558–14561; c) B. Zhou, H. Chen, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1264–1267.
- [10] Ausgewählte Übersichten: a) L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281–295; b) L. Ackermann, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1403–1413; c) L. Ackermann, *Synlett* **2007**, 507–526.
- [11] Detaillierte Informationen sind den Hintergrundinformationen erhältlich.
- [12] a) Y. Kuninobu, Y. Nishina, M. Shouho, K. Takai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2766–2768; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2832–2834; b) ein Beispiel für eine Rheniumkatalyse ohne Eliminierung: Y. Kuninobu, Y. Nishina, K. Okaguchi, M. Shouho, K. Takai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1393–1401.
- [13] J. Wencel-Delord, T. Droege, F. Liu, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740–4761.
- [14] a) J. Gorecka, C. Heiss, R. Scopelliti, M. Schlosser, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4591–4593; b) H. Shiota, Y. Ano, Y. Aihara, Y. Fukumoto, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14952–14955.
- [15] a) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315–1345; b) D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1119–1126.
- [16] K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788–802.

- [17] S. De Sarkar, W. Liu, S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1461–1479.
- [18] Beispiele für Alken- oder Alkinanellierungen von Ketiminen mit anderen Metallen: [Ru]: a) J. Zhang, A. Ugrinov, P. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6681–6684; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6813–6816; b) P. Zhao, F. Wang, K. Han, X. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5506–5509; [Rh]: c) L. Dong, C.-H. Qu, J.-R. Huang, W. Zhang, Q.-R. Zhang, J.-G. Deng, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16537–16540; d) D. N. Tran, N. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11098–11102; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11294–11298; [Re]: e) Y. Kuninobu, P. Yu, K. Takai, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4274–4276; f) Y. Kuninobu, Y. Tokunaga, A. Kawata, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 202–209; g) Y. Kuninobu, A. Kawata, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13498–13499, zit. Lit.

Eingegangen am 8. Dezember 2014,
veränderte Fassung am 23. Dezember 2014
Online veröffentlicht am 6. Februar 2015