

Effizienter Zugang zu Titanaaziridinen durch C-H-Aktivierung von N-Methylanilinen bei Raumtemperatur**

Manfred Manßen, Nicolai Lauterbach, Jaika Dörfler, Marc Schmidtman, Wolfgang Saak, Sven Doye* und Rüdiger Beckhaus*

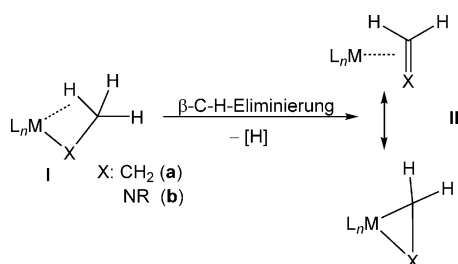
Abstract: Titanaaziridine bzw. η^2 -Imintitankomplexe sind Schlüsselintermediate in der titankatalysierten Hydroaminoalkylierung von Alkenen. Hier berichten wir über einen effizienten Zugang zu dieser Verbindungsklasse, ausgehend von N-Methylanilinen und Bis(η^5 : η^1 -pentafulven)titankomplexen. Folgeaktionen der ersten strukturell charakterisierten η^2 -Methylenanilinkomplexe belegen die vielfältigen Reaktionsmuster dieser Verbindungsklasse. Insbesondere werden Hydroaminoalkylierungsprodukte in Reaktionen des titanacyclischen Dreiringes mit Olefinen gefunden. Erstmals können alle Intermediate der Hydroaminoalkylierung experimentell zugänglich gemacht werden.

Kenntnisse über C-H-Aktivierungs- und C-H-Eliminierungsreaktionen in der Koordinationssphäre früher Übergangsmetalle haben wesentlich zum Verständnis der Reaktivität metallorganischer Verbindungen beigetragen.^[1,2] So wurde z. B. die Diskriminierung von Ethylderivaten (**1a**) gegenüber β -H-freien Organometallverbindungen verständlich. Während sich β -H-haltige Metallalkyle (**1a**) in der Regel spontan zu Olefinen (**2a**) und Folgeprodukten umwandeln, erfordern vergleichbare Reaktionen an Metallamiden (**1b**) deutlich drastischere Reaktionsbedingungen zur Erzeugung von Metallaziridinen (**3b**) (Schema 1).^[1,2] Grundsätzlich eröffnen C-H-Funktionalisierungsreaktionen neue effiziente Synthesekonzepte zur Knüpfung von Kohlenstoff-

Kohlenstoff-, aber auch von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen.^[3-5]

Erste Hinweise auf C-H-Aktivierungen an C_{sp^3} -Zentren in α -Position zum N-Atom an Titanamiden resultierten aus Thermolyseexperimenten an Benzyltitanamiden unter Abspaltung von Toluol. Hinweise auf eine mögliche Bildung eines Iminkomplexes (**4b**) lagen nicht vor.^[6] Durch Isotopenmarkierungsexperimente und Abfangreaktionen mit Olefinen konnten bei Thermolysen von d^0 -Di(alkyl)metallamiden (140–180 °C) Metallaziridine (**3b**) realisiert werden.^[2]

Titanaaziridine haben in jüngster Zeit als Intermediate in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen, bei der die Insertion eines Alkens in die Ti-C-Bindung des Titanaaziridins als C-C-bindungsbildender Schritt angenommen wird,^[7-11] sowie in vielfältigen weiteren organischen Synthesen Bedeutung erlangt.^[12,13] Hier berichten wir über die Bildung eines Titanaaziridinkomplexes ausgehend von sekundären N-Methylanilinen unter vergleichsweise milden Bedingungen. Als besonders wirkungsvoll hat sich dabei die Nutzung des sterisch anspruchsvollen Bis(η^5 : η^1 -adamantylidenpentafulven)-titankomplexes (**1**) erwiesen.^[14,15] Dieser ist durch Reaktion von $[TiCl_3(THF)_3]$ mit Magnesium in Gegenwart von Adamantylidenfulven in Ausbeuten von 84 % in Form türkisblauer Kristalle zugänglich. Die jüngst erhaltene Molekülstruktur (Abbildung 1) zeigt eine signifikante Reduktion der Pentafulvenliganden an, die insbesondere an einer Abwinkelung (37.3°, 38.3°) der exocyclischen C-C-Bindung aus der Ebene der Fünfringe deutlich wird, wobei gleichzeitig eine Verlängerung der exocyclischen Bindungen (C1-C6 1.454(3); C16-C21 1.451(3) Å) im Vergleich zum freien Liganden (C_{ipso} -



Schema 1. β -C-H-Eliminierungsreaktionen.

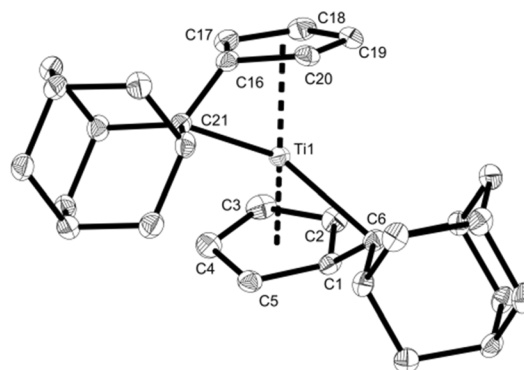


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **1** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, ohne Wasserstoffatome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C6 2.310(2), Ti1–C21 2.320(2), C1–C6 1.454(3), C16–C21 1.451(3).

[*] M. Manßen, Dr. N. Lauterbach, J. Dörfler, Dr. M. Schmidtman, W. Saak, Prof. Dr. S. Doye, Prof. Dr. R. Beckhaus
Institut für Chemie, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Postfach 2503, 26111 Oldenburg (Deutschland)
E-Mail: doye@uni-oldenburg.de
rueidiger.beckhaus@uni-oldenburg.de

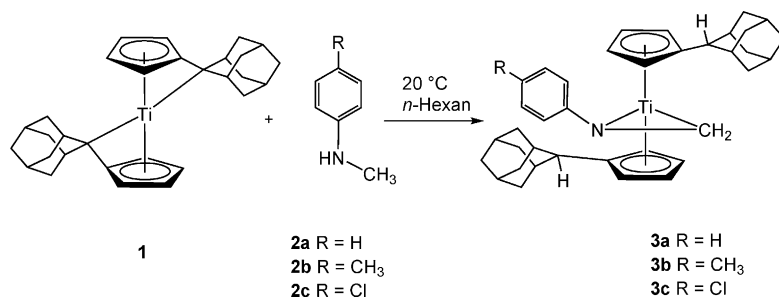
[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeit (BE 1700/7-1, DO 601/7-2).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500796> zu finden.

C_{exo} 1.342(2) Å^[16] gefunden wird.^[12] Die veränderten Strukturparameter zeigen gleichzeitig eine Umpolung des komplexierten Liganden an, welcher nunmehr ausgeprägte nucleophile Eigenschaften in der C_{exo} -Position aufweist.^[14,17,18]

Während klassische Titanocendialkylderivate wie $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2]$ erst bei erhöhten Temperaturen (vorzugsweise oberhalb 60 °C) mit aciden Verbindungen reagieren,^[19] zeigen Bis(η^5 : η^1 -pentafulven)titanokomplexe keine kinetische Hemmung.^[18]

Setzt man **1** mit den sekundären Aminen **2a–2c** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur um, so beobachtet man einen sofortigen Farbwechsel von Blau nach Dunkelrot (Schema 2). Im weiteren Reaktionsverlauf setzt innerhalb von 30 min die Kristallisation eines goldgelben Reaktionsproduktes ein. Die analytischen Daten belegen die spontane Bildung der Titanaaziridine **3a–3c** in quantitativer Ausbeute.^[15] Die goldgelben Feststoffe zeigen eine hohe Reaktivität und zersetzen sich direkt beim Kontakt mit Sauerstoff bzw. Luftfeuchtigkeit vollständig. Unter Inertbedingungen können **3a–3c** über Monate hinweg als Feststoffe aufbewahrt werden, besitzen eine sehr gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln und



Schema 2. Titanaaziridinbildung aus *N*-Methylanilinen.

können im Festzustand ohne Anzeichen von Zersetzung bis 110 °C erhitzt werden.

Die Umwandlung der Methylgruppe in **2a–2c** zu einer Methylengruppe in den Titanaaziridinen **3a–3c** ergibt sich zweifelsfrei aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Dieses zeigen insbesondere DEPT-135- und „gated-decoupling“-Messungen und auch ^1H , ^{15}N -Korrelationsspektren.^[15] So werden die Signale der $\text{N}-\text{CH}_2$ -Protonen im Bereich um 4 ppm gefunden (δ = 4.02 (**3a**); 4.02 (**3b**), 3.80 (**3c**), jeweils (s), 2H). Für die inäquivalenten Protonen an C2–C5 bzw. an C17–C20 (Zuordnung entsprechend Abbildung 2 für **3a**, **3b**, **3c** analog) der enantiotopen Cyclopentadienylliganden können vier unterschiedliche Signale beobachtet werden (**3a** δ = 5.03, 5.60, 6.41, 6.71).

Die Bildung der Titanaaziridinstruktur wird zweifelsfrei durch die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse für **3c** dokumentiert. Geeignete Kristalle wurden dabei aus einem stark verdünnten Reaktionsansatz in Form von gelben Nadeln erhalten. Die Verbindung **3c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Die Abstände $\text{Ti1}-\text{N1}$ (1.9692(9) Å) und $\text{Ti1}-\text{C31}$ (2.1322(11) Å) belegen die erwarteten Einfachbindungslängen,^[20] wohingegen die $\text{N1}-\text{C31}$ -Bindung mit

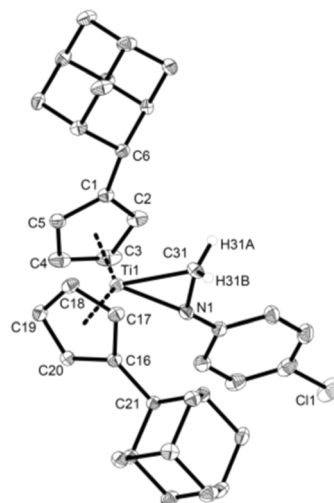


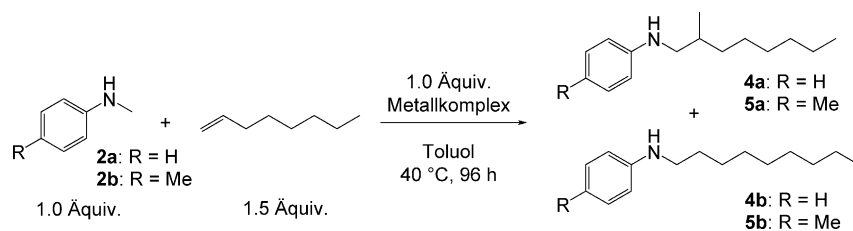
Abbildung 2. ORTEP-Darstellung von **3c** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide ohne Wasserstoffatome, Ausnahme H31A und H31B). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Ti1}-\text{N1}$ 1.9692(9), $\text{Ti1}-\text{C31}$ 2.1322(11), $\text{N1}-\text{C31}$ 1.4070(14).

1.4070(14) Å eine deutliche Aufweitung verglichen mit $\text{N}-\text{C}$ -Abständen in freien Iminen darstellt (allgemein 1.28 Å^[21]). Diese Aufweitung ist damit vergleichbar mit η^2 -Aldimintitanocen-komplexen (1.403(2) Å).^[13]

Die Winkelsumme der Bindungen am Stickstoffatom (347°) steht in Übereinstimmung mit einer Abwinkelung von 23° des *N*-Phenylliganden aus der Dreiringebene. Entsprechend der vorliegenden kleinstmöglichen Substitution am Iminkohlenstoffatom stellen **3a–c** einige der wenigen isolierten η^2 -Komplexe des Methylanilins dar. Eine direkte Verwendung von Methylanilin als Ligand scheidet durch dessen spontane Oligomerisierung bzw. Trimerisierung aus.^[22,23] Somit erfordert die Gewinnung von *N*-Methylanilinkomplexen stets alternative Synthesewege.^[24,25] Nach unserem Wissen ist **3c** der erste strukturell charakterisierte Vertreter des Titans dieser Verbindungsklasse und fordert somit zur Untersuchung von Folgeaktionen heraus.

Von besonderem Interesse ist dabei vor allem die Hydroaminoalkylierung von Alkenen. Setzt man **2a** oder **2b** mit 1.5 Äquivalenten 1-Octen in Gegenwart des Bis(pentafulvenyl)titanokomplexes **1** um, so können unter sehr milden Reaktionsbedingungen (Toluol, 40 °C, 96 h) die Hydroaminoalkylierungsprodukte in guten Ausbeuten in einem Verhältnis von 94:6 (für **4a** und **4b**) bzw. 98:2 (für **5a** und **5b**) erhalten werden.

Während der klassische Hydroaminoalkylierungs-Katalysator Bis(indenyl)titanodimethyl^[26] unter analogen Reaktionsbedingungen keinerlei Umsatz zeigt, führt die direkte Verwendung des isolierten Titanaaziridins **3b** gemäß Schema 3 ohne anwesendes Amin zu identischen Ausbeuten und Selektivitäten wie bei der Verwendung von **1** (Tabelle 1). Damit ist nun auch der präparative Nachweis erbracht, dass Titanaaziridine die Schlüsselverbindungen in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen sind.



Schema 3. Hydroaminoalkylierung von 1-Octen mit **2a** und **2b**.

Tabelle 1: Hydroaminoalkylierung (40 °C, Toluol, 96 h) von 1-Octen mit *N*-Methylanilinen (**2a**, **2b**) in Gegenwart von **1**, im Vergleich zur Umsetzung von **3b** mit 1-Octen bzw. von **2b** mit 1-Octen in Gegenwart von $[(\text{Ind})_2\text{TiMe}_2]$.

<i>N</i> -Methylanilin (R)	Titankomplex	Ausbeute 4a/5a [%] ^[a]	Selektivität a/b ^[b]
H (2a)	1	78	94:6 (4a:4b)
CH ₃ (2b)	1	80	98:2 (5a:5b)
ohne Amin	3b	81	97:3 (5a:5b)
CH ₃ (2b)	$[(\text{Ind})_2\text{TiMe}_2]$	0	–

[a] Ausbeute an isoliertem Hauptprodukt (**4a** bzw. **5a**). [b] GC-Analyse vor Säulenchromatographie.

Die im Verlauf einer Hydroaminoalkylierung primär erwartete Bildung eines Azatitanacyclopentanderivats (**6**) lässt sich präparativ durch direkte Umsetzung von **3b** in 1-Hexen ohne weiteres Lösungsmittel realisieren. Nach Entfernen des überschüssigen 1-Hexens wird **6** als brauner Feststoff mit einer isolierten Ausbeute von 90 %, ohne weitere Nebenprodukte, erhalten.^[15]

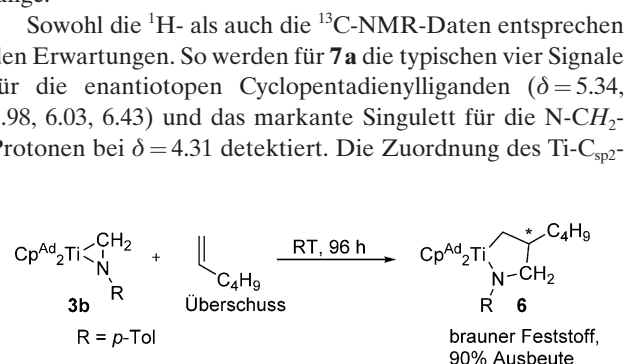
In den NMR-Spektren von **6** (¹H-, ¹³C-, DEPT135) wird nur das gezeigte Regioisomer mit dem C₄H₉-Rest in β-Position zum Titan (Schema 4) detektiert. Dabei erweist sich die ¹³C-chemische Verschiebung ($\delta = 66.2$) für die TiCH₂-Gruppierung als besonders signifikant.^[27,28] Das im Ring enthaltene tertiäre C-Atom (*) induziert als Asymmetriezentrum das Auftreten diastereotoper Signale der Metalloceneinheit (acht Signale) sowie die Aufspaltung der Methylenringprotonen Ti-CH₂- (je 1 H, m, $\delta = 1.13$; 2.62) bzw. N-CH₂ (je 1 H, m, $\delta = 2.89$, 3.22).^[15] Die gefundene ¹⁵N-Verschiebung erfährt beim Übergang von drei- zu fünfgliedrigen Ringen eine Hochfeldverschiebung (**3b** $\delta = 220$, **6** $\delta = 191$). Im LIFDI-MS-Spektrum kann das Moleküllion von **6** nachgewiesen werden ($m/z = 650$).

Vollständig aufgeklärt wurden die Ringerweiterungsreaktionen von **3a–3c** mit Alkinen, Carbonylverbindungen und Nitrilen. Alle Reaktionen erfolgen dabei bei Raumtemperatur regioselektiv unter Bildung der fünfgliedrigen Metallacyklen **7–9**. Durch Einkristallstrukturuntersuchungen wurden nahezu alle fünfgliedrigen Ringe charakterisiert. Stellvertre-

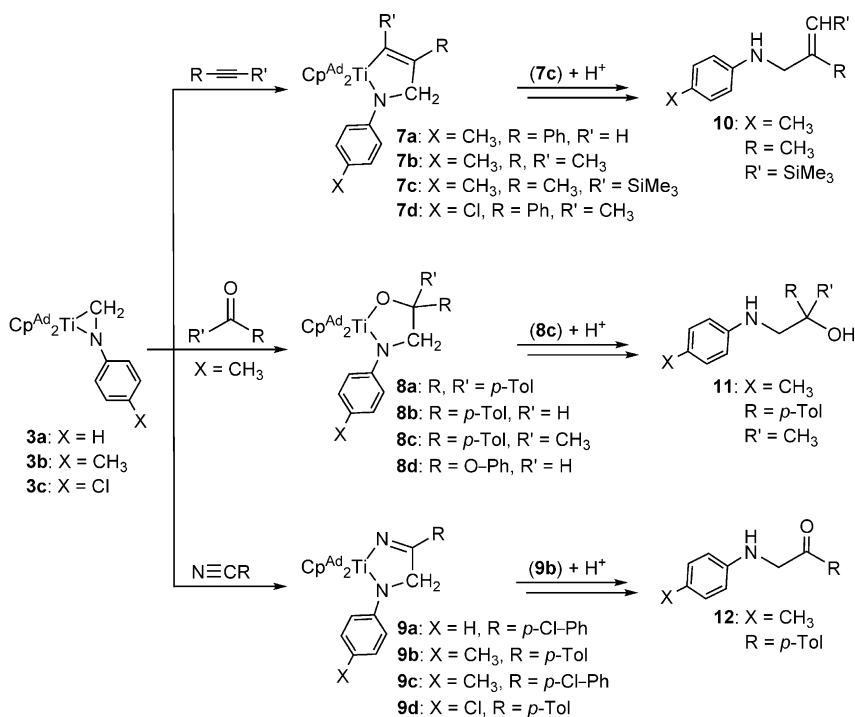
tend werden hier **7a**, **8d** und **9a** diskutiert (Schema 5).^[15]

Die Umsetzung von **3b** mit Phenylacetylen führt unter regioselektiver Insertion des terminalen Alkins in die Metall-Kohlenstoffbindung zur Ausbildung des Titanaazacyclopentens **7a**. Dabei ist der Phenylrest in β-Position zum Titan lokalisiert. Für Zircona-^[29–31] und intermediär gebildete Titanaaziridine^[32] dominieren inverse Regioselektivitäten. Die Molekülstruktur von **7a** ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Bindungslänge Ti1-N1 (2.0340(7) Å) liegt ebenso wie die Bindung Ti1-C33 (2.1165(9) Å) im erwarteten Einfachbindungsbereich. Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch von den Cyclopentadienylliganden (Ct-Ti-Ct 133.3°) und dem neu gebildeten zweizähligen Liganden (N1-Ti1-C33 80.59(3)°) umgeben. Die neugeknüpfte C-C-Bindung C31-C32 zeigt mit 1.5053(12) Å eine typische Einfachbindungs-

länge. Sowohl die ¹H- als auch die ¹³C-NMR-Daten entsprechen den Erwartungen. So werden für **7a** die typischen vier Signale für die enantiotopen Cyclopentadienylliganden ($\delta = 5.34$, 5.98, 6.03, 6.43) und das markante Singulett für die N-CH₂-Protonen bei $\delta = 4.31$ detektiert. Die Zuordnung des Ti-C_{sp2}-



Schema 4. Umsetzung von **3b** mit 1-Hexen.



Schema 5. Ringerweiterungsreaktionen von **3a–3c**.

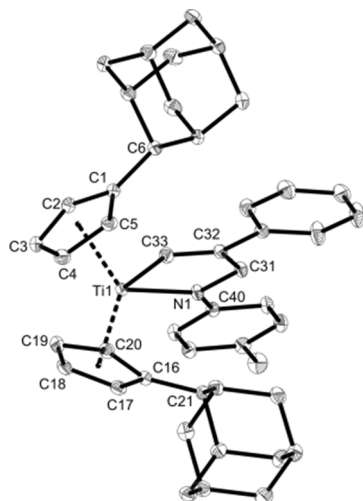


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung von **7a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0340(7), Ti1–C33 2.1165(9), N1–C31 1.4596(11), C31–C32 1.5053(12), C32–C33 1.3480(12); N1–Ti1–C33 80.59(3).

Atoms anhand der charakteristischen Tieffeldverschiebung ($\delta = 191.2$) erfolgt, wie die Zuordnung der *N*-Methylengruppe ($\delta = 58.9$), anhand von ^1H , ^{13}C -Korrelationsspektren bzw. DEPT-135-Messungen. Das ermittelte ^{15}N -Signal ($\delta = 173$) zeigt die für Titanaazacyclopentene erwartete Hochfeldverschiebung. Darüber hinaus kann **7a** in LIFDI-MS-Spektren als Molekulation nachgewiesen werden. Weitere analytische Daten zu **7a–7d** sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst.^[15]

Die Reaktion von **3b** mit Carbonylverbindungen führt zu den Titanaoxazolidinen **8a–8d**. Dabei ergibt die Umsetzung mit Phenylformiat das Titanaoxazolidin **8d** in 70 % Ausbeute als roten Feststoff. Die Molekülstruktur von **8d** zeigt aufgrund zweier C_{sp^3} -Zentren (siehe Abbildung 4) keine Planarität. Im ^1H -NMR-Spektrum von **8d** werden für die diastereotopen Protonen der Cyclopentadienylliganden acht Signale und eine starke Aufspaltung der N-CH_2 -Protonen ($\delta = 4.27, 4.45$ je 1H) beobachtet. In LIFDI-MS-Untersuchungen wird sowohl das Molekulation als auch die Abspaltung der Phenoxygruppe nachgewiesen. Verbindung **8d** ist in polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich und zersetzt sich bei 132 °C im Feststoff.

Durch den Umsatz der Titanaaziridine **3a–3b** mit Benzonitrilen werden die Insertionsprodukte **9a–9d** erhalten. So ergibt die Umsetzung von **3a** mit *p*-Chlorbenzonitril das Titanaimidazolin **9a** in 91 % Ausbeute in Form roter Kristalle. Die Molekülstruktur von **9a** weist aufgrund des C_{sp^2} -Zentrums am Iminkohlenstoffatom (siehe Abbildung 5) eine nahezu planare Ringstruktur auf. Im ^1H -NMR-Spektrum können neben den typischen vier Signalen für die Cyclopentadienylliganden ($\delta = 5.73, 5.82, 6.25, 6.43$) das scharfe Singulett der N-CH_2 -Protonen ($\delta = 5.03$) detektiert werden. In LIFDI-MS-Untersuchungen wird das Molekulation ($m/z = 689$) nachgewiesen. Verbindung **9a** ist in polaren Lösungsmitteln mäßig löslich und zersetzt sich bei 163 °C im Feststoff. Für **9b–9d** wird ein analoges Verhalten gefunden.^[15]

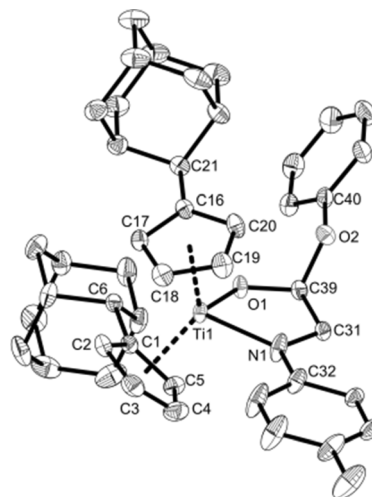


Abbildung 4. ORTEP-Darstellung von **8d** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0438(11), Ti1–O1 1.9046(9), O1–C39 1.3760(14), N1–C31 1.4494(16), C31–C39 1.5224(17); O1–Ti1–N1 81.52(4).

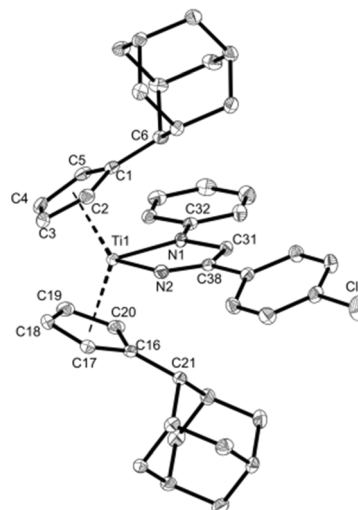


Abbildung 5. ORTEP-Darstellung von **9a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0895(12), Ti1–N2 1.9412(12), N1–C31 1.4603(17), N2–C38 1.2716(18), C31–C38 1.510(2); N2–Ti1–N1 79.64(5).

Die Hydrolyse der Verbindungen **7c**, **8c** und **9b** ergibt nach Aufarbeitung die β -funktionalisierten sekundären Amine **10–12** in guten Ausbeuten (Schema 5). Erwartungsgemäß führt die Hydrolyse von **9b** unter den gewählten Bedingungen zum substituierten Keton **12**.

Zusammenfassend wurde eindrucksvoll die Eignung von **1** als stöchiometrisches Reagens zur Bildung von Titanaaziridinen (**3**) durch N-H- und C-H-Aktivierung sekundärer Amine unter milden Bedingungen gezeigt. Die Folgereaktionen von **3** belegen mit der Bildung der Ringerweiterungsprodukte **6–9** die Anwendungsmöglichkeiten des η^2 -Iminkomplexes **3**. Der experimentelle Zugang zu **6** und die Bil-

derung der Produkte **4** und **5** stellen einen zusammenhängenden experimentellen Beleg für den Verlauf der Hydroaminoalkylierung von Alkenen dar. Alle Reaktionen konnten dabei bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die generierten fünfgliedrigen Titanacyclen (**6–9**) werden in beeindruckender Regioselektivität erhalten.

Stichwörter: Alkene · Amine · C-H-Aktivierung · Titan · Titanaaziridine

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4383–4387
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4458–4462

-
- [1] W. Scherer, D. J. Wolstenholme, V. Herz, G. Eickerling, A. Brück, P. Benndorf, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2242–2246; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2291–2295.
- [2] W. A. Nugent, D. W. Ovenall, S. J. Holmes, *Organometallics* **1983**, *2*, 161–162.
- [3] J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960–9009; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9092–9142.
- [4] H. M. L. Davies, D. Morton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10256–10258; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10422–10424.
- [5] „C-H Activation“: J.-Q. Yu, Z. Shi, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 292, Springer, **2010**, S. 1.
- [6] H. Bürger, C. Klues, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 69–84.
- [7] E. Chong, P. Garcia, L. L. Schafer, *Synthesis* **2014**, 2884–2896.
- [8] I. Prochnow, R. Kubiak, O. N. Frey, R. Beckhaus, S. Doye, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 162–172.
- [9] I. Prochnow, P. Zark, T. Müller, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6401–6405; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6525–6529.
- [10] P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4892–4894; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4988–4991.
- [11] T. Q. He, X. J. Zheng, H. Cai, Z. L. Xue, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2014**, *30*, 53–61.
- [12] Siehe Lit. [13] und dort zitierte Literatur.
- [13] F. Loose, I. Plettenberg, D. Haase, W. Saak, M. Schmidtman, A. Schäfer, T. Müller, R. Beckhaus, *Organometallics* **2014**, *33*, 6785–6795.
- [14] M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Lützen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *Organometallics* **2006**, *25*, 339–348.
- [15] Siehe die Hintergrundinformationen für weitere Details.
- [16] J. G. Garcia, M. L. McLaughlin, F. R. Fronczek, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 1099–1100.
- [17] A. Scherer, S. Fürmeier, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, A. Meetsma, M. W. Bouwkamp, *Organometallics* **2009**, *28*, 6969–6974.
- [18] T. Janssen, R. Severin, M. Diekmann, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Organometallics* **2010**, *29*, 1806–1817.
- [19] N. A. Petasis, Y. H. Hu, *Curr. Org. Chem.* **1997**, *1*, 249–286.
- [20] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [21] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, **1992**.
- [22] G. G. Distefano, A. G. Giumanini, A. Modelli, G. Poggi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1623–1627.
- [23] A. G. Giumanini, G. Verardo, E. Zangrando, L. Lassiani, *J. Prakt. Chem.* **1987**, 329, 1087–1103.
- [24] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6450–6452.
- [25] J. M. Boncella, M. L. Cajigal, K. A. Abboud, *Organometallics* **1996**, *15*, 1905–1912.
- [26] R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2626–2629; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2683–2686.
- [27] S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1136–1143.
- [28] K. Mashima, N. Sakai, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2475–2483.
- [29] S. L. Buchwald, B. T. Watson, M. W. Wannamaker, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4486–4494.
- [30] M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4495–4496.
- [31] R. B. Grossman, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2321–2322.
- [32] Y. Gao, Y. Yoshida, F. Sato, *Synlett* **1997**, 1353–1354.

Eingegangen am 27. Februar 2015