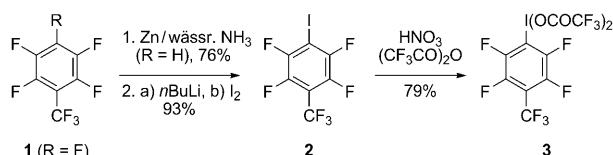


Eine praktische und hochreaktive polyfluorierte hypervalente Iod(III)-Verbindung**

Sascha Schäfer und Thomas Wirth*

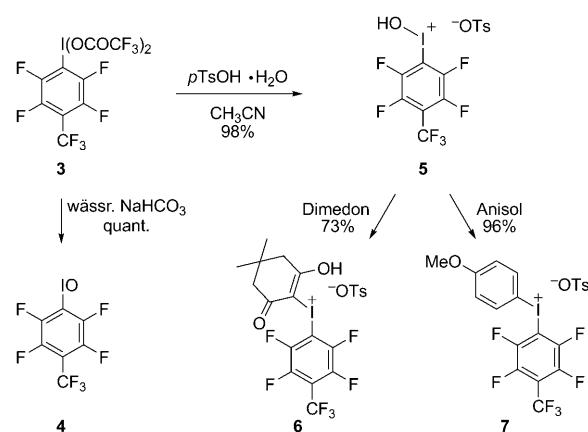
Hypervalente Iodverbindungen^[1] sind häufig gebrauchte Reagenzien und haben vielfältige Anwendungen in der Synthese gefunden.^[2] Sie sind in verschiedenen Umsetzungen als umweltverträgliche, milde sowie hochselektive elektrophile Reagenzien und Oxidationsmittel anzutreffen und vermeiden Probleme mit Giftigkeit oder komplexen Liganden vieler Übergangsmetallsysteme, die normalerweise für derartige Prozesse eingesetzt werden. Nachteile dieser Verbindungen sind ihre oftmals geringe Löslichkeit in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln^[3] sowie der Umstand, dass einige hypervalente Iod(V)-Verbindungen explosiv sind.^[4] Üblicherweise verwendete hypervalente Iodverbindungen wie PhI(OAc)₂ und PhI(OCOCF₃)₂ haben wegen ihrer niedrigen Oxidationszahl nur eine mäßige Reaktivität.^[1a,5] Weil polyfluorierte alkylsubstituierte hypervalente Iodverbindungen^[6] und auch C₆F₅I(OCOCF₃)₂^[7] eine erhöhte Reaktivität und Löslichkeit zeigen sowie einfach wiederverwendet werden können, haben wir tetrafluorierte Derivate von IBA (5,6,7,8-Tetrafluor-1-hydroxybenziodoxol-3-on) und IBX (5,6,7,8-Tetrafluor-1-hydroxy-1-oxobenziodoxol-3-on) beschrieben.^[8]

Hier stellen wir nun die Synthese eines hochreaktiven, polyfluorierten Iod(III)-Reagens vor, das sich ausgehend von käuflichem Octafluortoluol (**1**) rasch herstellen lässt (Schema 1). Die Reduktion von **1** erfolgt unter wässrig-basischen Bedingungen mithilfe von Zink.^[9] Die nachfolgende Reaktion mit nBuLi und Iod führt zu sauberem 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluormethyliodbenzol (**2**). Dessen Oxidation zum Iod(III)-Derivat **3** gelingt mit konzentrierter Salpetersäure und Trifluoressigsäureanhydrid.^[10] Die verwendete Menge an Salpetersäure ist kritisch, da ein Überschuss zu Zersetzung führt. Schwächere Oxidationsmittel wie der Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex,^[11] NaIO₄^[12] oder meta-Chlorperbenzoësäure^[13] lassen sich nicht zur Synthese von **3** einsetzen.



Schema 1. Synthese der λ^3 -perfluorierten Verbindung **3**.

Die basische Hydrolyse von **3** führt in einer exothermen Reaktion in quantitativer Ausbeute zum entsprechenden fluorierten λ^3 -Iodosylaren **4**, das auch langsam aus **3** unter Einwirkung von Feuchtigkeit entsteht.^[14] Die Ligandenaustauschreaktion von **3** mit *para*-Toluolsulfonsäure (*p*TsOH) in Acetonitril^[7b] ergibt das perfluorierte Koser-Reagens **5**.^[15] Dieser farblose Feststoff kann bei Raumtemperatur ohne Ausschluss von Licht und Luftfeuchtigkeit aufbewahrt werden (Schema 2). Bei der α -Oxotosylierung von Propio-



Schema 2. Herstellung von Iodosylaren **4**, Hydroxy(tosyloxy)iodaren **5** sowie der Iodoniumsalze **6** und **7**.

phenon erhält man mit **5** das gewünschte Produkt in 58% Ausbeute (siehe Hintergrundinformationen). Obwohl das pentafluorosubstituierte Koser-Reagens bereits lange bekannt ist, wurde seine Chemie bisher kaum untersucht.^[16,7b]

Bei der Reaktion von **5** mit Dimedon wird ein stabiles, farbloses, aber amorphes heptafluoriertes Iodoniumsalz **6** gebildet. Die Reaktion mit Anisol unter sauren Reaktionsbedingungen führt nach Kristallisation in hoher Ausbeute und Reinheit zum Iodoniumsalz **7** (Schema 2). Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten erhalten werden (Abbildung 1).^[17] Trotz der unterschiedlichen elektronischen Strukturen der aromatischen Substituenten sind beide C-I-Bindungen 2.11 Å lang und schließen einen C-I-C-

[*] Dr. S. Schäfer, Prof. Dr. T. Wirth
School of Chemistry, Cardiff University
Park Place, Main Building, Cardiff CF10 3AT (Großbritannien)
Fax: (+44) 29-2087-6968
E-Mail: wirth@cf.ac.uk
Homepage: <http://www.cardiff.ac.uk/chemistry/contactsandpeople/academicstaff/wirth.html>

[**] Wir danken Dr. B. Kariuki (Cardiff University) für die Röntgenstrukturanalyse von **7**, Dr. R. Richardson (Cardiff University) für Rechnungen und hilfreiche Diskussionen, Prof. Dr. C. Bolm (RWTH Aachen) für wertvolle Hinweise, Warwick Analytical Service für Elementaranalysen und dem EPSRC National Mass Spectrometry Service Centre (Swansea) für massenspektrometrische Daten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200907134> zu finden.

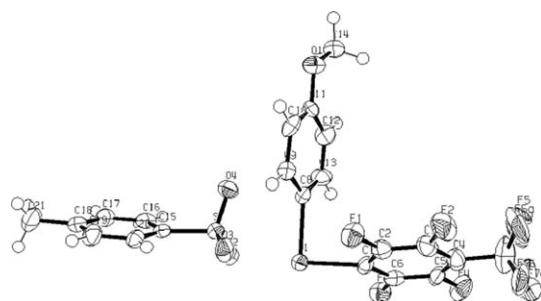
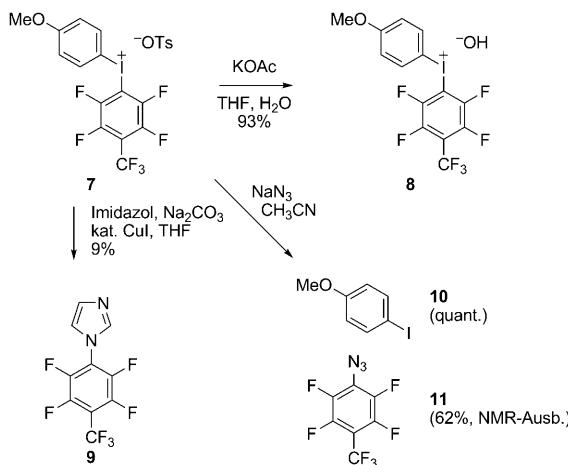


Abbildung 1. Molekülstruktur von **7** (Schwingungsellipsoide bei 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Winkel von 89.3° ein, was zu einer fast orthogonalen Anordnung der beiden aromatischen Einheiten führt. Der intermolekulare Abstand zwischen einem der Sauerstoffatome der SO_3^- -Einheit und dem Iodatom beträgt etwa 2.55 Å, was auf das Vorliegen einer sekundären Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen schließen lässt.^[18]

Ausgehend vom Iodoniumsalz **7** wurden verschiedene Reaktionen untersucht. Ligandenaustauschreaktionen zu **8** finden ohne Nebenreaktionen statt, und die stabilen Iodoniumverbindungen werden unter diesen Reaktionsbedingungen nicht angegriffen. Allerdings können stärkere Stickstoffnucleophile mit **7** unter Bildung Heptafluorotolyl-substituierter Verbindungen reagieren, die für die pharmazeutische Industrie von großem Interesse sind.^[19] Imidazol reagiert dagegen nur in geringen Ausbeuten mit **7** zu **9**.^[20] Die Reaktion mit Natriumazid liefert *para*-Iodanisol (**10**) und *para*-Azidoheptafluortoluol (**11**) bei höheren Temperaturen.^[21] Obwohl das NMR-Spektrum eine vollständige Reaktion bescheinigt und *para*-Iodanisol **10** einfach isoliert werden kann, schlugen alle Versuche zur Isolierung von **11** fehl, möglicherweise wegen einer Zersetzung während der säulenchromatographischen Reinigung (Schema 3).

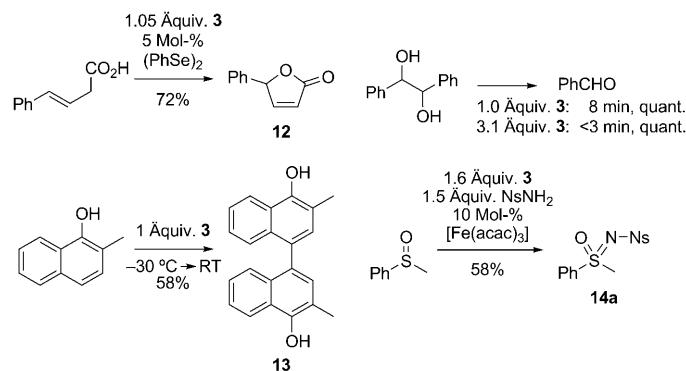
Einige mit dem neuen hypervalenten Iod(III)-Reagens **3** durchgeführten Oxidationen sind in Schema 4 zusammenge-



Schema 3. Reaktion mit Iodoniumsalz **7**.

fasst. Der Einsatz von **3** in selenkatalysierten Cyclisierungen^[22] zu **12** ist vergleichbar mit dem traditioneller hypervalenter Iodverbindungen ($\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$: 70% Ausbeute).

Durch Lewis-Säuren aktivierte hypervalente Iodverbindungen können in oxidativen Kupplungen zu wertvollen Biarylverbindungen^[23] eingesetzt werden, wodurch sich der Einsatz toxischer und teurer Metallverbindungen vermeiden lässt.^[24] Arylmethylether sind als Startmaterialien für oxidative aromatische Kupplungen weniger problematisch als Phenole oder Naphthole, die leicht zu den entsprechenden Chinonen oxidiert werden können.^[25] Die Überoxidation zu Chinonen kann durch die Zugabe von **3** bei –30°C vermieden



Schema 4. Reagens **3** als stöchiometrisches Oxidationsmittel in der Selenkatalyse, oxidativen Homokupplungen und der Eisen(III)-katalysierten Synthese von Sulfoximin **14a**. acac = Acetylacetonat.

werden. Dies ermöglicht nun eine neue oxidative Homokupplung von 2-Methyl-1-naphthol zu **13** ohne den Zusatz von Lewis-Säuren (Schema 4). Zwar kann das Dess-Martin-Periodinan 1,2-Diole spalten, mit dem Reagens **3** gelingt allerdings die Spaltung von Hydrobenzoin zu Benzaldehyd in nur acht Minuten (mit $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$: 20 min). Ein Überschuss an **3** (3.1 Äquiv.) reduziert die Reaktionszeit auf unter drei Minuten, ohne dass dabei überoxidierte Produkte gebildet werden.^[26]

Sulfoxime werden vielfach als Liganden, Auxiliare und chirale Bausteine eingesetzt.^[27] **3** oxidiert Methylphenylsulfid zu Methylphenylsulfoxid innerhalb von zehn Minuten bei Raumtemperatur ohne erkennbare Nebenreaktionen (mit $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$: 15 min), da die nachfolgende Oxidation zum Sulfon langsam ist. Vergleichbare Synthesen von Sulfoxiden wurden bereits beschrieben.^[28] Das Sulfoxid kann in einer Eisen(III)-katalysierten Iminierung zum Sulfoximin **14a** umgesetzt werden (Schema 4), aber auch andere hypervalente Iodverbindungen lassen sich für diese Reaktion verwenden.^[29]

Die Synthese von Sulfoximinen **14** kann allerdings auch in einem einzigen Schritt ausgehend von den entsprechenden Sulfiden **15** durchgeführt werden. Nach unserem Wissen ist dies das erste Beispiel einer Eisen(III)-katalysierten Kaskadenreaktion von Sulfiden direkt zu Sulfoximinen mit hypervalenten Iodverbindungen als stöchiometrischen Oxidationsmitteln. Bisher wurden hypervalente Iodverbindungen nur zur selektiven Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden oder,

in Gegenwart von Aminen, von Sulfiden zu Sulfiliminen eingesetzt.^[29,30] Die Ausbeuten der Sulfoximine **14** sind gut. Wenn allerdings das weniger reaktive Reagens $C_6F_5I-(OCOCF_3)_2$ (**16**) verwendet wird, sinkt die Ausbeute von **14c** auf 31% (Tabelle 1, Nr. 4). Ähnlich geringe Ausbeuten an

Tabelle 1: Direkte Synthese von Sulfoximinen **14** ausgehend von Sulfiden **15**.

	R^1-S-R^2	2.6 Äquiv. 3 1.5 Äquiv. R^3NH_2 10 Mol-% $[Fe(acac)_3]$	CH_3CN, RT	$R^1-S-N(R^3)$	Produkt	
Nr.	R^1	R^2	R^3	t [h]	Produkt	Ausb. [%]
1	Ph	Me	Ns	3	14a	42
2	Ph	Me	Ts	3	14b	60
3 ^[a]	Ph	Ph	Ns	3	14c	51
4 ^[a,b]	Ph	Ph	Ns	3	14c	31
5 ^[a,c]	Ph	Ph	Ns	24	14c	30 ^[d]
6 ^[a,e]	Ph	Ph	Ns	24	14c	Spuren ^[f]
7	Ph	Ph	Ts	3	14d	50

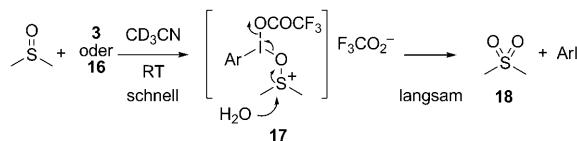
[a] 1.3 Äquiv. $NsNH_2$ eingesetzt. [b] **16** anstatt **3** verwendet. [c] $PhI(OCOCF_3)_2$ anstatt **3** verwendet. [d] Hauptprodukt ist das Sulfoxid $PhS(O)Ph$ (70%). [e] $PhI(OAc)_2$ anstatt **3** verwendet. [f] Hauptprodukt ist das Sulfilimin $PhS(NNs)Ph$ (72%). Ns = $OSO_2C_6H_4-4-NO_2$, Ts = $OSO_2C_6H_4-4-CH_3$.

14c (30%) werden mit $PhI(OCOCF_3)_2$ und längeren Reaktionszeiten erzielt, allerdings wird dann auch das verbleibende Sulfid zu Diphenylsulfoxid oxidiert (Tabelle 1, Nr. 5). Mit $PhI(OAc)_2$ ist das entsprechende Sulfilimin mit 72% Ausbeute das Hauptprodukt, und nur Spuren von **14c** können nachgewiesen werden (Tabelle 1, Nr. 6). Andere Beispiele dieser Transformation mit Reagens **3** sind in Tabelle 1 dargestellt.

Um die Reaktivität von **3** mit jener von $C_6F_5I(OCOCF_3)_2$ (**16**) zu vergleichen, wurde die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd als einfache Testreaktion gewählt. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur in deuteriertem DMSO verfolgt. Überraschenderweise fanden wir, dass **3** einen geringeren Umsatz als **16** ergab (siehe Hintergrundinformationen), möglicherweise wegen einer Reaktion mit DMSO. Da DMSO von hypervalenten Iodverbindungen oxidiert werden kann, wurde die Reaktion in anderen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Reaktion konnte allerdings in CD_3CN und CD_2Cl_2 wegen sehr breiter Signale nicht NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Analyse wurde daher mit GC/MS durchgeführt und zeigte nun eine höhere Reaktivität für **3** als für **16** in Acetonitril. Allerdings verlief die Reaktion in Acetonitril wesentlich langsamer, was auf eine Aktivierung der hypervalenten Iodverbindung durch Koordination von DMSO schließen lässt (siehe Hintergrundinformationen).

Um einen tieferen Einblick in dieses überraschende Resultat bei der Oxidation von Benzylalkohol mit **3** und **16** zu erhalten, haben wir deren Oxidationspotential gegen DMSO untersucht. Mit einem hohen Wert der Gutmann-Konstanten^[31] von 29.8 kcal mol⁻¹ ist DMSO ein guter Ligand für hypervalente Iod(III)-Verbindungen. Die entsprechenden

Komplexe **17** sind bei Raumtemperatur stabil,^[32] und auch eine Röntgenstrukturanalyse eines 1:1-Komplexes von DMSO und $PhIC(SO_2CF_3)_2$ wurde bereits veröffentlicht.^[33] Wasserspuren werden dann als Nucleophil reagieren und ermöglichen die weitere Oxidation (Schema 5).^[28a]



Schema 5: Oxidation von DMSO mit **3** oder **16** in CD_3CN .

Wir haben nachgewiesen, dass DMSO nicht nur als Ligand fungiert, sondern auch mit **3** und **16** [und sogar $PhI(OCOCF_3)_2$], wie in Schema 5 gezeigt, zu Dimethylsulfon oxidiert werden kann. Nach Addition koordiniert DMSO zunächst an die hypervalenten Iodverbindung, was auch durch die Tieffeldverschiebung des Signals der Methylgruppe im ¹H-NMR-Spektrum um $\Delta\delta = 0.20$ ppm angezeigt wird. DMSO wird schneller von **3** als von **16** oxidiert. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Umwandlung des Komplexes **17** in Dimethylsulfon (**18**) wurden ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt; sie betragen $k(\mathbf{3}) = 0.213 \text{ h}^{-1}$ ($\tau_{1/2} = 10 \text{ d}$); $k(\mathbf{16}) = 0.162 \text{ h}^{-1}$ ($\tau_{1/2} = 13 \text{ d}$); $k(PhI(OCOCF_3)_2) = 0.088 \text{ h}^{-1}$ ($\tau_{1/2} = 24 \text{ d}$) nach linearer Progression (siehe Hintergrundinformationen).

Der DMSO-Komplex von **3** ist ein hochreaktives Oxidationsmittel und kann bei höheren Temperaturen 4-Methylanisol zum entsprechenden Benzylalkohol (9%) und weiter zum Aldehyd (29%) in DMSO oxidieren. Wird die Reaktion hingegen in Acetonitril durchgeführt, lassen sich nur Spuren der Oxidationsprodukte finden.

Zusätzlich wurden Ligandenaustauschreaktionen zwischen **3/16** und Iodbenzol mithilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie näher untersucht. Die Reaktion zu $PhI(OCOCF_3)_2$ (70% Umsatz) fand mit **3** etwa 2.4-mal schneller als mit **16** statt. Dies stimmt auch mit Rechnungen überein, die für diese Gleichgewichte durchgeführt wurden.^[34]

Die Ligandenaustauschreaktionen zwischen **3/16** und Iodbenzol wurden auch in deuteriertem DMSO statt CD_3CN durchgeführt. Dabei wurde zunächst die Bildung von $PhI(OCOCF_3)_2$ beobachtet, dessen Signale allerdings im ¹H-NMR-Spektrum mit fortschreitender Zeit wieder verschwanden, da alle hypervalenten Iodverbindungen mit DMSO abreagierten. Mit **3** wurde der Maximalumsatz (19%) nach 205 min beobachtet. **16** reagiert langsamer mit Iodbenzol, und der Maximalumsatz mit etwa 13% ist nach 95 min erreicht (Abbildung 2). Da **3** elektrophiler ist als **16**, ist der Ligandenaustausch schneller und die Reaktion mit DMSO nicht dominierend.

Wir haben hier eine neue, praktische und hochreaktive polyfluorierte hypervalente Iod(III)-Verbindung vorgestellt, die als stöchiometrisches Oxidationsmittel bei verschiedenen Reaktionen wie der Spaltung von C-C-Bindungen, der Transformation einfacher Alkohole zu Aldehyden und der Synthese von Sulfoxiden eingesetzt werden kann. Wir stellen außerdem die erste Eintopf-Synthese von Sulfoximinen aus-

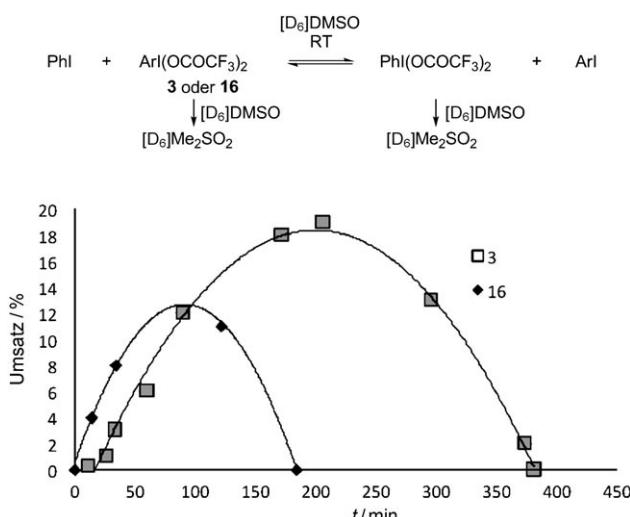


Abbildung 2. Reaktion von Iodbenzol mit **3** und **16** in [D₆]DMSO. Details siehe Text.

gehend von Sulfiden mithilfe hypervalenter Iodverbindungen vor. Das neue Reagens kann auch in Biarylsynthesen C-C-Bindungen knüpfen oder als effizientes Oxidationsmittel bei selenkatalysierten Reaktionen fungieren. Es kann zudem in andere Verbindungen überführt werden, die bei α -Oxytosylierungen und bei der Einführung der Heptafluorotolygruppe in Stickstoffheterocyclen Anwendung finden. Einfache kinetische Experimente zeigen, dass λ^3 -Iodane nicht nur reaktive Komplexe mit DMSO bilden, die aromatische Seitenketten oxidieren, sondern auch DMSO selbst oxidieren können. Mit Iodbenzol wurden Gleichgewichte bei Ligandenaustauschreaktionen beobachtet. Wir hoffen, dass die neue Verbindung Verwendung bei Synthesen finden kann, bei denen traditionelle hypervalente Iodverbindungen versagen oder nicht zufriedenstellende Ergebnisse liefern.

Eingegangen am 18. Dezember 2009,
veränderte Fassung am 19. Januar 2010
Online veröffentlicht am 16. März 2010

Stichwörter: Fluor · Homogene Katalyse ·
Hypervalente Verbindungen · Iod · Reaktionskinetik

- [1] a) V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299–5358; b) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3722–3731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3656–3665; c) R. M. Moriarty, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2893–2903; d) Hrsg.: T. Wirth, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *224*.
- [2] a) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2893–2895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2812–2814; b) T. Wirth in *Organic Synthesis Highlights V* (Hrsg.: H.-G. Schmalz, T. Wirth), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 144–150; c) U. Ladziata, V. V. Zhdankin, *Synlett* **2007**, 527–537.
- [3] a) K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, K. Sugita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2212–2220; b) K. C. Nicolaou, K. Sugita, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2221–2232; c) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1035–1038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*,

- 993–996; d) K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, S. Barluenga, K. W. Hunt, R. Kranich, J. A. Vega, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2233–2244; e) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2245–2258.
- [4] IBX und Dess-Martin-Periodinan neigen zur Explosion bei Stößen oder Erhitzen auf über 200°C; J. B. Plumb, D. J. Harper, *Chem. Eng. News* **1990**, *68*, 3.
- [5] M. Ochiai, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *224*, 5–68.
- [6] a) L. M. Yagupolskii, I. I. Maletina, N. V. Kondratenko, V. V. Orda, *Synthesis* **1978**, 835–837; b) C. Rocaboy, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 88–95; c) V. Tesevic, J. A. Gladysz, *Green Chem.* **2005**, *7*, 833–836; d) V. Tesevic, J. A. Gladysz, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7433–7440.
- [7] a) Y. Harayama, M. Yoshida, D. Kamimura, Y. Wada, Y. Kita, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4893–4899; b) R. M. Moriarty, R. Penmasta, I. Prakash, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 877–880; c) R. M. Moriarty, R. Penmasta, A. K. Awasthi, I. Prakash, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6124–6125.
- [8] R. D. Richardson, J. M. Zayed, S. Altermann, D. Smith, T. Wirth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6649–6652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6529–6532.
- [9] S. S. Laev, V. D. Shteingarts, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *96*, 175–185.
- [10] M. Schmeisser, K. Dahmen, P. Sartori, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1633–1637.
- [11] T. K. Page, T. Wirth, *Synthesis* **2006**, 3153–3155.
- [12] L. Kraszkiewicz, L. Skulski, *ARKIVOC* **2003**, 120–125.
- [13] R. D. Richardson, T. Wirth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4510–4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4402–4404.
- [14] J. Helber, H.-J. Frohn, A. Klose, T. Scholten, *ARKIVOC* **2003**, 71–82.
- [15] G. F. Koser, R. H. Wettach, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1476–1478.
- [16] T. Dohi, M. Ito, K. Morimoto, T. Yutaka, N. Takenaga, Y. Kita, *Chem. Commun.* **2007**, 4152–4154.
- [17] CCDC 756638 (**7**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [18] V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2523–2584.
- [19] Zum Beispiel: L. R. Hatton, E. W. Parnell, D. A. Roberts, WO8300331A1, **1983**; D. S. Dhanoa, S. Meegalla, D. Doller, R. M. Soll, D. Sha, N. Wisnewski, G. M. Silver, D. T. Stinchcomb, R. L. Seward, WO2001007413A1, **2001**.
- [20] S.-K. Kang, S.-H. Lee, D. Lee, *Synlett* **2000**, 1022–1024.
- [21] S. Spyroudis, A. Varvoglis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1984**, 135–137.
- [22] a) D. M. Browne, O. Niyomura, T. Wirth, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3169–3171; b) D. M. Freudendahl, S. A. Shahzad, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1649–1664; c) D. M. Freudendahl, S. Santoro, S. A. Shahzad, C. Santi, T. Wirth, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8559–8562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8409–8411.
- [23] I. Cepanec in *Synthesis of Biaryls*, Elsevier, New York, **2004**.
- [24] a) Y. Kita, M. Gyoten, M. Otsubo, H. Tohma, T. Takada, *Chem. Commun.* **1996**, 1481–1482; b) T. Takada, M. Arisawa, M. Gyoten, R. Hamada, H. Tohma, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7698–7706; c) T. Dohi, M. Ito, K. Morimoto, M. Iwata, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1321–1324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1301–1304; d) Y. Kita, K. Morimoto, M. Ito, C. Ogawa, A. Goto, T. Dohi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1668–1669.
- [25] a) S. Quideau, M. A. Looney, L. Pouységu, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1651–1654; b) S. Quideau, L. Pouységu, M. Oxoby, M. A. Looney, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 319–329; c) N. Lebrasseur, G.-J. Fan, M. Oxoby, M. A. Looney, S. Quideau, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1551–1562; d) S. Quideau, G. Lyvinec, M. Marguerit, K. Bathany, A. Ozanne-Beaudenon, T. Buffeteau, D. Cavagnat, A. Chénédé, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4675–4679; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4605–4609.

- [26] R. Criegee, H. Beuker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1939**, *541*, 218–238.
- [27] a) I. Fernández, N. Khiar, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3651–3705; b) J. A. Ellman, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 39–46; c) R. Bentley, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 609–624; d) Y. Gnas, F. Glorius, *Synthesis* **2006**, 1899–1930.
- [28] a) A. A. Humffray, H. E. Imberger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 382–387; b) H. Tohma, S. Takizawa, H. Watanabe, Y. Kita, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4547–4550; c) P. Kowalski, K. Mitka, K. Ossowska, Z. Kolarska, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1933–1953; d) A. Ozanne-Beaudenon, S. Quideau, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5869–5873; e) M. S. Yusubov, R. Y. Yusubova, T. V. Funk, K.-W. Chi, V. V. Zhdankin, *Synthesis* **2009**, 2505–2508.
- [29] O. G. Mancheño, C. Bolm, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2349–2352.
- [30] a) P. C. Taylor, *Sulfur Rep.* **1999**, *21*, 241–280; b) S. G. Pyne, *Sulfur Rep.* **1999**, *21*, 281–334; c) M. Reggelin, C. Zur, *Synthesis* **2000**, 1–64.
- [31] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225–255.
- [32] a) M. Ochiai, Y. Kitagawa, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3181–3189; b) M. Ochiai, T. Suefuji, K. Miyamoto, N. Tada, S. Goto, M. Shiro, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 769–773.
- [33] S. Z. Zhu, *Heteroat. Chem.* **1994**, *5*, 9–18.
- [34] Rechnungen erfolgten auf dem B3LYP/6-31G(d,g) + LANL2DZ(d,p)-Niveau, siehe Hintergrundinformationen.