

# Rutheniumkatalysierte Synthese von 2,3-Cyclo[3]dendralenen und komplexer Polycyclen aus Propargylalkoholen\*\*

Nora Thies und Edgar Haak\*

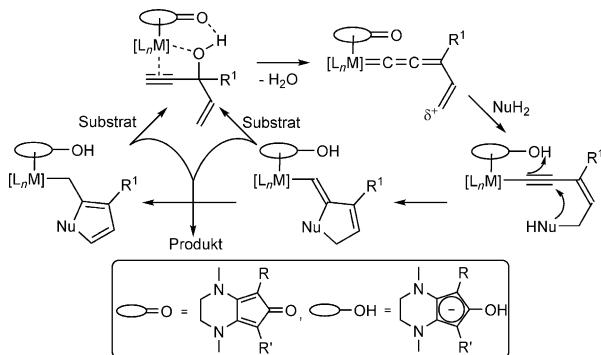
Professor Henning Hopf gewidmet

**Abstract:** Rutheniumkatalysierte Kaskadentransformationen zur Synthese von 2,3-Cyclo[3]dendralenen und darauf basierende Mehrkomponentenprozesse zum Aufbau komplexer Polycyclen werden vorgestellt. Die Kombination von Allylierungs-Cyclisierungs-Sequenzen mit Dien-transmissiven Diels-Alder-Reaktionen ermöglicht den schnellen und selektiven Aufbau naturstoffähnlicher Motive ausgehend von leicht zugänglichen Verbindungen im Eintopfverfahren und eröffnet einen neuen Zugang zu potenziellen Wirkstoffkandidaten.

Im Rahmen der nachhaltigen organischen Synthese ist die atomökonomische Herstellung komplexer Strukturen ausgehend von einfachen und leicht zugänglichen Verbindungen ein wichtiges Ziel. Dabei sind über Reaktionskaskaden verlaufende Mehrkomponentenreaktionen von besonderem Wert.<sup>[1]</sup> Aufgrund ihrer kreuzkonjugierten Polyenstruktur eignen sich Dendralene zum schnellen Aufbau komplexer Produkte.<sup>[2–4]</sup> In diesem Zusammenhang ist insbesondere über Dien-transmissive Diels-Alder-Reaktionen (DTDA) berichtet worden.<sup>[4]</sup> Neben der klassischen Synthese unterschiedlicher Dendralene<sup>[2,3,f,j,4a,c,f,h]</sup> wurden verschiedene metallkatalysierte Verfahren zur Dendralensynthese publiziert.<sup>[2,3,a,g,4c,d,g,5]</sup>

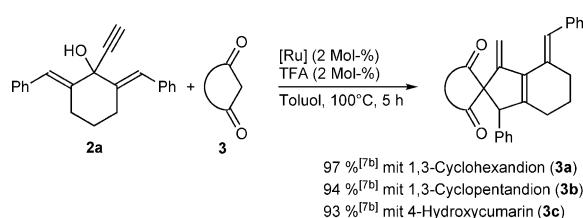
Rutheniumkatalysierte Transformationen von Propargylalkoholen bieten atomökonomische Zugänge zu vielen wichtigen Substanzklassen.<sup>[6,7]</sup> Kürzlich konnten wir darüber berichten, dass Rutheniumcyclopentadienonkomplexe vom

Typ 1 (Abbildung 1) die Allylierung und nachfolgende Cyclisierung oder Cycloisomerisierung von Heteroarenen, Aminen oder 1,3-Dicarbonylverbindungen mit den aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen einfach erhältlichen 1-En-4-in-3-olen (2) katalysieren.<sup>[7a–c]</sup> Unseren vorangegangenen Studien zu folge ist die Metall-Ligand-Difunktionalität der Katalysatoren für den Verlauf der Kaskadenreaktion von entscheidender Bedeutung (Schema 1).<sup>[7a–f]</sup> Unter Verwendung des dop-



**Schema 1.** Möglicher Reaktionsmechanismus der Allylierungs-Cyclisierungs-Sequenz.

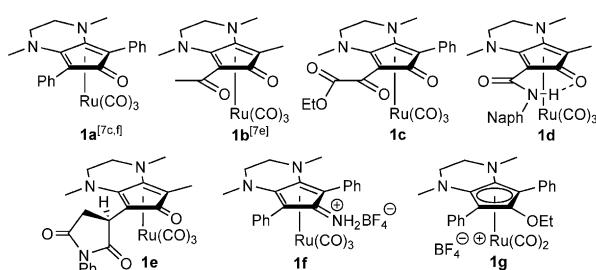
pelt allylischen Propargylalkohols **2a** und cyclischer Dicarbonylverbindungen (**3**) werden planar fixierte Cyclo[3]dendralene in sehr guten Ausbeuten erhalten (Schema 2).<sup>[7b]</sup> Nun



**Schema 2.** Synthese planar fixierter Cyclo[3]dendralene.<sup>[7b]</sup> TFA = Trifluoressigsäure.

berichten wir über die Übertragung der Allylierungs-Cyclisierungs-Sequenz auf acyclische doppelt allylische Propargylalkohole und Dien-transmissive Diels-Alder-Folgeprozesse.

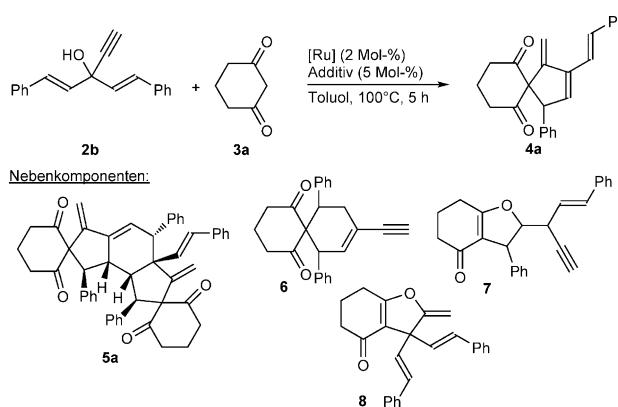
Alkohol **2b** wird mit 1,3-Cyclohexandion (**3a**) zum 2,3-Cyclo[3]dendralen **4a** umgesetzt (Schema 3). Ein Screening der Komplexe **1a–1g** weist **1e** in Kombination mit einem



**Abbildung 1.** Eingesetzte Rutheniumcyclopentadienonkomplexe.

[\*] Dr. N. Thies, Priv.-Doz. Dr. E. Haak  
Institut für Chemie, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg  
Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg (Deutschland)  
E-Mail: Edgar.Haak@ovgu.de  
Homepage: <http://www.ich.ovgu.de>

[\*\*] Dieses Projekt wird durch die DFG (HA 3554/7-1) gefördert.  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201412207> zu finden.



**Schema 3.** Rutheniumkatalysierte Transformationen mit 1,3-Cyclohexandion.

**Tabelle 1:** Umsetzungen mit 1,3-Cyclohexandion.

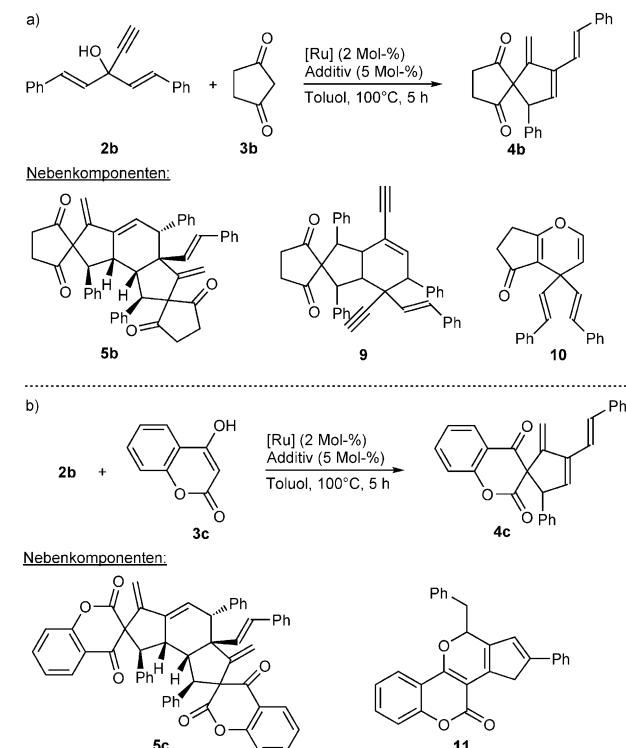
Nr.	Kat.	Additiv	4a [%]	5a [%] <sup>[a]</sup> (d.r.)	6 [%] (d.r.)	7 [%] (d.r.)	8 [%]
1	1a	—	17	3 (> 20:1)	—	15 (3:2)	40
2	1a	TFA	40	39 (> 20:1)	< 3	—	6
3 <sup>[b]</sup>	1a	TFA	89	—	—	—	—
4 <sup>[c]</sup>	1a	TFA	15	61 (> 20:1)	< 3	—	10
5	1b	TFA	55	—	22 (4:1)	17 (3:2)	—
6	1c	TFA	65	19 (> 20:1)	—	—	5
7	1d	TFA	21	—	—	67 (3:2)	—
8	1e <sup>[d]</sup>	—	50	5 (> 20:1)	—	—	35
9	1e <sup>[d]</sup>	TFA	90	—	—	7 (3:2)	—
10	1e <sup>[e]</sup>	TFA	91	—	—	5 (3:2)	—
11	1e <sup>[f]</sup>	TFA	88	—	—	8 (3:2)	—
12	1f	—	20	29 (> 20:1)	15 (4:1)	—	18
13	1f	TFA	27	—	28 (4:1)	31 (1:1)	—
14	1f	DBU	44	25 (> 20:1)	—	—	11
15	1g	—	12	—	53 (3:1)	—	26
16 <sup>[g]</sup>	—	TFA	—	—	—	—	7

[a] Ausbeute bezogen auf **2b**. [b] Unter Mikrowellenbestrahlung (200 °C, 5 Minuten). [c] Reaktionszeit 10 h. [d] Gemisch beider Diastereomere (1:3:1). [e] Hauptdiastereomer. [f] Nebendiastereomer. [g] Bildung des Monoallylierungsprodukts. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

sauen Additiv (TFA, 5 Mol-%) als selektivsten und reaktivsten Katalysator aus. Beide Diastereomere von **1e** führen zu annähernd gleichen Ergebnissen (Tabelle 1; Nr. 9–11). Unter Verwendung des Katalysators **1a** und TFA tritt zusätzlich das Diels-Alder-Addukt **5a** als einzelnes Diastereomer in Erscheinung (Tabelle 1; Nr. 2). Unter Verlängerung der Reaktionszeit wird **5a** zum Hauptprodukt, während eine Erhöhung der Reaktionstemperatur die Bildung des Cycloaddukts zurückdrängt (Tabelle 1; Nr. 3, 4). In Abwesenheit eines sauren Additivs weist Katalysator **1e** im Unterschied zu **1a** noch moderate Aktivität auf, während Katalysator **1f** insbesondere unter basischen Bedingungen eingesetzt werden kann (Tabelle 1; Nr. 1, 8, 14). Die elektronenärmeren Komplexe **1b** und **1d** führen zu vermehrter Nebenproduktbildung (Tabelle 1; Nr. 5 und 7). Der ethylierte Komplex **1g** katalysiert die Bildung von **4** schließlich kaum noch (Tabelle 1; Nr. 16). Das Cycloaddukt **5a** wird unter Verwendung der Katalysatoren **1a** und **1c** unter sauren Bedingungen, sowie bei den durch die Komplexe **1e** oder **1f** unter neutralen oder

basischen Bedingungen katalysierten Reaktionen beobachtet (Tabelle 1; Nr. 2, 4, 6, 8, 12, 14). In Abwesenheit des Rutheniumkatalysators tritt unter sauren Bedingungen Monoallylierung des Nucleophils ein, als Nebenprodukt wird Verbindung **8** in geringer Ausbeute gebildet (Tabelle 1; Nr. 16).

Auch mit anderen cyclischen β-Dicarbonylverbindungen (Schema 4) erweist sich Komplex **1e** als reaktivster Katalysator (Tabelle 2; Nr. 2, 3, 10, 11). Unter Verwendung des Nucleophils **3c** führt Katalysator **1a** aber zu geringfügig hö-



**Schema 4.** Rutheniumkatalysierte Transformationen mit 1,3-Cyclopentandion oder 4-Hydroxycumarin.

**Tabelle 2:** Umsetzungen mit 1,3-Cyclopentandion bzw. 4-Hydroxycumarin.

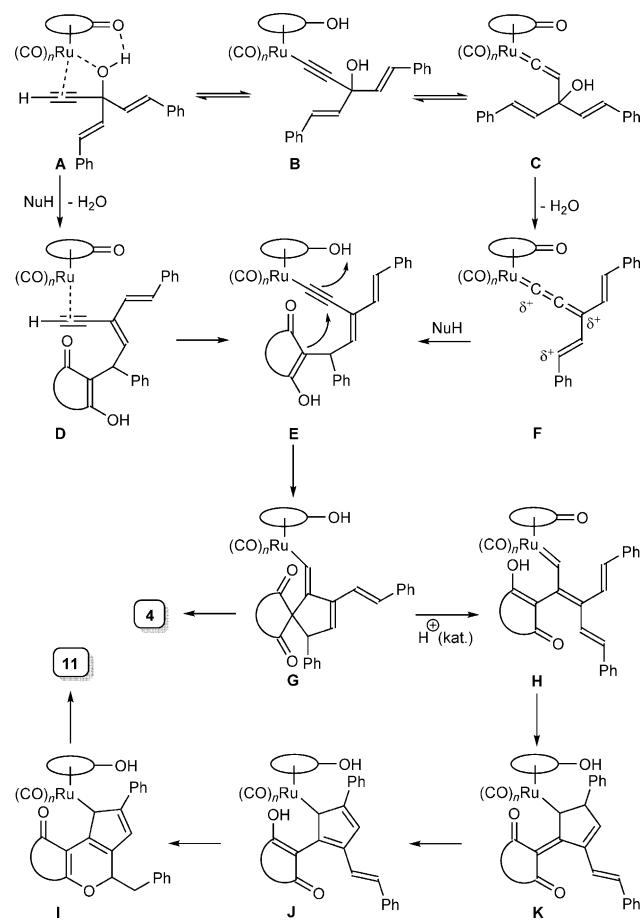
Nr.	3	Kat.	Additiv	4 [%]	5 [%] <sup>[a]</sup> (d.r.)	9 [%] <sup>[a]</sup> (d.r.)	11 [%]
1	3b	1a	TFA	54	< 3	36 (4:1)	—
2 <sup>[b]</sup>	3b	1e <sup>[c]</sup>	—	59	28 (> 20:1)	—	—
3	3b	1e <sup>[c]</sup>	TFA	67	—	30 (5:1)	—
4	3b	1f	—	56	27 (> 20:1)	10 (4:1)	—
5	3b	1f	DBU	66	19 (> 20:1)	9 (4:1)	—
6 <sup>[d]</sup>	3b	—	TFA	—	—	39 (4:1)	—
7	3c	1a	—	54 (5:2)	7 (> 20:1)	—	27
8	3c	1a	TFA	41 (5:2)	< 3	—	50
9	3c	1a	TFA <sup>[e]</sup>	11	—	—	86
10	3c	1e <sup>[c]</sup>	—	54 (2:1)	18 (> 20:1)	—	19
11	3c	1e <sup>[c]</sup>	TFA	62 (2:1)	—	—	25
12	3c	1f	—	39 (3:2)	7 (> 20:1)	—	43
13	3c	1f	TFA	46 (1:1)	7 (> 20:1)	—	35
14	3c	1f	DBU	30 (3:2)	29 (> 20:1)	—	12
15 <sup>[d]</sup>	3c	—	TFA	—	—	—	—

[a] Ausbeute bezogen auf **2b**. [b] Zusätzlich wurde **10** (8%) isoliert.

[c] Gemisch beider Diastereomere (1:3:1). [d] Bildung des Monoallylierungsprodukts. [e] 20 Mol-% TFA.

herer Stereoselektivität (Tabelle 2; Nr. 7, 8). Die Cycloadukte (**5**) werden unter neutralen oder basischen Bedingungen als einzelne Diastereomere gebildet (Tabelle 2; Nr. 2, 4, 5, 10, 14). Mit 4-Hydroxycumarin **3c** tritt das interessante Umlagerungsprodukt **11** als Nebenkomponente auf (Tabelle 2; Nr. 7–14). Stärker saure Bedingungen (20 Mol-% TFA) fördern die Bildung von **11** (Tabelle 2; Nr. 9), während diese unter basischen Bedingungen (Katalysator **1f**-DBU) weitgehend zurückgedrängt wird (Tabelle 2; Nr. 14). Erneut tritt in Abwesenheit des Rutheniumkatalysators unter sauren Bedingungen der Allylierungsschritt ein (Tabelle 2; Nr. 6, 15). Unter Verwendung von 1,3-Cyclopentandion (**3b**) folgt auf die doppelte Allylierung eine intramolekulare [4+2]-Addition zu Verbindung **9**.

Ein möglicher, mit unseren früheren Ergebnissen<sup>[7]</sup> vereinbarer Reaktionsmechanismus ist in Schema 5 gezeigt. Der chelatisierte  $\pi$ -Komplex **A** wird über das Alkinyllderivat **B**

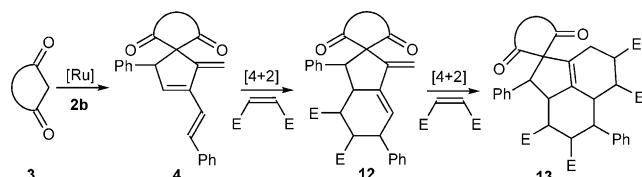


Schema 5. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus.

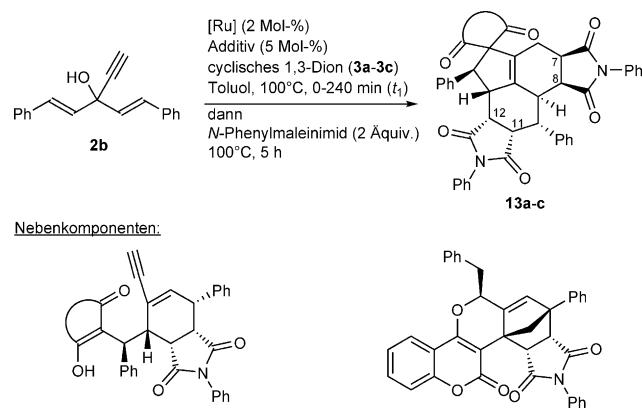
und den Vinylidenkomplex **C** zur Allenylidenspezies **F** dehydratisiert. Nach nucleophilem Angriff am sterisch leicht zugänglichen Ende des Vinylkumulens resultiert der Alkinylkomplex **E**. Alternativ könnte **E** aus **A** über  $\pi$ -Komplex **D** gebildet werden. Cyclisierung von **E** unter intramolekularer Protonierung führt zur Spiroverbindung **G**, die das Produkt **4** unter Regenerierung der aktiven Katalysator spezies reduktiv freisetzt. Im Fall der Umlagerung unter stärker

sauren Bedingungen wird **G** über eine Fragmentierung zum Carbenkomplex **H** umgesetzt, der über das doppelt vinyloge Enol zu **K** cyclisiert. 1,7-H-Verschiebung erzeugt das Enol **J**, welches nach Rotation zum  $\alpha$ -Pyran **I** cyclisiert. Im Folgenden sollte die Cyclodendralenbildung mit einer Dien-transmissiven Diels-Alder-Reaktion (DTDA) als Eintopfprozess kombiniert werden (Schema 6).

Unter Verwendung von *N*-Phenylmaleinimid als Dienophil wird **13** jeweils in Form zweier diastereomerer Produkte isoliert, zwei weitere Diastereomere können in Spuren detektiert werden (Schema 7, Tabelle 3). In allen Fällen nähert



Schema 6. Kaskadenprozess aus Allylierung, Cyclisierung und DTDA.



Schema 7. Eintopfreaktion aus Allylierung, Cyclisierung und DTDA.

Tabelle 3: Umsetzungen mit *N*-Phenylmaleinimid.

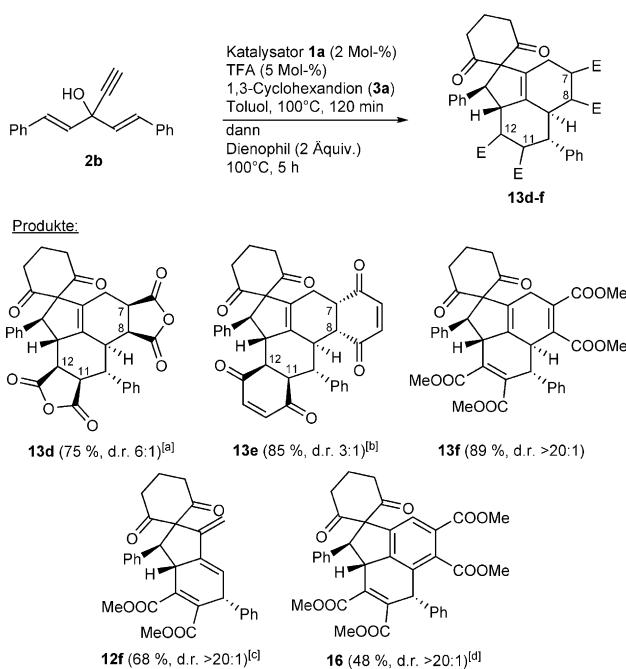
Nr.	3	Kat.	Additiv	$t_1$ [min]	13 [%] (d.r.)	14 [%] (d.r.)	15 [%] (d.r.)
1	3a	1a	TFA	0	39 (5:3) <sup>[a]</sup>	19 (> 20:1)	–
2	3a	1a	TFA	120	63 (5:2) <sup>[a]</sup>	–	–
3	3a	1e <sup>[b]</sup>	–	120	10 (3:2) <sup>[a]</sup>	–	–
4	3a	1f	DBU	120	59 (3:2) <sup>[a]</sup>	–	–
5	3b	1a	TFA	0	32 (5:3) <sup>[c]</sup>	12 (> 20:1)	–
6	3b	1a	TFA	120	53 (5:3) <sup>[c]</sup>	–	–
7	3b	1e	–	120	27 (3:2) <sup>[c]</sup>	–	–
8	3b	1f	DBU	120	42 (3:2) <sup>[c]</sup>	–	–
9	3c	1a	TFA	0	17 (3:2) <sup>[a]</sup>	12 (> 20:1)	6 (> 20:1)
10	3c	1a	TFA	60	26 (3:2) <sup>[a]</sup>	–	12 (> 20:1)
11	3c	1a	TFA	120	23 (3:2) <sup>[a]</sup>	–	19 (> 20:1)
12	3c	1a	TFA <sup>[d]</sup>	240	9 (3:2) <sup>[a]</sup>	–	41 (> 20:1)
13	3c	1e	–	120	20 (3:2) <sup>[a]</sup>	–	8 (> 20:1)
14	3c	1f	DBU	120	60 (3:2) <sup>[a]</sup>	–	–

[a] Hauptdiastereomer: 7,8,11,12-*endo*; Nebendiastereomer: 7,8-*endo*, 11,12-*exo*; Spuren von zwei weiteren Diastereomeren wurden detektiert.

[b] Gemisch beider Diastereomere (1:3:1). [c] Hauptdiastereomer: 7,8,11,12-*endo*; Nebendiastereomer: 7,8,11,12-*exo*; Spuren von zwei weiteren Diastereomeren wurden detektiert. [d] 20 Mol-% TFA.

sich das Dienophil von der weniger gehinderten Seite, *anti* zur jeweils benachbarten Phenylgruppe. Die unterschiedlichen Diastereomeren sind auf eine moderate *endo*-*exo*-Selektivität der Diels-Alder-Schritte zurückzuführen. Das doppelte *endo*-Produkt bildet die Hauptkomponente. Die Zuordnungen erfolgten anhand des Vergleichs der  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplungskonstanten mit den entsprechenden Diederwinkeln eines energieminierten Modells (MM2-Kraftfeld) und wurden durch NOESY-Experimente bestätigt (siehe die Hintergrundinformationen). Wird die Zugabe des Dienophils nicht verzögert, so kann bereits das allylierte Zwischenprodukt als Cycloaddukt **14** abgefangen werden (Tabelle 3; Nr. 1, 5, 9). Unter Verwendung der Nucleophile **3a** und **3b** werden die höchsten Ausbeuten an **13** mit dem Katalysatorsystem **1a**-TFA erhalten, gefolgt vom System **1f**-DBU (Tabelle 3; Nr. 2, 4, 6, 8). Unter Verwendung des Nucleophils **3c** ist letzteres System überlegen, da unter den basischen Bedingungen das sonst aus dem Umlagerungsprodukt **11** resultierende Cycloaddukt **15** nicht gebildet wird (Tabelle 3; Nr. 14). Demgegenüber kann unter stärker sauren Bedingungen die Ausbeute an **15** auf 41 % gesteigert werden (Tabelle 3; Nr. 12).

Einige Dienophile reagieren mit höherer Diastereoselektivität (Schema 8). Beide Cycloadditionen erfolgen erneut streng *anti* bezüglich der jeweils benachbarten Phenylgruppe. Unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid oder *p*-Benzochinon verläuft die erste Cycloaddition bevorzugt *exo*. Die entsprechenden Monoaddukte mit elektronenarmen Alkenen (**12a–e**) sind nicht selektiv erhältlich. Das *s-cis*-fixierte Dien **12** reagiert vermutlich schneller als das ursprüngliche 2,3-Cyclo[3]dendralen **4**. Mit akzeptorsubstituierten Alkinen sind Monoaddukte wie **12f** hingegen gezielt synthetisierbar.



**Schema 8.** Umsetzungen mit unterschiedlichen Dienophilen.

[a] Hauptdiastereomer: 7,8-*endo*, 11,12-*exo*. [b] Hauptdiastereomer: 7,8,11,12-*exo*; Nebendiastereomer: 7,8,11,12-*endo*. [c] Mit 1 Äquiv. Dienophil. [d] Aus **13f** nach 3 Tagen an Luft.

Das entsprechende doppelte Cycloaddukt **13f** wird an der Luft langsam zu dem aromatischen System **16** oxidiert.

Zusammenfassend haben wir durch Rutheniumcyclopentadienonkomplexe katalysierte Mehrkomponenten-Kaskadentransformationen einfach erhältlicher ungesättigter Alkohole vorgestellt, über die hochkomplexe polycyclische Produkte mit bis zu neun Stereozentren in hoher Selektivität zugänglich sind. Die atomökonomischen Reaktionen verlaufen über 2,3-Cyclo[3]dendralene, die auch selektiv erzeugt werden können. Die naturstoffähnlichen Produkte werden derzeit auf potenzielle biologische Aktivitäten untersucht. Erste Ergebnisse deuten auf vielversprechende zytotoxische Eigenschaften einzelner Derivate. Asymmetrische katalytische Varianten der vorgestellten Prozesse unter Verwendung enantiomerenreiner axial-chiraler Komplexe vom Typ **1** sind derzeit in der Entwicklung.

**Stichwörter:** Dendralene · Homogene Katalyse · Mehrkomponentenreaktionen · Molekulare Komplexität · Ruthenium

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4097–4101  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4170–4174

- [1] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) R. C. Cioc, E. Ruijter, R. V. A. Orru, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2958–2975; b) J. Zhu, Q. Wang, M. Wang, *Multicomponent Reactions in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **2014**; c) P. J. Dunn, K. K. Hii, M. J. Krische, M. T. Williams, *Sustainable Catalysis*, Wiley, New York, **2013**; d) Y. Huang, A. Yazbak, A. Dömling in *Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry* (Hrsg.: W. Zhang, B. W. Cue), Wiley, New York, **2012**, S. 497–522; e) M. Bartlett, *Chem. N. Z.* **2012**, *76*, 11–16; f) T. Vlaar, E. Ruijter, R. V. A. Orru, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 809–841; g) P. J. Dunn, *RSC Drug Discovery Ser. 2011*, *9*, 117–137; h) A. Moores in *Handbook of Green Chemistry*, Bd. 1 (Hrsg.: P. T. Anastas, R. H. Crabtree), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 1–15; i) C.-J. Li, B. M. Trost, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 13197–13202; j) P. A. Wender, V. A. Verma, T. J. Paxton, T. H. Pillow, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 40–49; k) R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, 3352–3365; l) D. M. D’Souza, T. J. J. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1095–1108.
- [2] Aktueller Übersichtsartikel: H. Hopf, M. S. Sherburn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2298–2338; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2346–2389.
- [3] Ausgewählte Beispiele: a) E. J. Lindeboom, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5440–5443; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5544–5547; b) N. J. Green, A. L. Lawrence, G. Bojase, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8333–8336; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8491–8494; c) G. Bojase, T. V. Nguyen, A. D. Payne, A. C. Willis, M. S. Sherburn, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 229–232; d) H. Hopf, S. Yildizhan, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2029–2034; e) W. Li, M. Shi, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8852–8860; f) C. J. Rieder, K. J. Winberg, F. G. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7504–7505; g) G. Bojase, A. D. Payne, A. C. Willis, M. S. Sherburn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 910–912; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 924–926; h) M. A. Tius, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2193–2206; i) A. J. Frontier, C. Collison, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7577–7606; j) A. D. Payne, A. C. Willis, M. S. Sherburn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12188–12189.
- [4] Ausgewählte Beispiele: a) T. A. Bradford, A. D. Payne, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 491–494; b) S. Werner, D. M. Turner, P. G. Chambers, K. M. Brummond, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6997–7007; c) T. A. Bradford,

- A. D. Payne, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4861–4864; d) N. A. Miller, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 937–940; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 955–958; e) M. S. Souweha, A. Arab, M. ApSimon, A. G. Fallis, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 615–618; f) C. Kormann, F. W. Heinemann, P. Gmeiner, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6899–6908; g) B. Mitasev, B. Yan, K. M. Brummond, *Heterocycles* **2006**, *70*, 367–388; h) M. D. Clay, D. Riber, A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 559–568.
- [5] Ausgewählte Beispiele: a) H. Wang, B. Beiring, D.-G. Yu, K. D. Collins, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12430–12434; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12657–12661; b) T. Miura, T. Biyajima, T. Toyoshima, M. Murakami, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 578–581; c) H. Srour, K. Abidi, Z. Sahli, B. Sundararaju, N. Hamdi, M. Achard, C. Bruneau, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1876–1879; d) C. J. Rieder, K. J. Winberg, F. G. West, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 50–56; e) K. Beydoun, H.-J. Zhang, B. Sundararaju, B. Demerseman, M. Achard, Z. Xi, C. Bruneau, *Chem. Commun.* **2009**, 6580–6582; f) S. Kim, D. Seoomoon, P. H. Lee, *Chem. Commun.* **2009**, 1873–1875; g) A. D. Payne, G. Bojase, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4836–4839; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4930–4933; h) S. Park, D. Lee, *Synthesis* **2007**, 2313–2316; i) S. Bräse, H. Wertal, D. Frank, D. Vidović, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4167–4178.
- [6] Ausgewählte Beispiele: a) M. Ikeda, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3321–3328; b) K. Motoyama, M. Ikeda, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2012**, *31*, 3426–3430; c) M. Ikeda, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2012**, *31*, 3810–3813; d) B. M. Trost, A. Breder, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 398–401; e) N. Nebra, A. E. Díaz-Álvarez, J. Díez, V. Cadierno, *Molecules* **2011**, *16*, 6470–6480; f) T. Miyazaki, Y. Tanabe, M. Yuki, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2011**, *30*, 3194–3199; g) K. Kanao, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2009**, *28*, 2920–2926; h) V. Cadierno, J. Díez, J. Gimeno, N. Nebra, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5852–5858; i) V. Cadierno, P. Crochet, J. Gimeno, *Synlett* **2008**, 1105–1124; j) V. Cadierno, P. Crochet, *Curr. Org. Synth.* **2008**, *5*, 343–364; k) Y. Miyake, S. Endo, Y. Nomaguchi, M. Yuki, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2008**, *27*, 4017–4020; l) H. Matsuzawa, K. Kanao, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5561–5564; m) Y. Inada, M. Yoshikawa, M. D. Milton, Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 881–890; n) Y. Inada, Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7715–7717; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7893–7895; o) Y. Nishibayashi, M. D. Milton, Y. Inada, M. Yoshikawa, I. Wakiji, M. Hidai, S. Uemura, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1433–1451.
- [7] a) N. Thies, M. Gerlach, E. Haak, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7354–7365; b) A. Jonek, S. Berger, E. Haak, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15504–15511; c) N. Thies, C. G. Hrib, E. Haak, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6302–6308; d) S. Berger, E. Haak, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6630–6634; e) E. Haak, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 788–792; f) E. Haak, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2815–2824; g) E. Haak, *Synlett* **2006**, 1847–1848.

Eingegangen am 19. Dezember 2014  
Online veröffentlicht am 5. Februar 2015