

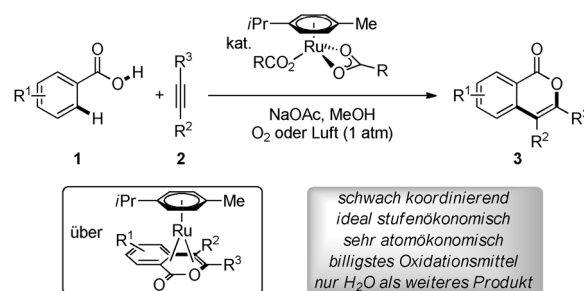


# Ruthenium(II)-katalysierte C-H-Aktivierung/Alkinanellierung durch schwache Koordination mit O<sub>2</sub> als einzigem Oxidationsmittel\*\*

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 Isocoumarin **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 Isocoumarin **3aa** lieferte (Nr. 12).

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurde nun die Anwendungsbreite der aeroben oxidativen 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 Isocoumarinen **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-

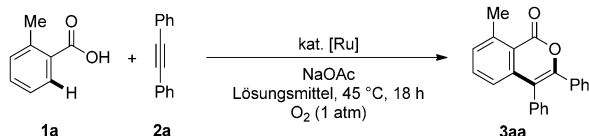
[\*] M. Sc. S. Warratz,<sup>[‡]</sup> Dr. C. Kornhaaß,<sup>[‡]</sup> M. Sc. A. Cajaraville, Prof. Dr. L. Ackermann  
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)  
E-Mail: Lutz.Ackermann@chemie.uni-goettingen.de  
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 <sub>2</sub> ( <i>p</i> -Cymol)] <sub>2</sub> }	<i>t</i> AmOH	< 2 <sup>[c]</sup>
2	{[RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -Cymol)] <sub>2</sub> }	<i>i</i> PrOH	< 2 <sup>[c]</sup>
3	{[RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -Cymol)] <sub>2</sub> }	EtOH	< 2 <sup>[c]</sup>
4	{[RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -Cymol)] <sub>2</sub> }	MeCN	5 <sup>[c]</sup>
5	{[RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -Cymol)] <sub>2</sub> }	PhMe	< 2 <sup>[c]</sup>
6	—	MeOH	—
7	{[RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -Cymol)] <sub>2</sub> }	MeOH	78
8	{[RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -Cymol)] <sub>2</sub> }	MeOH	49 <sup>[d]</sup>
9	{[RuBr <sub>2</sub> ( <i>p</i> -Cymol)] <sub>2</sub> }	MeOH	72
10	{[RuCl <sub>2</sub> (Benzol)] <sub>2</sub> }	MeOH	76
11	RuCl <sub>3</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	MeOH	< 2 <sup>[c]</sup>
12	{[Ru(OAc) <sub>2</sub> ( <i>p</i> -Cymol)] <sub>2</sub> }	MeOH	83

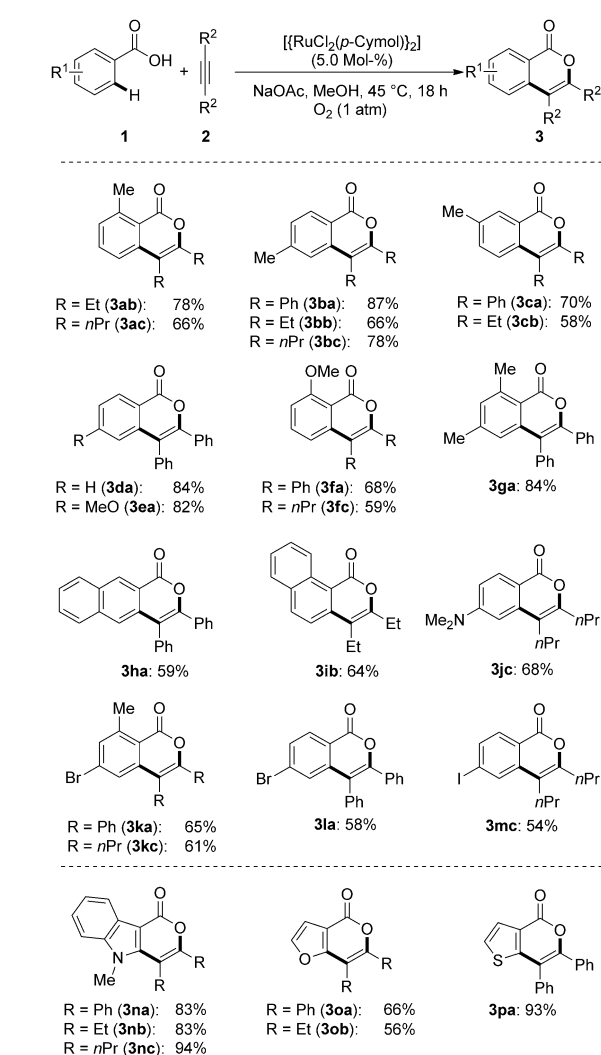
[a] Reaktionsbedingungen: **1a** (2.0 mmol), **2a** (1.0 mmol), [Ru] (5.0 Mol-%), NaOAc (1.0 mmol), Lösungsmittel (0.33 M), O<sub>2</sub> (1 atm), 45 °C, 18 h. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Umsatz bestimmt mithilfe von GC mit *n*-Dodecan als internem Standard. [d] Unter Luft (1 atm).

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>

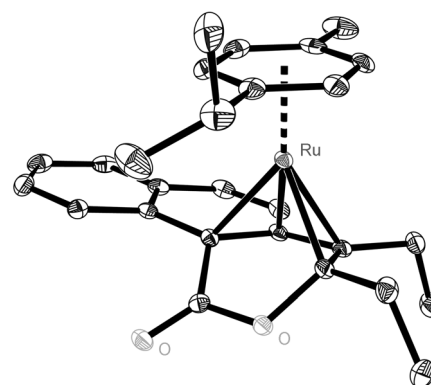
Anschließend untersuchten wir die Regioselektivität der C-H/O-H-Funktionalisierung durch die Verwendung unsymmetrischer Alkine **2** (Schema 2). Die gewünschten Produkte wurden mit exzellenter Regioselektivität gebildet,<sup>[16]</sup> wobei der aliphatische Rest generell distal zum Sauerstoffatom eingebaut wird. Damit wurde ein stufenökonomischer Zugang zu den Isocumarinen **3fg** und **3qg** 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 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden (Abbildung 2).



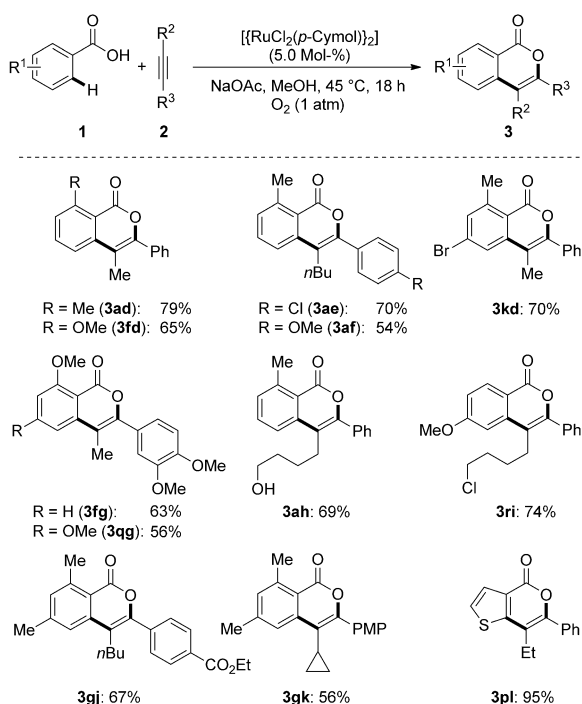
**Schema 1.** Anwendungsbreite der aeroben Ruthenium(II)-katalysierten Alkinanellierung.



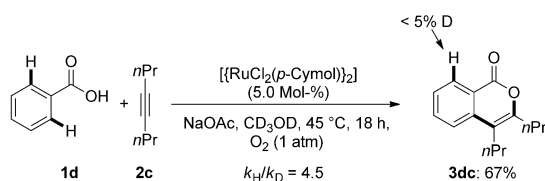
**Abbildung 2.** Molekülstruktur des Komplexes **6f**. H-Atome sind zur Übersichtlichkeit ausgeblendet, Ellipsoide zeigen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

tall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden (Abbildung 2).

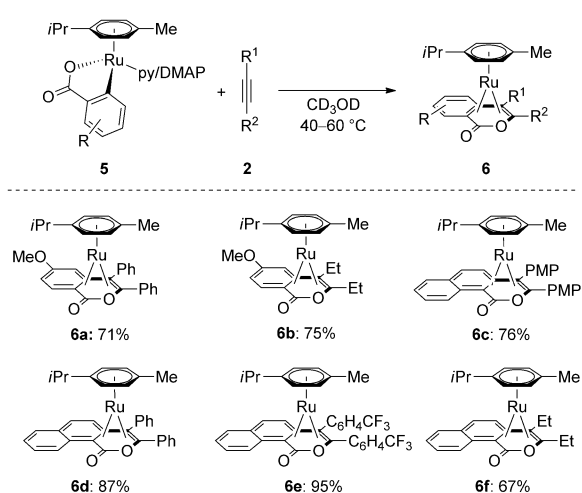
Nachfolgend wurde die aerobe Oxidation des Ruthenium(0)-Sandwich-Komplexes **6** durch stöchiometrische Expe-



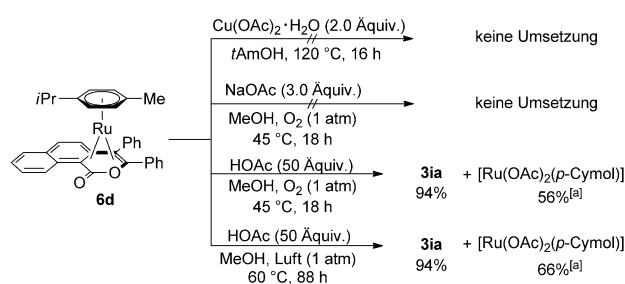
**Scheme 2.** Aerobe Ruthenium(II)-katalysierte C-H-Aktivierung mit unsymmetrischen Alkinen 2.



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



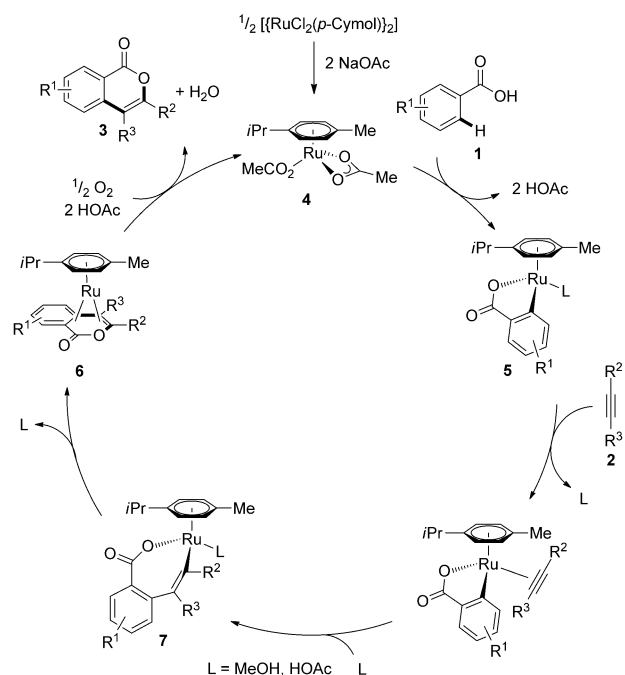
**Scheme 4.** Umsetzung der Ruthena(II)-Cyclen 5 mit Alkinen 2 mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und 1,4-Dimethoxybenzol als internem Standard.



**Scheme 5.** Oxidation des Ruthenium(0)-Komplexes 6d. [a] Bestimmt mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und 1,4-Dimethoxybenzol als internem Standard.

imente untersucht (Schema 5). Bemerkenswerterweise fand in Anwesenheit von Acetatadditiven wie  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder 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 °C benötigt wurde.

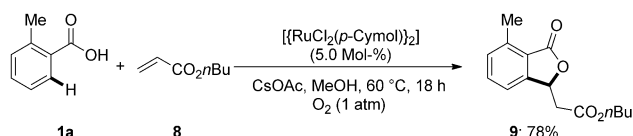
Basierend auf unseren mechanistischen Studien lässt sich ein Katalysezyklus postulieren, in welchem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine Cycloruthenierung mit dem Ruthenium(II)-bisacetat-Komplex 4 ist (Schema 6). Durch diese werden der Ruthena(II)-Cyclus 5 sowie zwei Äquivalente Essigsäure gebildet.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



**Scheme 6.** Postulierter Katalysezyklus 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 Enelektronentransfer, wobei eine Peroxoruthenium-Spezies entsteht, die zum aktiven Ruthenium(II)-bisacetat weiterreagiert.<sup>[21]</sup> Dabei wird H<sub>2</sub>O als einziges zusätzliches Produkt gebildet.

Abschließend wurde beobachtet, dass Ruthenium(II)-biscarboxylate 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 bereiten den Weg für die nützliche Synthese von Isocumarinen ausgehend von schwach koordinierenden Benzoessäuren 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:** Benzoessäuren · 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. Chinnagolla, 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.* **2011**, *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