



# Ruthenium(II)-katalysierte C-H-Aktivierung/Alkinanellierung durch schwache Koordination mit O<sub>2</sub> als einzigem Oxidationsmittel\*\*

Svenja Warratz, Christoph Kornhaaß, Ana Cajaraville, Benedikt Niepötter, Dietmar Stalke und Lutz Ackermann\*

**Abstract:** Aerobe oxidative C-H-Funktionalisierungen von schwach koordinierenden Benzoesäuren wurden mit vielseitig anwendbaren Ruthenium(II)-biscarboxylat-Komplexen unter Sauerstoffatmosphäre oder Luft ermöglicht. Mechanistische Studien führten zur Identifizierung der Schlüsselfaktoren der Oxidation von Ruthenium(0)-Komplexen.

Die Funktionalisierung von unreaktiven C-H-Bindungen durch Anellierung mit Substraten, die C-C-Mehrfachbindungen enthalten, ist ein leistungsstarkes Verfahren für die stufenökonomische Synthese biologisch aktiver Heterocyclen.<sup>[1]</sup> Die letzten Jahre bezeugen die besonders vielseitige Anwendbarkeit von Ruthenium(II)-Katalysatoren für oxidative Alkinanellierungen<sup>[2]</sup> mittels regioselektiver C-H Funktionalisierungen.<sup>[3,4]</sup> Trotz dieser bemerkenswerten Fortschritte, erfordern bisher alle Ruthenium(II)-katalysierten Anellierungen von Alkinen die Verwendung von zusätzlichen Oxidationsmitteln wie Kupfer(II)- oder Silber(I)-Salzen, wodurch unerwünschte metallhaltige Nebenprodukte entstehen. Alternativ ist molekularer Sauerstoff, aufgrund des günstigen Preises und der Bildung von Wasser als einzigem weiteren Produkt, als Oxidationsmittel wesentlich attraktiver.<sup>[5]</sup> Einige aerobe Alkinanellierungen wurden in den vergangenen Jahren mittels Palladium- oder Rhodiumkatalyse verwirklicht, insbesondere durch die Gruppen von Jiao<sup>[6]</sup> und Huang<sup>[7-9]</sup> wobei jedoch stark koordinierende stickstoffhaltige dirigierende Gruppen eingesetzt wurden. Ruthenium(II)-katalysierte oxidative C-H-Alkinylierungen mit Sauerstoff konnten dagegen noch nicht realisiert werden. Innerhalb unseres Forschungsprogramms für nachhaltige C-

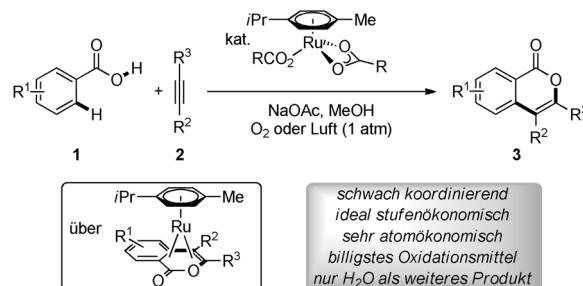


Abbildung 1. C-H-Aktivierung schwach koordinierender Benzoesäuren 1 mit O<sub>2</sub>.

H-Aktivierungen<sup>[10]</sup> ist uns die Entwicklung einer rutheniumkatalysierten oxidativen Alkinanellierung mit molekularem Sauerstoff ohne Kooxidationsmittel gelungen (Abbildung 1). Im Folgenden stellen wir einen benutzerfreundlichen Ruthenium(II)-biscarboxylat-Katalysator vor, der die erste aerobe Alkinanellierung mittels schwacher Sauerstoffkoordination<sup>[11,12]</sup> ermöglichte, sowie mechanistische Studien zu den Schlüsselfaktoren der Oxidation durch molekularen Sauerstoff.

Zu Beginn unserer Untersuchungen wurde die oxidative C-H/O-H-Funktionalisierung von 2-Methylbenzoesäure (1a) mit Diphenylacetylen (2a) unter Sauerstoffatmosphäre bei Umgebungsdruck getestet (siehe Tabelle 1 und Tabellen S1–S3 in den Hintergrundinformationen).

Methanol erwies sich als das Lösungsmittel der Wahl (Nr. 1–5). Die Synthese von Isocumarin 3aa konnte, mit leicht reduzierter Ausbeute, auch unter einer Luftatmosphäre verwirklicht werden (Nr. 8). Zudem konnten auch andere Ruthenium(II)-Katalysatoren erfolgreich in der aeroben Alkinanellierung eingesetzt werden (Nr. 9–11). Es ist zu erwähnen, dass der definierte Ruthenium(II)-biscarboxylat-Komplex<sup>[13,14]</sup> 4 eine vergleichbare Ausbeute an Isocumarin 3aa lieferte (Nr. 12).

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurde nun die Anwendungsbreite der aeroben oxidative C-H/O-H-Funktionalisierung untersucht (Schema 1). Der in situ gebildete Ruthenium(II)-biscarboxylat-Komplex erwies sich dabei als breit anwendbar, und sowohl *ortho*- als auch *para*- und *meta*-substituierte Benzoesäuren 1 konnten effizient zu den entsprechenden Isocumarinen 3 umgesetzt werden. Die C-H-Funktionalisierung verlief mit exzellenter Regioselektivität, zudem tolerierte der robuste Ruthenium(II)-Katalysator eine Vielzahl elektrophiler funktioneller Gruppen, wie Amino-, Brom- oder Iodsubstituenten. Auch heteroaromatische Substrate, wie Indole, Furane und Thiophene, sind für die Al-

[\*] M. Sc. S. Warratz,<sup>[+]</sup> Dr. C. Kornhaaß,<sup>[+]</sup> M. Sc. A. Cajaraville, Prof. Dr. L. Ackermann  
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)  
E-Mail: Lutz.Ackermann@chemie.uni-goettingen.de  
Homepage: <http://www.ackermann.chemie.uni-goettingen.de/>  
B. Niepötter, Prof. Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.  
[\*\*] Wir danken dem Europäischen Forschungsrat für Unterstützung im Zuge des 7. EU-Rahmenprogramms (FP7 2007–2013; ERC Grant agreement no. 307535) sowie dem CaSuS-Promotionsprogramm. Wir danken Dr. Frauendorf (Universität Göttingen) für Unterstützung der massenspektrometrischen Untersuchungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500600> zu finden.

**Tabelle 1:** Optimierung zur aeroben rutheniumkatalysierten Alkinanellierung.<sup>[a]</sup>

Nr.	[Ru]	Lösungsmittel	Ausbeute <sup>[b]</sup> [%]
1	$[\{RuCl_2(p\text{-Cymol})\}_2]$	tAmOH	<2 <sup>[c]</sup>
2	$[\{RuCl_2(p\text{-Cymol})\}_2]$	iPrOH	<2 <sup>[c]</sup>
3	$[\{RuCl_2(p\text{-Cymol})\}_2]$	EtOH	<2 <sup>[c]</sup>
4	$[\{RuCl_2(p\text{-Cymol})\}_2]$	MeCN	5 <sup>[c]</sup>
5	$[\{RuCl_2(p\text{-Cymol})\}_2]$	PhMe	<2 <sup>[c]</sup>
6	–	MeOH	–
7	$[\{RuCl_2(p\text{-Cymol})\}_2]$	MeOH	78
8	$[\{RuCl_2(p\text{-Cymol})\}_2]$	MeOH	49 <sup>[d]</sup>
9	$[\{RuBr_2(p\text{-Cymol})\}_2]$	MeOH	72
10	$[\{RuCl_2(\text{Benzol})\}_2]$	MeOH	76
11	$RuCl_3 \cdot (H_2O)_n$	MeOH	<2 <sup>[c]</sup>
12	$[\{Ru(OAc)_2(p\text{-Cymol})\}_2]$ (4)	MeOH	83

[a] Reaktionsbedingungen: **1a** (2.0 mmol), **2a** (1.0 mmol), [Ru] (5.0 Mol-%), NaOAc (1.0 mmol), Lösungsmittel (0.33 M), O<sub>2</sub> (1 atm), 45 °C, 18 h.

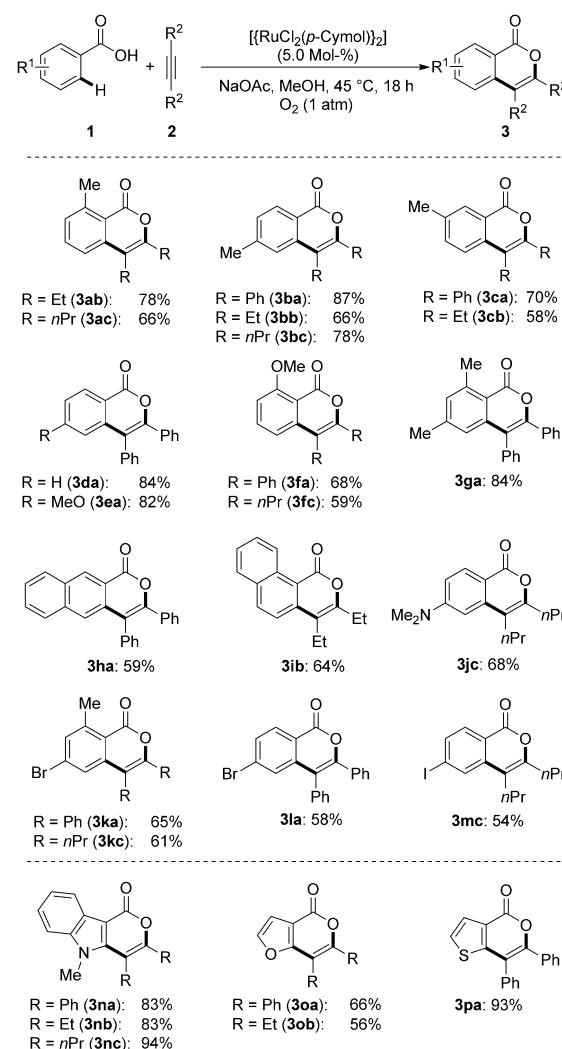
[b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Umsatz bestimmt mithilfe von GC mit *n*-Dodecan als internem Standard. [d] Unter Luft (1 atm).

kinanellierung geeignet (**3na**–**3pa**). Die C-H-Ruthenierung verlief regioselektiv an der azideren C2-Position der Heteroarene **1n**–**1p**, was auf einen Carboxylat-unterstützten Metallierungsschritt über CMD/AMLA („concerted metalation-deprotonation/ambiphilic metal ligand activation“) hindeutet (siehe Schema 6).<sup>[15]</sup>

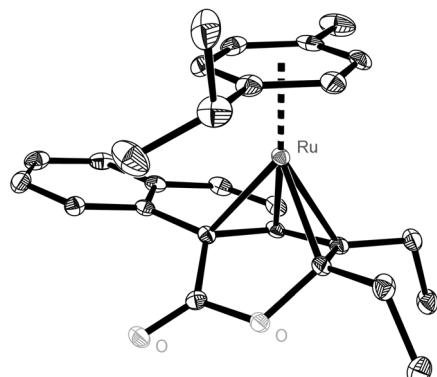
Anschließend untersuchten wir die Regioselektivität der C-H/O-H-Funktionalisierung durch die Verwendung unsymmetrischer Alkine **2** (Schema 2). Die gewünschten Produkte wurden mit exzellenter Regioselektivität gebildet,<sup>[16]</sup> wobei der aliphatische Rest generell distal zum Sauerstoffatom eingebaut wird. Damit wurde ein stufenökonomischer Zugang zu den Isocumarinen **3fg** und **3gq** ermöglicht. Hierbei handelt es sich um verwandte Strukturen der biologisch aktiven<sup>[17]</sup> Naturstoffe Thunberginol A und B.<sup>[18]</sup>

In Anbetracht der generellen Bedeutung von rutheniumkatalysierten aeroben Oxidationen, auch abseits von C-H-Aktivierungen, begannen wir mit mechanistischen Studien zur Ruthenium(II)-katalysierten aeroben Alkinanellierung. Zu diesem Zweck bestimmten wir den kinetischen Isotopeneffekt; das Verhältnis  $k_H/k_D \approx 4.5$  deutet auf die Metallierung der C-H-Bindung als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin (siehe Schema 3 und Schema S1).

Im Folgenden wurde die stöchiometrische Reaktion der Alkine **2** mit dem cyclometallierten<sup>[19]</sup> Komplexen **5** ohne Zusatz eines Oxidationsmittels untersucht. Diese Transformationen führten direkt zu den Ruthenium(0)-Sandwich-Komplexen **6**, mit den Isocumarinen **3** als neutralen Liganden (Schema 4). Die direkte Bildung des Ruthenium(0)-Komplexes **6** wurde für alle cyclometallierten Substrate **5** und Alkine **2** gefunden. Diese Beobachtungen liefern Hinweise auf eine schnelle reduktive Eliminierung des zugehörigen siebengliedrigen Ruthena(II)-Cyclus. Die Struktur des Ruthenium(0)-Komplexes **6f** konnte eindeutig durch Einkris-



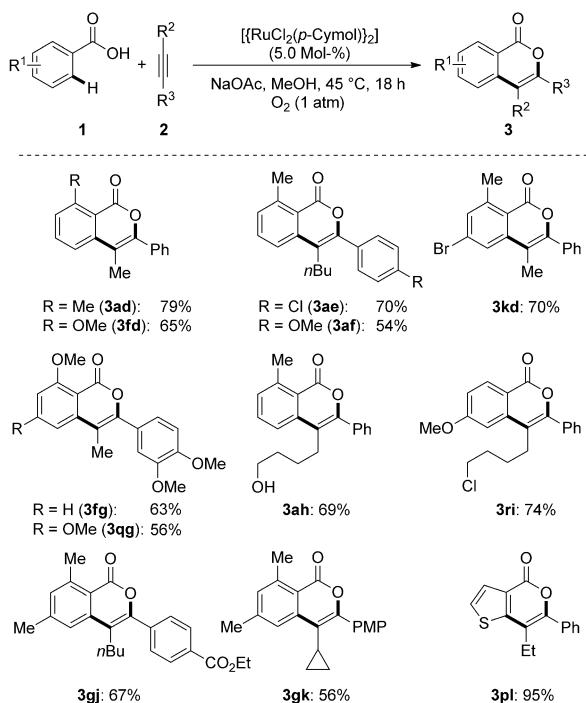
**Schema 1:** Anwendungsbreite der aeroben Ruthenium(II)-katalysierten Alkinanellierung.



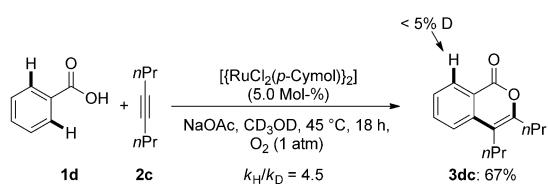
**Abbildung 2:** Molekülstruktur des Komplexes **6f**. H-Atome sind zur Übersichtlichkeit ausgebündelt, Ellipsoide zeigen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

tall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden (Abbildung 2).

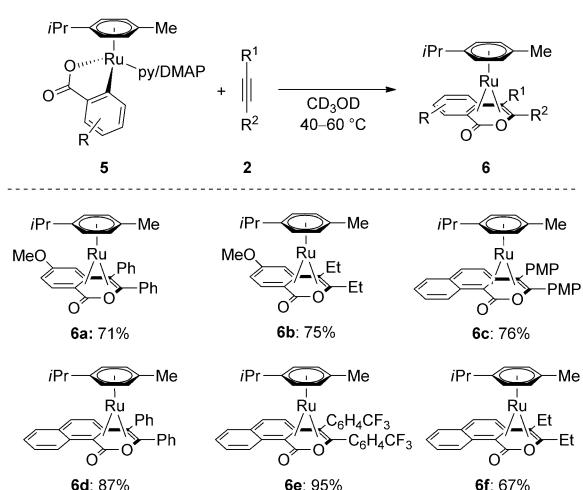
Nachfolgend wurde die aerobe Oxidation des Ruthenium(0)-Sandwich-Komplexes **6** durch stöchiometrische Expe-



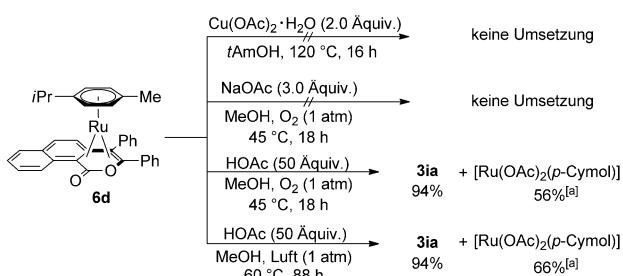
**Schema 2.** Aerobe Ruthenium(II)-katalysierte C-H-Aktivierung mit un-symmetrischen Alkinen **2**.



**Schema 3.** Studien zur umsatzbestimmenden C-H-Ruthenierung.



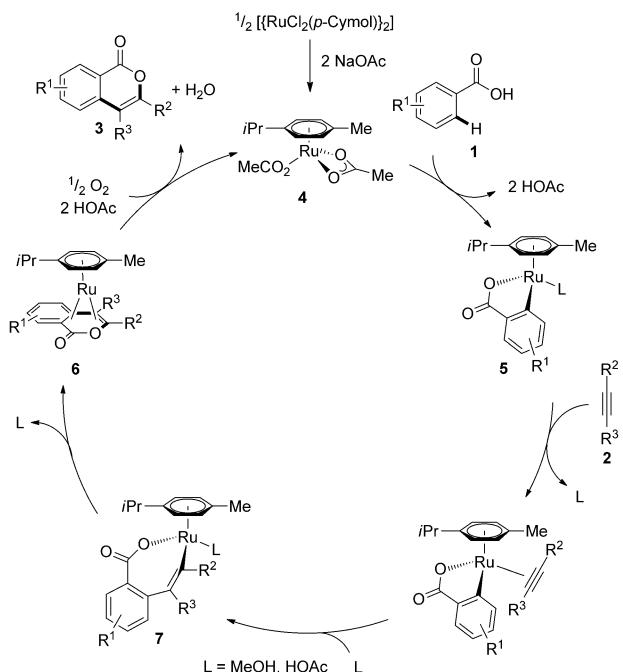
**Schema 4.** Umsetzung der Ruthena(II)-Cyclen **5** mit Alkinen **2** mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und 1,4-Dimethoxybenzol als internem Standard.



**Schema 5.** Oxidation des Ruthenium(0)-Komplexes **6d**. [a] Bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und 1,4-Dimethoxybenzol als internem Standard.

rimente untersucht (Schema 5). Bemerkenswerterweise fand in Anwesenheit von Acetatadditiven wie  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NaOAc}$  keine Oxidation statt. Dagegen führte die Zugabe von Essigsäure zur effizienten Bildung des Ruthenium(II)-Komplexes  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{p-Cymol})]$  (**4**), wodurch gleichzeitig das Isocumarin **3ia** freigesetzt wurde. Die Ruthenium(0)-Oxidation konnte dabei auch mit Luft als Oxidationsmittel durchgeführt werden, wobei eine etwas höhere Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  benötigt wurde.

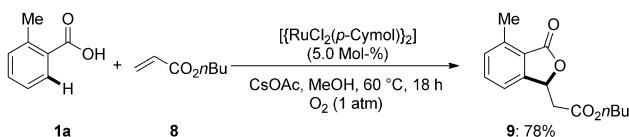
Basierend auf unseren mechanistischen Studien lässt sich ein Katalyzyklus postulieren, in welchem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine Cycloruthenierung mit dem Ruthenium(II)-bisacetat-Komplex **4** ist (Schema 6). Durch diese werden der Ruthena(II)-Cyclus **5** sowie zwei Äquivalente Essigsäure gebildet. Anschließend führen Koordination und migratorische Insertion des Alkinis zum siebengliedrigen Ruthena(II)-Cyclus **7**.<sup>[20]</sup> Eine schnelle reduktive Eliminierung des Intermediats **7** bildet den Ruthenium(0)-Sandwich-



**Schema 6.** Postulierter Katalyzyklus der Alkinanellierung mit Sauerstoff.

Komplex **6**, der im Schlüsselschritt von molekularem Sauerstoff reoxidiert wird. Diese Reoxidation des Ruthenium(0)-Komplexes benötigt die zuvor gebildete Essigsäure und führt zur Freisetzung des Isocumarins **3**. Die Reoxidation verläuft vermutlich über einen Einelektronentransfer, wobei eine Peroxoruthenium-Spezies entsteht, die zum aktiven Ruthenium(II)-bisacetat weiterreagiert.<sup>[21]</sup> Dabei wird  $H_2O$  als einziges zusätzliches Produkt gebildet.

Abschließend wurde beobachtet, dass Ruthenium(II)-bis-carboxylate nicht nur auf die aerobe Anellierung von Alkinen **2** begrenzt sind. Auch die C-H-Funktionalisierung mit dem Alken **8** konnte bei leicht erhöhter Temperatur regioselektiv verwirklicht werden (Schema 7).



Schema 7. Aerobe Ruthenium(II)-katalysierte Anellierung von Alken **8**.

Zusammenfassend haben wir die oxidative rutheniumkatalysierte Alkinanellierung mittels C-H-Funktionalisierung mit molekularem Sauerstoff als einzigem Oxidationsmittel vorgestellt. Ruthenium(II)-biscarboxylate bereiteten den Weg für die nützliche Synthese von Isocumarinen ausgehend von schwach koordinierenden Benzoesäuren in der Abwesenheit eines Kooxidationsmittels. Die C-H/O-H-Funktionalisierung verlief mit exzellenten Chemo- und Regioselektivitäten unter milden Reaktionsbedingungen, wobei nur Wasser als zusätzliches Produkt gebildet wurde. Mechanistische Studien deckten die Schlüsselrolle der *in situ* gebildeten Essigsäure in der entscheidenden Reoxidation von Ruthenium(0)-Komplexen auf, was auch die effiziente aerobe Anellierung von Alkenen ermöglichte.

**Stichwörter:** Benzoesäuren · C-H-Aktivierung · Disauerstoff · Oxidationen · Ruthenium

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5513–5517  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5604–5608

- [1] Repräsentative Übersichtsartikel zur C-H-Aktivierung: a) S. Tani, T. N. Uehara, J. Yamaguchi, K. Itami, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 123–135; b) S. A. Girard, T. Knauber, C.-J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 74–100; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 76–103; c) L. Ackermann, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8948–8954; d) X.-S. Zhang, K. Chen, Z.-J. Shi, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2146–2159; e) J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 369–375; f) G. Rouquet, N. Chatani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11726–11743; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11942–11959; g) L. McMurray, F. O'Hara, M. J. Gaunt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1885–1898; h) D. J. Schipper, K. Fagnou, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1594–1600; i) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212–11222; j) O. Daugulis, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *292*, 57–84; k) L. Ackermann, R. Vicente, A. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792–9826; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9976–10011; l) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238; m) R. G. Bergman, *Nature* **2007**, *446*, 391–393.

- [2] L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281–295.  
[3] Aktuelle Übersichtsartikel zur Ruthenium(II)-katalysierten C-H-Bindungsfunktionalisierung: a) V. S. Thirunavukkarasu, S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 29–39; b) P. B. Arockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879–5918; c) L. Ackermann, R. Vicente, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *292*, 211–229; d) L. Ackermann, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4866–4877, zit. Lit.  
[4] Aktuelle Beispiele zur Ruthenium(II)-katalysierten oxidativen C-H-Aktivierung: a) J. Zhang, A. Ugrinov, Y. Zhang, P. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8437–8440; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8577–8580; b) F. Yang, K. Rauch, K. Kettelhoit, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11285–11288; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11467–11470; c) H. Li, X. Xie, L. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4218–4221; d) M.-L. Louillat, A. Biafora, F. Legros, F. W. Patureau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3505–3509; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3573–3577; e) S. Nakanowatari, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5409–5413; f) V. P. Mehta, J.-A. Garcia-Lopez, M. F. Greaney, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1529–1533; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1555–1559; g) C. Ma, C. Ai, Z. Li, B. Li, H. Song, S. Xu, B. Wang, *Organometallics* **2014**, *33*, 5164–5172; h) J. Li, M. John, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5403–5408; i) J. Nan, Z. Zuo, L. Luo, L. Bai, H. Zheng, Y. Yuan, J. Liu, X. Luan, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17306–17309; j) I. Fabre, N. von Wolff, G. Le Duc, E. Ferrer Flegeau, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, A. Jutand, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7595–7604; k) M. C. Reddy, R. Manikandan, M. Jeganmohan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6060–6062; l) J. D. Dooley, S. R. Chidipudi, H. W. Lam, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10829–10836; m) L. Wang, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 176–179; n) J. Zhang, A. Ugrinov, P. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6681–6684; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6813–6816; o) W. Ma, K. Graczyk, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6318–6321; p) K. Parthasarathy, N. Senthilkumar, J. Jayakumar, C.-H. Cheng, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3478–3481; q) R. K. Chinna, M. Jeganmohan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2030–2032; r) L. Ackermann, L. Wang, A. V. Lygin, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 177–180; s) K. S. Singh, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **2012**, *31*, 7320–7323; t) L. Ackermann, A. V. Lygin, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 764–767; u) L. Ackermann, J. Pospech, K. Graczyk, K. Rauch, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 930–933; v) B. Li, H. Feng, S. Xu, B. Wang, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12573–12577; w) T. Ueyama, S. Mochida, T. Fukutani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 706–708; x) H. Weissman, X. Song, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 337–338; y) L. Ackermann, A. V. Lygin, N. Hofmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6379–6382; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6503–6506; z) Ein aktueller Übersichtsartikel: S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 886–896; Beispiele mit anderen Metallen: aa) L. Grigorjeva, O. Daugulis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10209–10212; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10373–10376; ab) K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1407–1409; ac) M. Miura, T. Tsuda, T. Satoh, S. Pivsa-Art, M. Nomura, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5211–5215, zit. Lit.  
[5] Übersichtsartikel: a) Z. Shi, C. Zhang, C. Tang, N. Jiao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3381–3430; b) S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400–3420; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3480–3501.  
[6] Z. Shi, C. Zhang, S. Li, D. Pan, S. Ding, Y. Cui, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4572–4576; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4642–4646.  
[7] G. Zhang, H. Yu, G. Qin, H. Huang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4331–4334.  
[8] G. Zhang, L. Yang, Y. Wang, Y. Xie, H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8850–8853.  
[9] Siehe auch: a) L. Yang, G. Zhang, H. Huang, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1509–1515; b) Y. Lu, H.-W. Wang, J. Spangler, K.

Chen, P.-P. Cui, Y. Zhao, W.-Y. Sun, J.-Q. Yu, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1923–1927.

- [10] a) L. Ackermann, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 260–269; b) L. Ackermann, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1403–1413; c) L. Ackermann, *Synlett* **2007**, 507–526.
- [11] S. De Sarkar, W. Liu, S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1461–1479.
- [12] K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788–802.
- [13] L. Ackermann, J. Pospech, H. K. Potukuchi, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2146–2149.
- [14] L. Ackermann, P. Novák, R. Vicente, N. Hofmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6045–6048; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6161–6164.
- [15] Für Übersichtsartikel: a) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315–1345; b) D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118–1126; c) Y. Boutadla, D. L. Davies, S. A. Macgregor, A. I. Poblador-Bahamonde, *Dalton Trans.* **2009**, 5820–5831. Siehe auch: d) E. Ferrer Flegeau, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10161–10170; e) L. Ackermann, R. Vicente, A. Althammer, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2299–2302.
- [16] Kleine Mengen des regioisomeren Produkts wurden ebenfalls gebildet. Detaillierte Informationen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [17] H. Matsuda, H. Shimoda, J. Yamahara, M. Yoshikawa, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 215–220.
- [18] Die Ergebnisse mit terminalen Alkinen sind bisher weniger zufriedenstellend.
- [19] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576–623; b) J.-P. Djukic, J.-B. Sortais, L. Barloy, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 817–853.
- [20] Wir konnten das Oxaruthenacycloheptan-Intermediat **7** durch eine ESI-MS-Analyse der nicht aufgearbeiteten Reaktionsmischung beobachten (siehe die Hintergrundinformationen).
- [21] H. Yu, Y. Fu, Q. Guo, Z. Lin, *Organometallics* **2009**, *28*, 4443–4451.

Eingegangen am 21. Januar 2015  
Online veröffentlicht am 3. März 2015