



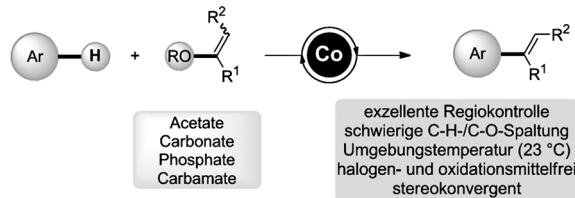
C-H-Alkenylierungen mit Alkenylacetaten, -phosphaten, -carbonaten und -carbamaten durch Cobalt-Katalyse bei 23 °C**

Marc Moselage, Nicolas Sauermann, Sven C. Richter und Lutz Ackermann*

Abstract: Preisgünstige Cobalt-Katalysatoren mit *N*-heterocyclischen Carbenliganden ermöglichen direkte Aren-Alkenylierung mit einfach zugänglichen Alkenyl-Acetaten durch regioselektive C-H-/C-O-Funktionalisierung in einer stereokonvergenten Reaktion. Der vielseitige Cobalt-Katalysator zeigte breite Anwendbarkeit und ermöglichte somit auch die effiziente Umsetzung von Alkenylphosphaten, -carbonaten und -carbamaten bei Umgebungstemperatur.

Alkenylierte Arene sind wichtige Strukturmotive in der medizinischen Chemie, der Totalsynthese, dem Pflanzenschutz und den Materialwissenschaften.^[1,2] Ihre stufenökonomischste Synthese beinhaltet metallkatalysierte C-H-Funktionalisierungen.^[3,4] Bis dato wurden die meisten C-H-Funktionalisierungen durch den Einsatz von relativ teuren 4d- und 5d-Übergangsmetallkomplexen realisiert. In den letzten Jahren wurden aber beträchtliche Erfolge durch den Einsatz von Komplexen der in der Natur häufigeren Elemente der ersten Übergangsmetallreihe verzeichnet,^[5] wobei besondere Fortschritte durch vielfältige Cobalt-katalysierte Verfahren erzielt wurden. So haben Nakamura, unsere Gruppe, Yoshikai und Kanai Cobalt-katalysierte C-H-Funktionalisierungen mit organischen Elektrophilen entwickelt.^[6,7] Jedoch können nach heutigem Stand Cobalt-katalysierte C-H-Olefinierungen ausschließlich durch Hydroarylierungen^[8] von Alkinen^[7,9] erzielt werden. Trotz signifikanter Fortschritte durch Yoshikai und Mitarbeiter^[10,11] unterliegt dieser Ansatz erheblichen Einschränkungen, vor allem bezüglich der Regioselektivität und die inhärente Beschränkung auf acyclische Alkene.

Im Zuge unseres Forschungsprogramms für nachhaltige C-H-Aktivierungen^[12] ist uns die Entwicklung einer Cobalt-katalysierten C-H-Olefinierung mit einfach zugänglichen Enolderivaten gelungen, über die wir im Folgenden berichten. Besondere Merkmale unserer Strategie sind die exzellent vorhersagbare Regioselektivität und die anspruchsvolle C-H-/C-O-Funktionalisierungen mit nichtaktivierten Alkenyl-



Schema 1. Selektive Cobalt-katalysierte C-H-Alkenylierung.

acetaten, -phosphaten, -carbonaten und -carbamaten in einer stereokonvergenten Reaktion (Schema 1). Ferner gelingt unsere Oxidationsmittel-freie C-H-Alkenylierung unter bemerkenswert milden Reaktionsbedingungen^[13] bei 23 °C. Erwähnenswert ist hier, dass die einzige Aren-Alkenylierung von nicht aziden C-H-Bindungen^[14] mit Alkenylestern den teuren Rutheniumkomplex [Ru(cod)(cot)] und eine Reaktionstemperatur von 120 °C benötigt.^[15]

Zu Beginn unserer Untersuchungen wurden verschiedene Reaktionsbedingungen für die gewünschte C-H-Alkenylierung des Indols **1a**^[16] mit Alkenylacetat **2a** getestet (Tabelle 1). Während die Anwendung von Phosphanliganden zu keiner signifikanten Umsetzung der Startmaterialien führte (Tabelle 1, Nr. 1–4), ermöglichten *in situ* aus preiswerten Imidazoliumsalzen erzeugte *N*-heterocyclische Carbene (NHCs; Abbildung 1) die gewünschte Reaktion sogar bei einer Umgebungstemperatur von 23 °C (Tabelle 1, Nr. 5–12), mit optimalen Ausbeuten unter Verwendung des Präliganden IPrHCl (**4c**) (Tabelle 1, Nr. 7). Unter vielen repräsentativen Basen und Lösungsmitteln erwiesen sich CyMgCl und DMPU als jeweils ideal (Tabelle 1, Nr. 11–19). Erwähnenswert ist, dass ohne NHC-Ligand oder Cobalt-Komplex keine Reaktion stattfand (Tabelle 1, Nr. 1 und 20). Ebenso bedeutend ist, dass cycloalkenylierte Indole vom Typ **3** nicht durch eine Alkin-Hydroarylierung erhalten werden können.

Unter Verwendung des optimierten Cobalt-Katalysators wurde nun die Anwendungsbreite von unterschiedlich substituierten Heteroarenen und Arenen **1** mit cyclischen Alkenylacetaten **2** getestet (Schema 2). Der niedervalente Cobalt-Katalysator ermöglichte die effiziente Transformation von

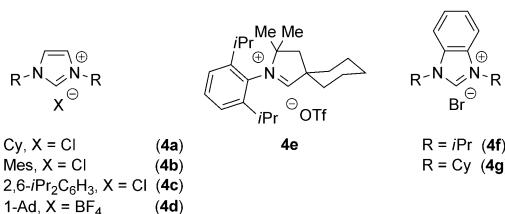


Abbildung 1. Verwendete NHC-Vorstufen für die C-H-Alkenylierung.

[*] M. Sc. M. Moselage, M. Sc. N. Sauermann, B. Sc. S. C. Richter, Prof. Dr. L. Ackermann

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)

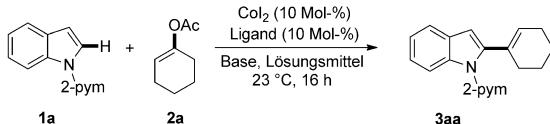
E-Mail: Lutz.Ackermann@chemie.uni-goettingen.de

Homepage: <http://www.ackermann.chemie.uni-goettingen.de/>

[**] Wir danken Rockwood Lithium für die Bereitstellung von Chemikalien sowie dem Europäischen Forschungsrat für die großzügige Unterstützung im Zuge des 7. EU-Rahmenprogramms (FP7 2007–2013; ERC Grant agreement no. 307535).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201412319> zu finden.

Tabelle 1: Optimierung zur Cobalt-katalysierten C-H-Alkenylierung mit Alkenylacetat **2a**.^[a]

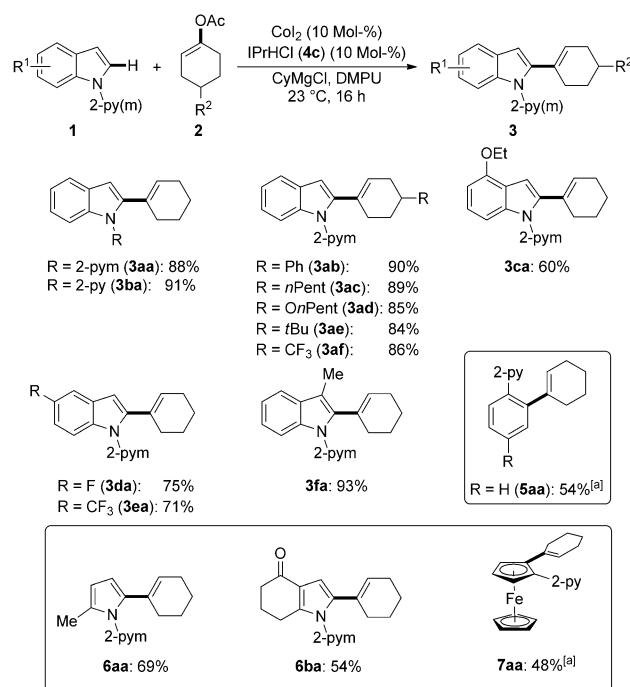


Nr.	Ligand(vorstufe)	Base	Lösungsmittel	Ausbeute [%]
1	–	CyMgCl	DMPU	–
2	PPPh ₃	CyMgCl	DMPU	–
3	PCy ₃	CyMgCl	DMPU	–
4	dppe	CyMgCl	DMPU	< 5
5	ICyHCl (4a)	CyMgCl	DMPU	11
6	IMesHCl (4b)	CyMgCl	DMPU	32
7	IPrHCl (4c)	CyMgCl	DMPU	88
8	IAdHBF ₄ (4d)	CyMgCl	DMPU	8 ^[b]
9	4e	CyMgCl	DMPU	5
10	4f	CyMgCl	DMPU	10
11	4g	CyMgCl	DMPU	3 ^[b]
12	IPrHCl (4c)	iPrMgCl	DMPU	62
13	IPrHCl (4c)	tBuCH ₂ MgCl	DMPU	69
14	IPrHCl (4c)	tBuMgCl	DMPU	20
15	IPrHCl (4c)	MeMgCl	DMPU	–
16	IPrHCl (4c)	LiHMDS	DMPU	–
17	IPrHCl (4c)	CyMgCl	THF	21
18	IPrHCl (4c)	CyMgCl	NMP	11
19	IPrHCl (4c)	CyMgCl	Toluol	< 5
20	IPrHCl (4c)	CyMgCl	DMPU	– ^[c]

[a] Reaktionsbedingungen: **1a** (0.50 mmol), **2a** (0.75 mmol), Col_2 (10 Mol-%), Ligand (10 Mol-%), Base (2.0 Äquiv.), Lösungsmittel (1.5 mL), 23°C , 16 h; Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] GC-Umsatz. [c] Ohne Col_2 . py(m) = pyridyl, DMPU = 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan.

Indolen **1a** und **1b** mit N-Pyridyl(py)- oder N-Pyrimidyl(pym)-Substituenten. Alkenylacetate **2a–e** mit unterschiedlichen Substituenten zeigten sich ebenso als geeignete Substrate und Indol-Derivate mit Substituenten in 4-, 5- oder sogar in der sterisch gehinderten 3-Position ergaben die gewünschten Produkte **3ca–ea**. Ebenso verlief die C-H-Alkenylierung mit aromatischen Substraten mit exzellenter Selektivität (**5aa–ab**). Der universelle Cobalt-Katalysator war nicht auf Indole beschränkt, sondern ermöglichte auch die effiziente Synthese der alkenylierten Pyrrole **6aa** und **6ab**. Im Hinblick auf das Potenzial von Ferrocen-Derivaten für die asymmetrische Katalyse und ein rationales Ligandendesign^[17,18] war es begrüßenswert, dass ein Cobalt-Katalysator erfolgreich für die sonst schwierige Funktionalisierung von Ferrocen-Derivaten eingesetzt werden kann, was das alkenyierte Produkt **7aa** lieferte. Wenngleich diese direkte Alkenylierung mit etwas verminderter Effektivität verläuft, so ist es unseres Wissens das erste Beispiel einer Cobalt-katalysierten C-H-Funktionalisierung an Ferrocenen.

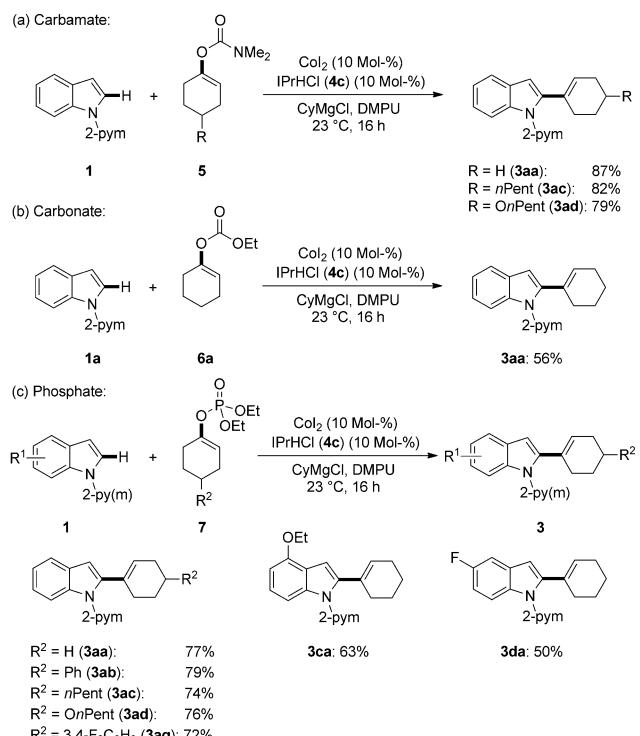
Metallkatalysierte C-O-Funktionalisierungen erfreuten sich in den letzten Jahren steigender Aufmerksamkeit.^[19] Entsprechend erschien es uns interessant, verschiedene Keton-basierende Alkenylderivate für die C-H-Olefinierung von Indol **1** zu untersuchen (Schema 3). Mithilfe des Cobalt-Katalysators konnten die gewünschten Produkte **3** unter Verwendung von Carbamat **5** (a), Carbonat **6** (b) und



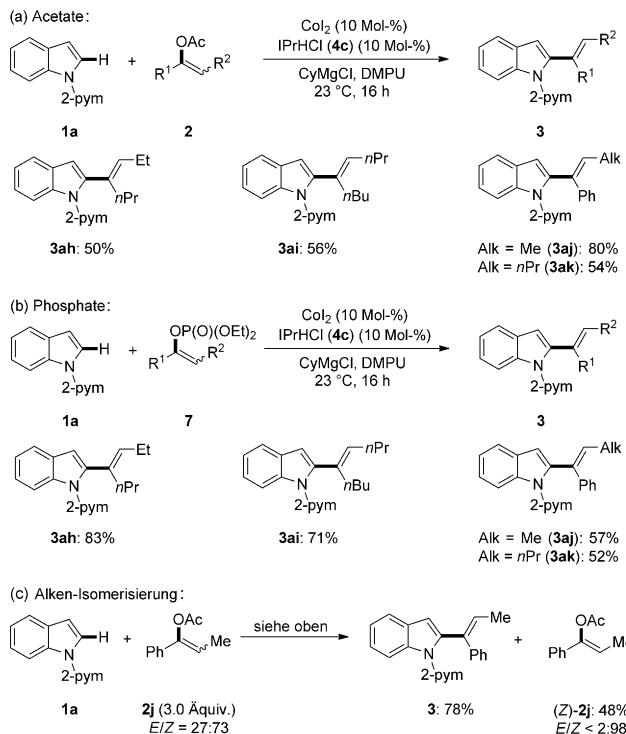
Schema 2: Cobalt-katalysierte C-H-Alkenylierung mit cyclischen Enolacetaten **2a** [**4a**] (10 Mol-%) als Ligand.

Phosphaten **7** (c) in hohen Ausbeuten bei einer Temperatur von 23°C erhalten werden.

Der optimierte Katalysator war auch auf nichtcyclische Acetate **2** und Phosphate **7** unter sonst unveränderten Re-



Schema 3: C-H-Olefinierung mit a) Alkenylcarbamaten **5**, b) -carbonaten **6** und c) -phosphaten **7**.



Schema 4. C-H-Alkenylierung mit acyclischen Acetaten **2** und Phosphaten **7**.^[20]

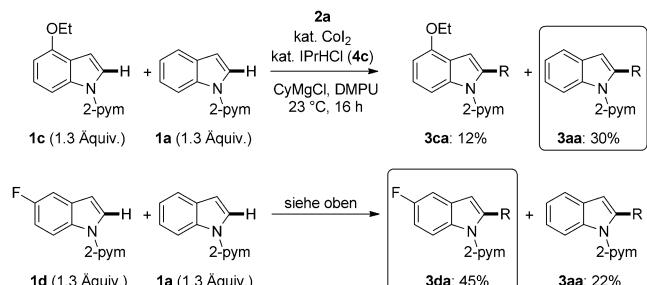
aktionsbedingungen anwendbar (Schema 4). Interessanterweise verlief die Alkenylierung stereokonvergent,^[20] wodurch ausschließlich die *E*-Diastereomere **3ah–ak** gebildet wurden. Ferner ist erwähnenswert, dass die regioselektiv substituierten Produkte **3** nicht durch oxidative Alkenylierung oder Hydroarylierung zugänglich sind. Demnach kann ein möglicher Mechanismus, basierend auf initialer β -Eliminierung und anschließender Hydroarylierung, ausgeschlossen werden.

Um das stereokonvergente Verhalten der Cobalt-katalysierten C-H-Alkenylierung näher zu erforschen, verwendeten wir in einer Reaktion einen Überschuss an Alkenylacetat **2j** (Schema 4c). Das nach erfolgter Umsetzung isolierte Alkenylacetat konnte isomerenrein als (*Z*)-**2j** erhalten werden, was auf eine Isomerisierung des Olefins hindeutet.

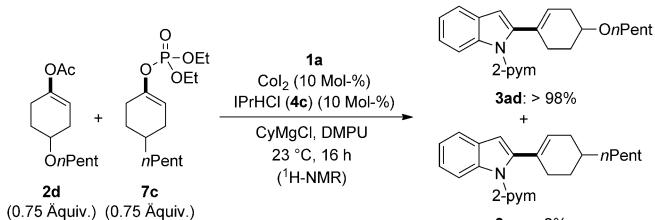
In Kenntnis der ungewöhnlichen Stereokonvergenz der neuen Cobalt-katalysierten C-H-Funktionalisierung interessierte uns besonders deren Funktionsweise. Konkurrenzexperimente zwischen unterschiedlich substituierten Indolen **1** unterstrichen die deutlich höhere Reaktivität von elektronenarmen Derivaten (siehe Schema 5 und Schema S1 in den Hintergrundinformationen).

Eine Reihe von intermolekularen Konkurrenzexperimenten zwischen Enolderivaten mit unterschiedlichen Abgangsgruppen ergab eine ähnliche Reaktivität von Acetaten und Carbamaten.^[21] Dagegen erwiesen sich Alkenylphosphate **7** im Vergleich zu den entsprechenden Acetaten **2** als deutlich reaktionsträger (siehe Schema 6 sowie Schemata S4–S9).^[21]

Dadurch ergab sich die folgende Reihenfolge der Reaktivitäten der Alkenyl-Elektronenphile, die interessanterweise nicht mit den C-O-Disssoziationsenergie übereinstimmt:



Schema 5. Intermolekulare Konkurrenzexperimente zwischen Indolen **1** ($R=1\text{-Cyclohexenyl}$).

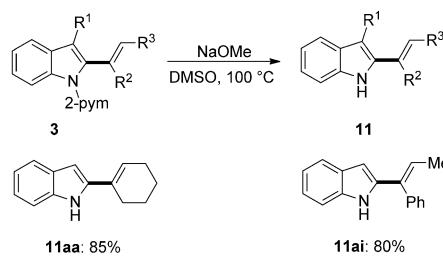


Schema 6. Intermolekulare Konkurrenzexperimente zwischen Elektronenphilen.

$\text{OAc} \approx \text{OC(O)NMe}_2 > \text{OP(O)(OEt)}_2$. Basierend auf unseren mechanistischen Studien und der Stereokonvergenz der neu entdeckten Cobalt-Katalyse halten wir eine C-H-Metallierung als ersten Schritt des Katalysezyklus für wahrscheinlich.^[22] Anschließende migratorische Insertion des Alkenylesters liefert eine Zwischenstufe, die wahrscheinlich durch β -Acetoxy-Eliminierung das gewünschte Produkt liefert, während der Cobalt-Katalysator durch Transmetallierung des Organomagnesiumreagens regeneriert wird.

Abschließend gelang die spurlose Abspaltung der dirigierenden Gruppe der Produkte **3**, wodurch die gewünschten freien Indole **11** in hohen Ausbeuten erhalten wurden (Schema 7).

Zusammenfassend haben wir über die erste direkte Cobalt-katalysierte Alkenylierung von nichtaktivierten C-H-Bindungen mit einfach zugänglichen Enolderivaten berichtet. So ermöglichte ein NHC-Cobalt-Katalysator die Olefinierung von Arenen, Indolen, Pyrolen und Ferrocenen mit nichtaktivierten Alkenylacetaten, -phosphaten, -carbonaten und -carbamaten. Die vielseitige Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung gelang mittels eines neuartigen Mechanismus mit hoher Regioselektivität und Stereokonvergenz. Der kostengünstige Cobalt-Katalysator erwies sich als breit anwendbar



Schema 7. Abspaltung der dirigierenden Gruppe.

und zeigte eine hohe katalytische Effizienz bei einer Reaktionstemperatur von 23 °C.

Stichwörter: Alkenylierung · C-H-Aktivierung · C-O-Funktionalisierung · Cobalt · Selektivität

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6352–6355
Angew. Chem. **2015**, *127*, 6450–6453

- [1] Ausgewählte Referenzen: a) A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091; b) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066–1096.
- [2] M. Oestreich, *The Mizoroki–Heck Reaction*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [3] Repräsentative Übersichtsartikel zur C-H-Aktivierung: a) S. A. Girard, T. Knauber, C.-J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 74–100; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 76–103; b) S. De Sarkar, W. Liu, S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1461–1479; c) J. Wencel-Delord, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 369–375; d) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960–9009; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9092–9142; e) K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788–802; f) O. Daugulis, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *292*, 57–84; g) L. Ackermann, R. Vicente, A. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792–9826; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9976–10011; h) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238.
- [4] Aktuelle Übersichtsartikel zur C-H-Olefinierung: a) L. Zhou, W. Lu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 634–642; b) S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 886–896; c) P. B. Arockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879–5918; d) J. Le Bras, J. Muzart, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1170–1214; e) C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215–1292; f) T. Satoh, M. Miura, *Synthesis* **2010**, 3395–3409.
- [5] Aktuelle Übersichtsartikel zu Katalysatoren der ersten Übergangsmetallreihe für die C-H-Bindungsaktivierung: a) N. Yoshikai, K. Gao, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 419–424; b) E. Nakamura, T. Hatakeyama, S. Ito, K. Ishizuka, L. Ilies, M. Nakamura, *Org. React.* **2014**, *83*, 1–209; c) J. Yamaguchi, K. Muto, K. Itami, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 19–30; d) N. Yoshikai, *Synlett* **2011**, 1047–1051; e) Y. Nakao, *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 242–251; f) E. Nakamura, N. Yoshikai, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6061–6067; g) A. Kulkarni, O. Daugulis, *Synthesis* **2009**, 4087–4109, zit. Lit.
- [6] L. Ackermann, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8948–8954.
- [7] Repräsentative Beispiele zur Cobalt-katalysierten C-H-Funktionalisierung: a) J. R. Hummel, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 490–498; b) J. Li, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3635–3638; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3706–3709; c) D.-G. Yu, T. Gensch, F. de Azambuja, S. Vásquez-Céspedes, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17722–17725; d) L. Grigorieva, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4684–4687; e) L. Grigorieva, O. Daugulis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10209–10212; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10373–10376; f) H. Ikemoto, T. Yoshino, K. Sakata, S. Matsunaga, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5424–5431; g) B. Sun, T. Yoshino, S. Matsunaga, M. Kanai, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1491–1495; h) K. Gao, R. Paira, N. Yoshikai, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1486–1490; i) K. Gao, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9279–9282; j) Z. Ding, N. Yoshikai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8574–8578; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8736–8740; k) B. Punji, W. Song, G. A. Shevchenko, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10605–10610; l) T. Andou, Y. Saga, H. Komai, S. Matsunaga, M. Kanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3213–3216; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3295–3298; m) T. Yoshino, H. Ikemoto, S. Matsunaga, M. Kanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2207–2211; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2263–2267; n) W. Song, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8251–8254; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8376–8379; o) Q. Chen, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 428–429; p) K. Gao, P.-S. Lee, T. Fujita, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12249–12251; q) C. P. Lenges, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3165–3166; r) G. Halbritter, F. Knoch, A. Wolski, H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1603–1605; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1676–1678 zit. Lit. Für Cobalt-katalysierte Alkenylierung durch reduktive Kreuzkupplung: s) M. Amatore, C. Gosmini, J. Péridon, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 989–992.
- [8] Aktuelle Übersichtsartikel zur Cobalt-katalysierten Hydroarylierung: a) Y. Yamamoto, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1575–1600; b) T. Kitamura, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1111–1125.
- [9] K. Gao, N. Yoshikai, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1208–1219.
- [10] K. Gao, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 400–402.
- [11] P.-S. Y. Lee, N. Yoshikai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1240–1244; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1278–1282.
- [12] Übersichtsartikel: a) L. Ackermann, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 260–269; b) L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281–295; c) L. Ackermann, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1403–1413.
- [13] J. Wencel-Delord, T. Dröge, F. Liu, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740–4761.
- [14] Palladium- und Nickel-katalysierte Funktionalisierungen von C-H-aziden Azolen bei 100 und 130–135 °C: a) L. Meng, Y. Kamada, K. Muto, J. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10048–10051; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10232–10235; b) L. Ackermann, S. Barfüßer, J. Pospech, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 724–726.
- [15] a) Y. Ogiwara, M. Tamura, T. Kochi, Y. Matsuura, N. Chatani, F. Kakiuchi, *Organometallics* **2014**, *33*, 402–420; b) Y. Matsuura, M. Tamura, T. Kochi, M. Sato, N. Chatani, F. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9858–9859.
- [16] L. Ackermann, A. V. Lygin, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3332–3335.
- [17] Aktuell repräsentative Beispiele: a) D.-W. Gao, Q. Yin, Q. Gu, S.-L. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4841–4844; b) C. Kornhaas, C. Kuper, L. Ackermann, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1619–1624; c) C. Pi, Y. Li, X. Cui, H. Zhang, Y. Han, Y. Wu, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2675–2679; d) J.-B. Xia, S.-L. You, *Organometallics* **2007**, *26*, 4869–4871, zit. Lit.
- [18] A. Togni, T. Hayashi, *Ferroenes: Homogeneous Catalysis. Organic Synthesis. Materials Science*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [19] Aktuelle Übersichtsartikel zu anspruchsvollen Arylierungen durch C-O-Bindungsspaltung: a) J. Cornella, C. Zarate, R. Martin, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 8081–8097; b) S. I. Kozhushkov, H. K. Potukuchi, L. Ackermann, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 562–571; c) B. M. Rosen, K. W. Quasdorf, D. A. Wilson, N. Zhang, A.-M. Resmerita, N. K. Garg, V. Percec, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1346–1416; d) D.-G. Yu, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1486–1495; e) L. J. Gooßen, K. Gooßen, C. Stanciu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3569–3571; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3621–3624.
- [20] Die E/Z-Verhältnisse der Substrate **2** und **7** variierten von 4:96 bis 37:63. Detaillierte Informationen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [21] Detaillierte Informationen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [22] H.-F. Klein, S. Camadanli, R. Beck, D. Leukel, U. Floerke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 975–977; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 997–999.

Eingegangen am 23. Dezember 2014,
veränderte Fassung am 27. Februar 2015
Online veröffentlicht am 13. April 2015