

Synthese nichtnatürlicher Aminosäuren durch die regioselektive Cobalt(III)-katalysierte intermolekulare Carboaminierung von Alkenen

Andreas Lerchen⁺, Tobias Knecht⁺, Constantin G. Daniliuc und Frank Glorius*

Abstract: Wir berichten über eine regioselektive und vollständig atomökonomische Cobalt(III)-katalysierte Reaktion für die acyclische intermolekulare Carboaminierung von Alkenen. Die gezeigte Carboaminierungsmethode ermöglicht die direkte Synthese von nichtnatürlichen Aminosäurederivaten und verläuft unter redoxneutralen Bedingungen mit einer vollständig regioselektiven C-C- und C-N-Bindungsknüpfung. Des Weiteren veranschaulicht diese Reaktion das inhärent unterschiedliche mechanistische Verhalten des Cp*Co^{III}-Katalysators und seines Cp*Rh^{III}-Gegenstücks, insbesondere im Hinblick auf die β-Hydrid-Eliminierung.

Die Übergangsmetallkatalysierte C-H-Bindungsfunktionalisierung hat sich als eine effiziente Methode für die Synthese verschiedener komplexer Kernstrukturen erwiesen, die in Naturstoffen sowie Pharmazeutika vorhanden sind.^[1] Neben den etablierten aber teuren Übergangsmetallkatalysatoren (Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium) werden zunehmend auch häufig vorkommende Metalle, wie beispielsweise Cobalt, als Katalysatoren verwendet.^[2] Aufbauend auf den Arbeiten von Kanai und Matsunaga^[3] konnten verschiedene Arbeitsgruppen Reaktionen aufzeigen, in denen der Cp*Co^{III}-Katalysator ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) eine analoge Reaktivität wie sein Cp*Rh^{III}-Gegenstück aufweist.^[4] Hingegen sind bis heute nur wenige Berichte erschienen, die eine komplementäre Reaktivität der Cp*Co^{III}- und Cp*Rh^{III}-Katalysatoren beschreiben.^[5] Diese Reaktivitätsunterschiede wurden im Fall von anderen Übergangsmetallen aus der ersten und zweiten Reihe bereits genutzt.^[6] Aus diesem Grund erscheint es vielversprechend, die komplementäre Reaktivität des Cp*Co^{III}-Katalysators auszunutzen und somit die Limitierungen des Cp*Rh^{III}-Katalysators zu umgehen.

Alkene gehören zu den günstigsten und verfügbarsten chemischen Rohstoffen. Unabhängig von ihrem großen Anwendungspotential in der Synthese ist die metallkatalysierte Difunktionalisierung von Alkenen immer noch eine große Herausforderung, aufgrund von 1) Konkurrenz zwischen Difunktionalisierung und β-Hydrid-Eliminierung bei der entstehenden $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Metallspezies und 2) notwendiger Kon-

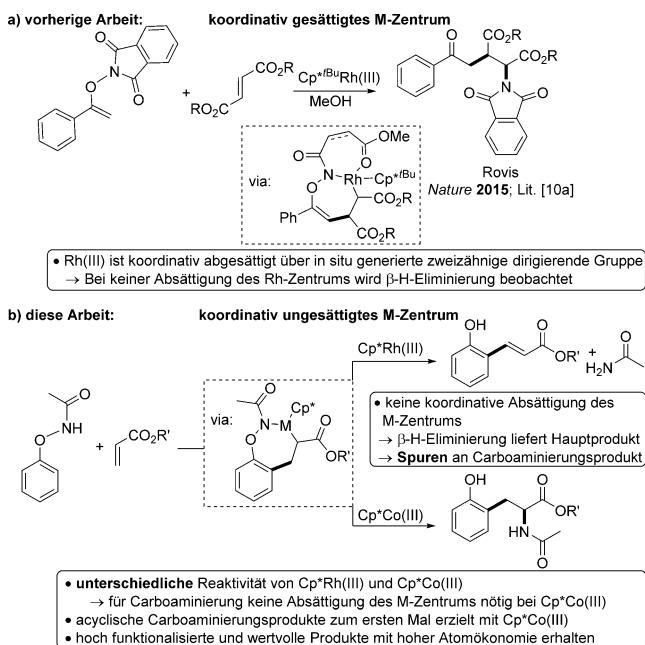
trolle der selektiven Addition an die Doppelbindung.^[7] Das große Potential sowie die erheblichen Limitierungen bei Alken-Difunktionalisierungen haben unser Interesse an der selektiven Carboaminierung von Alkenen geweckt. Während eine Vielzahl an cyclisierenden intramolekularen^[8] und intermolekularen^[9] Carboaminierungsreaktionen von Alkenen erforscht wurde, ist die intermolekulare acyclische Carboaminierung von Alkenen deutlich geringer untersucht.^[10] Unser Fokus lag dabei auf der regioselektiven acyclischen intermolekularen Carboaminierung von Alkenen, da diese Reaktion die Synthese von hochwertigen nichtnatürlichen Aminosäurederivaten ermöglicht. Unseres Wissens ist bisher keine acyclische Cp*Co^{III}-katalysierte Carboaminierungsreaktion beschrieben worden. Des Weiteren bietet diese Reaktion aufgrund der generell mit Rhodium auftretenden β-Hydrid-Eliminierung eine Möglichkeit, das mechanistisch unterschiedliche Verhalten des Cp*Co^{III}-Katalysators und seines Cp*Rh^{III}-Gegenstücks aufzuzeigen – mit dem Resultat, dass beide Katalysatoren absolut andere Produktbildungen ermöglichen.

Kürzlich publizierte die Rovis-Gruppe ein Cp*Rh^{III}-katalysiertes Protokoll für die intermolekulare Carboaminierung von Alkenen.^[10a] In diesem Bericht konnte die β-Hydrid-Eliminierung durch eine koordinative Absättigung des entstehenden $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Rhodium-Intermediats durch eine in situ generierte zweizähnige dirigierende Gruppe unterdrückt werden (Schema 1a). Nachfolgend wurde ein ähnlicher Bericht von Liu und Mitarbeitern veröffentlicht, unter Verwendung eines zweizähnigen Kupplungspartners anstatt einer zweizähnigen dirigierenden Gruppe.^[10b] Beiden Berichten gemeinsam ist, dass eine koordinative Absättigung des Metallzentrums für eine erfolgreiche Carboaminierung essentiell notwendig ist.^[11] Dies geht einher mit signifikanten Limitierungen im Reaktionsanwendungsbereich, sodass weitere Ligandenmodifikationen sowie mehrstufige Substratsynthesen erforderlich sind.

Inspiriert von diesen Berichten haben wir die erste regioselektive intermolekulare Cp*Co^{III}-katalysierte Carboaminierungsreaktion von Alkenen entwickelt. Die einzigartigen Eigenschaften des Katalysatorsystems machen die Verwendung einer zweizähnigen dirigierenden Gruppe oder eines zweizähnigen Kupplungspartners überflüssig (Schema 1b). In dieser konzeptionell und mechanistisch eigenständigen Reaktion führt die Verwendung des Cp*Co^{III}-Katalysators und dessen Cp*Rh^{III}-Gegenstücks zu einer unterschiedlichen Produktbildung. Im Falle des Rhodium-Katalysators dominiert die β-Hydrid-Eliminierung, sofern die Absättigung des entstehenden $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Metall-Zentrums nicht gegeben ist, und das oxidative Heck-Produkt wird gebildet.

[*] A. Lerchen,^[+] T. Knecht,^[+] Dr. C. G. Daniliuc, Prof. Dr. F. Glorius
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Organisch-Chemisches Institut
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: glorius@uni-muenster.de

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.
 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201608729> zu finden.

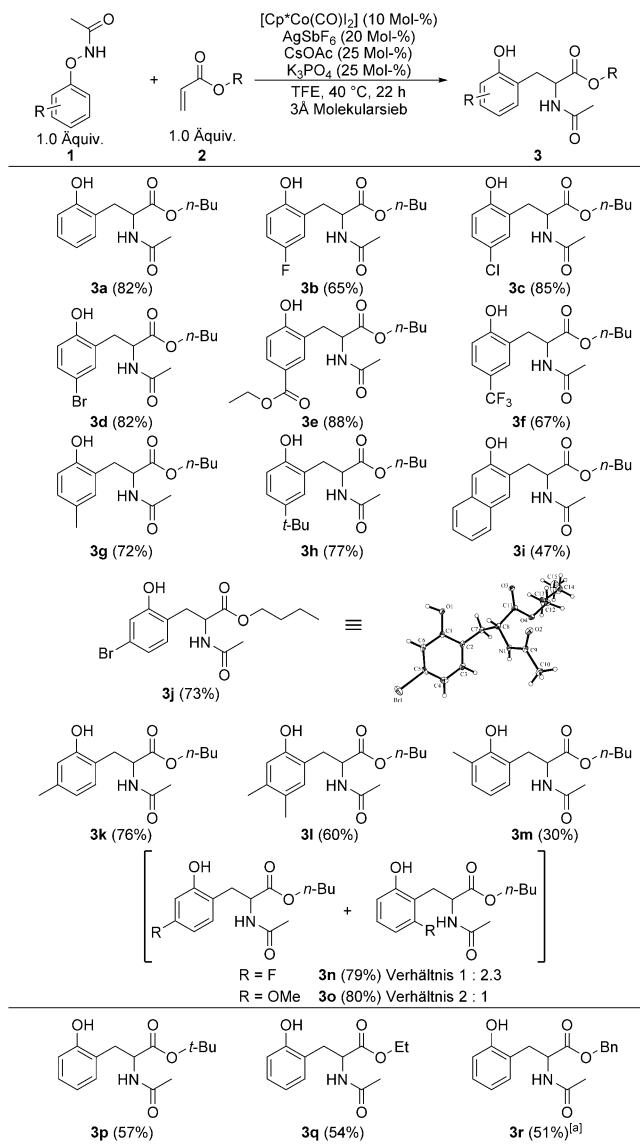


Schema 1. Carboaminierungsstrategien mit $\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}$ und $\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}$.

Im Fall des Cobalt-Katalysators ist keine Absättigung des C(sp^3)-Metallzentrums notwendig, und die Carboaminierung ist gegenüber der β -Hydrid-Eliminierung eindeutig bevorzugt.

Wir begannen unsere Studien mit Phenoxyacetamid (**1**) als redoxaktive dirigierende Gruppe und *n*-Butylacrylat (**2**) als Kupplungspartner. Nach einem intensiven Screening konnten wir eine vollständig regioselektive Addition an die Doppelbindung erreichen, und das gewünschte Produkt **3a** wurde in 82 % Ausbeute unter Verwendung von katalytischen Mengen an $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$, AgSbF_6 , CsOAc und K_3PO_4 isoliert (Schema 2 und Hintergrundinformationen). Unter analogen Reaktionsbedingungen mit dem $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]$ -anstatt des $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$ -Katalysators wurde das oxidative Heck-Produkt in einer Ausbeute von 53 % isoliert, und nur Spuren an Carboaminierungsprodukt wurden in der unaufbereiteten Reaktionslösung durch ESI-MS detektiert (siehe Hintergrundinformationen).

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen untersuchten wir den Anwendungsbereich der entwickelten Carboaminierungsreaktion (Schema 2). *para*-Substituierte Phenoxyacetamide mit elektronenziehenden funktionellen Gruppen wie beispielsweise Halogene (**3b–3d**), Ester (**3e**) oder sogar der CF_3 -Substituent (**3f**) lieferten die gewünschten Aminosäurerivate in guten bis exzellenten Ausbeuten. Ähnliche Ausbeuten konnten mit *para*-substituierten Phenoxyacetamiden mit elektronenschiebenden Substituenten erreicht werden (**3g, 3h**). Die Verwendung von 3,4-Dimethylphenoxyacetamid führte zu dem entsprechenden Produkt in 60 % Ausbeute mit exzellenter Regioselektivität (**3l**). Des Weiteren ergab 2-*N*-(Naphthalin-2-yloxy)acetamid die gewünschte Aminosäure in einer moderaten Ausbeute von 47 % (**3i**). *meta*-Substituierte elektronenziehende (*m*-Br) sowie elektronenschiebende (*m*-Me) Phenoxyacetamide lieferten die

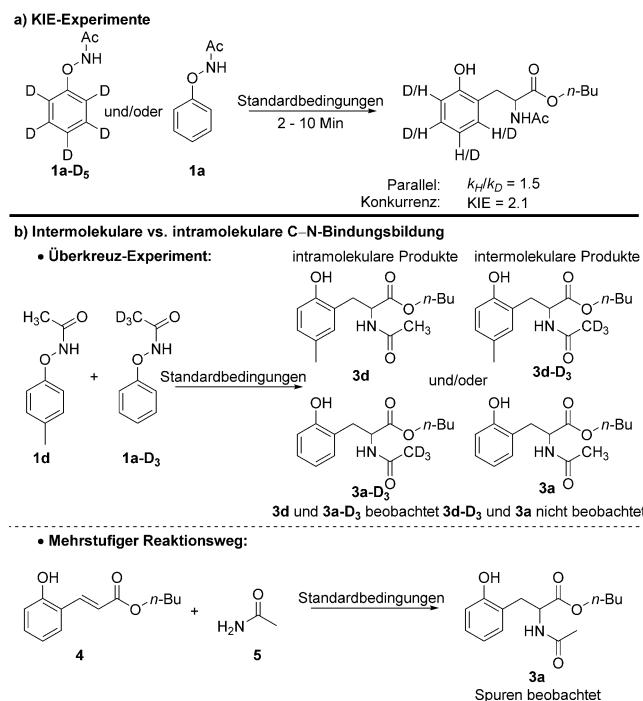


gewünschten Produkte in guten Ausbeuten, und nur ein Regioisomer wurde beobachtet (**3j, 3k**). Die absoluten Molekülstrukturen für **3j** und **3c** wurden durch Röntgenkristallographie verifiziert (Schema 2 und Hintergrundinformationen).^[12] Für das *meta*-Methoxy- und das *meta*-Fluor-Phenoxyacetamid konnten exzellente Ausbeuten erzielt werden, jedoch wurde eine Mischung aus Regioisomeren beobachtet (**3n, 3o**). Das *ortho*-Methoxyacetamid lieferte das entsprechende Produkt in einer Ausbeute von 30 % (**3m**). Die geringe Reaktivität des Substrats ist darauf zurückzuführen, dass der $\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}$ -Katalysator einen großen sterischen Anspruch erfordert, weshalb *ortho*-Substituenten sensitiv auf diesen Katalysator reagieren. Ohne den $\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}$ -Katalysator wurde keine Produktbildung beobachtet. Des Weiteren untersuchten wir den Anwendungsbereich der *N*-Schutzgruppe.

Die folgenden *N*-Substituenten Benzylloxycarbonyl- (Cbz), Benzoyl- (Bz), Tosyl- (Ts) und Pivaloyl- (Piv) lieferten unter den optimierten Reaktionsbedingungen kein Carboaminierungsprodukt (siehe Hintergrundinformationen).

Verschiedene Acrylate führten ebenfalls zu den gewünschten Aminosäurederivaten. *tert*-Butylacrylat und Ethylacrylat ergaben die entsprechenden Produkte in repräsentativen Ausbeuten (**3p**, **3q**). Des Weiteren konnte das Benzylacrylat erfolgreich unter den optimierten Reaktionsbedingungen umgesetzt werden (**3r**), und das gewünschte Produkt wurde in 51 % Ausbeute erhalten.

Weitere Experimente wurden zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus durchgeführt (Schema 3). Als erstes wurde der kinetische Isotopeneffekt (KIE) in Konkurrenz- und Parallelexperimenten untersucht (Schema 3a). Ein KIE von 2.1 (Konkurrenzexperiment) und ein Wert von $k_H/k_D = 1.5$



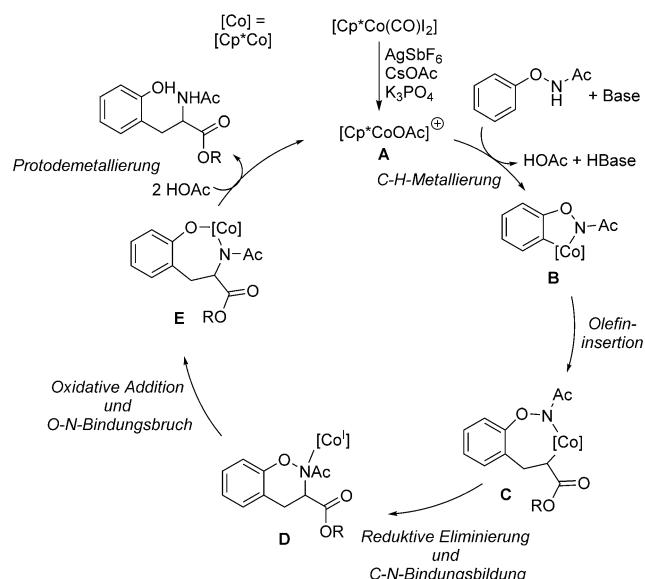
Schema 3. Mechanistische Experimente.

(Parallelexperiment) wurden dabei beobachtet. Basierend auf diesen Resultaten postulieren wir, dass der C-H-Aktivierungsschritt teilweise geschwindigkeitsbestimmend ist.^[13] Als nächstes Experiment untersuchten wir den Reaktionsprozess nach dem C-H-Aktivierungsereignis, um bestimmen zu können, ob die darauffolgende C-N-Bindungsknüpfung über einen intermolekularen oder intramolekularen Reaktionsweg erfolgt (Schema 3b). Aus diesem Grund synthetisierten wir zunächst die Verbindungen **1d** und **1a-D₃** und setzten diese in einem Überkreuz-Experiment um. Die erhaltenen Resultate lassen darauf schließen, dass die C-N-Bindungsknüpfung über einen intramolekularen Reaktionsweg erfolgt. Die Produkte **3d-D₃** und **3a**, die aus einem intermolekularen Reaktionsweg resultieren würden, wurden mittels ESI-MS der unaufbereiteten Reaktionslösung nicht

detektiert, wohingegen die Produkte **3d** und **3a-D₃**, die auf einen intramolekularen Reaktionsweg schließen lassen, nachgewiesen wurden.

Als nächstes wurde untersucht, ob der Reaktionsmechanismus in einem mehrstufigen Prozess erfolgt. Deshalb wurde Verbindung **4** synthetisiert und mit Acetamid (**5**) umgesetzt. Die Reaktion wurde unter den Standard-Reaktionsbedingungen durchgeführt, und nur Spuren des carboaminierten Produkts konnten in der unaufbereiteten Reaktionslösung über ESI-MS detektiert werden (siehe Hintergrundinformationen). Der Befund ist in Übereinstimmung mit dem Überkreuz-Experiment. Basierend auf diesen Resultaten postulieren wir, dass nach der intermolekularen C-C-Bindungsbildung die C-N-Bindungsbildung in einem intramolekularen Reaktionsschritt erfolgt.

Gemeinsam mit den experimentellen Daten schlagen wir den folgenden Reaktionsmechanismus vor (Schema 4). Nach der Bildung der katalytisch aktiven Spezies **A** erfolgt die C-H-Bindungsaktivierung unter Eliminierung von HOAc und Bildung des Intermediats **B**. Intermediat **B** kann die Olefin-



Schema 4. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus.

Koordination mit anschließender Olefin-Insertion unter Bildung des 7-gliedrigen Intermediats **C** eingehen. Die C(sp³)-Metall-Spezies **C** kann eine reduktive Eliminierung unter Bildung der C-N-Bindung sowie der Bildung von Cobalt(I) (Spezies **D**) eingehen. Anschließend kann die O-N-Bindung die oxidative Addition an die Cobalt(I)-Spezies unter Bildung des 7-gliedrigen Co^{III}-Intermediats **E** eingehen. Letztlich erfolgt nach Protodemettallierung von Intermediat **E** die Bildung des gewünschten Produkts und die Regenerierung der aktiven Katalysatorspezies **A**.

Mit dieser Arbeit haben wir die erste acyclische Cp^{*}Co^{III}-katalysierte Carboaminierungsreaktion für die direkte Difunktionalisierung von Alkenen entwickelt. Die Reaktion erfolgt regioselektiv zunächst durch eine intermolekulare C-C-Bindungsbildung und anschließend mit einer intramole-

kularen Bildung der C-N-Bindung. Zusätzlich konnten wir zum ersten Mal demonstrieren, dass diese Reaktion weder eine zweizähnige dirigierende Gruppe noch einen zweizähnigen Kupplungspartner erfordert und dass der Reaktionsausgang einzig den besonderen Katalysatoreigenschaften von $\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}$ zuzuschreiben ist. Die beschriebenen Resultate zeigen die komplementäre Natur des $\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}$ -Katalysators und seines $\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}$ -Gegenstücks auf, da unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen zwei absolut unterschiedliche Produkte gebildet werden. Des Weiteren ermöglicht die beschriebene Methode die direkte Synthese von nichtnatürlichen Aminosäurederivaten, die sowohl für die akademische Forschung als auch die Industrie sehr wertvoll sind.

Danksagung

Wir danken A. Rühling, T. Gensch, J. B. Ernst, L. Rakkers, M. Wiesenfeldt, Dr. E. A. Standley, Dr. K. M. Chepiga und Dr. M. van Gemmeren für hilfreiche Diskussionen und K. Gottschalk für technische Unterstützung (alle WWU). Zudem danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Preis) für großzügige finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Alken-Difunktionalisierung · Carboaminierung · $\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}$ -Katalyse · Nichtnatürliche Aminosäuren · Redoxneutrale Bedingungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15166–15170
Angew. Chem. **2016**, *128*, 15391–15395

- [1] Ausgewählte Übersichtsartikel und Accounts: a) P. B. Arckiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879; b) G. Song, X. Li, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1007; c) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315; d) L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281; e) T. Gensch, M. N. Hopkinson, F. Glorius, J. Wencel-Delord, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2900; f) N. Kuhl, N. Schröder, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1443; g) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212; h) D. Zhao, J. You, C. Hu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5466; i) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624; j) L. McMurray, F. O'Hara, M. J. Gaunt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1885; k) S. H. Cho, J. Y. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068; l) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9092; m) X.-S. Zhang, K. Chen, Z.-J. Shi, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2146; n) T. Cernak, K. D. Dykstra, S. Tyagarajan, P. Vachal, S. W. Krksa, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 546; o) M. Zhang, Y. Zhang, X. Jie, H. Zhao, G. Li, W. Su, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 843; p) J. Mo, L. Wang, Y. Liu, X. Cui, *Synthesis* **2015**, 439; q) H. Huang, X. Ji, W. Wu, H. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1155.
- [2] Ausgewählte Übersichtsartikel und Accounts zur C-H-Bindungsaktivierung mit gut verfügbaren Metallen: a) M. Moselage, J. Li, L. Ackermann, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 498; b) K. Gao, N. Yoshikai, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1208; c) W. Liu, L. Ackermann, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3743; d) A. A. Kulkarni, O. Daugulis, *Synthesis* **2009**, 4087; e) S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, *509*, 299; f) J. J. Mousseau, A. B. Charette, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 412; g) E. Nakamura, N. Yoshikai, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6061.
- [3] a) T. Yoshino, H. Ikemoto, S. Matsunaga, M. Kanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2207; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2263;

- b) T. Yoshino, H. Ikemoto, S. Matsunaga, M. Kanai, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9142.
- [4] Ausgewählte Beispiele: a) D. Zell, Q. Bu, M. Feldt, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7408; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7534; b) J. Li, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8551; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8671; c) J. Li, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3635; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3706; d) H. Wang, J. Koeller, W. Liu, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15525; e) H. Wang, M. Moselage, M. J. González, L. Ackermann, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2705; f) N. Sauermann, M. J. González, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5316; g) A. Lerchen, S. Vásquez-Céspedes, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3208; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3261; h) T. Gensch, F. J. R. Klauck, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11287; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11457; i) X. Wang, A. Lerchen, F. Glorius, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2090; j) D.-G. Yu, T. Gensch, F. de Azambuja, S. Vásquez-Céspedes, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17722; k) J. R. Hummel, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 490; l) J. R. Hummel, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2400; m) B. Sun, T. Yoshino, S. Matsunaga, M. Kanai, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1491; n) M. Sen, D. Kalsi, B. Sundararaju, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15529; o) M. Sen, B. Emayavaramban, N. Barsu, J. R. Premkumar, B. Sundararaju, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2792; p) S. Prakash, K. Muralirajan, C.-H. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1844; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1876; q) L. Kong, S. Yu, X. Zhou, X. Li, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 588; r) Y. Liang, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4035; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4103; s) X.-G. Liu, S.-S. Zhang, C.-Y. Jiang, J.-Q. Wu, Q. Li, H. Wang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5404; t) Z.-Z. Zhang, B. Liu, C.-Y. Wang, B.-F. Shi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4094; u) Z.-Z. Zhang, B. Liu, J.-W. Xu, S.-Y. Yan, B.-F. Shi, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1776.
- [5] Ausgewählte Beispiele: a) H. Ikemoto, T. Yoshino, K. Sakata, S. Matsunaga, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5424; b) Y. Suzuki, B. Sun, K. Sakata, T. Yoshino, S. Matsunaga, M. Kanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9944; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10082; c) B. Sun, T. Yoshino, M. Kanai, S. Matsunaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12968; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13160; d) D. Zhao, J. H. Kim, L. Stegemann, C. A. Strassert, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4508; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4591; e) Q. Lu, S. Vásquez-Céspedes, T. Gensch, F. Glorius, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2352; f) J. H. Kim, S. Greßies, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5577; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5667; g) J. Park, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14103; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14309; h) H. Wang, M. M. Lorion, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10386; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10542; i) D. Kalsi, R. A. Laskar, N. Barsu, J. R. Premkumar, B. Sundararaju, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4198; j) J. A. Boerth, J. R. Hummel, J. A. Ellman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12650; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12840.
- [6] V. P. Ananikov, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1964.
- [7] a) K. H. Jensen, M. S. Sigman, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 4083; b) R. I. McDonald, G. Liu, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2981; c) für Dihydroxylierung, siehe: H. C. Kolb, M. S. Van-Nieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483; d) für Diaminierung, siehe: Y. Zhu, R. G. Cornwall, H. Du, B. Zhao, Y. Shi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3665; e) F. Cardona, A. Goti, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 269; f) K. Muñiz, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 166; g) für Dihalogenierung, siehe: A. J. Cresswell, S. T.-C. Eey, S. E. Denmark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15642; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15866; h) U. Hennecke, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 456; i) für Aminohalogenierung, siehe: S. R. Chemler, M. T. Bovino, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1076; j) für Carboaminierung, siehe: D. M. Schultz, J. P. Wolfe, *Synthesis* **2012**, *44*, 351.
- [8] a) S. R. Chemler, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3009; für ausgewählte anellierende intramolekulare Carboaminierungsreaktionen, siehe: b) A. Faulkner, J. S. Scott, J. F. Bower, *J. Am. Chem.*

- Soc. **2015**, *137*, 7224; c) B. A. Hopkins, J. P. Wolfe, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4840; d) B. A. Hopkins, J. P. Wolfe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9886; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10024; e) J. D. Neukom, N. S. Perch, J. P. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6276; f) G. Zhang, L. Cui, Y. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1474; g) C. F. Rosewall, P. A. Sibbald, D. V. Liskin, F. E. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9488; h) N. C. Giampietro, J. P. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12907; i) K.-T. Yip, M. Yang, K.-L. Law, N.-Y. Zhu, D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3130; j) J. S. Nakhla, J. W. Kampf, J. P. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2893. Intramolekular: das Olefin ist vorinstalliert und der erste Schritt der Reaktion erfolgt in einer intramolekularen Weise.
- [9] Ausgewählte anellierende intermolekulare Carboaminierungsreaktionen: a) D. R. White, J. T. Hutt, J. P. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11246; b) M. K. Manna, A. Hossian, R. Jana, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 672; c) C. E. Houlden, C. D. Bailey, J. G. Ford, M. R. Gagné, G. C. Lloyd-Jones, K. I. Booker-Milburn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10066; d) C. C. Scarborough, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3251; e) D. Zhao, S. Vásquez-Céspedes, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1657; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1677. Intermolekular: der erste Schritt der Reaktion erfolgt in einer intermolekularen Weise.
- [10] Intermolekulare acyclische Carboaminierungsreaktionen: a) T. Piou, T. Rovis, *Nature* **2015**, *527*, 86; b) Z. Hu, X. Tong, G. Liu, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1702. Intermolekular: das Olefin ist nicht vorinstalliert und der erste Schritt der Reaktion erfolgt in einer intermolekularen Weise.
- [11] Resultate mit koordinativ ungesättigter Cp^{*}Rh^{III}-Spezies: a) für die Rovis-Arbeit: T. Piou, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11292; b) für die Liu-Arbeit: Y. Shen, G. Liu, Z. Zhou, X. Lu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3366.
- [12] CCDC 1501392 und 1501393 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [13] a) E. M. Simmons, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3066; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3120; b) G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, A. Attar, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6243.

Eingegangen am 6. September 2016

Online veröffentlicht am 27. Oktober 2016