



Amid-substituierte Titanocene für die H-Atom-Transfer-Katalyse

Yong-Qiang Zhang, Verena Jakoby, Katharina Stainer, Alexander Schmer, Sven Klare, Mirko Bauer, Stefan Grimme, Juan Manuel Cuerva und Andreas Gansäuer*

Abstract: Zwei neue katalytische Systeme für die HAT-Katalyse mit N-H-Bindungen Amid-substituierter Titanocen(III)-Komplexe werden vorgestellt. In einem Monometallsystem wird ein bifunktioneller Katalysator für die Radikalgenerierung und -reduktion durch HAT-Katalyse eingesetzt. Diese Bifunktionalität hängt von der Koordination des Amidliganden ab. In einem Dimetallsystem aktivieren Amid-substituierte Titanocen(III)-Komplexe Crabtree-Katalysator für die Radikalgenerierung und HAT-Katalyse.

Die Reduktion C-zentrierter Radikale ist eine wichtige chemische Reaktion. In den meisten Fällen verläuft dieser Prozess über einen H-Atom-Transfer (HAT) von Verbindungen mit schwachen M-H-Bindungen auf das C-zentrierte Radikal.^[1] In Kettenreaktionen werden üblicherweise Bu_3SnH ,^[1] $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ ^[2] oder NHC-Borane^[3] als stöchiometrische H-Atom-Donoren verwendet.

Für eine nachhaltige Reaktion ist es sicherlich attraktiver, HAT-Katalysatoren zu nutzen. Bislang fußt die Synthese solcher Katalysatoren auf der In-situ-Generierung von Metallkomplexen mit schwachen M-H-Bindungen, die durch Umsetzung mit H_2 oder Silanen erhalten werden.^[4,5] Eine attraktive Alternative für die HAT-Katalyse, die auf H_2 verzichtet, greift auf die Verringerung der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) in Molekülen mit starken O-H-Bindungen, z. B. H_2O oder CH_3OH , mithilfe der Koordination an niedervalente Metallverbindungen wie Titanocen(III)-Komplexe zurück.^[6] Die Titanocen(III)-Komplexe werden jedoch oft in stöchiometrischen Mengen verwendet.

Die Aktivierung der N-H-Bindung von Amiden durch Komplexierung an niedervalente Metalle ist in dieser Hinsicht ein besonders interessanter, alternativer Ansatz für die HAT-Katalyse.^[7] Dies liegt daran, dass Amide ausgehend von Carbonsäuren und Aminen – beide in großer Zahl und

[*] Dr. Y.-Q. Zhang, Dr. V. Jakoby, K. Stainer, A. Schmer, S. Klare, Prof. Dr. A. Gansäuer
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
E-Mail: andreas.gansaeuer@uni-bonn.de

M. Bauer, Prof. Dr. S. Grimme
Mulliken Center for Theoretical Chemistry,
Institut für Physikalische Chemie und Theoretische Chemie
Universität Bonn
Beringstraße 4, 53115 Bonn (Deutschland)
Prof. Dr. J. M. Cuerva
Department of Organic Chemistry, Faculty of Sciences
Universität Granada
18071 Granada (Spanien)

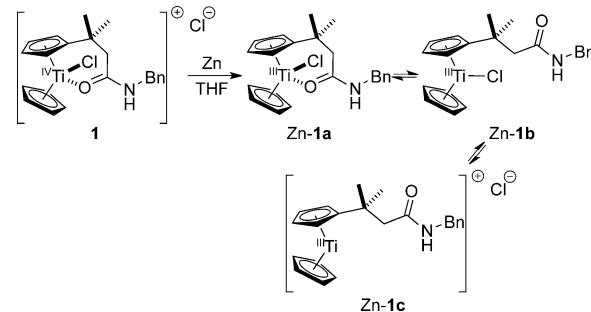
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509548> zu finden.

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201509548
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201509548

struktureller Vielfalt erhältlich – einfach modular zu synthetisieren sind. Die Koordination von Amiden an Metalle, insbesondere frühe Übergangsmetalle, ist in der Regel stark und kann durch kovalente Fixierung der Amidfunktion an das Ligandengerüst begünstigt werden. Dadurch kann ferner vermieden werden, das Amid im Überschuss oder gar als Cosolvens einsetzen zu müssen. Ein besonderer Aspekt unseres Ansatzes ist, dass von einfachen Aminen abgeleitete Katalysatoren als Ausgangspunkt für Peptid-basierte HAT-Katalysatoren dienen.

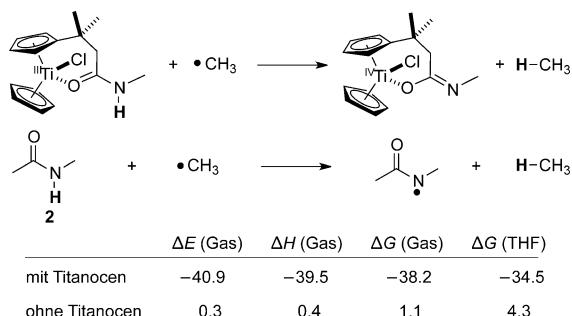
Hier berichten wir über die Aktivierung der N-H-Amidbindung für den HAT durch den Einsatz Amid-substituierter Titanocen(III)-Katalysatoren.^[8] Diese können, von unseren kationischen Titanocen(IV)-Komplexen ausgehend, durch Reduktion mit Zinkpulver auf bequeme Weise hergestellt werden.

Wie in Schema 1 gezeigt, liegt **Zn-1** in THF als Gleichgewicht dreier Spezies vor.^[9] Die neutrale **Zn-1a**-Spezies



Schema 1. Zusammensetzung von Zink-reduziertem **1** (nachfolgend als **Zn-1** bezeichnet) in THF.

enthält die gewünschte Koordination des Amids und könnte als HAT-Reagens oder -Katalysator dienen. Diese Interpretation wird durch DFT-Rechnungen mit dem Programm paket Turbomole 7.0^[10] gestützt. Geometrien wurden auf dem TPSS^[10]-D3^[10]/def2-TZVP^[10]-Niveau optimiert. Freie Reaktionsenthalpien wurden anschließend über Einzelpunktrechnungen auf dem PW6B95^[10]-D3/def2-QZVP(-g/-f)^[10]-Niveau in der Gasphase erhalten. Der Einfluss des Lösungsmittels wurde mithilfe des COSMO-RS^[10]-Modells berücksichtigt (Schema 2, Details siehe die Hintergrundinformationen). Der HAT von einem Modell von **Zn-1a** zum Methylradikal ist gegenüber dem entsprechenden HAT von Modellamid **2** um ca. 39 kcal mol⁻¹ begünstigt. Diese bemerkenswerte Verringerung der BDE der N-H-Amidbindung ist auf die Oxidation von Ti^{III} zu Ti^{IV} zurückzuführen, die simultan zum HAT erfolgt.^[11] Diese Ergebnisse zeigen, dass die Schwächung von X-H-Bindungen über Koordination an niedervalente Metalle nicht auf H_2O oder einfache Alkohole beschränkt sein muss.



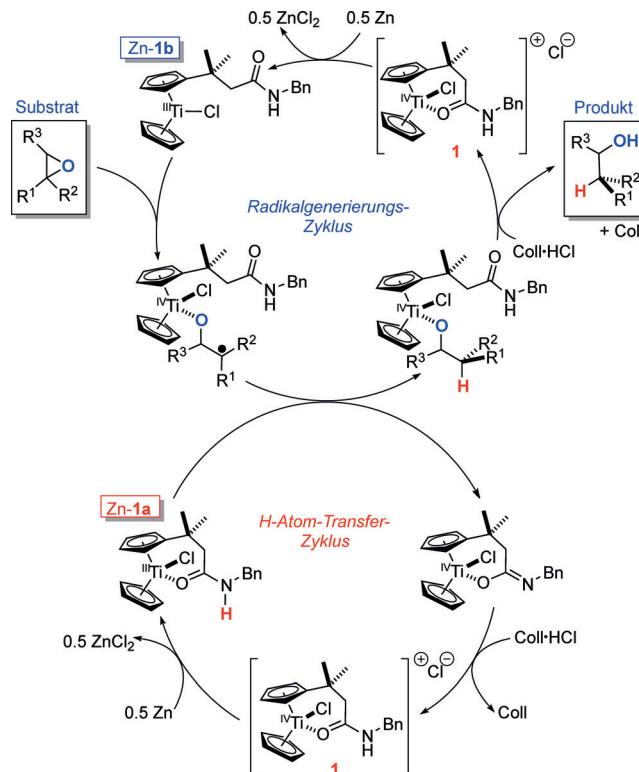
Schema 2. Rechnungen (PW6B95-D3-COSMO-RS/def2-QZVP(-g/-f)//TPSS-D3/def2-TZVP in THF und 298.15 K) zur Reduktion des Methylradikals durch ein Modell von Zn-1a bzw. 2 (kcal mol⁻¹).^[10]

Um ausgehend von diesem Befund eine HAT-Katalyse zu entwickeln, ist entscheidend, dass Zn-1 in Lösung im Gleichgewicht vorwiegend als Zn-1a, in geringen Mengen als Zn-1b und nur wenig als Zn-1c vorliegt. Die neutrale Zn-1b-Spezies verfügt über eine freie Koordinationsstelle zur Substratbindung. Insofern sollten sich Lösungen von Zn-1 für eine bifunktionelle Katalyse, bestehend aus Elektronentransferschritten zur Radikalgenerierung (Zn-1b) und einem HAT (Zn-1a), eignen. Diese Funktionen können, wie in Schema 3 dargelegt, über zwei gekoppelte Katalysezyklen vereint werden.

Nach dem postulierten Mechanismus benötigt die Epoxidöffnung nur katalytische Mengen 1, ein Äquivalent Zink und zwei Äquivalente Collidin-HCl, jedoch keinen externen H-Atom-Donor wie 1,4-Cyclohexadien oder Bu₃SnH. Tatsächlich konnte dies an einer Vielzahl von Epoxiden gezeigt werden (Tabelle 1).

Die Reaktionsbedingungen sind für monosubstituierte, *cis*-1,2-disubstituierte, 1,1-disubstituierte und trisubstituierte Epoxide geeignet. Eine Reihe funktioneller Gruppen, sogar das empfindliche Tosylat (Nr. 9), wird toleriert. Die niedrige Diastereoselektivität bei der Öffnung von 13 (Nr. 6) spricht für einen intermolekularen HAT und schließt die Beteiligung von Titanocen(III)-Hydriden in der Katalyse aus. Im Fall des starren Bicyclus 17 (Nr. 8) wird eine hohe Diastereoselektivität erzielt. Die Öffnung von 11 unterstreicht, dass der HAT nicht die Fragmentierung eines Cyclobutylcarbinyl-Radikals stört. Durch die langsame Zugabe von 11 kann die ungewünschte formale Radikaldisproportionierung zum Großteil unterdrückt werden. Der Umsatz von 7 zu 8 (Nr. 3) war vollständig. Die im Vergleich niedrigere Ausbeute ist auf die hohe Wasserlöslichkeit von 8 zurückzuführen.

Ein wichtiger Aspekt des HAT ist dessen relative Geschwindigkeit im Vergleich zu C-C-Bindungsknüpfungen. Erfolgt der HAT zu schnell, wird die C-C-Bindungsknüpfung durch das Abfangen des Radikals mittels des H-Atom-Donors verhindert. Wie in Schema 4 zusammengefasst, ist dies unter unseren Reaktionsbedingungen nicht der Fall. Diese sind kompatibel mit Cyclisierungen und intermolekularen Additionen an Acrylate.^[12] In beiden Fällen wurden keine Produkte isoliert, die aus einer gegenüber der C-C-Bindungsknüpfung schnelleren Radikalreduktion resultieren würden.



Schema 3. Vereinigung der Katalysezyklen zur Epoxidreduktion durch Zn-1.

Zn-1 kann auf einfache Weise mittels unserer modularen Titanocen-Synthese für die enantioselektive Katalyse modifiziert werden.^[8] Unsere Ergebnisse mit Katalysatoren, die einen Menthyl-substituierten Cyclopentadienyl-Liganden sowie von Benzyl- und Naphthylaminen abgeleitete Amide enthalten, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

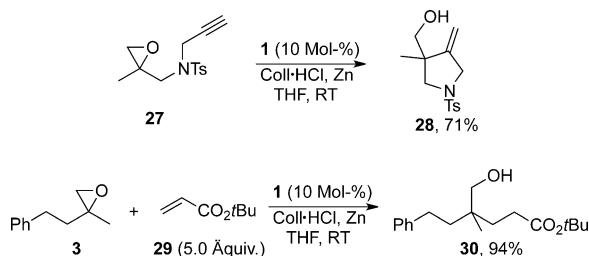
Die Enantioselektivität der Ringöffnung ist beachtlich (e.r. 86:14, Nr. 1), selbst mit Katalysator 31, der von achiralem Benzylamin abgeleitet wurde. Der Einsatz beider Enantiomere von Methylbenzylamin in Katalysatoren 32 und 33 führte zu einer günstigen („matched“) und einer ungünstigen („mismatched“) Kombination. 2-Naphthylamin ist besser als das sterisch anspruchsvollere 1-Naphthylamin geeignet. Die Verwendung von Toluol statt THF führte zu einem Anstieg der Enantioselektivität (91:9 bzw. 87:13). Die bislang in der enantioselektiven Redoxchemie eingesetzten Titanocene sind *C*₂-symmetrisch (Kagans Komplex für die Epoxidöffnung^[13] und Brintzingers Komplex für die Addition von Ketylradikalen an Nitrile).^[14] Unsere Ergebnisse zeigen, dass dies nicht zwingend der Fall sein muss.

Um ein aktiveres und selektiveres katalytisches System zu erhalten, untersuchten wir anschließend die kooperative Katalyse mit 1. Dahinter stand die Idee, die schwache N-H-Amidbindung für die Übertragung von H-Atomen zu Übergangsmetallkomplexen zu nutzen, um die entsprechenden Hydride zu erhalten.^[4,15] Hierzu wurden Wilkinsons Katalysator [Rh(PPh₃)₃Cl] (36)^[16] und Crabtrees Katalysator [Ir-(cod)PyPCy₃]PF₆ (37)^[17] zusammen mit Zn-1 getestet. Beide Katalysatoren beschleunigten die Öffnung von 3 zu 4 deutlich (Schema 5). 37 war sogar effizienter als 36. Wurde 1 durch

Tabelle 1: Beispiele zur HAT-Katalyse mit **Zn-1**.

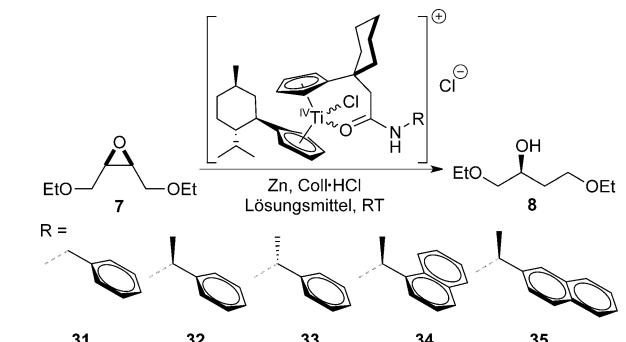
Nr.	Substrat	Produkt	Ausbeute [%]
1	3	4	84 ^[a]
2	5	6, d.r. = 88:12	80
3	7	8	69
4	9	10	78
5	11	12	79 ^[b,c]
6	13	14, cis/trans = 55:45	85 ^[b]
7	15	16	84 ^[d,e]
8	17	18	52 ^[b,f]
9	19, R = H; 21, R = Bn; 23, R = Ts; 25, R = Piv	20, 81 22, 78 24, 91 26, 88	

Reaktionsbedingungen, falls nicht anderweitig angegeben: **1** (10 Mol-%), Zn (2.0 Äquiv.), Coll-HCl (2.5 Äquiv.), Epoxid (0.2 M in THF), RT. [a] **Zn-1** (2.2 Äquiv.), kein Coll-HCl, 90% **4**. [b] **1** (15 Mol-%). [c] **11** Zugabe über 10 h, 96:4-Mischung aus **12** und Eliminierungsprodukt. [d] **1** (20 Mol-%). [e] 83:17-Mischung aus 1- und 2-Dodecanol. [f] Ein Diastereomer.

**Schema 4:** Experimente zur Konkurrenz zwischen HAT-Katalyse und C-C-Bindungsknüpfung.

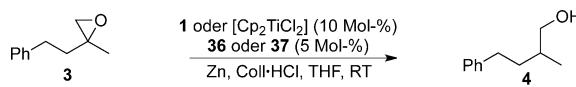
[Cp_2TiCl_2] im Beisein von **37** ersetzt, ergab sich eine deutlich schlechtere Reaktion. Die Ausbeute sank bei gleichbleibend vollständigem Umsatz von 84% auf 43%. Zugleich wurde eine Vielzahl von Nebenprodukten, insbesondere Aldehyd aus der kationischen Umlagerung von **3** (ca. 30%), gebildet.

Die Experimente zeigen zwei interessante Aspekte auf. Erstens ist die Amidgruppe essenziell für die Selektivität und

Tabelle 2: Enantioselektive Katalyse der Epoxidöffnung mit Amid-substituiertem Titanocen.

Nr.	Katalysator	Lösungsmittel	Ausbeute [%]	e.r.
1	31	THF	67	86:14
2	32	THF	69	87:13
3	33	THF	64	81:19
4	34	THF	64	80:20
5	35	THF	65	87:13
6	32	Toluol	68	91:9 ^[a]

Reaktionsbedingungen, falls nicht anderweitig angegeben: Katalysator (15 Mol-%), Zn (2.0 Äquiv.), Coll-HCl (2.5 Äquiv.), Epoxid (0.2 M im Lösungsmittel). [a] Katalysator **32** (20 Mol-%), Zn (8.0 Äquiv.).



1 (10 Mol-%), 72 h, 84%
1 (10 Mol-%), 36 (5 Mol-%), 9 h, 86%
1 (10 Mol-%), 37 (5 Mol-%), 5 h, 84%
[Cp_2TiCl_2] (10 Mol-%), 37 (5 Mol-%), 5 h, 43%

Schema 5: Kooperative Katalyse der Epoxidöffnung mit **1**, Wilkinsons Katalysator (**36**) und Crabtrees Katalysator (**37**) ohne H_2 .

Aktivität des Dimetallsystems. Zweitens wird kein H_2 für die Radikalreduktion benötigt. Die Katalysatormenge kann zudem ohne signifikante Ausbeuteverluste auf 2.5 Mol-% **1** und 1 Mol-% **37** reduziert werden (Tabelle 3).

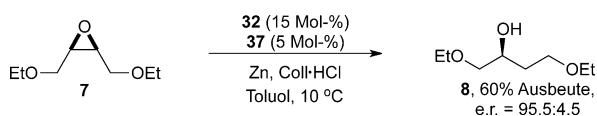
In Schema 6 ist ein wichtiger praktischer Aspekt des Dimetallsystems gezeigt, der die erhöhte Reaktivität von **1** in Kombination mit **37** verdeutlicht. Die Reaktion kann bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden, und schon bei 10°C ist die Enantioselektivität der Ringöffnung größer als 95:5 (95.5:4.5).

Zusammenfassend haben wir zwei neue Reaktionen für die HAT-Katalyse entwickelt. Das erste System nutzt bifunktionelle Amid-substituierte Titanocen(III)-Katalysatoren zur Epoxidöffnung und Radikalreduktion, wobei die Bifunktionalität vom Koordinationsmodus des Amids abhängt. Koordiniert die N-H-Bindung an Ti^{III} , ist sie für einen HAT aktiviert. Unsere Methode bedeutet nicht nur einen ersten Schritt zur Nutzung von Peptiden als HAT-Katalysatoren, sondern zeigt auch einen Mechanismus auf, mit dem Alkylradikale in biologischen Systemen reduziert werden können. Im Dimetallsystem aktiviert das Titanocenamid Crabtrees und Wilkinsons Katalysatoren für den HAT, ohne auf H_2 als terminales Reduktionsmittel zurückgreifen zu müssen. Diese

Tabelle 3: Kooperative Katalyse mit **1** (2.5 Mol-%) und **37** (1 Mol-%).

Nr.	Substrat	Produkt	Ausbeute [%]	1 (2.5 Mol-%) 37 (1 Mol-%)	
				Zn, Coll-HCl THF, RT	
1			81		
2			63		
3			82		
4			90		

Reaktionsbedingungen: Zn (2.0 Äquiv.), Coll-HCl (2.5 Äquiv.), Epoxid (0.4 M in THF).

Schema 6. Enantioselektive Öffnung von **7** in der Dimetallkatalyse.

Bedingungen sind insbesondere für die enantioselektive Katalyse sehr gut geeignet.

Experimentelles

2,4,6-Collidin-Hydrochlorid (197 mg, 1.25 mmol, 2.5 Äquiv.) wurde unter Argon im Vakuum bis zur vollständigen Sublimation vorsichtig erhitzt. Zn (65 mg, 1.0 mmol, 2.0 Äquiv.), **1** (22 mg, 0.05 mmol, 0.1 Äquiv.) und frisch destilliertes THF (2.5 mL) wurden dazugegeben. Die Mischung wurde 10 min lang gerührt, bis sie sich grün färbte. Nach Zugabe von **3** (81 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde 72 h lang gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit CH_2Cl_2 verdünnt, mit 2 N HCl und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach Flash-Chromatographie (SiO_2 , Cyclohexan/Ethylacetat 80:20) wurde **4** (69 mg, 0.42 mmol, 84%) erhalten.

Danksagung

Wir danken der DFG (SFB 813, „Chemie an Spin-Zentren“), der Alexander von Humboldt-Stiftung (Stipendium für Y.-Q.Z.), der Jürgen Manchot Stiftung (Stipendium für S.K.) und der andalusischen Regionalregierung (Projekte P12-FQM-790) für die finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Enantioselektivität · H-Atom-Transfer · Homogene Katalyse · Radikale · Titan

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1523–1526
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1546–1550

- [1] G. J. Rowlands, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8603–8655.
- [2] a) C. Chatgilialoglu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2310–2320; b) C. Chatgilialoglu, J. Lalevée, *Molecules* **2012**, *17*, 527–555.
- [3] a) S.-H. Ueng, M. Makhlof Brahmi, É. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082–10083; b) J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358.
- [4] a) D. M. Smith, M. E. Pulling, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 770–771; b) A. Gansäuer, C.-A. Fan, F. Piestert, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6916–6917; c) A. Gansäuer, M. Otte, L. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 416–417; d) A. Gansäuer, S. Lei, M. Otte, I. Huth, A. Rosales, I. Sancho-Sanz, N. M. Padial, J. E. Oltra, *Top. Curr. Chem.* **2011**, *320*, 93–120.
- [5] A. Gansäuer, M. Klatte, G. M. Brändle, J. Friedrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8891–8894; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9021–9024.
- [6] Aktivierung durch Titanocene: a) J. M. Cuerva, A. G. Campaña, J. Justicia, A. Rosales, J. L. Oller-López, R. Robles, D. J. Cárdenas, E. Buñuel, J. E. Oltra, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5522–5526; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5648–5652; b) M. Paradas, A. G. Campaña, T. Jiménez, R. Robles, J. E. Oltra, E. Buñuel, J. Justicia, D. J. Cárdenas, J. M. Cuerva, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12748–12756; c) M. Paradas, A. G. Campaña, M. L. Marcos, J. Justicia, A. Haidour, R. Robles, D. J. Cárdenas, J. E. Oltra, J. M. Cuerva, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8796–8800; d) A. Gansäuer, M. Behlendorf, A. Cangönül, C. Kube, J. M. Cuerva, J. Friedrich, M. van Gastel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3266–3270; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3320–3324; e) A. Millán, L. Á. de Cienfuegos, D. Miguel, A. G. Campaña, J. M. Cuerva, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5984–5987; Aktivierung durch Bor: f) D. A. Spiegel, K. B. Wiberg, L. N. Schacherer, M. R. Medeiros, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12513–12515; g) D. Pozzi, E. M. Scanlan, P. Renaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14204–14205; Aktivierung durch Sm^{II} : h) T. V. Chciuk, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11526–11531.
- [7] a) J. Pappas, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3498–3501; b) K. T. Tarantino, D. C. Miller, T. A. Callon, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6440–6443; zwei Beispiele zur bifunktionellen Metall-Ligand-Katalyse: c) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931–7944; d) E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609–614.
- [8] a) A. Gansäuer, D. Franke, T. Lauterbach, M. Nieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11622–11623; b) A. Gansäuer, D. Worgull, K. Knebel, I. Huth, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8882–8885; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9044–9047.
- [9] A. Gansäuer, K. Knebel, C. Kube, M. van Gastel, A. Cangönül, K. Daasbjerg, T. Hangele, M. Hülsen, M. Dolg, J. Friedrich, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2591–2599.
- [10] a) F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91–100; b) J. Tao, J. Perdew, V. Staroverov, G. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; c) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; d) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; e) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; f) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656–5667; g) A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 2224–2235; h) F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **2002**, *48*, 369–385.
- [11] Thermochemische Untersuchungen zum HAT und zu verwandten Reaktionen: J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961–7001.
- [12] a) A. Gansäuer, M. Pierobon, *Synlett* **2000**, 1357–1359; b) A. Gansäuer, H. Bluhm, B. Rinker, S. Narayan, M. Schick, T. Lauterbach, M. Pierobon, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 531–542.

- [13] a) A. Gansäuer, T. Lauterbach, H. Bluhm, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2909–2910; *Angew. Chem. 1999*, *111*, 3112–3114; b) A. Gansäuer, L. Shi, M. Otte, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11858–11859.
- [14] J. Streuff, M. Feurer, P. Bichovski, G. Frey, U. Gellrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8661–8664; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8789–8792.
- [15] A. G. Campaña, R. E. Estévez, N. Fuentes, R. Robles, J. M. Cuerva, E. Buñuel, D. Cardenas, J. E. Oltra, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2195–2198.
- [16] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711–1732.
- [17] R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 205–215.

Eingegangen am 12. Oktober 2015
Online veröffentlicht am 7. Dezember 2015
